

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Киреева Елизавета Валерьевна



**РАЗРАБОТКА ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ ДЛЯ
ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТВЕРДЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ**

Специальность 05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Кондрашева Н.К.

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Перспективы производства и применения профилактических средств в России	14
Карьер Медвежий Ручей, Норникель (г. Норильск, Красноярский край).....	16
1.1.2 Существующие методы борьбы с примерзанием горных масс	19
1.2.2 Обзор современных методов борьбы с пылеобразованием.....	23
1.2 Поиск и анализ сырьевой базы для получения профилактических средств на нефтяной основе	27
1.3 Выбор сырьевой базы для производства альтернативных летних пылеподавителей на основе водных дисперсий растительных полимеров	29
1.4 Теоретические основы физико-химической механики профилактических средств на базе нефтяных дисперсных систем и винилированных алкидных олигомеров	32
1.4.1 Теория адсорбции применительно к системе «твердое тело-профилактическое средство».....	33
1.4.2 Исследование реологических свойств нефтяных дисперсных систем.....	38
1.4.3 Исследование реологических свойств водных дисперсий винилированного алкидного олигомера	43
1.4.4 Влияние наполнителя на адсорбционные и объёмные слои различных композиций профилактических средств	47
1.4.5 Влияние дисперсионной среды нефтяной дисперсной системы на процесс формирования граничного слоя	56
1.4.6 Изучение низкотемпературных свойств и процесса потери подвижности НДС ..	64
1.4.7 Гидрофобные свойства нефтяных дисперсных систем для защиты металлических поверхностей от контакта с влажными дисперсными материалами	71
1.5 Выводы по главе 1.....	73
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	76
2.1 Объекты исследования.....	76
2.1.1 Нефтепродукты для основ профилактических средств	76
2.1.2 Компоненты для синтеза винилированного алкидного олигомера.....	77

2.1.3	Водная дисперсия винилированного алкидного олигомера	77
2.2	Методы исследования	77
2.2.1	Методы исследования физико-химических свойств профилактических средств	77
2.2.2	Исследование поверхностного натяжения и краевого угла смачивания	79
2.2.3	Исследование трибологических свойств нефтяных дисперсных систем	80
2.2.4	Метод исследования защитных свойств профилактических средств	81
2.2.5	Метод исследования пылесвязывающих свойств профилактических средств	83
2.2.6	Метод исследования набухания резины покрышек горного транспорта	84
2.2.7	Лабораторное оборудование для синтеза винилированного алкида	84
2.3	Выводы по главе 2	87
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА НЕФТЯНОЙ ОСНОВЕ		
88		
3.1	Исследование и разработка составов сложных углеводородных смесей в качестве профилактических средств для различных отраслей горной промышленности	88
3.1.1	Разработка профилактических средств для борьбы с примерзанием, смерзанием и прилипанием влажных горных масс, на основе нефтяных дисперсных систем	88
3.1.2	Разработка пылесвязывающих веществ на основе НДС	95
3.2	Анализ влияния углеводородного и компонентного состава тяжелого нефтяного остатка и дисперсионной среды на низкотемпературные свойства профилактического средства	98
3.2.1	Исследование группового углеводородного состава дисперсионной среды профилактического средства	98
3.2.2	Анализ влияния углеводородного и компонентного состава тяжелого нефтяного остатка и дисперсионной среды на низкотемпературные свойства профилактических средств	104
3.2.3	Низкотемпературных характеристики разработанных состав профилактических средств	109
3.3	Исследование процессов контактного взаимодействия нефтяных дисперсных систем с металлическими и минеральными поверхностями	112
3.3.1	Исследование поверхностного натяжения нефтяных дисперсных систем	112

3.3.2 Исследование краевого угла смачивания различных нефтяных дисперсных систем	119
3.3.3 Сила адгезии как мера смачивающих свойств композиционных составов профилактических средств	122
3.4 Изучение влияния тяжелых нефтяных остатков на трибологические характеристики нефтяных дисперсных систем	129
3.4.1 Исследование смазывающих свойств профилактических средств на ЧШМ-3... ..	129
3.5 Изучение основных эксплуатационных свойств разработанных профилактических средств	132
3.5.1 Изучение защитных свойств профилактических средств против прилипания, примерзания и смерзания влажных дисперсных материалов	132
3.6 Исследование эксплуатационных свойств пылеподавительных составов	136
3.6.1 Исследования пылесвязывающих свойств профилактических средств	136
3.6.2 Исследование противоэрозионной устойчивости грунтов, обработанных нефтяными пылеподавительными составами	138
3.6.3 Стендовые испытания профилактических средств для борьбы с пылеобразованием	140
3.6.4 Влияние разработанных профилактических средств на поверхность резины покрышек автотранспорта горной промышленности	144
3.7 Технология получения и применения разработанных профилактических средств	146
3.7.1 Разработка технологии получения и технических условий на промышленное производство профилактических средств	146
3.7.2 Технология нанесения профилактического средства для борьбы с пылеобразованием на автодорогах	148
3.7.3 Технология нанесения профилактического средства для предотвращения смерзания и примерзания влажных дисперсных масс к металлическим поверхностям вагонов	150
3.8 Выводы по главе 3	152
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ЛЕТНИХ ПЫЛЕПОДАВИТЕЛЬНЫХ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ	154
4.1 Синтез винилированных алкидных олигомеров и изучение их свойств	154

4.1.1 Водорастворимые пленкообразующие системы на основе алкидов	154
4.1.2 Изучение технологии синтеза винилированного алкида.....	157
4.2 Изучение процесса эмульгирования ВАО	162
4.2.1 Изучение процесса эмульгирования ВАО на лабораторной установке.....	162
4.2.2 Выбор оптимальных параметров эмульгирования винилированных алкидных олигомеров	164
4.3 Применение алкидов в качестве пылеподавителей	169
4.3.1 Исследование пленок алкидных дисперсий.....	169
4.3.2 Технология применения пылеподавителей на основе винилированного алкида	171
4.4 Сравнение разработанных составов на нефтяной основе и водных дисперсий алкидов	174
4.5 Выводы по Главе 4.....	179
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Исследование углеводородного состава ЛГКК.....	197
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Исследование углеводородного состава ТККК.....	202
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акты испытаний ПС	207
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Программа испытаний ПС.....	211
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Технико-экономическое обоснование внедрения ПС	221

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена решению проблем транспортировки и добычи полезных ископаемых и, в частности, в экстремальных климатических условиях пониженных температур Арктической зоны, за счет производства и применения ПС на нефтяной основе.

Одним из основных направлений утверждённой Правительством РФ Энергетической стратегии на период до 2035 года [122], является формирование рационального топливно-энергетического баланса страны, который предусматривает сокращение использования газа при соответствующем увеличении доли угля на (8-10 %), так же заложен потенциальный рост добычи угля до 670 млн тонн в год в течение следующих 15 лет [6].

Оба процесса, как борьба с примерзанием, так и процесс закрепления пылящих поверхностей чаще всего встречаются в горнотранспортной, горно-обогатительной промышленности. 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 массы. Это актуально на месторождениях, которые находятся в условиях северного климата, где примерзание является главной проблемой, с которой сталкиваются горняки. В связи с широким внедрением нового прогрессивного открытого способа добычи и освоения месторождений Восточной Сибири и Крайнего Севера становится актуальной проблема пылеподавления на внутрикарьерных автодорогах. Однако, пыление происходит не только зимой, но и летом, поэтому профилактические средства для пылеподавления актуальны круглый год.

Добыча угля в России выросла более чем на 30% до 440 млн. за последние 10 лет [6], и сейчас страна является третьим производителем угля в мире. За тот же период инвестиции в отрасль выросли на 150%, и добыча будет расти.

Основные запасы угля расположены в труднодоступной Арктической зоне, Арктический шельф в настоящее время активно развивается. 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 [101]. Компании, добывающие уголь в Арктической зоне, активно наращивают обороты, «ВостокУголь» заявлял о намерении выйти на добычу 30млн. т угля к 2024 году на таймырских месторождениях. По данным компании, запасы высококачественного угля Таймырского угольного бассейна составляют 225 млрд т. В данном районе представлен не только «ВостокУголь» [9]. Лицензии на добычу здесь также есть 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 [9].

Актуальность работы

Данная работа посвящена решению проблем транспортировки и добычи полезных ископаемых (каменных и бурых углей, руд, песка, уртыта, 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. Вопросами разработки ПС занимались ряд известных специалистов, в т.ч. Сюняев 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 – винилалкидолигомеров (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 объёмных 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 пылеподавителей, 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 пылеподавителя.
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 превалирующим 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 пылеподавителей. 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 пылеподавителей 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 ДПИ 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 твердой 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 базовые 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 актом внедрения, 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

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 пыли 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.

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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Перспективы производства и применения профилактических средств в России

Добыча и переработка полезных ископаемых вносит существенный вклад в экономику России. На территории РФ функционирует ряд предприятий, которые являются одними из лидеров горнодобывающей промышленности в стране и в мире. Ежегодно открытым способом перерабатывается несколько миллиардов кубических метров горных пород [6, 9, 12]. При этом 50% горной массы добывается на карьерах глубиной более 300 м. Горнодобывающая промышленность сейчас характеризуется интенсификацией производственных процессов, что сопровождается увеличением глубины разработки, усложнением процесса проветривания карьерного пространства, ухудшением условий труда по газовому и пылевому фактору [66].

Предприятия горнодобывающей и горно-обогатительной отраслей встречаются с проблемой пыления при разработке месторождений и с проблемой примерзания при транспортировке добытых горных масс. В данной работе предлагается рассмотреть возможность решения обеих проблем применением разработанных универсальных профилактических средств (ПС).

Актуальность и масштаб проблемы пыления и примерзания, а также потенциал применения ПС можно оценить, изучив количество и характеристики функционирующих месторождений РФ. Размеры и глубина российских карьеров, в т.ч. некоторые данные из отчетов «СУЭК» позволяют оценить перспективы применения предлагаемых ПС [84]. У каждой выработки - индивидуальная технология ведения работ, но в большинстве случаев все карьеры сталкиваются и с проблемой примерзания в зимний период времени, и с проблемой пыления круглый год. Пылевыведение при ведении открытых горных работ зависит от технологии и вида оборудования, качества и состава полезных ископаемых и характеризуется следующей интенсивностью пылевыведения: при добыче угля - от 730 до 11000 г/с; вскрышных работах - от 500 до 6900 г/с; отвал образования - от 230 до 6000г/с; ветровой эрозии уступов и откосов – 25 800 г/с [48, 70].

Для оценки потенциала применения пылеподавителей в РФ необходимо для каждого карьера провести расчет расхода ПС и объём его потребления на сезон. Приведенная ниже таблица 1.1 позволяет оценить площади некоторых карьеров, после анализа которых становится очевидно, что потенциал потребления карьерами пылеподавителей колоссален даже в рамках одного проекта.

Рекомендуемый расход ПС - от 0,5 до 2 л /м², следовательно, на обработку 1 км², при среднем расходе, необходимо около 1 тыс. т ПС.

Таблица 1.1 - Описание крупных месторождений РФ

Карьер	Описание карьера	Фото карьера
Удачный (г. Удачный, Якутия)	<p>Один из крупнейших в мировой практике алмазодобычи. Его глубина 640 м, размеры у поверхности 2х1,6 км. Трубка “Удачная”, запасы которой разведаны на глубину около 1400 м, разрабатывается подземным способом</p>	
Карьер Лебединского ГОКа (г. Губкин, Белгородская обл.)	<p>Крупнейший в мире карьер по добыче негорючих полезных ископаемых, его глубина более 400 м, размеры 4х5 км. Следует отметить, что ЛГМК является крупнейшим в РФ и СНГ предприятием по добыче и обогащению железной руды, а также единственным производителем ГБЖ.</p>	
Бородинский угольный разрез (г. Бородино, Красноярский край)	<p>Самый крупный угольный разрез в России, длина 7 км, ширина 2 км. Глубина залегания пластов не более 100 м, при этом толщина пласта достигает 45 м! Бородинские угольщики добывают около 20 млн тонн угля в год. Здесь отгрузили миллиардную тонну угля, такого количества топлива не отгружал ни один разрез страны.</p>	
Асбестовский карьер (г. Асбест, Свердловская обл)	<p>Его длина составляет более 11 км, ширина около 2 км, глубина 350 м. Карьер разрабатывает Баженовское месторождение хризотил-асбеста. Производит 21% хризотила в мире и 45% в РФ, а также является самым крупным в стране производителем нерудных строительных материалов с годовой мощностью 12 млн т.</p>	

Продолжение таблицы 1.1

Карьер	Описание карьера	Фото карьера
Карьер “Центральный” (г. Кировск, Мурманская обл)	Один из крупнейших по глубине карьеров страны, которая составляет 590 м, а длина – 3,5 км. Расположен на высоте 1050 м над уровнем моря. С легкой руки журналистов он назван «Малой Антарктидой», поскольку около 300 дней в году на нем царит зима.	
Карьер “Мир” (г. Мирный, Якутия)	Глубина 525 м, диаметр 1,2 км. Открытая добыча началась в 1957 г, продолжалась 44 года до 2001 г. Крупнейший алмаз ювелирного качества добытый на территории России был добыт в этом карьере в 1981 г (масса 342,5 карата – более 68 г) и называется «XXVI съезд КПСС».	
Карьер «Железный» Ковдорского ГОКа (г. Ковдор, Мурманская обл.)	Один из крупнейших карьеров Северо-запада России. Размеры карьерного поля составляют 1,6х2,3 км, глубина более 450 м. Следует отметить, что КГОК осуществляет комплексную переработку минерального сырья и производит три товарных концентрата: железорудный, апатитовый (№2 в РФ) и бадделейтовый (единственный в мире).	
Оленегорский карьер (г. Оленегорск, Мурманская обл.)	Карьер самого северного в России производителя железорудного концентрата в России глубиной 404 м. В карьере функционирует крутонаклонный конвейер длиной 252 м, который поднимает руду на высоту 125 м под углом 36 градусов.	
Карьер Медвежий Ручей, Норникель (г. Норильск, Красноярский край)	Глубина составляет 400 м. Строительство карьера велось с 1945 г по 1951 г силами заключённых. Именно их ручной труд был основой строительства и разработки рудника, в 1948 г из горного оборудования на «Медвеьем ручье» — один экскаватор, шесть буровых канатно-ударных станков, компрессор и ручные перфораторы.	

Окончание таблицы 1.1

Карьер	Описание карьера	Фото карьера
Коршуновский карьер (г. Железногорск-Илимский, Иркутская обл.)	Карьер одного из крупнейших за Уралом производителей железорудной продукции – Коршуновского ГОКа. Предприятие находится в непосредственной близости от Байкало-Амурской магистрали. Глубина карьера составляет 400 м.	
Карьер Михайловского ГОКа (г. Железногорск, Курская обл.)	МГОК занимает первое место в России по запасам железной руды и второе по производству железорудного сырья. Глубина составляет 380 м, размеры ~ 4 на 6 км	
Карьер Стойленского ГОКа (г. Губкин, Белгородская обл.)	Глубина 375 м, диаметр более 3 км. СГОК входит в тройку ведущих российских предприятий по добыче железной руды.	

Приведенные выше карьеры применяют различные технологические процессы добычи полезных ископаемых, угледобычи. Сопутствующие при этом выбросы так же различны - минеральная пыль, песок, руда, угольная пыль и др. Все эти виды пыли активно распространяются по временным автодорогам, при перемещении автотранспорта и ведении работ. Однако при любой технологии ведения работ целесообразно предотвращать эти выбросы до начала пыления [38]. Опыт применения различных способов и средств борьбы с пылью показывает, что наиболее экономичным и технологичным способом является применение профилактических средств, предотвращающих пыление временных автодорог, уступов, откосов, отвалов, хвостохранилищ, золоотвалов.

Оценка перспектив применения профилактических средств для борьбы с примерзанием, производилась оценкой потенциалов угольных запасов Крайнего Севера и изучением логистики Дальнего Севера. Перспективы по развитию технологий производства и применения ПС в России легко оценить, рассмотрев показатели грузооборота, определяющие спрос на ПС для борьбы со смерзаемостью грузов [66]. Минтранс спрогнозировал удвоение грузооборота в Арктике до 80 млн за один 2024 год. Согласно данным Минприроды, загрузка Северного морского пути будет обеспечена за счет добычи угля «ВостокУглем» (19 млн т в год) и «Северной звездой» (4 млн т в год) рисунок 1.1. Мы также учитываем перспективу загрузки железнодорожной магистрали «Северный широтный ход» до 8 млн т в год [66].

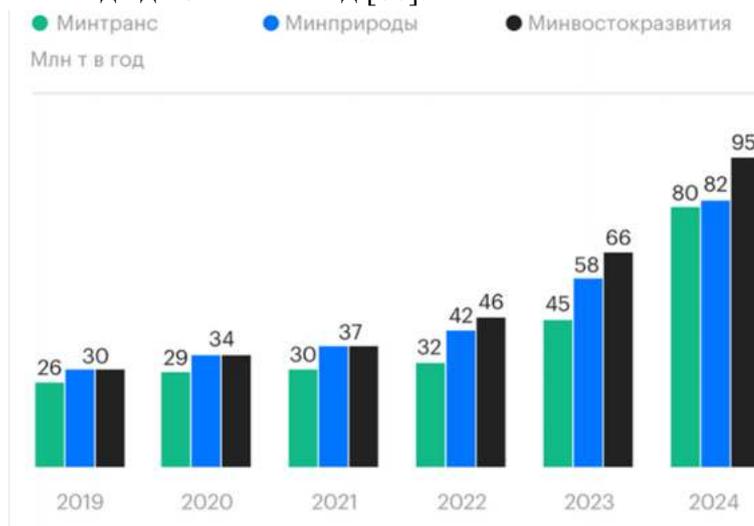


Рисунок 1.1 - Оценки грузооборота Севморпути на 2019-2024 годы [66]

Основные направления развития Арктической зоны Российской Федерации, декларируемые в региональных стратегических документах, связаны в первую очередь с добычей угля в Беринговском месторождении и поставкой в другие регионы и страны Азиатско-Тихоокеанского региона [66]. Транспортно-логистические схемы доставки ТЭР отличаются сложностью, одновременностью начала и окончания работы автозимников, уголь примерзает к стенкам транспорта и каждая перевалка, требует дополнительного времени и ручного труда [66, 113]. С целью наглядного описания актуальности разработок профилактических средств, ниже будут рассмотрены транспортно-логистические особенности Арктической зоны, обозначены грузообороты угля, а главное потенциал его добычи, обзор месторождений с объёмами запасов угля. Ожидается, что к 2025 году оборот увеличится до 195 млн т, это легко объясняется государственным балансом заполярной территорией - 20 месторождений угля (14 – каменного, 6 – бурого). Общие балансовые запасы - в размере 632,3 млн т. Согласно проведенному анализу, общий угольный потенциал рассматриваемого региона достаточно велик: имеются сведения о большом количестве месторождений и проявлений со значительными запасами углей различных

марок. Протяженность маршрутов для всех ТЭР измеряется тысячами километров, а динамика развития добычи угля растет с каждым годом, динамику добычи и интенсификацию железнодорожной логистики можно увидеть на рисунках 1.2 -1.3. После совокупной оценки километража транспортных путей, потенциалов в виде запасов угля и объемов перевозок в Арктической зоне, отображённых на рисунках 1.2-1.3, решение проблем примерзания угля к стенкам вагонов и автосамосвалов становится весьма актуальным.

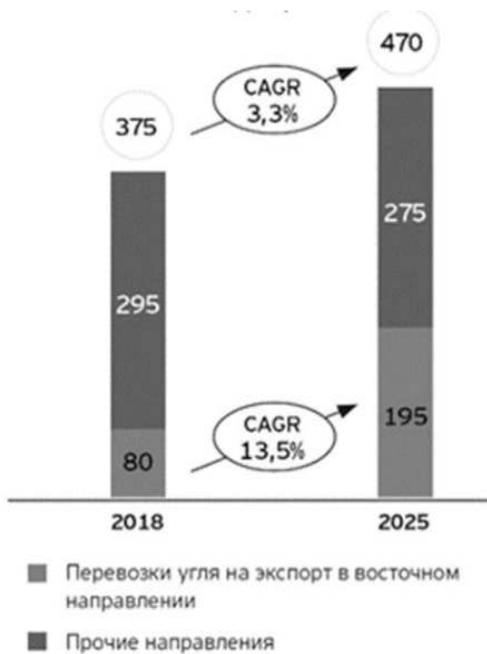


Рисунок 1.2- Динамика погрузки, млн т

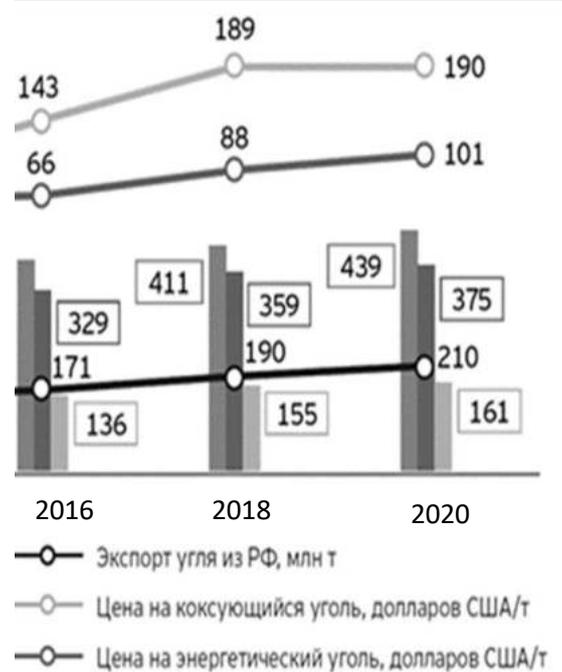


Рисунок 1.3 – Структура погрузки, млн т

Важно обратить внимание на цену угля за тонну при условии трудностей его транспортировки наземным транспортом при отрицательных температурах. Очевидно, что при транспортировке угля как автомобильным транспортом, так и железнодорожным цена за тонну угля повышается за счет повышения издержек на процесс выгрузки и простоев транспорта. Экономическая целесообразность применения профилактических средств обосновывается облегчением выгрузки, снижением времени простоя железнодорожного состава при выгрузке ручным трудом, так же оценивается снижением логистических сбояв в транспортной цепочке.

1.1.2 Существующие методы борьбы с примерзанием горных масс

Проблемы предотвращения смерзания влажных горных пород, их прилипания и примерзания к стенкам горнотранспортного оборудования; предотвращения пылеобразования на временных автодорогах при добыче полезных ископаемых открытым способом; а также проблемы защиты поверхностей подвижного состава от примерзания и

выдувания сыпучих материалов, например, угля, торфа и т.д., нашли свое решение в профилактических средствах. Рассматривая технологии производства и применения ПС для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания влажных мелкодисперсных систем к металлическим поверхностям горнотранспортного оборудования, важно отметить, какие грузы относят к наиболее смерзающимся. К ним относят: бокситы, глины, гравий, землю, известняк, камень гипсовый и известковый, кокс, пески, руды, соли, уголь бурый [101]. Нормы безопасной влажности устанавливаются грузоотправителями совместно с грузополучателями в соответствии с государственными стандартами, техническими условиями (ТУ) и правилами перевозки [102]. Если уменьшить влажность до безопасных пределов невозможно, то грузоотправитель должен принять меры по предотвращению или уменьшению степени смерзания груза применением соответствующих ПС. Технологии производства и применения ПС в России и за рубежом весьма разнообразны. Ниже приведены некоторые из них:

- пересыпка груза негашеной известью. Негашеная известь, применяемая в качестве ПС, должна иметь размеры частиц не более 40 мм и содержать не менее 50 % активной окиси кальция (CaO) и не более 9 % кремнезема (SiO_2) по ГОСТ-9179. Перед загрузкой вагона необходимо $1/3$ количества негашеной извести насыпать на пол вагона, а оставшейся известью послойно пересыпать груз [102];

- пересыпка груза поваренной солью и хлористым кальцием производится аналогично пересыпке негашеной известью. При температуре ниже минус 20 °С поваренная соль не применяется [102];

- понижение влажности, т.е. обезвоживание груза, посредством различных фильтров, отжимом на центрифугах, термической сушки под воздействием температуры. Стоимость переработки такой технологии довольно высока, поэтому они применяются для наиболее ценных грузов, например, таких, как ценные химические грузы, перевозимые в небольших тарах [20];

- перед погрузкой выполняют омасливание пола и стен полувагона и платформы минеральными и каменноугольными маслами и другими реагентами органического происхождения (Северин, Ниогрин). Кроме того, производят обрызгивание груза каменноугольными и другими маслами. Каменные угли различных марок, профилактированные Ниогрином, не смерзаются даже при температуре до -25 °С, а Северином до -50 °С [91].

Выбор различных ПС (примесей, добавок, веществ, покрытий) против смерзания груза производится грузоотправителем в зависимости от рода груза, а технологии выгрузки груза – потребителем [91]. При выборе ПС основным условием является то, что

используемые реагенты должны обладать большим химическим сродством с частицами материала по сравнению с химическим сродством к нему воды [92]. Выбранные к применению средства профилактики не должны отрицательно влиять на движущиеся узлы подвижной состава, а также на качество и свойства перевозимого груза, предусмотренные соответствующими ГОСТами или ТУ. Наименьшим влиянием на качество перевозимых грузов обладают средства на базе нефтехимического сырья.

В настоящее время, известно множество профилактических средств против смерзания, прилипания и пылеобразования сыпучих материалов. Например, в качестве растворителя используют кубовый остаток коксохимического производства (КОКП), изопрена, изобутилена, этилена (в дальнейшем ЖОУ): растворитель 40-99,5 масс. %, загущающая добавка 0,5-60 масс. %. [87]. В научных работах ПС получают на основе таких продуктов нефтепереработки, как керосиногазойлевые фракции каталитического и термического крекинга и гудроны [82].

Авторами работы Кузора И.Е., Юшинов А.И., Кривых В.А. [92] предлагается технология нанесения анти-примерзающих ПС на нефтяной кокс и внутреннюю поверхность железнодорожных полувагонов. Данное ПС содержит в своем составе газойль (160-330 °С), остальное — средство, содержащее 1-5 масс. % экстракта селективной очистки масел. Данная технология предполагает нанесение средства путем распыления на движущийся по конвейеру кокс и на внутреннюю поверхность железнодорожных вагонов, с общим расходом 0,07 - 0,7 % от массы обработанного кокса.

Ольков П.Л. [81], разработал профилактические составы для борьбы с прилипанием, примерзанием и смерзанием на основе керосиногазойлевых фракций вторичных процессов с добавлением крекинг-остатка не более 2 масс. %, под технические условия ТУ 381015-75. Так же им предложено добавлять асфальт в качестве добавки, улучшающей низкотемпературные и адгезионные характеристики. Образцы ПС получали с использованием в качестве компонентов легкого каталитического газойля с пределами выкипания (205-326 °С), в количестве 50% масс., вакуумного крекинг-остатка с плотностью 1009 кг/м³, в количестве 10 % масс., асфальта с плотностью 1021 кг/м³, в количестве 40 масс. % Лучшие смазывающие, капиллярные и вязкостно-температурные свойства показал образец ПС на основе газойля каталитического крекинга с пределами выкипания 205-326°С смеси вакуумного крекинг-остатка с плотностью 974-1009 кг/м³ и асфальта с плотностью 1015-1021 кг/м³ в массовых соотношениях от 1:2 до 1:4 / 16,6: 33,4 масс. % – 10:40 масс. % [82-83].

Кроме того, для снижения смерзаемости углей и кокса при транспортировке применяют способ их обработки профилактическим антипримерзающим средством

«Ниогрин», представляющим собой раствор крекинг-остатка в газойлях коксования, с расходом 1-1,5% на массу угля или нефтяного кокса, описанный в работе [91].

Внесение в массу груза необходимых ПС, в том числе покрытие жидкостями и растворами стен и пола полувагонов и платформ, должно производиться способом (преимущественно механизированным), обеспечивающим равномерное перемешивание этих средств с насыпным грузом, равномерную послойную пересыпку (прокладку), тщательное обрызгивание ПС. Пример автоматизированной установки профилактики полувагонов представлен на рисунке 1.4. Это стационарная металлоконструкция, расположенная на железнодорожных путях [91].

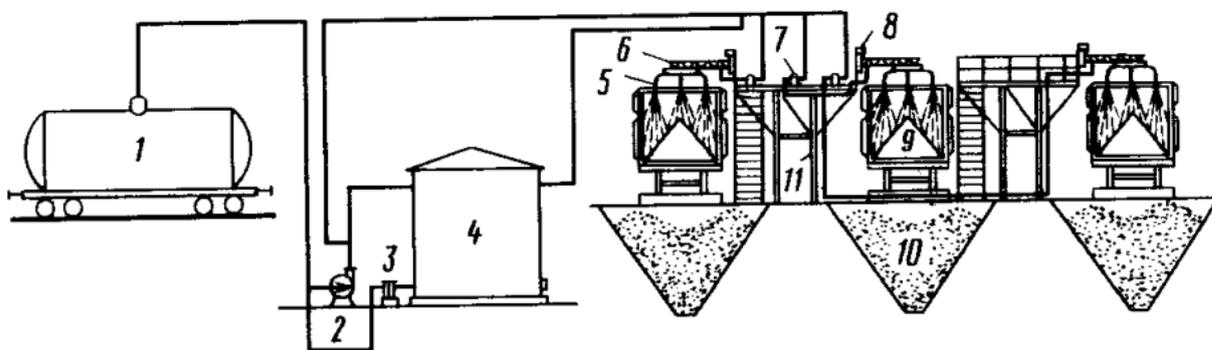


Рисунок 1.4 - Установка профилактики полувагонов и потока угля ПС [91]:

1 - железнодорожная цистерна; 2 - насос; 3 - сетчатый фильтр; 4 - резервуар; 5 - плоскоструйные форсунки; 6 - поворотная консоль; 7 - шестеренчатый насос; 8 - исполнительный механизм; 9 - саморазгружающийся полувагон; 10 - бункер; 11 - площадка для очистки вагонов

Установка состоит из двух стоек и ригеля. На верхней части ригеля установлен привод и два подъема для опускания коллектора с форсунками 5. Форсунки расположены таким образом, чтобы при опускании коллектора внутрь полувагона обеспечить равномерное нанесение жидкости на дно и стенки полувагона и предотвратить ее вынос за пределы обрабатываемой емкости. Режим работы установки для профилактики полувагонов автоматический или ручной с дистанционным управлением [91]. ПС подается из хранилища в промежуточную емкость 4 с помощью насосов 2. Насосы, подающие профилактическую жидкость к форсункам, включают одновременно с началом загрузки вагона. Производительность загрузки угля в вагон 10 т/мин, расход ПС $0,6 \div 1$ % от массы угля, скорость движения вагонов при обработке потока угля $0,1 \div 0,12$ км/ч. Управление установкой ручное или дистанционное. Внесение ПС в массу угля не только решает проблему его смерзаемости, но и существенно улучшает процесс угле переработки и качество конечных продуктов. Также удовлетворяет интересы нескольких отраслей народного хозяйства: угольной (решение проблемы смерзаемости углей),

нефтеперерабатывающей (более полное использование продуктов нефтепереработки), металлургической (увеличение выпуска продуктов коксования), железнодорожного транспорта (сокращение простоев вагонов под разгрузкой) [91, 101, 102].

1.2.2 Обзор современных методов борьбы с пылеобразованием

В практике борьбы с пылеобразованием существуют следующие основные методы закрепления пылящих поверхностей: механический, биологический, химический. Механический способ заключается в простом укрытии пылящей поверхности материалом, который предотвращает ее ветровое возмущение [97]. Биологический способ закрепления пылящих поверхностей направлен на создание растительного покрова. Однако применение закрепления растительностью ограничено количеством источников, на которых могут расти растения. При химическом способе закрепления осуществляют обработку пылящей поверхности вяжущими составами с получением монолитного покрытия, или структурируя пылящие поверхности. Все препараты, применяющиеся для структурообразования, можно разделить на вещества, которые получают из природных материалов путем экстракции или переработки, и продукты органического синтеза. Первые более доступны, однако, норма их для получения существенного эффекта значительно выше, чем продуктов органического синтеза. Многие продукты органического синтеза начинают проявлять структурообразующий эффект при сравнительно низких концентрациях [76].

В качестве полимеров для образования структур используются гидролизованный полиакрилонитрил, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты, растворимый в воде, сополимер изобутилена и малеиновой кислоты, кальциевую соль сополимера винилацетата и малеиновой кислоты, натриевую соль полиакриловой кислоты [28]. Для химической стабилизации действующих и отработанных хвостохранилищ эффективным реагентом в США признан кохерекс — смесь нефтяных масел и смол. При одноразовом распылении раствора кохерекса обеспечивается стабилизация пляжа хвостохранилища в течение всего летнего периода года. Для закрепления пылящих поверхностей хвостохранилищ в России разработан способ обработки битумными эмульсиями [79,80]. Однако, этот способ из-за дефицита битума неэкономичен для временного закрепления пылящих пляжей, действующих хвостохранилищ. Однако, стоимость укрепления этими вяжущими составами очень высока, а срок действия непродолжителен.

Традиционный и широкодоступный метод борьбы с пылью — орошение мест пылеобразования смачивающими жидкостями. Известно использование для этой цели водных растворов различных поверхностно активных веществ и высокомолекулярных соединений. Увлажнение водой с добавками, улучшающих смачивание, или без них может обеспечить временное пылеподавление на грунтовых дорогах. Поскольку вода сама по себе

плохой увлажнитель вследствие высокого поверхностного натяжения, для увеличения смачиваемости добавляют поверхностно-активные вещества. Использование увлажнения, однако, во многих случаях неприемлемо из-за недостатка воды, больших размеров источника пыления, временного характера подавления уноса. Широко используют хлористый кальций в Финляндии, Германии, Швеции, Англии [124, 125]. Наряду с поверхностной обработкой покрытий обеспыливающими материалами применяют метод перемешивания грунта и гравийных материалов с оптимальным количеством хлористого кальция (на 1 т смеси расход 3,2-4,5 кг хлористого кальция) [33].

Для пылеподавления на Зырянском, Коунрадском, Соколовско-Сарбайском и других карьерах был применен раствор сульфитно-спиртовой барды (ССБ) [36]. Для предотвращения водорастворимости лигносульфоната, находящегося в растворе ССБ, добавлялся бихромат натрия, который переводил лигнинные продукты в водонерастворимые гели. Однако, широкому применению ССБ для пылеподавления препятствует её значительная стоимость и высокие транспортные расходы.

Кичигин Е.В., Тикунова И.В. и Дейнека Л.А. предлагают трехстадийную обработку грунта: сначала 2-10%-ным водным раствором омыленного талого пека, через 30 мин водным раствором, а через 24 ч вновь 2-10%-ным водным раствором пека [93].

Ушаков В.В. и Браунер Е.Н. разработали способ закрепления пылящих поверхностей, который состоит в нанесении на пылящие поверхности поливинилбутираля, который смешивают с песком, после чего эту смесь нагревают до температуры плавления поливинилбутираля [12]. Высокая адгезия поливинилбутираля к материалу, препятствует формированию биопродуктивной среды. В результате использование закрепленного слоя для задернения поверхности становится невозможным.

Известно профилактическое средство «Универсин-У», предназначенное для борьбы с пылеобразованием и прилипанием сыпучих материалов, содержащее дистиллятную фракцию сернистых нефтей с интервалом кипения 270-410°C и крекинг-остаток, причем указанные компоненты введены в композицию в количестве 40 и 60 масс.%. Профилактическое средство готовят путем смешения дистиллятной фракции и крекинг-остатка в предлагаемых пропорциях [112]. Указанная композиция имеет температуру застывания до минус 10 °С и характеризуется вязкими и смазывающими свойствами, обуславливающими их возможность использования летом. В настоящее время для снижения смерзаемости кокса при транспортировке применяют антиприморзающие средства, которые в количестве 0,8-3,0 масс. % наносят на поверхность кокса при его погрузке в вагоны тонким распылением форсунками [112]. В качестве антиприморзающих средств применяют нефть, прямогонные нефтяные фракции, глицерин, смолы, хлориды

магния и кальция, неионогенные ПАВ. Недостатками данного способа являются: высокая стоимость реагентов прямогонных нефтяных фракций, глицерина, хлоридов магния и кальция, неионогенных ПАВ, сложность транспортировки реагентов и приготовления растворов, низкая эффективность ряда средств, ухудшение качества кокса при использовании неорганических соединений.

Известно профилактическое средство для борьбы с пылеобразованием, например, на автодорогах карьеров содержащие дистиллятную фракцию сернистых нефтей с интервалами кипения 270-410°C 40-60 масс. %, гидроперекись изопропилбензола – 0,3-0,5 масс. %, крекинг-остаток сернистых нефтей – остальное [90].

Известное профилактическое средство обладает хорошими пылесвязывающими свойствами, однако, имеет высокую температуру застывания: минус 15 °С и не может быть использовано в условиях севера для предотвращения смерзания горных пород, например, коксующихся углей и примерзания их к стенкам горнотранспортного оборудования.

Известно профилактическое средство, предназначенное для борьбы с пылеобразованием при низких температурах, содержащее, в масс. %: легкий газойль каталитического крекинга с пределами кипения 190-320°C - 45-60 % масс., остаток от термического крекирования тяжелых ароматизированных дистиллятов вторичных процессов 15-20, остаток от термического крекирования гудронов сернистых нефтей- 5-10, легкий газойль коксования с пределами кипения 190-350°C - остальное. Данное средство готовят предварительным смешением остатков от крекирования тяжелых ароматизированных дистиллятов вторичных процессов с легким газойлем коксования при 100-110°C и последующим смешением полученной смеси с легким газойлем каталитического крекинга при 80-90°C. Указанная композиция характеризуется температурой застывания до минус 63 °С и обладает хорошими вязкостно-низкотемпературными свойствами. Недостатком композиции является ее сложный состав (многокомпонентность). Входящие в состав композиции компоненты получают в ходе различных нефтетехнологических процессов. При отсутствии в технологической схеме завода одной из установок: каталитического крекинга, замедленного коксования или термического крекинга исключается возможность приготовления профилактического средства требуемого качества. Кроме того, известная композиция обладает недостаточно высокими пылесвязывающими свойствами, а способ приготовления композиции включает в себя ряд последовательных операций, что усложняет технологию приготовления средства. Кроме того, при использовании данной композиции происходит уменьшение ресурсов сырья для получения дизельных топлив, так как не используются тяжелые газойли 70-450°C.

Загидулин Р.Р. [32] разработал состав для борьбы с пылеобразованием на основе

легкого газойля каталитического крекинга с пределами выкипания 200 – 320 °С в количестве 45-55 масс. % с легким газойлем коксования с пределами выкипания 180 - 320°С в соотношении 20 – 25 масс. % с добавлением дистиллятного крекинг-остатка с остаточным крекинг-остатком (в соотношении 0,5:0,5 до 0,8:0,2) в соотношении 25:30 масс. %. При разработке автор регулировал соотношение компонентов в лабораторном образце таким образом, чтобы полностью обеспечить соответствие требованиям к качеству опытно-промышленной партии по всем показателям ТУ-38 301127-83. Оптимальным базовым компонентом низкозастывающего ПС может служить легким газойль каталитического крекинга, в качестве депрессорной присадки применялась смесь дистиллятного и остаточного крекинг-остатков в соотношении от 0,5:0,5 до 0,8:0,2. Для достижения температуры застывания не выше минус 40 °С и условной вязкости ВУ° не ниже 1,5, концентрация смеси крекинг-остатков в ПС составляла 25-40 масс. %.

Анализ различных способов пылеподавления на карьерных автодорогах показывает, что самым эффективным способом является использование органических вяжущих веществ, которые имеют ряд преимуществ: образуют покрытие с эластичной структурой, которая в случае разрушения вновь восстанавливается и закатывается движением автомашин, сохраняют пылесвязывающие свойства при отрицательных температурах окружающего воздуха, имеют простую технологию внесения, небольшие затраты и высокую эффективность обеспыливания.

Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (УГНТУ), Московским институтом нефтехимической и газовой промышленности имени И.М. Губкина с 1970-ых годов ведутся совместные работы по разработке и внедрению ПС на нефтяной основе, такие как Универсин, Универсин-3 и др. [67, 88, 89]. Однако при своих неплохих пылесвязывающих свойствах эти составы имеют существенный недостаток - недостаточно низкую температуру застывания- минус 8-20 °С, что не позволяет использовать их в зимнее время в районах Крайнего Севера и Восточной Сибири, где температура может снижаться до минус 40 – 60 °С.

Данное исследование направлено на разработку жидкого пылеподавляющего состава, отвечающего ТУ, предъявляемым к Универсину [88]. Предложена технология улучшения низкотемпературных свойств ПС нефтяного происхождения, снижением температуры застывания не выше минус 35 °С.

1.2 Поиск и анализ сырьевой базы для получения профилактических средств на нефтяной основе

Подбор сырьевой базы для производства нефтяных ПС осуществлялся из необходимости обеспечения возможности организации производства ПС на НПЗ, которые расположены на небольшом удалении от потребителей в северных регионах страны. Компоненты новых ПС должны быть получены на базе имеющихся на НПЗ нефтепродуктов без создания новых процессов по их получению. Кроме того, новое ПС должно быть получено из недефицитных нефтепродуктов, которые имели бы большие ресурсы. Помимо этого, новое ПС должно отвечать определенным требованиям по устойчивости против расслоения, противопожарным и санитарно-гигиеническими нормами.

При подборе сырьевой базы для производства пылеподавителей на нефтяной основе, так же учитывалась необходимость в углублении показателей нефтепереработки в отечественной нефтяной промышленности.

Показатели глубины переработки нефти некоторых Российских нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ): ТАИФ-НК (68,01 %), ТНК (66,7 %), Роснефть (64,5 %), Альянс (62,0 %), Русснефть (56,7 %), Сургутнефтегаз (43,2 %), не отвечают современным требованиям к критериям глубины переработки, которые ставит перед отечественной нефтепереработкой Энергетическая стратегия России до 2035 г [52, 122]. НПЗ России в целом должны быть отнесены к типу заводов неглубокой, а частично углубленной переработки нефти, со средними показателями глубины на уровне 70-72% [122]. По этому критерию они уступают заводам глубокой и безостаточной переработки в США (90%) и Западной Европе (80%), которые оснащены процессами крекинга и газификации от тяжелых гудронов до кокса [100]. Следовательно, перед нефтеперерабатывающей отраслью России стоят задачи по углублению переработки с 71,7 % в настоящее время, до 85 - 90 % в 2035 г. [122]. Достичь таких показателей можно интенсивным внедрением на отечественных НПЗ продукции, полученной на основе дистиллятов с установок углубляющих (термдеструктивных и термокаталитических) процессов [122]. Исходя из особенностей ТЭК страны, нефтехимические технологии позволят без дополнительных затрат получить новые товарные продукты, вовлечением тяжелых фракций и остатков этих процессов.

Нефтепродукты, рассматриваемые в данной работе в качестве сырьевой базы для производства профилактических средств (ПС), используются на данный момент как компоненты дешевых товарных продуктов, таких как котельное топливо, мазут, судовое топливо. Для оценки актуальности и перспектив данного исследования сначала необходимо изучить существующий опыт применения нефтепродуктов на базе которых будут

разработаны профилактические составы. Исследованию подлежат нефтяные дисперсные системы на основе легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК), тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) и тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК), так же тяжелые нефтяные остатки (ТНО) крекинг-остаток и гудрон.

Рассматриваемые нефтепродукты активно применяются в качестве сырья или компонентов для производства дешевых продуктов нефтехимического рынка. Рассмотрим подробнее каждый из компонентов, которые в данной работе будут исследоваться в качестве сырьевой базы для производства высокоэффективных профилактических средств.

Одним из направлений применения легкого газойля является снижение вязкости котельных топлив, судовых топлив и производства сажи. Из-за большого содержания полициклических ароматических углеводородов эта фракция (при определенном содержании серы) является сырьем процесса коксования с получением игольчатого кокса. При невозможности утилизировать фракцию этим путем, её используют как компонент котельного топлива [100]. Компонентами судовых топлив так же могут быть смеси дистиллятных фракций: легкие и тяжелые газойли деструктивных процессов замедленного коксования, каталитического и термического крекингов, и их балансовые смеси. А в качестве остаточных компонентов высоковязких судовых топлив - тяжелые нефтяные остатки: гудроны, крекинг-остатки [37]. Если мазут, как и крекинг-остаток, не используется для получения смазочных масел, или для производства нефтяных битумов, или для крекинга с целью получения бензинов и других видов моторного топлива, то он служит, котельным топливом [37].

Введение гудрона и крекинг-остатка в состав разрабатываемых ПС позволяет углубить степень нефтепереработки. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью поставлена задача дальнейшего углубления переработки нефти с целью повышения эффективности использования нефтяного сырья и получения важных для народного хозяйства высококачественных продуктов широкого ассортимента [7,23].

Актуальными и перспективными направлениями является использование низкокачественных с точки зрения моторного топлива нефтепродуктов и остатков нефтепереработки для производства так называемых профилактических средств (ПС). Существует два основных направления применения их ПС: это борьба с прилипанием, примерзанием и смерзанием влажным мелкодисперсных масс к металлическим поверхностям горного транспорта и борьба с пылеобразованием на карьерах, временных автодорогах, горно-обогатительных комбинатах.

1.3 Выбор сырьевой базы для производства альтернативных летних пылеподавителей на основе водных дисперсий растительных полимеров

Пылеподавительные составы, разработанные на нефтяной основе, обладают хорошими низкотемпературными характеристиками, что позволяет их рекомендовать для пылеподавления в условиях отрицательных температур. Однако они не являются достаточно экологичными и пожаробезопасными для применения в закрытых шахтах и на предприятиях с повышенными санитарно-гигиеническими требованиями. При повышенных температурах, в летний период они способны испаряться, что сопровождается стойким токсичным запахом, поэтому их применение оптимально в зимний период времени.

Для комплексного решения проблемы пыления как в зимний период времени, так и в летний период, был разработан новый класс альтернативных летних пылеподавителей на основе водных дисперсий растительных полимеров. При подборе сырьевой базы для разработки составов рассматривались только высокоэкологичные компоненты, исключительно отечественного производства, из доступного и возобновляемого сырья.

В Российской Федерации одними из самых крупнотоннажных пленкообразователей являются алкидные олигомеры (АО), которые производятся из растительного сырья: подсолнечные, соевые, рапсовые, таловые и др. масла. Кроме того, в нашей стране выпускаются все остальные сырьевые компоненты для их производства: глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид. Такие олигомеры можно производить полностью из отечественного сырья в отличие от других пленкообразователей: поливинилацетатных, акриловых, акрил-стирольных, в производстве которых используют импортные компоненты [72]. Наличие органических растворителей в стандартных алкидных пленкообразователях делает их непригодными для создания пылеулавливающих составов по причине пожароопасности и наличия специфического запаха. Перевод алкидных систем в водные дисперсии обеспечивает экологическую и пожарную безопасность при их производстве и применении, что способствует активному продвижению их на рынок.

В последнее время появилось множество новых пленкообразователей и полимеров с любыми свойствами. Но несмотря на появление новых смол и связующих для лакокрасочной промышленности алкидные смолы являются самыми крупнотоннажными пленкообразователями в России.

У производства алкидных смол в России большое будущее. Однако, алкидные смолы имеют ряд существенных недостатков. Это, прежде всего, длительное время сушки

(до 72 часов), невысокая атмосферостойкость, низкая стойкость по отношению к щелочам и небольшая твердость.

При подборе сырьевой базы для разработки летних пылеподавительных составов в качестве компонента был рассмотрен алкил, модифицированный винилтолуолом – винилированный алкидный олигомер (ВАО). Сравнительные характеристики наиболее распространенных, модифицированных алкидных смол приведены на рисунке 1.5.

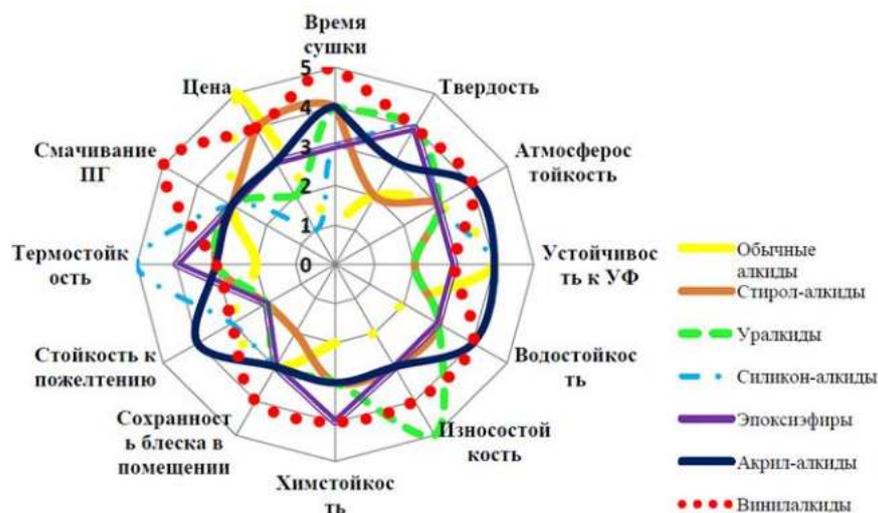


Рисунок 1.5 – Сравнительные свойства различных алкидных смол

Анализируя рисунок 1.5, можно сделать вывод, что по показателям твердости, атмосферостойкости, водостойкости, химической стойкости, ВАО имеют средние показатели, как и у большинства модифицированных алкидов. По таким показателям, как смачиваемость и времени сушки у ВАО нет аналогов. ВАО имеет лучшие усредненные показатели по всем параметрам среди существующих алкидных олигомеров.

Так как задачей данного исследования является разработка экологичных составов для пылеподавления, с максимальным вовлечением растительных полимеров, нами рассмотрены алкидные смолы. Алкидные смолы представляют собой разветвленные полиэфиры, которые получают реакцией дикарбоновых кислот или ангидридов, полиолов и ненасыщенных цепей жирных кислот, полученных из растительных масел [72].

Растительные масла - один из самых важных биоисточников для производства различных типов полимерных материалов, таких как полиуретаны, полиэстеры, полиэфиры и полиолефины [69]. Среди растительных масел, часто используемых в промышленности для синтеза алкидных смол, наиболее распространены льняное, соевое, рапсовое, касторовое, подсолнечное, тунговое, таловое и сырое рыбное [69].

В настоящее время изучаются технологии переработки новых источников сырья, в частности, масла Каранджа [68], пальмового масла [69], желтого олеандрового масла [71], масла джatroфы [72], и.т.д.

Масляные алкидные смолы возможно синтезировать в соответствии с двухступенчатым методом алкоголиза-этерификации. Водные биологические алкидные смолы (АС), полученные из растительной олеиновой кислоты, привлекли большое внимание благодаря их низкой стоимости, не токсичности, негорючести, хорошей текучести и адгезии.

В работе Дринберга А.С. [29] были рассчитаны параметры различных молекул ВАО, исходя из данных полученных в ходе изучения ИК-спектров, молекулярно-массового распределения алкидных олигомеров и применения современной компьютерной программы «Avogadro» [103], предназначенной для моделирования молекулярных структур в виде атомов и связей или в виде сфер Ван-дер-Ваальса [30].

На рисунке 1.6 представлена молекулярная структура ВАО. Один из рисунков показан в виде атомов и связей (рисунок 1.6 а), второй – в виде сфер Ван-дер-Ваальса (рисунок 1.6 б):

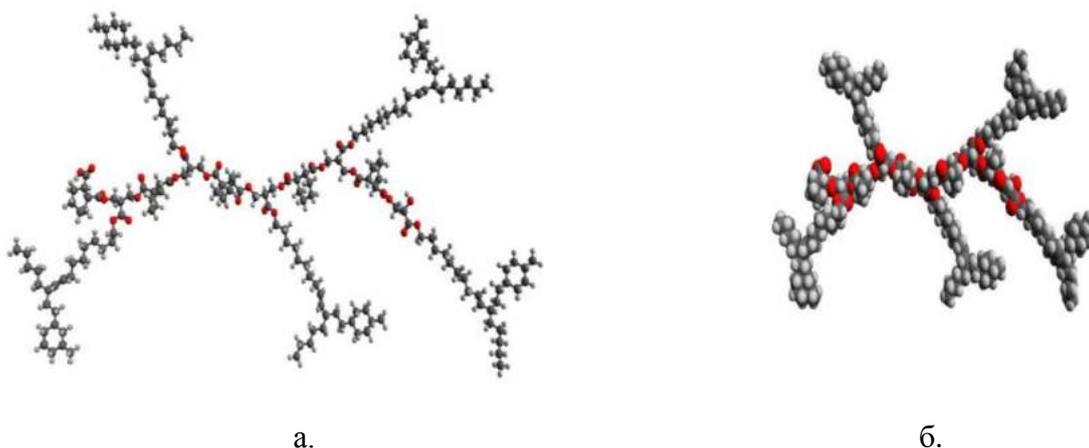


Рисунок 1.6 – Структура молекулы ВАО

Из работы Дринберга А.С [30] следует, что в среднем винилированный алкидный олигомер имеет молекулярную массу порядка 2800-3300, в зависимости от содержания винилтолуола и размер чуть больше 100 нм. В дальнейшем это подтвердилось при изучении механизма эмульгирования ВАО. Так как молекула ВАО имеет более упорядоченную структуру по сравнению с стиролалкидами и молекулярную массу порядка 2800-3300, размер чуть больше 100 нм, а также благодаря наличию метилольной группы $-CH_3$ в структуре ВТ, ВАО могут совмещаться с алифатическими и с ароматическими растворителями, а также вступать в реакцию с несопряженными двойными связями жирных кислот, в отличие от стирола.

Пленкообразование из ВАО идет по двум механизмам: за счет физического отверждения (испарения растворителя) и за счет окислительной полимеризации

кислородом воздуха. В случае получения покрытий на основе ВАО из органических растворов данный механизм позволяет получать эффективные защитные покрытия с толщиной до 70 мкм в отвержденном состоянии за один слой, что положительно влияет на конечные характеристики пылеподавительного состава на основе ВАО [30].

1.4 Теоретические основы физико-химической механики профилактических средств на базе нефтяных дисперсных систем и винилированных алкидных олигомеров

В соответствии с современными взглядами, основанными на коллоидно-химических представлениях, газойлевые фракции каталитического крекинга и замедленного коксования и нефтяные остатки представляют собой нефтяные дисперсные системы (НДС). НДС — это растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые при определенных условиях, в результате межмолекулярных взаимодействий, образуют сложные структурные единицы [27].

Водные дисперсии ВАО так же являются сложными растворами ВМС в воде. Величина дисперсности водной системы влияет на пленкообразующую способность, которая является важнейшей характеристикой пылеподвляющего ПС. Чем меньше размер частиц дисперсии, тем выше его пленкообразующая способность.

В данном разделе будет рассмотрена теория процесса адсорбции различных композиций ПС на металлических и минеральных поверхностях. Существует множество факторов, которые влияют на поверхностные свойства ПС и на механизм формирования граничного слоя ПС на поверхности твердого тела:

- ✓ природа твердого материала (металл, попок, уголь, уртит, пыль и. т. д.)
- ✓ химический состав твердого тела и ПС
- ✓ концентрация и качество активных компонентов в дисперсии
- ✓ качество и растворяющая способность дисперсионной среды
- ✓ поверхностная энергия и электрический потенциал дисперсий.

Взаимодействие нефти и водной дисперсии ВАО с твердой поверхностью, приводит к образованию адсорбционно-сольватных (граничных) слоев с высокими структурно-механическими свойствами. Они представляют большой интерес, так как граничные слои (ГС), также, как и объемная пространственная структура, полностью определяют микроскопические механические свойства НДС только в крайних ситуациях - при достаточно малых и больших внешних нагрузках. В остальных случаях имеет место суперпозиция структурно-механических параметров, обусловленных как влиянием твердой поверхности, так и объемной структуры. Поэтому исследование поверхностных

явлений необходимы при разработке новых видов низкотемпературных и пылеподавительных ПС [25].

1.4.1 Теория адсорбции применительно к системе «твердое тело-профилактическое средство»

В химической технологии нет такой отрасли, где бы ни имели решающего значения поверхностные явления: адсорбция, адгезия, смачиваемость, капиллярность, коагуляция и пр. Адгезия является чрезвычайно сложным явлением, поскольку может быть обусловлена действием сил различной природы: физической и/или химической адсорбцией компонентов адгезива на поверхности твердого тела (металла, песка, угля, пыли), электростатическими взаимодействиями и др. Поэтому для наиболее всестороннего рассмотрения адгезии в системах «твердое тело-ПС» ниже приводится описание этого явления с точки зрения нескольких теорий адгезии. Если адсорбцию рассматривать как результат взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, то по механизму их взаимодействия можно выделить следующие виды адсорбции:

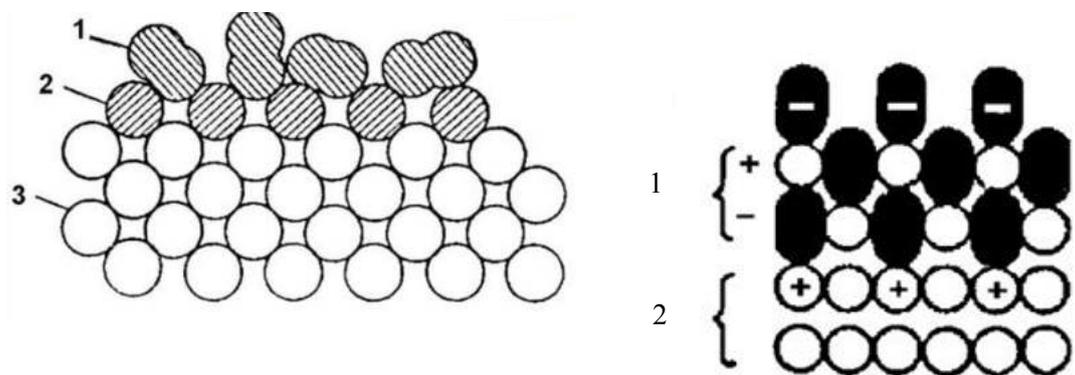
-физическая адсорбция (физадсорбция) - взаимодействие между молекулами адсорбата и адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса с энергией адсорбционного взаимодействия менее 10 кДж/моль. Физадсорбцию из-за очень малой величины потенциального барьера называют неактивированной адсорбцией;

-электростатическая адсорбция - объясняет адгезию действием Кулоновских сил. Многочисленные эксперименты показывают, что поверхности на границе раздела фаз могут быть наэлектризованы противоположными зарядами. Поэтому систему, в которой взаимодействуют две твердые поверхности можно представить в виде конденсатора [25]. Электрические заряды образуются вследствие перехода через фазовую границу электронов функциональных групп от одной фазы к другой (при наличии доноров и акцепторов) или в результате ориентированной адсорбции полярных групп одной фазы на поверхности другой [27]. Однако, установлено, что кулоновские силы не обеспечивают создания прочных адгезионных соединений [26].

-химическая адсорбция (хемосорбция) - реакция взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами адсорбента с образованием устойчивых химических соединений различного типа (за исключением реакций ионного обмена). Энергия адсорбционного взаимодействия может достигать сотен кДж/моль. Хемосорбция может быть, как активированной, так и неактивированной, но всегда локализованной адсорбцией из-за прочной связи между молекулами (атомами) адсорбата и адсорбента.

Электростатическая адсорбция САВ НДС на металлической поверхности

Адсорбционная активность САВ НДС со способностью некоторых не углеводородных соединений (металлов асфальтенов, гетероатомных соединений САВ) создавать граничный слой на поверхности металла за счет электростатических взаимодействий. В вагоностроении и горном машиностроении применяются высокопрочные стали ($\sigma_{в} \geq 720$): 12Г2СМФ, 14ГСМФР в которых содержания Fe выше 96%, поэтому взаимодействие САВ НДС происходит с катионами Fe [3]. Важна способность активных компонентов ПС к ориентированной адсорбции на поверхности металла и к образованию в насыщенном слое пленок гидрофобного характера рисунок 1.7.



а) схема взаимодействия САВ с катионами металла: 1- анионы смол, 2- анионы асфальтенов, 3-катионы металла.

б) схема хемосорбции граничного слоя: 1- смешанный слой анионов гетероатомных соединений САВ, 2- катионы металла.

Рисунок 1.7 – Взаимодействие анионов САВ с катионами металла

При контакте НДС с металлической поверхностью происходит формирование граничного слоя за счет адсорбции САВ под действием дальнедействующих сил притяжения. Данные силы, обусловлены действием трех типов слабых электромагнитных взаимодействий Ван-дер-Ваальса: ориентационных, индукционных и дисперсионных [21]. Поверхность металла представляет собой слой из катионов (Me^+), которые образуют межмолекулярные взаимодействия с анионами САВ НДС, за счет перераспределения заряда на поверхности металла. Хемосорбция так же проходит на поверхности металла, за счет разности стандартных химических потенциалов САВ на поверхностях раздела и в объеме среды. По мнению авторов, [22] асфальтены представляют собой концентрат свободных радикалов, защищенных от рекомбинации другими высокомолекулярными соединениями. Эта модель асфальтенового ассоциата близка к модели СОЕ и объясняет тот факт, что концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) в асфальтенах сохраняет свое значение в течение длительного времени. Как было отмечено выше, в НДС сложные структурные единицы (ССЕ) образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса, образования химических комплексов и радикально-молекулярного взаимодействия ВМС нефти [23].

Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействий. Основным из них является дисперсионное взаимодействие между неполярными, так и полярными молекулами. Флуктуации электронной плотности в одном атоме индуцируют флуктуации в электронном облаке другого атома, и в результате возникновения наведенных диполей происходит их притяжение [22], при наличии у молекул постоянных диполей происходит ориентационное взаимодействие, которое характерно для взаимодействия между полярными молекулами. При взаимодействии полярной молекулы с неполярной проявляется индукционный эффект Дебая, когда полярная молекула индуцирует диполь в неполярной молекуле. Основным вклад в энергию взаимодействия молекул с небольшими дипольными моментами вносят дисперсионные силы [28]. Необходимо отметить, что в отличие от химического взаимодействия, когда атомы располагаются на близком расстоянии друг от друга (1,2-1,6 Å) и энергия связей велика, для физического взаимодействия характерна слабая энергия взаимодействия атомов и их дальное действие. Кроме того, энергия химического взаимодействия для В Ш не зависит от молекулярной массы, в то время как энергия физической связи зависит от нее прямо пропорционально [25].

Помимо сил притяжения, на очень близких расстояниях при перекрытии электронных оболочек атомов возникает отталкивание. Полную потенциальную энергию двух взаимодействующих атомов или молекул хорошо описывает уравнение Леннарда-Джонса, приведенное в формуле (1.1):

$$U(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{c}{r^6}, \quad (1.1)$$

где: r - расстояние между молекулами, b, c - эмпирические константы.

Из уравнения видно, что отталкивание происходит на очень близких расстояниях. Процесс зарождения новой фазы внутри гомогенной среды происходит за счет термодинамической флуктуации в растворе, когда в пересыщенных участках раствора возникают зародыши новой фазы. Образование новой фазы сопровождается увеличением свободной энергии, и система переходит в метастабильное состояние. Свободную энергию дисперсной фазы в коллоидной системе можно рассматривать как сумму поверхностной и объемной энергий, приведенной в формуле (1.2) [27]:

$$\varphi = \varphi_v + \sigma S, \quad (1.2)$$

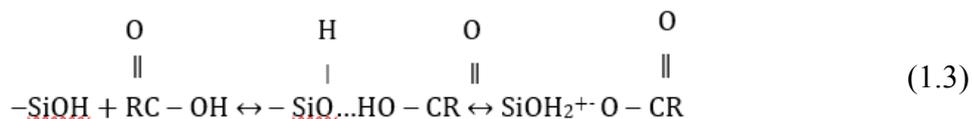
где: φ - объемная энергия фазы; σS - поверхностная энергия дисперсной фазы.

С возрастанием степени $\sigma/v = a/r$ растет избыток свободной энергии, в результате чего дисперсные системы становятся термодинамически и кинетически неустойчивыми и стремятся уменьшить ее за счет роста частиц дисперсной фазы и их агрегации. Если систему не стабилизировать, то в результате агрегации частиц и выпадения их в осадок коллоидная система перестанет существовать как таковая.

Хемосорбция на поверхности минеральных пылевых частиц

Реакционноспособные компоненты в адгезиве Место для уравнения. и субстрате взаимодействуют между собой с образованием химических связей. Взаимодействие кислых и основных компонентов в системах «ПС-песок, уголь, минеральная пыль» приводит к образованию нерастворимых в воде соединений. Широкое распространение получили идеи о том, что карбоновые кислоты играют основную роль в этом взаимодействии. При этом карбоновые кислоты содержатся в крайне малых количествах в НДС или водных дисперсиях ВАО (ВД ВАО), но этого достаточно для формирования прочных ГС [27]. При синтезе ВАО в качестве жирных кислот находят применение кислоты льняного масла, кислоты с высоким содержанием линолевой кислоты. Более экологически чистые пылеподаватели на основе дисперсий ВАО, будут синтезированы в данной работе на основе водоразбавляемых алкидных олигомеров [36]. В отличие от обыкновенных алкидов, водоразбавляемые имеют повышенное содержание гидрофильных (гидроксильных и карбоксильных) групп, кислотное число 50-80 мгКОН/г и гидроксильное число 150-200 мгКОН/г, что обеспечивает растворимость этих смол в воде после перевода в солевую форму нейтрализацией аммиаком или органическими азотистыми основаниями, а также возможность отверждения и адсорбции на минеральных пылящих материалах в результате реакций карбоксильных и гидроксильных групп.

В целом к образованию хемосорбционных связей с высокомолекулярными органическими кислотами, присутствующими в НДС и ВАО, способны катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , которые входят в кристаллическую решетку определенных минералов. Эти химические связи устойчивы к разрушающему действию воды [3]. Слабокислые группы силанола (SiOH) доминируют на поверхности кремнезема, а также других кислых минералов. По оценкам авторов [3,4], на плоской поверхности кристаллического кремнезема содержится от четырех до пяти OH -групп на одном квадратном нанометре. Известно, что карбоновые кислоты активно взаимодействуют с поверхностью кремнеземсодержащих субстратов, но образующиеся соединения легко вытесняются водой. Реакция взаимодействия между силанольной группой и карбоновой кислотой представлена уравнением (1.3) [3]:



Это взаимодействие между функциональной группой минерала и органической функциональной группой может колебаться от полностью ковалентного к полностью ионному. Энергия связи увеличивается по мере сдвига равновесия вправо.

Согласно электростатической теории, в присутствии воды на поверхности заполнителя образуются двойные электрические слои. Эти слои могут усиливать или

ослаблять адгезионное соединение. Исследование показало, что химический состав поверхности субстрата, так же важен при изучении процесса формирования граничных слоев. При изучении химического состава поверхности песка (кварца) выделяют следующие типы центров: электроноакцепторные обитали катионов металла; электронодонорные ионы кислорода; гидроксильно-гидратный покров, образующийся при различных формах адсорбции молекул воды и других ионов. Также на поверхности кварца могут содержаться пленки оксидов, различных минералов и других частиц, которые будут определять химическую и адсорбционную активность частиц кварца [3]. К этой группе оливина относятся силикаты с изолированным тетраэдром SiO_4 в кристаллических структурах подкласса «А» с формулой $\text{A}_2[\text{SiO}_4]$, где $\text{A} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}$ и Pb . Все они, за исключением Ca и Pb , в кристаллических структурах изоморфно замещают друг друга [4]. Роговая обманка – главный породообразующий минерал амфиболитов – относится к группе моноклинных амфиболов и характеризуется сложным химическим составом $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, отличающимся как колебаниями соотношений основных компонентов, так и широким спектром элементов-примесей ($\text{K}, \text{Ba}, \text{Rb}, \text{TR}, \text{Y}, \text{Sr}, \text{U}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Ga}, \text{Li}, \text{Zn}, \text{Sc}$) [4]. Классификация плагиоклазов приведена в работах [3,4].

Адсорбционную активность угольной пыли можно объяснить наличием на ее поверхности атомов углерода со свободными валентностями, а также присутствием активных центров, которые представляют собой включения гетероатомов и металлов в кристаллическую решетку угля [7]. При контакте поверхности частиц угля с пылесвязывающим средством вначале происходит избирательная адсорбция низкомолекулярных компонентов с наибольшим адсорбционным потенциалом и большой скоростью диффузии. С течением времени, если в системе присутствуют асфальтеновые ВМС происходит процесс их гетеро коагуляции за счет влияния на них активных центров поверхности угля. Под действием силового поля поверхности угля ВМС трансформируют свою форму и приобретают дипольный момент. Движущей силой процесса гетеро коагуляции ВМС на поверхности угля является разность адсорбционных потенциалов между адсорбентом и средой. Если же дисперсная система адсорбционно устойчива, то процесс коагуляции асфальтеновых ВМС затруднен ввиду того, что они в таком состоянии окружены толстой сольватной оболочкой, которая препятствует их слипанию не только между собой, но и с поверхностью адсорбента, что показано в работе Загидулина Р.Р. [32].

Участки на поверхности субстрата, на которых присутствуют магний, железо и кальций являются сильными электроположительными кислотами Льюиса. Кислород на поверхности кремнезема и других минералов может выступать в качестве Льюисовского

основания. Кислородные и гидроксильные функциональные группы на поверхности минералов действуют как сильные участки для адсорбции молекул воды и служат связью для различных органических молекул. Таким образом, из-за различия в химическом составе и строении кристаллических решеток активные участки на поверхности минералов характеризуется различной природой. Сцепление в системах «твердое тело-ПС» будет в наибольшей степени варьироваться от природы ПС. Вода, органические соединения и другие вещества могут адсорбироваться из окружающей среды на поверхности минералов из-за нескомпенсированности связей на их поверхности. В результате чего адсорбционная и химическая активность поверхности заполнителей может сильно изменяться.

1.4.2 Исследование реологических свойств нефтяных дисперсных систем

Многие природные системы и синтетические материалы большей частью гетерогенны и представляют собой двух- или многофазные дисперсные системы. Чем выше дисперсность фазы, тем выше доля поверхностных молекул и тем больше значения приобретают поверхностные свойства. Важной характеристикой дисперсных систем является интенсивность межмолекулярного взаимодействия между фазами (величина удельной свободной энергии межфазной поверхности). Значение межфазного поверхностного натяжения равно разнице значений поверхностного натяжения взаимно насыщенных жидкостей, находящихся по обе стороны поверхности фаз относительно воздуха.

Лиофильные дисперсные системы термодинамически устойчивы, однако обратимы, т.е. их равновесная дисперсность пропорционально зависит от температуры.

Лиофобные дисперсные системы самопроизвольно не образуются. Наоборот, для увеличения дисперсности лиофобной системы затрачивается работа, поэтому они термодинамически нестабильны, об их агрегативной устойчивости можно говорить только в кинетическом смысле. Повышения температуры снижает межфазное поверхностное натяжение, повышает взаимную растворимость фаз, и при этом при температуре, близкой к критической температуре смешения, лиофобная система переходит в лиофильную.

Частицы коагуляционной структуры связаны между собой своими коагуляционными центрами (лиофобными участками) через тонкие прослойки дисперсионной среды за счет слабых Ван-дер-Вальсовых сил притяжения (силы дальнего действия, дальней коагуляции). Наличие тонкой жидкой прослойки между частицами придает коагуляционной структуре тиксотропность, малую прочность, пластичность и ползучесть при сколько угодно малых напряжениях сдвига.

Конденсационно-кристаллизационная структура образуется путем срастания частиц дисперсионной фазы за счет химических связей или непосредственного срастания кристаллов возникающей новой фазы. К образованию кристаллизационных структур склоны лиофобные дисперсные системы с высоким межфазным поверхностным натяжением. Конденсационно-кристаллизационные структуры обладают большой прочностью, полностью лишены пластичности и тиксотропности. Свойства кристаллизационной структуры могут в значительной степени изменяться, если в процессе образования новой фазы в растворе будут присутствовать ПАВ, способные адсорбироваться на поверхности кристалликов новой фазы [33].

В работе Олькова П.Л. [81] были изучены реологические свойства газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования с крекинг-остатком на ротационном вискозиметре «Реотест-2», приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Реологические параметры сложных углеводородных систем, [81]

Реологический параметр	Смесь газойля каталитического крекинга (95%) и крекинг-остатка (5%).			Смесь газойля замедленного коксования (95%) и крекинг-остатка (5%)		
	-60 °С	-40 °С	-20°С	-60 °С	-40 °С	-20°С
Вязкость неразрушенной структуры, η_m , мПа с	5700	410	62,0	30000	1260	140
Вязкость разрушенной структуры, η_o , мПа с	740	74.5	32.1	710	70.0	23.1
Степень анамальности	7.4	4.5	1.68	41	17	5.1
Предельное напряжение сдвига, τ_s , мПа	6.2	0.43	0.1	32	1.3	0.16
Предельное напряжение сдвига, τ_α , мПа	65	5.0	0.5	420	20	2.1
33П4.0 предельное напряжение сдвига, τ_m , мПа	131	9.2	2.0	630	33	4.0
Период полного созревания t_c , мин	8	6	5	14	10	8
Период тиксотропного восстановления структуры $t_{T,c}$	100	60	40	140	120	90
Период релаксации, t_s , с	76.3	67.1	44	69.7	59.5	55.7
Модуль упругости E, мПа	74.7	6.1	1.41	54.8	21.2	2.5

Как видно из таблицы 1.2, добавление КО сокращает период полного созревания структуры НДС вследствие того, что САВ адсорбируется на поверхности кристаллов твердых парафинов, тем самым сокращая количество коагуляционных связей между ними. В образовании НДС САВ играет двойную роль. Смолисто асфальтеновые вещества в силу их высокой лиофильности образуют в нефтяных фракциях высокодисперсный коллоидный раствор, а при высокой концентрации могут привести к образованию коагуляционной структурированной системы, обладающей определенной структурно – механической

прочностью. В отличие от высокомолекулярных твердых парафиновых углеводородов, САВ обладают полярными свойствами, что придает им значительную поверхностную активность [78].

Полученные Ольковым П.Л. [84] результаты показывают так же что относительной оценкой полного созревания может служить структурная вязкость, опережаемая при одинаковой скорости деформации. Наличие и степень тиксотропности наряду с другими показателями структурированной дисперсионной системы является весьма важным эксплуатационным свойством. Период тиксотропного восстановления окажет существенное влияние на быстроту образования гидрофобной пленки, прочно удерживающейся на вертикальных металлических поверхностях. Как известно [85], тиксотропностью называют способность НДС произвольно восстанавливать свою структуру в изотермических условиях, частично или полностью разрушенную при механическом воздействии, тиксотропность является характерным свойством только дисперсных систем, образующих коагуляционные структуры. Степень тиксотропности продукта понижается с увеличением концентрации дисперсной фазы, что хорошо согласуется с данными других исследователей [33,78].

Нежевенко В.Ф. [78] показал, что для одной и той же парафинистой нефти тиксотропность увеличивается с понижением температуры, которое равнозначно повышению концентрации дисперсной фазы. Абсолютной мерой тиксотропности может служить период тиксотропного восстановления полностью разрушенной структуры; у исследованных продуктов он небольшой и колеблется в пределах 0,5 – 3 минуты [78]. Зависимость периода тиксотропного восстановления системы от содержания в ней кркинг-остатка носит экстремальный характер. С понижением температуры увеличивается количество коагуляционных связей, увеличивается и период тиксотропного восстановления. Наблюдается увеличение периода тиксотропного восстановления с ростом содержания н-парафинов, что согласуется с результатами исследований Александровой З.А. и Ребиндера П.А. [1, 2]. В этих работах указано, что с увеличением концентрации дисперсной фазы ухудшаются тиксотропные свойства. При добавлении к газойлю КО выше 10 % период полного застывания увеличивается, что связано с формированием коагуляционной структуры из надмолекулярных образований асфальтенов. Парафины нормального строения, кристаллизуясь при охлаждении, независимо от природы растворителя создают кристаллизационную структуру (при высоких концентрациях), лишенную тиксотропных свойств. Ребиндер П.А. [104] описывает снижение структурной вязкости с увеличением скорости деформации, что объясняется следующими причинами:

- 1) ориентация потоком частиц дисперсной фазы, расположенных хаотически в покое;
- 2) выпрямление потоком свернутых нитеобразных частиц, что уменьшает их взаимодействие с дисперсионной средой;
- 3) разрыв больших ассиметричных частиц, что приближает их форму к форме шара, что так же уменьшает их взаимодействие с дисперсионной средой;
- 4) деформация мицелл, ассоциатов, агрегатов, частиц под действием потока, в результате чего происходит выжимание иммобилизированной жидкости дисперсионной среды и понижение вязкости системы;
- 5) разрушение агрегатов частиц с освобождением иммобилизированной жидкости дисперсионной среды.

На основе анализа вышеприведённых данных можно сделать вывод, что при введении САВ в малых количествах прочность коагуляционных связей между кристаллами твердых углеводородов уменьшается. Смолисто-асфальтеновые вещества действуют в данном случае как коагуляторы. Однако, благодаря высокой вязкости системы и сольватации модифицированных кристаллов последние не выпадают в осадок, а равномерно распределяются в объёме жидкости, оказывая определенное влияние на ее реологические свойства. При введении САВ (содержание КО 10% масс и выше) прочность системы вновь возрастает благодаря постепенному формированию второй сопряженной структуры с участием надмолекулярных образований (ассоциатов) САВ.

В работе Загидулина Р.Р. [32] проведено подробное изучение реологических свойств легких газойлей каталитического крекинга с крекинг-остатком. Как показано в работах Ребендера П.А. [1,2,104], основой регулирования процессов структурообразования в НДС является направленное изменение сил взаимодействия между ССЕ в системе. Однако Загидулин Р.Р. [32] исследовал влияние изменения толщины сольватных оболочек ССЕ и их концентрации в объёме НДС. Анализируя реологические кривые, (рисунки 1.2 и 1.3) Загидулин Р.Р. [32] сделал выводы, что все исследованные смеси каталитического газойля с крекинг-остатком и сам каталитический газойль (фр. 200-320 °С) при температурах +20°С и -40°С являются неньютоновскими жидкостями и обладают аномалией вязкости. Аномалия вязкости определяется отношением $(\eta_m - \eta_0)/\eta_0$ и резко возрастает с понижением температуры. Аномальность НДС прямо пропорциональна концентрации образующих ее ССЕ и прочности структуры, которые в свою очередь зависят от температуры.

Из рисунка 1.8 видно, что аномальные свойства исследованных автором компаундов проявляются выше температуры застывания и даже начала кристаллизации.

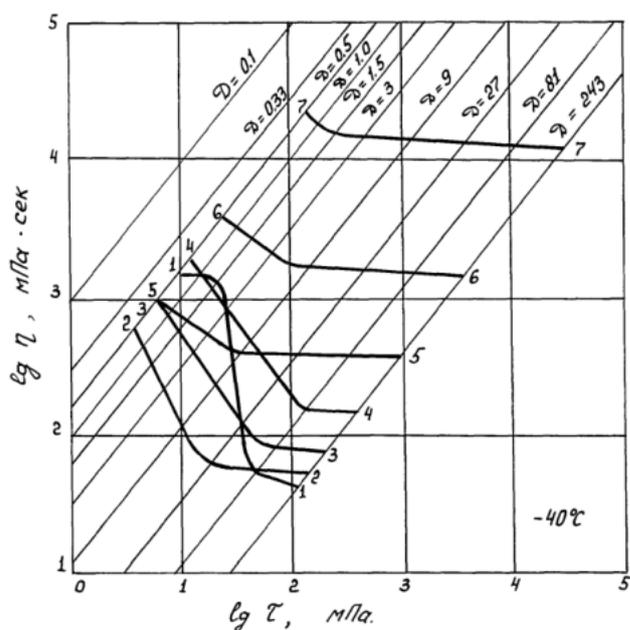


Рисунок 1.8 – Зависимость структурной вязкости и напряжения сдвига от скорости деформации каталитического газойля [1]

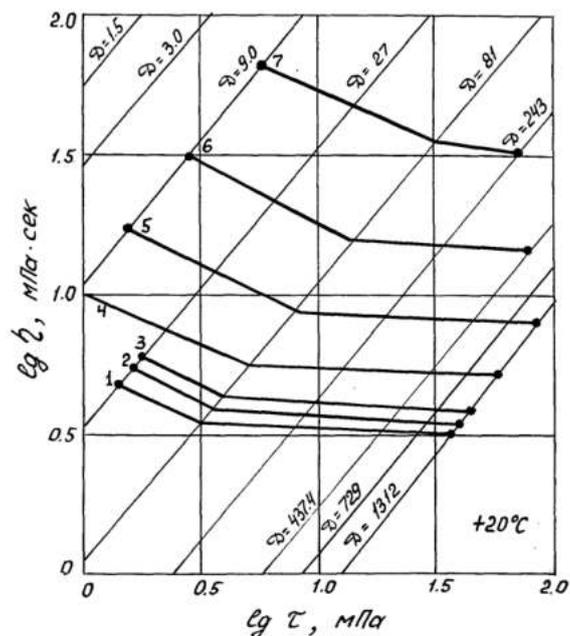


Рисунок 1.9 - Зависимость структурной вязкости и напряжения сдвига от скорости деформации каталитического газойля [1]

Из рисунка 1.8 видно, что добавление крекинг-остатка вызывает значительные изменения структурно-механических свойств каталитического газойля при отрицательных температурах. Температура застывания определяет переход НДС из свобододисперсного в связанодисперсное состояние с определенной прочностью пространственной структуры. Существование аномалии вязкости при $+20^{\circ}\text{C}$ у исследованных смесей подтверждает вывод о том, что задолго до температур застывания и кристаллизации в смесях образуются ССЕ, которые находятся в свободном состоянии. Рассмотрим происходящие в НДС структурные изменения при изменении скорости деформации и напряжения сдвига. При небольших скоростях деформации течение происходит с постоянной максимальной вязкостью, т.е. в режиме пластического течения (рисунок 1.9), что объясняется наличием тиксотропных свойств. Незначительно разрушенные связи между ССЕ в структурной сетке успевают полностью восстановиться [31]. Когда скорость деформации и напряжения сдвига достигают значений D_{α} и T_{α} НДС переходит в область с переменной вязкостью течения, которая определяется степенью разрушения структуры. Степень разрушения связей зависит от скорости деформации и прочности связей между структурными элементами НДС. Для каждого данного значения скорости деформации, независимо от продолжительности деформации, устанавливается постоянное значение вязкости системы, благодаря установлению динамического равновесия между процессами разрыва и тиксотропного восстановления связей между ССЕ. Как видно из рисунка 1.9, чем меньше концентрация

крекинг-остатка в системе, тем круче реологическая кривая. Это связано с тем, что по мере уменьшения содержания крекинг-остатка НДС начинает приобретать свойства кристаллизационной структуры, так как образующиеся надмолекулярные структуры парафина имеют недостаточно большие сольватные оболочки из асфальтенов, чтобы они могли образовать коагуляционную структуру. При достижении максимальных значений скорости деформации Da течение НДС происходит с постоянной вязкостью, т.е. с вязкостью полностью разрушенной структуры η_0 . Это происходит из-за того, что число неразрушенных связей между ССЕ настолько мало, а их прочность настолько велика, что дальнейшее увеличение скорости деформации не разрушает агрегаты ССЕ и течение ЦЦС происходит с минимальной постоянной вязкостью [73].

Межмолекулярное взаимодействие надмолекулярных структур происходит через сольватный слой, поэтому прочность коагуляционной структуры всегда меньше, чем у кристаллизационной. Таким образом, прочность и вязкость неразрушенной структуры НДС будет обратно изменяться с радиусом ядра ССЕ и антибатно с толщиной ее сольватной оболочки. Так же автором установлено, что каталитический газойль без крекинг-остатка при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ образует почти кристаллизационную структуру с большой структурно-механической прочностью. Образующиеся надмолекулярные структуры *n*-парафинов окружены незначительной сольватной оболочкой из смол легко контактируют между собой по ребрам. В области больших концентраций крекинг-остатка прочность увеличивается за счет увеличения размеров ядра ССЕ и их концентрации в структурном каркасе, а также за счет повышения вязкости мицелярной жидкости. Таким образом, можно сделать вывод, что исследованные компаунды относятся к структурирующимся НДС с тиксотропными свойствами и образуют коагуляционные структуры. Добавление крекинг-остатка в качестве депрессора к каталитическому газойлю экстремально изменяет его реологические свойства, снижая структурно-механическую прочность в несколько раз.

1.4.3 Исследование реологических свойств водных дисперсий винилированного алкидного олигомера

Устойчивость водных дисперсий полимеров и олигомеров определяется классической теорией устойчивости гидрофобных электролитов ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека) [73]. Суть ее состоит в том, что между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим действие, как сил притяжения, так и сил

отталкивания. Оно характеризуется энергией электростатического отталкивания U^R_E , которая определяется соотношением из формулы (1.4) [73]:

$$U^R_E = \frac{e r \varphi l}{2} \ln[1 + \exp(-\chi H_0 H_0)], \quad (1.4)$$

где U^R_E – энергия электростатического отталкивания, e – диэлектрическая проницаемость, r – радиус частиц, Ψ – электрический потенциал двойного электрического слоя, окружающего дисперсионные частицы, но вследствие трудности его измерения за него принимается дзета-потенциал ζ , l – толщина ионной атмосферы, H_0 – расстояние между частицами.

В соответствии с этим соотношением, чем больше показатель Ψ и больше протяженность ионной атмосферы, тем больше энергия электростатического отталкивания частиц и лучше устойчивость водной дисперсии [68]. Величина дисперсности водной системы влияет на пленкообразующую способность, чем меньше размер частиц дисперсии, тем выше его пленкообразующая способность. К сожалению, прямых методов измерения Ψ нет [65]. Но можно измерить другую, близкую к нему величину дзета-потенциал – ζ . Эта величина является менее определенной, но зато измеримой экспериментально, что очень важно при технологическом процессе. Теория ДЛФО позволяет утверждать, что все факторы, которые определяют высоту энергетического барьера, зависящую от электрического потенциала, и толщину двойного электрического слоя (ДЭС), играют основную роль в агрегативной устойчивости реальных коллоидных систем.

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица-дисперсионная среда) возникает ДЭС. Двойной электрический слой представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы приобретает слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими (ПОИ). К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами (ПИ). ДЭС состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой противоионов состоит из двух слоев (рисунок 3.11):

- Адсорбционный слой (слой Гельмгольца) – плотный слой, примыкающий непосредственно к межфазной поверхности. Данный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с ПОИ и специфической адсорбции.

- Диффузный слой (слой Гуи), в котором находятся ПИ. Эти противоионы притягиваются к частице за счет электростатических сил. Толщина диффузного слоя зависит от свойств системы и может достигать больших значений.

Другими словами, ζ -потенциал – это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу.

Теории двойного электрического слоя широко используются для интерпретации поверхностных явлений. ζ -потенциал не равен адсорбционному потенциалу или поверхностному потенциалу в двойном электрическом слое. На рисунке 1.10 представлена схема строения двойного электрического слоя коллоидной системы.

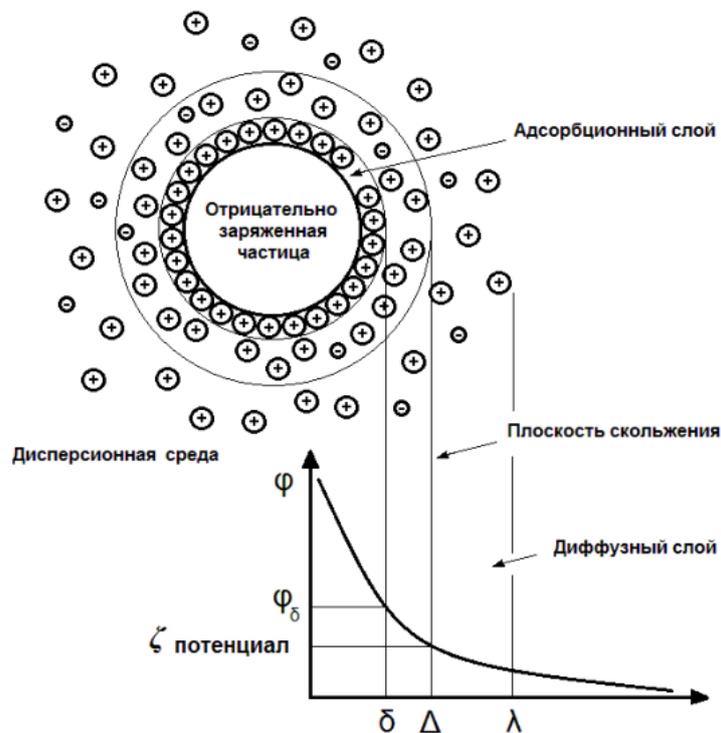


Рисунок 1.10 – Строение двойного электрического слоя коллоидной системы

Образование двойного электрического слоя приводит к появлению электрического потенциала, который убывает с расстоянием, и его значение в разных точках соответствует: поверхностному потенциалу ϕ ; потенциалу адсорбционного слоя ϕ_δ ; дзета-потенциалу ζ . Важность ζ -потенциала состоит в том, что его значение может быть связано с устойчивостью коллоидных дисперсий. ζ -потенциал определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы. Для молекул и частиц, которые достаточно малы, высокий ζ -потенциал будет означать стабильность, т.е. раствор или дисперсия будет устойчивы по отношению к агрегации. Когда ζ -потенциал низкий, притяжение превышает отталкивание, и устойчивость дисперсии будет нарушаться. Так, коллоиды с высоким ζ -потенциал являются электрически стабилизированными в то время, как коллоиды с низким ζ -потенциал склонны коагулировать или флокулировать. Значение

ζ -потенциала равное 30 мВ (оно может быть и положительное, и отрицательное) можно рассматривать как характерное значение, для условного разделения низко-заряженных поверхностей и высоко-заряженных поверхностей. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее коллоид [64].

Если ζ -потенциал коллоидной системы меньше ± 30 мВ, то у нее плохая устойчивость (возможна коагуляция или флокуляция).

Если ζ -потенциал коллоидной системы больше ± 30 мВ, то у нее хорошая устойчивость. В работе Дринберга А.С. [29] приведены данные ζ -потенциала водных дисперсий ВАО, измеренные с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS, результаты измерений представлены на рисунке 1.11.

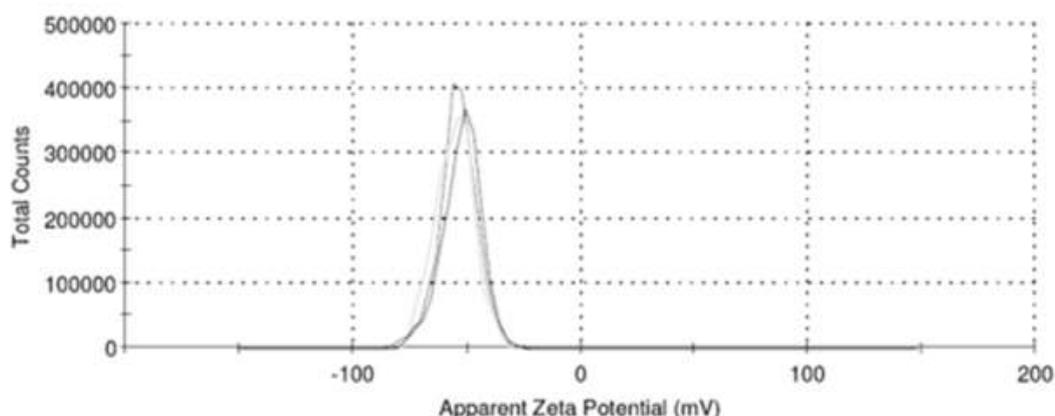


Рисунок 1.11 – ζ -потенциал водных дисперсий ВАО [29]

Из рисунка 1.11 видно, что ζ -потенциал имеет значение порядка 53 мВ, что почти в два раза больше, чем у дисперсий ПВА и стирол-акриловых дисперсий.

С целью выявления влияния добавки винил толуола (ВТ) на реологические свойства дисперсии алкидных олигомеров, было проведено исследование динамической вязкости водной дисперсии ВАО от температуры. Измерения проводили на приборе «Реотест-2» по ГОСТ 1929. С помощью компьютерной программы «Origin» был проведен анализ полученных данных [8].

На рисунке 1.12 представлена зависимость динамической вязкости основы ВАО от температуры при различном содержании ВТ. Было установлено, что с технологической точки зрения оптимальная температура, при которой лучше всего вести процесс эмульгирования составляет 65-70°C и эта температура соответствует температуре стеклования (T_g) ВАО.

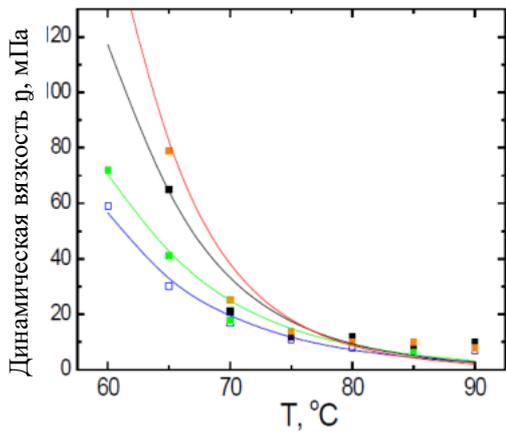


Рисунок 1.12 – Зависимость динамической вязкости дисперсии от температуры, где: синяя кривая ВТ (0%), красная кривая ВТ (24%), зеленая кривая ВТ (6%), черная кривая ВТ (12%)

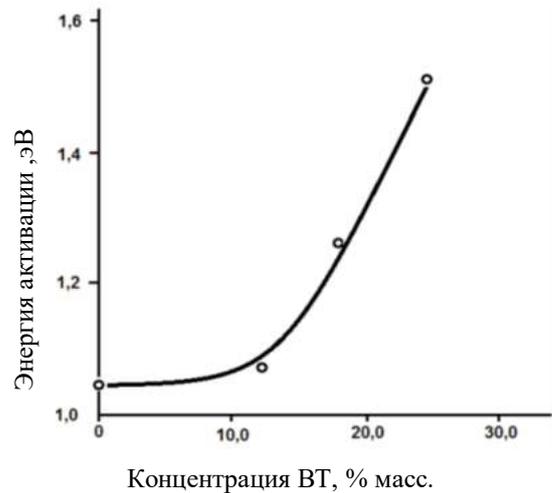


Рисунок 1.13 – Зависимость энергии активации дисперсии ВАО от содержания в ней винилтолуола

Из рисунка 1.12 видно, что с повышением содержания ВТ в алкидном олигомере повышается энергия активации. Нижняя кривая (синий цвет) соответствует дисперсии ВАО без добавления ВТ (0%), а верхняя соответствует дисперсии с максимальным содержанием ВТ (24%) (красный цвет). На рисунке 1.13 представлена зависимость энергии активации от содержания в дисперсии ВАО ВТ. Видно, что энергия активации возрастает с ростом содержания ВТ в алкидном олигомере, что свидетельствует о стабильности получаемой дисперсии.

Исследование температурной зависимости динамической вязкости алкидных смол позволило определить энергию активации единичных молекул ВАО с окружением ПАВ в водной дисперсии. В результате проведенных исследований Дринбергом А.С. [28, 29, 30], сделан вывод, что добавление винил толуола, приводит к увеличению энергии активации, т.е. дисперсия становится более устойчивой.

1.4.4 Влияние наполнителя на адсорбционные и объёмные слои различных композиций профилактических средств

Изучение влияния компонентного состава и концентрации ТНО на процесс формирования адсорбционного слоя ПС позволяет научно обосновать экспериментально полученные данные адгезионных характеристик ПС и доказать эффективность состава, в котором количество ПАВ достаточное для формирования прочных адгезионных слоев на металлических поверхностях. Характеристики объёмного слоя ПС является необходимыми для полноценного анализа адгезионных характеристик разработанных составов. Существует множество методов исследования адсорбционных слоев на поверхности

металла. В результате контакта жидкой среды с твёрдым телом на поверхности последнего образуется ориентированный слой жидкости, который рассматривается различными исследователями как «особая граничная фаза», «межфазный слой», или межфазный продукт, что связано с его особыми свойствами.

Дерягиным Б.В. впервые было показано, что ориентирующее действие твердой подложки на жидкость распространяется на большое расстояние, в результате чего граничный слой носит объёмный характер [25, 26, 27]. Этот факт особенно интересен с точки зрения анализа плесевязывающих свойств ПС и защитных свойств при профилактике прилипания, примерзания и смерзания горных масс.

С целью изучения защитного действия органических соединений (главным образом жирных кислот), растворенных в углеводородных жидкостях, Г.И. Фуксом используется метод плоскопараллельных дисков, позволяющий определить сопротивление утончению и сдвигу тонкого слоя жидкости, с одновременным измерением и регулированием контактного давления и толщины этого слоя [88,89]. Используя метод плоскопараллельных дисков, исследователи установили, что толщина граничного слоя, коэффициент о статические граничные трения при смазке зависит от длины и строения углеводородных радикалов присадок и природы растворителя. Этим же методом было доказано, что эффективная граничная вязкость пристенного слоя жидкости выше объёмной [89]. Приведенные выше исследования проводились либо с однокомпонентными чистыми жидкостями, либо с растворами чистых веществ в этих жидкостях.

Исследование таких многокомпонентных жидкостей, как нефть, проводились Мархасиным И.Л. [75], которые для проведения опытов в условиях пластовых давлений модернизировали установку Фукса Г.И. [115]. В результате исследований было выявлено, что в зависимости от природы твердой поверхности и компонентного состава нефти (содержания смолистых веществ, асфальтенов и прочих ПАВ) толщина граничного слоя может достигать 3,5 мкм. Этими же авторами разработана и теоретически обоснована методика послойного изучения граничного слоя нефти при контакте с металлическими и минеральными твердыми поверхностями, методом центрифугирования.

Граничные слои нефти по физико-механическим свойствам разделяются на три зоны. По мере приближения к твердой поверхности в граничном слое растет содержание асфальтенов и смолистых компонентов нефти, при этом наблюдается уменьшение молекулярной массы асфальтенов.

В работе Олькова П.Л. [81], приведены результаты исследования адсорбционных слоев легкого газойля каталитического крекинга с тяжелым газойлем каталитического крекинга с КО и гудроном. Адсорбционные слои этих продуктов на поверхности металла

были получены при температуре 0 °С и временем контакта 1 сутки. У поверхности металла наблюдается увеличение концентрации ароматических углеводородов, смол, асфальтенов, что подтверждают исследования углеводородного состава адсорбционных слоев, приведенные в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Углеводородный состав адсорбционного слоя сложных смесей на поверхности металла (температура опыта 0°С, время контакта 1 сутки) [81]

Углеводородный состав, масс. %	ЛГКК:ТГКК				ЛГЗК:ТГЗК			
	5% КО		5% Г		5% КО		5% Г	
	О.С.	А.С.	О.С.	А.С.	О.С.	А.С.	О.С.	А.С.
Парафинонафтяные	42,38	31,2	23,3	19,5	25,56	27,56	18,7	23,7
Ароматические	48,00	59,7	59,8	63,08	45,67	56,78	60,08	56,87
Легкие	8,78	16,8	9,4	7,0	10,0	13,56	8,74	6,67
Средние	18,23	19,9	39,4	42,88	22,13	17,45	43,6	37,8
Тяжелые	20,99	23,0	11,0	13,3	18,57	20,05	9,78	15,32
Смолы	9,13	7,0	14,8	13,6	7,65	12,49	12,93	14,19
Асфальтены	0,48	2,06	2,00	3,8	1,17	5,3	1,56	4,05
Карбены и карбоиды	0,01	0,04	0,09	0,02	0,03	0,08	0,07	0,03

Из таблицы 1.3 видно, что наиболее поверхностно-активными углеводородами в исследуемых системах являются асфальтены, которые обладают наибольшей адгезией, а, следовательно, и улучшают прочностные свойства защитного слоя. Адсорбция на поверхности металла из смеси газойлей замедленного коксования и каталитического крекинга с КО происходит в большей степени, чем с гудроном.

В таблице 1.4 представлены характеристики асфальтенов гудрона и крекинг-остатка по данным Олькова П.Л. [82].

Таблица 1.4 – Характеристика асфальтенов ТНО [82]

Характеристика асфальтенов	Гудрон	Крекинг-остаток
Молекулярная масса	1117	789
Концентрация ПМЦ на 1г /10 ¹⁸	3,04	4,89
Соотношение Н:С, Элементарный состав % масс.		
С	83,15	88,52
Н	10,14	5,13
S	3,14	2,52
N	1,14	1,09
O	2,43	2,74

Из таблицы 1.4 видно, количество ПМЦ на 1г/10¹⁸ у асфальтенов КО больше, чем у асфальтенов гудрона на 2 единицы, что достаточно для улучшения способности асфальтенов КО формировать более прочный адсорбционный слой. Данное предположение подтверждает углеводородный состав адсорбционного слоя смесей ПС с КО (таблица 1.2). Содержание асфальтенов в адсорбционном слое, по сравнению с объёмным слоем,

увеличивается в 4 раза для смесей на базе каталитического крекинга и в 5 раз для смесей на базе замедленного коксования. Содержание асфальтенов в адсорбционном слое, по сравнению с объёмным слоем, увеличивается в 4 раза для смесей на базе каталитического крекинга и в 5 раз для смесей на базе замедленного коксования. Содержание асфальтенов в адсорбционном слое для гудрона увеличивается в 2 раза, что можно объяснить различием структуры асфальтенов, вязкости и химического состава дисперсной среды, а, следовательно, различием межмолекулярных взаимодействий в этих системах.

В настоящее время сравнительно хорошо изучены элементарный состав и свойства компонентов нефтяных остатков [105]. Смолы и асфальтены, как первичные, содержащиеся в сырых нефтях, так и вторичные после переработки нефти, относят к неуглеводородным компонентам нефти. В их составе, наряду с углеродом, кислородом, азотом, содержится сера, а также в микроколичествах металлы (V, Ni, Fe, Ca, Mo, Cu, Ti и др.) [105]. Металлы входят в состав гетероатомных соединений, которые формируют парамагнитные центры (ПМЦ), отвечающие за способность асфальтенов формировать межмолекулярные связи не только внутри системы, но и с другими дисперсными материалами. Исследования асфальтенов и смол остатков первичного и вторичного происхождения методом инфракрасной спектроскопии и электронно парамагнитного резонанса так же подтверждает, что асфальтены крекинг-остатка характеризуются более высокой степенью конденсации колец и в них почти отсутствуют углеводороды, содержащие длинные боковые алкильные цепочки [1,2].

В работах З.И. Сюняева [108, 109] отмечается, что структура смол и асфальтенов, выделенных из КО, даже при близких степенях термоконденсации и содержания С и Н, существенно различается расположением конденсированных циклов в пространстве. Пространственная молекулярная структура обуславливает малую подвижность компонентов крекинг-остатков. Компоненты крекинг-остатков содержат молекулы, сконденсированные главным образом в двумерной плоскости, что позволяет им иметь повышенную подвижность даже при глубоких степенях термоконденсации. Можно предположить, что свойства асфальтенов и смол, входящих в состав крекинг-остатка, улучшают его способность к формированию прочного слоя на металлических поверхностях в сравнении с гудроном.

В работе Олькова П.Л. [106,108], были изучены характеристики межмолекулярного взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды в смеси ЛГКК: ТГКК с КО, было измерено поверхностное натяжение по методу П.А. Ребиндера, адсорбционный слой получали при температуре 20 °С [104]. Результаты представлены на рисунке 1.14.

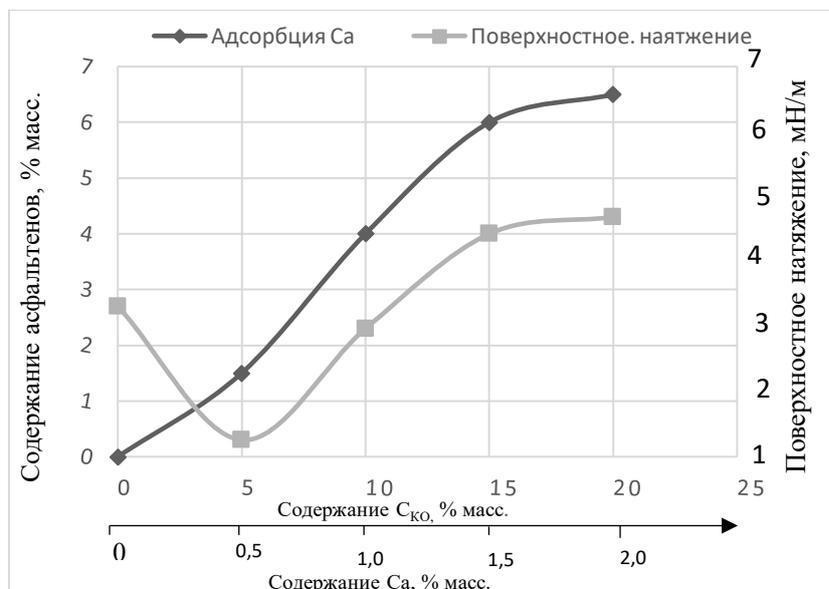


Рисунок 1.14 -Агрегативная и адсорбционная устойчивость асфальтенов [104]

Исследования показали, что процент адсорбции асфальтенов из растворов зависит от фазовых переходов в системе (рисунок 1.8). Изотермы адсорбции можно разделить на 3 участка. На первом участке кривых (до концентрации асфальтенов 0,3-0,4 масс. %) асфальтены находятся в растворенном состоянии и образуют истинный молекулярный раствор. С увеличением концентрации асфальтенов, поверхностное натяжение понижается до концентрации, равной ПКА, а работа адгезии соответственно растет. Между адсорбцией и концентрацией асфальтенов, существует прямолинейная зависимость. При таких концентрациях асфальтенов, системы термодинамически устойчивы, на поверхности металла адсорбируются отдельные молекулы асфальтенов. Адсорбция в данном случае зависит от скорости диффузии асфальтенов к поверхности контакта, что изображено на рисунке 1.8 На втором участке (концентрация 0,5 /1,5 масс. %) минимуму поверхностного натяжения соответствует резкое увеличение адсорбции. Факт совпадения скачка адсорбции и критической концентрации мицеллообразования, свидетельствующий об участии надмолекулярных структур асфальтенов в формировании адсорбционных слоев, отмечается в ряде работ [99-103].

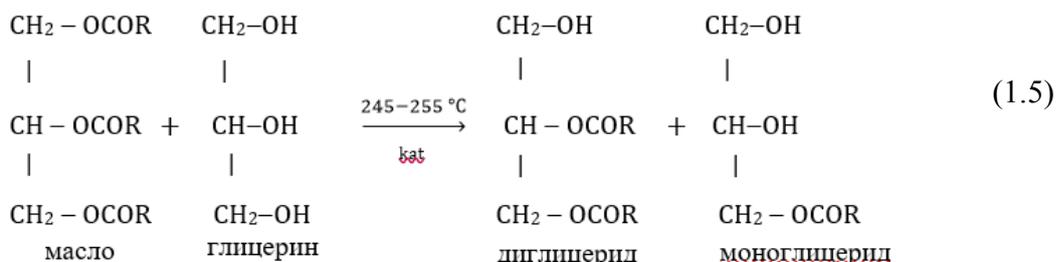
Пылеподаватели на основе водных дисперсий винилированных алкидов так же способны формировать граничные слои на поверхности пылевых частиц, однако механизм пленкообразования отличается от механизма формирования граничных слоев НДС.

Алкиды представляют собой сравнительно высоковязкие продукты поликонденсации многоосновных кислот, многоатомных спиртов и жирных кислот растительных и других масел. Одним из важных факторов, определяющих качество алкидной эмульсии, является природа ПАВ. Влияние этого фактора детально рассмотрено в работах [106, 107], где изучалась возможность получения технологически

высококачественных водных эмульсий алкидных олигомеров эмульгированием промышленных марок алкидов с кислотным числом (КЧ) 15–20 мгКОН/г. Этому кислотному числу должно соответствовать значительное содержание (до 2–3%) карбоксильных групп, от которых в щелочной среде можно ожидать проявления поверхностно-активных свойств и повышенной устойчивости системы; при котором происходит полное эмульгирование масляной фазы.

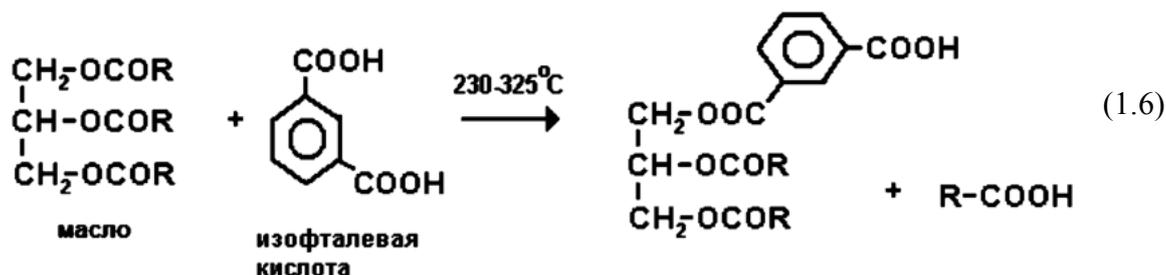
Теоретически любые одно- или многоосновные кислоты и многоатомные спирты могут быть использованы для синтеза алкидов [107]. На основе модифицированных олигоэфиров получают эластичные покрытия с высокой механической прочностью, способные отверждаться на воздухе. Наиболее распространенными являются жирнокислотный и моноглицеридный методы синтеза. В простейшем виде жирнокислотный метод заключается в одновременной конденсации при температуре 200–240 °С многоатомного спирта с двухосновной жирной кислоты. При совместном нагревании масла, многоатомного спирта и двухосновной кислоты получается гетерогенная смесь. Это происходит в результате преимущественной конденсации многоатомного спирта и двухосновной кислоты. Проблема совместимости решается, если перед конденсацией провести расщепление глицеридов – алкоголиз или ацидолиз.

Алкоголиз обычно проводят при 240 °С в щелочной среде при взаимодействии многоатомного спирта и триглицерида жирной кислоты (масла). В общем виде реакция может быть представлена уравнением реакции (1.5):



Для алкоголиза масла используют различные многоатомные спирты. После образования моноглицерида в реакционную смесь добавляют двухосновную кислоту. Для осуществления моноглицеридного процесса важна растворимость компонентов в обычных растворителях. Поэтому в случае необходимости перевод в растворимое состояние

двухосновной кислоты проводят ацидолиз масел, который протекает по механизму, представленному уравнением реакции (1.6):

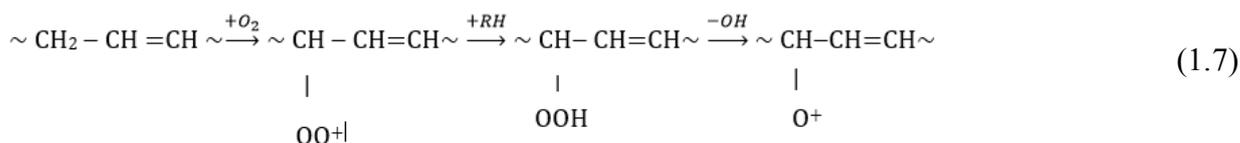


В последнее время, в качестве одноосновных кислот-модификаторов, в рецептурах алкидов используют свободные жирные кислоты, возможности в выборе рецептур, не требуют введения катализаторов (карбонаты натрия), поскольку катализатором является сама органическая дикислота.

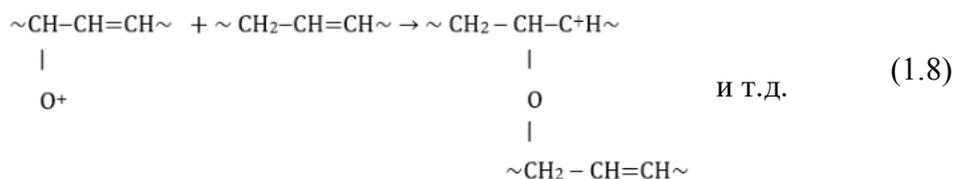
Для характеристики алкидных смол важным критерием является понятие жирности. Под ним понимают массовую долю одноосновных кислот модификаторов в составе олигоэфира. В зависимости от содержания кислот-модификаторов различают: жирные, средние и тощие алкиды, с содержанием кислот-модификаторов соответственно более 45, от 35 до 45 и менее 35 масс. % [114].

Одним из важных свойств алкидов, как пленкообразователей, является способность формировать пространственно-сшитые структуры при окислении на воздухе, что связано с процессом окислительной полимеризации на подложке и проходит в несколько стадий отображенных уравнениями реакций (1.7 – 1.8):

1) инициирование кислородом воздуха уравнение (1.7):



2) рост цепи за счет монорадика уравнение (1.8):



Возможно также развитие реакции роста цепи за счет биорадикалов, образующихся, из перекисных форм сгустков масла, с образованием связи -O-O-. Завершается окислительная полимеризация на подложке обрывом цепной реакции за счет диапропорционирования или передачи цепи. В результате обрыва цепей образуются стабильные продукты пространственного строения.

При отверждении алкидных пленкообразователей в условиях естественной сушки образуются, преимущественно, связи: С-О-С или С-О-О-С, а при повышенной температуре (80-150) °С связи: С-С. Также было обнаружено, что вследствие перехода оксиполимеризации из кинетического подложки к поверхности контакта пленки с воздухом. Поэтому у подложки оказываются слои менее окисленные, по сравнению с верхними слоями пленки. При этом процесс развивается через стадию формирования растворимых промежуточных полимеров в следующем направлении: олигомер (у подложки) → растворимый промежуточный полимер → пространственный полимер (на границе контакта с воздухом).

На глубоких стадиях превращения пространственный полимер образуется непосредственно из олигомера. Благодаря этому химическая структура образовавшегося покрытия неоднородна по толщине и в массе пленки и тип поперечных связей меняется от -О-О- и -О- к связям С-С. Таким образом, реакция окислительной полимеризации на подложке развивается подобно термо- и окислительной полимеризации, но с большей скоростью и большей глубиной. Скорость этого процесса в значительной мере определяется толщиной пленки, нанесенной на подложку, т.к. от этого зависит относительный объем пленкообразователя, контактирующего с воздухом [120].

Процесс окислительной полимеризации значительно ускоряется в присутствии соединений металлов переменной валентности – сиккативов. В качестве сиккативов используют соли свинца, марганца, железа, кобальта и других металлов с органическими кислотами.

Пленкообразование из водных дисперсий полимеров представляет собой процесс физического отверждения. В процессе пленкообразования вода испаряется из влажной пленки, частицы полимера постепенно сближаются и соединяются между собой. В процессе дальнейшего испарения воды возникает капиллярное давление в пустотах между полимерными глобулами, а также между полимерными глобулами и другими твердыми веществами (наполнителями, пигментами). Таким образом, происходит сливание частиц полимера, и образуется покровная пленка [99]. В случае пленкообразования из водных дисперсий ВАО к этому процессу прибавляется еще и окислительная полимеризация алкидного олигомера. На рисунке 1.15 представлена схема образования пленок из двух видов дисперсий: АД- из дисперсии винилированного алкида.

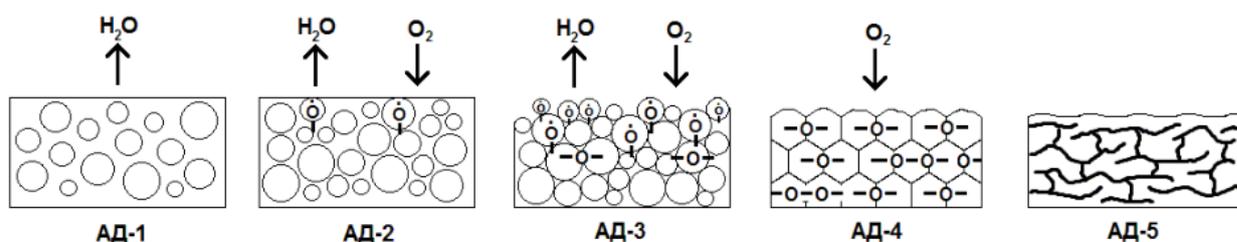


Рисунок 1.15 - Схема пленкообразования из двух видов дисперсий [99]

Процессы пленкообразования из дисперсии винилированного алкида, происходящие на рисунке 1.15 можно описать следующим образом:

АД-1 - при нанесении на подложку испаряется вода, частицы в дисперсии подвижны;

АД-2 - начало высыхания дисперсии, под действием кислорода образование радикалов - O·;

АД-3 - с поверхности испарилась вода, начинается рост цепи за счет монорадикалов -O·;

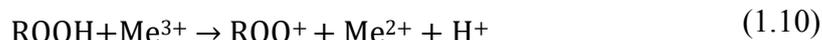
АД-4 - полное высыхание, деформация частиц ВАО под действием капиллярных сил;

АД-5- сплавление ВАО частиц, образование твердой пленки и трехмерной структуры [114].

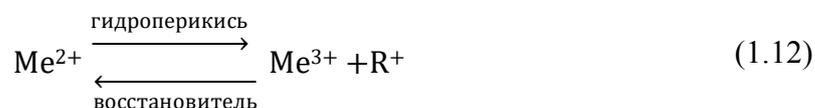
При пленкообразовании в алкидах образуются гидроперекисные соединения, которые под действием сиккативирующего металла легко распадаются на свободный радикал и ион, как видно из уравнения (1.9):



Свободные радикалы RO начинают цепь дальнейших превращений, представленных уравнениями (1.10 -1.11), т.е. оксиполимеризацию:



Ион сиккативирующего металла участвует в реакции окисления и в реакции восстановления. Этот процесс можно представить в виде схемы, представленной уравнением (1.12):



Таким образом, основной частью сиккатива, вызывающей инициирование роста цепи, является катион, а анион лишь обеспечивает растворение сиккатива в алкиде, то есть гомогенизацию [123]. Существуют некоторые эмпирические зависимости, определяющие активность сиккативов. В частности, установлено, что она зависит от природы и атомной массы металла, и чем выше атомная масса металла, тем больше оптимальная концентрация соответствующего сиккатива [123]. Также было установлено, что при использовании кобальтовых алкативов, высыхание пленки начинается с поверхности. В случае

использования свинцового сиккатива процесс отверждения развивается равномерно, то есть высыхание происходит по всей толщине пленки.

Особо следует отметить повышенную активность смеси сиккативных металлов. Смесь действует значительно активнее, чем каждый компонент в отдельности [98].

1.4.5 Влияние дисперсионной среды нефтяной дисперсной системы на процесс формирования граничного слоя

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на процесс адсорбции, является межмолекулярное взаимодействие поверхностно-активных веществ между собой, а также с молекулами среды. Между молекулами ПАВ, находящимися в углеводородной среде, существуют межмолекулярные силы притяжения, действующие на более значительных расстояниях (порядка сотен и тысяч ангстрем), и отталкивания, преобладающие на малых расстояниях (1 \AA) [85].

Атомы и молекулы различных веществ могут взаимодействовать между собой под влиянием ван-дер-ваальсовых сил и посредством водородной связи. Следовательно, межмолекулярное взаимодействие внутри системы определяется природой растворителя. От состава растворителя (дисперсионной среды) зависит растворение дисперсной фазы, размеры ее молекул, склонность к ассоциативным явлениям, размеры надмолекулярных структур и, следовательно, динамическое и кинетическое равновесие системы. Так, изменением состава дисперсионной среды регулируют устойчивость коллоидных систем, их структурно-механическую прочность, что широко используются во многих процессах нефтепереработки [86].

Известно, что вещества лучше растворяются в подобных им растворителях со сходным строением молекул: полярные в полярных и соответственно, неполярные или слабо полярные в неполярных. Если ПАВ вступает с растворителем во взаимодействие с образованием ассоциатов, то растворимость такого ПАВ в этом растворителе повышается. Следовательно, чем выше полярность среды, тем лучше растворяется ПАВ, тем хуже оно адсорбируется на поверхности металла.

Исследования адсорбции растворов высокомолекулярного вещества, сложным образом отражается на конечных результатах, которые являются итогом двух конкурирующих процессов [62]. Однако иногда с ухудшением растворителя адсорбция в разбавленных растворах ВМС может ухудшаться. Это явление авторы объясняют сильным взаимодействием растворителя с поверхностью адсорбента, что препятствует адсорбции ВМС [60]. Эти факторы необходимо учитывать при рассмотрении характера взаимодействия углеводородных смесей с поверхностью металла. Исследования влияния дисперсионной среды на состав адсорбционного слоя проводилось с продуктами,

различающимися углеводородным составом, а, следовательно, и растворимостью по отношению к дисперсной фазе (асфальтенам). О степени растворения асфальтенов в дисперсионной среде можно судить по характеру изотерм поверхностного натяжения от концентрации асфальтенов приведенному на рисунке 1.16 [24].

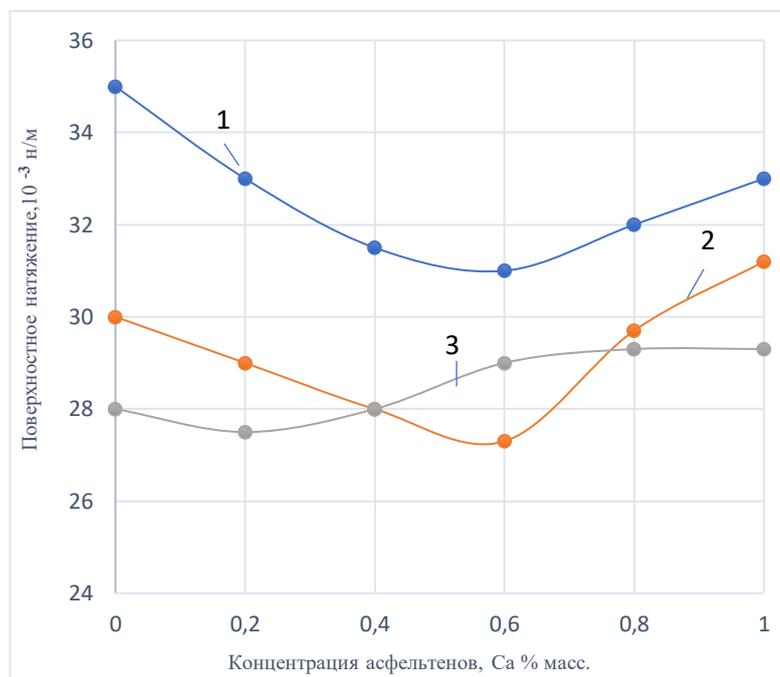


Рисунок 1.16 – Влияние концентрации асфальтенов на поверхностное натяжение нефтяных фракций: 1- смесь ЛГЗК: ТГЗК, 2- ЛГКК: ТГКК, 3- жидкие парафины

Как видно из рисунка 1.16 наибольшей растворяющей способностью по отношению к асфальтенам обладает газойль замедленного коксования. Критическая концентрация ассоциат образования такой смеси равна 0,6 масс.%, поверхностное натяжение газойля замедленного коксования при добавлении асфальтенов понижается с 34 до $31 \cdot 10^{-3}$ н/м². Наименьшей растворяющей способностью обладает парафин: ПКА равна 0,2 масс., поверхностное натяжение снижается с 28 до $27,3 \cdot 10^{-3}$ н/м².

Как следует из данных Олькова П.Л. [81], из смеси газойля замедленного коксования асфальтены адсорбируются в 20 раз медленнее, чем из жидких парафинов. Величина адсорбции асфальтенов из газойля каталитического крекинга занимает промежуточное значение. Содержание асфальтенов в адсорбционном слое ЛГЗК: ТГЗК составляет 32 масс. %, что в 12 раз выше, чем в адсорбционном слое ЛГКК: ТГКК. Следовательно, дисперсионные среды в зависимости от возрастания растворяющей способности по отношению к асфальтенам можно расположить в следующем порядке: газойль замедленного коксования, газойль каталитического крекинга, жидкие парафины. Особенно наглядно это проявляется на примере адсорбции смол из смесей жидких парафинов и

газойлях замедленного коксования. В первом случае содержание смол в адсорбционном слое по сравнению с объёмными уменьшается на 2 %, во втором увеличивается в 6 раз. Таким образом, приведенные данные из работы Олькова П.Л. [81], показывают, что с понижением растворяющей способности углеводородной части смеси усиливается адсорбция смол.

По мнению Сюняева З.И. [108-111], изменение РС среды приводит к экстремальному изменению толщины сольватной оболочки и размера ядра ССЕ, в случае ассоциата. Параметры сольватного слоя, а, следовательно, устойчивости и структурно-механической прочности НДС, являются функцией от состояния дисперсионной среды, т.е. от изменения растворяющей способности (РС) среда, температуры, давления и т.д. Если ядро ССЕ представлено кристаллитом, то дисперсионная среда изменяет только сольватную оболочку ССЕ.

Движущей силой изменения размеров ССЕ является разность между энергией межмолекулярного взаимодействия (ЭМВ) дисперсионной среды и дисперсной фазы, отображенной формулой 1.12:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{д.с.} - \mathcal{E}_{д.ф.} \quad (1.13)$$

При $\mathcal{E}_{д.с.} > \mathcal{E}_{д.ф.}$ происходит дезагрегирование надмолекулярной структуры, при $\mathcal{E}_{д.с.} < \mathcal{E}_{д.ф.}$ растет радиус надмолекулярной структуры и уменьшается толщина сольватного слоя. В момент достижения $\Delta\mathcal{E}=0$ в НДС происходит стабилизация размеров ССЕ [105]. При изменении РС дисперсионной среда (нерастворитель, плохой растворитель, хороший растворитель) в обратимой НДС идут два противоположных процесса.

С одной стороны, по мере увеличения РС среда происходит повышение степени дисперсности надмолекулярных структур, что приводит к увеличению поверхностной энергии и толщины сольватного слоя ССЕ, С другой - тоже увеличение РС среды также уменьшает толщину сольватного слоя ССЕ [101-105]. Разность скоростей этих двух процессов и будет определять равновесную толщину сольватного слоя ССЕ для данного растворителя.

Зависимость радиуса надмолекулярной структуры, толщины сольватного слоя ССЕ, устойчивости и структурно-механической прочности НДС от РС растворителя приведена на рисунке 1.17.

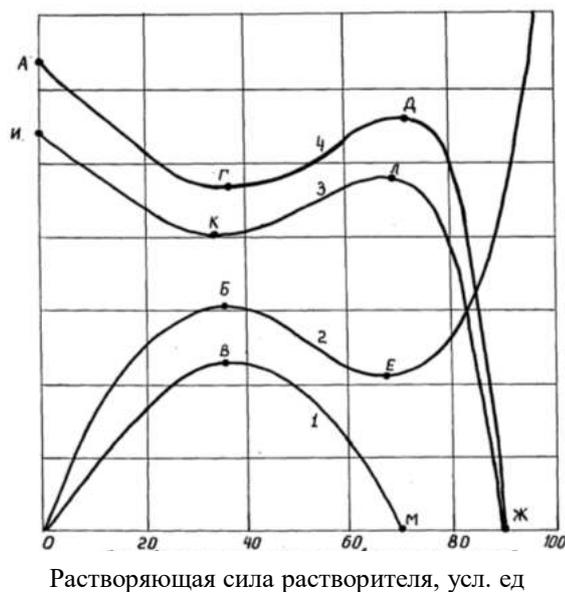


Рисунок 1.17 – Зависимость свойств НДС от растворяющей силы дисперсионной среды, где: 1- толщина сольватного слоя надмолекулярной структуры; 2 – фактор устойчивости НДС; 3- структурно-механическая прочность; 4-радиус структуры [101]

В среде нерастворителя НДС является коллоидным раствором. Вследствие отсутствия сольватной оболочки у ССЕ, устойчивость НДС стремится к нулю, а структурно-механическая прочность максимальна. При повышении РС среды происходит увеличение толщины сольватного слоя ССЕ до максимального значения (точка В) с одновременным уменьшением радиуса ядра ССЕ. В результате этого НДС имеет максимальную устойчивость против расслоения, т.е. НДС находится в наиболее стабилизированном состоянии. Кроме того, увеличение толщины сольватного слоя вызывает снижение до минимума структурно-механической прочности стабилизированной НДС. При дальнейшем увеличении РС среды при переходе от плохого растворителя к хорошему растворителю. Дисперсионная среда начинает интенсивно взаимодействовать с сольватным слоем ССЕ. В результате часть РС сольватного слоя идет на компенсирование возрастающей РС среды и на возрастание радиуса ядра ССЕ при одновременном уменьшении толщины сольватного слоя (участок ВМ). Следствием этого процесса является уменьшение устойчивости НДС и повторное увеличение структурно-механической прочности системы. При переходе к хорошему растворителю, после растворения сольватного слоя, дисперсионная среда начинает взаимодействовать с ядром ССЕ и НДС переходит в состояние молекулярного раствора – термодинамически устойчивое и с бесконечной устойчивостью против расслоения (точка Ж). Как видно из рисунка 1.17 изменения радиуса ядра ССЕ и толщины ее сольватной оболочки носят антибатный

характер при изменении РС дисперсионной среда. В случае, когда ядро ССЕ представляет собой надмолекулярную структуру, не способную растворяться в нефтяной системе (например, кристаллит), изменение радиуса ядра и толщины сольватного слоя ССЕ не будут носить антибатный характер. При повышении РС дисперсионной среда будет возрастать толщина сольватного слоя ССЕ при одновременном повышении устойчивости и уменьшении структурно- механической прочности НДС. При взаимодействии ССЕ с дисперсионной средой, в результате воздействия внешних факторов изменяется не только размеры ССЕ, но и концентрация ССЕ в НДС. Характер изменения концентрации обратимых ССЕ совпадает с экстремальным изменением размеров и свойств надмолекулярных структур при изменении РС дисперсионной среда НДС. Таким образом, зная факторы, влияющие на соотношение радиуса ядра и толщины сольватного слоя ССЕ можно управлять процессами их формирования и степени наполнения ими НДС, что позволит интенсифицировать многие технологические процессы в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности. На основе нового подхода к модели строения НДС Сюняевым З.И. предложено их классифицировать на структурированные (наполненные, ассоциированные) и на неструктурированные (незаполненные, молекулярные) [110]. Неструктурированные нефтяные системы представляют собой молекулярные растворы ВМС, которые при данных условиях не склонны к ассоциированию и системы термодинамически и агрегативно устойчивы. Представителями таких НДС являются нефтяные газы, бензины, реактивные и дизельные топлива. Структурно механическая прочность у таких систем отсутствует, а вязкость является инвариантной характеристикой.

Структурированные нефтяные системы характеризуются различной степенью наполнения сложными структурными единицами и могут быть разделены на мало-концентрированные, концентрированные и сильно концентрированные. У наполненных НДС поверхностная энергия надмолекулярной структуры соизмерима с объемной энергией, а в экстремальном состоянии они равны. Из неструктурированных нефтяных систем путем удаления из системы углеводородов, растворяющих надмолекулярные структуры, введения в систему специальных наполнителей в необходимом количестве и качестве, понижения или повышения температуры системы, можно получить структурированные НДС. Кроме того, структурированные НДС в зависимости от природа надмолекулярной структуры различают на жидко- и твердонаполненные, в жидко-наполненных НДС наполнителями служат ассоциаты (асфальтены, парафины, смолы, полициклическая ароматика), которые могут дезагрегироваться при изменении внешних условий.

Наполнителем в твердо-наполненных системах является химический комплекс (кристаллит), который не разрушается при изменении РС среда или температуры. С учетом изменения отношения объемной и поверхностной энергии в надмолекулярной структуре (НС), вызываемого действием внешних факторов, НДС можно классифицировать на объемно- и поверхностно активные (I), объемно- и поверхностно-неактивные (II), объемно-активные и поверхностно-неактивные (III), объемно-неактивные и поверхностно-активные (IV). Как было показано на рисунке 1.2 при повышении РС среда меняется устойчивость и структурно-механическая прочность НДС вследствие изменения поверхностной и объемной активности ССЕ. ССЕ находящиеся в среде нерастворителя (точки О, И), имеют максимальную прочность и минимальную устойчивость и обладают значительной объемной активностью при минимуме поверхностной, т.е. это системы III класса. ССЕ в среде плохого растворителя (точки Б, В, К, Г) имеют значительную поверхностную и объемную активность, т.е. НДС относится к I классу и при любом изменении РС среда будет происходить изменение ее свойств. При переходе от плохого растворителя к хорошему образуется поверхностно- и объемно-неактивные ЦЦС (II класс). Такая система, как и система I класса, резко реагирует на изменение РС среда и при ее увеличении повышается устойчивость НДС. НДС IV класса характеризуется минимальной объемной активностью, которой можно пренебречь по сравнению с поверхностной и при увеличении РС среда система переходит в молекулярный раствор, в зависимости от степени структурирования дисперсной фазы НДС разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные системы, а также переходные структурированные жидкости, дисперсная фаза которых представляет собой агрегаты нескольких ССЕ, возникших вследствие неполной коагуляции. Вследствие образования структурного каркаса из ССЕ, при большой их концентрации НДС она обладает некоторыми свойствами твердого тела, т.е. сохраняет форму, обладает прочностью, упругостью. При превышении предельного напряжения сдвига структурированные НДС могут течь, но это течение не подчиняется законам течения нормальных, ньютоновских жидкостей, поэтому их называют аномальными жидкостями.

Водные эмульсии алкидных олигомеров, как пленкообразователи имеют ряд особенностей, связанных с их фазовым составом. В частности, существенное влияние на свойства покрытий, сформированных из алкидных эмульсий, оказывает молекулярная масса эмульгатора. Другими факторами, определяющими эмульгируемость и стабильность алкидных эмульсий, является природа алкида рассмотренная выше. Низкая молекулярная масса алкида облегчает эмульгируемость смолы; алкид с высокой молекулярной массой и повышенной жирностью (более 60%) эмульгируется плохо. По-видимому, это связано с повышенным содержанием карбоксильных групп и высокой вязкостью дисперсионной

фазы. Это обуславливает необходимость изучения влияния растворителей и соразтворителей на алкидные эмульсии ВАО, которые с одной стороны понижают вязкость дисперсной среды, что облегчает эмульгируемость, а с другой стороны участвуют в образовании адсорбционно-гидратных слоев [16]. В качестве соразтворителей используют различные целлозольвы или смеси растворителей, и количество их не превышает 10% [15].

Установлено, что твердость пленки, полученной из алкидной эмульсии приблизительно вдвое ниже, чем у пленки, полученной из раствора алкидов в органических растворителях. Как показали исследования в работе [17] при добавлении пластификатора к алкидной смоле в количестве, соответствующем количеству эмульгатора в алкидной эмульсии, конечная твердость не меняется, по сравнению с эмульсионной системой. Эмульгатор в алкидной эмульсии действует как пластификатор, и такие эмульсии дают более эластичные пленки. Это ограничивает область применения водоземulsionных алкидных материалов [18]. Наличие ПАВ приводит к повышению проницаемости покрытий [19]. С другой стороны, есть многочисленные свидетельства, что алкидные эмульсии обеспечивают такую же защиту от влажности, как алкиды на растворителях [14].

В работах [13] показано, что пленкообразователи из алкидных эмульсий уступают органоосновным аналогам по твердости и водостойкости, но имеют лучшие показатели по проникновению в минеральные поверхности и эластичности.

Большим преимуществом водоземulsionных ЛКМ является способность их образовывать пленку при температуре ниже 0°C в то время, как минимальная температура пленкообразования полимерных дисперсий выше 0°C [18].

Одной из особенностей свойств водоземulsionных алкидных систем, определяющих возможность их практического использования, является их пониженная гидролитическая устойчивость [16]. Гидролизу подвержены, прежде всего, эфирные связи алкидного олигомера, контактирующие с водной фазой. В результате гидролитической деструкции макромолекул, расположенных на поверхности частиц эмульсии, происходит переход в водную фазу продуктов гидролиза части макромолекул, содержащих ионизирующие или гидратирующиеся группы, обеспечивающих устойчивость системы. Следствием этих процессов является агрегация частиц в процессе хранения и его полная астабилизация [11].

Более экологически чистые ЛКМ получают на основе водоразбавляемых алкидных олигомеров [11]. В отличие от обыкновенных алкидов, водоразбавляемые имеют повышенное содержание гидрофильных (гидроксильных и карбоксильных) групп, кислотное число 50-80 мгКОН/г и гидроксильное число 150-200 мгКОН/г, что обеспечивает растворимость этих смол в воде после перевода в солевую форму нейтрализацией

аммиаком или органическими азотистыми основаниями, а также возможность отверждения на подложке в результате реакций карбоксильных и гидроксильных групп [44].

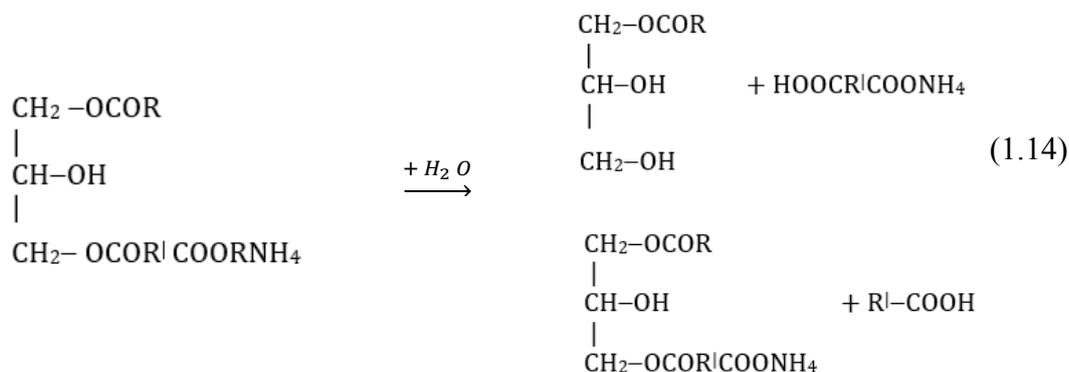
Растворимость алкидных смол в воде зависит от характера мономеров, степени полиэтерификации, величины кислотного числа, содержания гидроксильных групп [44], а также от природы азотистого основания [15]. При синтезе водоразбавляемых алкидных олигомеров может использоваться то же исходное сырье, что и при синтезе органорастворимых алкидов, а также тримелитовый ангидрид и двухатомные спирты. Химические основы процесса синтеза водоразбавляемых алкидов сходны с органорастворимыми алкидами. Однако специфические показатели готового продукта обуславливают особые требования, предъявляемые к подбору рецептур водоразбавляемых алкидов [14]. Сокращение продолжительности синтеза (молекулярная масса таких олигомеров не превышает 1000), увеличивается доля многоатомного спирта и снижается содержание жирных кислот [15]. Как и органорастворимые алкиды, водоразбавляемые могут быть модифицированы синтетическими жирными кислотами (СЖК), жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) и др., что позволяет уменьшить расход растительного масла и расширить области применения алкидных олигомеров [16]. Для увеличения кислотного числа, обеспечивающего растворимость алкидов в воде или водно-спиртовых растворах, наряду с фталевым ангидридом применяют три- и тетракарбоновые кислоты.

Покрытия на основе таких олигомеров, отверждаются при пониженных температурах и обладают требуемым комплексом технологических свойств [19]. Использование тримелитового ангидрида позволяет получать олигомеры с требуемыми свойствами, пленки на основе таких олигомеров способны отверждаться на холоде [19]. На основе тримелитового ангидрида были получены без масляные пленкообразователи воздушного отверждения, модифицированные аллиловым спиртом [13]. Наиболее простыми по составу и способу получения, среди водорастворимых пленкообразователей сложноэфирного типа, содержащих в качестве модификатора высшие ненасыщенные карбоновые кислоты, являются малеинизированные масла и их синтетические аналоги. Они позволяют варьировать в широких пределах свойства пленкообразователей [15]. Синтез водоразбавляемых алкидов, как правило, ведут в расплаве, поскольку присутствие в реакционной массе даже небольшого количества растворителей, не смешивающихся с водой, ухудшает характеристики водоразбавляемых систем на их основе [16]. Производство водоразбавляемых олигомеров может осуществляться по схеме аналогичной для синтеза органорастворимых алкидов [17].

Однако, при всех вариантах синтеза не получают жирные алкиды, что снижает пластичность пленки и стойкость олигомера к гидролитическому распаду в водных

растворах. Наиболее существенным недостатком водорастворимых алкидных смол является гидролиз сложноэфирных связей в молекулах смолы, который приводит к их разрушению с выделением низкомолекулярных фрагментов, обладающих различной растворимостью в воде [18].

Гидролиз простейшей алкидной смолы может проходить по схеме, представленной уравнением реакции (1.14):



Более сложные макромолекулы могут разрушаться по сложноэфирным связям в любом месте макроцепи. Части разрушившихся макромолекул, обогащенные кислотами – моноглицериды образуют верхний (водный) слой, а части разрушившихся макромолекул, обогащенные жирнокислотными радикалами – глицериды и масла остаются в жидком (смоляном) слое. Увеличение pH среды приводит к значительному повышению степени гидролиза, поэтому целесообразно pH среды поддерживать на относительно низком уровне (не выше 7,5). Природа органического растворителя, добавляемого для улучшения растворимости, также оказывает определенное влияние на стабильность пленкообразователя в растворе [18]. Было показано, что лучшими растворителями являются смеси спиртов с эфирами дигликолей [14]. Присутствие сиккативов также способствует ускоренному гидролизу алкидных эмульсий [14-16]. Низкая молекулярная масса водоразбавляемых алкидов обуславливает необходимость применения жестких режимов отверждения покрытий на их основе. Это требует значительных материальных затрат и связано с применением высоких температур отверждения или введения отверждающих добавок (аминоальдегидных и других олигомеров), что существенно ограничивает область их применения [18].

1.4.6 Изучение низкотемпературных свойств и процесса потери подвижности НДС

По мнению Сюняева З.И, основными структурирующимися компонентами нефти, которые могут образовывать дисперсную фазу, являются высокомолекулярные парафины, асфальтены, карбены, карбоиды, смолы, а также полициклические ароматические углеводорода [107-112]. При низких и средних температурах, за счет сил Ван-дер-Вальса,

образуются физические ВМС, в которых ядро представляет собой физический ассоциат. В работах [5, 32, 33] установлено, что при компаундировании нефтяных остатков (гудрон и крекинг - остаток) термоустойчивость НДС изменяется экстремально, что позволяет регулировать коллоидные свойства НДС с целью снижения температуры застывания смесей. Наличие в нефти и нефтепродуктах н-парафинов при понижении температуры приводят к образованию структурной сетки в результате перехода НДС из свободнодисперсного в связанно-дисперсное состояние и потери текучести. Радикальным методом повышения текучести нефтепродукта при низких температурах является удаление н-парафинов [74]. Чем больше удалены н-парафины из НДС, тем ниже ее температура застывания. Для депарафинизации топливных и масляных дистиллятов применяют низкотемпературную депарафинизацию в присутствии избирательных растворителей, каталитическую изомеризацию н-парафиновых углеводородов [74], карбамида депарафинизацию [77], адсорбционное удаление н-парафинов на цеолитах. Однако, при депарафинизации ухудшаются некоторые эксплуатационные показатели. Депарафинизация масел приводит к ухудшению смазочных свойств и индекса вязкости масел [116, 117]. Из-за экономических соображений более целесообразным является добавление в нефтепродукт естественной депрессорной присадки, в качестве которой используют различные нефтяные остатки [118, 119].

Вышеназванные продукты относятся к компаундированным нефтепродуктам и при смешении компонентов, которые различаются степенью лиофобности и склонностью к формированию надмолекулярных структур, в результате расслоения на фазы могут ухудшать свои эксплуатационные показатели. Так, профилактические средства, используемые против примерзания, прилипания влажных сыпучих материалов к стенкам горно-транспортного оборудования, а также против пылеобразования на карьерных автодорогах (Ниогрин, Северин, Универсин), получают смешением керосиногазойлевых фракций деструктивного происхождения с нефтяными остатками (гудрон, крекинг-остатки, либо их смеси) [104].

В работах [107, 109, 110] показано, что добавление крекинг-остатка в оптимальных концентрациях снижает температуру застывания продукта, т.е. крекинг-остатки являются естественными депрессорами. В настоящее время пока нет единой теории механизма действия депрессорных присадок, так как в каждой системе существует множество факторов, влияющих на механизм действия депрессора. В данном исследовании будут изучены два основных фактора: это качество асфальтенов и смол нефтяных остатков и состав дисперсной среды (легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования) [116]. На основании выше сказанного можно сделать вывод, что

для интенсификации технологических процессов переработки НДС и получения нефтепродуктов с заданными эксплуатационными свойствами, необходимо хорошо знать природу и свойства компонентов НДС, условия образования и разрушения ВМС в нефтяных системах, а также целенаправленно управлять процессами их формирования различными технологическими приемами. Для применения ПС в условиях низких температур, необходимо добиться определенных значений температуры застывания (ТЗ). В данной работе в качестве депрессорной добавки рассматривался КО и гудрон, однако для более глубокого понимания процесса изменения ТЗ смеси был проведен анализ существующей литературы. Так же был проведен анализ существующих депрессорных присадок и сравнения механизмов их действия. С поверхностно-адсорбционным механизмом действия депрессора, по существу, связано предположение о том, что важнейшим критерием чувствительности растворителей к присадкам является скорость кристаллизации нормальных парафинов. Если эта скорость низкая, например, 0,3 % выпадающего парафина на 1 °С снижения температуры, то растворитель восприимчив к присадке, т.е. последняя успевает адсорбироваться на поверхности кристаллов парафинов. В этой связи с увеличением скорости выпадения нормальных парафиновых углеводородов концентрацию присадки целесообразно повысить. Считается, что структура депрессоров должна содержать длинные углеводородные радикалы, которые скристаллизуются с парафином, и полярные группы, экранирующие экстенсивный рост парафиновых кристаллов и образование структурной сетки в объеме растворителя [99]. При этом замечено интенсивное проявление депрессорных свойств у полярных полимеров по достижении ими молярной массы (M) \geq более или равной 800-1000 г/моль, коррелирующей с разветвленностью их молекул и числом полярных групп в них [106].

По мнению зарубежных и отечественных специалистов, [74, 77, 129, 130, 131] модификация парафиновых кристаллов в присутствии полимерных депрессантов, так же, как и ингибиторов АСПО, может протекать по следующим механизмам:

- ✓ модификатор выделяется из раствора во флокулированном состоянии при температуре, несколько превышающей температуру помутнения нефти, и образует ядра для последующей искаженной кристаллизации парафиновых углеводородов;
- ✓ модификатор осаждается из раствора при температуре помутнения нефти и сокристаллизуется с парафиновыми микрокристаллами, изменяя их форму и затрудняя формирование в объеме прочной структурной сетки;
- ✓ полимерные глобулы модификатора образуются в растворе при более низкой температуре, чем точка его помутнения, и адсорбируют на своей поверхности кристаллы парафина с предотвращением их дальнейшего роста [74].

По другим наблюдениям в присутствии смол образуется меньшее количество кристаллов относительно большего размера. Гольдберг Н.Г. и Жузе Т.П. [31] наблюдали при наличии депрессоров кристаллизацию парафина в виде объемных дезагрегированных кристаллов.

Жузе Т.П. [31] и Черножуков Н.И. [118] придерживались адсорбционной теории действия депрессоров. Нерастворимые в фенолах смолы, содержащие длинные алифатические радикалы, изменяют форму парафиновых кристаллов за счет объемного внедрения в них [119]. Растворимые же в феноле смолы с более короткими радикалами адсорбируются на растущих кристаллах парафина и предотвращают образование структурной сетки [115].

G.A. Holder и J. Winkler [132] отметили ромбовидную кристаллизацию парафиновых углеводородов из растворов, а в присутствии 125-500 г/т полимерного депрессора «paradune 20» — их дендритную форму, которая при концентрации 1000 г/т — приобретала вид рассеянных богоподобных кристаллов, практически не склонных к формированию объемной структурной сетки. Это обстоятельство свидетельствует о прочной ассоциации полимерных молекул с парафиновыми углеводородами, как на стадии зарождения кристаллов, так и их роста. Авторы указали также на существенное влияние нагрева и темпов охлаждения парафинового раствора для проявления депрессорного эффекта полимерными соединениями.

Однако, механизм со кристаллизации, т.е. образования смешанных кристаллов в виде твердого раствора замещения, или твердого раствора внедрения между присадкой, был опровергнут в результате рентгенодифрактометрических исследований 0,1-5,0%-ных растворов полиметакрилата и сополимера этилена с винилацетатом в индивидуальных углеводородах и дизельных топливах. Рентгенографические снимки показали, что размеры элементарных ячеек и пространственных решеток нормальных парафиновых углеводородов при добавлении присадок не изменяются. Это свидетельствует о влиянии присадок на кинетику кристаллизации, т.е. образование зародышей и рост кристаллов с отсутствием их воздействия на кристаллическую структуру парафинов [150].

Авторами работ [35] на примере сэвиленсодержащих сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ) присадок высказано экспериментально подтвержденное суждение о повышении депрессорного эффекта, пропорционально расширению фракционного состава парафиновых углеводородов в составе растворителя. Это подтверждается разными результатами исследований по снижению температуры застывания дизельного топлива и его индивидуальных температурных фракций с добавкой 0,1 % СЭВ присадок [35]. При ТЗ равна минус 22 °С исходного дизельного топлива, содержащего парафины фракции С₉-С₂₅,

для его 20-градусных погонных снижения ТЗ не наблюдалось. Обработка же депрессором фракций 170-320 °С или 170-340 °С с наличием в них парафиновых фракций C₉-C₂₁ и C₉-C₂₂ способствовала достижению ТЗ равна минус 30 °С и минус 31 °С соответственно. По-видимому, вследствие развернутого временного интервала кристаллизации парафинов из широких фракций обеспечивается надлежащий диффузионно-броуновский подвод к ним молекул депрессора из объема дисперсионной среды. Кроме того, при прочих равных условиях, значения ТЗ пропорциональны молекулярной массе содержащихся в нефтепродуктах парафиновых углеводородов, которые в наибольшей степени повышают их исходную Тз. Но зачастую это требует и соответствующего увеличения молекулярной массы СЭВ. В этой связи авторами работы [33] обращается внимание на необходимость близости параметров растворимости Гильдберанда кристаллизующегося парафина и депрессора для обеспечения максимального депрессорного эффекта.

Указывается и на образование депрессорными присадками в углеводородных растворах мицелл с полярными группами, направленными внутрь мицеллы навстречу друг другу, а углеводородными радикалами — наружу [31]. Такие мицеллы связывают в сольватные оболочки значительное количество углеводородов и препятствуют образованию сетки кристаллов при охлаждении.

Дальнейшее повышение концентрации присадки способствует формированию пространственной сетки, в которой участвуют мицеллы с адсорбированным парафином в качестве активных узлов структуры, результатом чего является значительное снижение эффективности присадки. В отличие от адсорбционного механизма такое представление позволяет объяснить наличие оптимальной концентрации депрессора в нефти или нефтепродуктах. По теории молекулярного строения предполагается, что длинные алкильные цепи парафиновых углеводородов и молекул депрессоров имеют в растворах различные свернутые конформации [34]. При температуре начала образования твердой фазы и близких к ней температур изогнутые конформации переходят в развернутую трансoidную форму алкильных цепей парафиновых углеводородов и углеводородных цепей радикалов молекулы депрессора, взаимодействующих между собой в большей степени. В связи с этим такие факторы, как природа растворителей и растворенных в них парафинов, действующих на конформационное состояние длинных алкильных цепей, будут влиять и на эффективность депрессора. Поэтому в предлагаемой работе был подробно исследован углеводородный состав растворителя.

Максютовым В.А. [74] было обнаружено явление синергизма депрессорного эффекта при смешении ДКО и ОКО, что можно использовать при приготовлении низкозастывающего Ш. Так, например, смесь Ж О и ОКО в соотношении 0,6:0,4 при

добавлении во фракцию 200-320 °С каталитического газойля в количестве 35% масс, снижает температуру застывания газойля на 3 °С больше, чем чистый ДКО (рисунок 4.4). Кроме того, благодаря смешению ДКО с ОКО, можно больше ввести присадки в компаунд с сохранением требуемой температуры застывания, что позволяет улучшить вяжущие свойства пылесвязывающего средства. Оптимальное соотношение ДКО и ОКО в смеси, обеспечивающее получение максимального синергетического эффекта находятся в пределах от 0,5:0,5 до 0,8:0,2. Эти данные получены ранее в работах [78, 81, 82, 83].

Куприн В.А. [64] развивает электростатический подход к механизму действия полярных депрессорных присадок, в частности, асфальтенов и смол. На основании диэлектрических измерений постулируется экранированность положительно заряженных растущих граней парафиновых кристаллов отрицательно заряженными молекулами природных ПАВ в области температур до - 40 °С. Подобной точки зрения придерживается Андреева Л.Н. с соавторами [2], основываясь в большей степени на кратковременных спиновых и спин-поляризационных эффектах взаимодействия нефтяных дисперсных систем. Первая гипотеза была выдвинута Гурвичем Л.Г. [23], который считал, что смолы препятствуют кристаллизации парафина и удерживают его в растворе.

Черножуков Н.И. депрессорный эффект смол объясняет образованием эвтектической смеси их с n-парафинами, температура плавления которой ниже, чем у чистых n-парафинов [117]. Но такой механизм действия депрессорной присадки не объясняет факт резкого снижения депрессии при высоких концентрациях парафинов.

Фукс Г.И. считает, что депрессор уменьшает размеры частиц парафинов и уменьшает количество иммобилизованной жидкой фазы [115], т.е. депрессор превращает рыхлую пространственную структуру кристаллических парафинов в компактную. Но не всегда депрессорный эффект сопровождается коагуляцией дисперсной фазы.

По гипотезе Ребиндера П.А. [104] депрессорный эффект объясняется тем, что молекулы депрессора адсорбируются на зародышах кристаллов парафина и блокируют их рост и срастание. При большой концентрации депрессора в системе его молекулы сами начинают агрегироваться и образовывать структуру, что вызывает отрицательный эффект действия депрессора.

Рогачева О.И. в своей работе [105], так же пришла к выводу что из нефтяных остатков наибольшей депрессорной способностью обладают асфальтены, и с увеличением содержания крекинг-остатка эффективность последнего повышается. Максимальная депрессия получена при добавлении сернистого крекинг-остатка в количестве 2 масс. %, асфальтенов при добавлении 3% масс. Однако в своей работе Рогачева О.И., так же рассмотрела фактор влияния растворяющей среды на эффективность действия тяжелых

нефтяных остатков в качестве депрессорной присадки. Определяющими факторами снижения депрессорной способности нефтяных остатков, кроме количественного и качественного состава парафинов растворяющей части, является высококонденсированная смолистая часть, входящая в состав газойлевых фракций. Что бы улучшить приёместость дистиллятов коксования к присадкам целесообразно удалять из них наиболее конденсированную смолистую часть.

По мнению Сюняева З.И. [108] роль депрессора сводится к тому, что он, взаимодействуя со ВМС, находящимися в свободнодисперсном состоянии в НДС, изменяет их размеры до значений, соответствующих экстремальному состоянию в результате чего повышается устойчивость НДС против расслоения и снижается температура застывания. На активацию НДС в присутствии депрессора значительное влияние оказывает конец кипения (молекулярная масса) нефтяной фракции. Повышение молекулярной массы и концентрации парафинов уменьшает влияние депрессора на температуру застывания НДС [59]. При использовании нефтяных остатков в качестве депрессоров, на величину депрессии также оказывает влияние природа содержащихся в них асфальтенов. Так, в работе [58] показано, что с увеличением степени деструкции асфальтенов депрессорное действие остатков возрастает.

Работы Сюняева З.И. и его школы [108 – 112] позволили сформулировать основные принципы теории регулируемых фазовых переходов НДС. Фазой называется однородная часть системы с тождественным химическим составом, одинаковыми физическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей межфазовой поверхностью, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно. Состояние системы строго определяется совокупностью ее термодинамических параметров (P, U, T). Межфазный слой состоит из элементов структуры дисперсной фазы и характеризуется высотой (H).

Процесс фазообразования в нефтяных системах можно расчленить на следующие три стадии:

- 1) образование дозародышей, имеющих докритические размеры (при этом в системе фазообразования не происходит, так как возникающие вследствие флуктуации дозародыши термодинамически неустойчивы и распадаются в исходной фазе);
- 2) формирование зародышей критических размеров, находящихся в устойчивом равновесии с исходной фазой, по гомогенному или гетерогенному механизму;
- 3) самопроизвольный рост критических зародышей, который приводит к развитию фазообразования во всем объеме нефтяной системы.

Третья стадия характеризуется агрегативной и кинетической неустойчивостью двухфазной системы, в которой начинается перемещение до зародышей или структурных единиц, переходом путем седиментации структурных единиц в развитый межфазный слой и, наконец коалесценций - разрушением структурных единиц и формированием фазы с межфазной поверхностью [109]. Вполне допустимо, что «отвлекающие» упорядоченную кристаллизацию парафина кулоновские взаимодействия их молекул с молекулами депрессора могут играть существенную роль в реальных нефтях наряду с пространственным фактором. Эффективность использования в качестве депрессоров остаточных нефтепродуктов (гудрона, битума, крекинг-остатков) вследствие наличия в них значительных количеств асфальтенов, смол и конденсированных ароматических углеводородов находит свое теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение [112]. По своему влиянию на реологические свойства высокопарафинистых нефтей и их ТЗ они располагаются в ряду: крекинг-остаток \geq гудрон > асфальт > смолы > битум.

1.4.7 Гидрофобные свойства нефтяных дисперсных систем для защиты металлических поверхностей от контакта с влажными дисперсными материалами

Гидрофобизация металлической поверхности, которая наблюдается при образовании на ней адсорбционных или хемосорбционных пленок из поверхностно-активных углеводородных соединений, с успехом используется для защиты металла от коррозии и от прилипания и примерзания влажных горных материалов.

Для создания гидрофобного слоя на всей защищаемой поверхности сложная углеродная смесь должна обладать не только хорошей адгезией, но и хорошей смачиваемостью, которая может быть оценена углом смачивания.

В работах Олькова П.Л. [81], краевые углы смачивания НДС определялись методом проекции капли в интервале температур от 20 °С до минус 20 °С. Добавление 5% масс. КО уменьшает при 20 °С угол смачивания с 9 до 0°. При понижении температуры, ввиду увеличения вязкости, КУ смачивания возрастает. Сравнение смачивающих свойств, для металлической поверхности и поверхностного натяжения смеси показывает, что между этими характеристиками существует тесная связь. Минимум ПН при содержании КО от 2% масс до 5% масс обеспечивает лучшие смачивающие свойства [91].

Ольков П.Л. [81], пришел к выводу, что наилучшими гидрофобными свойствами обладают углеводородные соединения, образующие на какой-либо поверхности хемосорбционные пленки. Добавление КО до небольших концентраций увеличивает гидрофобные свойства адсорбционных пленок. Наибольшей гидрофобизирующей

способностью обладают смеси легкого газойля с КО, что объясняется различной растворяющей способностью и полярностью дисперсной среды системы НДС.

Чем больше полярность среды, тем труднее происходит адсорбции ПАВ на металлической поверхности. В формировании адсорбционной пленки применяют участие углеводороды, обладающие гидрофобизирующей способностью чем асфальтены и смолы. Гидрофобизация металлической поверхности жидкими углеводородными пленками оценивалась так же величиной прилипания и примерзания влажных дисперсных материалов. Чем лучше смачиваются поверхности водой, тем выше сила прилипания или адгезии. В гидрофобных покрытиях в широком интервале температур исследованы как легкие, так и тяжелые газойли с определенным содержанием ТНО.

При контакте с металлической поверхностью различных влажных сыпучих материалов, эффект снижения прочности примерзания для всех нефтепродуктов возрастает с увеличением содержания в нем крекинг остатка. Однако при содержании гидрофобной присадки выше 6-7 % масс. рост эффективности от увеличения содержания замедляется или полностью прекращается.

При содержании КО меньше оптимального на участках глины, не покрытых САВ, происходит быстрый рост льдистых мостиков за счет влаги, мигрирующей к границе образования льда из внутренних слоев материала. Льдистые мостики на отдельных участках «прошивают» адсорбционный слой на поверхности металла и срстаются с последними, повышая тем самым примерзание. По увеличению эффекта снижения прочности примерзания исследованные базовые фракции (200-340 °С) располагаются в ряд: прямой перегонки, каталитического крекинга, замедленного коксования [74]. Добавление КО не сближает, а наоборот увеличивает различие в гидрофобных свойствах компонентов. Совершенно очевидно, что различие гидрофобных свойств базовых фракций объясняется различием их углеводородного состава.

Большая роль в формировании прочного гидрофобного слоя при температурах ниже начала кристаллизации отводится высокомолекулярным парафиновым углеводородам (твердым углеводородам).

Известно, что углеводороды с симметричной молекулой и с достаточно длинной цепью создают хорошую гидрофобную пленку. При переходе из жидкого состояния в твердые высокомолекулярные парафины сохраняют высокие гидрофобные свойства (краевой угол смачивания воды на парафине равен 105 °С). Однако, симметричность молекул парафиновых углеводородов нормального строения является причиной отсутствия дипольного момента, слабой поляризации и низкой адсорбционной способности.

Относительно высокие профилактические свойства газойля коксования объясняются более высоким содержанием н-парафинов, тяжелых ароматических углеводородов и смолистых соединений, обеспечивающих адсорбционную подложку на металлической поверхности. Более низкие профилактические свойства прямогонной фракции обеспечиваются низким содержанием адсорбционно активных компонентов. Меньшее влияние крекинг-остатка на профилактические свойства прямогонной фракции объясняется, как и в случае депрессорного эффекта, худшей растворимостью в ней асфальтенов. Характер изменения гидрофобных и низкотемпературных свойств аналогичен. Следовательно, в основе как депрессорного так гидрофобного эффекта КО лежит процесс формирования на твердой поверхности адсорбционных пленок из наиболее поверхностно активных САВ. Как депрессорные, так и гидрофобные свойства САВ улучшаются только до концентрации последних не превышающих ПКА.

Фазовые превращения, происходящие в углеводородной системе при ПКА асфальтенов, оказывают влияние не только объёмные, но и на поверхностные свойства НДС.

1.5 Выводы по главе 1

1. Проведен обзор научно-технической литературы по теме диссертации. Приведены существующие методы борьбы с примерзанием, смерзанием и пылеобразованием на объектах горной промышленности.
2. Из широкого спектра применения профилактических средств и разнообразия их составов было решено разработать составы для решения проблем примерзания и пылеподавления, разрабатываемые составы должны быть универсальны. Один и тот же состав может быть использован как для обработки металлических поверхностей горного транспорта, так и для орошения временных дорог. Универсальность ПС позволит упростить логистику и унифицировать процесс закупок потребителя, что особенно важно для объектов горной промышленности Арктической зоны.
3. Осуществлен подбор компонентов для разработки низкотемпературных ПС на нефтяной основе. С учетом результатов литературного анализа предлагается разрабатывать состав композиции ПС на базе керосиногазойлевых фракций вторичных процессов и ТНО.
4. Теоретически обоснован подбор сырьевой базы для разработки нового класса летних экологичных пылеподавателей на основе винилированных алкидных олигомеров (ВАО). Показано, что для получения олигомера с оптимальными технологическими характеристиками необходимо использовать винилтолуол (ВТ). Установлено, что

оптимальный метод синтеза ВАО – это процесс поствинилирования с применением катализаторов и гидроксида лития.

5. Рассмотрена теория процесса адсорбции различных композиций ПС на металлических и минеральных поверхностях. Установлено, что к образованию хемосорбционных связей с высокомолекулярными органическими кислотами, присутствующими в НДС и ВАО, способны катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , которые входят в кристаллическую решетку определенных минералов. Литературный анализ показал, что химический состав поверхности субстрата, так же важен при изучении процесса формирования граничных слоев.
6. Изучены реологические свойства НДС, установлено что компаунды ПС относятся к структурирующимся НДС с тиксотропными свойствами и образуют коагуляционные структуры. Добавление крекинг-остатка в качестве депрессора к каталитическому газойлю экстремально изменяет его реологические свойства, снижая структурно-механическую прочность в несколько раз.
7. Изучена и уточнена физико-химическая природа механизма пленкообразования из растворов ВАО. Процесс окислительной полимеризации значительно ускоряется в присутствии соединений металлов переменной валентности – сиккативов. В качестве сиккативов используют соли свинца, марганца, железа, кобальта и других металлов с органическими кислотами. Природа органического растворителя, добавляемого для улучшения растворимости, также оказывает определенное влияние на стабильность пленкообразователя в растворе. Было показано, что лучшими растворителями являются смеси спиртов с эфирами дигликолей.
8. Изучена депрессорная способность крекинг-остатка и гудрона и содержащихся в нем смол и асфальтенов. Из проведенного литературного анализа стало ясно, что именно асфальтены и смолы ТНО являются активными компонентами крекинг-остатка и гудрона и обуславливают их способность к снижению температуры застывания НДС. Установлено, низкотемпературные свойства ПС имеют экстремальный характер изменения от концентрации депрессора в нефтяной системе и коррелируются с экстремальным изменением размеров ССЕ при добавлении депрессоров в керосиногазойлевые фракции.
9. Увлечение содержания в НДС тяжелых ароматических углеводородов и смол вызывает рост растворяющей способности среды и повышает степень дисперсности асфальтенов, что, в свою очередь, способствует повышению фактора устойчивости НДС. Наиболее устойчивыми против расслоения являются высокоароматизованные смеси легкого коксового газойля с остаточным крекинг-остатком, асфальтены которого более

лиофильны, чем асфальтены дистиллятного крекинг-остатка. Исследование реологических свойств смеси легкого каталитического газойля с крекинг-остатком показало, что они также экстремально изменяются под действием внешних факторов. Экстремальные значения радиуса ядра ССЕ соответствуют экстремальным значениям структурно-механической прочности НДС, т.е. ССЕ с максимальной толщиной сольватной оболочки обеспечивают минимальную прочность НДС.

10. Изучены гидрофобные свойства НДС, установлено, что углеводороды с симметричной молекулой и с достаточно длинной цепью создают хорошую гидрофобную пленку. При переходе из жидкого состояния в твердые высокомолекулярные парафины сохраняют высокие гидрофобные свойства (краевой угол смачивания воды на парафине 105 °С). Однако, симметричность молекул парафиновых углеводородов нормального строения является причиной отсутствия дипольного момента, слабой поляризации и низкой адсорбционной способности.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Нефтепродукты для основ профилактических средств

Объектами исследования в данной работе были образцы легких и тяжелых газойлевых фракций процессов каталитического крекинга и замедленного коксования (ЛГКК, ТГКК, ЛГЗК, ТГЗК), в качестве улучшающих добавок рассмотрены тяжелые нефтяные остатки - крекинг-остаток и гудрон [94, 95, 96, 97].

Физико-химические характеристики объектов исследования позволили получить представление о первичных свойствах базовых компонентов и предварительно подобрать тяжелые нефтяные остатки для улучшения низкотемпературных свойств, приведенных в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства базовых компонентов ПС

Показатель	ЛГКК	ЛГЗК	ТГКК	ТГЗК	КО	Г
$T_{\text{вспышки}}, ^\circ\text{C}$	82	62	111	116	141	250
$T_{\text{застывания}}, ^\circ\text{C}$	Менее -60	-24	-12	-10	-2	32
Плотность при 20 $^\circ\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	952,9	843,9	1035,9	946,9	992,6	-
Вязкость при 50 $^\circ\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$	2,4246	2,6143	44,668	36,285	3,09	22,9
Содержание воды, масс. %	Отсутствует					
Фракционный состав:		Выкипают при температуре, $^\circ\text{C}$				
Начало кипения, $^\circ\text{C}$	211	164	158	179	406	558
10%	234	172	306	313	491	620
50%	265	244	366	351	-	-
90%	306	341	-	-	-	-
96%	311	359	-	-	-	-
Конец кипения, $^\circ\text{C}$	312	386	393	403	-	-
Выкипает в % об. при температуре						
200 $^\circ\text{C}$	-	31	2	4	-	-
250 $^\circ\text{C}$	28	56	2,6	4,6	-	-
300 $^\circ\text{C}$	87	75	8	8	-	-

Из результатов физико-химического анализа базовых компонентов ПС видно, что выбранные газойлевые фракции обладают достаточно низкой температурой застывания, особенно легкий газойль каталитического крекинга, что подтверждает возможность применения данных компонентов в качестве базы для получения низкотемпературных ПС. Кроме того, высокая вязкость и температура застывания тяжелых газойлей не позволяет их использования в качестве самостоятельных ПС. В работе рассматриваются смеси лёгких и тяжелых газойлей, с целью улучшения вязкостно-температурных свойств готовых ПС.

2.1.2 Компоненты для синтеза винилированного алкидного олигомера

Профилактические средства для летнего пылеподавления, для работы в закрытых шахтах, на основе водной дисперсии винилалкид-олигомера (ВАО) были исследованы в данной работе. Объектами исследования являлись винилированные алкидные олигомеры, компоненты для их синтеза: мономеры, катализаторы, наполнители, эмульгаторы, и.т.п.

В качестве основных сырьевых компонентов для синтеза использовались: подсолнечное масло (ГОСТ 1129); соевое масло (9141-453-00334534); дистиллированное талловое масло (ТУ 13-00281074); фталевый ангидрид (ГОСТ 7119); изофталевая кислота («Amoco Chemical», США); глицерин (ГОСТ 6824); пентаэритрит (ГОСТ 9286). В качестве основного модификатора алкидных олигомеров использовался винилтолуол (ВТ), производства фирмы «Deltech» и стирол (ГОСТ 10003). ВТ использовался двух видов: параметилстирол (состоящий из пара изомера ВТ) и ВТ, состоящий из двух изомеров, мета (55%) и пара (45% метилстирол). В качестве катализаторов при синтезе ВАО использовались: дитретичный бутил пероксид – Triganox В (Akzo Nobel); гидроксид лития (ГОСТ 8595); КОН; NaOH; Na₂CO₃; PbO. В качестве растворителей использовались: ксилол каменноугольный (ГОСТ 8448); сольвент нефтяной (ГОСТ 102414); растворитель Р-4 (ГОСТ 7827); этилцеллозоль (ГОСТ 8313); спирт бутиловый (ГОСТ 5208); спирт изопропиловый (ГОСТ 9805). Нейтрализаторы: Аммиак водный (ГОСТ 3760); Триэтаноламин (ТУ 2423-061-05807977); Отвердители: Полиэтиленполиамин -ПЭПА (2413-357-00203447); АФ-2 (ТУ 2494-511-00203521); ПО-300 (ТУ 2224-092-05034239); эмульгаторы фирмы «Croda»; Maxemul 7201 (анионный); Maxemul 7101 (неанионный);

2.1.3 Водная дисперсия винилированного алкидного олигомера

Водная дисперсия винилированного алкидного олигомера (ВАО), была получена путем эмульгирования на лабораторной установке. Объектом исследования был полученный на лабораторной установке винилированный алкидный олигомер, технические условия, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Техническое описание ВАО.

Название характеристики	Показатель
Условная вязкость по ВЗ-246, с	10-25
Массовая доля нелетучих веществ, %	43-47
Время высыхания до отлипа, час.	не более 0,5
Стойкость пленки к статическому воздействию воды, час.	не менее 24

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методы исследования физико-химических свойств профилактических средств

В ходе физико-химического анализа отобранных компонентов были определены значения их плотности, температуры застывания, температуры вспышки, вязкости;

содержания воды, серы и механических примесей [46]. Также был исследован фракционный состав НП. Такие характеристики как вязкость, температура вспышки и температура застывания не обладают свойством аддитивности и наиболее точным способом их определения для смесей нефтепродуктов является непосредственное измерение на лабораторном оборудовании. Определение вязкости проводилось на автоматическом капиллярном вискозиметре НVM 472, на базе программного обеспечения HLIS 32. Определение массовой доли серы в нефтепродуктах проводилось на рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан-S. Показатели качества объектов исследования определялись с использованием существующих стандартных методов испытаний нефти и нефтепродуктов, перечень которых представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Стандартные методы исследования

Определяемый показатель качества	Наименование метода
1. Плотность	ГОСТ 3900
2. Вязкость кинематическая	ГОСТ 33
3. Вязкость условная	ГОСТ 6258
4. Температура вспышки	
- в закрытом тигле	ГОСТ 6356
- в открытом тигле	ГОСТ 4333
5. Температура застывания	ГОСТ 20287
6. Фракционный состав	
- по Энглери	ГОСТ 2177
- по Богданову	ГОСТ 9348
7. Показатель преломления	ГОСТ 2384
8. Содержание мех.примесей	ГОСТ 6370
9. Содержание воды	ГОСТ 2477
10. Разгонка на аппарате АРН-2	ГОСТ 11011
11. Смолы и асфальтены; Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ	ГОСТ 11858
Определение количества серы	ГОСТ 19121
Хромато-масс-спектрокопия	ГОСТ 17567
Определение количества воды	ГОСТ 2477

2.2.2 Исследование поверхностного натяжения и краевого угла смачивания

Исследование поверхностного натяжения ПС и определение угла смачивания проводилось на тензиометре, модели DCAT 11, рисунок 2.1. Поверхностное натяжение определялось по методу Вильгельми [55].

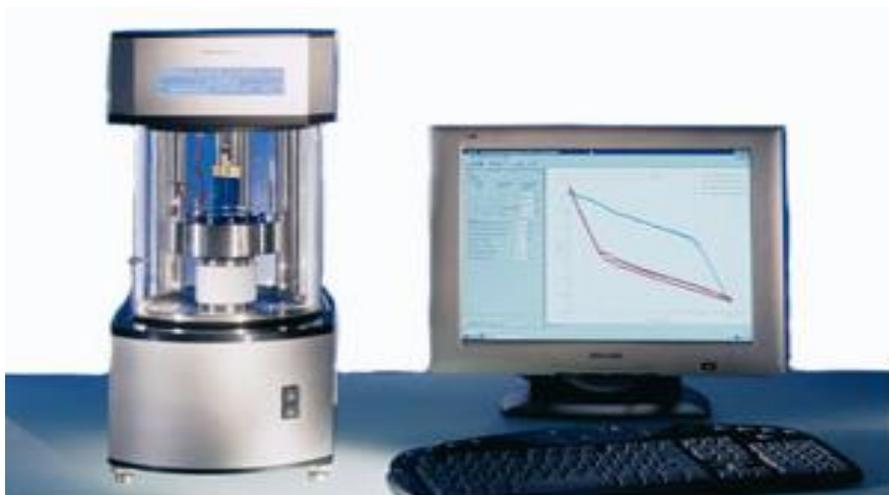


Рисунок 2.1- Тензиометр модели DCAT 11

В методе пластины Вильгельми пластина (известных размеров) взаимодействует с поверхностью жидкости. При этом жидкость смачивает пластину вдоль вертикального контура. Стандартная пластина остается своим нижним краем на нулевом уровне (на уровне поверхности жидкости) на протяжении всего измерения [55]. В этом случае нет необходимости вводить поправку на силу веса жидкости под пластиной, как в методе кольца.

Дополнительным преимуществом метода пластины является то, что не надо знать плотности жидкости, а также то, что не происходит перемешивания фаз (пластина только касается жидкости). Поверхностное натяжение рассчитывалось по формуле (2.1):

$$\frac{F}{L \cdot \cos \theta} = \sigma, \text{ мН/м} \quad (2.1)$$

где: F – измеряемая сила, мН; L – длина смачиваемой поверхности, м; θ – краевой угол смачивания, град.

Стандартные пластины выполняются из материалов, которые очень хорошо смачиваются, т. е. $\theta = 0$.

Метод Вильгельми реализован во всех цифровых тензиометрах. Подходит для измерения поверхностного/ межфазного натяжения в диапазоне от 5 до 100 мН/м.

2.2.3 Исследование трибологических свойств нефтяных дисперсных систем

Оценка трибологических свойств производилась на ЧШМ-3 (рисунок 2.2), по ГОСТ 9490.



Рисунок 2.2 – Четырехшариковая машина трения (ЧШМ 3)

Сущность метода заключается в замере среднего значения пятна износа на стальных шариках. На рисунке 2.3 изображен принцип действия ЧШМ.

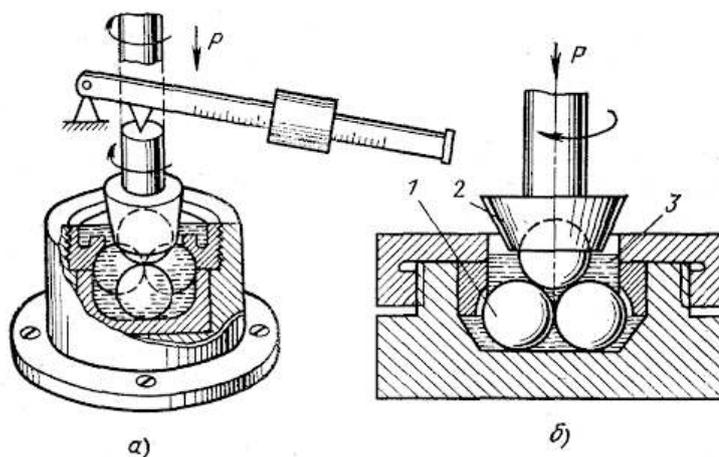


Рисунок 2.3 - Принцип действия четырехшариковой машины: а — схема нагружения шариковой пирамиды; б — схема четырехшариковой обоймы; 1 -неподвижные шарики; 2 — вращающийся шарик; 3 — нефтепродукт

Основной узел трения – пирамида из трех неподвижных и одного подвижного шаров, верхний шарик, закрепленный в шпинделе машины, вращается относительно трех нижних при частоте вращения шпинделя $1470 \pm 50 \text{ мин}^{-1}$. После того, как машина остановит работу, происходит охлаждение материала до 40°C и слив материала. Затем под микроскопом измеряли диаметров пятен износа (ДПС), этот показатель дает возможность оценить типологические характеристики испытываемого материала в условиях динамического трения.

2.2.4 Метод исследования защитных свойств профилактических средств

Основным эксплуатационным свойством профилактических средств является их способность защитить рабочие металлические поверхности горнотранспортного оборудования от примерзания к ним влажного дисперсного материала. Эта способность названа защитной. Она оценивается прочностью примерзания и усилием, которое необходимо приложить для сдвига пластины обработанной ПС.

Исследование защитных свойств ПС проводилось в несколько этапов. Сначала определялась влажность в исходном сыпучем материале. Сыпучий материал (заданное количество) высыпался на противень слоем равной высоты по всей его площади. Затем необходимое количество воды вносилось в слой сыпучего материала с помощью пульверизатора. Увлажненный сыпучий материал помещался в эксикатор, перемешивался и оставлялся на хранение в течение 24 ч. Определялась фактическая влажность сыпучего материала. Для определения влажности сыпучий материал (глина, песок, уголь и др.) в количестве 50 г помещался в тигель и взвешивался с тиглем. Тигель вместе с навеской сыпучего материала помещался в сушильный шкаф при температуре 105°C (± 2 °C). Сушка материала проводилась до постоянного веса (2-4 часа). Влажность определялась по формуле (2.2):

$$W = \frac{G_B - G_C}{G_B}, \% \quad (2.2)$$

где: W - влажность, % масс.; G_B - вес навески исходного материала, г; G_C - масса навески после сушки, г.

Определение прочности примерзания влажных сыпучих материалов

Для исследования защитных свойств были смоделированы и произведены специальные металлические модели, представляющие собой коробку размером 70x70x90мм с двумя шиберами и одной пластиной. Перед загрузкой испытуемого материала пластинка промывалась ацетоном и зачищалась наждачной шкуркой до 6 класса чистоты. Подготовленная таким образом пластина вставлялась в среднюю прорезь, затем форма заполнялась сыпучим материалом. Материал уплотняли с двух сторон прижимается деревянными пластинами. В таком состоянии форма устанавливалась на столик прессы, и сыпучий материал, находящийся в форме, уплотнялся под давлением, равным 3МПа. Избыток сыпучего материала из формы срезался шиберами и удалялся из нее. Заполненные модели помещали в холодильную камеру.

По данному проекту, для этого эксперимента была выполнена под заказ серия ячеек. Модель ячейки, на которой проводились исследования приведена на рисунке 2.4.

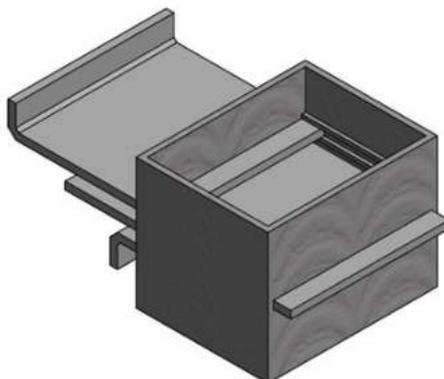


Рисунок 2.4 - Модель для определения прочности примерзания материала к металлической поверхности

Продолжительность охлаждения 4 ч. Охлажденная форма помещалась на столик прессы, и металлическая пластина выдавливалась из массы смерзшегося материала. При этом фиксировались показания манометра. Прочность примерзания (кгс/м² или МПа) определялась по формуле (2.3):

$$P_{III} = \frac{P_M \cdot S_{II}}{2 \cdot S_{III}}, \quad (2.3)$$

где: P_{III} - прочность примерзания, кгс/м² или МПа; P_M - показание манометра в момент сдвига пластины, кгс/м² или МПа, S_{II} - площадь поршня прессы, см²; S_{III} - площадь пластины, контактируемая с материалом в форме, см². В случае использования профилактических средств последние наносились на обезжиренную и зачищенную поверхность пластины с помощью кисточки из расчета 40-50г/м². Для каждого опыта готовили три формы. В качестве конечного результата принимали среднее арифметическое от значений P_{III} , отличающихся друг от друга не более чем на 25 %. По истечении 3 сут. определялась прочность образцов при сжатии на гидравлическом прессе с механической подачей поршня. Пересчет показаний манометра гидравлического прессы производили по формулам (2.4) и (2.5):

$$\gamma = \frac{P_M \cdot S_p \cdot K}{S_{обр.}}, \quad (2.4)$$

$$K = \frac{9}{7 + 2 \cdot \frac{d}{H}}, \quad (2.5)$$

где: γ - предел прочности, Па; P_M - показание манометра, Па; S_p - площадь поршня, м²; $S_{обр.}$ - площадь образца, м²; d - диаметр образца, м; H - высота образца, м.

2.2.5 Метод исследования пылесвязывающих свойств профилактических средств

Метод основан на виброперемешивании пыли с ПС и определении его ситового состава, что имитирует реальное разрушение покрытия автодорог. Ситовой анализ определялся следующим образом: пыль определённой фракции ($d = 0,15 \dots 0,08$ мм) в количестве 50г смешивали с пылесвязывающим веществом в количестве, соответствующем норме расхода 1 кг/м^2 . Пыль перемешивали в течение 5 минут. Навеску просеивали через набор сит, представленный на рисунке 2.5, с диаметром ячеек: 1; 0,3; 0,2; 0,15; 0,08 мм.



Рисунок 2.5 – Анализатор ситовой ВП-30Т

Материал крупнее 25 мм отсеивался на качающихся горизонтальных грохотах и ручных ситах, а мельче 25 мм — на лабораторных ситах с деревянной или металлической обечайкой. Масса пробы для ситового анализа принималась в зависимости от крупности наибольшего куска в пробе, например, при размере наибольшего куска (мм) от 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3; 5 до 10, соответственно минимальная масса пробы (кг) от 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 2,25 до 18. Пробы отсеивались сухим или мокрым способом в зависимости от крупности материала и необходимой точности ситового анализа. Пробу засыпали на верхнее сито и весь набор сит встряхивали в течение 10-30 мин. Остаток на каждом сите взвешивали с точностью до 0,01 г на технических весах. Принимали сумму масс всех классов за 100%, определяли выход каждого класса крупности делением массы на их общую массу. Получаемое количество пыли фракции 1 мм взвешивали [44]. Количество образовавшейся фракции более 1 мм (%масс) является мерой пылесвязывающих свойств ПС.

2.2.6 Метод исследования набухания резины покрышек горного транспорта

При использовании пылесвязывающих веществ происходит набухание, а затем разрушение резиновых покрышек автотранспорта содержащимися в грунте углеводородами ПС. Исследование набухания резины проводилось в соответствии с методикой ГОСТ 1817-09 [63]. Исследуемый грунт был обработан пылесвязывающим веществом в количестве $1 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ (согласно норме расхода от 0,7 до $3,0 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ в зависимости от типа пылящей поверхности). Затем на поверхность грунта притромбовывались предварительно взвешенные пластины резины марки УИМ-1 ЕТР №01-65 размером $20 \times 20 \text{ мм}$. На каждую резиновую пластину сверху помещался пригруз массой $m=0,1 \text{ кг}$. Набухание проводится в течение 6 суток. Затем исследуемые резиновые пластиночки протирались фильтровальной бумагой для удаления с поверхности нефтегрунта и слоя углеводородов и взвешивались. Разница полученных значений составляет набухание. Для более точного изучения процесса набухания резины опыт повторяли ещё раз в течение 6 суток.

2.2.7 Лабораторное оборудование для синтеза винилированного алкида

Синтез ВАО осуществляли на стандартной установке для синтеза полиэфирных смол, состоящей из трехгорлой колбы, ловушки Дино-Старка, обратного холодильника, мешалки и термометра. Нагрев реакционной массы осуществляли на электрическом колбонагревателе, оснащённом термоконтактным реле, изображённом на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Установка для синтеза алкидов

Для изучения процесса эмульгирования была сконструирована специальная установка, включающая в себя: реактор с рубашкой и плоским дном, электрическую мешалку, позволяющую регулировать обороты и с функцией контроля вязкости, и водяной баней, соединенной с реактором через резиновые шланги (рисунок 2.7). Контроль уровня

превращения алкидного олигомера, производили постоянным измерением кислотного числа. Кислотное число реакционной массы определяли по ГОСТ 23955.



Рисунок 2.7 – Установка для эмульгирования

Разработана методика и технология получения водных пылеулавливающих составов на основе водных дисперсий винилированных алкидных олигомеров (ВАО) [114]. Подробное описание выбора параметров эмульгирования описано в главе 4. Для получения ВАО использовали следующие компоненты:

1. Подсолнечное и соевое масла, ГОСТ 1129, ТУ9141-453-00334534; Дистиллированное талловое масло, ТУ 13-00281074;
2. Фталевый ангидрид (ГОСТ 7119); Глицерин (ГОСТ 6824);
3. Винилтолуол «Deltech»; Стирола (ГОСТ 10003);
4. Гидроксида лития КОН; NaOH; Na₂CO₃; PbO (ГОСТ 8595-830);
5. Ксилол каменноугольный (ГОСТ 8448);
6. Сольвент нефтяной (ГОСТ 102414);
7. Растворитель Р-4 (ГОСТ 7827); Этилцеллозоля (ГОСТ 8313);
8. Спирт бутиловый и изопропиловый (ГОСТ 5208-81 и ГОСТ 9805);
9. Мел и тальк в качестве наполнителя (ГОСТ 12085 и ГОСТ 21235);

Технологический процесс получения пылеулавливающего состава включает в себя разбавление ВАО водой до получения дисперсии стабильной дисперсии и введение различных добавок (антифризы, ингибиторы коррозии и т. п.). Методы и приборы, которые использовались для изучения технологических показателей и физико-химических свойств полученных дисперсий ВАО, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Методы определения технологических показателей ВАО

Показатель ВАО	Прибор
Динамическая вязкость	«Реотест-2» (ГОСТ 1929)
Структура и состав	ИК-Фурье спектрометр Perkin Elmer 1720X
Дисперсионный состав	Mastersizer 2000S и Malvern Zetasizer Nano S90 (ISO13320)
Дзета-потенциал	Malvern Zetasizer nano ZS (ISO22412).
Структура пленок	Атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima.
Температура стеклования	Колориметр Mettler Toledo STARe.

При измерении дисперсионного состава и размера частиц дисперсий применяли ISO13320 – это первый официальный международный стандарт для гранулометрического анализа на основе метода лазерной дифракции, регламентирующий методологию и аспекты надлежащего контроля качества.

Стандарт содержит разъяснения по возможностям метода лазерного дифракционного анализа, требования к моделям обработки данных и воспроизводимости результатов. В приборах Mastersizer 2000 используется система стандартизованных протоколов измерений, включающих чёткие спецификации модулей диспергирования и критически важные параметры измерения. Такой подход полностью соответствует требованиям и рекомендациям ISO13320. При сканировании использовалась универсальная 52 мкм головка и 100 мкм сканер с датчиками положения. В качестве зонда использовался кантилевер марки HA-NC Etalon ($k=3,5$ N/m, резонансная частота-140 кГц) [26].

Структура полученных пленок из разработанных составов пылеподавителей на основе ВАО исследовалась на атомно-силовом микроскопе. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера.

Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

2.3 Выводы по главе 2

1. В ходе физико-химического анализа отобранных компонентов были определены значения их плотности, температуры застывания, температуры вспышки, вязкости, содержания воды, серы и механических примесей нефтяных дисперсных систем профилактических средств. Установлены методы, по которым определялись физико-химические показатели объектов исследования: легкого газойля каталитического крекинга, тяжелого газойля каталитического крекинга, лёгкого газойля замедленного коксования, тяжелого газойля замедленного коксования, крекинг-остатка, гудрона.
2. Выявлены наиболее эффективные методики измерения значений поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, работы адгезии. Описана методика исследования смазывающих свойств, таких как диаметр пятна износа.
3. Разработана методика исследования защитных свойств профилактических средств, для исследования защитных свойств были смоделированы и произведены специальные металлические модели размером 70 x 70 x 90 мм с двумя шиберами и одной пластиной. Описана методика подготовки сыпучего материала и проведения измерений показателя силы сдвига пластины.
4. Описана методика оценки эксплуатационных характеристик пылеподавительных составов. Метод основан на виброперемешивании пыли с ПС и определении его ситового состава, что имитирует реальное разрушение покрытия автодорог. Помимо этой оценки эффективности составы, описана методика исследования набухания резины покрышек горного транспорта, что является важным показателем, нормируемым ГОСТ 1817-09.
5. Описана методика синтеза ВАО, лабораторное оборудование для синтеза. Объектами исследования явились как компоненты необходимые для синтеза ВАО, так и готовый лабораторный образец, полученный с установки.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА НЕФТЯНОЙ ОСНОВЕ

3.1 Исследование и разработка составов сложных углеводородных смесей в качестве профилактических средств для различных отраслей горной промышленности

Для решения существующих проблем в различных отраслях горной промышленности разработаны специальные нефтепродукты на основе изучения их эксплуатационных, физико-химических, объёмных и поверхностных свойств. Разработанные составы позволяют решить проблемы смерзания грузов и пыления автодорог, имеющие место на горнодобывающих предприятиях, в промышленном транспорте, горной промышленности и строительстве.

Из большого количества задач, стоящих перед горной промышленностью, выбраны те, которые могут быть решены путем применения нефтепродуктов, получающихся по традиционной технологии с использованием типичных для современного НПЗ нефтяных фракций, обладающих необходимыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Композиционные составы разработаны в соответствие с техническими требованиями к существующим профилактическим средствам, разработанным ранее для решения аналогичных проблем [91, 92, 93].

3.1.1 Разработка профилактических средств для борьбы с примерзанием, смерзанием и прилипанием влажных горных масс, на основе нефтяных дисперсных систем

В отечественной практике открытых работ и транспортной системе разработки на карьерах большой и средней производственной мощности наиболее распространённым является железнодорожный транспорт.

Перевозка полезных ископаемых и рыхлых вскрышных пород, обладающих повышенной влажностью, сопровождается в весенне-осенний период их интенсивным прилипанием, а в период отрицательных температурах - примерзанием к металлическим рабочим поверхностям кузовов вагонов (думкаров, угольных вагонов, гондол, хопперов). В результате значительно осложняется разгрузка подвижного состава на отвалах, приемных бункерах и ямах фабрики, возникает необходимость применения специального оборудования для очистки кузовов вагонов, которая в целом ряде случаев производится вручную. В связи с этим имеют место значительные простои локомотивсостава. Все вышеперечисленное приводит к существенному ухудшению технико-экономических

показателей работы карьерного и железнодорожного транспорта, к снижению темпов вскрышных работ и добычи полезных ископаемых в целом. Так, производительность локомотивсоставов снижается в эти периоды на 15-20%, а в ряде случаев на 24-26%, стоимость перевозок увеличивается на 10-18 % [159]. В особо неблагоприятных условиях (особенно в зимний период) эти факторы практически парализуют работу карьерного железнодорожного транспорта, вносят значительные осложнения в работу горнодобывающих предприятий.

Весьма неблагоприятно простои транспорта отражаются на работе экскаваторов, особенно отвальных, производительность которых снижается на 12-15 %, а в ряде случаев на 18-22% [32]. Существенно влияют они так же на работу обогатительных, брикетных и сортировочных фабрик. Важной и до сего времени нерешенной задачей является борьба со смерзанием в массе насыпных грузов. В холодное время года магистральным промышленным железнодорожным транспортом перевозится на 2 млрд т смерзающих грузов. Около 60 % всех смерзающихся сыпучих грузов выгружается из транспортных средств с использованием тяжелого ручного труда [32]. Среди значительного количества методов борьбы с прилипанием, примерзанием и смерзанием, описанных в главе 1, применение профилактических средств на нефтяной основе представляется наиболее простым и эффективным методом. Для защиты от примерзания рабочей поверхности транспортного оборудования должны покрываться слоем профилактической смазки, которая будет предотвращать контакт с металлической поверхностью влажного насыпного груза. Условия работы профилактической смазки близки к условиям работы рабоче-консервационных материалов [33]. В данном случае профилактическая смазка должна обладать следующими эксплуатационными свойствами: высокими адгезионными, гидрофобными, смазывающими и низкотемпературными свойствами.

ПС должна иметь низкую температуру застывания, т.к. необходимость подогрева ее при сливе и в процессе нанесения на поверхности транспортного оборудования значительно усложнит технологию применения.

Эффективность ПС во многом будет зависеть от возможности наносить ее на поверхность транспортного оборудования тонким сплошным слоем. Это может быть достигнуто в случае, когда профилактическая смазка будет обладать хорошими вязкостно-температурными свойствами, невысокой вязкостью при отрицательных температурах, что позволяет наносить смазку на поверхности транспортного оборудования. В мелко-диспергированном состоянии, используя для этого форсунки, пожароопасные свойства ПС должны позволять производить обработку транспортного оборудования как на открытых площадках, так и в полужакрытых помещениях с соблюдением противопожарной

безопасности. Исходя из особенностей эксплуатации транспортного оборудования на горнодобывающих предприятиях (разнообразие физико-химических свойств перевозимых сыпучих материалов, различие климатических условий, многотипность транспортного оборудования), отметим важные физико-химические свойства ПС: вязкость, плотность, температура застывания, температура вспышки, количество механических примесей, содержание воды. Именно по этим физико-химическим показателям проводилось сравнение соответствия разрабатываемых составов современным техническим условиям.

В таблице 3.1. приведены показатели качества, нормируемые ТУ.

Таблица 3.1 – Показатели качества, нормируемые ТУ

Наименование показателя	Северин ТУ38101863	Универсин ТУ38101142			Ниогрин ТУ381055
		Зимний	Летний	Вязкий	
Температура застывания, °С	- 45	- 40	- 5	15	- 35
Температура вспышки, °С	85	85	150	150	75
Вязкость условная 50°С, °ВУ	1,1-1,5	1,2-3,0	3,5-5	15-25	1-1,5
Содержание механических примесей, масс. %	0,20	0,30	0,35	0,35	0,20
Содержание воды, масс. %	0,1	0,4	0,3	0,5	Следы

Все исследования в данной работе проводились в соответствии с современными государственными стандартами, приведенными в таблице 2.2. Проведен анализ физико-химических свойств, полученных лабораторных образцов разрабатываемых профилактических средств на базе лёгких и тяжелых газойлевых фракций замедленного коксования и каталитического крекинга с содержанием КО и гудрона в количествах: 2, 5, 10, 30, 50 и 70%. Полученные данные представлены в виде таблицы 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства смесей ЛГЗК и КО

Показатель	Содержание % масс. КО						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость при 50°С, мм ² /с	1,35	2,15	2,25	2,71	4,40	5,78	7,96
Вязкость условная при 50°С, °ВУ	1,02	1,11	1,12	1,16	1,34	2,35	4,56
Плотность при 15°С, кг/м ³	847,6	850,6	855,0	862,4	892,1	921,7	951,3
T _{вспышки} , °С	49	45	51	53	56	62	88-
T _{застывания} , °С	-24	-44	-41	-34	-20	-18	-16
Содержание механических примесей. % масс.	0,0338	0,0778	0,1442	0,2548	0,6969	1,1388	1,5811

Согласно данным таблицы видно, что при увеличении содержания крекинг-остатка происходит увеличение значений вязкости, плотности и содержания механических примесей [93].

Разрабатываемые составы на основе ЛГЗК имеют тенденцию к снижению температуры застывания с добавлением КО. При введении в смесь 2 масс. %. Показатель температуры застывания (ТЗ) снижается с – 24°С, до -44°С, что можно объяснить

депрессорным эффектом. Однако при добавлении КО к растворителю ЛГЗК в концентрации более 2 масс. % (до 5 масс. %), наблюдается обратная тенденция повышения ТЗ с – 44°С до 41°С, механизм которой будет подробно рассмотрен в разделе анализа низкотемпературных свойств НДС. Смесь ЛГЗК с гудроном представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3- Результаты физико-химического анализа смеси ЛГЗК и Г

Наименование показателя	Содержание Г, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с	1,07	1,32	1,66	2,27	7,23	8,56	9,71-
Вязкость условная при 50°С, °ВУ	1,01	1,03	1,07	1,13	1,59	2,13	2,45-
Плотность при 15°С, кг/м ³	847,6	849,4	851,2	863,2	895,6	934,8	999,3
Температура вспышки, °С	49	48	52	55	58	59	70
Температура застывания, °С	-24	-32	-38	-42	-36	-20	-15
Содержание механических примесей, % масс.	0,0338	0,0778	0,1442	0,2548	0,6969	1,1388	1,5811

У образцов на основе ЛГЗК значение температуры вспышки не удовлетворяет требованиям, поэтому необходимо будет проводить предварительную отгонку лёгкой бензиновой фракции, выкипающей в пределах 165 – 220 °С. Значение температуры вспышки для измеренных соотношений практически не изменяется с ростом содержания остатка, так как температура вспышки зависит от наличия лёгких углеводородов. При увеличении содержания КО уменьшается концентрация легковоспламеняющихся соединений, но их количества еще достаточно для воспламенения при данной температуре. В таблице 3.4 приведены данные физико-химических свойств лабораторных образцов ЛГКК с КО.

Таблица 3.4 – Физико-химические свойства смесей ЛГКК и КО

Показатель	Содержание КО, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость при 50°С, мм ² /с	1,76	1,95	2,24	2,92	8,13	-	-
Вязкость условная при 50°С, °	1,09	1,08	1,13	1,18	1,69	-	-
Плотность при 15°С, кг/м ³	954,4	955,1	956,3	958,1	965,8	973,5	981,1
T _{вспышки} , °С	88	87	86	85	87	-	-
T _{застывания} , °С	-60	-55	-55	-55	-47	-39	-23
Содержание механических примесей, масс.%	0,0002	0,0451	0,1126	0,2248	0,6736	1,122	1,571

Разрабатываемые ПС на основе ЛГКК с добавлением КО до 10 масс. % отвечают требованиям к существующим профилактическим средствам. Однако, при введении в ЛГКК добавки в виде КО не наблюдается понижения температуры застывания, что будет рассмотрено в разделе анализ низкотемпературных свойств разрабатываемых составов ПС.

Результаты физико-химического анализа для ПС на базе смесей ЛГКК с гудроном приведены в таблице 3.5

Таблица 3.5- Результаты физико-химического анализа смеси ЛГКК и Г

Наименование показателя	Содержание Г, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	1,76	1,36	1,7	2,46	8,33	33,25	-
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,09	1,04	1,07	1,15	1,7	4,62	-
Плотность при 15°C, кг/м ³	954,4	957,2	962,3	965,3	971,23	988,5	995,3
Температура вспышки, °С	88	89	87	89	90	92	101
Температура застывания, °С	-60	<-55	<-55	<-55	-36	-23	-10
Содержание механических примесей, % масс.	0,0002	0,0451	0,1126	0,2248	0,6736	2,122	3,571

Разрабатывая профилактические средства, были исследованы физико-химические свойства балансовых смесей ПС на базе легких газойлей замедленного коксования и каталитического крекинга с содержанием тяжелых газойлей в соотношении 1:1, с целью получения компонентов ПС при сохранении обычных режимов работы установок. В таблицах 3.5-6, представлены результаты физико-химического анализа образцов профилактических средств на основе балансовых смесей ЛГЗК с ТГЗК в соотношении 1:1 и ЛГКК: ТГКК в таком же соотношении. Ниже приведена таблица 3.6 с результатами физико-химического анализа ЛГЗК:ТГЗК(1:1) с крекинг-остатком.

Таблица 3.6 – Физико-химические свойства балансовых смесей ЛГЗК: ТГЗК(1:1) и КО

Показатель	Содержание КО, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость при 50°C, мм ² /с	2,68	2,68	2,6	3,13	4,18	6,38	8,43
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,17	1,17	1,18	1,22	1,4	1,52	1,72
Плотность при 15°C, кг/м ³	993,5	993,6	993,8	994,0	995,0	996,0	997,0
T _{вспышки} , °С	98	100,1	101,1	103,1	111,1	120	128
T _{застывания} , °С	-35	-45	-52	-50	-39	-20	-13
Содержание мех. примесей, % масс.	0,0795	0,2395	0,2635	0,3284	0,5877	0,8472	1,1067
Содержание серы, % масс.	0,1104	0,1201	0,1803	0,3814	1,9021	3,0642	4,2265

При введении КО в смесь ЛГЗК: ТГЗК в количестве 5 масс. %, происходит снижение температуры застывания на 7 °С, что улучшает низкотемпературные характеристики ПС. При введении 2% масс. КО в смесь не происходит изменения температуры застывания, с ростом концентрации КО до 5% масс., происходит снижение до – 52 °С. Введение в состав КО до 10% показывает повышение показателя температуры застывания до – 50 °С, что так же подтверждает проявление депрессорного эффекта. При этом происходит повышение температуры вспышки, что благоприятно сказывается на соблюдении норм пожарной безопасности. Однако, при введении КО в концентрации от 2% до 5 масс. % происходит рост количества механических примесей. При росте концентрации до 30%, количество

механических примесей возрастает до 0,5877 масс. %, что не отвечает техническим условиям к существующим ПС. Результаты физико-химического анализа для смесей на базе ЛГЗК:ТГЗК (1:1) с гудроном приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Физико-химические свойства балансовых смесей ЛГЗК: ТГЗК(1:1) и Г

Показатель	Содержание Г, масс. %						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость при 50°C, мм ² /с	2,68	2,72	2,98	3,69	5,28	8,94	12,59
Вязкость условная при 50°C, °ВУ	1,17	1,19	1,28	2,2	2,5	3,45	4,72
Плотность при 15°C, кг/м ³	993,5	993,8	995,1	998,4	101,86	1008,78	1016,5
T _{вспышки} , °C	98	100	105	112	117	120	132
T _{застывания} , °C	-35	-45	-48	-50	-40	-20	-15
Содержание мех. примесей, масс. %	0,0795	0,2395	0,2635	0,3284	0,5877	0,8472	1,1067
Содержание серы, масс. %	0,1207	0,130	0,1703	0,429	2,1021	3,732	5,257

Так же были приготовлены образцы ПС на основе газойлевых фракций каталитического крекинга в смеси лёгкого газойля каталитического крекинга с тяжелым газойлем в соотношении 1:1. Ниже приведена таблица 3.8 с физико-химическими свойствами ПС на основе балансовой смеси ЛГКК: ТГКК с КО.

Таблица 3.8 – Физико-химические свойства балансовых смесей ЛГКК: ТГКК (1:1) и КО

Показатель	Содержание КО, масс. %						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая при 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°	1,12	1,12	1,13	1,14	1,33	1,52	1,78
Плотность при 15°C, кг/м ³	894,4	896,3	899,1	903,8	923,3	943,6	964,8
T _{вспышки} , °C	82,1	83,1	85,1	88,1	99,2	111,1	123,1
T _{застывания} , °C	-45	-41	-53	-36	-30	-28	-25
Мех примеси, масс. %	0,077	0,120	0,185	0,293	0,346	0,786	1,070
Содержание серы, масс. %	1,2	1,197	1,343	1,586	2,563	3,534	4,508
Содержание воды, масс. %	Отсутствует						

Низкотемпературные свойства балансовых смесей на основе ЛГКК:ТГКК (1:1) с добавлением КО в концентрации 2 масс. % характеризуются снижением показателя температуры застывания с -35°C до -41°C, при повышении концентрации КО с 2% до 5%, происходит снижение до - 53°C. При дальнейшем введении КО до 10% и выше наблюдается обратная тенденция, температура застывания растёт до -36°C и выше.

Подробный анализ зависимости изменения температуры застывания от концентрации КО и от углеводородного состава растворителя (ЛГКК: ТГКК; ЛГЗК: ТГЗК) будет описан в разделе анализ и низкотемпературных свойств НДС. По результатам вышеприведённых данных выбраны составы смесей, отвечающие современным ТУ к низкотемпературным смазкам. Составы ЛГКК: ТГКК (1:1) и ЛГЗК:ТГЗК (1:1) с КО в концентрации от 2 % до 10 % отвечают современным требованиям к ПС. Результаты физико-химического анализа смесей ПС ЛГКК:ТГКК с гудроном приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Физико-химические свойства балансовых смесей ЛГКК: ТГКК (1:1) и Г

Показатель	Содержание КО, % масс.						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая при 50°С мм ² /с	2,1	5,31	6,14	8,09	23,06	-	-
Вязкость условная при 50°С, ВУ°	1,12	1,22	1,39	1,48	3,32	-	-
Плотность при 15°С, кг/м ³	894,4	895	897,4	901,2	925,8	936,4	968
T _{вспышки} , °С	82,1	84	86	87	92	95	102
T _{застывания} , °С	-45	-47	-52	-50	-38	-12	-10
Мех примеси, % масс.	0,077	0,089	0,095	0,1023	0,198	1,123	2,35
Содержание серы, % масс.	1,2	1,19	1,343	1,586	2,563	3,534	4,50
Содержание воды, %масс.	Отсутствует						

Для удобства восприятия ниже приведена сводная таблица 3.10 с данными смесей, а также со значениями ТУ к современным профилактическим средствам, таким как Ниогрин и Северин-3.

Таблица 3.10 - Основные физико-химические показатели ПС

Показатель качества	Плотность при 15°С, кг/м ³	Вязкость условная при 50°С, ВУ°	T _{заст.} , °С	T _{всп.} , °С	Содержание Мех.примесей, масс. %	Содержание воды, масс. %
Ниогрин ТУ381055	-	1,0 - 1,5	- 35	75	0,2	Следы
ЛГКК	954,3	1,08	-60	88	0,0003	Отсутствие
ЛГКК+ТГКК	993,5	1,16	-45	99	0,0794	
ЛГКК+ТГКК+КО 2%	993,6	1,16	-41	100	0,2394	
ЛГКК+ТГКК +КО +5%	993,8	1,17	-53	101	0,2634	
ЛГЗК+ТГЗК	894,4	1,11	-35	82	0,0773	
ЛГЗК+ТГЗК +КО 2%	896,3	1,11	-45	83	0,1206	
ЛГЗК+ТГЗК +КО 5%	899,1	1,12	-52	85	0,1856	
Северин-3	-	1,1-1,5	-45	85	0,2	0,1
ЛГКК+КО 2%	955,1	1,11	<-55	87	0,0452	Отсутствие
ЛГКК+КО 5%	956,3	1,12	<-55	86	0,1125	
ЛГКК+КО 10%	958,1	1,19	<-55	85	0,2247	
ЛГКК+ТГКК	993,5	1,16	-45	99	0,0794	
ЛГКК+ТГКК+КО 2%	993,6	1,16	-41	100	0,2394	
ЛГКК+ТГКК+КО 5%	993,8	1,17	-53	101	0,2634	
ЛГЗК+ТГЗК+КО 5%	899,1	1,12	-52	85	0,1856	
ЛГКК+Г 2%	957,2	1,04	-55	89	0,0451	
ЛГКК+Г 5%	962,3	1,07	-55	87	0,1126	
ЛГКК+Г10%	965,3	1,15	-55	89	0,2248	
ЛГЗК+ТГЗК	993,5	1,17	-35	98	0,1104	
ЛГЗК+ТГЗК+Г2%	993,6	1,17	-45	100	0,2635	
ЛГЗК+ТГЗК+Г5%	993,8	1,18	-52	101,1	0,1803	
ЛГЗК+ТГЗК+Г10%	994,0	1,22	-50	103	0,2635	

По результатам исследования образцов видно, что четыре образца на основе ЛГЗК с предварительно отогнанной бензиновой фракцией и два образца на основе ЛГКК удовлетворяют требованиям ТУ на профилактическое средство Ниогрин, для борьбы с прилипанием, примерзанием и смерзанием влажных дисперсных материалов к металлической поверхности транспортного оборудования.

3.1.2 Разработка пылесвязывающих веществ на основе НДС

В настоящее время до 50 % всех машин и механизмов, работающих в карьерах, приходится на транспортное оборудование. Капитальные затраты на транспорт достигают 2/3 всех затрат по карьере.

Достоинствами автомобильного транспорта является: возможность рационального использования в разнообразных горнотехнических условиях и быстрый ввод в работу, большая маневренность и гибкость, мобильность и простота отвал образования, доработка месторождения и наиболее полное извлечение запасов полезных ископаемых, меньшая трудоемкость при строительстве автомобильных дорог. Железнодорожный транспорт характеризуется крупномасштабностью перевозок. Эти особенности определяют возможности использования каждого вида транспорта на горнодобывающих предприятиях. При широком использовании автотранспорта в карьере интенсивным источником пыли являются дороги, не имеющие твердого покрытия. Особенно неблагоприятны в отношении пылеобразования временные дороги, т.к. из-за малого срока службы дорог производить укрепление их полотна экономически не целесообразно. Общая протяженность автомобильных дорог в карьерах достигает 600 км, при этом протяженность временных составляет 40-50%, от общего количества дорог.

Временные автодороги проводятся путем простого профилирования грунтов грейдером. Для покрытия таких дорог обычно используются вскрышные породы. Эксплуатация временных автомобильных дорог в карьерах имеет свои особенности: небольшой срок службы, частые изменения трассы, переменный продольный профиль с уклоном до 8-10%, при выезде из разрезов и до 15-10% при спусках и радиусом закругления до 20-25 м, большая грузоподъемность и интенсивность движения (до 100-150 автомобилей в час). При движении автосамосвалов происходит скалывание грунта и его раздавливание, в результате чего образуется слой высокодисперсной пыли, которая под действием динамической нагрузки на покрытия и скоростных вихревых потоков воздуха переходит во взвешенное состояние и распространяется на значительные расстояния, загрязняя атмосферу карьера. Дисперсность 77-98% витающей пыли имеет размер менее 10 мкм. При скорости движения автомобиля Белаз – 540, Белаз-548 до 40 км/ч длина пылевого шлейфа колеблется от 30 до 120 м, ширина от 9 до 20 м при высоте от 3 до 6 м.

Высокая запыленность воздуха резко снижает скорость движения автомобилей, вызывает повышенный износ двигателей, является причиной увеличения аварийности на автомобильных дорогах. Суммарное время простоев в течение года из-за загрязнений атмосферы уже при существующих глубинах карьеров достигает – 12 %. Необходимость в

капитальном ремонте автомобилей при эксплуатации их на пыльных дорогах возникает в 5-7 раз быстрее, чем в нормальных условиях.

Срок службы машин, работающих в этих условиях, может сократиться в 4-5 раз. Ускоренный износ деталей двигателей вызывает почти двукратное увеличение расхода масла. Длительное пребывание человека в запыленной атмосфере может вызывать профессионально-легочные заболевания, носящие общее название – пневмокониозы.

Борьба с пылеобразованием на временных автодорогах в карьерах имеет большое социальное и экономическое значение и является народнохозяйственной проблемой, что описано в литературном обзоре. Разработка ПС для обработки пылящих поверхностей, подразумевает под собой выбор оптимального компонентного состава, который позволит одновременно получить составы, отвечающие существующим техническим условиям и улучшить физико-химические и эксплуатационные показатели составов.

Разработаны ПС на базе газойлевых фракций каталитического крекинга с пределами выкипания 200-340°C и 320-470°C в соотношении 1:1 в количестве 70 масс. %, в которую вводили подогретый до температуры 50-70°C крекинг-остаток в количестве 30 масс. %, после чего смесь перемешивали до получения однородной массы. Смеси газойлевых фракций замедленного коксования с пределами выкипания 220-359°C и 340-480°C в соотношении 1:1 в количестве 90 масс. %, в которую вводили подогретый до температуры 50-70°C крекинг-остаток в количестве 10 масс. %, после чего смесь перемешивают до получения однородной массы. Данные технологии приготовления составы ПС запатентованы.

После приготовления смесей были выбраны составы ПС, отвечающие ТУ к существующим пылеподавателям (таблица 3.11). Ниже приведена сводная таблица сравнения разработанных ПС с техническими условиями, где розовым цветом выделены параметры, не отвечающие требованиям ТУ.

Снижение вязкости ПС положительно влияет на процесс профилактирования грунта, при помощи специальных форсунок. Когда содержание крекинг-остатка превышает значение 30 масс. %, наблюдается увеличение вязкости и повышение температуры застывания выше требуемых норм для профилактического средства. Одним из основных требований, предъявляемых к качеству профилактического средства, является температура вспышки.

Таблица 3.11 – Соответствие показателей качества ПС ТУ

Наименование показателя	смеси ЛГЗК и КО						
	Содержание КО, масс. %						
	0	2	5	10	30	50	70
Вязкость кинематическая при 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 при 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						

Как видно из таблицы 3.11, в смесях 70 масс. % ЛГКК + 30 масс. % КО, 90 масс. % ЛГКК + 10 масс. % КО и 80 масс. % ЛГКК + 20 масс. % КО, значения температуры вспышки составляют 87°C, 89°C, 88°C соответственно. В смесях 70 масс. % ЛГЗК + 30 масс. % КО, 90 масс. % ЛГЗК + 10 масс. % КО и 80 масс. % ЛГЗК + 20 масс. % КО, значения температуры вспышки составляют 85°C, 88°C, 87°C соответственно, что отвечает современным требованиям к ПС. В смесях 70 масс. % ЛГКК + 30 масс. % КО, 90 масс. % ЛГКК + 10 масс. % КО и 80 масс. % ЛГКК + 20 масс. % КО, значения условной вязкости при 50 °С составляют 1,3, 1,21, 1,28 °ВУ соответственно.

3.2 Анализ влияния углеводородного и компонентного состава тяжелого нефтяного остатка и дисперсионной среды на низкотемпературные свойства профилактического средства

Разработаны оптимальные составы ПС, которые отвечают техническим условиям к существующим ПС, на основе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК (1:1) с добавлением КО от 2% до 10 масс. %, и с добавлением от 2 % до 5 масс. % гудрона. Данные составы запатентованы (Пат № 1234567). После разработки составов и анализа их физико-химических свойств, проведено исследование процессов контактного взаимодействия НДС с металлическими и минеральными поверхностями. Изучены закономерности влияния компонентного состава дисперсионной среды и улучшающей добавки на конечные характеристики готового ПС. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем изучалась путем:

1. Исследования компонентного состава тяжелых нефтяных остатков;
2. Изучения процесса потери подвижности НДС в объеме;
3. Исследования поверхностных свойства НДС на металле;
4. Изучения смачивающих и объёмных свойств НДС;
5. Анализа адгезионных характеристик НДС смеси ПС;
6. Изучения смазывающих, трибологических поверхностных характеристик НДС.

В зависимости от температуры окружающей среды и состава углеводородной смеси может наблюдаться предотвращение смерзания, улучшение адгезионных характеристик, уплотнение и связывание частиц дисперсного материала. Изучение основных закономерностей адсорбции поверхностно-активных соединений из сложных углеводородных смесей является важным при разработке нефтепродуктов, эксплуатационные свойства которых проявляются при их контакте с металлической поверхностью.

3.2.1 Исследование группового углеводородного состава дисперсионной среды профилактического средства

Исследование углеводородного состава газойлей необходимо для предварительной оценки смазывающих, антикоррозионных и вязкостно-температурных характеристик разрабатываемых профилактических средств. К числу важнейших физико-химических свойств относится зависимость вязкости ПС от температуры.

Анализ группового углеводородного состава фракций, используемых в качестве дисперсионной среды ПС, был проведен на хромато-масс-спектрометре Agilent 5973 с неполярной колонкой DB-Petro длиной 100 метров. Хроматограммы разделения

углеводородов C_7H_{16} - $C_{20}H_{42}$ для ЛГКК и ТГКК приведены на рисунке 3.1 (а,б), а установленный углеводородный состав на рисунках 3.2-3.3.

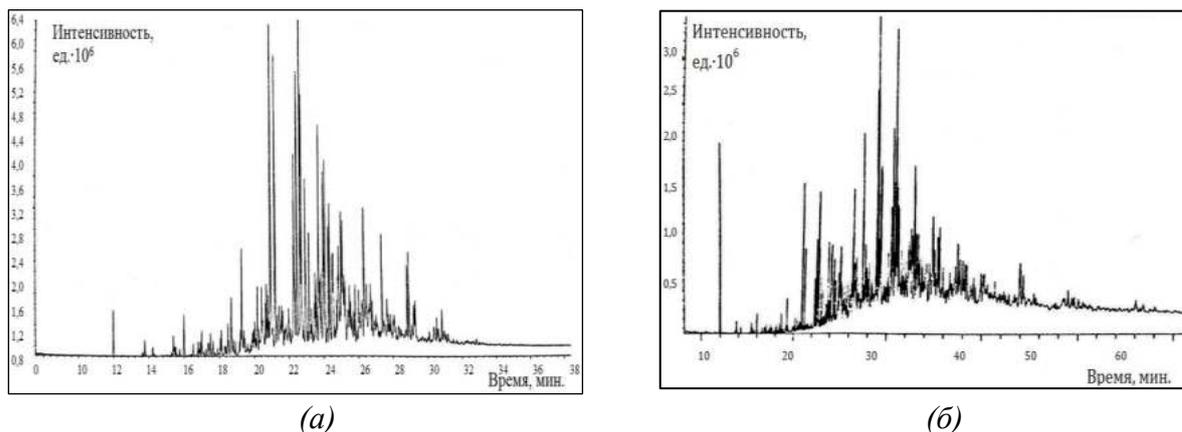


Рисунок 3.1 - Хроматограммы образцов ЛГКК(а) и ТГКК(б)

Также, как и для ЛГКК, для ТГКК характерны соединения с большим количеством углеродных атомов в молекуле, но их интенсивность в два раза меньше что видно из рисунка 3.1. Расшифровки хроматограмм ЛГКК и ТГКК представлены на рисунке 3.2-3.3.

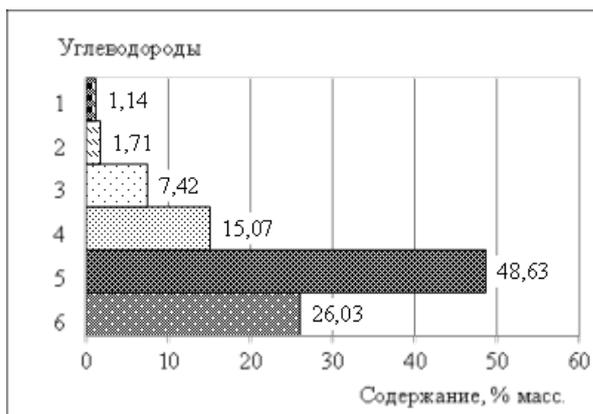


Рисунок 3.2 - Диаграмма углеводородного состава ЛГКК, где: 1 – н-парафиновые, 2 – изо-парафиновые, 3 – нафтеновые, ароматические: 4 – полициклические, 5 – бициклические, 6 – моноциклические

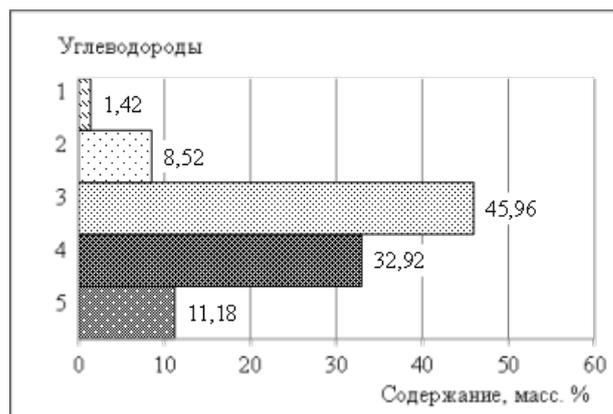


Рисунок 3.3 - Диаграмма углеводородного состава ТГКК, где: 1 – н-парафиновые, 2 – нафтеновые, ароматические: 3 – полициклические, 4 – бициклические, 5 – моноциклические

Данные о групповом углеводородном составе газойлевых фракций (рисунки 3.2-3.3) и результаты физико-химического анализа исходных компонентов (таблицы 3.10-3.11), подтвердили, что дистилляты каталитического крекинга, замедленного коксования, крекинг-остаток и гудрон являются высококачественным сырьем для получения ПС. Температура застывания углеводородов, при равном количестве углеродных атомов в составе молекул, снижается в ряду: н-парафиновые – изопарафиновые – нафтеновые – ароматические.

В ЛГКК выявлены парафиновые углеводороды нормального строения (1,14 масс. %) и изопарафиновые (1,71 масс. %): 2-метилтетрадекан $((CH_3)_2-CH-(CH_2)_{11}-CH_3)$ и 2-

метилтридекан $((\text{CH}_3)_2\text{-CH-(CH}_2)_{10}\text{-CH}_3)$. Так же в образце ЛГКК присутствуют такие нафтеновые углеводороды (7,42 масс. %), как 1,6-диметилиндан $(\text{CH}_3\text{-C}_9\text{H}_8\text{-CH}_3)$,

1-этилиндан $(\text{C}_9\text{H}_9\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$ и другие циклоалканы. В образце ЛГКК обнаружены ароматические углеводороды, в том числе моноциклические (26,03 масс. %), например: 1,2,3-триметилбензол $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_3)$, 1-метил-3-изопропилбензол $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH-(CH}_3)_2)$, толуол $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3)$, орто- и параксилолы $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2)$; бициклические (48,63 масс. %), например; 7-этил-1,4-диметилазулен $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{-(CH}_3)_3)$; полициклические (15,07 масс. %), например; флуорен $(\text{C}_{13}\text{H}_{10})$, 3,6-диметилфенантрен $(\text{C}_{16}\text{H}_{14})$, 2-метилантрацен $(\text{C}_{15}\text{H}_{12})$, 1-метилфлуорен $(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$.

В ТГКК присутствует гексадекан $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{14}\text{-CH}_3)$ в количестве 1,42 масс. %. Нафтеновые углеводороды, например: 1-этилиндан, содержатся в ТГКК в количестве 8,52 масс. %. В образце ТГКК также обнаружены ароматические углеводороды, в том числе моноциклические (11,18 масс. %), например: 1,2,3-триметилбензол, орто- и параксилолы; бициклические (32,92 масс. %), например: 1-пропилнафталин $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)$, 3-метилбифенил $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$ и большое разнообразие структурных изомеров этих углеводородов; полициклические (45,96 масс. %), например: флуорен, 3,6-диметилфенантрен, 2-метилантрацен, 1-метилфлуорен, аценафтен $(\text{C}_{12}\text{H}_{10})$, 1,3-диметилпирен $(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{-(CH}_3)_2)$, 2,3-диметилфлуорен $(\text{C}_{15}\text{H}_{14})$. Структурные формулы с подробным описанием углеводородов, для ЛГКК и ТГКК приведены в Приложениях А, Б.

Как видно из таблицы 2.1, газойли характеризуются относительно низкой температурой застывания: ЛГКК застывает при температуре минус 60 °С, ТГКК при минус 12°С, а КО застывает при минус 2 °С. Увеличение степени разветвленности боковой цепи, например, в ряду: 1,3-диметилнафталин – 2-изопропилнафталин, приводит к понижению температуры застывания газойля [20]. Более высокая температура застывания крекинг-остатка и тяжелых фракций термокаталитических процессов нефтепереработки обусловлена повышенным содержанием в них полициклических углеводородов: нафталинов $(\text{C}_{10}\text{H}_8)$, пиренов $(\text{C}_{16}\text{H}_{10})$, дибензантрацена $(\text{C}_{22}\text{H}_{14})$, хризена $(\text{C}_{18}\text{H}_{12})$, фенантрена $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$ [5]. Диаграммы углеводородного состава (рисунки 2,4) показывают, что легкий газойль обладает более высоким содержанием моно- и бициклических ароматических соединений – 26,03 и 48,63 масс. % соответственно по сравнению с тяжелым – 11,18 и 32,92 %, и менее высоким содержанием полициклической ароматики – 15,07 против 45,96 % соответственно, что приводит к улучшению его вязкостно-температурных и смазывающих свойств и повышает смазывающую способность. Из углеводородов наибольшей адгезией к металлу обладают нефтяные фракции, содержащие в своем составе ароматические углеводороды, смолистые вещества, хлор-, азот- и серосодержащие группы

(карбоксильную, гидроксильную, карбонильную, сульфогруппу), которые образуют прочную пленку в виде хлоридов, нитритов и сульфидов металла в процессе хемосорбции [3,10]. В ЛГКК все вышеперечисленные группы присутствуют в таких углеводородах, как: 1,6-диметилндан, 3,4-дифенилфуразан-N-оксид ($C_{14}H_{10}N_2O_2$). В ТГКК присутствуют 3-фенилэтилфенол ($C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_4-OH$), тиофен (C_4H_4S) и другие гетероатомные соединения. Помимо газойлевых фракций каталитического крекинга, был исследован групповой углеводородный состав газойлевых фракций замедленного коксования, лёгкого газойля (ЛГЗК) и тяжелого (ТГЗК). Результаты исследования группового анализа приведены на диаграмме рисунка 3.4.

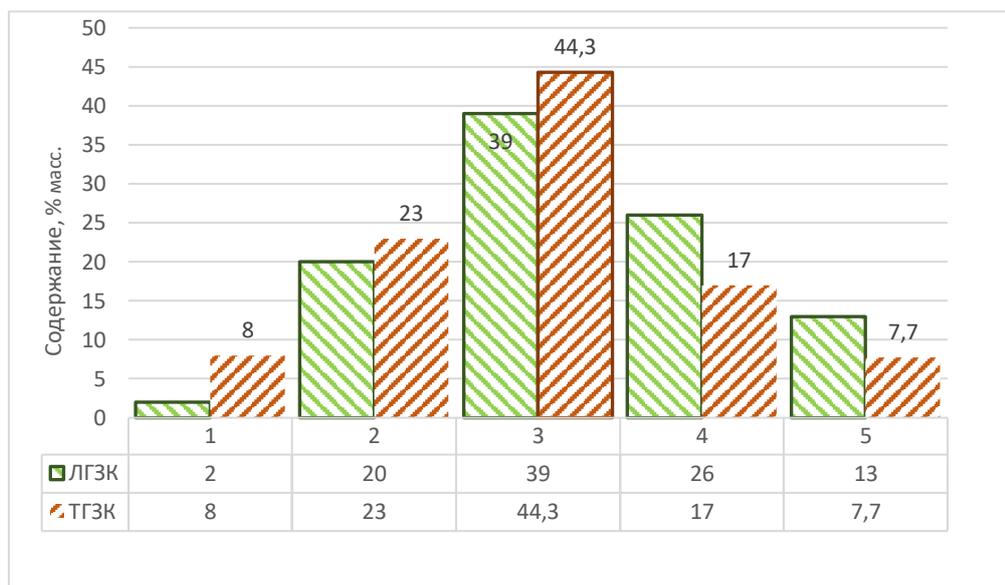


Рисунок 3.4 -Диаграмма углеводородного состава ЛГЗК и ТГЗК, где:
1 – n-парафиновые, 2 – нафтеновые, ароматические: 3 – полициклические,
4 – бициклические, 5– моноциклические

Из рисунка 3.4, следует, что в ТГЗК больше полициклических углеводородов и парафиновых углеводородов, в сравнении с ЛГЗК. Эти группы углеводородов являются необходимыми для улучшения поверхностных (адсорбционных, смазывающих) и объёмных (вязкостно-температурных, смачивающих) свойств НДС, поэтому в состав ПС решено добавить ТГЗК в равном количестве с ЛГЗК. ЛГЗК так же отличается по своему углеводородному составу, наблюдается преобладание бициклических и моноциклических углеводородов в составе фракции, а также значительно меньшее содержание парафиновых углеводородов в сравнении с ТГЗК (рисунок 3.6).

Очевидно, что как ТГЗК так и ТГКК в чистом виде не могут быть использованы в качестве дисперсионной фазы ПС, так как они не удовлетворяет современным требованиям к ПС по физико-химическим свойствам (вязкость, температура вспышки, содержание механических примесей) (таблица 2.1). Поэтому были приготовлены смеси ЛГКК:ТГКК и

ЛГЗК:ТГЗК в соотношении 1:1. Концентрация полициклических соединений снижается только при разбавлении тяжелого газойля легким газойлем. Использование тяжелых газойлей позволяет повысить в ПС концентрацию соединений, содержащих полярные группы, что улучшает способность ПС образовывать прочную углеводородную пленку на металлических и минеральных поверхностях. Также тяжелые газойли повышают вязкость ПС, что позволяет образовывать вместе с грунтом временной автодороги прочную губку, не допускающую отрыва пылевых частиц от дорожного полотна [39]. Максимальное вовлечение тяжелой фракции каталитического крекинга и замедленного коксования в состав ПС значительно снижает себестоимость готового продукта. Выбор соотношения 1:1 обусловлен материальным балансом действующей установки каталитического крекинга. Групповой углеводородный состав, (масс-спектрометрический метод) для газойлей замедленного коксования и каталитического крекинга, в соотношении 1:1 представлен на диаграммах, изображенных на рисунках 3.5-3.6.

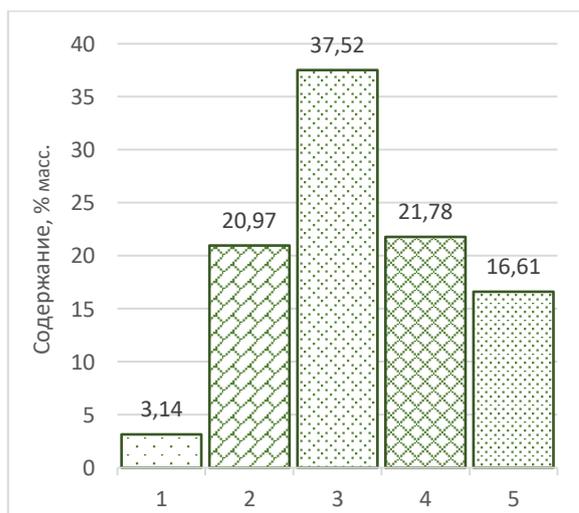


Рисунок 3.5 - Диаграмма углеводородного состава смеси ЛГКК:ТГКК (1:1), где: 1 – парафиновые, 2 – нафтеновые, ароматические: 3 – полициклические, 4 – бициклические, 5 – моноциклические

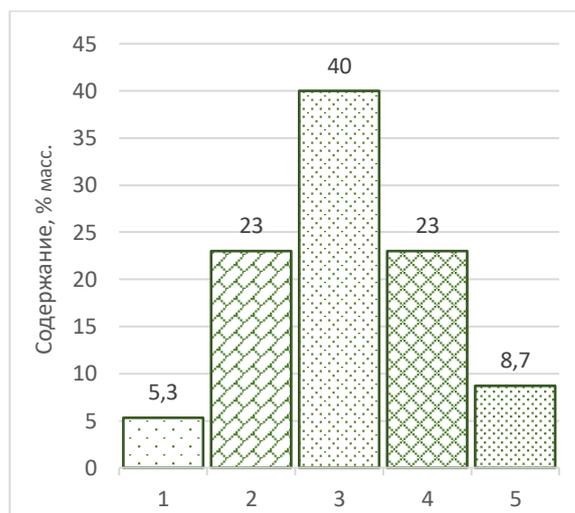


Рисунок 3.6 - Диаграмма углеводородного состава ЛГЗК:ТГЗК (1:1), где: 1 – парафиновые, 2 – нафтеновые, ароматические: 3 – полициклические, 4 – бициклические, 5 – моноциклические

Как видно из рисунка 3.5, в смеси ЛГКК:ТГКК (1:1) увеличивается содержание моноциклической ароматика – до 18 % с линейными нормальными радикалами. Поэтому в качестве растворителя такая смесь предпочтительнее чистых газойлей, поэтому на ее базе были приготовлены образцы смесей ПС с КО и гудроном. Степень поляризации и прочность адсорбированного слоя повышается в ряду: парафиновые – нафтеновые – ароматические углеводороды. Ароматические полициклические углеводороды присутствуют в большей степени в газойлях замедленного коксования, (25 и 40 масс. %), что улучшает смазывающие свойства ЛГЗК:ТГЗК, однако может так же повышает

способность ЛГЗК:ТГЗК к растворения асфальтенов КО и Г, что может негативно отразиться на депрессорной способности асфальтенов и смол КО и гудрона.

Групповой углеводородный анализ дисперсионной среды и ТНО, полученный адсорбционным методом представлен в виде таблицы 3.12. Представленная таблица является сводной и позволяет анализировать характеристики компонентов, которые будут проявляться в процессе эксплуатации образцов ПС.

Таблица 3.12 - Углеводородный состав дисперсионной среды

Углеводородный состав, масс. %	ЛГЗК	ТГЗК	ЛГКК	ТГКК	Гудрон	КО
Парафино-нафтеновые	12,5	16,2	7,7	8,2	20,0	25,9
Ароматика <i>легкая</i>	1,6	2,5	10,2	10,9	14,3	15,7
<i>средняя</i>	50,0	8,4	52,1	28,7	9,1	9,1
<i>тяжелая</i>	28,3	57,3	25,5	41,8	32,7	28,3
Толуольные смолы I	2,3	4,4	2,7	3,7	8,8	8,3
Спирто-толуольные смолы II	5,3	9,7	1,8	5,5	12,4	9,7
Асфальтены	12,5	16,2	7,7	8,2	20,0	25,9

Углеводородные составы дисперсионной среды при этом заметно отличаются друг от друга, из таблицы 3.11 видно, что количество парафинонафтеновых углеводородов у ЛГЗК и ТГЗК в три раза меньше чем в смеси ЛГКК и ТГКК. Легких ароматических углеводородов, так же в смесях ЛГКК и ТГКК больше чем в смесях ЛГЗК:ТГЗК, однако количество средних ароматических углеводородов больше в ЛГКК. Количество тяжелой ароматики в ЛГКК: ТГКК в два раза больше чем в смеси ЛГЗК: ТГЗК. Изучение группового углеводородного анализа смесей ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК, является необходимым для понимания приемистости этих смесей к природным депрессорам КО и гудрона.

В работе Рогачевой О.И. [105] подробно исследовано влияние твердых парафинов и их свойств на низкотемпературные свойства НДС, а также изучена способность ароматических углеводородов и смолистых компонентов участвовать в механизме депрессорного эффекта. Автором установлено что твердые парафины являются основными участниками депрессорного эффекта, так как на их поверхности адсорбируются САВ КО и гудрона, однако важно, что их количество было оптимальным в системе НДС, не более 5-7 масс.%. Так же важно содержание смолистых компонентов и полиароматических углеводородов в дисперсионной среде, в работе [105], показано, что если температура застывания нефтяной фракции ограничивается не парафиновыми, а ароматическими углеводородами или смолистыми веществами, то известными депрессорными присадками температуру застывания снизить не удастся. Из этого следует, что применение депрессорных присадок без учета углеводородного состава дисперсионной среды НДС - невозможно. Для каждой нефтяной фракции, по-видимому, существует некоторая оптимальная концентрация содержащихся в ней твердых углеводородов и смолистых

компонентов, ниже и выше которой действие присадки на температуру застывания не проявляется.

3.2.2 Анализ влияния углеводородного и компонентного состава тяжелого нефтяного остатка и дисперсионной среды на низкотемпературные свойства профилактических средств

Проблема исследования и получения низкозастывающих нефтепродуктов имеет большое практическое значение. Температура застывания нефтепродуктов определяет возможность их применения в зимний период времени. Низкотемпературные свойства НДС были предметом исследований: Рогачевой О.И. [105], Кондрашевой Н.К. [56], Олькова П.Л. [82], Чапайкина С.А. [116], Гурвича Л.Г. [23], Черножукова Н.И. [117], Фукса Г.И. [115] и многих других. Анализ технических требований более 100 нефтепродуктов показал (таблица 3.14), что низкотемпературные свойства является самыми универсальными.

Таблица 3.13 - Повторяемость показателей качества нефтепродуктов

Показатель качества	Степень повторяемости, %
Температура застывания	100
Содержание воды	99,9
Температура вспышки	90,0
Вязкость	88,3

В большинстве случаев потеря подвижности высокомолекулярных нефтяных фракций связана с резким повышением структурной вязкости, обусловленной образованием надмолекулярных структур из смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) или структурной сетки из кристаллов твердых углеводородов.

Гурвич Л.Г. [23] отмечал, что низкотемпературные свойства нефтепродуктов находятся в тесной связи с содержанием в них высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Кристаллизация твердых углеводородов, приводящая к застыванию масла, рассматривается им как процесс частичной или структурной коагуляции дисперсной фазы, формирующей сетку или каркас, который иммобилизует жидкую фазу, препятствуя ее движению. Взгляд Гурвича Л.Г. на роль кристаллов твердых углеводородов в потере подвижности нефтяных фракций был подтвержден в работах Ребиндера П.А. [104], Фукса Г.И. [115]. При наполнении парафином температура застывания смеси резко повышается. Резкое повышение температуры застывания связано с формированием коагуляционной структуры из кристаллов твердых углеводородов.

При наполнении низкозастывающей основы парафином и концентратом САВ крекинг-остатка характер изменения низкотемпературных свойств получающихся при этом смесей различен, что подтверждено результатами Олькова П.Л. [83] (рисунок 3.5).

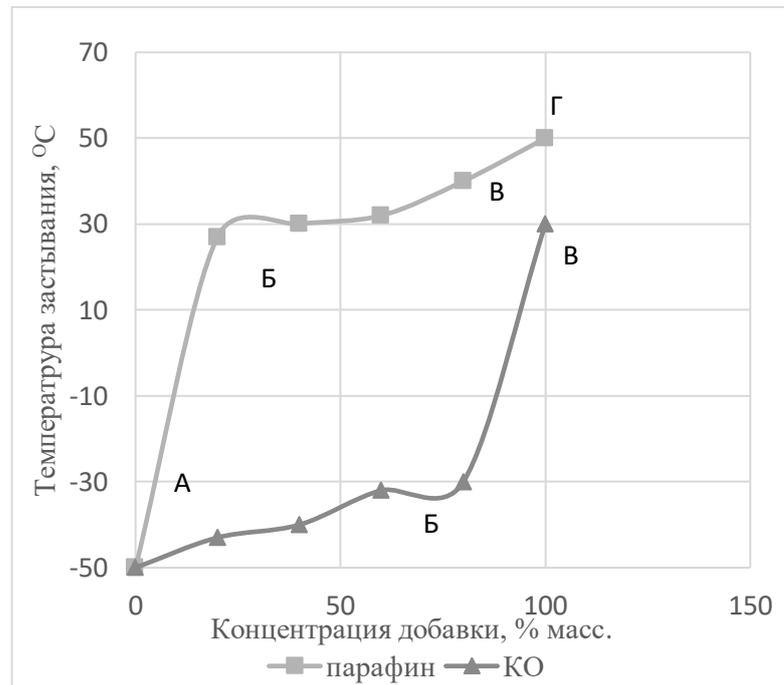


Рисунок 3.5 - Зависимость температуры застывания смесей ЛГКК: ТГКК от концентрации КО, парафина [23]

При концентрации твердой фазы, соответствующей точке Б, заканчивается формирование коагуляционной структуры из кристаллов твердых углеводородов во всем объеме жидкости. При дальнейшем увеличении твердой фазы происходит некоторое увеличение прочности коагуляционной структуры за счет увеличения коагуляционных контактов. Температура застывания повышается медленно, что свидетельствует о формировании более компактной структуры из кристаллов твердых углеводородов [24]. Прямолинейный участок кривой описывается уравнением Фукса Г.И. (формула 3.1) [115]:

$$t_3 = K_1 + K_2 \log C, \quad (3.1)$$

где: С-концентрация парафина, $K_{1,2}$ - коэффициенты, зависящие от свойств масла и парафина.

В интервале концентраций, соответствующих участку Б-В, прочность структуры повышается не только за счет повышения числа коагуляционных контактов, но и за счет образующихся кристаллизационных контактов (срастаний), число которых неправильно возрастает по мере увеличения концентрации парафина. При концентрации, соответствующей точке В, кристаллизационные срастания возникают во всем объеме системы, что вызывает некоторое повышение температуры застывания. Участок В-Г соответствует изменению температуры плавления парафина как кристаллизационной

структуры. При наполнении низкозастывающей основы крекинг-остатком температура застывания смеси повышается монотонно.

При концентрации КО, соответствующей точке Б (пороговая концентрация структурообразования ПКС), коагуляционные связи между надмолекулярными структурами САВ образуются во всем объеме системы. При концентрации САВ выше ПКС происходит упрочнение коагуляционной структуры: температура застывания резко повышается. Точка В соответствует температуре застывания КО.

Рогачевой О.И. [105], так же была установлена зависимость депрессорных свойств ТНО от содержания в средних фракциях коксования твердых парафинов и высоконденсированных ароматических углеводородов. Предельное их содержание составило 8 и 10 % масс. соответственно, при большем содержании этих компонентов в газойлях коксования действие природных депрессоров полностью парализуется. Кроме того, снижается вязкость, что так же оказывает существенное влияние на структурообразование и эффективность присадок. Вязкая среда [105] благоприятствует связыванию кристаллов парафина с образованием каркасных структур приводящих к застыванию продукта.

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.

Для изучения депрессорных свойств КО из них были выделены и охарактеризованы групповые компоненты по методике, описанной в работе [134]. Результаты проверки КО и его компонентов как депрессоров [135] показывают (рисунок 3.6), что смолистые соединения и асфальтены обладают хорошим депрессорными свойствами. Исключение составляют смолы дистиллятного КО, десорбированные бензолом. Содержание САВ в нефтяных остатках колеблется в широких пределах и зависит от глубины вакуумной перегонки и термокрекинга ТНО. Зависимость оптимального количества ТНО как депрессора от содержания в нем САВ носит экстремальный характер. Наиболее эффективным является КО с содержанием асфальтенов 15-18 масс. %.

На рисунок 3.6 показан график зависимости $T_{\text{застывания}}$ смесей от количества присутствующих в них асфальтенов и смол.

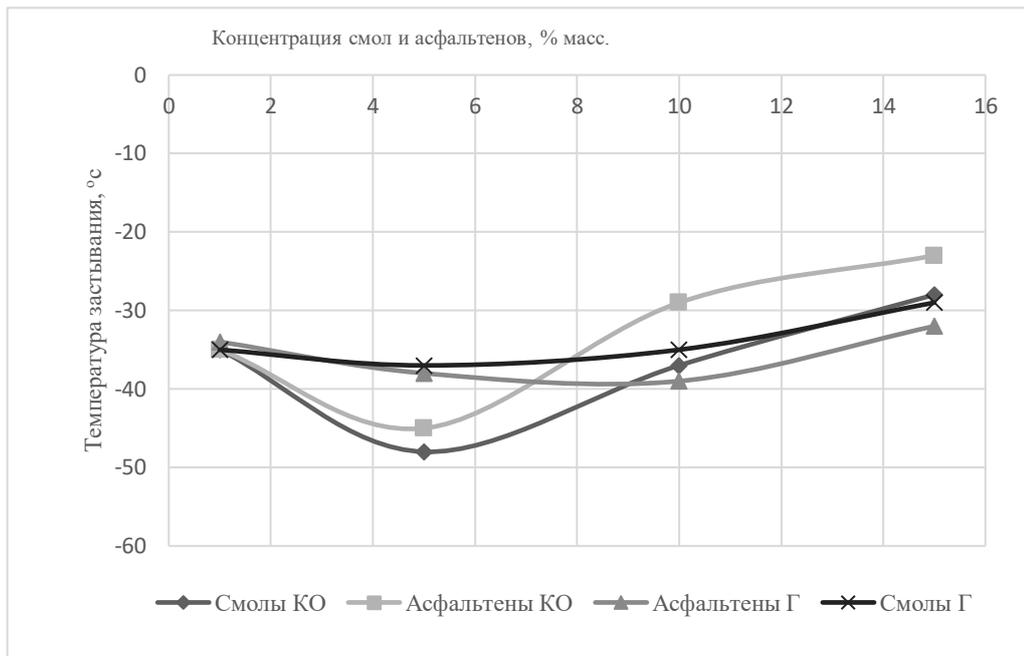


Рисунок 3.6 – Зависимость изменения температуры застывания ЛГКК: ТГКК (1:1) от содержания асфальтенов и смол КО и Г [92]

Согласно рисунку 3.6, графические зависимости температуры застывания от концентрации асфальтенов и смол имеют экстремумы. Для смол и асфальтенов КО при концентрации 5% масс. наблюдается лучший эффект снижения температуры застывания до минус 48°C. Если смолы и асфальтены в разделенном виде способны на депрессорный эффект, то в естественном присутствии друг друга в крекинг-остатке или гудроне, они проявляют усиленный синергетический эффект.

Депрессия температуры застывания сложных углеводородных смесей зависит от скорости адсорбции, которая в свою очередь зависит от скорости растворения (распада) надмолекулярных структур. С повышением содержания асфальтенов в ТНО их растворимость в базовых фракциях (газойлях) уменьшается за счет снижения концентрации в смеси высокомолекулярных ароматических углеводородов и смолистых соединений, так как в КО количество асфальтенов выше чем в гудроне (3 и 2,7 масс. % соответственно, таблица 3.9), КО более эффективен в качестве депрессора.

В сложных углеводородных смесях происходит два противоположных процесса: адсорбция асфальтенов на поверхности кристаллов твердых углеводородов сдвигает равновесие: молекулярный раствор-золь-гель в сторону образования молекулярного раствора, а уменьшение растворимости асфальтенов – в сторону образования золь-надмолекулярных структур асфальтенов. Конкурентным характером скорости адсорбции и скорости растворения асфальтенов объясняется непрямолинейная зависимость

максимальной депрессии от содержания асфальтенов в ТНО, добавляемых к газойлю в оптимальных количествах.

Сравнение физико-химических свойств КО и гудрона, их компонентов показывает (таблица 3.11), что асфальтены и смолы КО имеют большую молекулярную массу, более высокое содержание гетероатомов, более длинные боковые углеводородные цепи, более высокую концентрацию свободных радикалов. Высокое содержание гетероатомов и высокая концентрация свободных радикалов обуславливают высокую адсорбционную активность молекул асфальтенов, выделенных из КО. При малых концентрациях 0,25 и 0,5 масс. % асфальтены и смолы КО являются более эффективными депрессорами. При больших концентрациях их эффективность становится меньше, чем у асфальтенов и смол КО. Область оптимальных добавок в последнем случае значительно шире: 2-7 масс. % против 2-4 масс. % для асфальтенов КО. Это объясняется тем, что асфальтены из остаточного КО обладают меньшей растворимостью в дисперсионной среде, а, следовательно, и меньшей пороговой концентрацией асфальтенов (ПКА). При значительных концентрациях в случае асфальтенов остаточного происхождения концентрация надмолекулярных образований будет больше, что повышает степень структурирования дисперсной фазы.

Ольковым П.Л. совместно с Сюняевым З.И. обнаружена связь между парамагнитностью САВ КО и их депрессорными свойствами [81, 111]. Авторами получена зависимость, связывающая величину депрессии температуры застывания с концентрацией ПМЦ в крекинг-остатке, отраженная в формуле (3.2):

$$\Delta t = a \left(\frac{c}{c_0} \right)^b, \quad (3.2)$$

где: t - максимальная депрессия температуры застывания газойлей, °С; a , b - коэффициенты; C - концентрация ПМЦ компонентов КО, обладающих депрессорными свойствами, ПМЦ/г; C_0 -концентрация ПМЦ компонентов КО, не обладающего депрессорными свойствами, ПМЦ/г.

Пропорциональную зависимость между ПМЦ и депрессией асфальтенов можно обнаружить и по результатам исследований других авторов [80, 136, 137, 138], приведенных в таблице 3.15. Данные, приведенные в таблице 3.14, убедительно доказывают, что между парамагнитностью и депрессорными свойствами САВ существует пропорциональная зависимость. Такая связь обусловлена, на наш взгляд, высокой адсорбционной способностью САВ, обладающих высокой парамагнитностью и фактором ароматичности [84], которая может характеризоваться соотношением C/N . Полученные нами данные подтверждают вышеприведенное (рисунок-3.6).

Асфальтены КО обладают более высокой концентрацией ПМЦ в (на 60 масс. %) и более высоким соотношением С/Н (выше на 6 масс. %) в сравнении с гудроном, поэтому асфальтены КО проявляют более высокую депрессорную способность в сравнении гудроном, снижая $T_{\text{застывания}}$ на 7 °С.

Таблица 3.14 – Связь между ПМЦ и депрессией некоторых фракций асфальтенов [84]

№ фракции	Концентрация ПМЦ, спин г ⁻¹	Депрессия, °С	№ фракции	Концентрация ПМЦ, спин г ⁻¹	Депрессия, °С
2	1 10 ¹⁷	10	5	1,2 10 ¹⁸	42
4	3,9 10 ¹⁷	17	8	3,6 10 ¹⁸	44
3	1 10 ¹⁸	20	1	4,75 10 ¹⁸	50

Увеличенное соотношение С/Н говорит не только о большем содержании ароматических фрагментов в молекуле асфальтенов, но и о меньшей длине боковых цепей и о меньшем их количестве. Чем короче боковые цепи, тем плотнее адсорбционный слой, тем эффективнее будет происходить блокирование центров кристаллизации твердых углеводородов и понижение температуры застывания.

Изучение поведения выделенных компонентов из КО и гудрона (смола и асфальтенов), показали, что компоненты КО более эффективны в сравнении с гудроном. Однако компоненты обоих ТНО способны снижать температуру застывания при их концентрации от 2 до 5 масс. % на 7 - 12 °С.

3.2.3 Низкотемпературных характеристики разработанных состав профилактических средств

Изучение способности компонентов КО и гудрона к снижению температуры застывания, подтвердили предположения об эффективности применения ТНО в качестве депрессорных добавок. В соответствии с разработанной нами технологией получения ПС, ТНО вводятся без предварительного выделения САВ, поэтому были изучены депрессорные способности КО и гудрона в их естественном виде. Для изучения депрессорных свойств КО и гудрона исследовалось влияние их концентрации в составе ПС на изменение температуры застывания смеси.

На рисунках 3.7 - 3.8 приведены диаграммы, отображающие зависимости изменения температур застывания смесей ПС на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК от концентрации в них КО и гудрона. В поле растворителя ЛГКК:ТГКК, как КО, так и Гудрон при их концентрациях от 2 до 5 масс. % снижают температуру застывания до минус 52°С. Предельной концентрацией является 5 масс. % ТНО, при дальнейшем увеличении концентрации идет загущение системы, повышение ее вязкости и температуры застывания.

Введение в смесь ЛГКК:ТГКК крекинг-остатка в концентрации 5 масс. % снижает температуру застывания на 18°C, с минус 35°C до – 53°C. Гудрон в этой же дисперсионной среде снижает температуру застывания в концентрации 5 масс. % на 11°C. Для смесей ПС на базе ЛГКК:ТГКК оптимальной является концентрация 5 масс.% КО и гудрона.

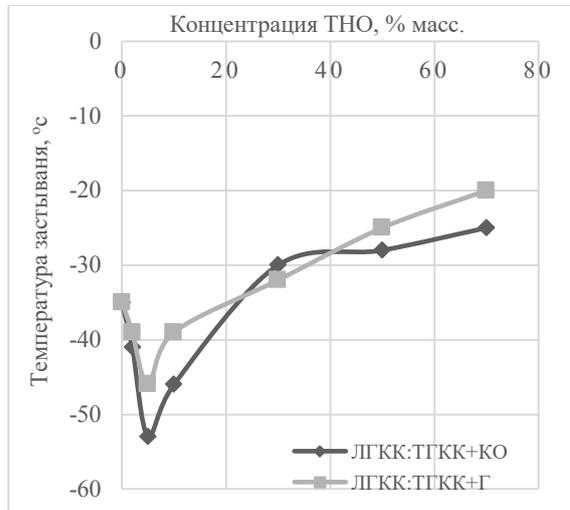


Рисунок 3.7– Диаграмма зависимости температуры застывания ЛГКК: ТГКК(1:1) от концентрации КО и гудрона

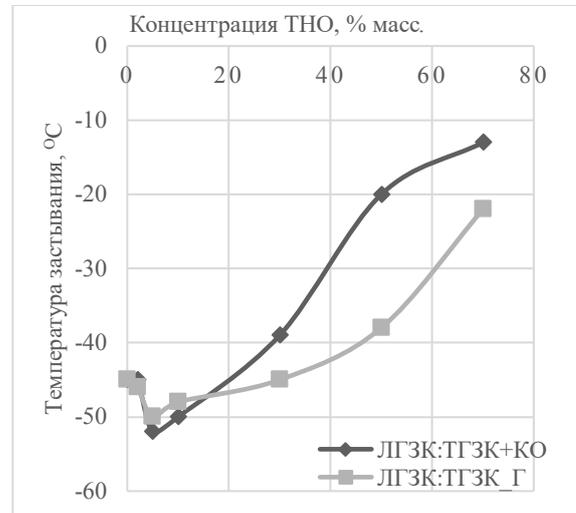


Рисунок 3.8– Диаграмма зависимости температуры застывания ЛГЗК: ТГЗК (1:1) от концентрации КО и гудрона

На диаграмме изменения температуры застывания ЛГЗК:ТГЗК с 5 масс. % КО (рисунок 3.8) наблюдается минимум понижения температуры застывания (на 6 °C). При добавлении гудрона в концентрации 5 масс. % температура застывания снижается на 5 °C. При концентрации 5 масс. % КО и Гудрона, снижение температуры застывания большее чем при добавке отдельно смол и асфальтенов (рисунок 3.6), что подтверждается теорией синергетического усиления депрессорных свойств смол и асфальтенов в присутствии друг друга. Полученные данные подтверждают, что свойства САВ крекинг-остатка в сравнении с гудроном более эффективно снижают температуру застывания. САВ КО характеризуются большей парамагнитностью, более высоким соотношением С/Н, боковые углеводородные цепи короче, что описано выше (таблица 3.11).

Однако на характер изменения температуры застывания смесей ПС оказывает влияние не только свойства САВ крекинг-остатка и гудрона, но и углеводородный состав и физико-химические свойства газойлей. Наилучшей приемистостью обладает газойль каталитического крекинга, наихудшей газойль замедленного коксования, что объясняется следующими факторами, оказывающими влияние на потерю подвижности НДС:

- ✓ Повышение вязкости молекулярного раствора;
- ✓ Содержание твердых углеводородов;

- ✓ Склонность к структурированию;
- ✓ Растворяющая способность дисперсионной среды по отношению к САВ.

Концентрация ТНО (КО и гудрона), показывающая наибольшее снижение температуры застывания в газойле каталитического крекинга и замедленного коксования, практически одна и та же. Несмотря на более низкое содержание ароматических углеводородов и смол, эффективное снижение температуры застывания в газойле каталитического крекинга, связано с более высоким низким содержанием парафинафтоновых углеводородов с короткими боковыми цепями и меньшим ПЦА (таблица 3.12).

В газойлях каталитического крекинга содержание тяжелой ароматики в 2 раза ниже, чем в газойлях замедленного коксования, а средней ароматики в 3 раза выше, что объясняет большее снижение температуры застывания в этих смесях, как при введении КО, так и гудрона (таблица 3.10). Повышенное содержание тяжелых ароматических углеводородов в смеси газойлей замедленного коксования, объясняет некоторое ухудшение приемистости газойля замедленного коксования, из-за ухудшения вязкостно-температурных свойств и большей склонности к структурированию и растворению САВ КО и гудрона.

В работах [81,82,104, 139, 140], была показана зависимость депрессии от содержания в нефтяной фракции твердых углеводородов. Эта закономерность обнаруживается и в случае газойлей каталитического крекинга, которые в своем составе содержат в два раза меньше твердых углеводородов, чем смеси на базе ЛГЗК: ТГЗК (рисунок 3,6). При превышении ПКС крекинг-остатка в смеси коагуляционные связи между надмолекулярными структурами смеси ЛГКК образуются во всем объеме системы.

Более сложный характер изменения низкотемпературных свойств смеси наблюдается при наполнении ТНО газойлей замедленного коксования (5,3 масс. %), содержащих большее количество твердых углеводородов, в сравнении с газойлями каталитического крекинга (3,14 масс. %). Так как при отрицательных температурах, твердые парафины кристаллизуются в объемном слое ПС, САВ КО и гудрона адсорбируются, как было сказано ранее, на их поверхности, очевидно, что оптимальной концентрацией твердых парафинов в системе НДС является 3,14 масс. %, которая отвечает значениям газойля каталитического крекинга, при увеличении концентрации до 5,3 масс. %, происходит перенасыщение объемного слоя ПС адсорбированными САВ на поверхностях твердых парафинов. Оптимальное наличие твердых углеводородов, очень важный параметр, и зависит он от вязкости НДС, а последняя в известной степени определяет температуру застывания. Оптимальное содержание твердых углеводородов связано с образованием такого количества агрегатов (кристаллы с адсорбционной пленкой

САВ), которые в объёме жидкости не образуют сплошного каркаса. На оптимальное количество твердых углеводородов так же оказывает влияние и повышение скорости роста кристаллов с увеличением концентрации твердых углеводородов в НДС.

Эффективность депрессорных добавок зависит от вязкости НДС даже в случае неизменного химического состава твердых углеводородов. С повышением вязкости ее влияние на температуру застывания увеличивается. Следовательно, чем в большей степени температура застывания обусловлена выпадением твердой фазы из кристаллов твердых углеводородов, тем больший депрессорный эффект в данной НДС. Кристаллы парафина удерживаются отдельно друг от друга с помощью главных цепей депрессора, предотвращая потерю подвижности системы.

Исследования закономерностей в изменении депрессорных свойств САВ в поле разных дисперсионных сред, подтвердили, что оптимальными являются концентрации ТНО в ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК от 2 до 5 %масс.

3.3 Исследование процессов контактного взаимодействия нефтяных дисперсных систем с металлическими и минеральными поверхностями

Прочностные характеристики адсорбционного слоя испытуемого смазочного материала определяются адгезией - взаимодействием молекул адсорбционного слоя ПС с полем твердой фазы, представляющей собой обрабатываемую поверхность. На основе полученных экспериментальных данных - поверхностного натяжения и краевого угла смачивания различных композиционных составов ПАВ, была рассчитана работа адгезии. Анализировались способность состава и строения ПАВ (асфальтенов и смол) КО и гудрона влиять на прочность граничного слоя на поверхности металла. Кроме того, учитывался углеводородный состав дисперсионной среды, (ЛГКК, ТГКК и ЛГЗК, ТГЗК), который оказывает влияние на растворимость смол и асфальтенов КО и гудрона, а, следовательно, на адгезию ПС на металлической поверхности.

3.3.1 Исследование поверхностного натяжения нефтяных дисперсных систем

Исследование проводилось на тензиометре DCAT 11. Поверхностное натяжение определялось по методу пластины Вильгельми, в диапазоне температур от минус 10 °С до 30 °С, что позволило проанализировать как температура окружающей среды влияет на поверхностные характеристики разработанных составов ПС, с концентрацией ТНО (крекинг-остатка и гудрона) от 0 до 10 масс. %. На рисунках 3.9-3.10 изображены кривые, отражающие значений поверхностного натяжения от температуры окружающей среды, для смесей легкого газойля с тяжелым газойлем каталитического крекинга и замедленного коксования с различными концентрациями ТНО. Зависимости, отображенные на графиках

рисунков 3.9 и 3.10, подтверждают, что с увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается.

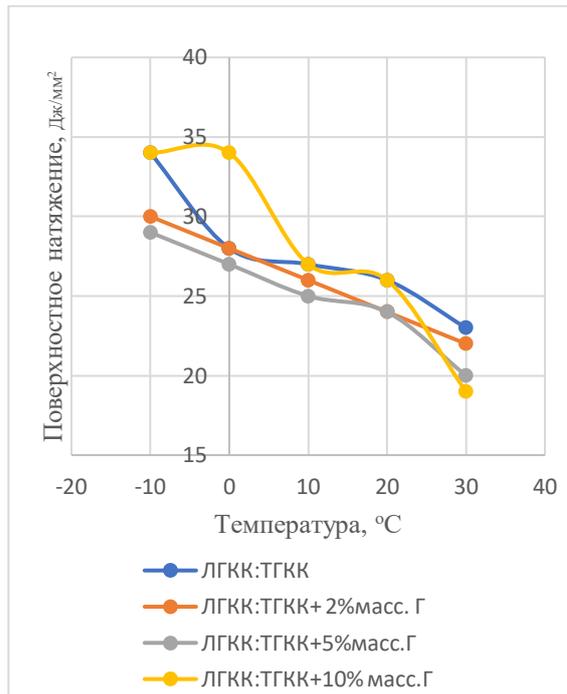


Рисунок 3.9 – Зависимость

поверхностного натяжения смесей легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга с гудроном от температуры

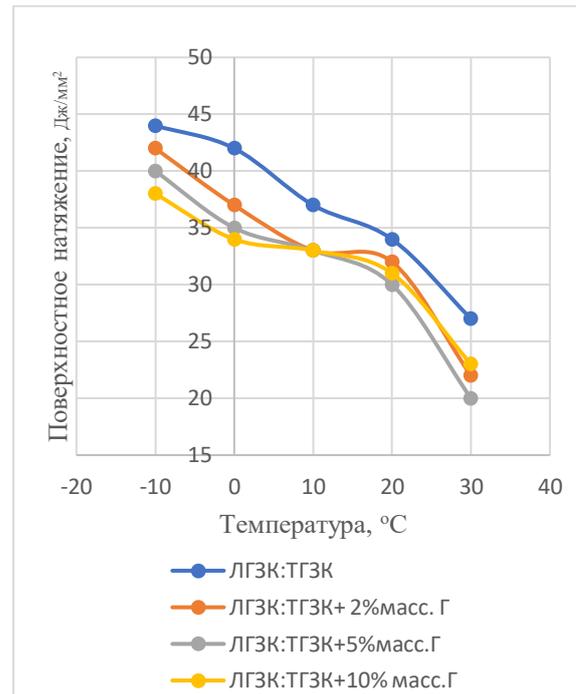


Рисунок 3.10– Зависимость

поверхностного натяжения смесей легких и тяжелых газойлей замедленного коксования с гудроном от температуры

Как следует из рисунка 3.9, смеси ПС на базе продуктов каталитического крекинга с содержанием гудрона от 2% до 5% более эффективны в условиях пониженных температур. Для борьбы с пылеобразованием при температуре 20-30 °С рационально применять состав с 5% содержанием гудрона, так как он показывает наименьшее поверхностное натяжение при данных температурах. Как следует из рисунка 3.10 ЛГЗК+ТГЗК с 10%масс. гудрона (при температуре минус 10 °С) обладает самым высоким значением поверхностного натяжения, что ухудшает поверхностные свойства. Установлено аналогичное влияние количества гудрона на поверхностное натяжение смесей газойлевых фракций во всем диапазоне исследуемых температур (кроме 30 °С): поверхностное натяжение выше у смеси с 10% содержанием гудрона, чем с 5% гудрона.

Анализ поверхностного натяжения смесей ПС на базе газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования с добавлением КО представлен на рисунках 3.11-3.12. Кривые зависимости поверхностного натяжения от концентрации КО и температуры, для смесей на базе ЛГЗК:ТГЗК показывают, что введение КО в смеси ПС снижает

поверхностное натяжение с 34 Дж/мм² до 27 Дж/мм² (при температуре 20 °С), а введение гудрона снижает поверхностное натяжение с 34 Дж/мм² до 30 Дж/мм², что в очередной раз подтверждает эффективность КО в сравнении с гудроном (рисунок 3.12).

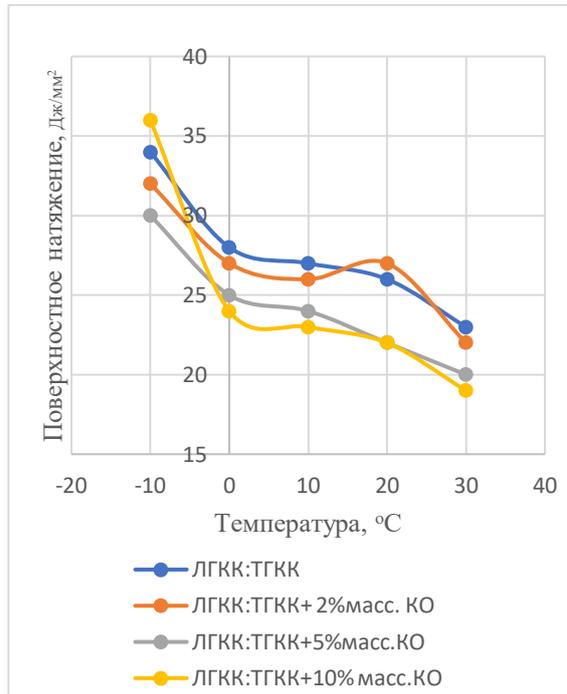


Рисунок 3.11– Зависимость поверхностного натяжения смесей легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга от содержания КО и температуры

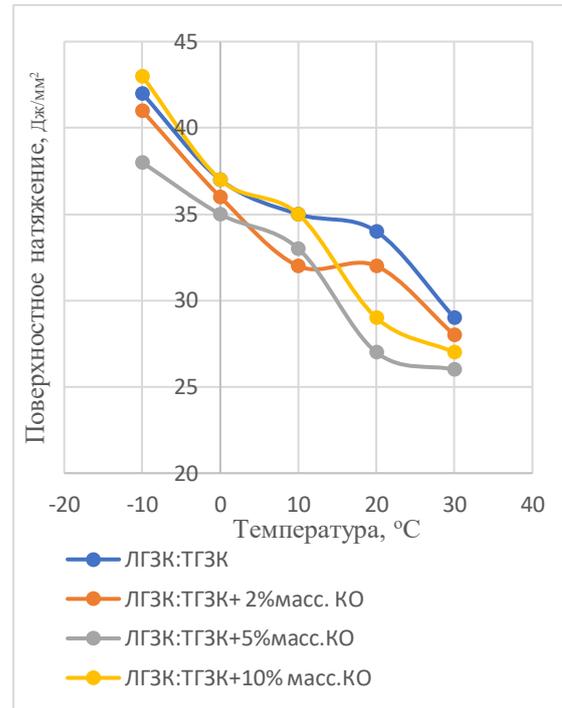


Рисунок 3.12– Зависимость поверхностного натяжения смесей легких и тяжелых газойлей замедленного коксования от содержания КО и температуры

Зависимости, представленные на графиках рисунков 3.11-3.12, подтверждают, что содержание КО в количестве 5 масс. % способно снижать значение поверхностного натяжения (ПН) на 5 единиц при температуре 0°С, на 4 единицы при температуре 10°С. Полученные данные как для смесей на базе ЛГКК:ТГКК, так и для смесей на основе ЛГЗК:ТГЗК показывают единую динамику снижения ПН при увеличении температуры окружающей среды, при введении в них ТНО, что объясняется объёмными свойствами НДС, а именно вязкостно-температурными. При увеличении температуры вязкость ПС падает, силы когезии действующие в объёме жидкости ослабевают и ПН снижается. Данный механизм так же объясняет процесс снижения температуры застывания в НДС. При добавлении КО в концентрации 10 масс. %, в смеси на основе ЛГКК:ТГКК наблюдается снижение поверхностного натяжения при положительных температурах, однако при отрицательной температуре (минус 10°С), наблюдается значительное снижение эффективности состава с концентрацией 10 %масс КО, а именно повышение

поверхностного натяжения до 36 Дж/мм^2 с 30 Дж/мм^2 при 5 масс. % КО. Такая же тенденция наблюдается при минус 10°C и для ЛГЗК:ТГЗК (рисунок 3.13), это не противоречит полученным ранее данным температуры застывания, так как механизм снижения температуры застывания и ПН единый и заключается в адсорбции САВ КО на кристаллах твердых парафинов (при отрицательных температурах), поверхностное натяжение и температура застывания увеличиваются при концентрации КО выше 5 масс. %, происходит перенасыщение объёмного слоя ПС, загущение НДС, повышение вязкости, КУ смачивания и соответственно наблюдаем возрастание ПН, связь данного механизма будет рассмотрена ниже. Добавление КО в смеси газойлей замедленного коксования показывает снижение значения ПН в смесях ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК с концентрацией 10%масс.КО при температурах выше 0°C .

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. Кривые зависимости ПН и ТЗ от концентрации ТНО в газойлевых фракциях ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК при температуре минус 10°C , приведены на рисунках 3.13 и 3.14.

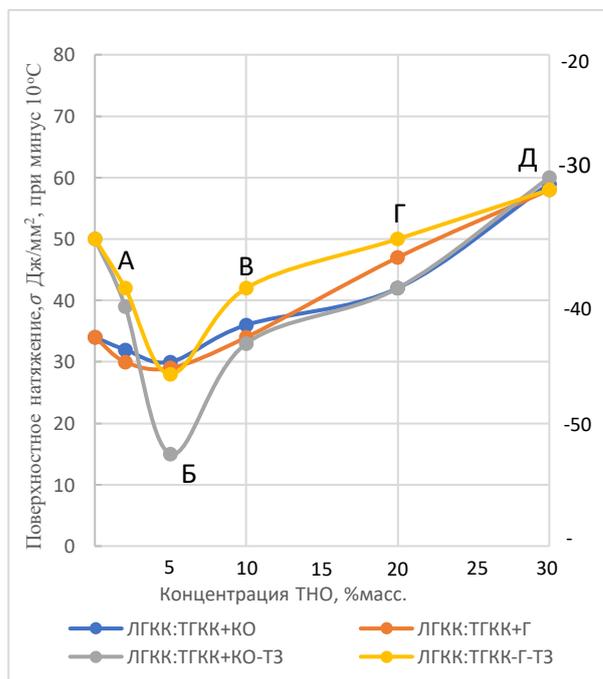


Рисунок 3.13– Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания смесей легких и тяжелых газойлей каталитического крекинга от содержания КО и гудрона, при минус 10°C

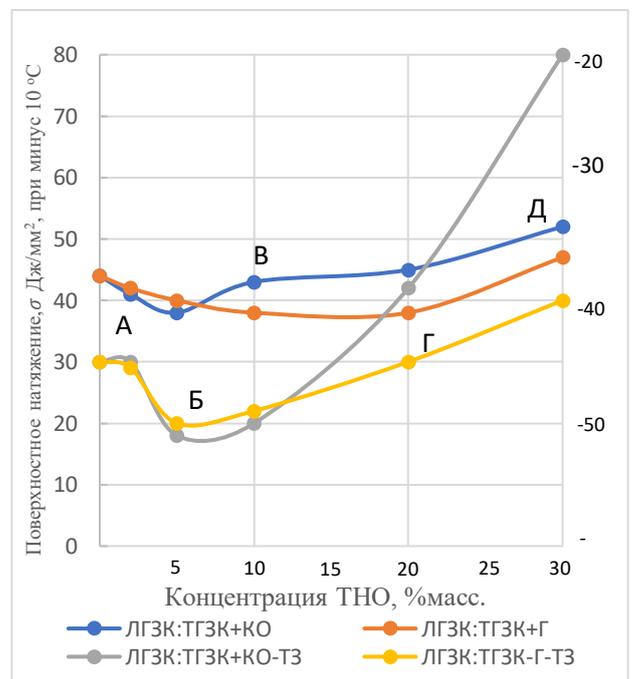


Рисунок 3.14– Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания смесей легких и тяжелых газойлей замедленного коксования от содержания КО и гудрона, при минус 10°C

На рисунке 3.13 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 из кристаллов твердых углеводородов, что приводит к потере подвижности газойля (точка А на рисунках 3.13 и 3.14). При введении в базовые фракции тяжелых нефтяных остатков, благодаря некоторой поверхностной активности содержащихся в них САВ на поверхности растущих кристаллов твердых углеводородов формируются адсорбционные слои, которые задерживают рост кристаллов и препятствуют созданию рыхлой пространственной сетки. В результате контактного взаимодействия САВ с кристаллами твердых углеводородов происходит снижение прочности коагуляционных структуры, а, следовательно, и температуры застывания. При этом в растворе образуются только скопления кристаллов или отдельные деформированные кристаллы (точка Б на рисунке 3.5), смеси с 5 масс. % ТНО, соответствующие точке Б, обладают наименьшим поверхностным натяжением.

Известно [83,141,142], что растворы высокомолекулярных ПАВ обладают наименьшим поверхностным натяжением при концентрации последних, соответствующей критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Это дает основания утверждать, что при концентрациях, соответствующих участку А-Б, а именно 5 масс. % ТНО, адсорбция асфальтенов на поверхности кристаллов твердых углеводородов происходит из молекулярного раствора, а точка Б соответствует пороговой концентрации ассоциатообразования асфальтенов (ПКА). Следовательно, взятые для исследования углеводородные смеси при умеренных и отрицательных температурах (минус 10°С) обладают свойством раствора ВМС, для которых характерно состояние: молекулярный раствор ↔ золь ↔ гель.

При концентрации асфальтенов выше ПКА все избыточное количество асфальтенов идет на построение элементарных ассоциатов (надмолекулярных структур). При этом процесс образования элементарных ассоциатов превалирует над процессом их адсорбции на поверхности кристаллов твердых углеводородов под действием сил дальнего действия. В результате концентрация элементарных ассоциатов возрастает, что приводит к повышению температуры застывания (участок Б-В). Однако резкое повышение температуры застывания

после полного разрушения коагуляционной структуры из кристаллов твердых углеводов нельзя объяснить только возникновением второй фазы из надмолекулярных структур САВ. В системе, где отсутствует кристаллическая фаза, резкое повышение температуры застывания наблюдается при более высоких концентрациях САВ, как видно из рисунка 3.6. Резкое повышение температуры застывания при концентрациях КО выше оптимального объясняется одновременным проявлением следующих процессов:

- 1) повышение вязкости молекулярного раствора вследствие увеличения концентрации тяжелых ароматических углеводов и смол;
- 2) формирование новой фазы из надмолекулярных структур САВ;
- 3) существование кристаллической фазы.

При более высокой концентрации САВ (точка В) блокирование поверхности кристаллов твердых углеводов происходит на более ранней стадии их роста. В результате формируется мелкокристаллическая структура твердых углеводов при концентрации асфальтенов, соответствующих участку В-Г, происходят следующие процессы: образование сложных структурных единиц САВ, адсорбция элементарных ассоциатов на модифицированной поверхности кристаллов твердых углеводов, изменение концентрации кристаллической фазы, формирование коагуляционной структуры из надмолекулярных образований.

Ольков П.Л. [81], сделал предположение о появлении (в дополнение к адсорбционному механизму) поверхностного механизма действия САВ при концентрации последних, соответствующих участку В-Г, однако, микрофотографии, сделанные им, не подтвердили образования ожидаемых в этом случае специфических скоплений кристаллов-друз. Предположительно, при концентрациях КО, соответствующего В-Г, действительно проявляется еще один механизм действия — это захват высокомолекулярных парафиновых углеводов сложными структурными единицами САВ-одна из разновидностей солюбилизации [143, 144, 145]. При этом факт захвата высокомолекулярных парафиновых углеводов ядром сложных структурных парафиновых углеводов ядром сложным структурных единиц не может быть зафиксирован на микрофотографии, хотя оказывает существенное влияние на низкотемпературные свойства исследуемых смесей. Этим объясняется не только медленное повышение температуры застывания смесей, но и ее снижение (на участке В-Г). При концентрации САВ, соответствующей точке Г и выше, образуются сплошные связи между агрегатами, и ассоциатами-температура застывания смесей резко повышается.

Точка Г соответствует пороговой концентрации структурообразования смолисто-асфальтеновых веществ (ПКС), точка Д максимальной температуре застывания смеси с

высокой концентрацией нефтяного остатка 30 масс. % (гудрона и, крекинг-остатка).

Для исследуемых смесей ПС, были так же построены зависимости ПН и ТЗ от концентрации КО и гудрона при температуре окружающей среды 20°C, так как при положительной температуре твердые парафины не способны кристаллизоваться и выступать в качестве субстрата для адсорбции САВ крекинг-остатка и гудрона, решено исследовать зависимость ПН от концентрации ТНО при положительной температуре (рисунки 3.15-3.16). Изучение закономерностей изменения ПН при положительных температурах, возможно с точки зрения объёмных свойств НДС, а именно решающую роль играет вязкость НДС, которую обуславливает растворяющая способность (РС) дисперсионной среды (ДС) к дисперсной фазе (ДФ). На графиках видно, что РС газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования различно, и загущение НДС интенсивнее происходит в смесях на базе газойлей замедленного коксования.

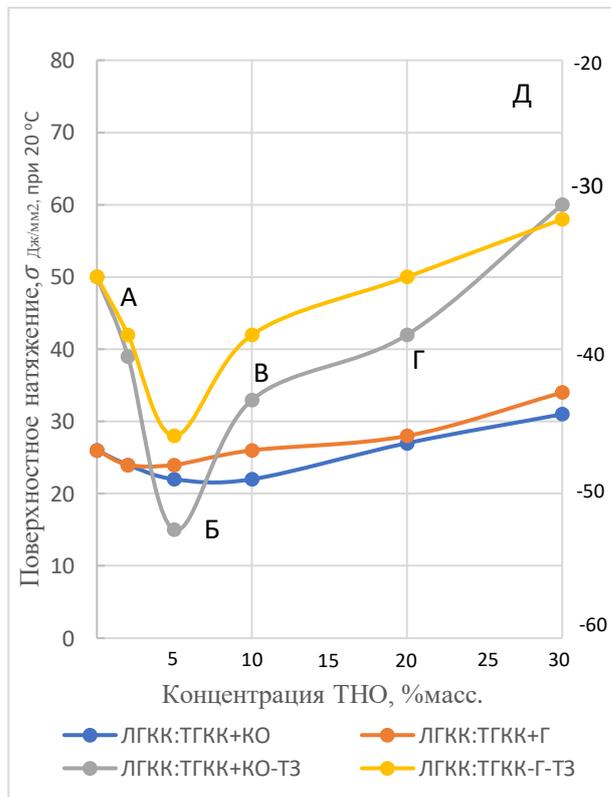


Рисунок 3.15 – Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания смесей легкого и тяжелого газойлей каталитического крекинга от содержания КО и гудрона, при 20 °С

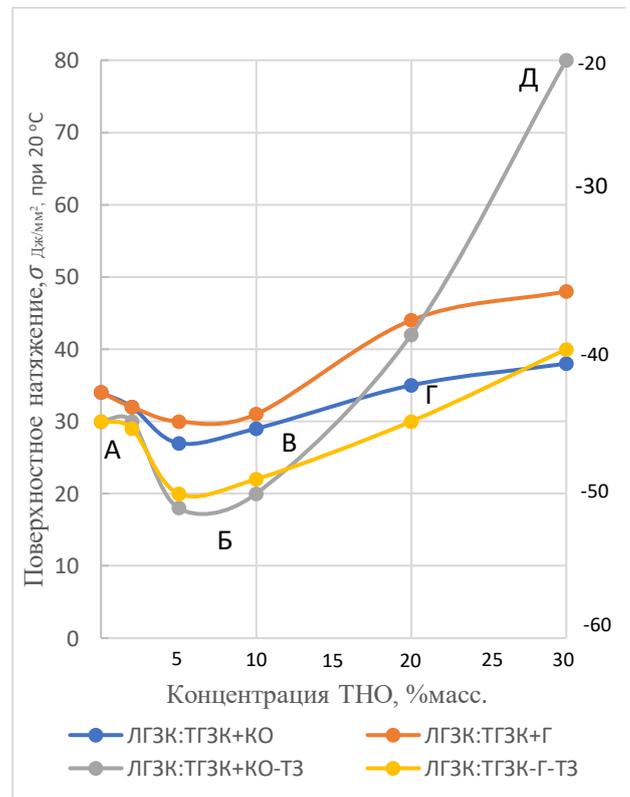


Рисунок 3.16 – Зависимость поверхностного натяжения и температуры застывания смесей легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования от содержания КО и гудрона, при 20 °С

На рисунке 3.6 отображены зависимости ПН и ТЗ растворов замедленного коксования с ТНО, видно, что в сравнении с газойлями каталитического крекинга ПС на базе замедленного коксования показывают более высокие значения ПН как для крекинг-

остатка, так и для гудрона. При концентрации выше 10 масс. % ТНО, ПН в смесях ЛГЗК:ТГЗК выше, чем в ЛГКК:ТГКК на 14 Дж/мм² при 20 масс. % гудрона и на 7 Дж/мм² при 20 масс. % КО.

Мы считаем, что асфальтены ТНО лучше растворяются в ЛГКК:ТГКК, чем в составе ЛГЗК:ТГЗК. Асфальтены как гудрона, так и асфальтены КО лучше растворяются в ароматических углеводородах (в ЛГКК:ТГКК – 65 масс. %), а смолистая часть (в ЛГЗК:ТГЗК – более 20 масс. %) препятствует растворению асфальтенов, поэтому в смесях на основе ЛГЗК:ТГЗК, с большей концентрацией смол (таблица 3.10), и гудрон и КО показывают меньшее снижение ПН, чем в смесях на основе ЛГКК:ТГКК.

Полученные линейные зависимости при 20°С, подтвердили верность предположения о единстве механизма адсорбции САВ КО и гудрона на твердых кристаллах парафинов, объясняющего экстремальные снижения ПН при отрицательных температурах и концентрации КО и гудрона 5 масс. % (рисунки 3.15-3.16), так как такого явления при положительных температурах не обнаружено. Оптимальными составами являются смеси, содержащие в своем составе ЛГКК: ТГКК с КО и Г 5% масс. и ЛГЗК: ТГЗК с КО и Г 5 масс. %

3.3.2 Исследование краевого угла смачивания различных нефтяных дисперсных систем

Для создания гидрофобного слоя на всей защищаемой поверхности сложная углеводородная смесь должна обладать не только хорошей адгезией, но и хорошей смачиваемостью, которая оценивается величиной краевого угла смачивания (КУ) θ , значения которого отсчитывают в сторону смоченной поверхности. Силы когезии способствуют тому, чтобы капля воды оставалась сферой после контакта с поверхностью. Силы адгезии способствуют увеличению площади контакта «твердое тело-жидкость». Таким образом, при смачивании, например, тефлона силы когезии воды преобладают над силами адгезии воды к твердой поверхности, а при смачивании стекла наблюдается обратная ситуация. Это и приводит к различиям в равновесных значениях θ (рисунок 3.17).

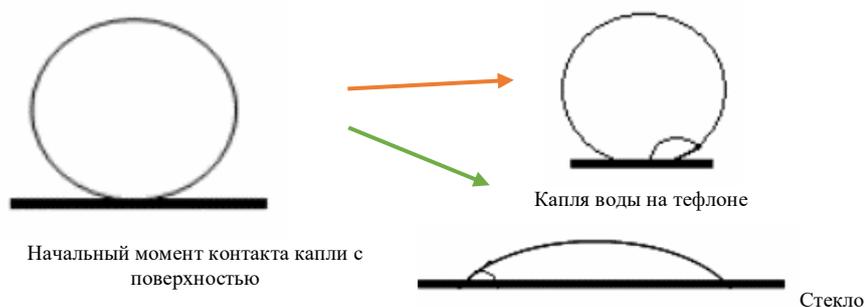


Рисунок 3.17 – Угол смачивания жидкость-твердое вещество

Измерение краевого угла смачивания производилось на тензиометре DCAT 11, методом Вильгельми. Сразу определялось три значения краевого угла: на входе пластинки в жидкость, на выходе пластинки из жидкости и среднее значение полученных результатов. Исследовалась зависимость краевого угла смачивания смеси от содержания в ней КО. Результаты этих исследований показали, что добавление КО до определенных пределов улучшает смачивающие свойства ПС.

В таблице 3.15 отображены результаты исследования краевого угла смачивания рассматриваемых смесей.

Таблица 3.15 - Угол смачивания ЛГКК: ТГКК, ЛГЗК: ТГЗК с гудроном

Т, °С	ЛГКК+ТГКК + гудрон масс. %						ЛГЗК+ТГЗК гудрон масс. %					
	0	2	5	10	20	30	0	2	5	10	20	30
-10	18,5	17,9	17,5	17,2	16,9	18,5	18,5	18,24	17,89	17,2	18,5	18,5
0	18,2	17,8	17,5	17,1	16,8	18,2	18,2	18,34	17,75	17,1	18,46	18,2
10	17,9	17,5	17,4	16,99	16,87	17,09	17,9	18,28	17,65	16,95	18,32	17,9
20	17,7	17,2	17,3	14,02	16,2	17,7	17,7	18,04	17,32	16,45	18,17	17,7
30	17,6	17,2	17,2	16,5	16,1	17,6	17,6	17,89	17,2	15,9	16,95	17,6

В смесях ПС на базе газойлей каталитического крекинга, значение краевого угла смачивания увеличивается с увеличением концентрации гудрона от 5 до 10 масс. %, поверхностное натяжение при этом возрастает (рисунок 3.15-3.16). В смесях газойлей каталитического крекинга с гудроном до 5 масс. % наблюдается снижение КУ, с повышением температуры краевой угол смачивания значительно уменьшается, и поверхностное натяжение уменьшается (рисунок 3.13). Наименьшим показателем угла смачивания обладают составы ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК с гудроном 5 масс. % в сравнении с 10 масс. %. Значения краевого угла смачивания для смесей ЛГКК:ТГКК, ЛГЗК:ТГЗК с КО представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 - Угол смачивания ЛГКК: ТГКК, ЛГЗК: ТГЗК с КО

Т, °С	ЛГКК+ТГКК+ КО, масс. %						ЛГЗК+ТГЗК +КО, масс. %					
	0	2	5	10	20	30	0	2	5	10	20	30
-10	18,5	18,46	18,23	17,89	18,56	18,5	18,5	18,23	18,17	17,8	18,32	18,5
0	18,2	18,01	17,88	17,02	18,48	18,2	18,2	18,05	17,98	17,5	18,06	18,2
10	17,9	17,84	17,68	16,95	17,95	17,9	17,9	17,95	17,87	16,95	17,86	17,9
20	17,7	17,65	17,35	16,74	17,86	17,7	17,7	17,65	17,55	16,45	17,37	17,7
30	17,6	16,95	16,5	16,35	17,74	17,6	17,6	17,45	17,3	16,23	17,55	17,6

Из таблицы 3.16 видно, что с увеличением температуры значение КУ уменьшается, для смесей на основе ЛГКК:ТГКК с КО уменьшение значения происходит при введении КО

до 5 масс.%, а при увеличении его до 10 масс.%, происходит дальнейшее увеличение показателя КУ. Для смесей ПС на основе ЛГЗК:ТГЗК при введении КО от 5 масс. % до 10 масс. % наблюдается такая же зависимость. Из таблиц следует, что угол смачивания тем ниже, чем выше температура.

Сравнение смачивающих свойств (θ), (для металлической поверхности) и поверхностного натяжения исследуемых смесей показало, что между этими характеристиками существует тесная связь. Минимум поверхностного натяжения (при концентрации от 0 до 5 масс. %) обеспечивает лучшие смачивающие свойства. Добавление 5% масс. КО уменьшает (при 20°C) угол смачивания на 3° для смесей на базе ЛГЗК:ТГЗК и на 3,7° при добавлении гудрона. При понижении температуры, ввиду увеличения вязкости (межмолекулярного взаимодействия углеводов) краевой угол смачивания возрастает. Различной вязкостью, поверхностным натяжением, когезией объясняется различие в смачивающей способности смесей ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК. При отрицательных температурах хорошими смачивающими свойствами обладают все образцы ПС, однако наилучшими свойствами обладает смесь ЛГЗК:ТГЗК с 5 масс. % гудрона. Добавление 5 масс. % КО так же улучшает смачивающие свойства ПС при отрицательных температурах.

Анализируя показатели КУ для смесей ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК, очевидно, что при отрицательной температуре (минус 10 °С) при добавлении 5 масс. % гудрона и КО, наблюдается не меньшее значение КУ в отличии от других концентраций. Такая концентрация ТНО, как описывалось ранее, экстремально снижает температуру застывания НДС, соответственно система обладает не меньшей вязкостью, при дальнейшем введении ТНО в систему НДС происходит загущение, и температура застывания возрастает вместе с вязкостью. Вязкость высокомолекулярных и высоковязких жидкостей (минеральные масла, масляные углеводороды, жидкие смолы и высшие нафтенновые кислоты) очень сильно зависит от температуры, поэтому КУ измерялся в широком диапазоне температур. Эти особенности объясняются тем, что между молекулами этих жидкостей возникают более или менее прочные связи - происходит ассоциация молекул. Возникновение дополнительных связей между молекулами, помимо постоянно действующих сил сцепления (когезии) приводит к повышению сопротивления тангенциальному сдвигу, т.е. в конечном итоге к росту вязкости и КУ. Поэтому при добавлении ТНО в систему НДС выше 5% масс., наблюдается повышение значения КУ. Зависимость КУ от концентрации ТНО в системе НДС, стоит рассматривать как объёмное явление, так как КУ характеризуется силой когезии и вязкостно-температурными свойствами НДС. В объёме ПС группы ассоциированных молекул становятся больше, при добавлении ТНО, чем сумма объёмов

отдельных молекул, входящих в группу, так как в неё включается и межмолекулярное пространство. Возрастание объема, занятого молекулами, также обуславливает повышение вязкости жидкости. Соотношение между ассоциированной и не ассоциированной частями жидкости зависит от температуры: чем ниже температура, тем больше ассоциация. Таким образом, температурная зависимость вязкости определяется двумя факторами: удельным объемом и ассоциацией молекул. Вязкость возрастает в ряду: углеводороды с нормальными цепями - ароматические углеводороды - нафтеновые углеводороды. Сравнения алифатических углеводородов различных гомологических рядов показывает, что изо соединения с одной изо группы имеют меньшую вязкость, чем соответствующие нормальные соединения [78, 146, 147, 148]. По мере увеличения числа изо групп и их длины вязкость растет. У соединений с сильно разветвленными цепями она больше, чем у парафиновых углеводородов с прямыми цепями, поэтому у смесей ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК вязкость чуть выше чем у смесей на базе ЛГКК:ТГКК и КУ так же немного выше средних значений ЛГКК:ТГКК.

3.3.3 Сила адгезии как мера смачивающих свойств композиционных составов профилактических средств

Смазывающая способность НДС, которая оценивалась в работе как прочностью адсорбционной пленки, так и испытаниями на четырехшариковой машине трения, является весьма важной характеристикой и определяет условия контактного взаимодействия. В первом случае прочность адсорбционного слоя изучалась посредством математической обработки данных испытаний поверхностного натяжения и краевого угла смачивания. Процесс формирования адсорбционных пленок на металлической поверхности идет постепенно с увеличением концентрации поверхностно-активных молекул до насыщения адсорбционного слоя и сопровождается миграцией молекул вследствие их поверхностной подвижности [81]. Электронная дифракция и дифракция рентгеновских лучей [27], показывает, что независимо от того, поддерживается ли адсорбционный слой на поверхности металла химическим или физическими силами, или их комбинацией, имеет место значительная ориентация полярных молекул в адсорбционном слое. Физическое состояние адсорбционных слоев, образуемых на металлах углеводородными смесями, мало изучено, однако известно, что циклические углеводороды, хотя и являются неполярными, способны к горизонтальной ориентации на поверхности металлов и образованию адсорбционных слоев [87]. Исследуемые НДС, как было сказано ранее, являются многокомпонентными системами, содержащими естественные поверхностно-активные соединения, и образование адсорбционных слоев, как показано ранее проходит в условиях конкурентной адсорбции с селективным отбором наиболее активных компонентов.

Неактивные углеводородные молекулы так же ориентируются под действием силового поля металла, но они образуют мало прочные адсорбционные пленки, в которых соседние молекулы слабо связаны между собой. Такие пленки легко разрушаются при сдвиге [43]. Контакт углеводородных смесей вызывает различные физико-химические процессы, наиболее существенные из которых – формирование граничного слоя жидкости со свойствами, отличающимися от объёмных [104], и адсорбционные пластифицированные поверхности металла [105]. На рисунке 3.8 схематически изображено поверхностное взаимодействие ПС с поверхностью металла.

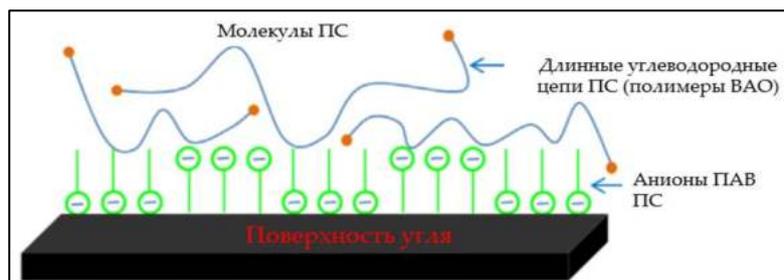


Рисунок 3.18 – Схема адгезионного взаимодействия ПС с металлом

Длинными линиями изображены углеводородные цепи для ПС на основе нефтепродуктов. Зеленым цветом изображены анионы ПАВ для нефтяных ПС, которые отвечают за поверхностное натяжение на границе раздела фаз твердое тело-жидкость.

Локализация сдвига в пределах адсорбционного слоя обеспечивает свободное перемещение контактирующих поверхностей относительно друг друга. Таким образом, прочность адсорбционного слоя в основном определяется взаимодействием адсорбируемых молекул с поверхностью твердой фазы и может быть оценена величиной работы адгезии, определяемой по формуле уравнения Дюпре-Юнга [104], которое показывает отношение между адгезией, поверхностным натяжением и смачиванием уравнением (3.3):

$$W_A = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (3.3)$$

где: σ – поверхностное натяжение, Дж/мм²;

θ – краевой угол смачивания, град.;

W_A – обратимая работа адгезии Дж/мм².

Уравнение связывает работу адгезии с краевым углом смачивания и позволяет рассчитать работу адгезии, если известны поверхностное натяжение жидкости и краевой угол. Обе эти величины определены экспериментально и приведены выше. Лучше смачивает та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу, а во-вторых, имеет меньшее поверхностное натяжение. Жидкости с малым поверхностным натяжением легко смачивают поверхности твердых тел, образуя к нулевым значениям

краевой угол смачивания θ . Жидкости с большим поверхностным натяжением чаще всего дают большие значения КУ смачивания, при этом доминирует сила когезии, т.е. жидкость собирается в шарик (рисунок 3.7). Термодинамическое условие смачивания состоит в том, чтобы удельная свободная поверхностная энергия твердого тела на границе с газом ($\sigma_{тг}$) была больше, чем на границе с жидкостью ($\sigma_{тж}$), что отображает неравенство (3.4):

$$\sigma_{тг} > \sigma_{тж} \quad (3.4)$$

При увеличении температуры работа адгезии уменьшается, и наоборот, сначала были построены кривые зависимости работы адгезии от температуры. Результаты математической обработки экспериментально полученных данных для смесей ПС на основе ЛГКК: ТГКК и ЛГЗК: ТГЗК с гудроном приведены на рисунках 3.18-3.19.

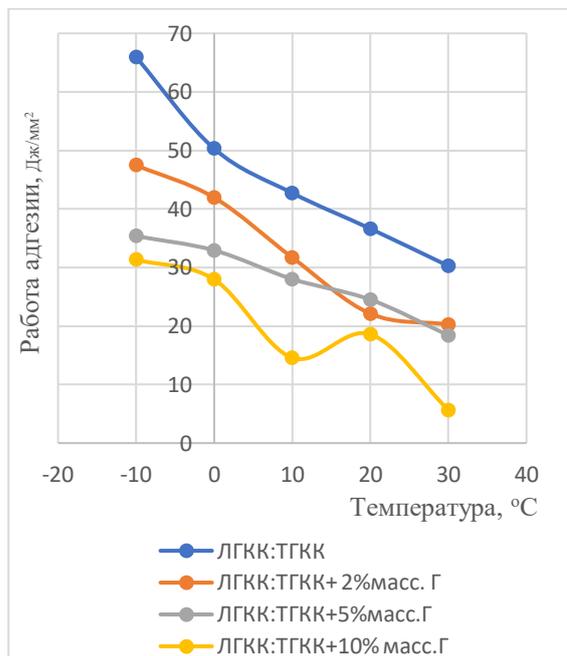


Рисунок 3.18 – Зависимость работы адгезии смесей каталитического крекинга от температуры и концентрации гудрона в смесях ПС

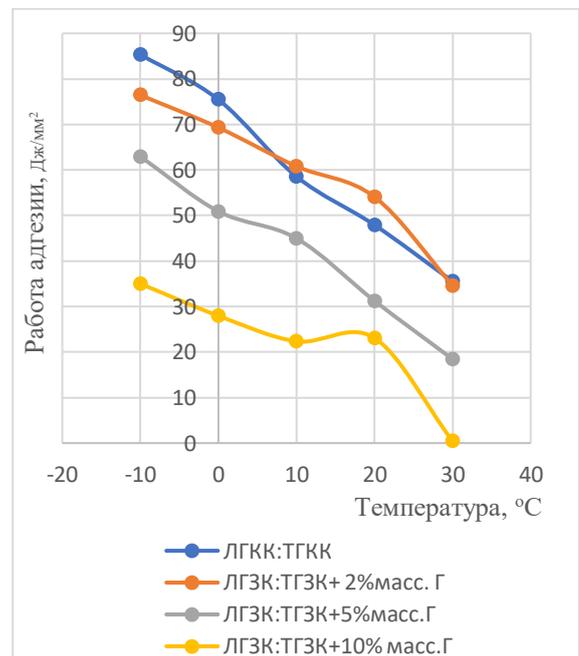


Рисунок 3.19 – Зависимость работы адгезии смесей замедленного коксования от температуры и концентрации гудрона в смесях ПС

Из рисунка 3.18 видно, что работа адгезии уменьшается с повышением температуры, т.е. повышение температуры уменьшает работу адгезии и облегчает процесс адсорбции жидкости на твердой поверхности. Смеси с добавлением гудрона в количестве 5% обладают лучшей смачивающей способностью, чем в случае добавления гудрона в концентрации 10%. Данное явление объясняется перенасыщенностью адсорбционного слоя на металлической поверхности САВ, и его частичной десорбцией в объеме раствора, что будет рассмотрено в анализе зависимости адгезионных характеристик от количества ТНО в смеси ПС.

Повышенная концентрация САВ в адсорбционном слое вызывает взаимно конкурирующие процессы адсорбции-десорбции на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, за счет взаимодействия смолисто-асфальтовых компонентов ТНО со смолами тяжелых газойлевых фракций меси [104]. Это объяснение подтверждается кривыми на рисунке 3.10, в смесях ЛГЗК:ТГЗК количество смол выше, чем в ЛГКК:ТГКК в два раза (таблица 3.9), поэтому при концентрации гудрона 10% масс, работа адгезии при 20 °С выше чем в смесях на базе ЛГКК:ТГКК на 10 Дж/мм². На рисунке 3.19 видно, что добавление гудрона в состав ЛГЗК:ТГЗК в количестве от 5 до 10 %, вызывает понижение работы адгезии, при 0°С на 5 Дж/мм². Работа адгезии для составов с концентрацией 5 и 10 масс. % гудрона находится в близком интервале значений, но концентрация 5% все равно показывает лучшие показатели.

На рисунках 3.20-3.21 приводятся графики зависимости показателя работы адгезии от температуры в смесях ПС с различной концентрацией КО.

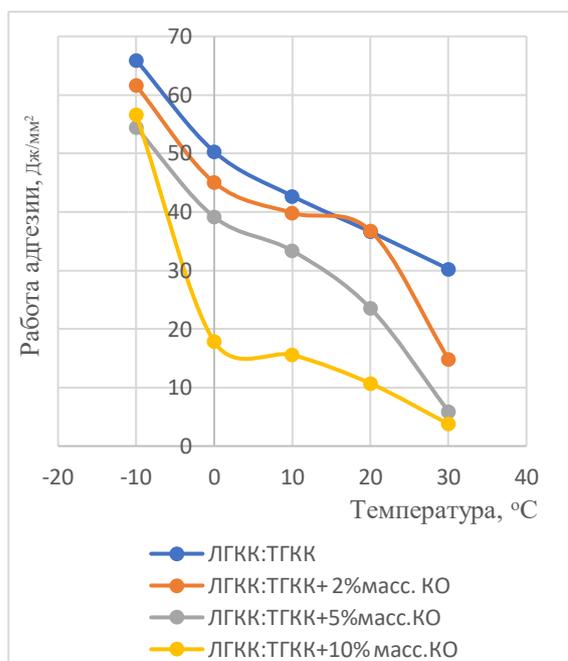


Рисунок 3.20 – Зависимость работы адгезии смесей каталитического крекинга от температуры и содержания КО в ПС

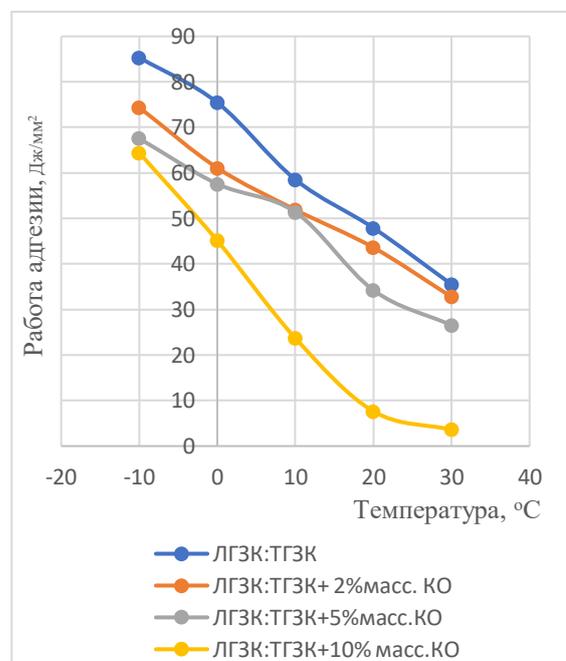


Рисунок 3.21 – Зависимость работы адгезии ПС замедленного коксования от температуры и содержания КО в ПС

На рисунке 3.20 отображена работа адгезии смесей ПС на основе ЛГКК: ТГКК с КО в концентрации 5 масс. % и 10 масс. %. Смесь ПС с добавлением КО в 10 масс. % не значительно повышает работу адгезии в сравнении с концентрацией КО 5 масс. % На рисунке 3.21 отображены кривые зависимости работы адгезии смесей профилактических средств замедленного коксования с КО. При добавлении КО в количестве 5 масс. %, наблюдается повышение работы адгезии на 10 Дж/мм², что не противоречит нашим представлениям о способности КО влиять на прочность граничного слоя на металле. При

введении КО как в концентрации 5 масс. %, так и 10 масс. %, смеси ПС показывают близкие значения работы адгезии, что подтверждает более высокую способность асфальтенов КО адсорбироваться на поверхности металлов.

После анализа изменения работы адгезии лабораторных образцов ПС от температуры окружающей среды, была изучена зависимость работы адгезии от концентрации ТНО в смесях ПС как на базе ЛГКК:ТГКК, так и для ЛГЗК:ТГЗК при минус 10°C, результаты приведены на рисунке 3.22.

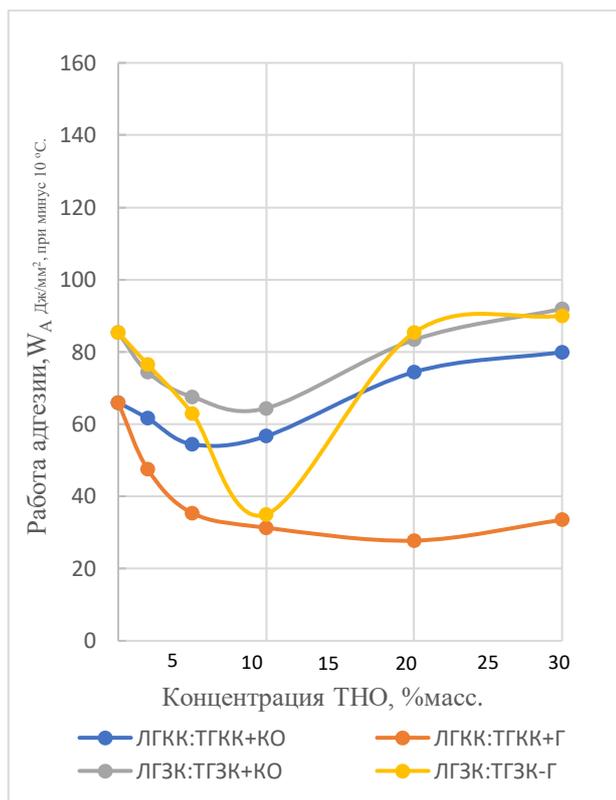


Рисунок 3.22 -Зависимость изменения работы адгезии от концентрации ТНО в смесях ПС на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК, при минус 10°C

Из рисунка 3.22 видно, 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 как следует из уравнения Дюпре-Юнга поверхностное натяжение и КУ смачивания изменяется экстремально (нелинейно), 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. Однако, стоит обратить внимание на кривую ЛГКК:ТГКК с гудроном, красная кривая показывает, что при введении Г до 20% масс., при отрицательной температуре идет плавное снижение работы адгезии, возрастает показатель работы адгезии только при концентрации гудрона выше 20 масс. %.

Гудрон в поле растворителя на базе смесей газойлей замедленного коксования, показывает резкое снижение работы адгезии при его введении 10 масс. %, однако, потом наблюдается увеличение работы адгезии, что связано с углеводородным составом газойлей замедленного коксования, из-за высоко содержания смол в их составе (в два раза выше чем у газойлей каталитического крекинга (таблица 3.10), при повышении концентрации гудрона выше 10 масс.%, происходит активное загущение НДС, высокосконденсированные углеводороды ЛГЗК:ТГЗК начинают взаимодействовать с САВ гудрона и наблюдается повышение вязкости и рост работы адгезии. Полученные экстремальные зависимости, подтверждают, что наилучшими смачивающими свойствами обладают составы ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК с концентрацией КО и гудрона от 2 до 10 масс. %, однако лучшими свойствами обладают смеси с концентрацией 5 масс.%, что подтверждает приведенный выше график.

После исследования работы адгезии при температуре минус 10°C, которое подтвердило вышеописанные предположения о действии САВ КО и гудрона при отрицательных температурах, были построены кривые отражающие зависимость работы адгезии от содержания ТНО при 20 °С (рисунок 3.23).

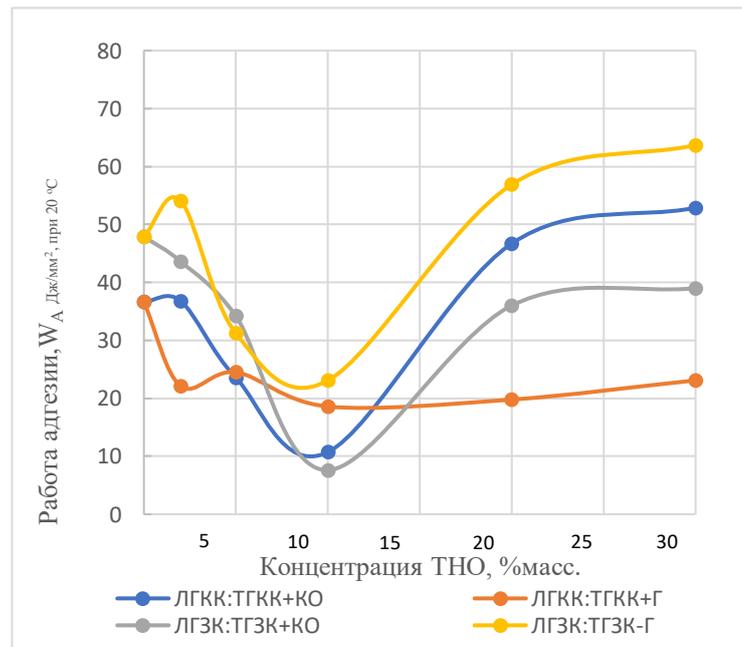


Рисунок 3.23 - Зависимость изменения работы адгезии от концентрации ТНО в смесях ПС на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК, при 20°C

Из рисунка 3.23, видно, что гудрон в смеси ПС на базе ЛГКК:ТГКК (красная кривая), при положительной температуре сперва снижает работу адгезии при введении его до 5 масс. %, так как САВ гудрона активно взаимодействуют с металлической поверхностью, уменьшая значение КУ и ПН, так его концентрация в объёмном слое ПС мала для загущения, однако при введении его больше 10 масс. %, идет линейное загущение системы НДС и САВ гудрона накапливаются в объеме ПС, повышая силу когезии, КУ и ПН. Желтая кривая, отображает небольшое повышение работы адгезии с 50 до 54 Дж/мм², что связано с недостаточной концентрацией гудрона в смеси ЛГЗК:ТГЗК, сперва происходит загущение гудроном НДС, так как САВ гудрона не способны адсорбироваться на металле, из за высокой концентрации смолистых компонентов в смеси ЛГЗК:ТГЗК (20 масс. %, см Таблицу 3.10), смолы и тяжелая ароматика ЛГЗК:ТГЗК самостоятельно адсорбируются на металле, препятствуя адсорбции САВ гудрона, поэтому при концентрации до 2%, САВ гудрона абсорбируются в объеме ПС, слегка повышая работу адгезии и загущая НДС. Однако, при ведении гудрона в концентрации от 5 % до 10 масс. %, наблюдается устойчивое снижение работы адгезии, с 54 до 23 Дж/мм², такое экстремальное снижение обусловлено, тем что ЛГЗК:ТГЗК не склонны к растворению САВ гудрона, а смолы ЛГЗК:ТГЗК взаимодействуют с САВ гудрона и активно адсорбируются на границе с металлом, снижая вязкость объёмного слоя, способствуя растеканию ПС, снижению КУ и ПН. При концентрации выше 10 масс. %, как и в остальных случаях происходит загущение НДС. Остальные кривые, для всех исследуемых смесей ПС, показывают наименьшую работу адгезии при концентрации 10 масс. % ТНО, что подтверждает факт работы механизма депрессорного эффекта (при отрицательных температурах на рисунке 3.6) и его влияния на вязкость НДС, рассмотренного ранее. Однако при 20 °С, активное снижение работы адгезии при 10 масс. % ТНО, объясняется тем, что САВ ТНО беспрепятственно адсорбируются на металлической поверхности, их концентрация в объеме при этом падает, соответственно и вязкость в объеме падает, ПС лучше растекается (КУ уменьшается, ПН уменьшается) и работа адгезии уменьшается. При увеличении концентрации ТНО, более 10 масс. %, наблюдается увеличение работы адгезии, так как граничный слой становится перенасыщен САВ (асфальтенам, смолами, полициклическими ароматическими углеводородами), высокомолекулярные САВ начинают накапливаться в объёмном слое ПС, загущая НДС (возрастает КУ, возрастает ПН).

Полученные результаты позволяют рекомендовать ПС с содержание 10 масс. % КО и гудрона для работы при положительных температурах, например, для пылеподавления, а составы с концентрацией от 2 до 5 масс. %

3.4 Изучение влияния тяжелых нефтяных остатков на трибологические характеристики нефтяных дисперсных систем

Условия работы ПС против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования в значительной степени идентичны с условиями работы смазочных масел, применяемых в узлах трения.

В условиях эксплуатации ПС граничный слой смазки подвергается напряжению на срез при выгрузке груза. При погрузке слой смазки, расположенный на бортах – на днище, работает на сжатие, а слой смазки, расположенный на бортах – на срез. После погрузки транспортное средство следует в течение 1-3 часов к месту выгрузки: на обогатительную фабрику (уголь, руда) или отвал (вскрышные породы). При первой выгрузке (первый рейс) избыточное количество смазки и часто формирующегося граничного слоя уносятся (срезаются) выгружаемым грузом. Далее профилактическое средство работает без повторной обработки. Через некоторое количество рейсов на отдельных участках (углы, борты) рабочей поверхности после разгрузки остается заметное количество примерзшего груза. Участки очищаются механическим способом, а транспортное средство вновь направляется на профилактику. Чем большее количество рейсов совершает транспортное средство, используя разовое покрытие рабочей поверхности ПС, тем лучше смазывающие свойства последней. Смазывающие свойства определяют удельный расход смазки на единицу перевозимого груза (литр/тонну).

3.4.1 Исследование смазывающих свойств профилактических средств на ЧШМ-3

Смазывающие свойства ПС оценивались замером среднего значения диаметра пятна износа (ДПИ) стальных шаров, на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) по ГОСТ 9490.

Проведен анализ зависимости изменения ДПИ базовых компонентов ПС, таких как ЛГКК, ТГКК, ЛГЗК, ТГЗК и их смесей 1:1 от концентрации в них КО и гудрона. Основным фактором, улучшающим трибологические характеристики ПС является концентрация и свойства ПАВ (асфальтенов, смол, гетероатомных соединений) КО и Гудрона в составе смеси. Изучение значения ДПИ базовых компонентов дало возможность сравнить ДПИ смесей с добавлением КО и Гудрона в концентрациях от 2 до 10 масс. % .

Результаты испытаний смазывающей способности базовых компонентов профилактических составов приведены на рисунке 3.24.

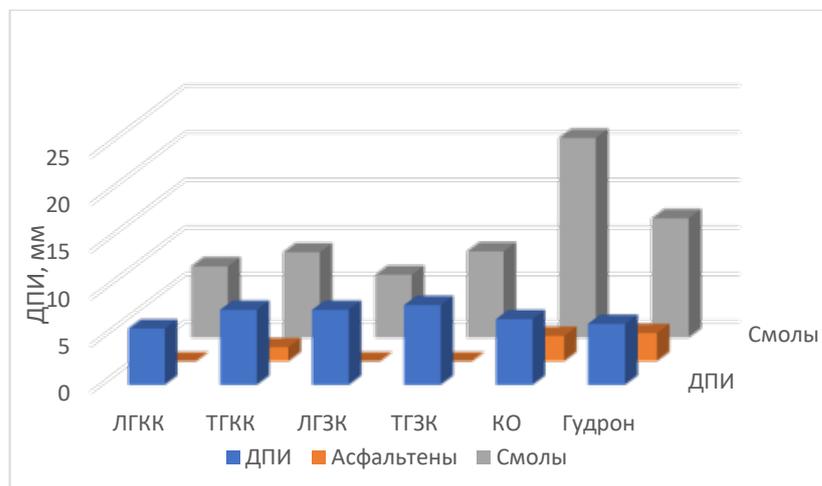


Рисунок 3.24 – Диаграмма пятна износа базовых компонентов ПС

Диаграмма на рисунке 3.24, подтвердила, что наилучшими смазывающими свойствами обладают ТНО, содержащие в своем составе большее количество САВ, которые образуют прочную пленку в виде хлоридов, нитритов и сульфидов металла [42]. Легкий газойль каталитического крекинга обладает более высоким содержанием моно- и бициклических ароматических соединений – 26,03 и 48,63 масс. % по сравнению с тяжелым – 11,18 и 32,92 % (таблица 3.10), что приводит к улучшению вязкостно-температурных свойств ЛГКК и повышает его смазывающую способность.

На рисунке 3.25 отображены данные для ЛГЗК: ТГЗК (1:1) с КО, как видно из экспериментально полученных данных, при введении КО до 5 масс. % не улучшает смазывающие свойства базовых смесей газойлей замедленного коксования. Наблюдается увеличение диаметра пятна износа с 0,665 до 0,689 мм. Кроме того, увеличивается толщина пленки [66], поэтому рекомендуемая концентрация присадки равна от 5 до 10% масс.

На рисунке 3.26 представлены кривые, отображающие влияние концентрации гудрона на диаметр пятен износа в смесях с ЛГКК: ТГКК (1:1), ЛГЗК: ТГЗК (1:1).

В смесях ЛГКК: ТГКК (1:1) при добавлении гудрона в концентрации до 2 масс. % диаметр пятна износа уменьшается с 0,807 мм до 0,762 мм, 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 пар трения (стальных шаров) тонкую и неравномерную пленку, взаимодействуют между собой.

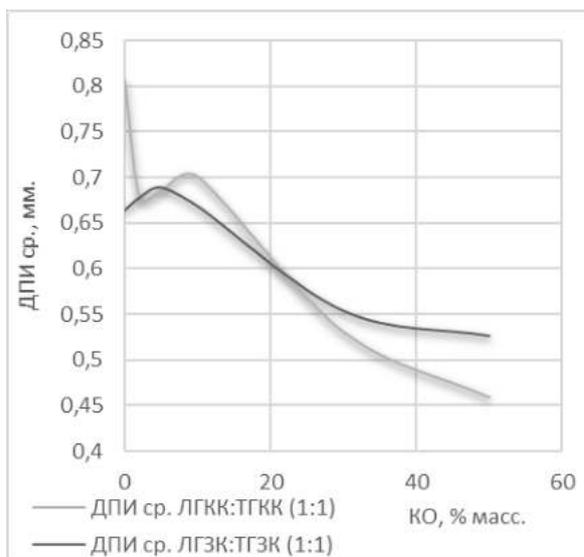


Рисунок 3.25 – График зависимости диаметра пятна износа от концентрации крекинг-остатка для ЛГКК: ТГКК и ЛГЗК: ТГЗК (1:1)

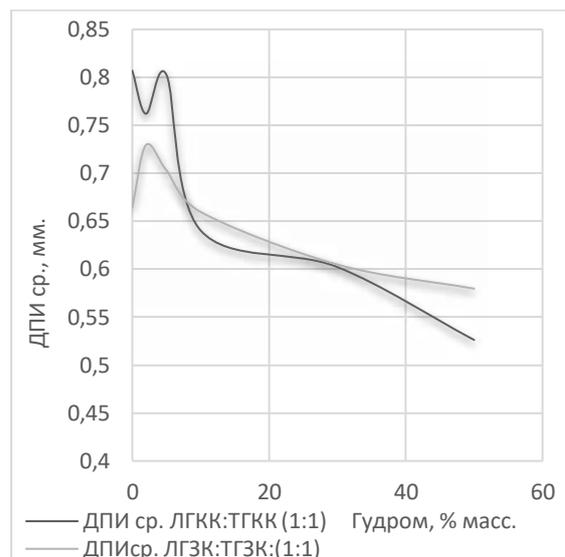


Рисунок 3.26 – График зависимости диаметра пятна износа от концентрации гудрона в смесях ЛГКК: ТГКК и ЛГЗК: ТГЗК (1:1)

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. Высокое содержание крекинг-остатка в смеси негативно сказывается на других технических характеристиках составов. Поэтому оптимальным составом являются составы с концентрацией от 2 до 10 % КО.

Как показано в работе Кондрашовой Н.К. [57], смазывающая способность нефтепродуктов, содержащих в своем составе крекинг-остаток, значительно выше, чем смазывающая способность товарных образцов, содержащих остаток первичного происхождения, гудрон. Это-по видимому, обусловлено менее конденсированной структурой ядра молекул гудрона, меньшей полярностью его молекул и большей длиной алифатических цепей, которые в силу стерических затруднений препятствуют образованию плотных адсорбционных граничных слоев [58]. Повышение смазывающих свойств КО находит свое объяснение в различной структуре, молекулярной массе ТНО (789 КО, 1117 гудрона) и концентрации ПМЦ (4,89 КО на 1 г/10¹⁸, а у гудрона 3,04 на 1 г/10¹⁸) асфальтенов КО и гудрона (таблица 3.10), что ранее было описано. Мы считаем, что способность КО улучшать смазывающие характеристики в сравнении с гудроном, объясняется тем, что компоненты крекинг-остатка содержат молекулы, сконденсированные главным образом в двумерной плоскости, что позволяет им иметь повышенную подвижность даже при

глубоких степенях термоконденсации. Исследования асфальтенов и смол крекинг-остатка подтверждает, что асфальтены крекинг-остатка характеризуются более высокой степенью конденсации колец и в них почти отсутствуют углеводороды, содержащие длинные боковые алкильные цепочки [59]. Для ЛГКК: ТГКК оптимальной концентрацией КО является 5 масс. %. В смесях ЛГЗК: ТГЗК (1:1) с гудроном при введении добавки до 5% ДПИ увеличивается, а затем при увеличении до 10% идет уменьшение диаметра пятна износа с 0,703 до 0,660 мм. Для данных составов оптимальной является концентрация гудрона от 5 до 10 масс. %.

Полученные результаты не противоречат описанным выше результатам адгезионных характеристик и описанным свойствам САВ крекинг-остатка и гудрона. Наилучшие противоизносные характеристики показывает состав, содержащий 2 масс. % гудрона. Дальнейшее загущение раствора гудроном приводит к улучшению противоизносных характеристик, к уменьшению диаметру пятна износа, однако данная концентрация не удовлетворяет остальным (вязкость, температура застывания и др.) требованиям технических условий. На основе вышеизложенного анализа, можно сделать вывод, что оптимальными составами точки зрения низкотемпературных, поверхностных, адсорбционных, смачивающих и смазывающих свойств являются смеси: ЛГКК: ТГКК с КО и Г от 2 до 10 масс. % и ЛГЗК: ТГЗК с КО и Г от 2 до 10 масс. %.

3.5 Изучение основных эксплуатационных свойств разработанных профилактических средств

3.5.1 Изучение защитных свойств профилактических средств против прилипания, примерзания и смерзания влажных дисперсных материалов

Разработанные ПС должны эффективно предотвращать примерзание и смерзание сыпучих материалах в условиях пониженных температур, быть не токсичными, не наносить экологический ущерб, а также иметь многофункциональное применение (для различных материалов, полезных ископаемых и руд). Важнейшей характеристикой ПС является смазывающая способность [49]. Основной причиной прилипания и примерзания сыпучих материалов к стенкам грузовых отсеков является вода, содержащаяся в самом материале.

В процессе перевозки вода скапливается в нижней части вагона, образуя слой жидкой фазы между стенкой вагона и материалом. На прочность примерзания материала влияет химический состав твёрдых фаз, (наличие атомов кислорода в структурной решётке, что обуславливает образование водородных связей с молекулами воды) и толщина водяного слоя [54]. Для оценки смазывающих свойств ПС был разработан новый метод их оценки. Для проведения испытаний была сконструирована и изготовлена металлическая

(марка стали Ст3) модель вагона. Шибер для выгрузки был представлен металлической пластиной, которая подвергалась обработке ПС. Для измерения усилия использовался пресс с весовым тензометрическим s-образным датчиком на растяжение-сжатие DYLY-104/300 (рисунки 3.27-3.28).



Рисунок 3.27 - Экспериментальная модель



Рисунок 3.28- Пресс

На пластины наносился слой ПС, затем модели помещались в морозильную камеру на 24 часа. В результате происходили процессы адгезии и кристаллизации воды на поверхности металла. Оценку эффективности ПС проводили замером усилия, необходимого для выдавливания пластины. При сдвиге пластины происходит разрушение ледяного слоя и материал отлипает от стенки. Эта нагрузка характеризует прочность примерзания и позволяет косвенно оценить способность ПС предотвращать прилипание, примерзание и смерзание ПС в условиях близких к эксплуатационным. Датчик с помощью программатора Arduino Uno подключался к ноутбуку и данные выводились на экран в программе Arduino. Таким образом, для работы пресса требовалось дополнительное оборудование. Затем к программатору был подключен дисплей, в результате чего работа пресса стала полностью автономной. Измерялась влажность транспортируемых материалов, так как она оказывает большое влияние на степень примерзания и смерзания.

Для угля в зависимости от того, каменный он или бурый, этот параметр будет колебаться в широких пределах от 10% до 55%. Внутренняя влага, то есть молекулы воды, входящие в состав решеток кристаллогидратов минеральной части, не учитывается, так как она не оказывает влияние на примерзание. Для анализа влияния влагосодержания испытуемых материалов на прочность примерзания был проведён ряд испытаний по

описанной ранее методике с кварцевым песком (95–99,8 % оксида кремния SiO_2), каменным углём (86% углерода; 0,5% серы; 32,4% летучих веществ; золы —4,3%) и уртитом (руда для получения глинозёма и ряда попутных продуктов (сода, цемента), содержащая оксиды металлов SiO_2 (от 40 масс. %), Al_2O_3 (от 20%), Na_2O (от 10%), а также $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$, MgO , CaO , K_2O , TiO_2). Эксперименты с уртитом не дали положительного результата, так как в испытаниях участвовал измельчённый обработанный материал с размером частиц <40 мкм. В процессе эксперимента было невозможно получить однородную смесь, наносимый слой уррита окомковывался и примерзал неравномерно. Испытания с каменным углём и кварцевым песком прошли успешно, так как размеры частиц из смешанных фракций входили в диапазон 100 мкм ÷ 1 мм. Благодаря учёту изменения влажности материала в процессе заморозки были получены графические зависимости и с помощью аппроксимации выведены эмпирические уравнения.

Для каменного угля и кварцевого песка выведена линейная уравнение (3.5) и квадратичная зависимости, уравнение (3.6):

$$P_{\text{уг}} = 0,0884w; \quad (3.5)$$

$$P_{\text{кв.п.}} = 0,0222w^2 - 0,2584w + 2,9612; \quad (3.6)$$

где $P_{\text{уг}}$ и $P_{\text{кв.п.}}$ – прочность примерзания угля и песка, МПа; w – влагосодержание материала, масс. %.

Результаты испытаний представлены в виде графических зависимостей прочности примерзания от влажности материала, представленные на рисунках 3.27-3.28.

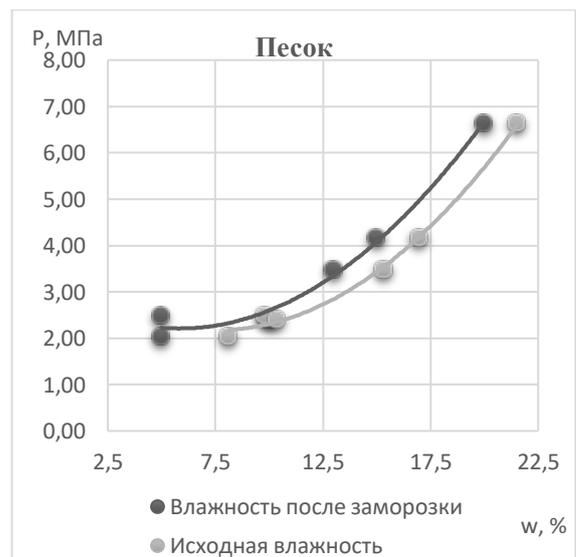
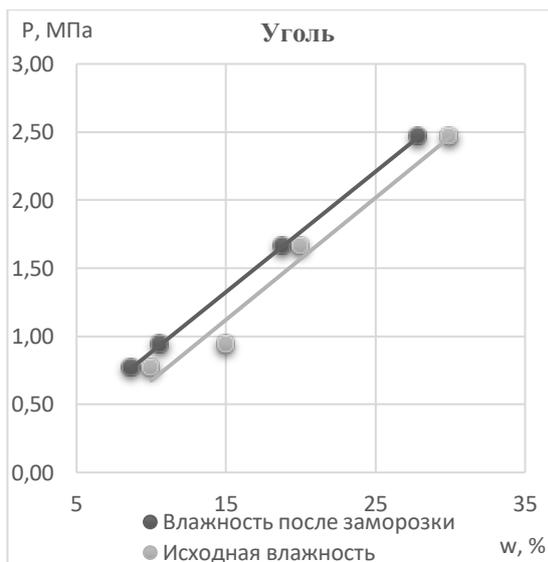


Рисунок 3.27 - Зависимость нагрузки сдвига от влажности угля
Рисунок 3.28 - Зависимость нагрузки сдвига от влажности песка

В процессе замерзания влагосодержание в материале изменялось. В исследовании было получено два ряда значений: исходная влажность до проведения испытаний (рисунок 3.27 исходная влажность) и влажность, найденная в конце испытания после замера прочности примерзания (рисунок 3.28 влажность после заморозки). Для измерения влажности после заморозки бралось по две навески материала с двух сторон шибера модели. Среднее арифметическое принималось за истинное значение. Полученный результат объясняется наличием оксидов в структуре строительного песка, в основном оксида кремния (рисунок 3.29). Между молекулами воды и оксидными центрами оксида кремния в песке и оксида железа в стальной стенке вагона образуются водородные связи. Каменный уголь представляет собой практически чистый углерод, поэтому для него такое явление не характерно.

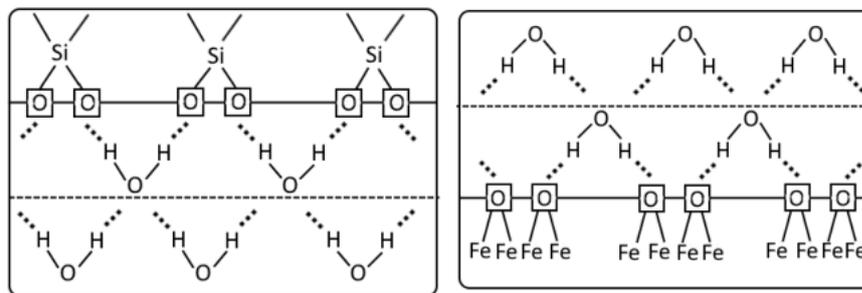


Рисунок 3.29 - Водородные связи на разделе фаз тв-ж-тв

Исходя из практических и литературных данных были приняты следующие влажности: для песка – 15% и для угля – 20 масс. %. 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 следующие значения нагрузки сдвига в килограммах, которые затем пересчитывались в единицы давления (таблица 18).

Таблица 3.18– Зависимость нагрузки для сдвига от состава смазки

ПС	Нагрузка для сдвига, МПа	
	Уголь с 20% влажностью	Песок с 15% влажностью
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

По данным таблицы 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, что подтверждается исследованием адгезионных свойств и трибологическими характеристиками.

Смеси ПС на базе ЛГЗК:ТГЗК с 2 масс. % КО, так же показали снижение нагрузки на сдвиг с 3,16 до 0,25 МПа, а в сравнении с гудроном КО эффективнее на 0,4 МПа, что так же подтверждают вышеприведенные исследования адгезионных характеристик.

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 – от 2% до 5 масс. %, или гудрона от 2 до 5%.

3.6 Исследование эксплуатационных свойств пылеподавительных составов

Исследование эксплуатационных свойств пылеподавительных средств разделено на два этапа: оценка пылесвязывающих свойств и проведение стендовых испытаний).

3.6.1 Исследования пылесвязывающих свойств профилактических средств

Оценка пылесвязывающих свойств разработанных составов проводилась гранулометрическим анализом пылящих материалов. Для исследования выбраны мелкодисперсные материалы, которые чаще всего встречаются на дорожных покрытиях карьеров, угольных разрезов, ГОКов: пески различных фракций и уголь. Схематически процесс гранулирования пылевых частиц представлен на рисунке 3.30.

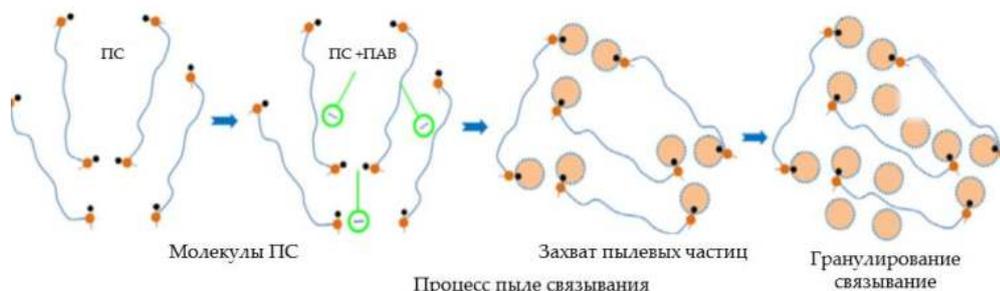


Рисунок 3.30 – Процесс конгломерации пылевых частиц

Исследование пылесвязывающих свойств методом ситового анализа представлено на рисунках 3.31-3.34. Использовался песок: карьерный и строительный. Получаемое

количество пыли фракции 1 мм взвешивалось, количество образовавшейся фракции более 1 мм (масс. %) является мерой эффективности пылесвязывающих свойств ПС.

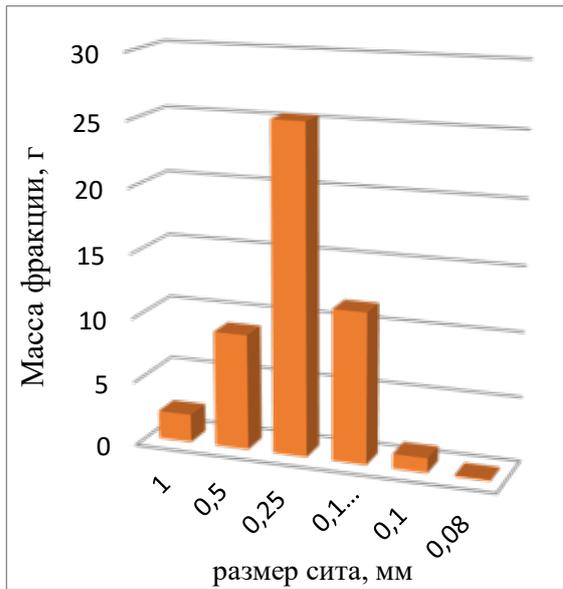


Рисунок 3.31 - Ситовой анализ строительного песка до и после обработки ПС (ЛГКК:ТГКК+5 масс. % Г)

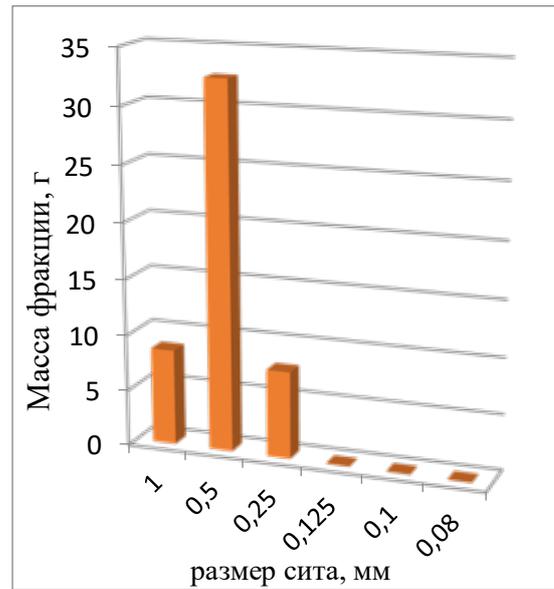


Рисунок 3.32 - Ситовой анализ строительного песка до и после обработки ПС (ЛГЗК:ТГЗК+5 масс. % Г)

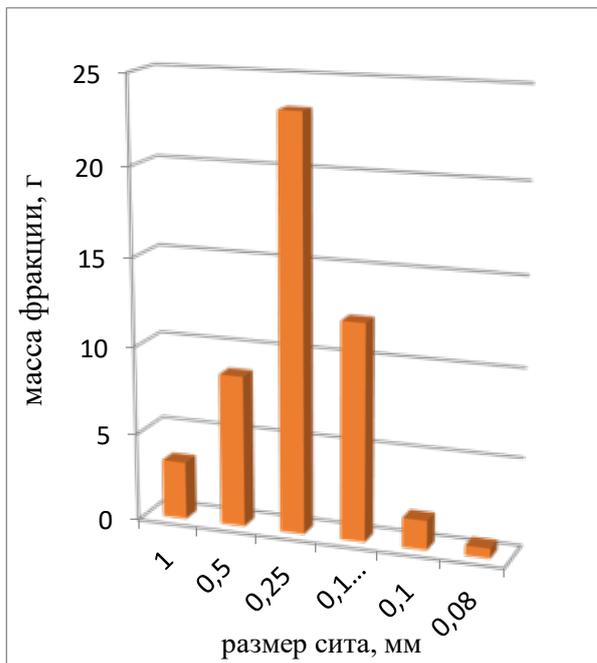


Рисунок 3.33 - Ситовой анализ карьерного песка до и после обработки ПС (ЛГКК:ТГКК+5 масс. % Г)

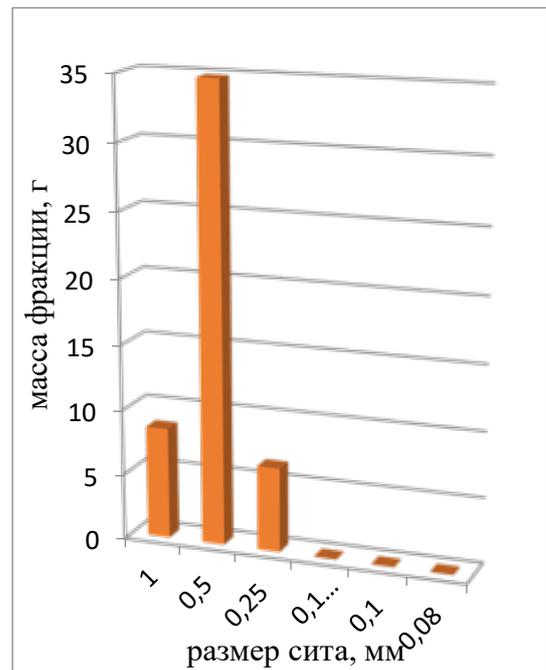


Рисунок 3.34 - Ситовой анализ карьерного песка до и после обработки ПС. (ЛГЗК:ТГЗК+5 масс. % Г)

Полученные данные сравнительного анализа фракционного состава строительного песка до и после обработки ПС показывают, что после обработки песка ПС резко увеличиваются массы первых двух фракций, что позволяет нам говорить о хорошем слипании частиц. Частицы становятся более крупными и тяжелыми, что позволяет

предотвращать пылеобразование. Смеси на базе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК с гудроном, можно рекомендовать для пылеподавления при положительных температурах с концентрацией гудрона до 10 масс.%, а при отрицательных до 5 масс. % (рисунок 3.16).

3.6.2 Исследование противозерозионной устойчивости грунтов, обработанных нефтяными пылеподавительными составами

Для оценки стойкости предлагаемых ПС к ветряной эрозии была сконструирована камера для моделирования процесса пылеобразования (рисунок 3.35). Борьба с ветровой эрозией оценивалась в специально сооруженной конструкции, состоящей из цилиндра с образцом грунта (обрабатываемого пылящего материала) и циклона, имитирующего ветер. Циклон подключался к герметичной камере с образцами, обработанными разными профилактическими составами. Эффективность пылеподавления оценивалась измерением массы пылевых частиц, которые циклон отрывал от поверхности, обработанной ПС.

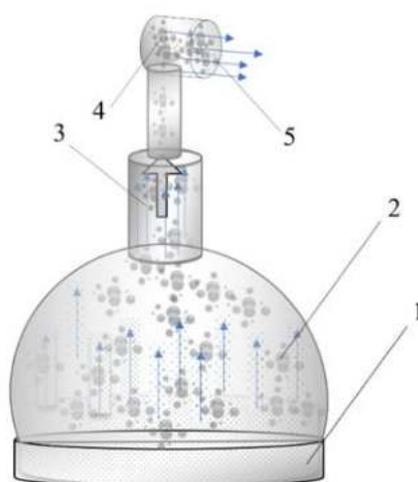


Рисунок 3.35. – Модель установки для измерения уноса пыли:

- 1-емкость с исследуемым пылящим материалом;
- 2-сфера, в которой циклон моделирует ветровой унос; 3- рукав с потоком унесенных частиц; 4-сборник пылевых частиц

В качестве пылящего материала анализу подверглись образцы песка, угля и уррита. Уррит очень мелкодисперсный материал, который был необходим для понимания, способны ли профилактические составы предотвращать пыление очень мелкодисперсных материалов. Уррит — руда, которая применяется для получения глинозёма и ряда попутных продуктов (соды, цемента и др.). С урритами связаны месторождения апатита и титанониобиевых руд. Основные известные области распространения уррита: Кольский полуостров, Восточная Сибирь России и Восточная Африка. В России оба региона отличаются низкими температурами, поэтому для этих регионов рекомендуется

применение низкотемпературных пылеподавителей на нефтяной основе. Африка, характеризуется жарким климатом, для пылеподавления в летний период времени нами предусмотрен вариант альтернативных пылеподавителей на основе дисперсий растительных полимеров.

На рисунке 3.36 приведена фотография поверхности угля с нанесенными составами, по фотографии можно визуальную оценить смачивающую способность составов.



Рисунок 3.36 – Распределение ПС на поверхности угля:
1-вода, 2-ЛГЗК:ТГЗК КО, 3 – ЛГКК:ТГКК КО

В таблице 3.19 приведены данные анализа уноса пылевых частиц, до обработки профилактических средств, после обработки. Исследования проводились для пылеподавляющих составов на нефтяной основе и для водной дисперсии ВАО.

Таблица 3.19 - Результаты анализа уноса пылевых частиц ветровой эрозии

Образцы	Песок			Уголь			Уртит		
	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:ЛГКККО(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 3.19 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. Составы ЛГКК:ТГКК+5% ТНО лучше улавливают нано дисперсные пылевые частицы уррита, а составы ЛГЗК:ТГЗК+5% ТНО эффективно закрепляют песчаные поверхности, что связано со смачивающей способностью газойлей каталитического крекинга, которая выше чем у ЛГЗК:ТГЗК (таблица 3.19).

3.6.3 Стендовые испытания профилактических средств для борьбы с пылеобразованием

Моделирование процесса пылеобразования в реальных условиях карьера является необходимым этапом перед допуском разработанных ПС к опытно-промышленным испытаниям.

Для обеспечения санитарно-гигиенических условий труда непосредственно в карьере, безопасными считаются Уровень 1 и Уровень 2, где пиковый уровень пыли от 3, 51 до 23.50 мг/м³. Существует масса различных приборов, которые применяются для оценки запыленности воздуха в карьере или на любой другой площадке испытаний. Внизу приведена диаграмма, отображающая значения пылемера для карьера, на котором применяется классическая схема пылеподавления водой.

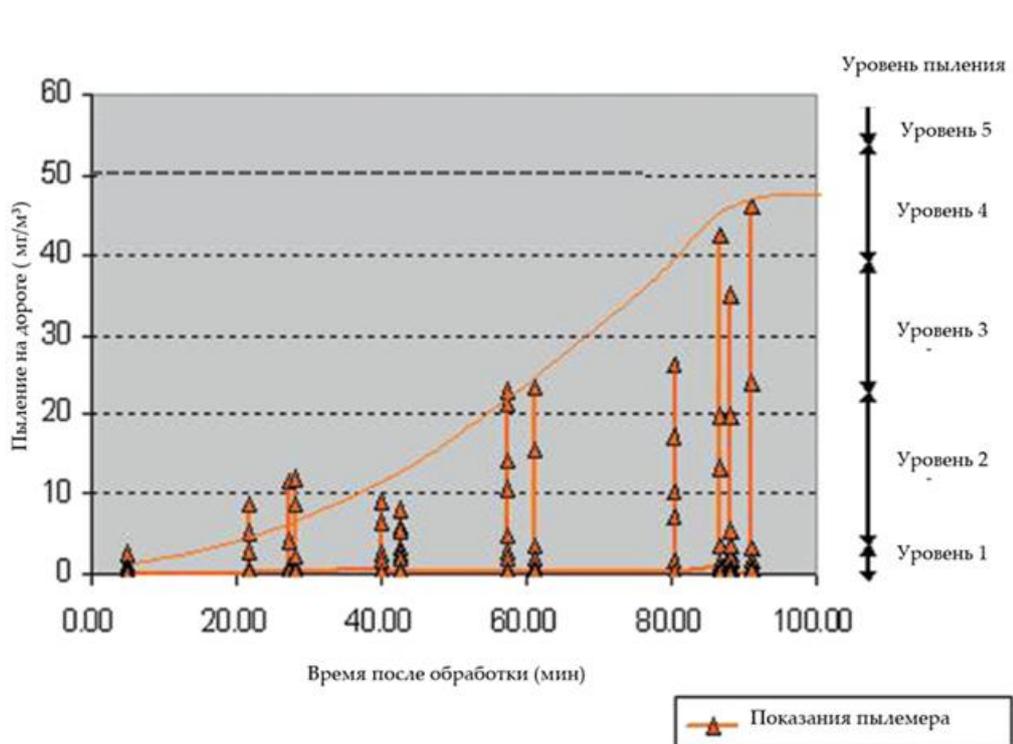


Рисунок 3.37– Данные пылемера на карьере при обработке песка водой

После 60-ти минут при температуре воздуха 30 °С эффект от такой обработки теряется, так как значение пикового уровня пыли повышаются до Уровня 3. Следовательно орошение водой не является эффективным способом пылеподавления. Для оценки пыления временных песчаных дорог ниже в таблице 3.20 приведены фото с классификацией уровней запыленности по пиковому уровню пыли (\approx мг/м³ за один проход грузовика). Показатели уровня запыленности, являются четко регламентированными значениями, которые снимаются измерительным прибором «пылемером».

Таблица 3.20 – Классификация видов пыления на карьерах

Классификация степени дорожной пыли		
Фотография пыления. Автопогрузчик проезжает мимо контрольной точки 40 км / ч.	Пиковый уровень пыли (приблиз. мг / м ³ за один проход грузовика)	Визуальное описание уровня запыленности
	Уровень 1: менее 3,50	Минимальное пыление
	Уровень 2: от 3, 51 до 23,50	Пыль видна только за погрузчиком
	Уровень 3: от 23,51 до 45,00	Видна пыль, если есть встречный водитель то дискомфорт ощутимый, хорошая видимость.
	Уровень 4: от 45,01 до 57,50	Заметное количество пыли, окна закрыты, для встречного автомобиля, видимость приемлемая, На этом уровне обгон опасен.
	Уровень 5: более 57,51	Значительное количество пыли, плохая видимость и опасность пребывания в таких условиях как для человека, так и для техники, обгон невозможен.

Для оценки эксплуатационных характеристик, разработанных ранее пылесвязующих средств, были проведены опыты на четырех образцах следующего состава:

- 1) ЛГЗК:ТГЗК (1:1) +5 масс. % КО;
- 2) ЛГЗК:ТГЗК (1:1) +5 масс.% Гудрона;
- 3) ЛГКК:ТГКК (1:1) +5 масс.% КО;
- 4) ЛГКК:ТГКК (1:1) +5 масс. % Гудрона.

Органолептический метод анализа пылесвязующих материалов проводился на модели дорожного полотна с временным покрытием.

Данная модель соответствует дорожному покрытию на карьере открытой добычи руды. Общая площадь поверхности составляет $0,73 \text{ м}^2$, с толщиной слоя 3 см. Для полного закатывания дорожного полотна необходимо 40 кг песка крупностью до 0,3 мм смешать с эпоксидной смолой ЭД-20. Количество связующего составляет 15-26% от массы сыпучего материала. Предварительно, смолу 1,5 часа разогревают в печи до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ для уменьшения вязкости. Затем горячую смолу добавляют в смеситель, куда предварительно засыпан песок, и перемешивают в течение 10 минут. По истечении 10 минут в смесителе достигается однородная масса, в которую добавляется отвердитель - полиэтиленполиамин (ПЭПА). После добавления отвердителя и перемешивания в течение 5 минут, необходимо строго за 15 минут равномерно закатать дорожное полотно. Ограничение по времени связано с тем, что по истечении 15 минут, пластичность смеси теряется и сложно придать необходимую форму. Выравнивание дорожного полотна проводится с помощью ручного каточка для достижения равномерной нагрузки. Затем в течение 24 часов смесь кристаллизуется. Соотношение компонентов смеси для закатывания макета дорожного полотна представлено в таблице 3.21.

Таблица 3.21 - Расчет количества смеси для закатки дорожного полотна

Компоненты	Масса необходимой смеси	
	40 кг	12 кг
Масса сыпучего материала, кг	39,76	11,928
Смола ЭД-20, кг	0,2	0,060
ПЭПА, кг	0,04	0,012

Органолептический анализ проводился на дорожном полотне с двумя покрытиями: пылящего карьерного песка с фракцией 0,1-0,15 мм и угля с крупностью до 2,5 мм. Для оптической оценки на модель автодороги наносится пылящий материал в соотношении 1 кг песка на 1 м^2 дорожного полотна.

Поверх пылящего материала с помощью пульверизатора распыляется профилактическое средство с объемным расходом 0,5 л на 1 м² (рисунок 3.38). Далее, в течение 2 часов с интервалом в 10 минут фиксируется процесс взаимодействия смачивающего материала с пылящей поверхностью. Фиксирование проводится с использованием фотоаппаратуры.



Рисунок 3.38 - Процесс нанесения, исследуемого ПС на пылящий материал

Поверхность песка обрабатывалась двумя составами: смесью газойлей с КО и смесью газойлей с гудроном (рисунок 3.39).



Рисунок 3.39 - Песок, обработанный смесью газойлей с добавлением:

- 1) крекинг-остатка, 2) гудрона

После двух часов наблюдений можно сделать вывод, что ПС с добавлением крекинг-остатка более поверхностно-активный и при взаимодействии с песком приводит к образованию конгломератов. Такое взаимодействие будет отрицательно сказываться на сцеплении шин покрышек самосвалов с автодорогой и приводить к выбросу конгломератов песка с поверхности. Однако смесь газойлей с добавлением гудрона более равномерно распределяется по поверхности. Также следует отметить, что для состава с добавлением КО

необходимо более длительному времени для создания устойчивого сухого полотна нефтегрунта, чем составу с гудроном.

Состав с крекинг-остатком имеет более резкий и специфический запах. При исследовании взаимодействия угля с нанесенным составом было замечено практически полное отсутствие впитывания вещества. Как видно на рисунке 3.39 присутствуют отражающие блики, в отличие от образцов с песком. Также можно заметить, что нанесенный состав способствует аутогезии частичек обработанных пылящих материалов.



Рисунок 3.39 - Уголь, обработанный смесью газойлей с добавлением ТНО

Следующим параметром для оценки свойств пылесвязующих составов является устойчивость к воздействию воздушного потока. Опыт проводился на аналогичном дорожном полотне с идентичными расходами как пылящего материала, так и профилактического состава. Суть эксперимента заключалась в поднесении пылесоса к обработанной поверхности на расстоянии 6, 12 и 24 см и в визуальной оценке пыления материала. Важным условием являлось то, что пылесос работал в режиме отдува воздуха.

На участке, обработанном смесью газойлей с гудроном, перемещение частичек не наблюдалось. Только при значительном приближении на расстоянии 6 см можно было визуализировать движение отдельных частичек. На другом полотне, обработанном смесью газойлей с крекинг-остатком, удалось наблюдать более активное перемещение частиц песка. Таким образом, для борьбы с пылью можно рекомендовать пылеподавляющие средства на основе газойлей замедленного коксования с добавлением гудрона.

3.6.4 Влияние разработанных профилактических средств на поверхность резины покрышек автотранспорта горной промышленности

При контакте с жидкими углеводородами резина в большей степени подвергается набуханию, вследствие чего изменяются ее первоначальные механические свойства. Оценка влияния различных пылесвязывающих веществ, применяемых для обеспыливания

автодорог, на протекторную резину автомобильных шин производилась по степени ее набухания и изменению прочностных характеристик.

На технологической схеме обработки автодорог одним из пунктов идет россыпь песка или мелкого шлака. Это позволяет предположить, что показатели по набуханию резины будут еще меньше, так как контакт ПС и шин не прямой, в отличие от нашего опыта.

При использовании пылесвязывающих веществ происходит набухание, а затем разрушение резиновых покрышек автотранспорта, содержащимися в грунте углеводородами ПС.

Формулы для расчета (3.7) и (3.8) приведены ниже:

$$n_1 = \frac{m(\text{кон}) - m(\text{исх})}{m(\text{исх})} \cdot 100\% = \frac{3,555 - 3,515}{3,515} \cdot 100\% = 1,1\% \quad (3.7)$$

$$n_2 = \frac{m(\text{кон}) - m(\text{исх})}{m(\text{исх})} \cdot 100\% = \frac{3,301 - 3,245}{3,245} \cdot 100\% = 1,7\% \quad (3.8)$$

$$n(\text{ГОСТ}) \leq 11\%$$

Для более точного изучения процесса набухания резины опыт повторяли несколько раз и брали средний результат. Результаты исследований представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 - Набухание резины

Образец ПС	урлит			песок			уголь		
	Исходная масса, г	Конечная масса, г	Степень набухания, %	Исходная масса, г	Конечная масса, г	Степень набухания, %	Исходная масса, г	Конечная масса, г	Степень набухания, %
ВАО	1,652	1,708	3,4	3,241	3,245	1,3	2,071	2,083	0,6
ТГЗК: ЛГЗК: КО(5%)	1,685	1,750	3,8	3,245	3,301	1,7	2,061	2,078	0,8
ТГЗК: ЛГЗК: Гудрон(5%)	1,780	1,837	3,1	3,325	3,374	1,5	2,045	2,059	0,7
ТГКК: ЛГКК: КО(5%)	1,712	1,787	4,3	3,515	3,555	1,1	2,042	2,063	1,0
ТГКК: ЛГКК: Гудрон(5%)	1,684	1,745	3,6	3,445	3,473	0,8	2,051	2,069	0,9

После проведения опытов стало ясно, что разработанные составы отвечают ГОСТу, что является необходимым условием для успешного применения на карьерах составов в качестве пылеподавителей. Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации тяжелых нефтяных остатков набухание покрышек автомобилей уменьшается. Оптимальными составами являются смеси ПС с концентрацией тяжелого нефтяного остатка от 2 до 10 %. Лучшие показатели дают смеси ПС с концентрацией 5 масс. % КО. Для смеси ЛГКК: ТГКК + КО 5%масс. набухание резины составило 1,1%, а для смеси ЛГЗК: ТГЗК КО 5 масс. %– 1,7%. Оба показателя соответствуют ГОСТ 9.030.

3.7 Технология получения и применения разработанных профилактических средств

3.7.1 Разработка технологии получения и технических условий на промышленное производство профилактических средств

Разработанные профилактические средства отвечают требованиям технических условий на Ниогрин, Северин и Универсин, приведенным в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Показатели качества, нормируемые ТУ

Наименование показателя	Северин ТУ38101863	Универсин ТУ38101142		Ниогрин ТУ381055
		Зимний	Летний	
Температура застывания, °С	- 45	- 40	- 5	- 35
Температура вспышки, °С	85	85	150	75
Вязкость условная 50°С, °ВУ	1,1-1,5	1,2-3,0	3,5-5	1-1,5
Содержание механических примесей, масс.%	0,2	0,3	0,35	0,2
Содержание воды, масс.%	0,1	0,4	0,3	следы

Настоящие ТУ распространяются на Ниогрин, применяемый для покрытия металлических поверхностей горнотранспортного оборудования с целью предотвращения прилипания, примерзания и смерзания влажных сыпучих материалов. Ниогрин получается из керосино-газойлевых фракций вторичных процессор: коксования и каталитического крекинга с добавлением крекинг-остатка и гудрона не более 5 масс. % Ниогрин с температурой застывания не выше - 45 °С является маркой зимнего ПС и называется Северин, для применения в зимний период.

Технические условия ТУ38101142 распространяются на Универсин (пыле связывающее вещество), предназначенный для снижения запыленности воздуха на автодорогах и других пылящих поверхностях. Универсин изготавливают компаундированием газойлей каталитического крекинга/замедленного коксования с гудроном или КО в количестве от 2 до 10 масс. %.

На рисунке 3.40 приведена поточная схема получения Ниогрина и Универсина. Трубопроводы, по которым перекачивается мазут, должны обогреваться водяным паром (пароспутник). Подготовленные компоненты закачиваются в смесительный резервуар 3. Закачка производится в следующей последовательности. Запускается дозировочный насос Н-3 на определенную производительность. После выхода его на режим запускается дозировочный насос Н-4. Производительность насоса Н-4 должна обеспечить соотношение компонентов на приеме Н-3 в установленном соотношении не более 9:1(ЛГКК:ТГКК к ТНО). В этом случае не будет наблюдаться вскипание ПС в смесительном резервуаре.

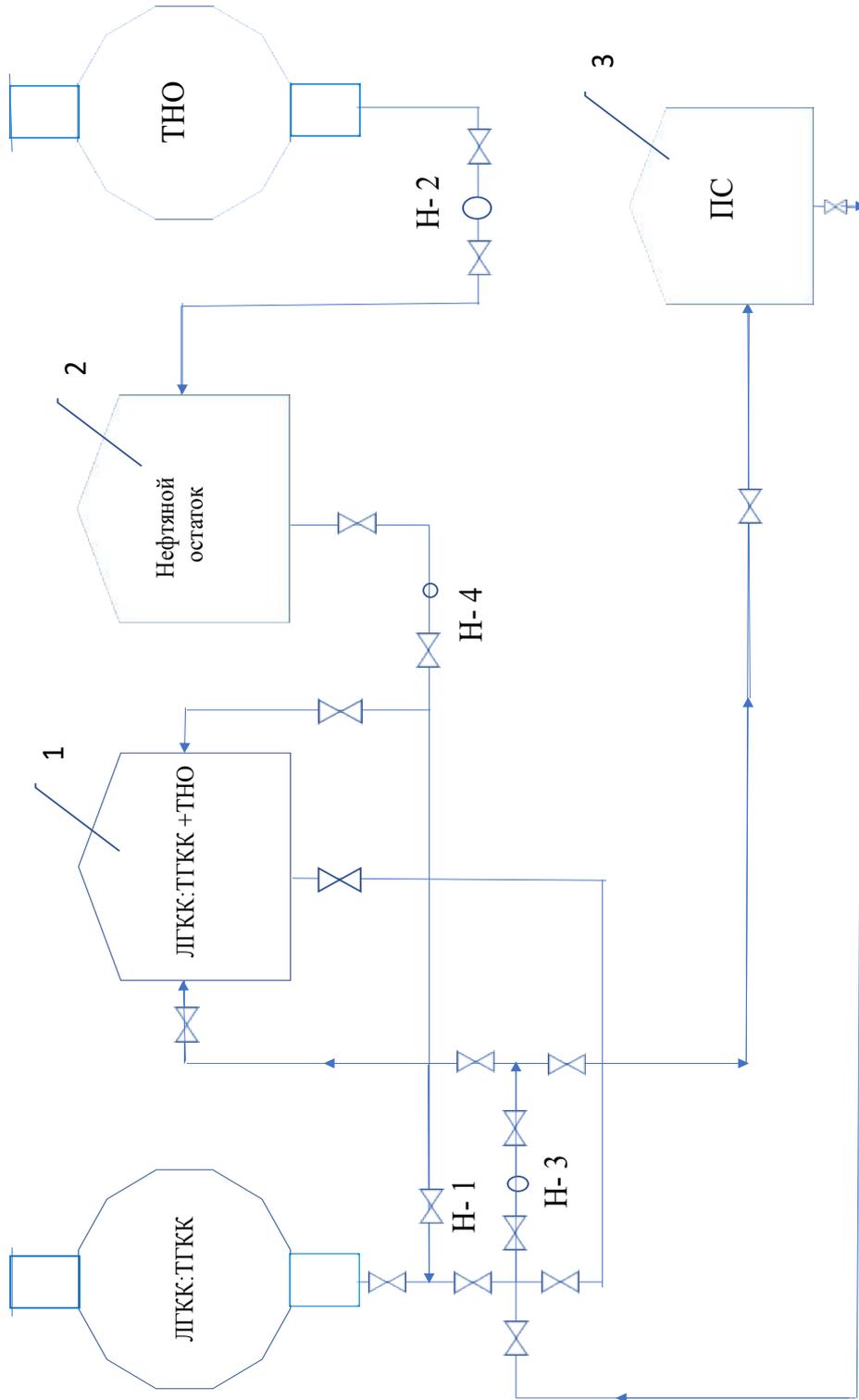


Рисунок 3.40 – Поточная схема получения Ниогрина и Универсина:

ЛГКК: ТГКК -газойли каталитического крекинга в балансовом соотношении с установкой в соотношении 1:1; ТНО-тяжелый нефтяной остаток (КО или гудрон); ПС- готовое пропилактическое средство

Температура смеси в период её приготовления будет выше температуры ПС не более чем на 5-6 °С. За 3 - 5 минут до окончания перекачки ПС останавливается дозировочный насос Н-4, затем останавливается насос Н-3. Производится отбор проб из верхнего, среднего и нижнего слоев компаундированного продукта. Производится анализ отобранным пробам по показателям качества профилактического смазочного материала. В случае получения неоднородной смеси производится её циркуляция циркуляционным насосом Н-3. Продолжительность циркуляции должна быть такой, чтобы через насос Н-3 прошла жидкость в количестве, равном объему приготовленной смеси. После циркуляции вновь производится отбор проб, отобранных по слоям. При получении однородной смеси выписывается товарный паспорт на готовый товарный продукт – профилактическое смазочное средство. Из полученной партии готового продукта отбирается арбитражная проба и хранится до использования продукта у потребителя.

На выходе насосов, перекачивающих компоненты в смесительный резервуар, должны быть обязательно установлены расходомеры и регулирующие клапаны. Профилактическое средство должно отправляться в цистернах, подготовленных по ГОСТ 1510 под печное топливо.

3.7.2 Технология нанесения профилактического средства для борьбы с пылеобразованием на автодорогах

Разработанное средство применяется для обеспыливания в пределах территории разрезом технологических автомобильных дорог с грунтовыми и неусовершенствованными (гравийные, шлаковые щебеночные) покрытиями. Обеспыливание проводится методом розлива (распыления) вещества на покрытие автодорог. Период применения пылесвязывающего вещества устанавливается отдельно для каждого разреза в соответствии с климатическими условиями. Работы по обеспыливанию автодорог необходимо проводить в перерывах между сменами, в выходные дни или по оптимальным графикам при отсутствии движения автомобилей и другого транспорта на автодорогах. Общий расход ПС для обеспыливания за сезон определяется по следующей формуле (3.9) [61]:

$$l = q_3LB + q_2LB(T - t)/t^2 = c^2, \text{ л} \quad (3.9)$$

где: q_1 и q_2 – удельный расход ПС при первой и последующих обработках; $\text{д}^3/\text{м}^2$, L – общая протяженность обрабатываемых дорог, м; B – ширина дороги, м; T – требуемый период обеспыливания, сутки; t_1 и t_2 – эффективный срок обеспыливающего действия ПС соответственно после первой и последующей обработок, сутки.

Ориентировочные нормы расхода ПС при различных типах дорожных покрытий приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24- Нормы расхода Универсина для обработки различных покрытий, д/м² [61]

Тип дороги	Обработка полотна	
	Первичная	Вторичная
Постоянная с покрытием		
Щебеночным	0,8-0,2	0,4-0,6
Гравийным	0,7-1,9	0,4-0,5
Отвальная с покрытием		
Породно-угольным	1,2-3,0	0,6-0,8
Породным	1,5-2,5	0,8-1,0
Глинистым	2,0-4,0	1,0-1,5
Забойная с покрытием		
Угольно-породным	1,0-3,2	0,4-0,6
угольным	0,9-2,1	0,5-0,8

Розлив ПС на поверхность покрытия дороги осуществляется под давлением до 0,3-0,4 МПа специальными поливочными автомобилями на базе Бел-А3-540 или автогудронаторами.

Допускается производить розлив с помощью любых поливочных автомобилей, автомобиль должен быть оборудован форсунками, расположенными сзади автомобиля, указателем уровня жидкости в цистерне и искрогасителем на глушителе.

Скорость движения поливочного автомобиля принимается из местных условий. Необходимое количество поливочных машин можно рассчитать по формуле (3.10):

$$\frac{Q t_2 10^{-3}}{(T-t_1)P_{см}} = П, \text{ шт.}, \quad (3.10)$$

где: $P_{см}$ -сменная производительность поливочного автомобиля, т.

Длина участка, обрабатываемого за один рейс поливочного автомобиля, определяется из следующего выражения (3.11):

$$\frac{V}{qB} = L_p, \text{ м}, \quad (3.11)$$

где: V -емкость бака поливочного автомобиля, л; q -удельный расход вещества, д³/м²; B -ширина полосы обработки, м.

На рисунке 3.41 приведена технологическая схема применения ПС и этапов обработки дорожного полотна.



Рисунок 3.41 – Технологическая схема обработки автодорог ПС

Перед обработкой покрытия дороги ПС производятся (с помощью автогрейдеров или бульдозеров) следующие подготовительные работы:

- удаление пыли, грязи и рыхлого материала при толщине слоя более 15 мм;
- рыхление укатанного грунта на глубину 3-5 см с помощью рыхлителей.

Приказом по предприятию должен быть назначен ответственный за проведение работ по обеспыливанию автодорог инженерно-технический работник, который обязан знать технологию нанесения и правила пожарной безопасности.

3.7.3 Технология нанесения профилактического средства для предотвращения смерзания и примерзания влажных дисперсных масс к металлическим поверхностям вагонов

Ежедневно на подъездной путь предприятия ООО «Востсибуголь» поступает 160 вагонов с углем. Затем уголь выгружается в специальный бункер [43].

Внесение в массу груза необходимых ПС, в том числе покрытие жидкостями и растворами стен и пола полувагонов и платформ, должно производиться способом (преимущественно механизированным), обеспечивающим равномерное перемешивание этих средств с насыпным грузом, равномерную послойную пересыпку (прокладку), тщательное обрызгивание ПС.

Для предотвращения смерзания угля используется установка, изображённая на рисунке (рисунок 3.42).

Пример автоматизированной установки профилактики полувагонов представлен на рисунке 3.42. Это стационарная металлоконструкция, расположенная на железнодорожных путях [77].

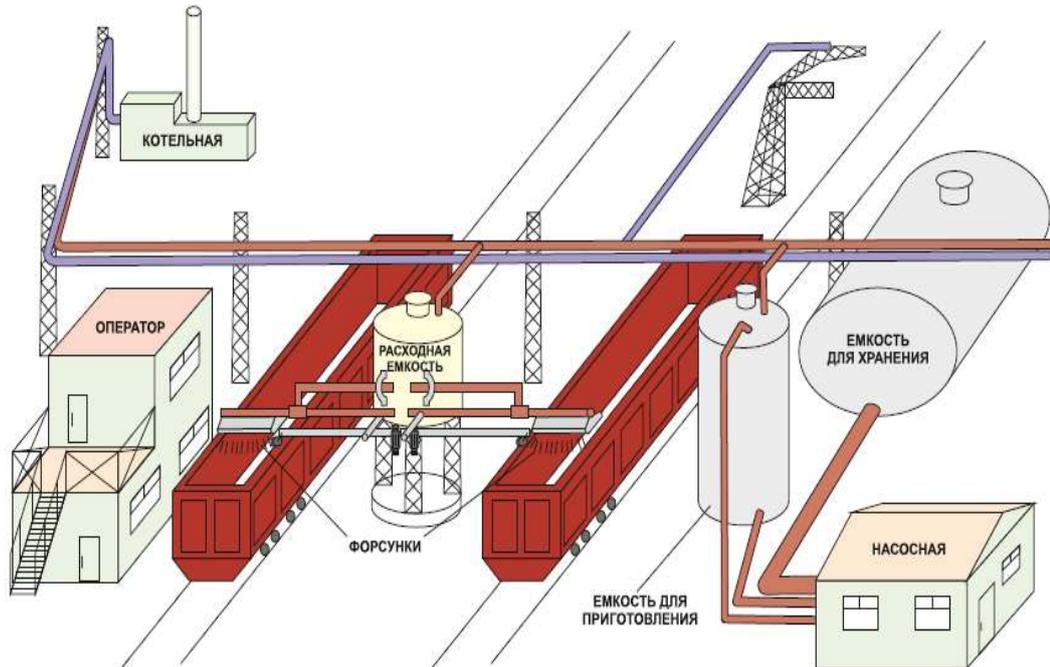


Рисунок 3.42. — Установка комплекса по нанесению защитного покрытия на поверхность кузова вагона [77]

Установка состоит из следующих элементов:

- емкости объемом 75 м^3 с паровым подогревом для приема мазута из цистерн вагонного парка с целью обеспечения месячного расхода;
- здания насосной, где расположены мазутофильтры, насосы, мазутоподогреватели и бак для слива конденсата из теплотрассы;
- теплоизолированных мазутопроводов с паровыми спутниками для подачи мазута основные элементы установки;
- емкости объемом 10 м^3 для приготовления эмульсии с паровым подогревом;
- двух шестеренных насосов типа РЗ-7,5 для приготовления эмульсии и перекачки ее в расходную емкость;
- емкости объемом 5 м^3 для суточного запаса эмульсии с паровым подогревом;
- двух центробежных насосов типа 2К6 для подачи эмульсии к струйному устройству;
- струйного устройства, обеспечивающего равномерное нанесение эмульсии на поверхность угля с откидным желобом, который обеспечивает защиту наружных поверхностей кузовов полувагонов, сцепки и путей под установкой во время ее работы от загрязнения;

- пульта дистанционного управления механизмами установки, автоматики и контрольно-измерительных приборов [77].

Установка обеспечена системой, исключающей загрязнение эмульсией вагонов, сцепок и путей за счет автоматического отключения подачи эмульсии на форсунки в момент поднятия желобов. Также установка обеспечена телефонной связью с оператором погрузки. Производительность загрузки угля в вагон 10 т/мин, расход профилактического вещества $0,6 \pm 1$ % от массы угля, скорость движения вагонов при обработке потока угля $0,1 \pm 0,12$ км/ч. Управление установкой ручное или дистанционное. Внесение ПС в массу угля не только решает проблему его смерзаемости, но и существенно улучшает процесс углерепереработки и качество конечных продуктов. Также удовлетворяет интересы нескольких отраслей народного хозяйства: угольной (решение проблемы смерзаемости углей), нефтеперерабатывающей (более полное использование продуктов нефтепереработки), металлургической (увеличение выпуска продуктов коксования), железнодорожного транспорта (сокращение простоев вагонов под разгрузкой) [77].

3.8 Выводы по главе 3

1. Разработаны профилактические составы на нефтяной основе газойлевых фракций для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания влажных сыпучих материалов и для пылеподавления, с добавлением от 2 до 10% ТНО в качестве адгезионных, депрессорных, загущающих и смазывающих добавок.
2. На основе изучения углеводородного и компонентного состава газойлевых фракций, выступающих в качестве дисперсионной среды НДС установлено положительное влияние свойств, концентрации, и структуры САВ КО и гудрона на низкотемпературные, адгезионные и трибологические характеристики ПС.
3. Проведен анализ зависимости низкотемпературных свойств смесей ПС от концентрации ТНО. Доказано, что КО и гудрон проявляют самые высокие депрессорные свойства при их концентрации в смеси от 2 % до 5 масс. %. Установлено, что при введении в состав смеси КО 5 масс. % наблюдается улучшение низкотемпературных свойств на 18 °С.
4. Установлено влияние углеводородного состава и РС газойлевых фракций на приемистость к ТНО.
5. Доказано улучшение адгезионных характеристик профилактических средств при введении в состав НДС тяжелых нефтяных остатков в количестве 5 масс. %. Выявлено, что структура, молекулярная масса и концентрация ПМЦ (4,89 на $1 \text{ г}/10^{18}$ у КО, 3,04 на $1 \text{ г}/10^{18}$ у гудрона) асфальтенов крекинг-остатка лучше влияет на работу адгезии смесей ПС в сравнении с гудроном. При температуре 20°С добавление КО в концентрации 5%

масс. повысило работу адгезии на 7 Дж/мм^2 для обеих смесей ПС, в отличие от гудрона (как для ЛГКК:ТГКК, так и для ЛГЗК:ТГЗК).

6. Выявлен и подтвержден единый механизм действия САВ ТНО в качестве депрессорной добавки и в качестве добавки, улучшающей адгезионные характеристики (снижением ПН и КУ смачивания).
7. Проведены испытания эксплуатационных свойств разработанных составов на лабораторных стендах. ПС, разработанные для борьбы с прилипанием, примерзанием и смерзанием, с концентрацией КО 2 масс. % снижают нагрузку сдвига угля на 80%, а при введении 5 масс. % гудрона снижают на 92,1%.
8. Испытания эксплуатационных характеристик, разработанных пылесвязывающих средств, подтвердили их достаточно высокую эффективность. ПС снижают унос пыли с 19,5% до 3,8% для песка; с 47 % до 18,7 % для углей мелких фракций; Исследовано влияние разработанных ПС на поверхность резины покрышек автосамосвалов и автомобилей горной промышленности. Для смеси ЛГКК: ТГКК + КО 5 масс. % набухание резины составило 1,1%, а для смеси ЛГЗК: ТГЗК + КО 5 масс. %– 1,7%. Оба показателя соответствуют ГОСТ 9.030.
9. Описана технология производства и применения разработанных профилактических средств для предотвращения смерзания, примерзания, прилипания и пылеподавления.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ЛЕТНИХ ПЫЛЕПОДАВИТЕЛЬНЫХ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.1 Синтез винилированных алкидных олигомеров и изучение их свойств

4.1.1 Водорастворимые пленкообразующие системы на основе алкидов

В Российской Федерации самое широкое распространение получили пленкообразователи на основе алкидных олигомеров. Для их производства необходимы глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид и растительное сырье: подсолнечные, соевые, рапсовые, талловые и др. масла. Пленкообразователи на основе алкидных олигомеров можно производить полностью из отечественного сырья в отличие от стандартных пленкообразователей (поливинилацетатных, акриловых, акрил-стирольных), в производстве которых используют импортные компоненты [50]. В стандартных пленкообразователях присутствуют органические растворители, что делает невозможным их применение в качестве компонентов для разработки экологических пылеулавливающих составов из-за высокой пожароопасности и токсичности [46]. Перевод алкидных систем в водные дисперсии обеспечивает экологическую и пожарную безопасность при их производстве и применении в качестве летних, экологических пылеподавительных составов.

В данной работе предложена технология получения пылеулавливающих составов на основе водной дисперсии винилированного алкидного олигомера (ВАО) [44]. Пылеподавительные составы на базе ВАО были разработаны исходя из способности последнего образовывать прочные пленки на пылящих поверхностях. Алкиды перерабатываются в водоэмульсионные системы путем их эмульгирования в воде для получения водоразбавляемых пылеподавателей [43]. Алкиды сравнительно легко эмульгируются в воде благодаря наличию карбоксильных групп, содержание которых, а, следовательно, и способность к эмульгированию, легко регулировать на стадии синтеза при этерификации введением различных количеств этерифицирующих кислот. С целью создания более устойчивых эмульсий эмульгирование ведут при температуре 60–70°C в присутствии щелочей, эмульгаторов и защитных коллоидов. В качестве защитных коллоидов используют растворы малеинизированного льняного масла, сополимеров масел со смесью спирта или других мономеров с акриловой кислотой. Возможно применение различных растительных полимеров: рыжиковое, рапсовое, подсолнечное, льняное масло, что делает разработанные составы высоко экологичными. Одним из основных свойств, определяющим возможность практического использования эмульсионных пленкообразующих систем является их устойчивость: агрегативная и седиментационная

[43]. Анализ экспериментального материала о получении алкидных эмульсий с применением эмульгаторов и защитных коллоидов позволяет определить основные факторы, регулирующие их устойчивость [45]. К числу таких факторов относится: размер частиц эмульсии, природа алкида, эмульгатора и соразтворителя, молекулярная масса эмульгатора и жирность алкида [46]. Гидратация и ионизация карбоксильных групп определяет эмульгируемость алкидов. На первой стадии эмульгирования происходит диффузия воды и основания в органическую фазу, сопровождающаяся ее последующим набуханием (образование соли). Возникает микроэмульсия, а затем и макроэмульсия второго рода. Схема превращений при эмульгировании алкидного олигомера представлена на рисунке 4.1.

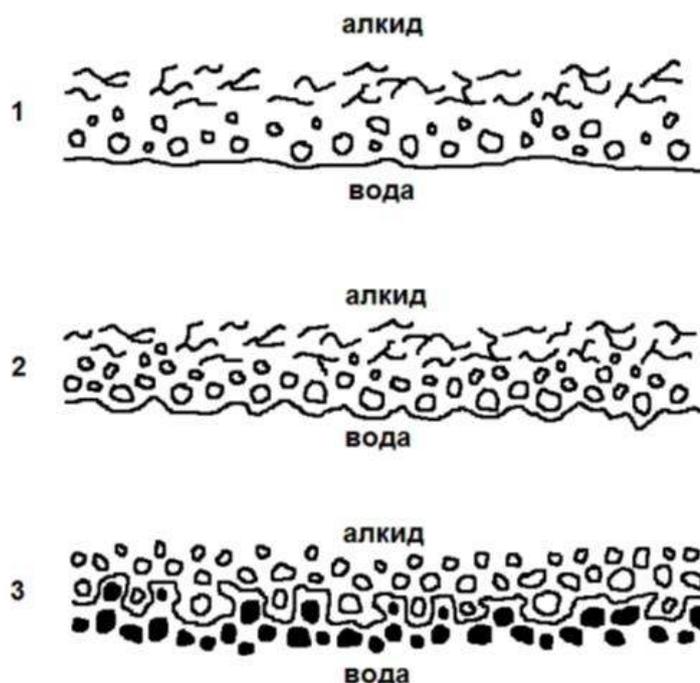


Рисунок 4.1 – Схема превращений при эмульгировании алкидного олигомера:
 1–набухание в воде поверхностного слоя органической фазы; 2– образование микро и макроэмульсий 2 рода; 3– инверсия фаз эмульсии и отделение частиц эмульсии 1 рода

Из схемы следует, что для эмульгирования в щелочной среде предпочтительнее олигомеры с определенным распределением функциональности и с невысоким кислотным числом (не более 30 мг КОН/г). Функцией низкомолекулярных ПАВ является снижение межфазного натяжения в условиях динамической (неравновесной) адсорбции. Высокомолекулярные ПАВ загущают водную фазу для повышения устойчивости к коалесценции. Следовательно, низкомолекулярные ПАВ интенсифицируют эмульгирование, а высокомолекулярные стабилизируют эмульсию [41].

Для оценки пыления временных песчаных дорог ниже в таблице 3.20 приведены фото с классификацией уровней запыленности по пиковому уровню пыли (приблиз. мг/м³ за один проход грузовика).

Из данных литературы следует, что для получения высокоустойчивых алкидных эмульсий необходимо присутствие комбинации низко и высокомолекулярных ПАВ. Более перспективным направлением получения безэмульгаторных алкидных эмульсий является использование самоэмульгируемых алкидов (САО). Анализ действия различных факторов на процесс самоэмульгирования [40] подтвердил, что при эмульгировании олигомера, содержащего органический растворитель, смешивающийся с водой, реализуется следующая схема:

- при введении малого количества воды диффузия к ионным центрам уменьшает их взаимодействие за счет образования гидратных оболочек;
- дальнейшее повышение содержания воды (уменьшение относительного содержания органического растворителя) приводит к уменьшению сольватации гидрофобных сегментов полимера, следствием чего является их ассоциация;
- помутнение системы и образование зародышей новой фазы;
- уплотнение их структуры и формирование дисперсионных частиц;
- завершает процесс отгонка органического растворителя.

К числу основных факторов, регулирующих процесс самоэмульгирования, дисперсности и устойчивости образующихся систем, относится содержание и распределение гидрофильных фрагментов в полимерной цепи [15]. В частности, наиболее высокоустойчивые полиэфирные эмульсии образуются при эмульгировании продуктов, имеющих на концах олигомерных молекул фрагменты полиэтиленгликоля (ПЭГ). Примером композиции, состоящей из двух алкидных смол, одна из которых САО, может служить олигомер, содержащий 10 массовых частей ПЭГ, синтезированный на основе соевого масла, триметилпропана и фталевого ангидрида. Такой алкид смешивают с обычным алкидом (вводят около 25%) и проводят эмульгирование при 80-90°C в присутствии 1% аммиака. Получают эмульсию с вязкостью 250 сПз (0,25 Па.с) размером частиц 0,5 мкм [15]. Аналогичную алкидную композицию получают путем смешения САО с алкидом на основе подсолнечного масла, пентаэритрита и фталевого ангидрида. После эмульгирования в воде, содержащей 1% аммиака, при 50°C образуется эмульсия с размером частиц 1–2 мкм, выдерживающая 5 циклов замораживания: оттаивания и высыхающая (от отлипа) за 1,5 часа [17]. Композицию получают смешением ПЭГ-содержащего алкида и глифталевой алкидной смолы в присутствии аммиака [18].

4.1.2 Изучение технологии синтеза винилированного алкида

Для модификации алкидных олигомеров рассмотрены различные модификации винилтолуола (ВТ). По своим технологическим показателям ВТ похож на стирол, но отличается большей молекулярной массой, более высокой температурой кипения, имеет лучшую стабильность при хранении (в 12 раз больше). ВТ может реагировать, как с сопряженными, так и несопряженными двойными связями жирных кислот масел. Данное свойство ВТ объясняется следующим образом (рисунок 4.2). В случае применения ВТ в качестве модификатора алкидного олигомера, мезомерный эффект смещает плотность электронного π облака бензольного кольца в сторону метильной группы $-\text{CH}_3$.

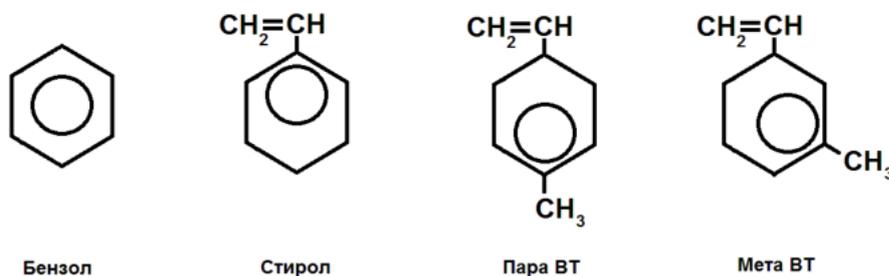


Рисунок 4.2 – Смещение электронной плотности π облака бензольного кольца в различных производный бензол (мезомерный эффект)

Модификация алкидных смол ВТ обеспечивает совместимость, как с алифатическими, так и с ароматическими растворителями, что дает возможность модифицировать алкиды с широким ассортиментом различных пленкообразователей. В отличие от обычных алкидов – пентафталей, винилированные алкидные олигомеры (ВАО) обладают более высокой твердостью, ускоренным временем сушки, атмосферостойкостью. По сравнению с алкид-уретановыми смолами, ВАО обладают большей атмосферостойкостью и значительно лучшей стойкостью к ультрафиолету, что позволяет их использовать в летние периоды времени [50]. На основании вышеизложенного, нами был использован специальный ВТ, который представляет собой смесь двух изомеров: метаметилстирол – 55% и параметистирола – 45% (рисунок 4.3).

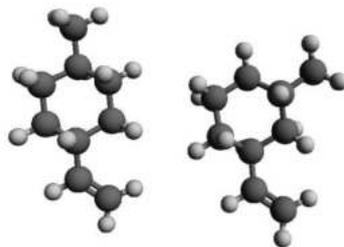


Рисунок 4.3 – Строение ВТ

Установлено, что винилированные алкиды можно получать двумя способами: предвинилированием и поствинилированием [87].

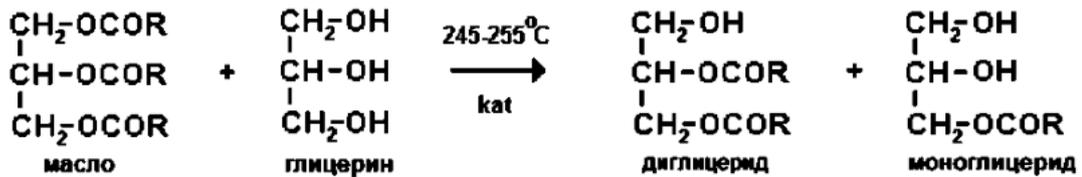
Синтез ВАО предвинилированием осуществляли в три стадии: на первой стадии проводили винилирование масла с ВТ в присутствии катализатора – дитретичного бутил пероксида, с получением винилированного масла, на второй стадии проводили алкоголиз винилированного масла глицерином и на третьей стадии проводили поликонденсацию с фталевым ангидридом в присутствии гидроксида лития с получением конечного продукта. Этот метод называется предварительным винилированием или предвинилированием (рисунок.4.3).

Второй способ – поствинилирование заключается в следующем: на первой стадии проводили алкоголиз масла глицерином в присутствии гидроксида лития с получением моноглицерида масла, на второй стадии проводили этерификацию моноглицерида масла фталевым ангидридом с получением моноглицерофтала, и на трети стадии проводили винилирование в присутствии дитретичного бутил пероксида с последующей полиэтерификацией и получением ВАО. Лучшие технологические показатели (меньшее время синтеза и хорошая воспроизводимость результатов) выявил метод поствинилирования, поэтому в дальнейшей работе использовали только этот метод. Этот метод называется поствинилирование (рисунок 4.4). Процесс винилирования должен проходить с участием катализатора. В данной работе был применен новый катализатор для реакции переэтерификации – LiOH (гидроксид лития) в количестве 0,08-0,01% от общей реакционной массы. Применение данного катализатора позволяет сократить время синтеза ВАО на 2-3 часа.

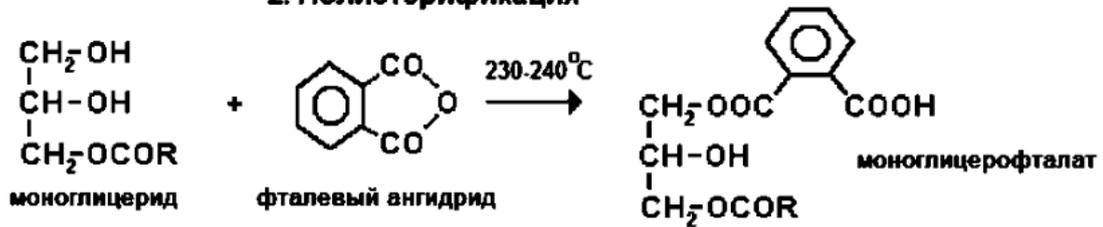
С целью более детальной отработки технологии и методики синтеза ВАО, была собрана установка (рисунок 4.6). Установка представляет собой трехгорлую колбу объемом 1,5 л с мешалкой и обратным холодильником и термометром, снабженную электрическим нагревателем. Это стандартная установка для синтеза алкидов [59].

В качестве сырьевых компонентов были использованы: подсолнечное масло, соевое масло, дистиллированное таловое масло (ДТМ), глицерин, пентаэритрит, фталевый ангидрид, винилтолуол, вспомогательные вещества: различные катализаторы и растворители и биоциды. В качестве масла наилучшие показатели (цвет олигомера, время сушки пленки) имеет подсолнечное масло, поэтому оно использовалось в дальнейшей работе.

1. Алкоголиз



2. Полиэтерификация



3. Винилирование

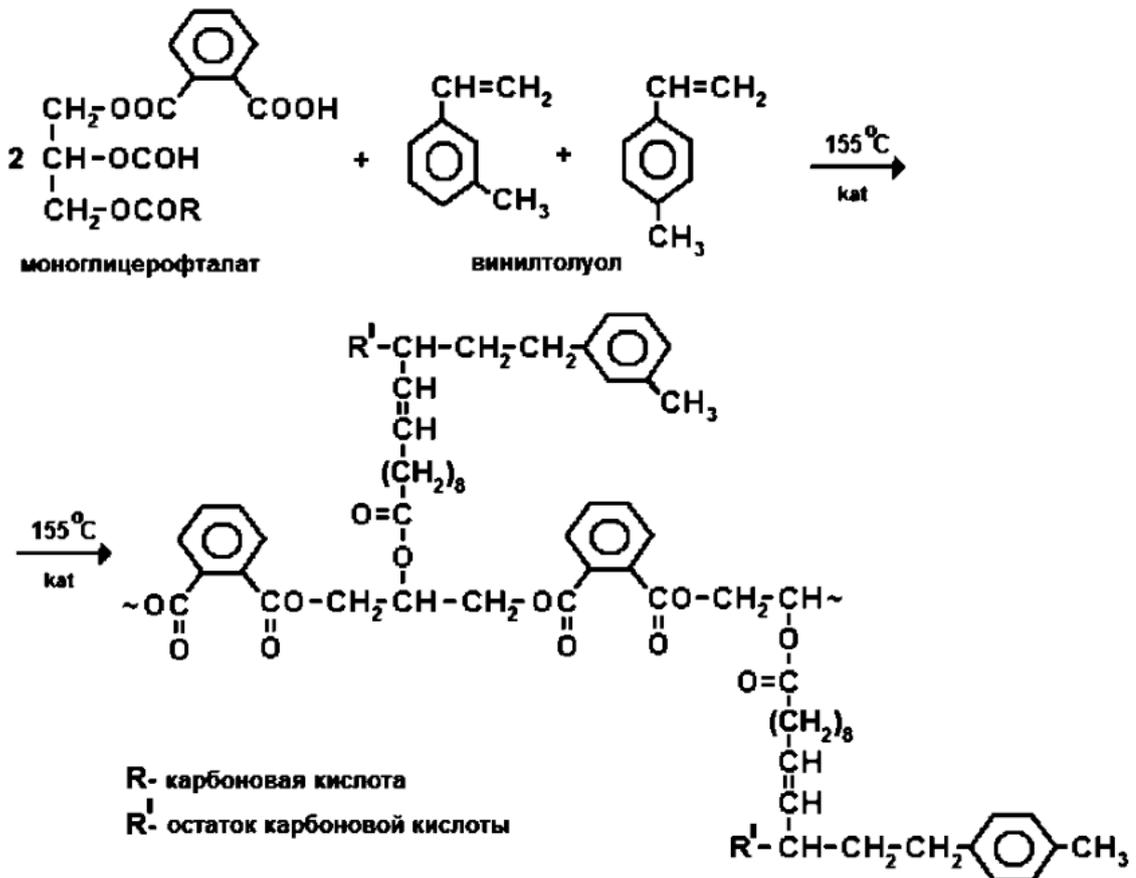


Рисунок 4.4 – Химизм процесса поствинилирования

Контроль над процессом вели по изменению температуры и кислотного числа [50]. Контроль стадии алкоголиза проводили тестом на растворимость в этиловом спирте, посредством алкогольного теста [50].

В ходе многочисленных экспериментов по получению ВАО, была выбрана оптимальная технология синтеза способом поствинилирования:

1. Подсолнечное масло или ДТМ, глицерин, катализатор LiOH загружают в реактор, затем нагревают в реакторе до 250 °С в атмосфере азота. Процесс алкоголиза ведут при перемешивании при 250 °С до проверки на завершение стадии алкоголиза. Проводят стандартный «алкогольный тест» (тест на растворимость в этиловом спирте)
2. Далее охлаждают до 235 °С и добавляют в реактор фталевый ангидрид и ксилол на азеотроп. Проводят этерификацию с азеотропом до значения кислотного числа (КЧ): 30-35 при температуре 235-240 °С. Далее реакционную массу охлаждают до 160 °С.
3. Затем в реакционную массу добавляют винилтолуол равномерно маленьким количеством в течение 3-4 часов при перемешивании и при температуре реактора 160 °С. Азеотроп полностью возвращается в реактор. Процесс ведут до показателя содержание нелетучих веществ > 94%.
4. Проводят окончательную этерификацию при 240°С до КЧ: 7-10, без азеотропной отгонки с отгоном растворителя.
5. В заключении проводят охлаждение реакционной массы. Растворитель можно использовать практически любой, в том числе и ТС-1 [28].

На рисунке 4.5 представлена технологическая схема получения ВАО на производственной установке для синтеза алкидных смол, позволяет изменением технологических параметров получать ВАО на стандартном оборудовании типичного лакокрасочного производства. Получение ВАО на оборудовании лакокрасочных предприятий, позволит расширить линейку выпускаемой продукции заводов. Помимо лакокрасочных продуктов возможно будет наладить производство водных дисперсий ВАО, практическое применение которых возможно в качестве пылеподавителей.

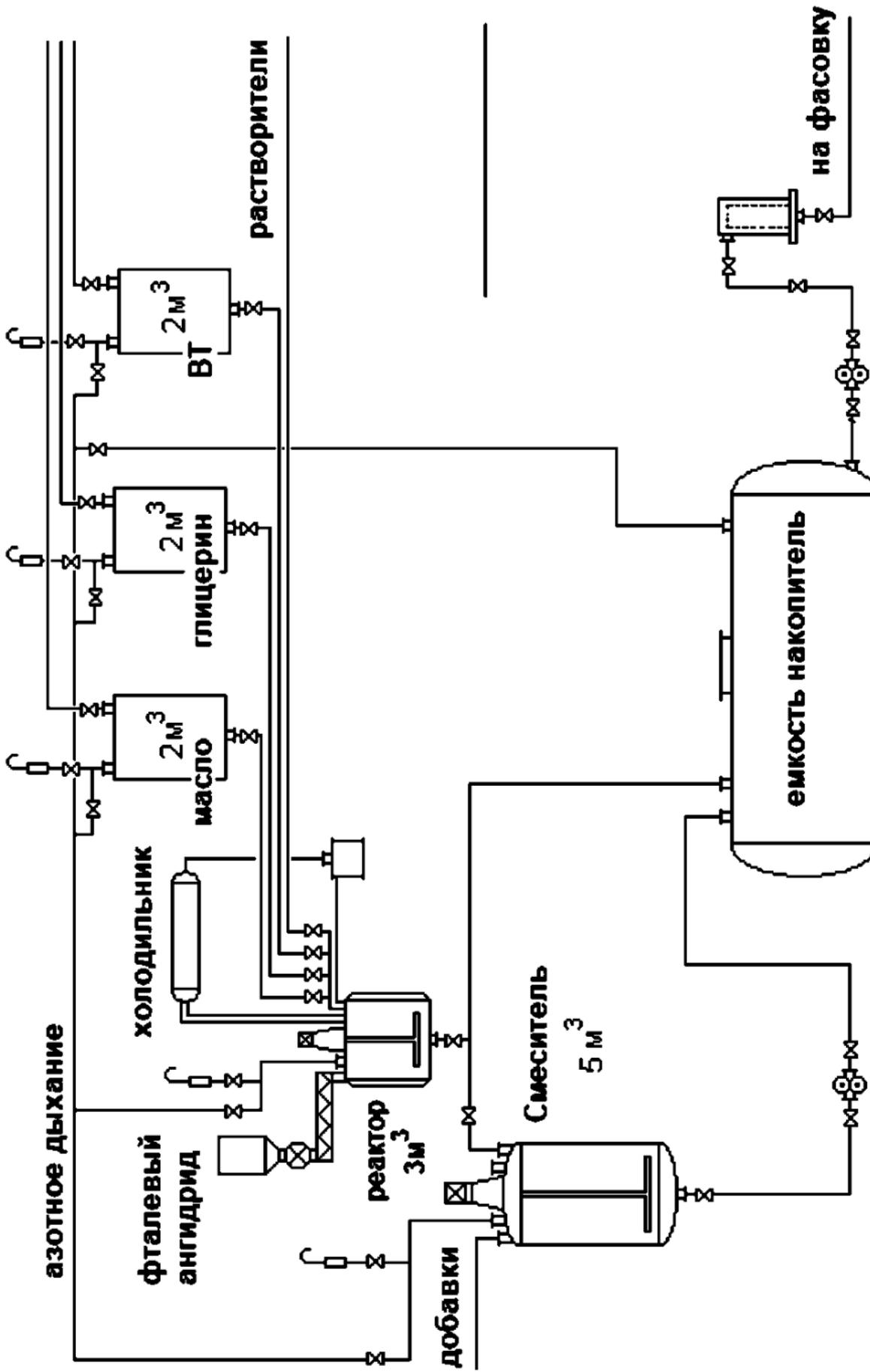


Рисунок 4.5 – Принципиальная схема производства ВАО

4.2 Изучение процесса эмульгирования ВАО

4.2.1 Изучение процесса эмульгирования ВАО на лабораторной установке

В данной работе было решено использовать в качестве пленкообразователя – винилированные алкидные олигомеры.

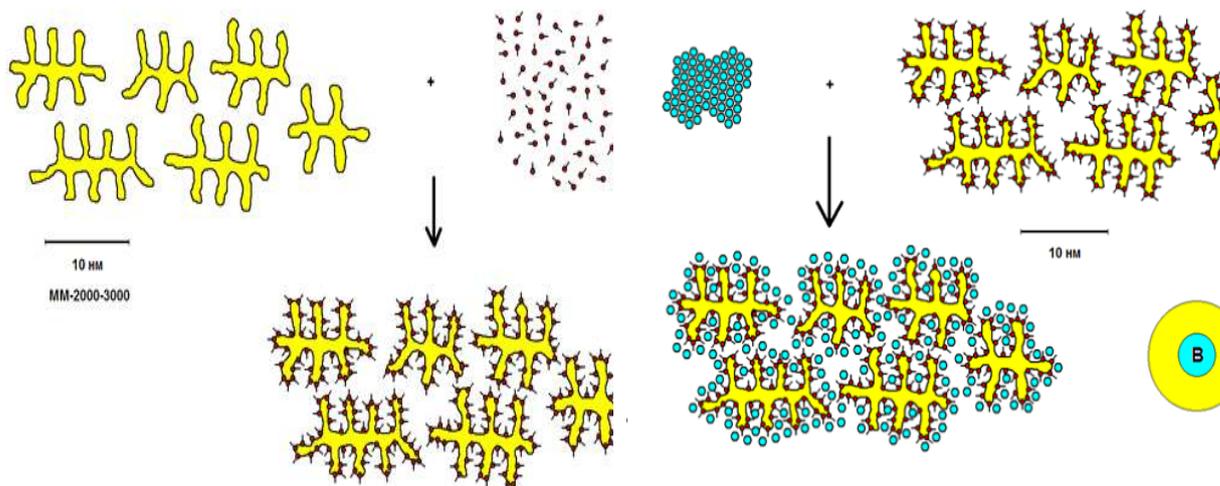
Получены водные дисперсии ВАО на лабораторной установке, чтобы в дальнейшем эти материалы можно было получать на стандартном оборудовании для производства алкидных олигомеров [26]. По нашему мнению, благодаря своей структуре алкидные олигомеры, модифицированные ВТ, могут легко эмульгироваться в водной среде в присутствии ПАВ и нейтрализатора.

Процесс проводили в той же трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, воронкой, термометром и обычной, не скоростной мешалкой, которая использовалась для синтеза органорастворимых ВАО [27]. Протекание реакции контролировали по изменению кислотного числа и температуры.

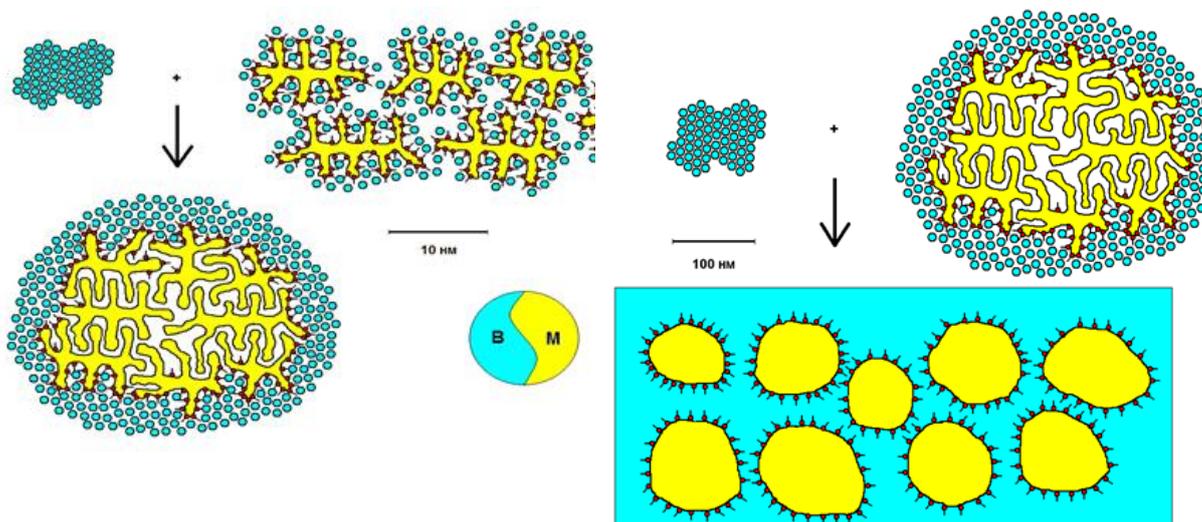
Сначала осуществляли синтез винилированных алкидных олигомеров по методу поствинилирования. Вместо фталевого ангидрида использовали изофталевую кислоту, в этом случае значительно улучшается стойкость к омылению. После завершения реакции в реакционную массу в колбу вводили эмульгаторы, нейтрализаторы (стадия 1), а затем при температуре 60-70 °С начинали прикапывать воду (стадия 2). На этой стадии протекает процесс эмульгирования и получения обратной эмульсии (вода в ВАО), сопровождающийся нарастанием вязкости вплоть до инверсии (стадия 3), т.е. перехода системы из обратной эмульсии в прямую (ВАО в воде).

Условия эмульгирования перед точкой инверсии наиболее критичны, поскольку они определяют размер капель воды и, следовательно, итоговый размер частиц дисперсионной системы. Метод обращения фаз предпочтительнее прямого эмульгирования при получении алкидных эмульсий с использованием внешних ПАВ-эмульгаторов. Он обеспечивает прекрасную воспроизводимость результатов, позволяя получать эмульсии с меньшим размером частиц и узким спектром их распределения по размеру при минимально возможном содержании ПАВ.

После перехода фаз реакционную массу разбавляли водой до требуемой вязкости и добавляли компоненты, необходимые для стабильности системы (биоциды, дополнительные антивспениватели и др.) (стадия 4). Схематическое изображение стадий эмульгирования ВАО приведено на рисунке 4.6.



Стадия 1. Смешение ВАО с ПАВ

Стадия 2. Получение обратной эмульсии
(вода в ВАО)

Стадия 3. Инверсия

Стадия 4. Получение прямой эмульсии
(ВАО в воде)

Рисунок 4.6 - Схематическое изображение процесса эмульгирования

Преимущество пылеподавителей на основе дисперсии ВАО заключается в том, что в отличие от акриловых и акрил-стирольных дисперсий, которые содержат коалесценты (органические растворители), ВАО не содержат органических растворителей. Затраты на оборудование для получения алкидных систем с нулевым содержанием органических растворителей минимальны.

Необходим реактор с мешалкой, снабжённой мощным приводом, поскольку в ходе проведения процесса достигается высокая вязкость перемешиваемой среды. Также требуется обеспечить хорошие условия перемешивания с осевым потоком жидкости, что достигается формой мешалки, а не скоростью перемешивания.

Готовая водная дисперсия винилированного алкида имеет следующие технологические показатели (таблицу 4.1).

Таблица 4.1. - Технологические показатели водной дисперсии ВАО

Технологические показатели	Водная дисперсия ВАО
Внешний вид	жидкость белого цвета
Внешний вид пленки	прозрачная
Условная вязкость по ВЗ-246, Ø4, с/мм	10-25
рН	8-9
Время высыхания пленки до ст. 3 при 20°C, ч	3
Твердость пленки, у. е. (по прибору ТМЛ)*	0,2-0,25
Содержание органического растворителя, %	0

4.2.2 Выбор оптимальных параметров эмульгирования винилированных алкидных олигомеров

Для отработки оптимальной технологии эмульгирования ВАО совместно с Дринбергом А.С. была собрана специальная установка (рисунок 4.7), состоящая из реактора из нержавеющей стали с рубашкой и плоским дном, электрической мешалки, позволяющей регулировать обороты и с функцией контроля вязкости, и водяной бани (контроль температуры), соединенной с реактором через резиновые шланги. При получении водной дисперсии ВАО наиболее важными показателями контроля процесса является вязкость системы (которая так же является функцией температуры) и её кислотное число – это наиболее важные параметры, обуславливающие состав алкидной эмульсии и выбор рабочих условий при эмульгировании. Нейтрализованные карбоксильные группы вносят свой вклад в создание плотности заряда и способствуют снижению межфазного натяжения. Это позволяет минимизировать требуемое содержание ПАВ, делая процесс более экономичным.



Рисунок 4.7 - Установка для изучения процесса эмульгирования ВАО

Было установлено, что высокоскоростное перемешивание в принципе не требуется (рисунок 4.8). Увеличение скорости вращения мешалки сокращает время диспергирования ВАО, но незначительно. Перемешивание с низкой скоростью сводит к минимуму расход энергии и образование пены. Усилие сдвига, необходимое для уменьшения размера капель воды, создаётся преимущественно за счёт вязкости смолы, которую можно регулировать поддержанием определённой температуры при эмульгировании.

Установлено, что в случае диспергирования через стадию инверсии при снижении скорости уменьшается количество ПАВ, необходимое для создания устойчивой дисперсионной системы (рисунок 4.9).

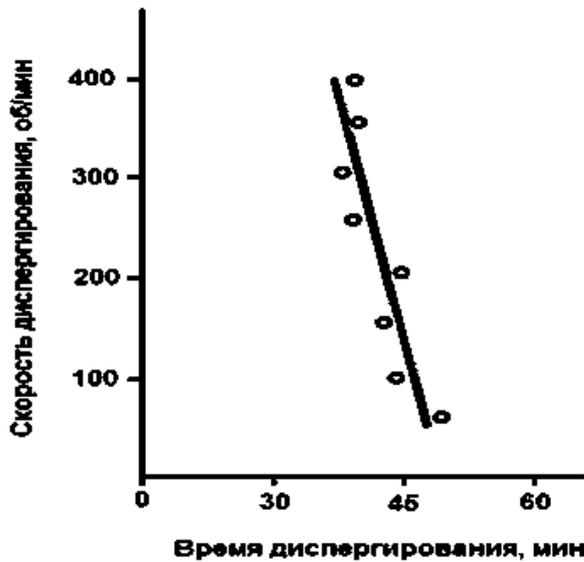


Рисунок 4.8 - Зависимость времени диспергирования от скорости диспергирования

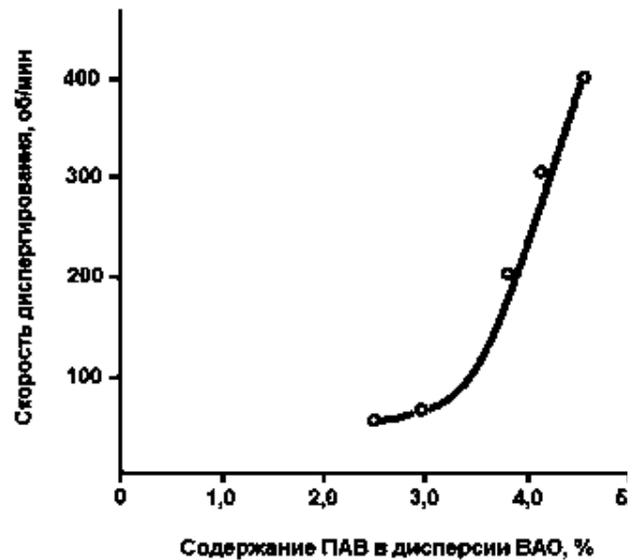
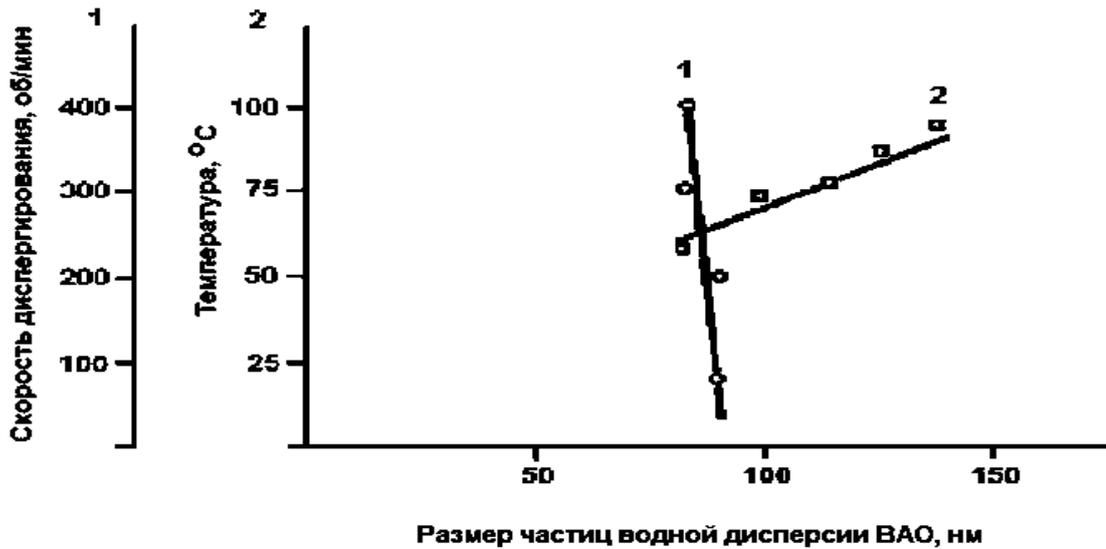


Рисунок 4.9 - Зависимость содержания ПАВ от скорости диспергирования

На Рисунке 4.10 показаны зависимости размера частиц от температуры и скорости диспергирования. Видно, что увеличение скорости диспергирования фактически не влияет на размер частиц дисперсии ВАО, а повышение температуры эмульгирования увеличивает размер частиц, что отрицательно сказывается на агрегативной устойчивости дисперсии. При 90 °С процесс инверсии вообще не происходит.



Рисунке 4.10 - Зависимость размера частиц водной дисперсии ВАО от скорости диспергирования и температуры реакционной массы

Поэтому необходимо было установить оптимальную температуру, при которой будет идти оптимальный процесс эмульгирования ВАО. Для этого на приборе «Реотест-2» были проведены исследования зависимости динамической вязкости основы ВАО (без растворителя) от температуры при разном содержании ВТ в ВАО. Было установлено, что вязкость 20-25 Па·с обеспечивает оптимальный сдвиг при эмульгировании ВАО. На рисунке 4.11 видно, что оптимальная температура, при которой лучше всего вести процесс эмульгирования составляет 60-70 °С. Температура 60-70 °С, при которой вязкость составляет примерно 15-20 Па·с, в дальнейшем была выбрана в качестве рабочей температуры эмульгирования ВАО.

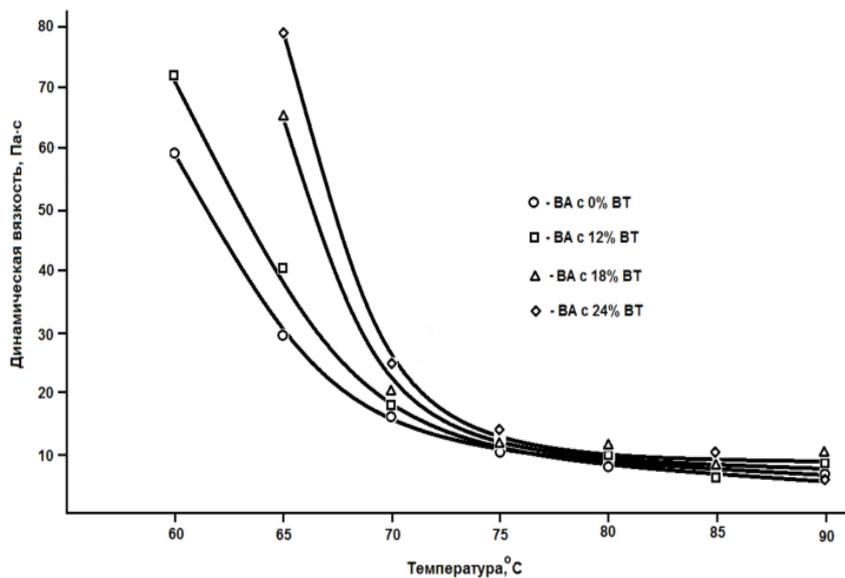


Рисунок 4.11- Зависимость вязкости ВАО от температуры

При высоких оборотах мешалки реактора дисперсия ВАО получается быстрее, но мы были вынуждены подстраиваться под стандартное промышленное оборудование с фиксированным показателем оборота мешалки 70 об/мин. Было установлено, что очень важное значение при получении эмульсии ВАО имеет форма диспергирующего устройства (форма мешалки). Поэтому были проведены эксперименты по определению оптимальной формы перемешивающего устройства. На рисунке 4.12 можно видеть, что наилучшие показатели по эмульгированию ВАО имеет шнековая мешалка №1. При данном процессе, очень важно создание осевого потока с хорошим перемешивающим действием при высокой вязкости, что обеспечивает шнековая мешалка. Такая мешалка создает сразу два потока осевой поток и центробежный.

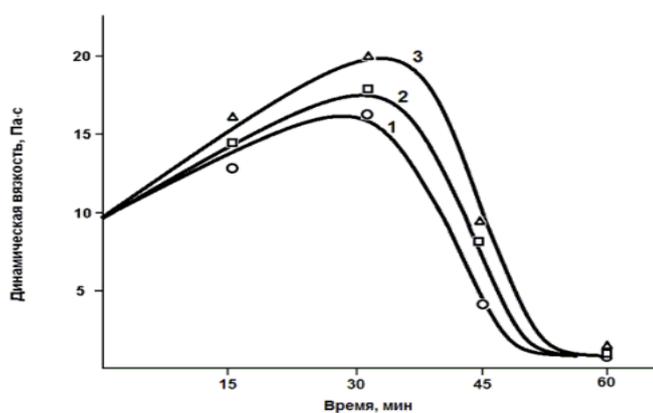


Рисунок 4.12 - Зависимость динамической вязкости и времени эмульгирования дисперсии ВАО от формы диспергирующего устройства: 1- шнековая мешалка; 2-дискосзубчатая мешалка-фреза; 3- лабораторная лопастная мешалка

На границе этих двух потоков создается турбулентный режим движения жидкости [130], который способствует эффективному процессу разрушения капель воды и эмульгирования (рисунок 4.13-4.14).



Рисунок 4.13 - Шнековая мешалка, используемая при эмульгировании ВАО

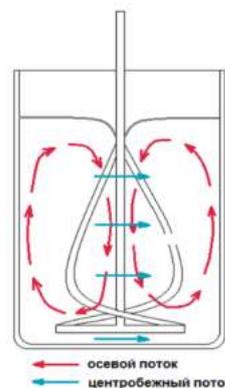


Рисунок 4.14 - Схематическое изображение двух потоков жидкости в процессе эмульгирования ВАО

Выбор нейтрализатора карбоксильных групп ВАО

Остаточное кислотное число ВАО необходимо нейтрализовать перед началом эмульгирования. Ионизированные карбоксильные группы в смоле вносят свой вклад в создание плотности заряда. Соответственно, для получения стабильной эмульсии с малым размером частиц требуется меньшее количество ПАВ, чем в случае смолы, не подвергнутой нейтрализации. Так же нейтрализация карбоксильных групп ВАО необходима для повышения устойчивости, связанное со снижением межфазного натяжения на границе ВАО-вода и для увеличения толщины и мощности адсорбционно-гидратных слоев. Применение КОН для нейтрализации даёт меньший размер частиц, чем LiOH или аммиак. Но в случае применения КОН на остатках карбоксильных групп ВАО образуется соль жирной кислоты. Водостойкость в таком случае готового покрытия будет небольшой. В случае применения аминов этого явления можно избежать, но в таком случае в систему вводятся летучие органические соединения, которые в водной системе не желательны. Также известно, что амины способны инактивировать применяемые для отверждения покрытий сиккативы [86]. Поэтому мы в своей работе решили остановиться на аммиаке.

Выбор ПАВ и воды

Для получения водных дисперсий ВА были выбраны два вида ПАВ: анионное и неионные полимерные ПАВ. Это дает хорошую совместимость с фазой смолы. ПАВы вводят в реакционную смесь перед началом эмульгирования при температуре 70 °С. Анионное ПАВ отвечает за формирование структуры водной дисперсии ВАО (снижает межфазное натяжение между частицами ВАО и воды), а неионное ПАВ обеспечивает хорошую агрегативную устойчивость и совместимость с пигментами и наполнителями. Было выявлено, что оптимальное соотношение двух эмульгаторов-1/1 и количество их должно быть 2-3% от общей реакционной массы (таблицу 4.2). С другим соотношением в водной дисперсии наблюдаются проблемы с диспергированием или потеря агрегативной устойчивости. Данное количество ПАВ является весьма хорошим показателем, поскольку, чем меньше ПАВ в смоле, тем сухая плёнка обладает более высокой стойкостью к воде.

Таблица 4.2 - Сравнение соотношений ПАВ в водной дисперсии

Соотношение ПАВ	Неионный-100%	Ионный-25% Неионный-75%	Ионный-50% Неионный-50%	Ионный-75% Неионный-25%	Ионный-100%
Устойчивость, мес	36	36	36	12	0,5
Размер частиц, нм	250	150	70-90	100	100

Было проведено исследование по изучению состава воды для эмульгирования. В Санкт-Петербурге вода в Неве отличается мягкостью и низким содержанием различных

солей, было установлено, что предпочтительно использовать деминерализованную воду. Эффективность действия анионного ПАВ зависит от жёсткости воды, поэтому колебания качества воды влияют на размер частиц. В наихудшем случае инверсия фаз может просто не произойти.

Выбор сиккатива для водных дисперсий ВАО

Применение сиккативов в водных алкидных эмульсиях или дисперсиях осложняется несколькими факторами. Обычные сиккативы мало эффективны в присутствии ПАВ, аминов-нейтрализаторов и некоторых других малых добавок, входящих в состав эмульсионных красок; кроме того, они постепенно гидролизуются. Гидролизуемость (скорость гидролиза) солей жирных кислот возрастает в следующем ряду: $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Zr^{4+}$. Поэтому для отверждения водных дисперсий применяют специальные сиккативы, устойчивые к гидролизу, на основе более гидрофильных кислот и редкоземельных металлов – лантана, церия и неодима (обычно в виде растворов в гликолях, дигликолях или их эфирах) либо водонерастворимые сиккативы в виде эмульсий, например, октоат ванадия. Однако на практике чаще всего применяют комбинированные сиккативы для водных систем, состав которых оптимизирован для определенного типа пленкообразователей и условий сушки. Хорошо зарекомендовали себя сочетания Co—Pb, Co—Pb—Mn и Co—Zr, однако применение свинца в составе лакокрасочных материалов в большинстве стран запрещено [87]. Так же вода воздействует как переносчик цепи в свободно-радикальном механизме, что приводит к замедлению скорости радикально цепной полимеризации. В некоторых случаях эта проблема может быть решена с помощью специальных вспомогательных добавок и ускорителей сушки [150].

4.3 Применение алкидов в качестве пылеподавителей

4.3.1 Исследование пленок алкидных дисперсий

По методике, изложенной в главе 2, в экстракторе Сокслета было изучено содержание трехмерного полимера в пленках, полученных из водных дисперсий ВАО. Результат показал (рисунок 4.16), что в пленках, полученных из водных дисперсий ВАО на подсолнечном масле, содержание трехмерного полимера составляет порядка 45-50 %, так же, как и в органорастворимом аналоге. В случае использования соевого масла [87] в ВАО содержание трехмерных молекул составляет 35-37 %.

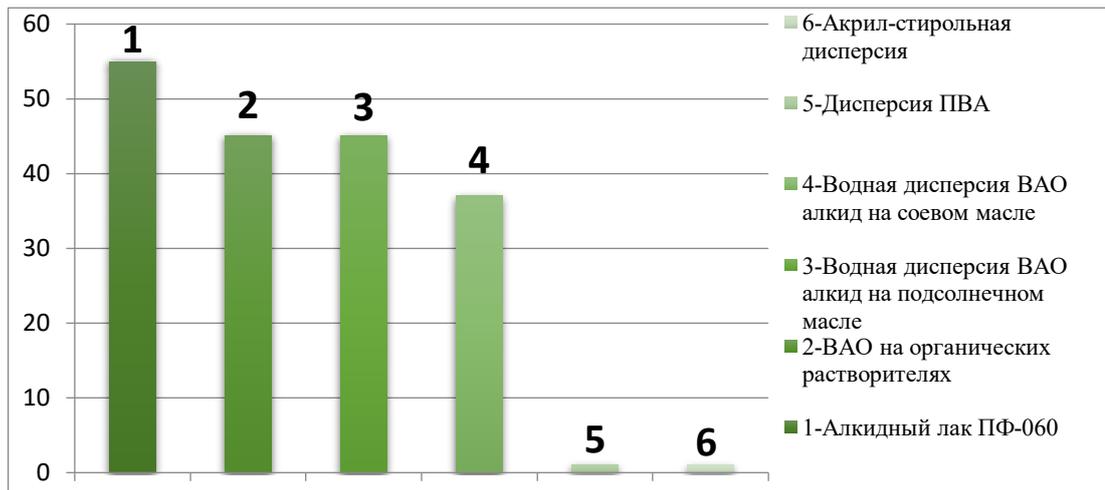


Рисунок 4.16 - Содержание трехмерного полимера в пленках, полученных из различных алкидных олигомеров и термопластичных полимеров

Измерения структуры пленок дисперсий ВАО проводили с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Ntegra Prima. При сканировании использовалась универсальная головка и 100 мкм сканер с датчиками положения. В качестве зонда использовался кантилевер [87] марки HA-NC Etalon ($k=3,5$ N/m, резонансная частота-140 кГц). Дисперсию сушили на поверхности слюды и проводили измерения. На рисунках 4.17 и 4.18 представлены изображения пленки ВАО в различных ракурсах, из которых можно сделать вывод, что пленки получаются однородными, лишь видны небольшие выпуклости размером 1-2 нм, это может быть уплотненные сферы Ван-Дер-Ваальса молекулы ВАО после образования пленки.

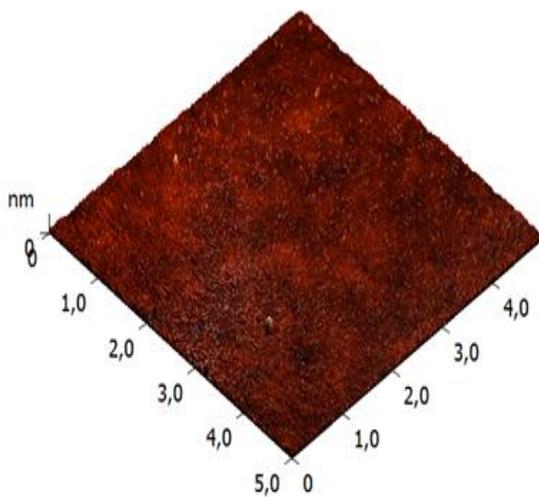


Рисунок 4.17- Трехмерное изображение поверхности пленки ВАО

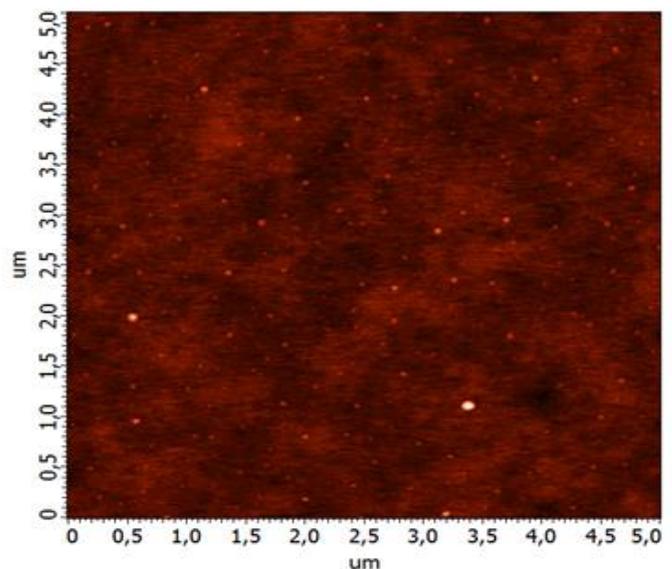


Рисунок 4.18- Проекционное изображение поверхности пленки ВАО, с указанием величин профиля неровностей

Проведенные исследования подтвердили, что водные дисперсии ВАО обладают рядом преимуществ, в сравнении с алкидными олигомерами:

- обладают повышенной твердостью, ускоренным временем сушки;
- можно наносить пневматическим или безвоздушным распылением;
- можно изготавливать на стандартном оборудовании для синтеза алкидных олигомеров;
- не содержат органического растворителя и экологически безопасны.

Водные дисперсии на основе ВАО не содержат каких-либо органических растворителей. Кроме того, 70-75 % используемого при их производстве сырья является возобновляемым, что необходимо учитывать, ориентируясь на дальнейшее ужесточение экологического законодательства. Характеристики полученной дисперсии ВАО приведены ниже, в таблице 4.3. Из таких дисперсий можно выпускать любые ЛКМ, противокоррозионные грунтовки, пропитки и пылеподаватели, образуются эластичные покрытия с высокой адгезией к различным подложкам, особенно к пористым.

4.3.2 Технология применения пылеподавателей на основе винилированного алкида

Воднодисперсионный пылеулавливающий состав широкого применения, основанный на водных нано дисперсиях растительных полимеров, предназначен для снижения пыления временных автодорог, карьеров, пылящих поверхностей на стройках, сыпучих материалов и грузов (уголь, железная руда, стройматериалы) [174-177]. Смесь изготавливается на основе водной дисперсии винил-алкидолигомера (ТУ 2311-227-56271024). Технологические характеристики состава представлены в таблице 2.2. Благодаря наноструктуре состав обладает высокой пенетрационной способностью, стабилен, характеризуется отличными коалесцирующими и пленкообразующими свойствами. Не содержит серы и тяжелых элементов, не горюч. Пылеподавательный состав на основе ВАО может быть доставлен потребителю как в концентрированном виде, что является более экономически целесообразным, так и готовым к применению. В этом случае концентрат ВАО необходимо разбавить водой в соотношении 10% к 90%. Технологически процесс компаундирования готового ПС на территории потребителя являет собой гидравлическую подачу двух потоков жидкостей (ПС - вода), при помощи центробежного насоса (рисунок 4.19). Смешение двух компонентов происходит как во время подачи жидкостей в бак поливочного автомобиля Бел АЗ (7540/ 7548/7549/7512), так и после их попадания в бак, за счет вихревых потоков, которые образуются подачей турбулентных

потоков жидкостей. К насосу ЦНС 180-212 подключается двойник, через который идет подача воды и ПС.

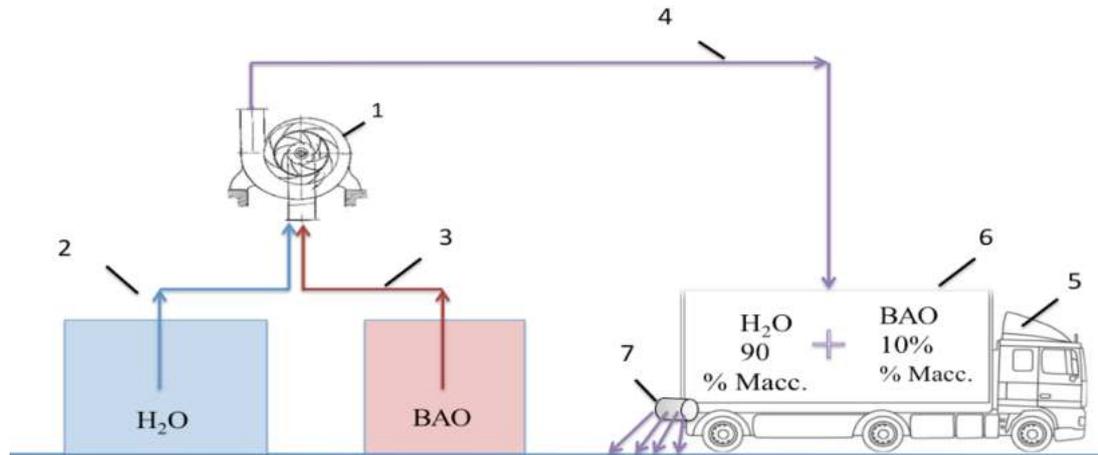


Рисунок 4.19 – Схематическое изображение технологии смешения ПС с водой:
 1-ЦНС 180-212 (подача 180 м³/ч, напор 212 м., D_{вх.} 150 мм); 2- поток воды D_{вх.} 135 мм;
 3- поток ВАО D_{вх.} 15 мм; 4- поток смеси D_{вых.} 150 мм; 5- Бел АЗ; 6- бак; 7-форсунки

Методика нанесения пылеподавляющего состава

Нанесение разработанного состава на основе водной дисперсии ВАО необходимо производить в соответствии с разработанной технологией. Поливка золоотвалов, карьеров, ГОКов, происходит следующим образом: обработку производят за два захода поливочного автомобиля. Первичная обработка закрепляет пылящий грунт, но прочность пленки не достаточная, вторичная обработка позволяет закрепить пленку. В таблице 4.3 приведены условия обработок и факторы, влияющие на количество повторных обработок.

Из таблицы 4.3 видно, что останавливать движение транспорта на время нанесения пылеподавателя, в дальнейшем, после проведения испытаний, не требуется. Наносить пылеподаватель можно из автоцистерн с роторным насосом и распылительным патрубком или с помощью неподвижных распылителей.

Таблица 4.3 – Факторы, влияющие на частоту обработок

Условия обработки	Первичная обработка	Вторичная обработка	Повторные обработки
Расход ПС	От 1 до 2 л/м ²	от 0,5 до 1 л/м ²	от 0,5 до 2 л/м ²
Время отвердения пленки	От 0,5 до 3ч.	от 0,5 до 1 ч.	от 0,5 до 1 ч.
Факторы, влияющие на частоту обработок	Не допускается движение техники.	Образуется более прочная пленка; Допускается работа техники.	Плотность и тип почвы; Влажность окружающей среды; Температура воздуха; Степень разрушения дорожного покрытия.

Технологическим решением, для постоянного орошения, полива и обеспыливания, так же может служить специальная машина, которая должна быть оснащена согласно вышеописанной схеме, либо возможно применение готовых пылеоросительных автомобилей ПМ-130 и прочих. На рисунке 4.20, представлен самоходный поливочный агрегат, который выполнен на базе автомобиля Бел АЗ-540А и включает в себя бак жидкости, насосы, системы орошения и управления, отвал, рыхлитель, гидромонитор и дополнительное оборудование. Для обеспечения управления отвалом, рыхлителем, гидромонитором и приводом насоса служит гидравлическая система управления из кабины автомашины. Подача жидкости в нагнетательную систему осуществляется насосами, которые через специальный редуктор получают вращение от первичного вала согласующего редуктора коробки передач автомобиля. Заполнение бака жидкостью предусмотрено как через верхний люк, так и через всасывающую систему.

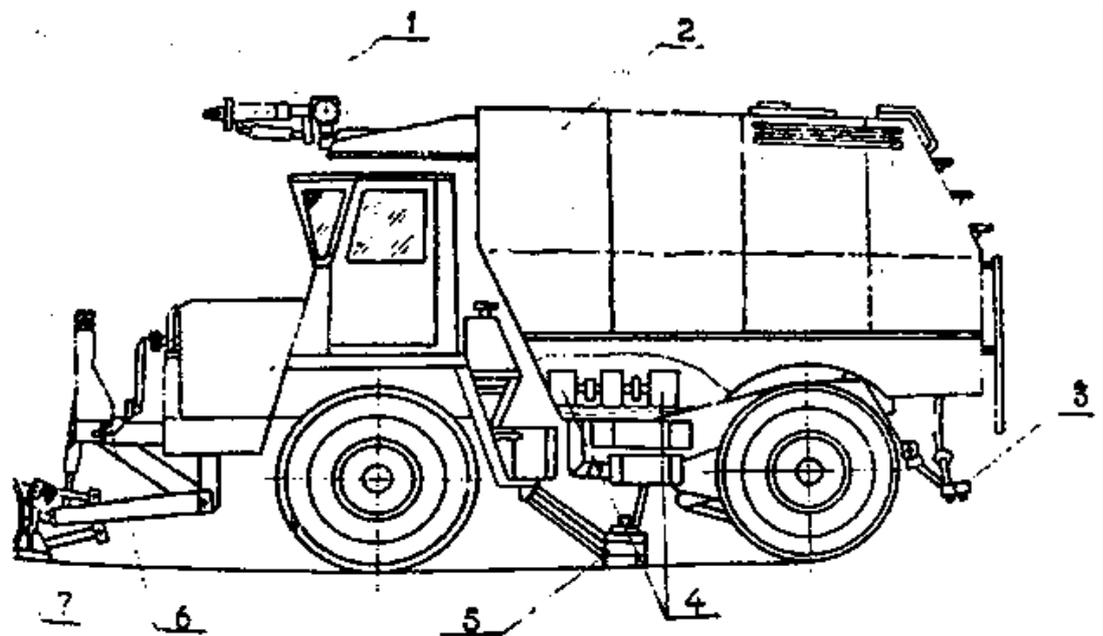


Рисунок 4.20 – Самоходный поливочный агрегат на базе автомобиля Бел-АЗ-540:
1-гидромонитор; 2-бак для пылесвязывающего вещества; 3-коллектор с форсунками;
4-насосы; 5-рыхлитель; 6-щелевые оросители; 7-отвал

Технология процесса закрепления, пылящего автополотна, заключается в том, что орошение происходит через коллектор с форсунками, расположенный в задней части машины под баком. Рыхлитель, предназначенный для рыхления сильно укатанных покрытий, представляет собой балку со вставленными резцами, которые имеют возможность изменять глубину заглабления в грунт от 0 до 25 мм. Подъем и опускание

рыхлителя происходит гидроцилиндром при поднятом отвале. Техническая характеристика поливочных агрегатов приведена в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Техническая характеристика поливочного агрегата.

Параметр	Значение
Емкость бака, м ³	20
Ширина обработки дорог, м	3
Насос	Тип ЦВ 6,3/160
Производительность, м ³ /ч	2,7
Напор, МПа	1,6
Мощность, кВт	27
Гидромонитор:	тип ГМДЦ 3М
Диаметр насадки, мм	12
Рабочий напор, МПа	1,5
Дальнобойность струи, м	5,2
Отвал: тип	Д395
Ширина захвата, мм	до 3550
Расход ВАО, дм ³ /м ²	0,5-2,0

Для оценки эффективности ПС можно воспользоваться пыле измерительным оборудованием и построить график на основе полученных данных. По графику можно наглядно оценить и сравнить эффективность ПС и воды. Существует масса различных приборов, которые применяются для оценки запыленности воздуха в карьере, или на любой другой площадке испытаний.

Опытная партия разработанного воднодисперсионного ПС, была испытана на руднике «Бадран», Республика Саха-Якутия и месторождении «Новоширокинское», Забайкальский край с положительным эффектом.

4.4 Сравнение разработанных составов на нефтяной основе и водных дисперсий алкидов

В работе были проведены сравнительные испытания разработанных ПС на водной и органической основах.

ПС, разработанные на органической основе, состоят из базовых компонентов, таких как легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), а также легкий и тяжелый газойли замедленного коксования (ЛГЗК, ТГЗК) при их соотношении в смеси 1:1. Оба газойля обладают хорошими адгезионными свойствами, влияющими на эксплуатационные характеристики готового ПС. Средство прочно удерживается на минеральной (обрабатываемой) поверхности в виде тонкой полимолекулярной пленки, препятствуя отрыву пылевой частицы от обработанного участка.

Описанный в главе 3 углеводородный состав базовых фракций газойлей способствует улучшению вязкостно-температурных характеристик смесей на органической основе, что очень важно для качественного нанесения состава на поверхность при помощи специальных форсунок. ВАО так же обладает вязкостью 10 ВУ°, при температуре 20°C, что отвечает требованиям к пылеподавателям, которые наносятся при помощи распылительного оборудования. В таблице 4.5 приведены результаты испытаний ПС составов разной природы.

Таблица 4.5 – 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 4.5 видно, что по основным показателям качества водные пылеулавливающие составы показывают лучшие результаты по сравнению с органическими аналогами [27], прежде всего по противопожарным и экологическим характеристикам [28].

Но водные дисперсии невозможно применять в зимний период времени, так как температура их застывания от 0°C. В условиях низких температур органические составы более эффективны, но из-за их легколетучего ароматического состава и способности испаряться они менее экологически безопасны, чем водные дисперсии. Поэтому в летний период лучше применять ВАО с водой, а для эффективного пылеподавления в условиях низких температур рекомендуется применять средства на органической основе. Сравнимые составы рационально применять в разных направлениях, например, органические смеси, отвечают техническим требованиям, предъявляемым к торговой марке пылеподавателей «Универсин». «Универсином» обрабатывают пылящие поверхности на технических объектах для формирования временных автодорог на карьерах. А для борьбы с пылью на мучных фабриках, ТЭЦ и ГЭЦ применение ВАО с водой более рационально, так как он не токсичен, не летуч и не горюч. Данные составы не являются конкурирующими, так как их области применения могут быть различны.

С целью повышения морозостойкости ПС на водной основе важно снизить их температуру застывания, так как они являются высоко экологичными и их можно использовать при работе на объектах с высокими требованиями к экологичности составов.

Поэтому для работы с такими составами в зимних условиях в них необходимо добавлять антифризы.

В качестве незамерзающей жидкости в данной работе был использован этиленгликоль, как наиболее эффективный и относительно недорогой антифриз [59]. Этиленгликоль был выбран, потому что он активно применяется в различных сферах легкой промышленности и, несмотря на высокий класс токсичности, является безопасным при соблюдении норм безопасности [128]. Так как состав ПС с этиленгликолем будет использоваться в зимний период времени, при температурах ниже минус 5°C, то при низкой температуре пары этиленгликоля не смогут образовываться. Кроме того, концентрация вводимого для улучшения низкотемпературных характеристик ПС этилен гликоля не высокая, следовательно, введение этиленгликоля не ухудшает экологическую безопасность разработанного состава ПС.

Низкотемпературные свойства смесей оценивались таким показателем качества, как температура застывания (ТЗ) пробы. Опыты по определению ТЗ проводились в соответствии с ГОСТ 20287. Лабораторные образцы ПС оценивались по таким параметрам как вязкость и плотность. Зависимость ТЗ водного ПС от содержания этиленгликоля приведена на рисунке 4.21.

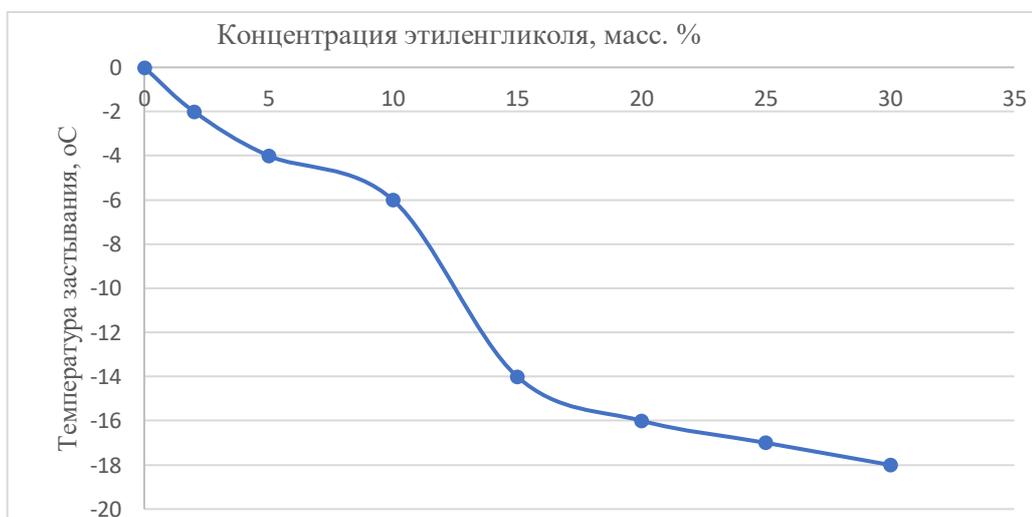


Рисунок 4.21 - Зависимость температуры застывания воднодисперсионного ПС от содержания этиленгликоля

Из рисунка 4.21 видно, что оптимальное содержание этиленгликоля в ПС составляет 15-20%. При большем увеличении его в дисперсии температура застывания практически не снижается.

Сравнение эксплуатационных свойств водных дисперсий на основе ВАО и ПС на органической основе

ПС на водной и органической основах прошли сравнительное испытание на устойчивость к уносу ветровой эрозии. Испытания проводили на лабораторной модельной установке, описанной в главе 3.

Полученные данные уноса пылевых частиц ветром, так же приведены в сравнительные диаграммы, которые отображены на рисунке 4.22. По результатам исследования можно увидеть, что составы на основе водной дисперсии проявили лучший результат. Диаграммы уноса пылевых частиц показали, что ВАО является эффективным пылеподавителем. Особенно эффективен состав для мелкодисперсного материала - уррита. ВАО проявляет большую эффективность при обработке песка, что так же связано с мелкодисперсностью последнего. Пропитывая мелкодисперсные материалы ВАО образует плотную пленку. ПС на органической основе в этом случае менее эффективны [127]. Количество унесенного песка у смесей на основе ЛГКК:ТГКК и ЛГЗК:ТГЗК с КО больше по сравнению с ВАО на 47%. Мы предполагаем, что это связано со структурой ПС, а именно с размерами частиц в дисперсиях на основе ВАО. Размеры частиц дисперсий на основе ВАО настолько малы, что они способны окружать мелкие пылевые частицы уррита и песка и связывать их. С целью подтверждения этого предположения были проведены исследования размера частиц полученной дисперсии ВАО.

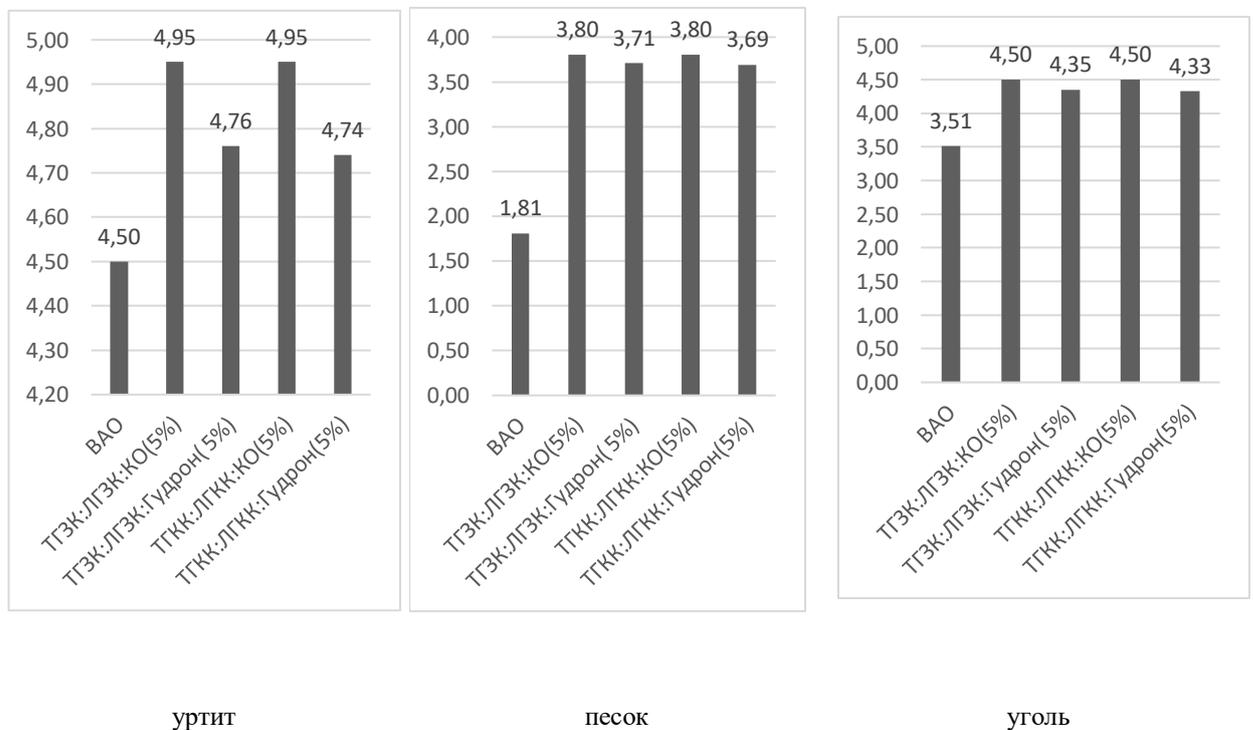


Рисунок 4.22– Диаграммы уноса пылевых частиц

Водные дисперсии были исследованы с помощью прибора, использующего неинвазивное обратное рассеяние света Malvern Zetasizer Nano ZS, а также с помощью лазерного гранулометра Mastersizer 2000S. Исследования показали, что дисперсии ВАО позволяют получать стабильные водные коллоидные системы с наноразмерными частицами порядка 70-90 нм (рисунок 4.23).

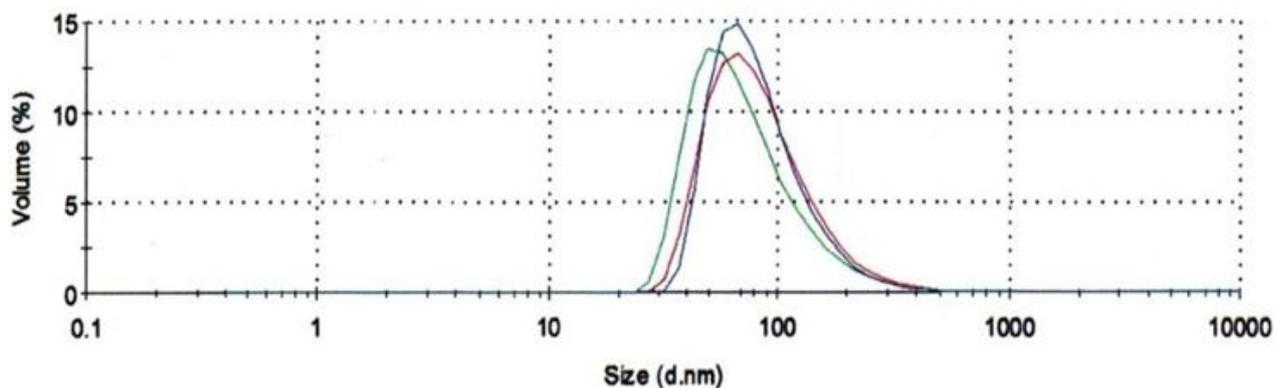


Рисунок 4.23 - Объемное распределение частиц в водной дисперсии ВАО

Из рисунка 4.23 видно, что объемное распределение частиц водной дисперсии ВАО лежит в области 10-100 нм. Согласно ГОСТ Р 55416-2013 это нанодисперсии. Скорее всего, это связано с тем при диспергировании, особенно через стадию инверсии, наблюдается более сильная деформация сдвига в массе частиц, вследствие чего частицы дисперсии получают более мелкие и одинакового размера.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что разработанные дисперсии ВАО, более эффективны при обработке мелкодисперсных пылящих материалов таких как песок [70], уртит [51], цемент [133], что подтверждено экспериментальными данными, приведенными на диаграммах уноса пылевых частиц (рисунок 4.22).

Профилактические средства на органической основе более эффективны для обработки углей и более крупнодисперсных поверхностей, что подтверждают диаграммы рисунка 4.22.

Проведенные исследования показали, что применение водных пленкообразующих ПС имеет преимущество перед органическими аналогами, в некоторых показателях, прежде всего по противопожарным и экологическим показателям. Так же установлено что эффективность пылесвязывающих свойств мелкодисперсных материалов у водных дисперсий ВАО выше на 47%.

Применение органических пленкообразующих ПС имеют преимущество перед водными аналогами зимой и в обработке дорог для формирования временного дорожного полотна. Данные составы не являются конкурирующими, так как их области применения могут быть различны. Водные ПУ составы при небольшой модификации можно сделать

морозостойкими. Отсутствие серы и механических примесей делает их весьма привлекательными для много тоннажного использования в горнодобывающих и строительных отраслях. Практическое применение таких систем, подтверждает вышеизложенные выводы.

4.5 Выводы по Главе 4

1. Разработана технология синтеза ВАО путем поствинилирования с последующей полиэтерификацией и получением ВАО. Подробно изучены параметры ведения процесса и выбрана сырьевая база.
2. Разработана методика и технология эмульгирования ВАО через стадию инверсии. Осуществлён подбор оптимальных параметров эмульгирования, описана технология получения на стандартном оборудовании для производства алкидных олигомеров. Доказано, что при получении нанодисперсий ВАО решающим фактором является температура и вязкость реакционной массы, а также форма диспергирующего устройства, а не скорость диспергирования. Установлено, что при уменьшении скорости диспергирования ВАО снижается содержание ПАВ, необходимое для создания стабильной дисперсии, что способствует увеличению гидрофобности покрытия.
3. 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. Это позволяет получать эффективные защитные покрытия с толщиной до 70 мкм в отвержденном состоянии за один слой.
4. Разработан воднодисперсионный пылеулавливающий состав широкого применения. Состав основан на водных нанодисперсиях растительных полимеров, сырьем для его изготовления служат: подсолнечное, рапсовое или льняное масла; изготавливается на основе 10% водной дисперсии ВАО; обладает отличными коалесцирующими и пленкообразующими свойствами; не содержит серы и тяжелых элементов. Состав не горюч; выпускается почти на 100% из отечественного сырья.
5. Проведено сравнительное исследование эксплуатационных характеристик состава на основе водной дисперсии с ПС на органической основе. Установлено, что благодаря наноструктуре состав обладает хорошей пенетрационной способностью, высокой стабильностью и эффективен для закрепления мелкодисперсных пылящих поверхностей;
6. Разработана технология получения водного пылеулавливающего состава непосредственно на объекте (карьер, разрез, ГОК, шахта) из концентрата ВАО, что

позволяет экономить транспортные и накладные расходы. Технологический процесс применения пылеулавливающего состава, включает в себя: разбавление концентрата дисперсии ВАО водой (10 % ВАО разбавляется 90% воды); добавление различных добавок (антифризы, ингибиторы коррозии и.т.п.); распыление состава на пылящую поверхность (расход от 0,5 до 2 л/м²).

7. Проведено сравнение физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик ПС на основе водной дисперсии ВАО и ПС на нефтяной основе. Показано, что ПС на основе водной дисперсии имеют преимущество по противопожарным и экологическим свойствам. Кроме того, ВАО закрепляет мелкодисперсные поверхности почти в два раза лучше, чем органические ПС. Профилактические средства на органической основе более эффективны для обработки углей и более крупнодисперсных поверхностей и более эффективны в зимний период времени. Следовательно данные составы не являются конкурирующими, так как их области применения различны.

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 двудиную 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 180С, (с минус 35°С до минус 53°С), а гудрона в этой же дисперсионной среде - на 110С. 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 свойства 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 уртитом (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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова, Э.А. Исследование деформационно-прочностных свойств парафиносодержащих дисперсных структур. / Э.А. Александрова, А.П. Гришин, П.А. Ребиндер, Э.М. Маркина // Коллоидный журнал, – 1971. – 39(1). – С.6-10.
2. Андреева, Л.Н. Исследование кинетики структурообразования и тиксотропных свойств парафиносодержащих систем. / Л.Н. Андреева, А.П. Гришин, З.Н. Маркина, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1972. – 3 (5). – С.945-947.
3. Антошкина, Е. Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е. Г. Антошкина, В. А. Смолко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2008. №. 7 (1). – С. 65–68.
4. Ань, Н. Х. Оценка и регулирование устойчивости водобитумных эмульсий: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Ань Нгуен Хинь.: – М. – 2010. – 128 с.
5. Ахмадова, Х.Х. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти/ Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, А.С. Садулаева // Инновации в науке: сб. ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск. – 2012. – С .78.
6. Баракаева, И.Д. Энергетический потенциал дальнего севера. / И.Д. Баракаева, Н.С. Батугина, В.Л. Гаврилов // Актуальные проблемы, направления и механизмы развития, производительных сил Севера: Тез. докл. научн.-техн. конф. – 2014. – С. 252-258.
7. Бастраков, Г.В. Эрозионная прочность пород. – М.: – 1977. – с. 527.
8. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике/ Л.М. Батунер, М.Е. Позин. - М.: – 1963. – 537 с.
9. Белякова, Г.А. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации // Уголь. Дальневосточный федеральный округ Чукотский автономный округ. – М.: – 2013. – 17 с.
10. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик. // – М.: – 1978. – 343 с.
11. Беляева, К.П. Влияние органических растворителей на свойства водорастворимых алкидных смол / К.П. Беляева, О.М. Брискина, Ю.Б. Закс и др. // ЛКМ и их применение. – 1966. – № 3. – С.26-30.
12. Браунер, Е.Н. Физико-химическое обоснование способов повышения эффективности закрепления пылящих поверхностей на объектах Забайкалья: дисс. канд. техн. наук: 05.15.11./ Браунер Елена Николаевна. –Чита. – 2000. – 125 с.

13. Бунтова, В.И. Изучение свойств олигомеров на основе бензофенотетракарбонового диангидрида, модифицированных ЖКТМ / Бунтова В.И., Клюковкина Л.Н. // Ученые записки по химии и химической технологии. – 1977. – С.10-14.
14. Верховланцев, В.В. Критерий направления эмульгирования при получении эмульсий олигомеров / В.В. Верховланцев, И.В. Швайковская // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 5. – С.16-17.
15. Верховланцев, В.В. Эмульсии алкидных лаков в водных растворах высокомолекулярных ПАВ / В.В. Верховланцев, И.В. Швайковская // Коллоидный журнал. – 1985. – № 47(1). – С. 138-139.
16. Верховланцев, В.В. Особенности эмульгирования алкидных лаков в водных растворах ПАВ / В.В. Верховланцев, И.В. Швайковская // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 3. – С.8-10.
17. Верховланцев, В.В. Влияние некоторых факторов на эмульгирование в воде растворов пентафталевого олигомера / В.В. Верховланцев, Е.В. Свистунова, Г.А. Альбертинский и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 2. – С.24-27.
18. Верховланцев, В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров / В.В. Верховланцев. – Л.: Химия, 1968. – 200 с.
19. Гершанова, Э.Л. Связующие воздушной сушки / Э.Л. Гершанова, М.Ф. Сорокин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1969. – № 4. – С.84-88.
20. ГОСТ 11955-82 Битумы нефтяные дорожные жидкие. Технические условия - М.: – 2009. – 7 с.
21. Грудников, И. Б. Производство битумов / И. Б. Грудников – М.: Химия, 1983. - 192 с.
22. Гребнев, А. Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения и их ингибирование химическими реагентами: дисс. канд. хим. наук: 02.00.13 / Гребнев Александр Николаевич, - Тюмень, – 2009. – 156 с.
23. Гурвич, Л.Г. Нефтяное и сланцевое хозяйство. –1924. – №8. – С. 350-351.
24. Девликамов, В.В. Аномальные нефти / В.В. Девликамов, З.А. Хабибулин, М.М. Кабиров //– М.: Недра, – 1975. – 168 с.
25. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел./ Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.А. Смилга. -М.: Наука, – 1973. – 280 с.
26. Дерягин, Б.В. Свойства жидкостей/ Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев // - М.: –1971. – 175 с.
27. Дерягин, Б.В. Исследование поверхностных сил. – М.: – 1964, –16 с.
28. Дринберг, А.С. Винилированные алкидные олигомеры / А.С. Дринберг. – М.: – 2014. – 152 с.

29. Дринберг, А.С. Новый тип алкидных олигомеров // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований. – Т.5. – 2013. – 26 с.
30. Дринберг, А.С. Винилированные алкидные олигомеры / А.С. Дринберг. – М.: «ЛКМ-пресс». – 2014. – 152 с.
31. Жузе, Т.П. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов. – М.: – 1949. – 8 с.
32. Загидуллин, Р.Р. Разработка технологии получения низкозастывающего средства для использования его в районах Крайнего Севера: автореф. дис. канд. тех. наук.:05.10.07/ Загидуллин Ринат Рафилевич. – Уфа. – 1984, - 24 с.
33. Зиновьев, А.П. Исследование и разработка технологии получения нефтяного универсального покрытия против пылеобразования, выдувания и прилипания сыпучих материалов. дис. канд. техн. наук: 05.10.07/ Зиновьев Анатолий Павлович. –Уфа. –1975. –164 с.
34. Казакова, Р.Н. Физико-химические основы производства нефтяных масел. / Р.Н. Казакова, С.Э. Крейн – М.: Недра, – 1975, – 168 с.
35. Капустин, С.М. Особенности коалесценции частиц жидко-кристаллической фазы при коксовании нефтяных остатков/ С.М. Капустин, Ё.И. Столоногов, Н.М. Зайцева //Химия и технология топлив и масел. – 1983, – № 4(5). – С.38-39.
36. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов. - М.: Химия, – 1988. – 272с.
37. Каталитический крекинг. – [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <https://www.yaneuch.ru/>.
38. Киреева, Е.В. Пленкообразующие дисперсии на водной основе для пылеулавливающих составов / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, А.С. Дринберг, Г.Р. Недвецкий, А.Н. Никандров // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2018. – №7-8. – С. 42-45.
39. Киреева, Е.В. Исследование и получение специальных нефтепродуктов для их внедрения на нефтеперерабатывающих предприятиях / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Научеомкие технологии функциональных материалов», 5-7 октября 2016 г. - СПб: СПбГИКиТ, – 2016. – С. 74-75.
40. Киреева, Е.В. Влияние группового углеводородного состава газойлевых фракций на качество профилактических средств / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева, А.С. Ивкин // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2016». – Уфа. – 2016. – С. 118-120.
41. Киреева, Е.В. Изучение трибологических свойств смазок нефтяного происхождения / Е.В. Киреева, О.В. Зырянова, Н.В. Лесик // Сборник трудов XXI Международного

- симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина «Проблемы геологии и освоения недр». - Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, - 2017. – С. 245-247.
42. Киреева, Е.В. Изучение смазывающих свойств новых профилактических средств для горнодобывающей горнотранспортной промышленности /Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова// Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции «Научно-технические технологии функциональных материалов». – СПб. – 2017. – С. 50-51.
43. Киреева, Е.В. Исследование эксплуатационных характеристик специальных нефтепродуктов для горно-транспортной промышленности / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова // Сборник трудов XI Санкт-Петербургского конгресса «Профессиональное образование в XXI веке». – СПб. – 2017. – С.131-132.
44. Киреева, Е.В. Пылеулавливающие пленкообразующие составы на водной и органической основах / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, А.С. Дринберг // Тезисы докладов V Международной научно-технической конференции «Научно-технические технологии функциональных материалов». – СПб: СПбГИКиТ, – 2018. – С. 68-69.
45. Киреева, Е.В. Пылеулавливающие составы на основе водных дисперсий растительных полимеров/ Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, А.С. Дринберг, Г.Р. Недведский // Тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии в дизайне». – СПб. – 2018. – С. 68-69.
46. Киреева, Е.В. Разработка пылеулавливающих составов на основе водных дисперсий винил-алкидного олигомера и на базе нефтяных дисперсных систем / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, А.С. Дринберг// Сборник тезисов докладов VII Международного российско-казахстанского симпозиума «Углекислый газ и экология Кузбасса». – Кемерово. – 2018. – С. 49.
47. Киреева, Е.В. Исследование влияния тяжелых нефтяных остатков на эксплуатационные характеристики профилактических смазок/ Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, С.М. Косолапова // Сборник трудов XII Санкт-Петербургского конгресса «Профессиональное образование, наука и инновации в XXI веке», 12-13 ноября, 2018 г. - СПб: ФГБОУ ВО ПГУПС. – 2018. – С.92-93.
48. Киреева, Е.В. Повышение эффективности процессов пылеподавления в горной промышленности / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова// Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке». – СПб. –2018. – С. 124-125.

49. Киреева, Е.В. Исследование примерзания влажных сыпучих материалов / Е.В. Киреева, Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, С.М. Косолапова, А.С. Иванов // Тезисы докладов V Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». – СПб. – 2019. – С. 110-112.
50. Киреева, Е.В. Пленкообразующие дисперсии на водной основе для пылеулавливающих составов / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, А.С. Дринберг, Г.Р. Неведский, А.Н. Никандров // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2018. – № 7-8. – С. 42-45.
51. Классен, П.В. Основы техники гранулирования / П.В. Классен, Н.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1982. – 274 с.
52. Коваленко, В.П. Очистка нефтепродуктов от загрязнения. – М.: Недра, – 1990. – 160 с.
53. Кондрашева, Н.К. Изучение физико-химических свойств дистиллятов и остатков термодеструктивных и каталитических процессов и их применение в горной промышленности/ Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова. // Записки горного института. - Т.126. – 2015. – С.89-95.
54. Кондрашева, Н.К. Получение и исследование специальных нефтепродуктов для горнодобывающих предприятий / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева. // Научно-технические технологии функциональных материалов. – 2016. – №3(7). – С. 85-89.
55. Кондрашева, Н.К. Исследование поверхностных и адгезионных свойств граничных слоев профилактических смазок на металлической поверхности / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева. // Химия и химическая технология. - 2019. – Т. 62 №3. – 87 с.
56. Кондрашева, Н.К. Исследование структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем и разработка осевых масел и тяжелых топлив, дис. канд. тех. наук: 05.10.07. / Кондрашева Наталья Константиновна. – Уфа. –1982. – 308 с.
57. Кондрашева, Н.К. Получение низкозастывающих осевых масел/ Н.К. Кондрашева, О.И. Рогачева, С.П. Ломакин // Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей: Тез. докл. IV науч.-техн. конф. – Уфа, – 1982. – С. 21.
58. Кондрашева, Н.К. Повышение агрегативной устойчивости компаундированных тяжелых топлив детергентно диспергирующими присадками. / Н.К. Кондрашева, Е.А. Спивак, И.П. Ланин // Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей: Тез. докл. III респ. науч.-техн. конф. – Уфа. - 1981. -С. 7.
59. Кондрашева Н.К., Исследование влияния группового углеводородного состава на качество профилактических средств / Н.К. Кондрашева, Е.В. Киреева, О.В. Зырянова, А.С. Ивкин. // Кокс и Химия. – 2016. – №9 (59). – С.26-29.
60. Кондрашева Н.К. Получение специальных нефтепродуктов для горнодобывающих предприятий / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева// Известия санкт-

- петербургского государственного технологического института (Технического Университета). – 2016. – №37(63). – С.85-89.
61. Костюничев, Д. Н. Обоснование параметров портовых открытых складов для сыпучих грузов с учетом их потерь от пылеуноса, дис. канд. тех. наук: 05.22.19, 03.00.16 / Костюничев Денис Николаевич. – Нижний Новгород. – 2008. –147 с.
 62. Кочановский, А.М. Зависимость адсорбции органических веществ и их смесей / А.М. Кочановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. – М.: – 1972. – С.148-155.
 63. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978. – 526 с.
 64. Кузмичев, В.И. Водорастворимые пленкообразователи и ЛКМ на их основе / В.И. Кузмичев, Р.К. Абрамян, М.П. Чагин. – М.: Химия, –1986. –155 с.
 65. Кузмичев, В.И. Пленкообразователи на основе растительных полимеров / В.И. Кузмичев, Р.К. Абрамян, М.П. Чагин. - М.: Химия, 1989. –87 с.
 66. Лобанов, Т.Я. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 01.01 2019 г. / Т.Я. Лобанова, А.К. Назаров // Уголь. Дальневосточный федеральный округ. Республика Саха (Якутия). –М.: –2012. –35 с.
 67. Ланин, И.П. Реологические свойства осевых масел при низких и высоких температурах/ И.П. Ланин, Н.К. Кондрашева, С.В. Зорин, Т.В. Кузнецова // Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей: тез. докл. IV респ. науч.-техн. конф. – Уфа. – 1982, –72с.
 68. Лившиц, М.Л. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие / М.Л.Лившиц, Б.И. Пшиялковский. – М.: Химия, - 1982. – 360 с.
 69. Лившиц, Р.М. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности / Р.М. Лившиц, Л.А. Добровинский. – М.: Химия, 1987. – 160 с.
 70. Логвинов, М.И. Минеральные ресурсы России. / М.И. Логвинов, О.Е. Файдов, О.Е. Старокожева //Экономика и управление. – М.: – 2013. – 62-73 с.
 71. Луганский, Л.Н. Разработка водоразбавляемой смолы естественной сушки / Л.Н. Луганский, А.В. Давыдов, Г.С. Ващенко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 6. – С.6-7.
 72. Луганский, Л.Н. Разработка водоразбавляемой смолы / Л.Н. Луганский, А.В. Давыдов// Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 6. – С.6-7.
 73. Лыу, Х.Ф. Регулирование низкотемпературных и реологических свойств высоковязких высокотемпературных нефтей: дисс. канд. тех. наук: 05.17.07 / Лыу Хоай Фыонг. – Москва. – 2013. – 160 с.

74. Максюттов, В.А. Исследование нефтяных фракций с целью их использования на коксохимических предприятиях. дис. канд. техн. наук. – Уфа. –1974. –160 с.
75. Мархасин, И.Л. Доклады нефтехимической секции / И.Л. Мархасин, В.Р. Строкина // Тезисы докладов к конференции по нефтехимии. – 1972. – С. 283.
76. Могилевич, М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования / М.М. Могилевич. – Л.: Химия, – 1977. – 176 с.
77. Морозова, М.Е. Особенности природопользования в условиях дальневосточных субарктических ландшафтов // Уголь. Дальневосточный федеральный округ Чукотский автономный округ. – М.: – 2018. – 98-110 с.
78. Нежевенко, В.Ф. Характер реологических кривых парафиновых нефтей с различным содержанием смол/ Коллоидный журнал. – 1954. – №3. – С. 196-200.
79. Николаев, А.Ф. Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – М.: Химия, – 1979. – 144 с.
80. Николаев, А.Ф. Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
81. Ольков, П.Л. Исследование смазочных свойств газойлевых фракций и тяжелых / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев// Проблемы переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей: Тез. докл.. III научн.-техн. конф. – 1981. – С. 87-89.
82. Ольков, П.Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов. дисс. докт. техн. наук - Уфа.: 1983 – 442 с.
83. Ольков, П.Л. Исследование процессов взаимодействия сложных углеводородных смесей с поверхностью / Нефть и газ. –1892. – № 7. – С.42-45.
84. Отчет об устойчивости развития СУЭК на период до 2016-2019 года // ООО «СУЭК». – [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: [https://www. SUEK](https://www.SUEK).
85. Охрименко, И.С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И.С. Охрименко, В.В. Верхованцев. – М.: Химия, – 1978. – 392 с.
86. Охрименко, И.С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И.С. Охрименко, В.В. Верхованцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
87. Ощепков, И.А. Профилактические средства для предотвращения примерзания и прилипания глинистых горных пород к поверхности думпкаров при транспортировании/ Вестник Кузбасского государственного технического университета. -М.: – 2005. –90 с.
88. Патент RU № 507702, МПК C01F7/08, C0137/04, C22B3/04 «Профилактическое средство «Универсин» / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев, А.П. Зиновьев // Опубликовано 22.03.1976 г. Бюл. №9.

89. Патент RU № 934058, МПК C01F7/08, C0137/04, C22B3/04 «Состав для закрепления пылящих поверхностей» / В.Ф. Офицеров // Опубликовано 22.03.1982 г. Бюл. №12.
90. Патент RU № 507702, МПК C01F7/08, C0137/04, C22B3/04 «Профилактическое средство «Универсин»» / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев, А.П. Зиновьев // Опубликовано 22.03.1976 г. Бюл. №9.
91. Патент RU № 2272061, МПК C09K 3/18, C09K 3/22 «Профилактическое средство против смерзания, прилипания и пылеобразования сыпучих материалов» / А.В. Трушков // Опубликовано 20.03.1976 г. Бюл. №8.
92. Патент RU № 2227151, МПК C09K 3/18, C09K 3/22 «Способ снижения смерзаемости нефтяного кокса» / И.Е. Кузора, А.И. Юшинов, В.А. Кривых // Опубликовано 20.04.2004 г. Бюл. №7.
93. Патент RU № 2137923, МПК E 21F5/06, C09K 3/22 «Состав для закрепления пылящих поверхностей» / Е.В. Кичигин, И.В. Тикунова, Л.А. Дейнека // Опубликовано 20.09.1999 г. Бюл. №7.
94. Патент №2621333 Российская Федерация, МПК C09K 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 / Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., Киреева Е.В., Ивкин А.С.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 7 с.
95. Патент № 2639781 Российская Федерация, МПК C09K 3/18 (2006.01) Профилактическое средство для предотвращения прилипания, примерзания и смерзания вскрышных горных пород; № 2017117119; заявл. 16.05.2017; опубл. 22.12.2017 / Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., Киреева Е.В.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.
96. Патент № 2685671 Российская Федерация, МПК C09K 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 // Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., Киреева Е.В.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.
97. Патент № 2612281 Российская Федерация, МПК C09K 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/ Кондрашева Н.К., Зырянова О.В., Ивкин А.С., Киреева Е.В.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – 6 с.

98. Пирогов, Г.А. Некоторые закономерности эмульгирования в воде полиэфиров, модифицированных полиэтиленгликолями / Г.А. Пирогов, В.В. Верхоланцев, В.Д. Гербер и др. // ЛКМ и их применение, - 1984. – № 4. – С.6-8.
99. Поверхностные явления в адгезированных полимерных системах // . – [Электронный ресурс]. – 2020. – URL: <http://zadocs.ru>.
100. Походенко, Н.Т. Получение и обработка нефтяного кокса. / Н.Т. Походенко, Б.И. Брондз // - М.: Химия, - 1986, - 289-293 с.
101. Приказ МПС РФ от 5 апреля 1999 г. N 20Ц «Об утверждении Правил перевозок смерзающихся грузов на железнодорожном транспорте» // Министерство Транспорта Российской Федерации. – [Электронный ресурс]. – 2008. – URL: <https://www.mintrans.ru/documents/3/1009>.
102. Профилактические средства для предупреждения смерзаемости навалочных грузов. // Министерство Транспорта Российской Федерации. – [Электронный ресурс]. – 2020. – URL: <http://cargowork.ru>.
103. Расчет в программе Авогадро. – [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <http://avogadro.openmolecules.net>.
104. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: –1964. – 8 с.
105. Рогачева, О.И. Исследование свойств дистиллятных фракций замедленного коксования и применение их в качестве газотурбинного топлива и профилактической смазки, автореф. канд. дис.: 05.10.07. / Рогачева Ольга Ивановна. –Уфа. –1971. – 20 с.
106. Соломон, Д.Г. Химия органических пленкообразователей. – М.: – 1971. – 319 с.
107. Сорокин, М.Ф. Водоразбавляемые безмасляные полиэфиры воздушного отверждения на основе эфира глицерина / М.Ф. Сорокин, Э.Л. Гершанова, Т.И. Куц // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1971. – № 4. – С.16-19.
108. Сюняев, З.И. Надмолекулярные структуры и их влияние на технологию переработки нефти и качество получаемых нефтепродуктов / З.И. Сюняев //Химия и технология топлив и масел. – 1978, №10 (2), – С. 38-40.
109. Сюняев, З.И. Крекинг-остаток как депрессатор топлив. / З. И. Сюняев, С.И. Рогачева, Р.Р. Хабибуллин // Химия и технология топлив. - 1965, - № 1(2), – С.10-11.
110. Сюняева, Р.З. Метод расчета объемной и поверхностной энергии надмолекулярных структур алканов / Р.З. Сюняева // Нефть и газ. – 1981. – № 4(5). – 55 с.
111. Сюняева, Р.З. Экстремальное изменение радиусов частиц в дисперсных системах/ Р.З. Сюняева, О.Г. Сафиев // Нефть и газ. – 1984. – № 2(8) – С.50-54.

112. Сюняев, З.И. Новый продукт против смерзания и примерзания// Башкирское книжное издательство. – М.: – 1977. – 41-48 с.
113. Транспортная стратегия Российской Федерации на период до 2030 года// Министерство Транспорта Российской Федерации. – [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <https://www.mintrans.ru/documents/3/1009>.
114. Филипычев, Г.Ф. Изучение механизма пленкообразования водорастворимых алкидных смол / Г.Ф. Филипычев, М.П. Чагин// Лакокрасочные материалы и их применение. – 1965. – № 4. – С.22-24.
115. Фукс, Г.И. Свойства граничных слоев смазочных масел и их влияние на износ / Физико-химическая механика материалов, – 1969, – №5. – С. 552-558.
116. Чапайкина, С.А. Исследование физико-химических свойств адсорбционных углеводородных пленок с целью разработки профилактических покрытий: дис. канд. техн. наук: – Уфа. – 1982. – 220 с.
117. Черножуков, Н.И. Химия минеральных масел. / Н.И. Черножков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. // Гостоптехиздат. – М.: – 1958. – 54 с.
118. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа - М.: Химия, 1978. – 424 с.
119. Черножуков, Н.И. Производство масел. -М.: Гостоптехиздат. – 1944. – 75 с.
120. Швайковская, И.В. Эмульгирование алкидных олигомеров в водных фазах / И.В. Швайковская, В.В. Верхоланцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 4. – С. 10-12.
121. Швайковская, И.В. Пленкообразующие водные эмульсии алкидных олигомеров: автореф. дис. на соискание степени кандидата хим. наук / И.В. Швайковская. – М., 1985. – 22 с.
122. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года // Министерство Энергетики Российской Федерации. – [Электронный ресурс]. – 2017. – URL: <https://www.minenergo.ru/documents/3/1009>.
123. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе/ А.Д. Яковлев, В.Ф. Здор, В.И. Каплан. – М. Химия, - 1971. – 256 с.
124. Beck, T.W. Evaluation of dust exposures associated with mist drilling technology for roof bolters. / T.W. Beck, G.R. Goodman // Min Eng. – 2008. – №60(12). – pp. 35-39.
125. Balley, F.E. Some properties of polyethylene oxide in aqueous solution / F.E: Balley, R.W. Callard // J. of Appl. Polym. Science. – 1959. - №1. – pp. 56-62.
126. Colinet, JF. Dust control considerations for deep-cut faces when using exhaust ventilation and a flooded-bed scrubber. / J.F. Colinet, R.A. Jankowski // Transactions of Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. – 1996. №30(2), pp. 104–111.

127. Colinet, J.F. Silica collection concerns when using flooded-bed scrubbers. / J.F. Colinet, R.A. Jankowski // *Min Eng.* – 2000. № 52(4), pp. 49–54.
128. Das, S. *Nanofluids: Science and technology* / S. Das, S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. – Wiley-Interscience, 2008. – pp. 416.
129. Dawson, G. Water-borne alkyds comparison with solvent-borne alkyds / G. Dawson // *Polymer Paint Colour J.* – 1989. – N4239. – pp. 396.
130. Doremus, R.H. Viscosity of silica / R.H. Doremus // *J. Appl. Phys.* – 2002. – N 92(12). – pp.7619–7629.
131. Ernstsson, M. A. Multianalytical approach to characterize acidic adsorption sites on a quartz powder / M. Ernstsson, A. Larsson // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2000. Vol. 168. № 3. –pp. 215–230.
132. Holder, G.A. Constituents of alkyd emulsion system: their functions and mutual interactions / G.A. Holder, J. Winkler // *Polymer paint colour journal.* – 1988. – Vol. 178. – N8. – pp. 621-622.
133. Hofland, A. *Technology for waterborne paint* / A. Hofland. – American Chemical Society, Washington DC. – 1997. – pp.183.
134. Kondrasheva, N. K. Refinery Byproducts in Dust Suppression and the Prevention of Rock Adhesion and Freezing at Mines / Kondrasheva N. K., Zyryanova O.V. Ivkin A.S. // *Coke and Chemistry.* –2016. –Vol. 59, – №. 9. – pp. 338–344.
135. Kondrasheva, N. K. Dust decommision during extraction of minerals by the open method / N.K. Kondreasheva, 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.
136. Kondrasheva, N.K. Surface and adhesion properties study of prophylactic lubricants border layers on metallic surface // N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, E.V. Kireeva // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.* –2019. –Vol. 16, – №. 7. – pp. 44.
137. Kondrasheva, N.K. Method of indirect estimation of lubricating properties of petroleum products / N.K. Kondrasheva, O.V. Zyryanova, A.S. Ivanov, S.M. Kosolapova, E.V. Kireeva// *Journal of Physics: Conference Series.* – 2018. – Vol. 45, – №. 2. – pp.36.
138. 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.
139. Kunzel, H.M. *Protection of Stucco Facades* / H.M. Kunzel, H. Kunzel, F. Holm // *WTA-Schriftenreihe.* – 1999. – N 20. – pp.117-132.

140. Kunzel, H. Beurteilung des Regenschutzes von Aubenbeschichtungen, Institut für Bauphysik der Fraunhofer / H. Kunzel // IBP-Mitteilung. – 1994. – 21. – pp. 263.
141. Laubender, T. Waterborne Coat. / T. Laubender // J. Coat. Technol. – 1992. – N 64 – pp.21.
142. Ojovan, M.I. Viscosity of network liquids within Doremus approach / M.I. Ojovan, W.E. Lee // J. Appl. Phys. – 2004. – N 95(7). – pp. 3803–3810.
143. Ojovan, M.I. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships / M.I. Ojovan, K.P. Travis, R.J. Hand. - J. Phys.: Condensed matter. – 2000. – N 19 (41). – pp. 415.
144. Piskorska, M. Longer life with latest coating / M. Piskorska, T. Soule // Tube Int. – 1992. – 11. – № 48. – pp.145.
145. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals / L. Pauling – L.: Cornell Univ. Press, 1939. – 429 p.
146. Wicks, Z. Organic Coatings / Z. Wicks, F. Jones, P. Pappas, D. Wicks – A John Wiley & Sons Inc., – 2007. – 722 p.
147. Winnik, M.A. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers / M.A. Winnik, P.A. Lovell, M.S. El-Aasser. – Wiley: New York, 1997. – pp. 518.
148. Zuckert, B. Aufbau moderner Alkydharzemulsionen für oxidativ trocknende Lacke / B. Zuckert, H. Rauch-Puntigam // Farbe und Lack. – 1986. – Bd. 92. – N 10. – pp. 909-910.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Исследование углеводородного состава ЛГКК

Для определения углеводородного состава летучих соединений газойлей крекинга и коксования проведен следующий эксперимент. В виалу, вместимостью 4 см³ вносили 2 см³ н-гексана, первого сорта. Образцы газойлей, объемом 20 мм³ отбирали микрошприцем, вместимость 25 мм³, и помещали в виалу с гексаном. Полученные растворы тщательно перемешивали. Исследования проводили газохроматографическим методом.

Газохроматографическое разделение осуществляли с использованием колонки 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 1,0 мкм. TR-1 имеет чрезвычайно низкий фазовый «шум» даже при максимальной рабочей температуре 360 °С. Колонка хорошо подходит для разделения углеводородов C₅ — C₂₀.

Температура испарителя 250 °С, ввод пробы без деления потока – 0,8 минуты, температурная программа: начальная температура колонки 75°С (2 мин) скорость подъема температуры 10 °/мин, конечная температура 300°С (5 мин); газ-носитель - гелий. Скорость потока через колонку 2 см³/мин. Температура детектора 300 °С; Скорость потока водорода – 35 мл/мин; Скорость потока воздуха – 350 мл/Добавочный газ – азот, 15 мл/мин.

В результате эксперимента были сняты хроматограммы образца газойля, представленные на рисунке А.1. Данный образец представляет собой смесь насыщенных парафинов и алкил-замещенных нафталинов, он снимался на хромато-масс-спектрометрическом приборном комплексе, и был подвергнут частичной интерпретации.

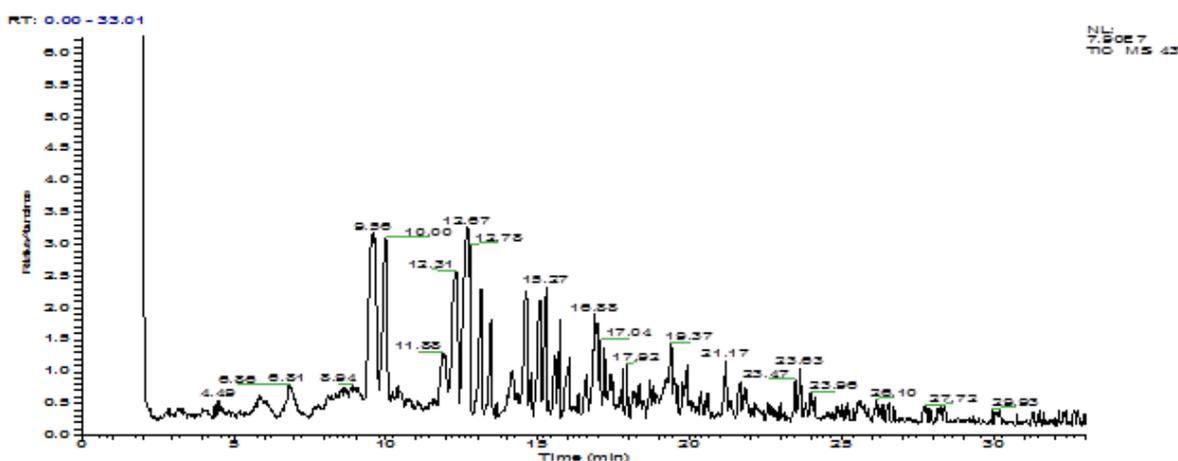


Рисунок А.1 – Масс-хроматограмма образца ЛГКК.

Углеводороды, обнаруженные в образце представлены в таблице А.1, так же время и индекс удерживания.

Таблица А.1- Углеводороды образца ЛГКК

№	Соединения ЛГКК	Вр уд	ИУ
1	Толуол	11,98	699,99
2	п-ксилол	13,77	869,14
3	п-ксилол	15,39	894,86
4	1-этил-2-метил-бензол	16	962,79
5	1-этил-2-метил-бензол	18,49	962,79
6	1,3,5-триметил-бензол	18,69	972,36
7	1,2,4-триметил-бензол	19,28	1007,11
8	1,2,3-триметил-бензол	20,19	1029,88
9	индан	20,42	1048,06
10	1-метил-3-пропил-бензол	20,93	1057,08
11	1-метил-3,1-метилэтил-бензол	21,19	1062,84
12	2-этил-1,4-диметил-бензол	22,29	1089,46
13	1-этил-2,4-диметил-бензол	22,33	1093,03
14	2-этил-1,4-диметил-бензол	22,46	1101,88
15	1-этил-3-этил-бензол	22,66	1112,89
16	1,2,3,4-тетраметил-бензол	22,72	1125,32
17	1,2,3,5-тетраметил-бензол	22,95	1131,36
18	1-метил-2-(1-метилэтил)-бензол	22,99	1147,01
19	1-метил-4,1-метилпропил-бензол	23,17	1154,28
20	2,3-дигидро-5-метил-1н-инден	23,47	1163,63
21	1,2,2-триметилпропил-бензол	23,51	1168,09
22	2,3-дигидро-5-метил-1н-инден	23,58	1179,91
23	1-метил-4,1-метилопропил-бензол	23,72	1189,23
24	1-метил-4-(1-метилпропил)-бензол	23,78	1200,04
25	2,3-дигидро-4-диметил-1Н-инден	23,84	1222,90
26	2,3-дигидро-1,6-диметил-1н-инден	23,99	1200,69
27	нафталин	24,08	1204,86
28	2,3-дигидро-1,6-диметил-1н-инден	24,28	1213,95
29	пентаметил-бензол	24,35	1217,55
30	1-этил-2,4,5-триметил-бензол	24,51	1228,19
31	1,4-диметил-2-(2-метилпропил)-бензол	24,56	1243,11
32	1,4-диметил-2-(2-метилпропил)-бензол	24,75	1247,87
33	2-метил-1-бутенил-бензол	24,87	1250,86
34	1-этил-2,3-дигидро-1н-инден	24,97	1255,12
35	азиридинсарбоксилат фенила	25,02	1259,22
36	1,3,5-триметил-2-пропил-бензол	25,09	1263,20
37	2,3-дигидро-4,7-диметил-1н-инден	25,18	1269,91
38	1,4-диметил-2-(2-метилпропил)-бензол	25,24	1276,12
39	3-метил-2-бутенил-бензол	25,4	1285,77
40	6-этил-1,2,3,4-тетрагидро нафталин	25,43	1290,09
41	1,3,5-триметил-2-пропил-бензол	25,49	1292,26
42	1,3-диметил-5-(1-метилэтил)-бензол	25,56	1300,74
43	2,3-дигидро-5,6-диметил-1н-инден	25,73	1304,26
44	2,3-дигидро-1,4,7-триметил-1н-инден	25,81	1310,43

Продолжение таблицы А.1

№	Соединения ЛГКК	Вр уд	ИУ
45	1,2,3,4-тетрогидро-1,4-диметил-нафталин	26,02	1315,12
46	2-метил-нафталин	26,08	1320,53
47	2,3-дигидро-1,1,5-триметил-1н-инден	26,08	1328,42
48	1-метил-нафталин	26,16	1337,76
49	1,2,3,4-тетрогидро-8-метил нафталин	26,22	1345,29
50	1-(2-бутенил)-2,3-диметил-бензол	26,25	1353,09
51	2-метил-тридекан	26,35	1360,95
52	1,2,3,4-тетрогидро-1,4-диметил-нафталин	26,44	1363,77
53	2,3-диметилдесил-бензол	26,5	1367,99
54	1,2,3,4-тетрогидро-1,6,8-триметил-нафталин	26,59	1374,20
55	2,3-дигидро-1,1,5,6-триметил-1н-инден	26,72	1379,76
56	1,2,3,4-тетрогидро-1,8-диметил-нафталин	26,79	1383,18
57	2-этинил-нафталин	26,92	1390,98
58	1,2,3-триметил-инден	27,03	1406,30
59	пентадекан	27,08	1419,69
60	1-этил-нафталин	27,26	1442,52
61	1-этил-нафталин	27,38	1470,08
62	1,5-диметил-нафталин	27,48	1507,09
63	1-(1-метилэтенил)-бензол	27,54	1551,97
64	1,4-диметил-нафталин	27,67	1604,72
65	1,6-диметил-нафталин	27,76	1662,20
66	2-метил-тетрадакан	27,82	1727,56
67	2,3-диметил-нафталин	27,88	1803,15
68	1,6-диметил-нафталин	28,03	1881,89
69	2-(1-метилэтил)-нафталин	28,09	1967,72
70	1,2-диметил-нафталин	28,15	2059,84
71	пентадекан	28,33	2159,84
72	4-метил-1,1-бифенил	28,38	1504,17
73	2,4-диметил-1,1-бифенил	28,46	1514,17
74	1-пропил-нафталин	28,76	1530,83
75	1-пропил-нафталин	28,85	1551,67
76	2-нафтил-метил-кетон	28,95	1578,33
77	2-(1-метилэтил)-нафталин	29,1	1609,17
78	2,3,6-триметил-нафталин	29,23	1646,67
79	1,4,6-триметил-нафталин	29,31	1690,00
80	2,3,6-триметил-нафталин	29,58	1721,67
81	2,3,6-триметил-нафталин	29,63	1782,50
82	2,3,6-триметил-нафталин	29,7	1850,00
83	1,4,6-триметил-нафталин	29,74	1927,50
84	2,3,6-триметил-нафталин	29,88	2012,50
85	1,6,7-триметил-нафталин	30,02	2102,50
86	1,6,7-триметил-нафталин	30,11	1604,24

Продолжение таблицы А.1

№	Соединения ЛГКК	Вр уд	ИУ
87	1,6,7-триметил-нафталин	30,23	1612,71
88	2-метил-1-пропил-нафталин	30,39	1626,27
89	1-метил-7-(1-метилэтил)-нафталин	30,46	1644,92
90	2,3,6-триметил-нафталин	30,55	1668,64
91	флуорен	30,63	1699,15
92	2-метил-1-пропил-нафталин	30,73	1733,90
93	1-(2,4-циклопентадиен-1-ялиден)этил-бензол	30,86	1776,27
94	1-изопропенил-нафталин	30,99	1822,88
95	1,4,6-3-метил-нафталин	31,08	1875,42
96	1,2,3,4-тетраметил-нафталин	31,19	1936,44
97	1,1-бифенил-4-карбокса	31,25	2002,54
98	1,2,3,4-тетраметил-нафталин	31,49	2077,12
99	2,3-диметил,1,1-бифенил	31,6	2155,93
100	1-метил-7-(1-метилэтил)-нафталин	31,71	2237,29
101	2-этил-1,1-бифенил	31,8	2323,73
102	1,2,3,4-тетраметил-нафталин	32	2416,10
103	гептадекан	32,21	2514,41
104	1,1-этилиденебис-бензол	32,29	1707,50
105	1,4,5,8-тетраметилнафлин	32,35	1720,83
106	7-амино-1,2-бипуридин-5-инденол	32,42	1745,00
107	1,2,3,4-тетраметил-нафталин	32,49	1775,83
108	1,4,5,8-тетрометил-нафталин	32,61	1811,67
109	1,6-диоксоспиро-4,4-ноно-2,8-диен-7,2,4-гексодиенилиндан	32,69	1855,00
110	9Н-1-метил-флуорене	32,85	1902,50
111	9Н-9-метил-флуорене	33,02	1952,50
112	4,4-диметилбифенил	33,16	2010,83
113	4,4-диметилбифенил	33,22	2077,50
114	2-метил-9н-флуорен	33,32	2148,33
115	4,4-диметилбифенил	33,43	2226,67
116	7-этил-1,4-диметил-азулен	33,63	2310,00
117	2,2-диметилбифенил	33,77	2399,17
118	4,4-диметилбифенил	33,93	2495,00
119	1,4-диметил-7,1-метилэтинил-азулен	34,1	1806,36
120	1,1-бифинил-4,1-метилфенил	34,17	1822,73
121	3-метогидродифинилметан	34,44	1843,64
122	антрацен	34,54	1892,73
123	2,6-диметокси-метил-бензойная кислота	34,82	1950,00
124	дифенилфуразан- N-оксид	34,99	2012,73
125	2,3-диметил-9н-флуорен	35,11	2088,18
126	9,9-диметил-9н-флуорен	35,23	2171,82
127	2,6-диметил-1-(фенилметил)-бензол	35,32	2260,00
128	2,3-диметил-9н-флуорен	35,5	2354,55

Окончание таблицы А.1

№	Соединения ЛГКК	Вр уд	ИУ
129	1-метил-2-((4-метилфенил)метил)-бензол	35,87	1900,78
130	дибензо(с,1)тиофен	36,33	1906,20
131	2,3-диметил-9н-флуорен	36,44	1930,23
132	1,2-диметил-4-(фенилметил)-бензол	36,61	1958,14
133	2,6-диметил-1-(фенилметил)-бензол	36,71	2015,50
134	3-метил-карбозол	36,84	2079,84
135	2-метил-фенантрен	37,19	2144,19
136	2-метил-фенантрен	37,42	2216,28
137	2-метил-фенантрен	37,66	2300,00
138	2-метил-антрацен	37,96	2393,80
139	2-метил-антрацен	38,08	2056,34
140	4,5-диметил-антрацен	38,19	2131,69
141	3,6-диметил-фенентрен	38,37	2219,01
142	1,7-диметил-фенантрен	38,44	2311,97
143	3,6-диметил-фенентрен	38,44	2411,97
144	2,5-диметил-фенантрен	38,82	2156,34
145	3,6-диметил-фенентрен	39,1	2231,69
146	2,3-диметил-фенантрен	39,31	2319,01

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Исследование углеводородного состава ТГКК

Для определения углеводородного состава летучих соединений газойлей крекинга и коксования проведен следующий эксперимент. В виалу, вместимостью 4 см³ вносили 2 см³ н-гексана, первого сорта. Образцы газойлей, объемом 20 мм³ отбирали микрошприцем, вместимость 25 мм³, и помещали в виалу с гексаном.

Газохроматографическое разделение.

Газохроматографическое разделение осуществляли с использованием колонки 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 1,0 мкм.

TR-1 имеет чрезвычайно низкий фазовый «шум» даже при максимальной рабочей температуре 360 °С. Колонка хорошо подходит для разделения углеводородов C₅ — C₂₀.

Температура испарителя 250 °С, ввод пробы без деления потока — 0,8 минуты, температурная программа: начальная температура колонки 75 °С (2 мин) скорость подъема температуры 10 °/мин, конечная температура 300 °С (5 мин); газ—носитель - гелий. Скорость потока через колонку 2 см³/мин. Температура детектора 300 °С; Скорость потока водорода — 35 мл/мин; Скорость потока воздуха — 350 мл/мин; Добавочный газ — азот, 15 мл/мин.

В результате эксперимента были сняты хроматограммы образца газойля, представлены на рисунке П.Б.1. Образец под №2, как описывалось выше, не полностью растворился в объеме гексана. Полученная хроматограмма свидетельствует о наличии в образце малолетучих компонентов.

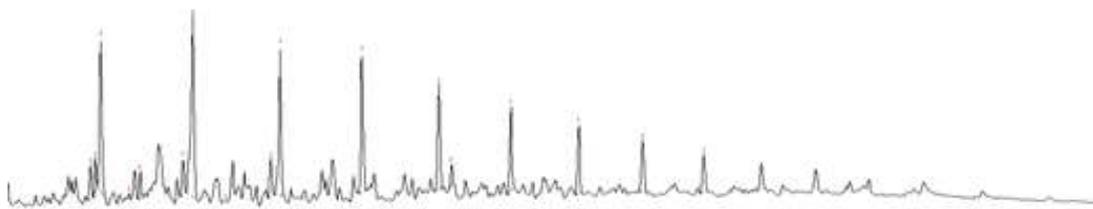


Рисунок Б.1 – ТГКК

Углеводороды, обнаруженные в образце представлены в таблице П.Б.1, так же время и индекс удерживания.

Таблица Б.1 - Углеводороды образца ТГКК

№	Соединения ТГКК	Вр уд	ИУ
1	толуол	11,98	699,99
2	п-ксилол	13,77	800,02
3	1-этил-2-метил-бензол	15,39	900,20
4	1,2,3-триметил-бензол	16	900,20
5	2,3-дигидро-5-метил-1Н-инда	18,49	1099,99
6	2,3-дигидро-5-метил-1Н-инда	18,69	1099,99
7	нафталин	19,28	1200,00
8	2,3-дигидро-4,7-диметил-1Н-индан	20,19	1200,01

Продолжение таблицы Б.1

№	Соединения ТГКК	Вр уд	ИУ
9	2,3-дигидро-1,2-диметил-1Н-индан	20,42	1200,01
10	1-метил-нафталин	20,93	1300,00
11	2-метил-нафталин	21,19	1300,00
12	2-этил-нафталин	22,29	1400,00
13	1-этил-нафталин	22,33	1400,00
14	2,7-диметил-нафталин	22,46	1400,00
15	1,5-диметил-нафталин	22,66	1399,99
16	2,7-диметил-нафталин	22,72	1399,99
17	1,3-диметил-нафталин	22,95	1399,99
18	2,7-диметил-нафталин	22,99	1399,99
19	1,3-диметил-нафталин	23,17	1399,99
20	3-метил-1,1-бифенил	23,47	1500,00
21	1-пропил-нафталин	23,51	1500,00
22	аценафтен	23,58	1500,00
23	1,4,6-триметил-нафталин	23,72	1500,00
24	1,4,6-триметил-нафталин	23,78	1499,99
25	2,3,6-триметил-нафталин	23,84	1499,99
26	1,6,7-триметил-нафталин	23,99	1499,99
27	1,6,7-триметил-нафталин	24,08	1499,99
28	1,6,7-триметил-нафталин	24,28	1499,99
29	1,6,7-триметил-нафталин	24,35	1499,99
30	1,6,7-триметил-нафталин	24,51	1600,00
31	2-(метилэтил)-нафталин	24,56	1600,00
32	2,3,6-триметил-нафталин	24,75	1600,00
33	2-метил-1-пропил-нафталин	24,87	1600,00
34	1-(2,4-циклопентадиен-1-ялден)этилбензол	24,97	1599,99
35	2-метил-1,1-бифенил	25,02	1599,99
36	2-метил-1-пропил-нафталин	25,09	1599,99
37	2,2-диамин-(1,1-бифенил)	25,18	1599,99
38	4-карбоксилдегид, 1,1-бифенил	25,24	1599,99
39	2-этил-1,1-бифенил	25,4	1599,99
40	1-метил-7-(1-метилэтил)-нафталин	25,43	1599,99
41	1,1-пропилденебис-бензол	25,49	1599,99
42	1-метил-7-(1-метилэтил)-нафталин	25,56	1599,99
43	1,1-этилиденебис-бензол	25,73	1700,00
44	1,4,5,8-тетраметилнафталин	25,81	1700,00
45	1,2,3,4-тетраметил-нафталин	26,02	1700,00
46	1,4,5,8-тетраметилнафталин	26,08	1700,00
47	1-(2-нафталенил)-1-бутанон	26,08	1700,00
48	2-метил-9н-флуорене	26,16	1700,00
49	1-метил-9н-флуорене	26,22	1700,00
50	4,4-диметилбифенил	26,25	1700,00
51	4,4-диметилбифенил	26,35	1700,00
52	2-метил-флуорене	26,44	1700,00
53	4,4-диметилбифенил	26,5	1700,00
54	4,4-диметилбифенил	26,59	1700,00
55	2,3-диметил-1,1-бифенил	26,72	1700,00
56	3,4-диметил-1,1-бифенил	26,79	1800,00

Продолжение таблицы Б.1

№	Соединения ТГКК	Вр уд	ИУ
57	1,4-диметил-7-(1-метилэтил)-азулен	26,92	1800,00
58	4-(1-метилэтил)-1,1-бифенил	27,03	1800,00
59	3-(2-фенилэтил)-, Е-фенол	27,08	1800,01
60	9,10-дигидро-2-метил-антрацен	27,26	1800,01
61	антрацен	27,38	1800,02
62	9-метооксифлуорен	27,48	1800,04
63	фенантрен	27,54	1800,06
64	2,3-диметил-9Нфлуорен	27,67	1800,10
65	9,9-диметил-9Н-флуорен	27,76	1800,17
66	1,1-метиленебиз-(2-метил)-бензол	27,82	1800,34
67	2,3-диметил-9Н-флуорен	27,88	1800,40
68	1-метил-2-((3-метилфенил(метил))-бензол	28,03	1900,00
69	альфа-метилстибене	28,09	1900,00
70	1-метил-2-((4-метилфенил)метил)-бензол	28,15	1900,00
72	1,1-метиленебиз-(2-метил)-бензол	28,38	1900,01
73	1-метил-3-((4-метилфенил)метил)-бензол	28,46	1900,01
74	3-метилкарбозол	28,76	1900,02
75	2-метил-антрацене	28,85	1900,02
76	2-метил-антрацене	28,95	1900,04
77	2-метил-антрацене	29,1	1900,06
78	2-метил-фенентрен	29,23	1900,09
79	2-метил-антрацен	29,31	1900,14
80	5,6,11,12-тетрагидро-добензо(а,е)циклооктан	29,58	2000,00
81	1,2,5,6-тетраметиласенафталин	29,63	2000,00
82	2-фенилнафталин	29,7	2000,01
83	1,3-диметил-карбозол	29,74	2000,01
84	4,9-диметил,(2,3-в)-нафтотоифен	29,88	2000,02
85	9,10-дигидро-9,10-диметил-антрацен	30,02	2000,03
86	4,5-диметил-фенентрен	30,11	2000,05
87	1,3-диметил-карбозол	30,23	2000,07
88	4,5-диметил-фенентрен	30,39	2000,12
89	2-этил-антрацен	30,46	2000,19
90	3,6-диметил-фенанрен	30,55	2000,34
91	1,7-диметил-фенентрен	30,63	2000,40
92	геникозан	30,73	3000,00
92	геникозан	30,73	3000,00
93	2,5-диметил-фенантрен	30,86	3000,00
94	1,7-диметил-фенентрен	30,99	3000,00
95	3,6-диметил-фенанрен	31,08	3000,01
96	2,3-диметил-фенантрен	31,19	3000,01
97	9-(2-пропенил)-антрацен	31,25	3000,01
98	2,3-диметил-фенантрен	31,49	3000,02
99	9,10-диметилантрацен	31,6	3000,03
100	1,4-бис(метилтио)-нафталин	31,71	3000,05
101	4,5-диметил-фенентрен	31,8	3000,07
102	1-етил-2-метилфенантрен	32	3000,11
103	9-(1-метилэтил)-антрацен	32,21	3000,21
104	2,3,5-триметил-фенантрен	32,29	3000,47

Продолжение таблицы Б.1

№	Соединения ТГКК	Вр уд	ИУ
105	гексадекан	32,35	3000,50
106	1-фенил-нафталин	32,42	2200,00
107	пирен	32,49	2200,00
108	2,3,5-триметил-фенантрен	32,61	2200,00
109	1-фенокси-нафталин	32,69	2200,00
110	2,3,5-триметил-фенантрен	32,85	2200,01
111	2,3,5-триметил-фенантрен	33,02	2200,01
112	2,3,5-триметил-фенантрен	33,16	2200,02
113	2,3,5-триметил-фенантрен	33,22	2200,03
114	2,3,5-триметил-фенантрен	33,32	2200,04
115	2,3,5-триметил-фенантрен	33,43	2200,05
118	2,3,5-триметил-фенантрен	33,93	2200,15
119	11н-бензо(b)флуорен	34,1	2200,28
120	5-фенил-3Н-1,2-дитол-3-ялдол-бензол	34,17	2200,54
121	1-метил-пирен	34,44	2300,00
122	9-фенил-5Н-бензоциклогептен	34,54	2300,00
123	1-метил-пирен	34,82	2300,01
124	8-амино-2,6-диметил-оксилэпиден	34,99	2300,01
125	9-фенил-5Н-бензоциклогептен	35,11	2300,02
126	5,6,8,9,10,11-гексагидро(a)антрацен	35,23	2300,03
127	1,4-ди-(4-метилфенил)бута-1,3-динен	35,32	2300,04
128	4-метил-пирен	35,5	2300,05
129	1-метил-пирен	35,87	2300,08
130	2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидро-6-метилбензо(b)антрацен	36,33	2300,27
131	2,5-дифенил-2,4-гексадиен	36,44	2300,30
132	тетракозан	36,61	2400,00
133	1,3-диметил-пирен	36,71	2400,00
134	4-(6-метокси-3-метил-2-бензофуранил)-3-бутен-2-он	36,84	2400,00
135	о-тетрафенил	37,19	2400,01
136	1,4-диметил-2-фенил-нафталин	37,42	2400,01
137	о-тетрафенил	37,66	2400,02
138	1,4-диметил-2-фенил-нафталин	37,96	2400,02
139	о-тетрафенил	38,08	2400,03
140	1,4-диметил-5-фенил-нафталин	38,19	2400,05
141	1,3-диметил-пирен	38,37	2400,07
142	о-тетрафенил	38,44	2400,09
143	1-метил-4-п-толунафталин	38,44	2400,12
144	1,3-диметил-пирен	38,82	2400,15
145	1,3-диметил-пирен	39,1	2400,24
146	о-тетрафенил	39,31	2400,30
147	бенза(a)антрацен	39,89	2500,00
148	трифенилен	40,11	2500,00
149	бенза(a)антрацен	40,2	2500,01
150	6,6-дифенил-бицикло(3,1,0)гекс-3-ен-2-оне	40,55	2500,02
151	6-дигидрофуоро(2,3-d)-2,4-3Н-пиримидинедион-транс-5-метил-6-фенил-5	41,32	2500,03
152	3-метил-2-фенил-циклопентен	42,8	2500,01

Продолжение таблицы Б.1

№	Соединения ТГКК	Вр уд	ИУ
153	3-метил-бензо(с)фенантрен	43,35	2600,00
154	2-метил-трифенилене	43,94	2600,01
155	1-метил-бенз(ф)антрацен	44,29	2600,01
156	6-метил-кризен	45,41	2600,03
157	5,8-диметил-бензо(с)фенентрен	48,98	2700,00
158	5,8-диметил-бензо(с)фенентрен	49,38	2700,00
159	5,8-диметил-бензо(с)фенентрен	49,61	2700,02

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акты испытаний ПС**АКТ****Испытаний профилактических средств на эквивалентной модели карьерного дорожного полотна**

на период с «20» марта по «12» апреля 2019 года:

Мы, нижеподписавшиеся, зав. кафедрой ХТПЭ Н.К. Кондрашева, доцент кафедры ХТПЭ О.В. Зырянова, аспирант кафедры ХТПЭ Е.В. Киреева, магистр кафедры ХТПЭ Д.С. Исаев и студент кафедры А.Д. Стрельцова, составили настоящий акт в том, что за период с «20» марта по «12» апреля 2019 года работы выполнены в полном объеме в соответствии с методикой испытания.

Выполнено:

1. Подготовка ПС. В соответствии с методикой, подготовлены 2 пробы профилактических средств следующих составов:

ЛГКК:ТГКК:КО(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:КО(5%)

ЛГКК:ТГКК:Г(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:Г(5%)

Водный раствор ВАО

2. Изготовлены и подготовлены эквивалентные модели грунтового покрытия карьерных автодорог для проведения опытов по исследованию пылеподавляющих профилактических средств.

3. Нанесены пылящие реагенты в соответствии с пропорциями.

4. Обработано дорожное полотно ПС при помощи пульверизатора в соответствии с нормами расходов.

5. Измерено значение коэффициента поверхностного натяжения нефтегрунта при помощи микродинамометра. Значения смещений в моменты полного отрыва при обработке профилактическими средствами дорожных покрытий постоянного характера на основе пылящего карьерного песка и непостоянного характера, покрытого карьерным углем, соответственно равны 8 и 9 мм. Данные значения свидетельствуют о хороших адгезионных свойствах обработанного участка эквивалентной модели карьерного полотна.

Следует также отметить, что на поверхности соприкосновения пластинки и нефтегрунта практически отсутствуют частицы прилипших пылящих реагентов.

6. Изучены эрозионные свойства покрытия, обработанного пылеподавляющими составами. На полотне, обработанным КО, наблюдалось перемещение образовавшихся комочков нефтегрунта по поверхности, в то время, как на соседнем участке с Гудроном подобный процесс не наблюдался, но небольшое перемещение маленьких частиц при близком приближении раструба пылесоса все же визуализировалось.

7. Проведены органолептические испытания. Наблюдалось полное отсутствие пыления, небольшое налипание обработанного песка на резиновые протекторы модели карьерного самосвала. На поверхности не визуализировались частицы необработанного пылящего материала, появляющегося в результате нарушения целостности покрытия при соприкосновении с ним протекторов колес модели самосвала. Следует отметить, что ПС с добавкой КО более поверхностно-активный и при взаимодействии с песком приводит к образованию слипшихся конгломератов, что имеет отрицательные эффекты, а именно влияет на сцепление шин покрышек самосвалов с автодорогой, выдувание конгломератов песка с поверхности. Подобных явлений при опытах с углем в качестве пылящего реагента не наблюдалось.

Так же следует отметить, что составы с КО требуют более длительного времени для образования устойчивого сухого полотна из нефтегрунта, а также имеет более резкий специфический запах, чем составы с гудроном.

8. Для изучения испаряемости обработанного ПС дорожного полотна сконструирована модель, имитирующая условия в карьере, приближенные к летним. Обработанный ПС участок подвергался воздействию тепловой пушки в течение 6 часов. Поверхность после сушки остается влажной.

Получено:

Все результаты испытаний приведены в таблице:

№ п/п	Объект	Наименование показателя	Результат
1	2	3	4
1.1	ЛГ+ТГ+КО	Органолептические свойства	Преимущества: Образует устойчивый пылеподавляющий слой Недостатки: Имеет резкий запах, образует более крупные конгломераты из дисперсного слоя нефтегрунта.
1.2	ЛГ+ТГ+Г	Органолептические свойства	Преимущества: Образует устойчивый равномерный пылеподавляющий слой, не образует конгломератов из нефтегрунта, не имеет ярко выраженного резкого запаха. Недостатки: Слабо уловимый запах
1.3	BAO	Органолептические свойства	Достоинства: Образуется устойчивая твердая корочка на поверхности дорожного покрытия, препятствующая образованию пыли.
2.1	ЛГ+ТГ+КО	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость Недостатки: Образовавшиеся конгломераты под действием воздушных масс перемещаются по поверхности нефтегрунта
2.2	ЛГ+ТГ+Г	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость Недостатки: не имеются
2.3	BAO	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость Недостатки: не имеются
3.1	ЛГ+ТГ+КО	Адгезионные свойства	Достоинства: Образовавшийся нефтегрунт образует хорошее сцепление с пластинкой динамометра и обладает хорошими адгезионными свойствами при этом на поверхности пластины практически отсутствуют частицы обработанного песка Недостатки: не имеются
3.2	ЛГ+ТГ+Г	Адгезионные свойства	Достоинства: Образовавшийся нефтегрунт образует хорошее сцепление с пластинкой динамометра и обладает хорошими адгезионными свойствами при этом на поверхности пластины практически отсутствуют частицы обработанного песка

			Недостатки: не имеются
3.3	BAO	Адгезионные свойства	Достоинства: После засыхания полотна поверхность абсолютно не прилипает к поверхности пластинки динамометра, что говорит об отличных адгезионных свойствах Недостатки: Пластина динамометра прилипает к поверхности обработанного дорожного полотна непосредственно после обработки
4.1	ЛГ+ТГ+КО	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Поверхность после 6 часов сушки при условиях, приближенных к карьерным, остается влажной
4.2	ЛГ+ТГ+Г	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Поверхность после 6 часов сушки при условиях, приближенных к карьерным, остается влажной
4.3	BAO	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Достоинства: Поверхность, обработанная ПС, полностью сухая

* - условия приближенные к летним условиям в карьере, $t = 30-35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость ветра 2 - 3 м/с, относительная влажность воздуха – 20%, проведение опыта в течение 6 часов.

Испытание проводили

Зав. кафедрой ХТПЭ,
Профессор


Н.К. Кондрашева

Доцент кафедры ХТПЭ


О.В. Зырянова

Аспирант кафедры ХТПЭ


Е.В. Киреева

Магистр кафедры ХТПЭ


Д.С. Исаев

Студент кафедры ХТПЭ


А.Д. Стрельцова

Испытание приняли

Зав. кафедрой БП,
Профессор


Г.И. Коршунов

Доцент кафедры БП


С.В. Ковшов

Ассистент кафедры БП


Р.С. Истомин

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Программа испытаний ПС

**ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПЫЛЕСВЯЗЫВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
НА ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МОДЕЛИ
ДОРОЖНОГО КАРЬЕРНОГО ПОЛОТНА**

Методика испытаний профилактических средств на эквивалентной модели дорожного полотна

Условные обозначения и сокращения, принятые в тексте

ПС	Профилактическое средство
ЛГЗК:ТГЗК	Легкий и тяжелый газойли замедленного коксования
ЛГКК:ТГКК	Легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга
КО	Крекинг остаток
Г	Гудрон

1. Общие положения

1.1 Наименование и обозначение – физическая модель формирования пылеподавляющего слоя на поверхности карьерных автодорог.

1.2. Цель испытаний: провести опыты по исследованию органолептических свойств изучаемых ПС, изучить эрозионные и адгезионные свойства нефтегрунта, образующегося в результате нанесения на поверхности моделей временных и постоянных карьерных автодорог.

1.3 Физическая модель временных и постоянных карьерных автодорог должна быть изготовлена из эквивалентных материалов, соответствующих критериям подобия;

2. Общие требования к условиям, обеспечению и проведению испытаний

2.1 Место проведения испытаний:

испытания проводятся на базе Горного университета в лаборатории Моделирования.

2.2 Требования к средствам проведения испытаний

Измерительные приборы, используемые при проведении испытаний, должны быть внесены в Государственный реестр средств измерений и иметь следующую документацию:

- Сертификат об утверждении типа средства измерения (выдается Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии).
- Описание типа (приложение к сертификату), где указываются все метрологические характеристики, которые присвоены средствам измерения данного типа.
- Методика поверки средства измерения данного типа.

- Методика выполнения измерений должны быть аттестованы согласно ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

- Свидетельство о поверке прибора.

Должно использоваться следующее оборудование:

1) Электрическая пушка Арктос ТЭВ-3

Электрическая тепловая пушка предназначена для создания условий, близких к летним карьерным, для изучения испаряемости обработанного нефтегрунта.

Основные характеристики установки:

- 3 кВт
- максимальный воздухообмен 260 куб.м/ч
- напряжение 220/230 В
- механическое управление
- защитные функции: отключение при перегреве
- габариты 28x37x34 см
- вес 6 кг

Испытания должны проводиться при следующих условиях.

температура окружающего воздуха, °С	20±10
относительная влажность воздуха, %	от 45 до 80
атмосферное давление, мм рт. ст.	от 630 до 800

2.4 Требования к подготовке изделия к испытаниям

При подготовке изделия к испытанию проводятся работы по обслуживанию оборудования, предусмотренные руководством пользователя по использованию оборудования, условиями эксплуатации стенда для эквивалентной модели.

2.5 Требования к обслуживанию изделия в процессе испытаний

В процессе испытаний проводятся работы по обслуживанию оборудования, предусмотренные руководством по использованию тепловой пушки, условиями эксплуатации стенда для эквивалентной модели.

2.6 Требования к порядку работы на физической модели по завершении испытаний

По завершению испытаний проводятся работы по обслуживанию оборудова-

ния, предусмотренные руководствами по использованию оборудования. Эквивалентный материал подлежит обязательной утилизации.

2.7 Требования к персоналу, осуществляющему подготовку к испытаниям и испытания

К проведению испытаний допускается персонал прошедший соответствующее обучение для работы с техническими и программными средствами. Персонал должен быть проинструктирован о технике безопасности при работе с оборудованием и техническими средствами.

3 Требования безопасности

В процессе подготовки, проведения и по окончании испытаний персонал обязан соблюдать правила техники безопасности согласно «Инструкции о пожарной безопасности», «Инструкции по охране труда при работе на ПЭВМ» и «Инструкции по охране труда при работе на электромеханических и пневматических установках для исследования образцов и моделей из эквивалентных материалов».

4 Программа испытаний

Пункт программы испытаний	Наименование
1	2
4.1	Подготовка ПС.
4.2	Изготовление и подготовка модели грунтового покрытия для карьерных автодорог.
4.3	Нанесение пылящего реагента.
4.4	Распыление ПС на дорожное полотно в соответствии с нормами расходов.
4.5	Измерение коэффициента поверхностного натяжения нефтегрунта при помощи микродинамометра.
4.6	Изучение эрозионных свойств.
4.7	Органолептические испытания.

5 Режимы испытаний

5.1. Порядок испытаний

Для проведения испытаний приказом руководителя организации-исполнителя назначается комиссия.

Испытания проводятся в соответствии с планом-графиком, утверждаемым руководителем организации-исполнителя.

Последовательность проведения испытаний может быть изменена по решению комиссии.

5.2. Ограничения и другие указания, которые необходимо выполнять на всех или на отдельных режимах испытаний

Испытания прекращаются в случаях возникновения аварийных ситуаций.

5.3 Условия перерыва, аннулирования и возобновления испытаний на всех или на отдельных режимах

Необходимость, условия и порядок перерыва, аннулирования или прекращения испытаний определяется комиссией.

6 Методы испытаний

6.1. Подготовка ПС

Для борьбы с пылью на карьерных автодорогах были разработаны профилактические средства следующего состава:

ЛГКК:ТГКК:КО(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:КО(5%)

ЛГКК:ТГКК:Г(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:Г(5%)

В основу данных средств входят смеси, состоящие из легкого и тяжелого газойля каталитического крекинга в соотношении 1:1 и тяжелого нефтяного остатка (5%) с температурой застывания от -42 до -52 °С; смеси из легкого и тяжелого газойля замедленного коксования 1:1 и тяжелого нефтяного остатка(5%) с температурой застывания от -35 до -46 °С.

Смеси ПС компаундируются в плоскодонных колбах 200 мл, смешиваются легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга и замедленного коксования соответственно в соотношении 1:1, затем добавляются предварительно

6.7 Органолептические испытания.

Обработанная ЭМ дорожного полотна изучается на органолептические свойства (запах, визуальное состояние полотна).

Модель карьерного самосвала проезжает по обработанному полотну. На пластмассовые протекторы самосвала надеваются резиновые шины, имитирующие настоящие протекторы тяжелогрузных самосвалов в карьере. Самосвал пересекает исследуемое полотно с постоянной скоростью около 5 км/час. После взаимодействия протекторов колес с пылеподавляющим веществом и пылящим реагентом на опалубке дорожного полотна изучается покрытие нефтегрунта на наличие необработанного пылящего материала, появляющегося в результате нарушения целостности покрытия, а также исследуются колеса модели самосвала на наличие на поверхности их протекторов мелких частиц нефтегрунта и пылящего материала. Данное мероприятие тщательно фиксируется на фотоаппаратуру типа CANON 60D с разрешением 18 мегапикселей.

7 Отчетность

7.1. Данные, полученные при испытаниях по каждому пункту программы, оформляются протоколами, представляемыми на заседание комиссии.

В согласованных случаях допускается оформлять одним протоколом данные, полученные при испытаниях по нескольким пунктам программы.

7.2. По результатам испытаний в течение 3 дней комиссией составляется акт испытаний.

Акт испытаний должен содержать:

подтверждение выполнения программы испытаний;

оценку результатов испытаний;

выводы по результатам испытаний;

К акту прилагаются протоколы испытаний по пунктам программы.

7.3. Первичные материалы испытаний хранятся в Горном университете в течение 10 лет со дня окончания испытаний.

Испытание проводили

Зав. кафедрой ХТПЭ,
Профессор

 Н.К. Кондрашева

Доцент кафедры ХТПЭ

 О.В. Зырянова

Аспирант кафедры ХТПЭ

 Е.В. Киреева

Магистр кафедры ХТПЭ

 Д.С. Исаев

Студент кафедры ХТПЭ

 А.Д. Стрельцова

Испытание приняли

Зав. кафедрой БП,
Профессор

 Г.И. Коршунов

Доцент кафедры БП

 С.В. Ковшов

Ассистент кафедры БП

 Р.С. Истомин

ПРОТОКОЛ

Испытаний профилактических средств на эквивалентной модели карьерного дорожного полотна

1. Объекты испытаний: *профилактические средства(ПС)*

2. Цель испытания: определение органолептических, противозерозионных и адгезионных свойств профилактических средств

3. Дата начала испытания: *20 марта 2019 г.*

4. Дата окончания испытания: *12 апреля 2019 г.*

5. Проведение испытаний: *зав. кафедрой ХТПЭ Н.К. Кондрашева, доцент кафедры ХТПЭ О.В. Зырянова, аспирант кафедры ХТПЭ Е.В. Киреева, магистр кафедры ХТПЭ Д.С. Исаев, студент кафедры А.Д. Стрельцова*

6. Результаты испытаний:

1. Подготовка ПС. В соответствии с методикой, подготовлены 2 пробы профилактических средства следующих составов:

ЛГКК:ТГКК:КО(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:КО(5%)

ЛГКК:ТГКК:Г(5%) + ЛГЗК:ТГЗК:Г(5%)

Водный раствор ВАО

2. Изготовлены и подготовлены эквивалентные модели грунтового покрытия карьерных автодорог для проведения опытов по исследованию пылеподавляющих профилактических средств.

3. Нанесены пылящие реагенты в соответствии с пропорциями.

4. Обработано дорожное полотно ПС при помощи пульверизатора в соответствии с нормами расходов.

5. Измерено значение коэффициента поверхностного натяжения нефтегрунта при помощи микродинамометра. Значения смещений в моменты полного отрыва при обработке профилактическими средствами дорожных покрытий постоянного характера на основе пылящего карьерного песка и непостоянного характера, покрытого карьерным углем, соответственно равны 8 и 9 мм. Данные значения свидетельствуют о хороших адгезионных свойствах обработанного участка эквивалентной модели карьерного полотна. Следует также отметить, что на поверхности соприкосновения пластинки и нефтегрунта практически отсутствуют частицы прилипших пылящих реагентов.

6. Изучены эрозионные свойства покрытия, обработанного пылеподавляющими составами. На полотне, обработанном КО, наблюдалось перемещение образовавшихся комочков нефтегрунта по поверхности, в то время, как на соседнем участке с Гудроном

подобный процесс не наблюдался, но небольшое перемещение маленьких частиц при близком приближении раструба пылесоса все же визуализировалось.

7. Проведены органолептические испытания. Наблюдалось полное отсутствие пыления, небольшое налипание обработанного песка на резиновые протекторы модели карьерного самосвала. На поверхности не визуализировались частицы необработанного пылящего материала, появляющегося в результате нарушения целостности покрытия при соприкосновении с ним протекторов колес модели самосвала. Следует отметить, что ПС с добавкой КО более поверхностно-активный и при взаимодействии с песком приводит к образованию слипшихся конгломератов, что имеет отрицательные эффекты, а именно влияет на сцепление шин покрышек самосвалов с автодорогой, выдувание конгломератов песка с поверхности. Подобных явлений при опытах с углем в качестве пылящего реагента не наблюдалось.

Так же следует отметить, что составы с КО требуют более длительного времени для образования устойчивого сухого полотна из нефтегрунта, а также имеет более резкий специфический запах, чем составы с гудроном.

8. Для изучения испаряемости обработанного ПС дорожного полотна сконструирована модель, имитирующая условия в карьере, приближенные к летним. Обработанный ПС участок подвергался воздействию тепловой пушки в течение 6 часов. Поверхность после сушки остается влажной.

Все результаты испытаний приведены в таблице:

№ п/п	Объект	Наименование	Результат
1	2	3	4
1.1	ЛГ+ТГ+КО	Органолептические свойства	Преимущества: Образует устойчивый пылеподавляющий слой Недостатки: Имеет резкий запах, образует более крупные конгломераты из дисперсного слоя нефтегрунта.
1.2	ЛГ+ТГ+Г	Органолептические свойства	Преимущества: Образует устойчивый равномерный пылеподавляющий слой, не образует конгломератов из нефтегрунта, не имеет ярко выраженного резкого запаха. Недостатки: Слабо уловимый запах
1.3	ВАО	Органолептические свойства	Достоинства: Образуется устойчивая твердая корочка на поверхности дорожного покрытия, препятствующая образованию пыли.
2.1	ЛГ+ТГ+КО	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость Недостатки: Образовавшиеся конгломераты под действием воздушных масс перемещаются по поверхности нефтегрунта
2.2	ЛГ+ТГ+Г	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость

			Недостатки: не имеются
2.3	BAO	Противоэрозионные свойства	Достоинства: Хорошая противоэрозионная устойчивость Недостатки: не имеются
3.1	ЛГ+ТГ+КО	Адгезионные свойства	Достоинства: Образовавшийся нефтегрунт образует хорошее сцепление с пластинкой динамометра и обладает хорошими адгезионными свойствами при этом на поверхности пластины практически отсутствуют частицы обработанного песка Недостатки: не имеются
3.2	ЛГ+ТГ+Г	Адгезионные свойства	Достоинства: Образовавшийся нефтегрунт образует хорошее сцепление с пластинкой динамометра и обладает хорошими адгезионными свойствами при этом на поверхности пластины практически отсутствуют частицы обработанного песка Недостатки: не имеются
3.3	BAO	Адгезионные свойства	Достоинства: После засыхания полотна поверхность абсолютно не прилипает к поверхности пластинки динамометра, что говорит об отличных адгезионных свойствах Недостатки: Пластина динамометра прилипает к поверхности обработанного дорожного полотна непосредственно после обработки
4.1	ЛГ+ТГ+КО	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Поверхность после 6 часов сушки при условиях, приближенных к карьерным, остается влажной
4.2	ЛГ+ТГ+Г	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Поверхность после 6 часов сушки при условиях, приближенных к карьерным, остается влажной
4.3	BAO	Испаряемость при пониженной влажности и повышенных температуре, скорости ветра.*	Достоинства: Поверхность, обработанная ПС, полностью сухая

* - условия приближенные к летним условиям в карьере, $t = 30-35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость ветра 2 - 3 м/с, относительная влажность воздуха – 20%, проведение опыта в течение 6 часов.

7. Выводы

Порядок определения показателя «органолептические свойства» соответствует требованиям нормативной документации.

В летний период времени рекомендуется к применению профилактическое средство - водный раствор BAO.

В зимний период времени рекомендуется к применению профилактические средства на основе нефтепродуктов.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Технико-экономическое обоснование внедрения ПС

Экономическое обоснование внедрения ПС для борьбы со смерзанием транспортируемых масс на предприятиях угольной промышленности

Ежедневно на подъездной путь предприятия ООО «Востсибуголь» поступает 160 вагонов с углем. Затем уголь выгружается в специальный бункер. Зимой, до 95% угля прибывает смерзшимся, что приводит к увеличению времени выгрузки (выгрузка занимает до 48 часов за счет пребывания вагонов в «тепляке»). Это объясняется затратой на придание сыпучести ручным трудом, рыхлением ломачами и пр. инвентарем. Описание установки для обработки внутренней поверхности кузовов вагонов ПС представлено рисунке Д.1.

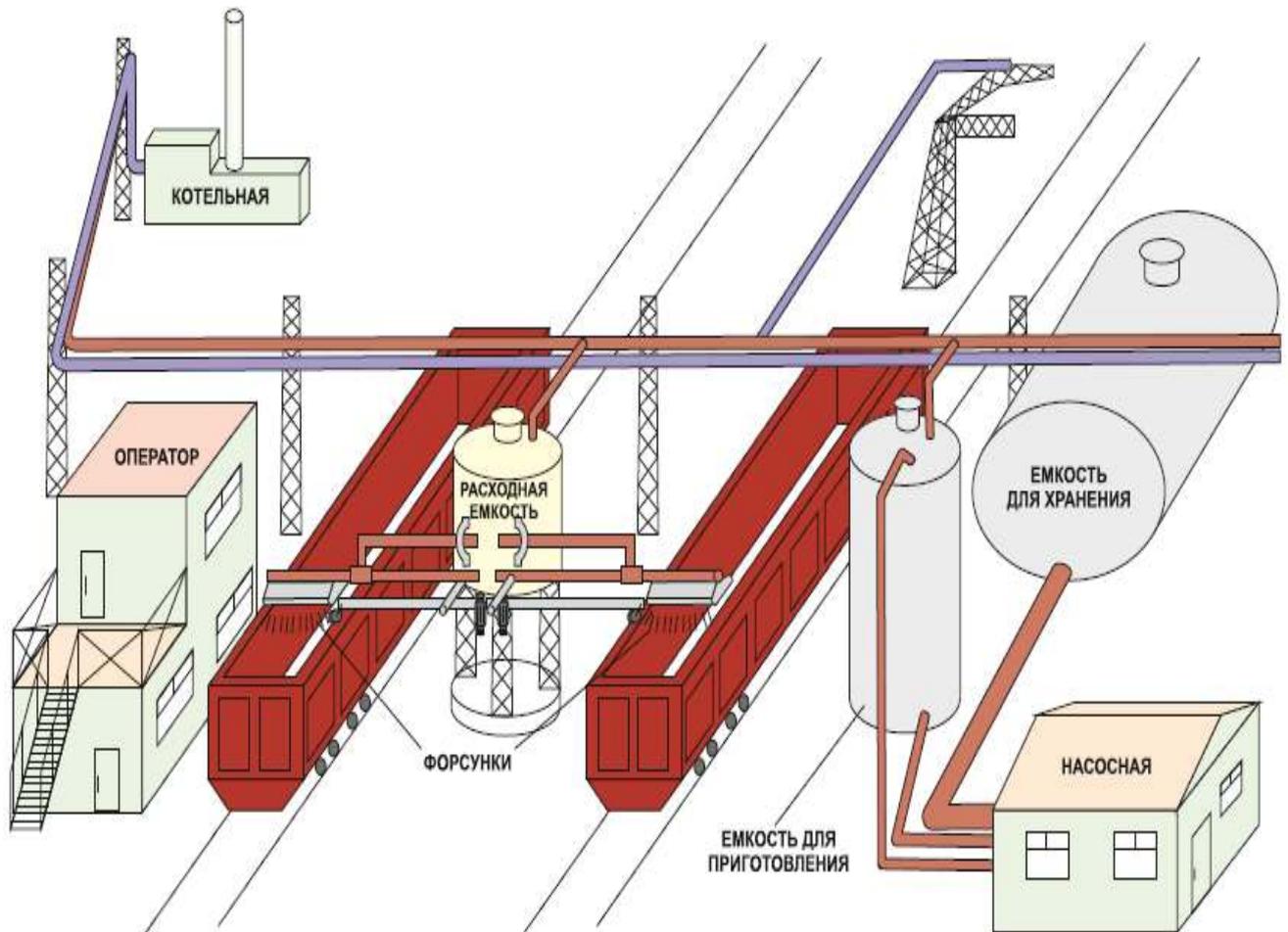


Рисунок Д.1 — Установка комплекса по нанесению защитного покрытия на поверхность кузова вагона

Для предотвращения смерзания угля используется установка, изображённая на рисунке 1.

Установка состоит из следующих элементов:

- емкости объемом 75 м^3 с паровым подогревом для приема мазута из цистерн вагонного парка с целью обеспечения месячного расхода;
- здания насосной, где расположены мазутофильтры, насосы, мазутоподогреватели и бак для слива конденсата из теплотрассы;

- теплоизолированных мазутопроводов с паровыми спутниками для подачи мазута основные элементы установки;
- емкости объемом 10 м³ для приготовления эмульсии с паровым подогревом;
- двух шестеренных насосов типа РЗ-7,5 для приготовления эмульсии и перекачки ее в расходную емкость;
- емкости объемом 5 м³ для суточного запаса эмульсии с паровым подогревом;
- двух центробежных насосов типа 2К6 для подачи эмульсии к струйному устройству;
- струйного устройства, обеспечивающего равномерное нанесение эмульсии на поверхность угля с откидным желобом, который обеспечивает защиту наружных поверхностей кузовов полувагонов, сцепки и путей под установкой во время ее работы от загрязнения;
- пульта дистанционного управления механизмами установки, автоматики и контрольно-измерительных приборов.

Установка обеспечена системой, исключающей загрязнение эмульсией вагонов, сцепок и путей за счет автоматического отключения подачи эмульсии на форсунки в момент поднятия желобов. Также установка обеспечена телефонной связью с оператором погрузки.

Определение величины капиталовложений для обработки угля Ниогрином

Годовые эксплуатационные расходы для имеющегося варианта механизации определяются по формуле (Д.1):

$$\Sigma \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{фот}} + \mathcal{E}_{\text{сц}} + \mathcal{E}_{\text{эн}} + \mathcal{E}_{\text{м}} + \mathcal{E}_{\text{ао}} + \mathcal{E}_{\text{пр}}, \quad (\text{Д.1})$$

где $\mathcal{E}_{\text{фот}}$ — расходы по фонду оплаты труда работников;

$\mathcal{E}_{\text{сц}}$ — отчисления на социальное страхование;

$\mathcal{E}_{\text{эн}}$ — расходы на электроэнергию;

$\mathcal{E}_{\text{ам}}$ — амортизационные расходы;

$\mathcal{E}_{\text{м}}$ — годовые расходы на ГСМ;

$\mathcal{E}_{\text{пр}}$ — расходы на текущее техобслуживание.

Определение расходов на содержание рабочей силы приведено в таблице Д.1:

Таблица Д.1- Расчет годового фонда заработной платы рабочих по установке

Наименование профессии	Операторы
Число рабочих в смену	1
Число смен в сутки	3
Явочное число рабочих в сутки	3
Коэффициент перехода от явочного числа рабочих к списочному	1,62
Списочное число рабочих	4
Число рабочих смен на одного рабочего в течении года	324
Число смен, подлежащих отработке всеми рабочими	81
Разряд	3

Продолжение таблицы Д.1

Наименование профессии		Операторы	
Тарифная ставка в смену, руб.		1500	
Годовой фонд заработной платы (З. П.), тыс. руб.		122	
Заработная	Премия	Процент	15
		Сумма, тыс. руб.	18,3
Основная	Доплата, тыс. руб.	За работу в ночное время 60% от тарифа	24,4
		За работу в вечернее время 40 % от тарифа.	16,26
		Праздничные	144
Итого фонд заработной платы, тыс. руб.		325	
Надбавка за районный коэффициент, тыс. руб.		65	
Полярные надбавки, тыс. руб.		-	
Итого основной фонд заработной платы, тыс. руб.		390	
Доп. З. П.	Очередной отпуск	Продолжительность, чел-дни	384
		Сумма, тыс. руб.	1878
		Исполнение гос. обязанностей, (сумма), тыс. руб.	12
		Итого дополнительный фонд заработной платы, тыс. руб.	1890
Всего основной и дополнительный фонд заработной платы, тыс. руб.		2280	

Расходы по фонду оплаты труда работников осуществляются по формуле (Д.2):

$$\mathcal{E}_{\text{фот}} = \mathcal{E}_{\text{фот}} + \mathcal{E}_{\text{св}}, \quad (\text{Д.2})$$

где: $\mathcal{E}_{\text{фот}}$ – расходы по фонду оплаты труда работников; $\mathcal{E}_{\text{св}}$ – расходы по фонду оплаты страховых взносов;

Страховые взносы составляют 41,1% от $\mathcal{E}_{\text{фот}}$, 30 % и 9 % дополнительных тарифов в пенсионный фонд; 2,1 % это тариф страхования от несчастных случаев и заболеваний трудящихся.

$$\mathcal{E}_{\text{фот}} = 2280 + 937,08 = 3217,08 \text{ тыс. руб.}$$

Суммарные годовые расходы на электроэнергию складываются из расходов на силовую электроэнергию и электроэнергию на освещение, по формуле (Д.3):

$$\mathcal{E}_{\text{см}} = \mathcal{E}_{\text{с}} + \mathcal{E}_{\text{о}} \quad (\text{Д.3})$$

Расходы на силовую электроэнергию формула (Д.4), руб.

$$\mathcal{E}_{\text{с}} = \Sigma N * T_{\text{ф}} * \eta_0 * \eta_1 * C_{\text{э}}, \quad (\text{Д.4})$$

где: ΣN – суммарная мощность электродвигателей старого механизма, кВт,

$T_{\text{ф}}$ – число фактических часов работы электродвигателей за год (формула Д.5).

$$T_{\text{ф}} = \frac{Q_{\text{г}}}{P_{\text{max}}}, \quad (\text{Д.5})$$

где: η_0 – коэфф. использования двигателей по мощности и времени (0,7); η_1 – коэфф. учета потери в электrorаспределительной сети; $C_{\text{э}}$ – стоимость 1 кВт-ч электроэнергии, руб.; $P_{\text{тех}}$ – техническая производительность механизма, т/ч.

Стоимость электроэнергии на освещение площадки рассчитывается по формуле (Д.6):

$$\mathcal{E}_o = E_{oc} * \eta_1 * C_3, \quad (Д.6)$$

где: E_{oc} – общий расход энергии на освещение, кВтч; η_1 – коэффициент, учитывающий потери в осветительной сети.

Общий расход энергии на освещение рассчитывается по формуле (Д.7):

$$E_{oc} = \frac{Y * F_{осв} * T_{осв}}{1000}, \quad (Д.7)$$

где: Y – удельная мощность освещения, 5 Вт/м²; $F_{осв}$ – освещаемая площадь, 6480 м²; $T_{осв}$ – число часов освещения места погрузки, 2600 ч;

Тогда число фактических часов работы электродвигателей за год рассчитывается по уравнению (Д.8):

$$T_{\phi} = \frac{159870}{251} = 636,93 \text{ час/год.} \quad (Д.8)$$

Расход суммарный на электроэнергию рассчитывается в соответствии с уравнением (Д.9):

$$\mathcal{E}_c = 1900 * 636,93 * 0,7 * 1,03 * 0,75 = 654397,8 \text{ руб.} \quad (Д.9)$$

Общий расход энергии на освещение, рассчитывается по уравнению (Д.10):

$$E_{oc} = \frac{5 * 6480 * 2600}{1000} = 84240 \text{ кВт * ч.} \quad (Д.10)$$

Стоимость электроэнергии на освещение и расходы на электроэнергию рассчитываются уравнениями (Д.11) и (Д.12):

$$\mathcal{E}_o = 84240 * 1,03 * 0,75 = 65075,4 \text{ руб.} \quad (Д.11)$$

$$\mathcal{E}_{эл} = 65075,4 + 654397,8 = 1305,15 \text{ тыс. руб.} \quad (Д.12)$$

Суммарная величина затрат на электроэнергию – 1305,15 тыс.руб. в год

Величина расходов на материалы для обслуживания нового механизма определяется по формуле (Д.13):

$$M = 0,15 * \mathcal{E}_c \quad (Д.13)$$

Амортизационные отчисления по формуле (Д.14):

$$\mathcal{E}_{ам} = K_{мех} * A_p \quad (Д.14)$$

где: $K_{мех}$ – стоимость механизма; A_p – норма отчислений на полное восстановление.

Отчисления в техническое обслуживание и ремонт рассчитывается по формуле (Д.15):

$$\mathcal{E}_{рф} = 0,07 * KB \quad (Д.15)$$

В соответствии с формулами (Д.13, Д.14, Д.15), величина расходов на материалы для обслуживания нового механизма определяется годовые расходы на ГСМ, расходы на текущее техобслуживание равны:

$$M = 0,15 * 1305151,8 = 195772,8 \text{ руб.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{ам}} = 0,13 * 25600 = 3328 \text{ тыс. руб.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{пр}} = 0,07 * 25600 = 1792 \text{ руб.}$$

В результате годовые эксплуатационные расходы на содержание старого механизма составляют 8627,55 тыс.руб. в год.

Определение величины единовременных и текущих затрат для обработки угля ПС

Внедрение новых средств механизации потребует капитальных вложений на приобретение механизма и сопутствующих материалов, которые будут исчисляться по формуле (Д.16):

$$K = K_{\text{мес}} + K_{\text{доп}}, \quad (\text{Д.16})$$

где: $K_{\text{мех}}$ — рыночная стоимость механизмов с учетом транспортировки и монтажа, определяется исходя из фактической стоимости оборудования и затрат на транспортировку и монтаж.

Стоимость установки согласно Интернет данных составляет 20990 тыс.руб. С учетом дополнительных затрат на подготовку специализированной площадки, транспортные расходы, установку и подключения (14% от стоимости) общие капитальные вложения составят 23928,3 тыс.руб.

При существующем варианте механизации на ЦОВ для проведения выгрузочных работ в зимнее время занято 4 оператора. Внедрение механизма потребует ввода в штатное расписание новой должности оператора, который будет обслуживать, и управлять процессом выгрузки угля на ЦОВ. В связи с этим предлагается произвести обучение, повышение квалификации грузчика и мастера погрузки, для получения навыков работы на новом механизме. Обучение одного человека составляет 25 тыс.руб. за курс переподготовки.

Суммарные капитальные вложения с учетом всех затрат составят 24428,3 тыс.руб.

Произведем расчеты фонда оплаты труда для персонала, обслуживающего новую установку, согласно вышеприведенным формулам. Среднемесячная заработная плата составит 124850 руб. ФОТ годовой для двух человек-операторов — 174,79 тыс.руб. Отчисления на социальные нужды — 45,45 тыс.руб. Суммарные затраты по оплате труда — 220,24 тыс.руб.

Экономия затрат по оплате труда персонала, занятого на дополнительных грузовых операциях в зимний период времени составит 65,778 тыс. руб. в год. Суммарные годовые расходы на электроэнергию будут равны — 130,515 тыс.руб. в год.

Суммарные годовые расходы на электроэнергию будут равны – 1305,15 тыс. руб. в год.

$$\mathcal{E}_{\text{ам}} = 0,13 * 24428,3 = 3175,7 \text{ тыс. руб.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{пр}} = 0,07 * 24428,3 = 1710 \text{ тыс. руб.}$$

Величина расходов на материалы для обслуживания нового механизма:

$$M = 0,15 * 654,4 = 98,2 \text{ тыс. руб.}$$

В результате годовые эксплуатационные расходы на содержание нового механизма составят:

$$\Sigma \mathcal{E} = 937,08 + 1305,05 + 3175,7 + 1710 + 98,2 = 7226,03 \text{ тыс. руб.}$$

Также экономия будет складываться за счет сокращения персонала и сокращения суммы штрафов предприятия за возврат вагонов на станцию в неочищенном состоянии. Согласно данным по 2019 году эти непроизводительные издержки составляют 13 482 тыс. рублей. Таким образом суммарная экономия составит 14 138,5 тыс.руб.

Срок окупаемости определяется как отношение капитальных затрат к экономии эксплуатационных расходов или полученному дополнительному доходу, рассчитывается по формуле (Д.17):

$$T_{\text{ок}} = \frac{K}{\mathcal{E}}, \quad (\text{Д.17})$$

где: \mathcal{E} – экономический эффект, вызванный сокращением эксплуатационных расходов и величины непроизводительных издержек.

$$T_{\text{ок}} = 24428,3 / (14138,5 - 7226,03) = 3,53 \approx 4 \text{ года}$$

Расчетное значение срока окупаемости вложенных средств – 4 года, говорит о целесообразности внедрения мероприятия. Сокращение величины эксплуатационных расходов позволит предприятию в дальнейшем наращивать объемы работ. Также позволит повысить удельную теплоту сгорания энергетических углей на 1,5%-2%.

Эколого-экономическое обоснование применения пылесвязывающих средств

Сокращение общей трудоемкости процесса обеспыливания выражается в экономической эффективности применения Универсина и рассчитывается по методике [32]. Расчет основан на сопоставлении приведенных затрат при использовании старого (Вода) и нового (Универсин) средств для борьбы с пылеобразованием и производится по формуле (Д.18):

$$\mathcal{E}_{\text{п}} = \{3_1 Y_1 Y_2 + [(N_1 - N_2) - E_{\text{н}} (K_2 - K_1)] Y_2^{-1} - 3_2\} * A_2, \quad (\text{Д.18})$$

где Z_1, Z_2 — приведённые затраты единицы соответственно старого и нового средства, руб; V_1, V_2 — удельные расходы в расчете на единицу площади обеспыливания, соответственно старого и нового средств, в натуральных единицах; N_1, N_2 — затраты на единицу площади обеспыливания при использовании старого и нового средств без учета их стоимости, руб; K_1, K_2 — сопутствующие капитальные вложения потребителя при использовании им старого и нового предмета труда в расчете на единицу площади обеспыливания с применением нового средства, руб; E_n — нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений; A_2 — годовой объем применения нового средства в расчетном году, в натуральных единицах.

Экономический эффект при использовании Универсина на разрезах «Башкируголь», «Кемеровуголь» и «Экибастууголь» за счет снижения частоты полива, в сравнение с использованием воды, приравнивается в среднем 748 руб/т. При использовании Универсина на других разрезах Минуглепрома, Минчермета и Минцветмета были получены аналогичные значения.

Использование Универсина для обеспыливания автомобильных дорог на угольных и прочих разрезах не только снижает запыленность воздуха, но и позволяет получить экономический и социальный эффекты соответственно 1,8 миллионов руб. при годовом объеме выпуска 10 000 тонн и 2001 руб/чел.

Экономический эффект от внедрения Универсина был проведен на базе результатов зимних испытаний, проведенных на автодорогах разреза «Нерюнгринский ПО «Якутуголь». Результаты испытаний показали, что эффективный срок действия одной обработки автодороги Универсином, составил 10 суток. Во время испытаний температура окружающего воздуха была минус 46 °С, расход средства на 1 м² автодороги - 1,5 дм³. В качестве старого варианта средства борьбы с пылеобразованием зимой, использовали горячую воду (расход 2 дм³/м², кратность полива - 2 раза в сутки).

Экономический эффект от применения Универсина в зимних условиях составил 66 рублей/м². Стоимость одной тонны вещества «Универсин-С» составляет около 19160 руб., (с НДС; данные по состоянию на декабрь 2019 г.).

Экономическая эффективность различных ПС для борьбы с пылеобразованием

Сравнительную экономическую эффективность позволяет рассчитать анализ существующих вариантов инженерно-технических решений, обеспечивающих природоохранные мероприятия. Сравнительная экономическая эффективность позволяет оценить преимущества одного варианта по сравнению с другими.

Критерием сравнительной экономической эффективности является минимум приведенных затрат.

Приведенные затраты для каждого метода борьбы с пылью на карьерных автодорогах определяем по формуле (Д.19):

$$Z_{ni} = C_i + E_n K_i - \min; \quad (\text{Д.19})$$

где Z_{ni} — приведенные затраты по i —му способу пылеподавления, руб.; K_i — удельные капитальные вложения в единицы работы i —го способа, руб.; E_n — нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений ($E_n = 0,12$); C_i — себестоимость единицы работы i —го способа, руб.

Вводим в формулу (Д.19) время эффективного действия способов пылеподавления, получаем уравнение (Д.20):

$$Z_{ni} = \frac{\left\{ \frac{T_i}{t_{iэф}} \left[C_{ij} \left(\sum_{ij=1}^3 \frac{S}{P_{ij}} + \sum_{ij=1}^4 \frac{V_{ij}}{P_{ij}} \right) + \sum_{j=1}^3 g_j \times S \times C_m \right] \right\}}{S} + \frac{E_n \sum_{ij=1}^3 K_{ij}}{S}; \quad (\text{Д.20})$$

где T_i — количество суток за сезон, подлежащих обработке при i —том способе пылеподавления, сут., $t_{iэф}$ — время эффективного действия при i —том способе пылеподавления, сут., C_{ij} — стоимость машиносмены грейдера, поливочной машины, автомашин для завоза ПГС, распределителя щебня, катка, разрыхлителя, автосалосвала, руб./смену, P_{ij} — сменная производительность грейдера, поливочной машины, автомашин для завоза ПГС, распределителя щебня, катка, разрыхлителя, автосамосвала, m^3 ; C_m — стоимость 1 т Универсина, воды, материала на доставку и перевозку, руб/т; V_{ij} — объем щебня, гравия, необходимого для устройства покрытий на автодорогах при i —том способе пылеподавления, m^3 ; g_j — расход Универсина, воды на 1 m^2 площади при i —том способе пылеподавления, t/m^2 ; S — общая площадь, подлежащая обеспыливанию, m^2 ; K_{ij} — затраты на покупку, монтаж, оборудования, на приобретение оборотных средств, на смежные отрасли, не амортизационная часть первоначальной стоимости и основных средств, руб.

Выбор способов подавления пыли на карьерных автодорогах со щебеночным, гравийным и грунтовым покрытиями целесообразно осуществлять путем сравнения их экономической эффективности. Сравняются способы пылеподавления: орошение поверхности покрытия водой, обработка подготовленного полотна дороги 30 % раствором $CaCl_2$, обработка Универсином. Время действия и нормы расхода ПС представлены в таблице ниже (Таблица Д.2), а результаты расчетов приведены таблице (таблица Д.3).

Таблица Д.2 - Нормы расхода средств при различных способах пылеподавления

Способ пылеподавления	Время эффективного действия	Нормы расхода
1. Гидроорошение	40-50 минут	1,5-2,0 л/м ²
2. Обработка подготовленного полотна дороги 30% раствором CaCl ₂	5-7 суток	1,5-2,0 л/м ²
3. Обработка Универсином	30 суток	5,0-8,0 л/м ²

Таблица Д.3 - Годовые затраты на подавление пыли на карьерных автодорогах

Показатели	Способ обеспыливания		
	Вариант 1 Гидроорошение	Вариант 2 Обработка 30% р. CaCl ₂	Вариант 3 Обработка Универсином
Среднегодовое число поливок в сутки.	6	0,2	0,03
Удельный расход ПС на 1 поливку, кг/м ² .	1	0,6	0,75
Среднегодовой расход на 1 км дороги в сутки, т.	60	1,2	0,3
Среднегодовой расход на 1 км дороги в год за сез., тыс.т.	5,4	0,108	0,027
Стоимость составов для обработка 1 км дороги, руб/год.	280	2100	1510
Эксплуатационные затраты на 1 км дороги, руб/год.	3980	1080	650
Общие годовые затраты на обеспыливание, руб/км.	4260	3180	2160

При использовании Универсина экономия получается сокращением частоты обработки карьерных автомобильных дорог, пылящих поверхностей и пр. Экономический эффект при сравнении обеспыливания водой и Универсином составил 2,1 тыс. руб., а в сравнении с 30% раствором хлористого кальция - 1,02 тыс. руб. на 1 км дороги за сезон.

Эколого-экономическая оценка результатов исследований

Экономический эффект равен величине годового предотвращенного ущерба или сокращению негативного воздействия объекта на природную среду [89] рассчитывается по формуле (Д.21):

$$\mathcal{E} = \Pi, \quad (\text{Д.21})$$

где \mathcal{E} - экономический эффект от природоохранного мероприятия, тыс.руб./год; Π - годовой экономический ущерб, предотвращаемый в результате проведения природоохранного мероприятия, тыс.руб./год.

Величина экономического ущерба, предотвращаемого в результате прекращения (снижения) выброса вредных веществ в окружающую среду определяется по формуле (Д.22):

$$\Pi = Y * \sigma * f * \Delta M, \quad (\text{Д.22})$$

где Y — константа, численное значение которой для атмосферы равно 2,4 руб./ усл.т; b — безразмерный показатель относительной опасности загрязнения; для атмосферы принимается по данным, f — коэффициент, учитывающий характер рассеивания загрязняющих выбросов; для атмосферы принимается по данным; ΔM — снижение приведенной массы выбросов в окружающую среду, усл. т/год. Величина снижения приведенной массы выброса M загрязняющего вещества в окружающую среду определяется по формуле (Д.23):

$$\Delta M = M_1 - M_2, \quad (\text{Д.23})$$

где M_1 и M_2 — приведенные массы выброса загрязняющего вещества источником загрязнения до и после природоохранного мероприятия, усл. т/год.

Автомобильную дорогу можно рассматривать как линейный источник загрязнения атмосферы выбросами пыли. В зависимости от транспортно-эксплуатационного состояния карьерных дорог, интенсивности движения и ввода используемого транспорта можно определить усредненную мощность выброса пыли в атмосферу и влияние этих выбросов на природную среду [42].

Исходя из данных: расчетов массы выбросов пыли в атмосферу от карьеров Орловского ГОКа, пылевыведение при транспортировании по автодорогам Орловского и Спокойненского карьеров M_1 составило 484,5 т/год. В зависимости от дорожных условий транспортирования горной массы оцениваем ущерб от загрязнения атмосферы выбросами пыли.

Экономический эффект от применения многокомпонентных растворов для пылеподавления на карьерных дорогах составит, в соответствии с формулой (Д.22):

$$\Pi = Y * b * f * \Delta M = 2,4 * 8 * 10 * 484,5 = 93,020 \text{ тыс.руб./год}$$

В среднем по России затраты на поддержание хвостохранилищ составляют 30-60 коп. на m^2 и достигают 10% от общих капитальных затрат на строительство горнорудных предприятий [70].

Исходя из данных расчетов массы выбросов пыли в атмосферу от хвостохранилищ Орловского ГОКа [47], M_1 принимаем равным 431,4 т/год. При этом открытая площадь пыления была значительно меньше, так как предприятие функционировало и на хвостохранилищах пылили только открытые пляжи.

Экономический эффект от применения Универсина для закрепления пылящих пляжей хвостохранилищ составит:

$$\Xi = \Pi = 2,4 * 8 * 10 * 431 = 82,830 \text{ тыс. руб/год};$$

В результате прекращения деятельности горнообогатительного предприятия увеличились размеры пылящих площадей хвостохранилищ. Поэтому величина

экономического ущерба, предотвращаемого в результате прекращения пыления хвостохранилищ Орловского ГОКа увеличится и составит (в новых ценах):

$$\mathcal{E} = \Pi = 2,4 * 8 * 10 * 6596 * 10,7 = 13551,04 \text{ тыс. руб./год};$$

Расчет экономического эффекта от внедрения пылеподавительных средств

Расчет ожидаемого экономического эффекта от применения нового пылесвязывающего средства для обеспыливания внутрикарьерных дорог достигается за счет уменьшения частоты полива автодорог водой и в результате этого снижения приведенных авто затрат на обеспыливание дорог.

За базовый вариант в расчете принят способ обеспыливания автодорог с помощью горячей воды, применяемый на многих угольных разрезах зимой, в том числе на Нерюнгринском ПО «Якутуголь». Экономическую эффективность замены горячей воды универсином у потребителя, согласно типовой «методике», можно определить по формуле (Д.24):

$$\mathcal{E} = (Z_c - Z_n) A_n, \quad (\text{Д.24})$$

где Z_c и Z_n – приведенные затраты обеспыливания автодорог до и после начала использования нового продукта (руб.); A_n - объем обеспыливания, м².

Приведенные затраты есть сумма себестоимости и нормативной прибыли, поэтому формулу (Д.24) можно записать в другом виде (Д.25):

$$\mathcal{E} = [(C_c - C_n) - E_n(K_n - K_c)] A_n, \quad (\text{Д.25})$$

где C_c и C_n – себестоимость обеспыливания автодорог до и после начала использования нового продукта (руб.); K_c и K_n – удельные капитальные вложения в производственные фонды до и после начала использования нового продукта, (руб.); E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений (0,15).

Прием и хранения пылесвязывающих веществ осуществляется в существующих емкостях склада ГСМ горнодобывающего предприятия. Для полива автодорог ПС применяются поливочные машины УМП-1, которые используются и при поливе горячей водой, поэтому капитальные затраты до и после начала применения ПС равны $K_c = K_n$.

Формула (Д.24) переписется тогда так (Д.25):

$$\mathcal{E} = (C_c - C_n) A_n, \quad (\text{Д.25})$$

Для сравнения базового и нового средства обеспыливания затраты приводятся к общему сроку обеспыливания ПС при разовом поливе 10 суток. Стоимость машиномены поливочной машины УМП-1 приняты по данным бухгалтерии «СУЭК Кузбасс» в размере 2470 руб. по среднему значению за июнь 2019 г. (при 12-часовой продолжительности смены). Стоимость пылесвязывающего средства составляет: вода – 233 руб/м³ (по данным

«СУЭК Кузбасс»), ПС (рыночный аналог Универсина) – 35 тыс. руб/ т (по данным среднерыночной стоимости стоимость ПС на базе ВАО 30 тыс. руб/т.

Производительность машины УМП-1 в режиме полива автодорог разреза АО «СУЭК Кузбасс», составляет (Д.26):

$$П = Q_6 П_p \sigma, \text{ т/см} \quad (\text{Д.26})$$

где Q_6 – емкость бака машины, м^2 ; $П_p$ – число рейсов машины в смену; σ – плотность пылесвязывающего средства, т/м^3 .

Число рейсов УМП – 1 при поливе дороги определяется по формуле (Д.27):

$$П_p = \frac{T_{см} - t_{лн}}{t_p + t_g^r + t_g^n + t^3} \quad (\text{Д.27})$$

где $T_{см}$ – производительность смены, мин; $t_{лн}$ – время на личные надобности, мин. $t_p = Q_6 / G_n = 30 / 2,4 = 12,5$ мин. – время разлива ПС; где G_n – производительность насосов УММ-1 $\text{м}^3/\text{мин}$; t_g^r, t_g^n – время движения УМП-1 с ПС и порожняком, мин.

Время движения рассчитывается по формулам (Д.28) и (Д.29):

$$t_g^r = \frac{60 * St}{V_T^r} = \frac{60 * 4}{20} = 12 \text{ мин.} \quad (\text{Д.28})$$

$$t_g^n = \frac{60 * St}{V_T^n} = \frac{60 * 4}{30} = 8 \text{ мин.} \quad (\text{Д.29})$$

где St – средняя длина транспортировки ПС от заправочного пункта до обрабатываемой автодороги, км; V_T^r, V_T^n – скорость движения УМП-1, с грузом и порожняком, км/час; t^3 – время заливки бака машины ПС существующими средствами механизации, мин.

Число рейсов при заправке УМП-1 по формулам Д.30 и Д.31:

$$\text{водой } П_p^в = \frac{720 - 60}{12,5 + 12 + 8 + 120} = 4. \quad (\text{Д.30})$$

$$\text{нефтяным ПС } П_p^н = \frac{720 - 60}{12,5 + 12 + 8 + 480} = 1. \quad (\text{Д.31})$$

Подставляя уравнение (Д.6) в (Д.5), получим значение производительности УМП-1 в режиме полива водой $П_в = 120$ т/см, нефтяным универсальным средством $П_н = 28,2$ т/см. Общее количество машино-смен, затраченных на разлив нефтяного ПС рассчитывается по формулам (Д.32) и (Д.33):

$$\text{для нефтяных ПС: } П_n^у = \frac{Q_y}{П_y} = \frac{139}{28,2} = 5 \text{ маш. смен,} \quad (\text{Д.32})$$

$$\text{для водных ПС: } П_в^в = \frac{Q_в}{П_в} = \frac{4012}{120} = 34 \text{ маш. смен.} \quad (\text{Д.33})$$

где, $Q_y, Q_в$ – расход соответственно нефтяного ПС и воды на полив карьерных дорог, т. Расход ПС на полив дорог на 10 суток рассчитываются по формулам (Д.34) и (Д.35):

$$Q_v = T_v * q_v * K_v * S * \sigma_v = 10 * 2 * 2 * 103 * 10^3 * 1 = 4012 \text{ т.} \quad (\text{Д.34})$$

$$Q_y = T_y * q_y * K_y * S * \sigma_y = 1 * 1,5 * 1 * 103 * 10^3 * 0,9 = 139 \text{ т.} \quad (\text{Д.35})$$

где $T_v=10$, срок полива водой, сутки; $q_v=2$ – удельный расход воды на полив, л/м²; $K_v=2$ -кратность полива водой за сутки, раз; $\sigma_v=1$ – плотность воды т/м³; $S=103 * 10^3$ - площадь обработки дороги в разрезе, м². (общая протяженность опытных участков автодорог 3,8 км, средняя ширина автодорог в разрезе 26 м). Расчет себестоимости обеспыливания приведен в таблице Д.4.

Таблица Д.4- Себестоимость обеспыливания автодорог по вариантам

Статья затрат	Ед.измерения.	Базовый (вода)	Новый (нефтяное средство)
Пылесвязывающее средство:			
расход	т	4012	139
Цена за единицу	Руб./т	2333	35 000
Стоимость с транспортными расходами	Руб.	9 359 996	4 864 000
Эксплуатация УМП-1:			
Число машино-смен	Маш.см.	34	5
Стоимость единицы	Руб./маш.см.	2470	2470
Стоимость эксплуатации	Руб.	83 980	12 350
Итого прямых затрат	Руб.	10 378 772	4 876 350
Неучтенные расходы (10% от затрат)	Руб.	1 037 872,2	487 635
Всего затрат	Руб.	11 416 644,2	5 363 985
Объем обеспыливания	Тыс. м ² .	1030	1030
Себестоимость обеспыливания	Руб/м ²	11,84	5,2

Подставляя найденные значения в формулу (Д.25), получим:

$$\mathcal{E} = (11,84 - 5,2) * 1030 * 10^3 = 6\,839\,200 \text{ руб.}$$

Экономический эффект от применения 1 т нефтяного профилактического средства у потребителя составляет исходя из уравнения (Д.37):

$$\mathcal{E}_I = \frac{\mathcal{E}}{Q_y} = \frac{6\,839\,200}{139} = 49\,202,87 \text{ руб/т} \quad (\text{Д.37})$$

Необходимо отметить, что организация производства нефтяных профилактических средств на Омском НПЗ снизит транспортные затраты и увеличение экономического эффекта от его применения на горнодобывающих предприятиях Сибири, Крайнего Севера.

Суммарный народно-хозяйственный эффект, складывающийся из экономических эффективностей, полученных при производстве и потреблении 1 т пылесвязывающего средства нефтяного происхождения, составит:

$$\mathcal{E}_{\text{н.х}} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_i = 49\,202,87 + 6\,839\,200 = 6\,888\,402,87 \text{ руб./т.}$$

Основанными потребителями нефтяного пылесвязывающего средства будут горнодобывающие предприятия страны, поэтому общий народно-хозяйственный эффект от применения нефтяного пылесвязывающего средства будет зависеть от его объема потребления в стране. Так только, только разрезу «Суэж Кузбасс» потребуется 5000 тонн нефтяного ПС.

Экономический эффект завода-производителя от внедрения ПС
Производственная мощность установки

Производственная мощность установки и объем выпуска продукции исчислены в расчете на один год. Расчет производственной мощности производится по следующей формуле (Д.38):

$$M = P - T, \quad (\text{Д.38})$$

где P - технически возможная суммарная производительность установки, т; T - технически возможное время работы установки, дни.

На основе режима работы установки и графика планово-предупредительного ремонта рассчитываем технически возможное время работы установки каталитического крекинга Г 43-107, результаты расчетов представлены в таблице Д.5.

Таблица Д.5 - Расчёт количества рабочих дней установки

Квартал	Календарный фонд времени, дни	Простои в ремонтах, дней	Фонд рабочего времени, дней
I	90	—	90
II	91	20	71
III	92	—	92
IV	92	5	87
За год	365	25	340

Годовая производительность установки по сырью: $M = 6470,6 \cdot 340 = 2200000 \text{ т/год}$

Материальный баланс приведен в таблице Д.6

Таблица Д.6 - Материальный баланс установки

Наименование сырья и продукции	Выход, масс	т/год	т/сутки	кг/час
Взято: Вакумный газойль	100,0	2200000	6470,6	269607,8
Итого:	100,0	2200000	6470,6	269607,8
Получено: Газ жирный	20,48	450560	1325,2	55215,7
Бензин	47,07	1035540	3045,7	126904,4
Лёгкий газойль	19,76	434720	1278,6	53274,5
Тяжелый газойль	7,97	175340	515,7	21487,7
Кокс	4,52	99440	292,5	12186,3
Потери	0,20	4400	12,9	539,2
Итого:	100,0	2200000	6470,6	269607,8

$$N_{\text{ноч}} = (340 \cdot 8 - 245) / (274 - 4) = 608 \text{ час.}; 608 \cdot 18,00 \cdot 0,5 = 5472 \text{ руб.}$$

Оплата праздничных дней рассчитывается по формуле (Д.39):

$$\frac{T_n C_n C_c}{C_y} = \frac{12 \cdot 3 \cdot 245}{4 \cdot 274} = 8 \text{ смен} \quad (\text{Д.39})$$

где T_n - количество праздничных дней; C_n - количество праздничных смен работы; C_c - количество смен.

Доплата за работу в праздничные дни производится по двойной тарифной ставке и составляет исходя из уравнения (Д.40):

$$D_{\text{празд}} = t_{\text{час}} \cdot C_n \cdot 8 = 8 \cdot 8 \cdot 180,00 = 11520 \text{ руб.} \quad (\text{Д.40})$$

Итого фонд основной заработной платы составляет:

$$35\,280 + 14\,112 + 5\,472 + 11\,520 = 66\,384 \text{ руб.}$$

Расчет дополнительной заработной платы:

Оплата дней очередного отпуска рассчитывается по формуле: $30_{\text{отп}} = 30_{\text{сн}} / T_{\text{эф}}$

$$30_{\text{отп}} = 66\,384 / 245 = 270,6 \text{ руб.}; 270,6 \cdot 24 = 6\,502,9 \text{ руб.};$$

Оплата дней по выполнению государственных и общественных обязанностей:

$$270,6 \cdot 2 = 541,2 \text{ руб.};$$

Итого фонд дополнительной заработной платы составит:

$$\Phi_{\text{ДЗП}} = 6502,9 + 541,2 = 7\,044,1 \text{ руб.}$$

Итого сумма основной и дополнительной заработной платы с учетом поясного коэффициента составляет: $(66\,384 + 7\,044,1) \cdot 1,15 = 84\,442,35$ руб. Фонд заработной платы для рабочего V и IV разрядов рассчитывается аналогично, результаты расчетов сведены в таблицу Д.7.

Таблица Д.7 – Таблица приведенные показатели заработной платы.

Профессия	Списочная численность, чел	Эффективный фонд рабочего времени, дней	Дневная тарифная ставка, руб	Основная заработная плата, руб.				Дополнительная заработная плата, руб.				Поясной коэффициент	Всего годовой фонд заработной платы с учётом поясного коэффициента
				Заработная плата по тарифу				Оплата дней отпуска	Оплата дней выполнения гос. обязанностей	Итого по фонду доплат, заробот., руб.	Всего		
				Размер, %	Сумма, руб.	В ночное время	В праздничные дни						
Машинист IV разряда	и>	-	-	40							8400,0	1,15	96600
Машинист V разряда	и>	-	-	40							7560,0	1,15	86940
Оператор IV разряда	и>	18,00	35280	40	1411,2	5472	1152	5486,4	457,2	5943,6	3097,98	1,15	356267,7
Оператор V разряда	и>	16,50	32340	40	1293,6	5016	1056	5030	419,2	5449,2	5111,74,8	1,15	587851,0
Оператор VI разряда	и>	14,50	28420	40	1136,8	4408		4420,3	368,4	4788,7	4042,14,3	1,15	516596,4
Механик установки	и>	16,50	32340	40	1293,6	5016	1056	4420,3	419,2	5449,2	2839,86,0	1,15	326583,9
Начальник установки	и>	14,50		40	1136,8	4408		5030	368,4	4788,7	2245,63,5	1,15	258248,0
Итого:	и>												2229087

Расчет фонда заработной платы ИТР

Должностной оклад начальника установки – 45 000 руб.

Оплата за год составляет $45\,000 \cdot 12 \cdot 1,15 = 621\,000$ руб.

Премия составляет 40% годовой оплаты: $62\,100 \cdot 0,4 = 248\,400$ руб.

Основная заработная плата: $621\,000 + 248\,400 = 869\,400$ руб.

Результаты расчетов представлены в таблице Д.7.

Расчет и калькулирование себестоимости нефтепродуктов

Стоимость основных фондов установки каталитического крекинга Г 43107 составляет 236 000 000 руб. Объем выпуска нового продукта составляет: легкий газойль каталитического крекинга: 434 720 т; бензин – 1 035 540 т. Расчет затрат на вспомогательные материалы, топливо и энергию сведены в таблицу П.Д.4. Амортизация

основных фондов установки составляет: $236\,000\,000 \cdot 0,122 = 28\,792\,000$ руб. Затраты по текущему ремонту основных фондов установки принимаем в размере 3/1 к стоимости этих фондов, которая составляет исходя из уравнения (Д.41):

$$28\,792\,000 \cdot 0,031 = 892\,552 \text{ руб.} \quad (\text{Д.41})$$

Внутризаводская перекачка рассчитывается в размере 90 руб. за тонну:

$$2\,200\,000 \cdot 90 = 198\,000\,000 \text{ руб.}$$

Цена одной тонны сырья 4 054,55 руб. Годовые затраты на сырье: $2\,200\,000 \cdot 4\,054,55 = 8\,920\,010\,000$ руб. Отчисления на социальные нужды составляют 39,5% от суммы основной и дополнительной заработной платы: $869\,400 \cdot 0,395 = 343\,413,36$ руб.

Величина цеховых расходов 10,5% от прямых расходов по переработке за вычетом стоимости сырья и реагентов: $28\,792\,000 \cdot 0,105 = 3\,023\,160$ тыс. руб. Величина общезаводских расходов: $28\,792\,000 \cdot 0,64 = 18\,426\,880$ тыс. руб. Прямые затраты по переработке без стоимости сырья и реагентов составляют в сумме составляют 211224761,26 руб., себестоимости нефтепродуктов представлены в таблицах Д.8 и Д.9.

Таблица Д.8 – Себестоимости нефтепродуктов

Наименование статей расходов	Количество, тонн	Цена единицы, руб.	Сумма затрат, руб.
1. Сырье за вычетом потерь			
2. Вспомогательный материал:	2195600	2058,66	4520010000
3. катализатор СПЕКТРА	1071	77741,38	83261017,98
3. Топливо и энергия:			
1. топливо, тонн	95550	1412,74	134987307
2. пар, Ккал	62370	184,27	11492919,9
3. вода, м ³	13986000	0,35	4895100
4. электроэнергия, кВт/ч	102795000	0,45	46257750
5. химочищенная вода м ³	247800	27,36	6779808
6. сжатый воздух, м ³	37023000	0,10	3702300
Итого по статье 3:			2081151884,9
4.Основная и дополнительная заработная плата производственного персонала			2229087
5. Отчисления на социальные нужды			880489,36
6. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования:			
а) амортизация			16592000
б) текущий ремонт			4216000
7. Внутризаводская перекачка			19800000
8. Общепроизводственные расходы			22178600
9. Общехозяйственные расходы			135183850
10. Некалькулируемая продукция (вычитается)			942147472
11. Полная себестоимость товарной продукции			4191373100

Таблица Д. 9 - Расшифровка затрат на калькулируемую продукцию установки ТК 43-107

Наименование статей	Количество, тонн	Цена, руб./ед.	Сумма, руб.
1. Сырье и основные материалы:			
Гидроочищенный вакуумный газойль	2200000	4054,55	4520010000
Итого по статье 1	2200000		4520010000
Исключая потери Безвозвратные	4400		
Всего за вычетом потерь:			
Затраты по переработке	219 5600		522709186
ВСЕГО:	2195600		5042719186
Наименование статей	Кол-во, тонн	Всего, руб.	1 Тонны, руб
Основная калькулируемая продукция:			
1. Бензин	1035540	2888131415	
1. Легкий газойль	434720	1212440299	
ИТОГО	1470260	4100571714	789,01 2789,01
Не калькулируемая остаточная и побочная продукция:			
Газ	450560	636524134,4	1412,74
Тяжелый газойль	175340	165140472,0	941,83
Кокс	99440	140482865,6	1412,74
ИТОГО:	725340	942147,472	
ВСЕГО:	2195600	5042719186	

Уровень фондоотдачи считается по формуле (Д.42):

$$f = A / \Phi_{oc}, \quad (Д.42)$$

где Φ_{oc} - стоимость основных фондов.

$$U = 2200000 / 136000000 = 0,0162 \text{ т/руб.}$$

Уровень производительности труда рассчитывается по формуле (Д.43):

$$t = A / Ч, \quad (Д.43)$$

где A - годовой объем продукции; $Ч$ - численность производственно-промышленного персонала, чел.

$$t_j = 2200000 / 35 = 62857,14 \text{ т/ чел.}$$

Результаты расчетов экономической эффективности сведены в таблицу Д.10.

Таблица Д.10 - Основные технико-экономические показатели на установке

Показатель	Значение
Суточная производительность, т.	6470,6
Мощность установки, т.	2200000,0
Численность персонала, человек	35
Производительность труда, т/человек	62857,14
Стоимость основных фондов, руб.	136000000
Себестоимость 1 т целевого продукта, рублей	2850,77
Фондоотдача, т/руб.	0,0162
Прибыль расчетная, тыс руб.	1435194,3

Расчет экономической эффективности проектируемого предприятия

Прибыль от реализации рассчитывается по формуле (Д.44):

$$П = (Ц - С) \cdot K, \quad (Д.44)$$

где $Ц$ - отпускная цена, руб.; $С$ - себестоимость продукции, руб.; K - количество тонн.

$$П = (705,85 - 511,48) \cdot 121950 = 23703421,5 \text{ руб.}$$

Расчет экономического эффекта завода изготовителя от внедрения ПС производился по формуле (Д.45):

$$\mathcal{E}_3 = Ц_n - Ц_c, \quad (Д.45)$$

где \mathcal{E}_3 — экономический эффект завода производителя; $Ц_c$ — цена на старую отпускаемую продукцию, руб./т.; $Ц_n$ — цена на новую предлагаемую продукцию, руб./т.

Экономический эффект от производства средств для борьбы со смерзанием и примерзанием транспортируемых масс, Ниогрин рассчитывается по формуле (Д.46):

$$\mathcal{E}_3 = Ц_n - Ц_{кт} = 14\,000 - 7500 = 6500 \text{ руб./т.}, \quad (Д.46)$$

где $Ц_n$ — отпускная цена на Ниогрин, 14 000 руб./т.; $Ц_{кт}$ — отпускная цена на котельное топливо, 7500 руб./т.

Экономический эффект от производства средств для борьбы с пылеобразованием Универсин рассчитывается по формуле (Д.47):

$$\mathcal{E}_3 = Ц_y - Ц_{кт} = 19\,160 - 7500 = 11\,660 \text{ руб./т.}, \quad (Д.47)$$

где $Ц_y$ — отпускная цена на Универсин, 19 160 руб./т., $Ц_{кт}$ — отпускная цена на котельное топливо, 7500 руб./т.