

Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО УрГУПС)



На правах рукописи

Кошкарров Василий Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЫЛИВАНИЯ
КАРЬЕРНЫХ АВТОДОРОГ И ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ
ПРОФИЛАКТИЧЕСКИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология»
(в горно-перерабатывающей промышленности)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, с.н.с.
Неволин Д.Г.

Екатеринбург – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Анализ существующих способов закрепления пылящих поверхностей карьерных автодорог, угольных терриконов и техногенных массивов.....	11
1.1 Постановка вопроса и его актуальность.....	11
1.2 Существующие технологии борьбы с пылеобразованием на карьерных автодорогах, угольных терриконах и техногенных массивах.....	15
1.3 Анализ физических явлений в системе «адгезив-субстрат».....	22
1.4 Технологические основы производства и применения битумных эмульсий для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.....	27
1.5 Выводы по главе 1.....	34
Глава 2 Характеристика исходных объектов, методы исследования пылесвязующих в геоэкологии.....	35
2.1 Характеристика исходных объектов исследования.....	35
2.2 Выбор органических пылесвязующих, обоснование их применения в геоэкологии открытых горных работ.....	41
2.3 Исследование структурно-механических свойств и вязкости органических пылесвязующих с целью приготовления профилактических эмульсий в геоэкологии.....	45
2.4 Методика получения и методы промышленной оценки качества профилактических эмульсий в геоэкологии.....	55
2.5 Разработка методики и исследование электрокинетических свойств профилактических эмульсий при обеспыливании.....	61
2.6 Выводы по главе 2.....	68
Глава 3 Результаты исследования профилактических эмульсий при обеспыливании карьерных автодорог и техногенных массивов.....	69

3.1 Исследование физико-механических свойств обеспыленных поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов.....	71
3.2 Экологическая оценка влияния профилактической эмульсии из тяжелых нефтяных остатков на органическое загрязнение вод	84
3.3 Лабораторные исследования по оценке эффективности пыле связующих методом определения эмиссии пылеватых частиц при обеспыливании	92
3.4 Результаты исследования адгезионной активности пылесвязующих при обеспыливании.....	95
3.5 Результаты исследования тяжелых нефтяных остатков при получении профилактических связующих для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.....	98
3.6 Технические требования к профилактическим эмульсиям из тяжелых нефтяных остатков.....	102
3.7 Выводы по главе 3.....	105
Глава 4 Разработка технологии приготовления и нанесения профилактической эмульсии для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.....	106
4.1 Разработка технологии получения профилактического связующего из тяжелых нефтяных остатков нефтеперерабатывающих заводов.....	106
4.2 Производство профилактических эмульсий для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.....	109
4.3 Технология обеспыливания карьерных автодорог профилактическими эмульсиями.....	114
4.4 Опытно-промышленные испытания по обеспыливанию карьерных и подъездных автодорог Волковского месторождения ОАО «Святогор».....	123
4.5 Техничко-экономическое обоснование применения профилактической эмульсии в геоэкологии.....	128
4.6 Выводы по главе 4.....	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

При открытой разработке полезных ископаемых одной из задач геоэкологии является защита продуктивной природной среды, а так же экосистемы в районе месторождения. Природно-технической система горного предприятия представляет собой противодействие экологических ограничений и свойств применяемых горных технологий. Рациональным направлением снижения экологической нагрузки горных предприятий может стать использование тяжелых нефтяных остатков при обеспыливании. Безотходная концепция совместного и бесконфликтного развития техно- и биосферы основана на принципах эффективности для народного хозяйства и устранения причин экологической опасности.

Диссертация посвящена научно-прикладным, технологическим и организационно-техническим вопросам развития теории и практики обеспыливания карьерных автомобильных дорог, техногенных образований (пылящих отвалов горных пород, хвостохранилищ) с использованием эмульсионных органических связующих – профилактических эмульсий, получаемых из тяжелых нефтяных остатков (ТНО).

В качестве нефтяных остатков для получения связующих веществ и эмульсий из них использованы такие крупнотоннажные вязкие нефтепродукты, как асфальты пропановой деасфальтизации, прямогонные крекинг-остатки и другие остаточные нефтепродукты, применение которых комплексно решает проблему экологии производства народного хозяйства.

Актуальность работы. Эксплуатация отвалов и автодорог является одним из производственных процессов открытой разработки полезных ископаемых. Интенсификация процессов добычи и переработки минерального сырья связана с значительным загрязнением окружающей среды. Вынос мелких минеральных частиц с поверхности автодорог и

породных отвалов приводит к повышению запыленности воздуха и загрязнению прилегающей территории. Затраты, необходимые для компенсации наносимого при этом ущерба, могут быть настолько значительными, что существенно снижают эффективность открытых горных работ.

Наилучшим способом постоянного закрепления поверхности отвалов является биологическое зарастание ее растительностью, однако это не всегда возможно. Например, в условиях разработки Волковского карьера отвал скальных пород постоянно эксплуатируется и подсыпается, биологическая рекультивация отвала в настоящее время невозможна. В этих случаях существенное уменьшение пыления достигается за счёт физико-химической стабилизации поверхности смачивателями, если они не токсичны и, в то же время, достаточно экономичны.

Техногенные массивы отличаются большой площадью, а карьерные автодороги – протяженностью и интенсивностью движения горных машин, вследствие чего, технология обеспыливания должна характеризоваться низкой себестоимостью производства работ, долговременным эффектом.

Профилактическая эмульсия, полученная из тяжелых нефтяных остатков, соответствует этим требованиям, и ее применение может стать эффективной технологией обеспыливания.

Степень разработанности темы. По результатам проведенных ранее работ выявлены закономерности интенсификации пылеобразования открытых горных работ, различные подходы к снижению пылеобразования средствами пылеподавления. Изучены параметры образующегося пылевого шлейфа от движения карьерного автотранспорта и поверхностные свойства горных пород при воздействии на них средств для пылеподавления. Наиболее широкое практического применения нашли технологии: орошения водой, поверхностно-активными веществами (ПАВ), латексными и дисперсными материалами на основе воды (пены, эмульсии), однако эти

материалы отличаются ограниченным сроком эксплуатации в силу своих водорастворимых свойств.

Известно применение нерастворимых пылесвязующих, которые способны склеивать частицы горных пород и прочно удерживать их от воздействия колесного транспорта и атмосферных явлений, например битумы или «Универсин-А». Однако в силу своих вязко-температурных свойств, они требуют применение специализированной техники или дорогостоящих растворителей или добавок, что может быть неприемлемо для экономики и экологии открытых горных работ.

Таким образом, несмотря на большой объем и достигнутые успехи исследований, проблема обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов остаётся актуальной.

Цель работы Оценка эффективности закрепления пылящей поверхности карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями из тяжелых нефтяных остатков для обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Идея работы заключается в том, что закрепление пылящих поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями, полученными из ТНО, является эффективным средством повышения эффективности обеспыливания и способствует охране окружающей среды.

Объект исследования – пылящая поверхность карьерных автодорог и техногенных массивов.

Предметом исследования являются профилактическая эмульсия на основе тяжелых нефтяных остатков для технологии обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.

Задачи исследований:

1. Произвести анализ технологий и средств обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.

2. Обосновать методику оценки закрепления пылящих поверхностей профилактическими связующими и эмульсиями на их основе, дать экологическую оценку применяемой технологии.

3. Произвести научное обоснование органических нефтесвязующих и эмульсионно-минеральных смесей на их основе для закрепления пыли.

4. Разработать технологию приготовления и нанесения профилактических эмульсий для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов и произвести экономическую оценку предложенных решений.

Содержание диссертации соответствует областям исследований паспорта научной специальности 25.00.36 – Геоэкология (в горно-перерабатывающей промышленности): п. 3.5. «Теория и методы создания экологически безопасных технологий, машин, оборудования и материалов, подготовки и повышения качества продукции, утилизации и переработки промышленных отходов при разработке природных и техногенных месторождений и обогащении твердых полезных ископаемых».

Методы исследований:

- экспериментальные работы в лабораторных и полупромышленных условиях;
- системный анализ научных результатов и опыта приготовления эмульсионных связующих, закрепления пылящих поверхностей;
- опытно-промышленные испытания;
- технико-экономические расчеты.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Технология закрепления пылящих поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими связующими и эмульсиями на основе тяжелых нефтяных остатков позволяет обеспечить их обеспыливание за счет достаточного смачивания пылеватых частиц, склеивания их между собой и удержания под воздействием атмосферных явлений в течении длительного времени.

2. Определение физико-механических параметров (прочность и водостойкость), оценка экологической безопасности (метод ИК-спектроскопии водных вытяжек) образцов-вырубок пылящей поверхности или лабораторных образцов-брикетов, составленной из материала покрытия и связующего, позволяет обосновать рациональный расход профилактических эмульсий, обеспечить необходимые строительные, эксплуатационные свойства и экологическую безопасность при обеспыливании в конкретных горных условиях.

3. Экспериментально-аналитический метод определения поровой структуры тонкодисперсных пылей модельными соединениями позволяет подобрать рациональную технологию обеспыливания, с учетом группового углеводородного состава ТНО, класса и дисперсности получаемых профилактических эмульсий, и рассчитать коэффициент адгезии к материалам составляющим пылящую поверхность.

Научная новизна работы:

1. Обоснована методика определения физико-технических свойств поверхности карьерных автодорог и техногенных массивов, обеспыленных профилактической эмульсией, по методике определения прочности и водонасыщения образцов пылей (брикетов).

2. Установлены закономерности изменения физико-технических свойств грунтов, пылящей поверхности карьерных дорог и техногенных массивов на основе разработанных профилактических эмульсий из тяжелых нефтяных остатков.

3. Обоснованы пути снижения экологической опасности пылящих поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями из тяжелых нефтяных остатков.

Практическое значение работы состоит в разработке технологии и технологических параметров закрепления пылящих поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями из тяжелых нефтяных остатков для борьбы с загрязнением окружающей среды.

Достоверность научных положений, выводов и результатов подтверждается сходимостью расчетных лабораторных показателей с результатами наблюдения на опытных участках в промышленных условиях.

Обобщением теоретические и экспериментальные исследования, выполненные автором в качестве ответственного исполнителя в период 2011–2019 гг. в Уральском государственном университете путей сообщения (2011–2013 гг.); Уфимском нефтяном техническом университете (2013–2016 гг.); Уральском государственном горном университете (2016–2019 гг.).

Личный вклад автора состоит в проведении теоретических исследований, математического моделирования и экспериментальных исследований, разработке методики оценки закрепления пылящих поверхностей профилактическими связующими и эмульсиями на их основе, обработке, обобщении и технико-экономической оценке полученных результатов.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации были представлены на международных и региональных научно-практических конференциях и форумах, в том числе:

– международная конференция «Инновации в дорожном строительстве: эффективность и качество. Уральский Федеральный округ», г. Екатеринбург 2011–2012, 2014–2018 гг.

– III специализированная выставка-конференция Экология. Управление отходами. ВЦ КОСК «Россия», г. Екатеринбург, 2012 г.

– IV межрегиональной конференции «Актуальные проблемы регионального дорожного строительства» г. Уфа, 2013 г.

– 72-я международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования, посвященная 80-летию МГГУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, 2014 г.

Реализация работы. В результате полупромышленного эксперимента по обеспыливанию карьерных подъездных автодорог Волковского рудника

ОАО «Святогор» получена справка о внедрении по повышению эффективности обеспыливания.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе в 2 рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Изданы 2 монографии, получен 1 патент.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, изложенных на 147 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 33 таблицы и список использованных источников из 124 наименований.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЫЛЯЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КАРЬЕРНЫХ АВТОДОРОГ, УГОЛЬНЫХ ТЕРРИКОНОВ И ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ

1.1 Постановка вопроса и его актуальность

Интенсификация процессов добычи и переработки минерального сырья, характерная для современного развития горного производства, связана с весьма значительным загрязнением окружающей среды, в частности, атмосферного воздуха пылью [1–3, 5–6, 10–11, 17, 31, 43, 52, 54, 58–59, 61, 67, 70–71, 76, 81, 99–100, 114–115, 120, 123]. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы выбросами пыли вносят неорганизованные открытые источники пылевыведения, основными из которых являются карьерные дороги и пылящие поверхности техногенных массивов (на долю последних приходится 80 % пылевыведения). В настоящее время только в России извлечено из недр и находится в отвалах и хвостохранилищах около 500 млрд. м³ горных пород и отходов переработки полезных ископаемых.

Техногенные массивы характеризуются большими площадями и нарушенной поверхностью, на которой под воздействием атмосферных условий происходят процессы пылеобразования (в сутки с 1 га от 2 до 5 т пыли), способствующие распространению пыли на большие расстояния. По данным исследований УНИ, БашНИИ НП установлено [27], что при привнесённом количестве пыли более 58 кг в месяц на 1 га, наблюдается эффект угнетения жизнедеятельности большинства растений и животных этого района.

Пыление золошлакоотвалов возникает вследствие несовершенства проектных решений, нарушения правил эксплуатации, несвоевременного принятия мер к рекультивации (консервации) отработанных площадей и отсутствие должных технологий [52, 59, 84, 108, 116].

Выход из сложившегося положения необходимо находить путем разработки на горнодобывающем и перерабатывающем предприятии новых способов пылеподавления, так как по количеству выбрасываемых веществ в окружающую среду пыль является основным загрязнителем, наряду с оксидом углерода. Пылевой аэрозоль от автомобиля внутри пылевого шлейфа представлен на рисунке 1.1.

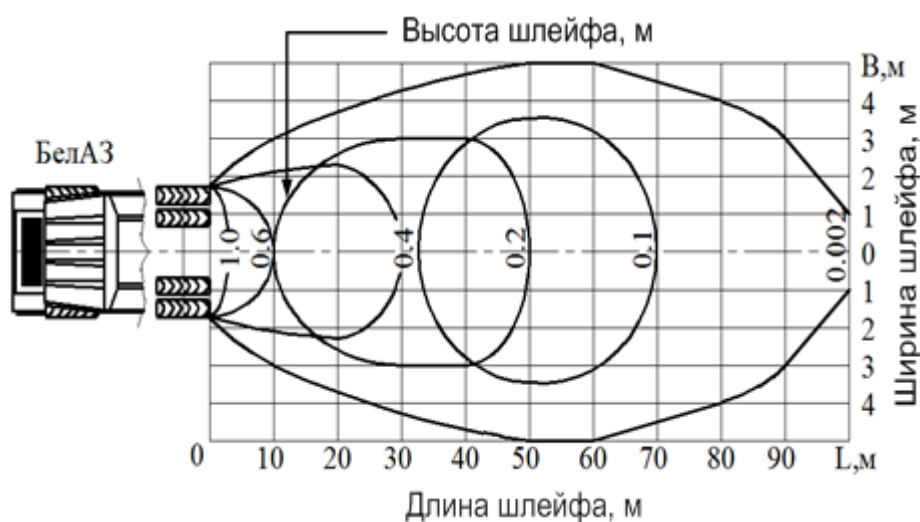


Рисунок 1.1 – Пылевой аэрозоль от автомобиля внутри пылевого шлейфа по проф. П. Л. Олькову [27]

Дисперсность витающей минеральной пыли чрезвычайно высока: 90–98 % пылинок имеют размер менее 10 мкм, являются потенциально пневмокониозоопасными из-за большого содержания свободного кремнезема (кварцитов), количество которого достигает 40 % и более. Уровень запыленности воздуха по длине шлейфа уменьшается от 0,8 (на

расстоянии до 10 м за движущимся автомобилем) до 0,02 кг/м³ в конце шлейфа. Длина пылевого шлейфа достигает 100 м [1–3, 27].

В рамках настоящего исследования рассматривалась карьерная автодорога Волковского рудника ОАО «Святогор», г. Нижний Тагил, которая представлена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Пылевой шлейф карьерной автодороги Волковского рудника ОАО «Святогор», г. Нижний Тагил

Санитарно-гигиеническая оценка атмосферы над грунтовыми и карьерными автодорогами свидетельствует о необходимости разработки и внедрения современных обеспыливающих технологий и применения эффективных профилактических средств на покрытиях таких дорог.

Существующие способы предотвращения пыления основаны либо на закреплении пылящих поверхностей с помощью экологически вредных химических веществ, либо на проведении биологической рекультивации.

Для борьбы с пылевыделением на дорогах, особенно в районах с жарким климатом и относительно низкой влажностью воздуха, применяются фурфуроланилиновые, карбамидоформальдегидные, карбамиднофурфуролформальдегидные, фенолформальдегидные, мочевино-

формальдегидные, кумароноинденовые и полиэфирные смолы [10, 31, 100, 106]. Оптимальная норма расхода смол при укреплении грунтов 2–4 % от его массы. Главные недостатки при применении синтетических смол – очень высокая стоимость и токсичность некоторых реагентов (анилин и др.), неспособность улавливать вновь образующуюся пыль при истирании покрытий и измельчении просыпи под колесами транспорта.

Известны биологические методы борьбы с пылеобразованием. Например, путем использования госсиполовой смолы [10, 11], которая представляет собой хлопковый гудрон (маловязкая жидкость темно-коричневого цвета, плотностью 0,87 кг/л³) или водной эмульсией из него, более удовлетворительной с технико-экономической точки зрения. Однако, ее ресурсы связаны с технологией выработки хлопка и, с учётом потребности в геоэкологии, являются дефицитной.

Химические средства пылеподавления связывают частицы любых материалов, предотвращают образование и попадание пыли в воздух, образуя на поверхности грунта или сыпучего материала твердую корку или пленку.

Регламентированный подход мокрых способов обеспыливания предусматривает применение воды, органических материалов (жидких битумов марок МГ, СГ, битумных эмульсий, лигносульфанатов, сульфитного щелока), гигроскопических материалов (кальций хлористый, техническая поваренная соль), специальных биологических добавок, а также нефтепродуктов «Универсин Л, У» и некоторых других [1–4, 73, 61, 90, 101].

При открытых горных работах пылеподавление осуществляется предварительной пропиткой горного массива, подлежащего взрыву и экскавации жидкостью через скважины диаметром 100–160 мм, шурфы и борозды; поливкой внутрикарьерных дорог водой и обработкой гигроскопическими солями, сульфатно-спиртовой бардой, нефтью, битумами, пропиткой Универсином. Средство обработки покрытия дорог выбирается в зависимости от времени года и климатических условий. Для пылеподавления при работе роторных экскаваторов применяется система

пылеотсоса и осаждения пыли с помощью орошения или в специальных пылеосадителях.

При орошении расход воды достигает до 12 л/мин. Высокая эффективность пылеподавления достигается использованием пены средней кратности.

На карьерах с железнодорожным транспортом пылеподавление осуществляется гидромониторами или насосами, устанавливаемыми на платформах.

Несмотря на большой объем и достигнутые успехи исследований, до настоящего времени комплексного экологически безопасного и биологически продуктивного метода обеспыливания не существует.

1.2 Существующие технологии борьбы с пылеобразованием на карьерных автодорогах, угольных терриконах и техногенных массивах

Традиционные средства (вода и водные растворы ПАВ) по своим физико-химическим свойствам зачастую не предназначены специально для борьбы с пылью.

Наиболее эффективный способ, предупреждающий поступление пыли в воздух, так как бороться со взвешенной пылью значительно более энергоемко и трудозатратно, чем предупредить ее подъем в воздух. Кроме того, этот способ уменьшает и пылеотложение в выработках.

Проблема борьбы с пылью в технологии можно разбить на три основных направления (рисунок 1.3). Пылеулавливатели предназначены для борьбы с пылью в местах ее образования в технологическом процессе, связаны в первую очередь со свойствами самих пород и технологией воздействия на них. Вентиляционные системы отличаются от

пылеулавливателей тем, что направлены на борьбу с пылью в рабочей зоне, где происходит процесс пылеобразования.



Рисунок 1.3 – Классификация применяемых в технологии способов пылеподавления

Они имеют большую площадь воздействия (цех производства работ) и взаимодействуют со свойствами пылей в воздушном потоке. Третий тип – обеспыливание. Технология, предназначена для борьбы с пылью при открытых работах или на больших площадях воздействия. Технология обеспыливания направлена на изменение свойств пылей от воздействия атмосферных явлений (например, ветровой эрозии).

Пылеулавливатели – средства пылеподавления (например, водовоздушные эжекторы) специальные устройства для отсоса пыли и проникающего орошения, с подачей воды под давлением 1,5–2 МПа в атмосферу рабочей зоны. Применяются в случаях, когда рабочая зона, где образуется пыль может быть ограничена коробом или имеет место строго определенная точка пылеобразования (режущая коронка). Пылеулавливатели получили распространение при перевалке и транспортировании сыпучих материалов конвейерами (угля).

Для работы пылеулавливающих систем может применяться как вода и водорастворимые пыле-активные вещества (ПАВ), так и специальные обеспыливающие составы (например, профилактическая эмульсия ПЭ [85–86]). Хорошо известен способ пылеподавления за счет пены средней и высокой кратности, которая образуется с помощью пенообразователей

различных типов [33, 67–68, 97, 108]. При подаче пены в точку разрушения массива уменьшаются доступ воздуха к очагу пылеобразования и возможность попадания пылеватых частиц в атмосферу выработки. На рисунке 1.4 показана работа пылеулавливающей системы «*Dust-a-Side*» (пенообразователь) на угольном терминале ЮАР.



Рисунок 1.4 – Работа пылеулавливающей системы «*Dust-a-Side*» (пенообразователь) на угольном терминале ЮАР:

а – работа форсуночного оборудования; *б* – уголь поступает по транспортёру; *в* – работа пылеулавливающей системы

При взрывных работах используют внутреннюю и внешнюю водяную забойку. При взрыве вода под большим давлением внедряется в массив и смачивает его. Для подавления пыли в момент взрыва применяются туманообразователи различных типов и наполненные водой полиэтиленовые мешки, подвешенные в выработке, которые взрываются одновременно с взрывом массива. Тонкодиспергированная вода при этом осаждает пыль.

Пенообразователи используются в технологии пожаротушения. Главным их преимуществом является предотвращения поступления атмосферного воздуха в зону, где образуется пыль. Однако работа пенообразовательной связана с большим расходом ПАВ.

Тумано- и пенно- образватели сложны в обслуживании, а их обоснование связано с капитальными затратами на организацию производства работ. Применение пылеулавливателей ограничено условиями их применения и практически не влияет на пылевыделение от ветровой эрозии при открытых производствах работ, на открытых складах и при открытой транспортировке сыпучих материалов.

Гидромульчирование (гидропосев) – представляет собой предотвращение эрозии почвы за счет стабилизации перед рекультивацией грунтов путем создания растительного покрова из травы и другой растительности. Применяется при рекультивации земель и техногенных массивов [17, 84, 100, 107, 116]. На поверхность нарушенных земель – штабелей породных отвалов, откосов постоянных автодорог наносится смешанная с вяжущим разжиженная мульча. Как правило, состав включает в себя бумажные полуфабрикаты (бумажные волокна), компост от грибов или древесной коры, растительный гудрон (госиполовая смола), синтетические полимеры (например, акриловые ПАВ). В смесь могут добавляться семена трав, удобрения, красящие вещества (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Технология гидромульчирования перед рекультивацией:
а – мульча на основе целлюлозы; *б* – гидромульчирование откосов автодорог;
в – создание растительного слоя на поверхности породного отвала

После нанесения состава на поверхность склеивание пыли обеспечивает растительные или синтетические смолы в течении месяца, а затем на ней прорастает растительность, которая удерживает поверхность развитой корневой системой. Технология гидромульчирования заключается в нанесении на пылящую поверхность смешанной с водой мульчи в форме эмульсии или суспензии, либо перемешиванием с грунтом культиватором.

К недостаткам можно отнести относительно высокую стоимость квадратного метра покрытия и специфические условия применения. К ним относятся. Откосы искусственных сооружений на второй сезон эксплуатации для предотвращения эрозивных явлений после нанесения слоя. Отработанные отвалы в которые уже не будут поступать новые материалы, послойно уплотняемые катками насыпи и отсыпанные (например, гравием) поверхностные слои. Целесообразно проводить работы по технологии гидромульчирования непосредственно перед рекультивацией нарушенных земель.

Вентиляционные системы как средства пылеподавления

Для устранения пылей и вредных веществ из воздуха применяется вентиляционное оборудование. Вентиляция помогает создавать и контролировать атмосферу в рабочей зоне по показателям – допустимой концентрации вредных примесей, поддержания постоянной температуры, относительной влажности, скорости движения воздуха.

Вентиляционные системы для борьбы с пылеобразованием применяются когда источник пылевыделения может быть локализован в ограниченном пространстве.

Эффективность систем естественной вентиляции зависит от переменных факторов (температуры воздуха, направления и скорости ветра), поэтому они не могут считаться надежными.

Аппараты искусственной вентиляции могут подавать и удалять воздух в требуемых количествах из локальных зон помещения независимо от

изменяющихся условий окружающей среды. Но затраты электроэнергии на их работу могут быть большими.

Обеспыливание автомобильных дорог с грунтовыми покрытиями следует рассматривать как частный и временный случай их улучшения. Классификация существующих способов обеспыливания карьерных автодорог представлена на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Существующие технологии обеспыливания карьерных автодорог по способу обработки и применяемым реагентам

Технологии обеспыливания карьерных автодорог, техногенных массивов и иных объектов строительной можно разделить на три типа:

1) Механическое удаление пыли смыванием, сдуванием, засасыванием и вакуумные устройства; удаление слоя пыли и продуктов поверхностного износа грейдерами, механическими щетками и другими машинами и механизмами.

2) Смешение материалов покрытия с вяжущими и клеящими добавками с целью образования верхних конструктивных слоев покрытия

с новыми, более высокими эксплуатационными качествами.

3) Поверхностная обработка или пропитка путем распределения по покрытию связывающих, клеящих материалов и химических реагентов.

Механическое удаление пыли не предотвращает интенсивный износ покрытия и, не устраняет основной источник пылеобразования.

При обработке грунтов смешением наибольшее распространение получило использование в качестве вяжущего битумного материала, применяемого в разжиженном виде или в виде водных эмульсий [4, 8–9, 18–22, 35, 38, 56, 64, 69, 78, 79, 82, 118]. Смешение его с грунтом может производиться в зависимости от применяемых марок битума как на дорогах (холодные смеси), так и на установках смешения (горячие смеси). Недостатками данного способа является сложность технологической обработки и дороговизна битумных материалов.

Применяемая технология укрепления грунта цементом довольно сложная и предусматривает проведение ряда подготовительных мероприятий [8, 19, 64, 104–105]. К недостаткам цементогрунта относится значительный износ при движении автомобилей, и связывания пыли, поступающей от просыпей при транспортировке горной массы, не происходит.

Недостатком укрепления грунта известью является то, что известь при взаимодействии с глинистыми тонкодисперсными частицами приобретает свойства гидравлического вяжущего и твердеет наиболее интенсивно только во влажных условиях [8, 99].

Помимо минеральных и органических вяжущих материалов успешно используют за рубежом и у нас для обеспыливания и укрепления грунтов различные соли и лигносульфонаты [22, 56, 90, 100]. При этом дорожное полотно предварительно разрыхляется самоходным грейдером на глубину 10-15 см. Разрыхленная масса сгребается в две гряды, а затем размельчается специальным рыхлителем на куски размером до 5 см, после чего обрабатывается солью или лигносульфатами из расчета 1–1,5 кг/м³, грунт перемешивается смесителем и орошается водой. Укатка полотна

дороги производится катками или движущимся автотранспортом. Срок действия колеблется от 5 до 12 суток.

Для поверхностной обработки покрытия автодорог в настоящее время на отечественных и зарубежных карьерах широко применяется поливка водой, значительно снижающая запыленность воздуха. Однако при температуре воздуха более 25 °С и относительной влажности менее 50 % через 20 минут после поливки влага испаряется и запыленность воздуха на дороге превышает предельно, допустимые концентрации.

1.3 Анализ физических явлений в системе «адгезив-субстрат»

При дроблении и измельчении минералов образуется нарушенная поверхность со специфическими поверхностными свойствами с множеством пор и активных центров. Адгезия на поверхности раздела фаз твердое вещество-жидкость рассматривается как искусственное явление, состоящее из четырех последовательных процессов. Смачивание, при котором основной движущей силой являются силы гравитации и поверхностного натяжения. Затем идет процесс адсорбции, при котором, за счет дальнедействующих Ван-дер-Ваальсовых сил (т.е. межмолекулярного взаимодействия) происходит сближение молекул адгезива с активными центрами подложки. Затем, под действием Кулоновских сил и под действием свободной избирательной адсорбции происходит миграция молекул клеящего вещества в поровой структуре и капиллярных порах субстрата.

И наконец, как правило, в течении всего дальнейшего срока жизни, происходит хемосорбция с образованием нового вещества на поверхности раздела фаз. Процессы старения адгезива так же могут оказывать влияние на данном этапе. Этот подход успешно используется научной школой последователей Сюняева Загидулы Исхаковича в течении последних 40 лет,

и мы находим новые конструктивные подтверждения в технологии в течении последних 5 лет.

Важным процессом формирования структуры профилактических пылесвязующих является свойство склеивание адгезива (связующего) и субстрата (пылей) [36, 41–42, 44, 51–52]. В большинстве случаев адгезивы не отвечают необходимым требованиям, а обрабатываемый субстрат зачастую недостаточно подготовлен к взаимодействию с вяжущим клеем. Это отрицательно влияет на прочность адгезионного контакта и эффективного закрепления пылящих поверхностей в геотехнологиях.

В системах «адгезив – субстрат» к пылесвязующим и минеральным наполнителям применяли модификацию с использованием полимеров и ПАВ, что позволяет оптимизировать их основные технологические свойства в направлении повышения адгезионной активности, структурно-механической прочности и термостабильности [41,71].

Модификация поверхностно-активными веществами в первую очередь оказывает влияние на адгезионную способность пылесвязующих составов. С помощью модификации ПАВ изменяется характер и тип укладки макромолекул в конденсированной фазе адгезивов, способствуя направленному регулированию процессов структурообразования для получения более устойчивых надмолекулярных структур в пленках и повышения активности вяжущих по отношению минеральным наполнителям. Анализ научных и технологических исследований отечественных и зарубежных ученых по вопросам склеивания, адгезии и структурирования в системе адгезив-субстрат представлен в авторских работах [52–57, 71].

Модификация пылесвязующих может осуществляться вводом в исходный адгезив поверхностно-активных веществ, полимеров, а также пластификаторов, способных совместно изменять физико-химические и структурно-реологические свойства связующих и, соответственно, органо-минеральных смесей в заданном направлении пылесвязывания и закрепления поверхности.

Существенную роль в подборе профилактических пылесвязующих веществ занимает их компонентный состав. При выборе адгезива из нефтяных остатков стремились получить связующее с более высоким содержанием поверхностно-активных, смолисто-асфальтовых веществ (САВ). Такими продуктами нами предлагались к применению асфальты процессов деасфальтизации и продукты их окисления и эмульгирования. Поэтому выполнены исследования способов получения пылесвязующих веществ с использованием вязких битумов на основе АПД (БН 70/30, БН 90/10) и компаундных окисленных битумов из асфальта пропановой деасфальтизации [47, 49].

Взаимодействие в системе «адгезив-субстрат» при профилактике пылеобразования оценивается следующими основными физическими параметрами [8, 12, 27, 36, 71]: адгезия, адсорбция, прилипание, смачивание.

Адгезия – это прилипание двух разнородных жидких или твердых тел с образованием достаточно прочных сил сцепления. Явление сцепления между двумя приведенными в контакт поверхностями различных по своей природе материалов может характеризоваться специфическими адсорбционными взаимодействиями. Различают собственно адсорбционную силу сцепления между адгезивом и субстратом (истинная адгезия) и зацепление – проникновение адгезива в поры и трещины субстрата и удержание в них затвердевшего клея благодаря механическому заклиниванию (механическая адгезия).

Смачивание представляет собой физическое растекание жидкого адгезива по твердой поверхности минеральной частицы (субстрата) благодаря действию сил притяжения между молекулами жидкой и твердой фаз (сил адсорбции между ними). Согласно современных представлений о молекулярной структуре полимеров [110], к которым относятся и органические пылесвязующие: битумные, полимерно-битумные [34, 82, 109], их смачивание рассматривается как ориентированное распределение макромолекул полимера на твердой поверхности с образованием сплошного

плотно упакованного высокомолекулярного поверхностного слоя на границе раздела фаз.

Прилипание – это последующая ступень, определяемая вязкостью и когезионной прочностью органического связующего вещества в твердеющем состоянии. Для практического количественного определения смачиваемости жидким связующим частиц твёрдого тела пользуются значением поверхностного натяжения и краевого угла смачивания. Поверхностное натяжение определяется напряженностью некомпенсированных межмолекулярных сил в межфазном поверхностном слое на краю смачивания.

Краевой угол смачивания (θ) имеет такое же важное значение в системе «адгезив – субстрат», как поверхностное натяжение, так как выражает энергию взаимодействия веществ на поверхности раздела фаз. Если $\theta = 0^\circ$, то смачивание полное (идеальное). При θ от 0 до 90° смачивание положительное (адгезия эффективна). Если $\theta > 90^\circ$, то смачивание затруднено, адгезия к субстрату будет мала, а при $\theta = 180^\circ$ смачивание и адгезия отсутствуют. Краевой угол смачивания можно целенаправленно увеличить предварительным изменением физических свойств связующего (пластификацией, эмульгированием, разогревом).

Адсорбция. Смачивание само по себе еще не дает основания судить о прочности взаимодействия клея и подложки. Важно знать интенсивность связей на поверхности раздела двух фаз, где происходит смачивание. В зависимости от того, сопровождается ли смачивание одновременным процессом чисто химических или физических взаимодействий между молекулами твердой и жидкой фаз, достигается та или иная прочность адгезии [7, 28, 36, 71]. Здесь в первую очередь ответственность несут различные адсорбционные силы от наиболее активных ковалентных связей до более слабых – ван-дер-ваальсовых [13, 36, 88].

На адсорбцию адгезива значительно влияет активность субстрата, энергетический фактор которой влияет в свою очередь на упорядочение

полимерных цепей в поверхностном слое. При этом плотность упаковки и гибкость этого слоя обусловлены не только величиной взаимодействия на границе раздела фаз, но и природой самого взаимодействия [7, 25, 26, 37]. Последнее обстоятельство указывает на характер возможных связей, определяющих степень упорядоченности макромолекул в поверхностном слое, на ориентацию макромолекул к субстрату.

Адсорбционные связи. Возможно одновременное существование нескольких типов адсорбционных взаимодействий. Однако считается [13, 26, 36], что максимальный эффект и наиболее выгодное энергетическое состояние характерно для адсорбционной связи, полученной в результате чисто химических реакций между вяжущим и субстратом.

Дисперсионные межмолекулярные силы не участвуют в образовании стабильных химических соединений, но они обуславливают агрегацию отдельных молекул с образованием твердой или жидкой фазы и поэтому весьма характерны для адгезивов, так как во многом определяют их поверхностное натяжение, вязкость, смешиваемость. Межмолекулярные – ван-дер-ваальсовы силы, – действуют после полного насыщения основных валентностей.

Сведения о характере и прочности связей, участвующих в адсорбционных воздействиях и обеспечивающих получение высокой прочности в адгезионных соединениях разработаны школой академика П. А. Ребиндера [88,109], изложены в прикладных научно-технических работах [7–8, 12, 25–30, 35–37, 40–46, 50–52, 87] и могут быть обобщены следующим образом:

– эффективность пылесвязующих при использовании в геотехнологиях может быть обеспечена физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз в системе «адгезив-субстрат»;

– прочность адгезионного шва обуславливается физической адсорбцией, хемосорбцией, заклиниванием или их комбинацией;

– когезионная прочность адгезивов, как правило, определяется химическими связями внутри макромолекул (высокомолекулярных веществ,

полимеров). В некоторых случаях – водородными и ван-дер-ваальсовыми силами;

– прочные связи между адгезивом и пористым субстратом (минеральной пылью) возникают не только в результате физической адсорбции и хемосорбции, но и в результате диффузии низкомолекулярных компонентов адгезива в поры и трещины твердой поверхности под влиянием температуры, давления и других факторов. При этом образуются главным образом ван-дер-ваальсовыи связи. Возможно заклинивание адгезива (механическая адгезия).

Установлено [26, 36], что число точек контакта между адгезивом и субстратом очень мало, хотя адгезия в большинстве случаев достаточно велика. Это объясняется тем, что в местах контакта взаимодействия адгезива и субстрата характеризуются очень высокими значениями энергии связей.

1.4 Технологические основы производства и применения битумных эмульсий для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов

Эмульсия представляет собой микрогетерогенную дисперсионную систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей [4, 18, 12, 22, 73]. Одна из них (измельченная, содержащая битум или полимерно-битумное вяжущее) является дисперсной фазой. Другая – дисперсионной средой, состоящей из воды с различными реагентами: поверхностно-активными веществами (ПАВ), кислотой, изменяющей *pH* водной среды. Эмульгатор на основе ПАВ служит для того чтобы капельки разнородной жидкости не сливались между собой, а наоборот, отталкивались благодаря созданию на границе раздела жидких фаз двойного электрического слоя.

Битумные эмульсии относятся к эмульсиям прямого типа, «масло в воде», в которых битум распределен в водной фазе [35, 45, 72, 98]. В случае эмульгирования полимерно-битумного вяжущего или введения полимера в состав эмульсии при ее приготовлении эмульсии называют битумно-полимерными [22, 98].

По характеру взаимодействия с минеральными материалами эмульсии подразделяют на классы:

– быстрораспадающиеся (анионактивные: ЭБА-1, ЭБПА-1; катионные: ЭБК-1, ЭБПК-1); среднераспадающиеся (анионактивные: ЭБА-2, ЭБПА-2; катионные: ЭБК-2, ЭБПК-2);

– медленнораспадающиеся (анионактивные: ЭБА-3, ЭБПА-3; катионные: ЭБК-3, ЭБПК-3). Характерное распределение частиц по размерам в битумной эмульсии представлено на рисунке 1.7. Капли обычно имеют диаметр 1–20 мкм. Дисперсность и гранулометрия – важные показатели эмульсии. Их величина определяет: скорость распада; вязкость и стабильность эмульсии; устойчивость при хранении и перекачке.

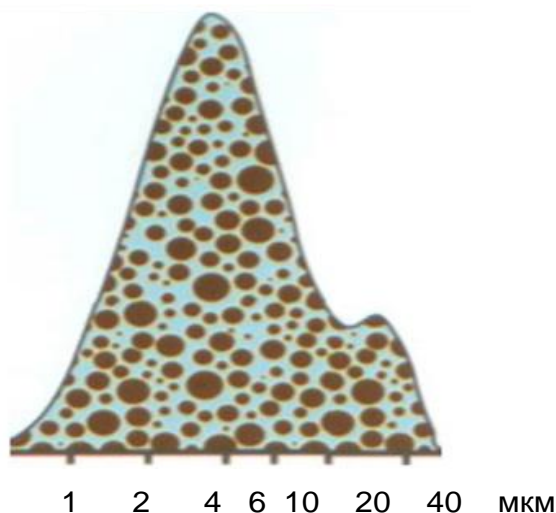


Рисунок 1.7 – Распределение частиц битумной эмульсии по размерам

Скорость распада битумных эмульсий характеризуется возможностью смешивания их с минеральными материалами различного гранулометрического состава. При этом классы ЭБК-1(ЭБПК-1), ЭБК-2(ЭБПК-2), ЭБК-3(ЭБПК-3) соответствуют быстрой, средней и медленной скорости распада. Область применения эмульсий различных классов приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Область применения эмульсий различных классов

Класс битумной эмульсии	Область применения
ЭБК-1	Устройство поверхностной обработки; ямочный ремонт дорожных покрытий; подгрунтовка
ЭБК-2	Устройство поверхностной обработки; устройство оснований дорожных конструкций способом пропитки; приготовление черного щебня и пористых щебеночных смесей для устройства оснований дорожных одежд
ЭБК-3	Приготовление плотных эмульсионно-минеральных смесей для устройства покрытий и слоев износа; укрепление откосов земляного полотна; приготовление грунтовых смесей; обеспыливание грунтовых дорог

Образование битумной эмульсии. При эмульгировании битум распадается на капли. Этому процессу препятствуют внутренняя когезия и вязкость битума, а также поверхностное натяжение, оказывающее сопротивление при образовании новой поверхности раздела. Капли имеют тенденцию к повторному объединению (коалесценция). Для получения в эмульсии небольших по размеру частиц необходимо не только приложить механическую энергию, но и предотвратить их последующую коалесценцию. Размер частиц в эмульсии зависит от скорости вращения ротора коллоидной

мельницы, зазора между ротором и статором, времени нахождения в мельнице, концентрации эмульсии, типа эмульгатора и температуры процесса эмульгирования.

Уменьшение вязкости битума при производстве эмульсии достигается за счет температуры нагрева. Перед подачей в мельницу битум нагревают до 110–160 °С до тех пор, пока вязкость битума не снизится до 500 сСт или менее. Водная фаза нагревается до 30–70 °С для растворения эмульгаторов (ПАВ).

Роль эмульгаторов. В эмульсии площадь поверхности раздела между жидкими фазами значительно увеличивается. Для создания такой поверхности раздела требуется большое энергетическое воздействие, которое может быть снижено абсорбцией эмульгатора. После формирования капель битума необходимо обеспечить их стабилизацию. Коалесценция возникает после очень плотного прилегания капель битума друг к другу (их флокуляции).

Эмульгатор, адсорбированный на поверхности капель, обеспечивает электрический барьер между каплями (рисунок 1.8), что препятствует их тесному сближению. Флокуляция и коалесценция возникают также при контакте битумных капель с минеральными материалами при распаде эмульсии и затвердевании вяжущего.

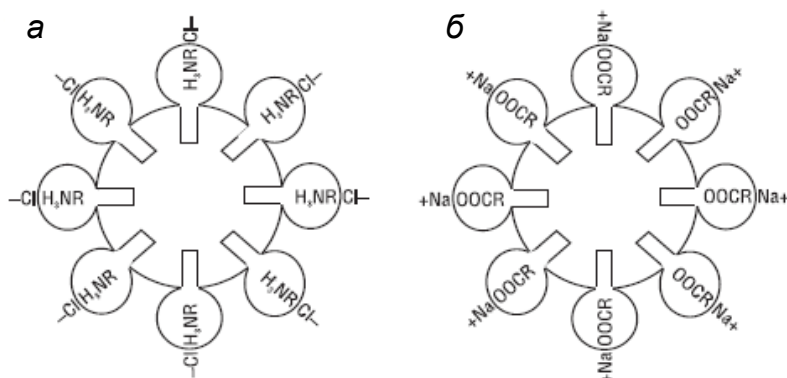


Рисунок 1.8 – Схемы глобул дисперсной фазы с оболочками из адсорбированных ионов водорастворимого эмульгатора:

а – катионактивного, *б* – анионактивного

Химическая природа эмульгаторов. Молекула эмульгатора имеет лиофильную (притягивающая масло) и гидрофильную (притягивающая воду) части. Типичная молекула эмульгатора имеет гидрофильную «головную» группу и гидрофобный (лиофильный) «хвост» (рисунок 1.9).

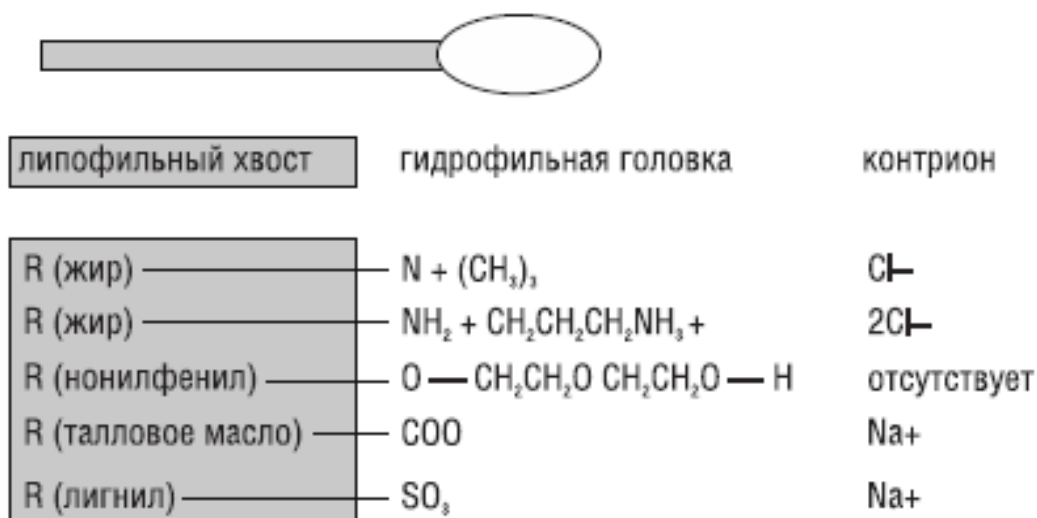


Рисунок 1.9 – Типичные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в роли эмульгаторов битумных эмульсий

На поверхности раздела гидрофобная часть молекулы эмульгатора ориентируется по направлению к битумной фазе, а головная (заряженная) группа – к водной. В основе стабилизации дисперсной фазы в дисперсионной среде лежит электронная природа взаимодействия фаз, стабилизированных молекулами эмульгатора на границе раздела. Важное явление при этом – ионизация эмульгатора в дисперсионной водной среде.

Процесс распада битумной эмульсии. Для выполнения роли вяжущего битумные эмульсии должны быть возвращены в первоначальное состояние к битумной пленке. Скорость распада и затвердевания зависит от активности эмульсии, активности каменного материала и условий окружающей среды – температуры и влажности. Каменные материалы имеют характерный поверхностный заряд в зависимости от pH и типа минерала.

Кислотные каменные материалы с большим содержанием кремния имеют отрицательный заряд, в то время как щелочные материалы типа известняка – положительный заряд. Катионовые эмульсии быстрее реагируют с кислыми породами. Распад эмульсии представляет сложный процесс, характер которого до конца не изучен. Некоторые факторы распада эмульсии.

Адсорбция эмульгатора на поверхности каменного материала. Свободный ион эмульгатора при контакте эмульсии с минеральным материалом быстро адсорбируется на поверхности каменного материала, при этом происходит коалесценция эмульсии. В то же время может уменьшиться или даже измениться заряд каменного материала, что замедлит распад эмульсии.

Перемещение капель эмульсии к поверхности каменного материала. Капли битума, имеющие небольшой заряд, перемещаются к поверхности каменного материала с противоположным зарядом. Частицы, концентрируясь на поверхности, объединяются, что приводит к флокуляции, коалесценции и распространению по поверхности.

Изменение pH . Основные каменные материалы нейтрализуют кислоту в катионных эмульсиях, повышают pH и дестабилизируют эмульсию.

Испарение воды. При испарении воды из эмульсии увеличивается концентрация капель битума, что приводит к коалесценции и затвердеванию тонких пленок вяжущего на поверхности минерального наполнителя.

Эмульсии используют в качестве превентивных мер при профилактике износа верхнего слоя дорожного покрытия и даже в качестве самостоятельного связующего для автодорог невысокой интенсивности движения.

Тем не менее, теория эмульсионных вяжущих и связующих веществ до сих пор значительно отстает от практики. Приготовление эмульсий и материалов на их основе, использование и контроль их качества пока еще остается эмпирической областью. В частности, показатели качества эмульсии при хранении определяются весьма трудоемкими и неточными способами,

например, по остатку вяжущего на стандартном сите сразу после приготовления, затем на 7 сутки, затем на 31 сутки [4, 22, 98].

С целью всестороннего анализа свойств профилактических эмульсий и установления рациональных подходов применения в геоэкологии, предложен подход внедрения обеспыливания в конкретных геотехнических условиях (рисунок 1.10). Рассматривались условия горного предприятия Волковский рудник, г. Нижний Тагил.

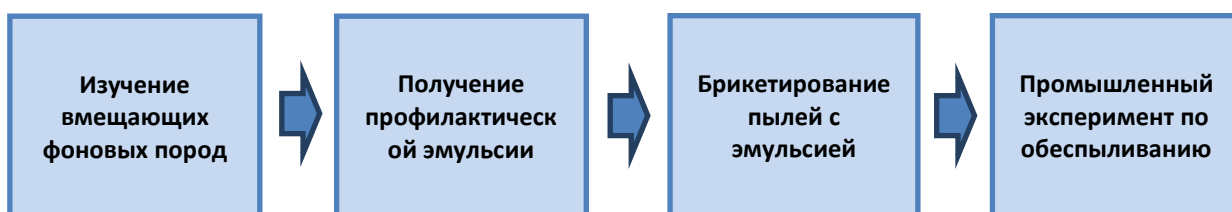


Рисунок 1.10 – Методика исследования технологии обеспыливания в конкретных условиях горного предприятия

1. Изучение состава исходных материалов – пылей горных пород, наносов антропогенного генезиса (зола ТЭЦ, угольная пыль).

2. Выбор пылесвязующего по адгезионным свойствам удовлетворяющего поровой структуре субстрата. Получение профилактической эмульсии и оценка ее свойств.

3. Определение рационального расхода профилактической эмульсии по прочности и водостойкости на брикетированных образцах смеси пылей с эмульсией.

4. Полупромышленный эксперимент по обеспыливанию и сопоставительная оценка технико-экономических показателей технологии в сравнении с обеспыливанием водой.

1.5 Выводы по главе 1

1. Проведен анализ существующих способов закрепления пылящих поверхностей на открытых горных работах. Проблема профилактики пылеобразования наиболее остро стоит для карьерных автодорог, угольных терриконов и породных хвостохранилищ. Профилактика пылеобразования для этих объектов с использованием пылесвязующих веществ остается актуальной с технологической точки зрения.

2. Показана эффективность применения органических связующих веществ на основе крупнотоннажных продуктов нефтепереработки, которые целесообразно применять в эмульгированном виде, что дает экономию в расходе связующего вещества. Технологичность процесса нанесения эмульсии для пылеподавления заключается в ее нанесении холодным способом.

3. При использовании тяжелых нефтяных остатков обеспечиваются такие свойства связующих, как адгезия к минеральному материалу, когезионная прочность слоя, вязко-пластичные свойства, стабильность разрушения слоя от атмосферных явлений.

4. Показаны возможные технологии приготовления и нанесения эмульсионных нефтяных связующих при обеспыливании карьерных дорог и при закреплении поверхностей техногенных массивов

5. Поставлены цель и задачи предстоящих исследований.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ОБЪЕКТОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЫЛЕСВЯЗУЮЩИХ В ГЕОЭКОЛОГИИ

2.1 Характеристика исходных объектов исследования

В России и за рубежом практически не изготавливаются пылесвязующие, специально предназначенные для обеспыливания автодорог в карьерах и закрепления техногенных массивов. С целью разработки современных эффективных и технологичных пылесвязующих были проведены исследования условий применения пылесвязующих веществ различного происхождения и определены их эксплуатационные свойства для практического использования на открытых горных работах.

Выбор объектов исследования обусловлен поставленной задачей разработки эффективных и экономичных пылесвязующих для закрепления пылящих поверхностей карьерных автодорог, породных хвостохранилищ и техногенных отвалов. В качестве объектов исследования рассматривались: закрепляемые пылящие поверхности в геотехнологиях, минеральные пылеватые частицы карьерного грунта, техногенных образований, а также органические пылесвязующие материалы. В качестве основных органических пылесвязующих для обеспыливания рассматривались крупнотоннажные остатки от переработки нефти на НПЗ, в первую очередь – асфальты пропановой деасфальтизации (АПД), содержащие большое количество адгезионноактивных смолисто-асфальтовых веществ. Технология обеспыливания характеризуется большими удельными объемами и малой себестоимостью горных работ. Тяжелые нефтяные остатки (в том числе АПД) – наиболее доступные пылесвязующие в народном хозяйстве.

Для целенаправленного изменения физических свойств грунта на пылящей поверхности изучались физико-технические и технологические свойства пылесвязующих веществ, рассматривалась система «адгезив – субстрат».

2.1.1 Состав и свойства пылей горных пород и техногенных образований.

Форма и поверхность зерен рудного сырья (в т. ч. грунта) определяются минералогическим и химическим составом и в большей степени зависит от условий добычи, транспортировки и предварительной подготовки рудных материалов к технологической переработке [6, 42, 87]. Руды, грунты состоят из частицы (зерен) разной формы [8, 43, 70–71]: многогранники, сферы, пластинки или разветвленные дендриты. Для прочности грунтовой поверхности решающей является суммарная площадь контактов зерен, которая будет самой большой в случае многогранников. Нежелательна форма разветвленных дендритов, так как между этими зёрнами образуются только точечные контакты и возникают капилляры больших диаметров.

Поверхность частиц материалов необходимо оценивать с точки зрения их шероховатости и природы частиц (рисунок 2.1).

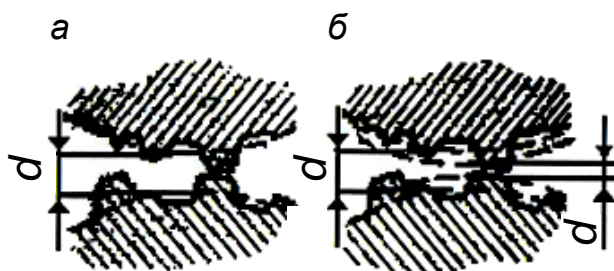


Рисунок 2.1 – Модель контакта в двух реальных поверхностях:

a – в отсутствии пленки воды; *б* – в присутствии пленки воды

Зерна с шероховатой и пористой поверхностью (рисунок 2.1, *a*) улучшают

смачиваемость частицы адгезивом и способны «взаимозаклиниваться» (рисунок 2.1, б), что повышает капиллярность, вызывает увеличение влажности рудных материалов и, как следствие, расстояние между плоскостями взаимодействующих частиц [36, 42, 87].

В результате этого уменьшается сила взаимодействия поверхностей. Вода в первую очередь заполняет шероховатости на поверхности, вследствие чего прямое взаимодействие поверхностей заменяется взаимодействием адсорбционных тонких пленок воды. Отличие между поверхностями различных материалов необходимо искать и в характере элементарных «строительных частиц». Полярная поверхность возбуждает вокруг себя электрическое поле и без внешнего вмешательства. Эту поверхность образуют ионы, полярные молекулы или группы, которые обладают такими же свойствами, как ионы, молекулы или группы, попавшие в сферу их влияния, и могут адсорбироваться [42, 87–88].

Расположение положительных и отрицательных ионов на поверхности пор твердой фазы может быть гомогенным (рисунок 2.2, а) или гетерогенным (рисунок 2.2, б).

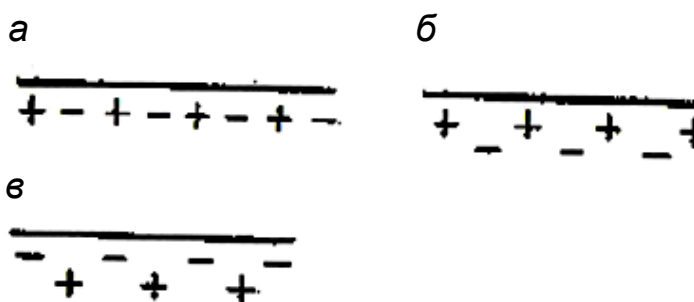


Рисунок 2.2 – Распределение ионов на поверхности твердой фазы:

а – гомогенное; б – гетерогенное; в – заряженная отрицательно поверхность глинистых составляющих

Тонкозернистые материалы содержат зерна с разным зарядом

поверхностного слоя. В поверхностном слое оксидов железа преобладает положительный заряд (рисунок 2.2, б), тогда как поверхности глинистых составляющих SiO_2 , Al_2O_3 (рисунок 2.2, в) заряжены отрицательно.

Ионы полярной поверхности имеют значительную силу притяжения и на относительно больших (в 1,5–2 раза превышающих постоянную решетку) расстояниях [26, 87–88]. Это обозначает, что группировка молекул или ионов может возникнуть и на расстояниях, больше радиуса ионов.

Минералогический состав рудного материала зависит от дисперсности руд и степени ее измельчения в процессе добычи, главным образом на содержание фракции $< 0,05$ мм. Свойства состава рудной пыли существенно зависят от доли измельченного материала или глинистых компонентов с коллоидными свойствами материала. Более тонкое измельчение не содержит глинистую составляющую, а материал крупнозернистый при одинаковом количестве лимонита содержит 15 % глинистых составляющих.

Ниже кратко приведены структуры следующих минералов.

Магнетит (Fe_3O_4) имеет сложное кристаллическое строение с решеткой типа шпинели. Поверхностный потенциал магнетита в дистиллированной воде достигает только 1 мВ. Поскольку электрический заряд поверхности магнетита является небольшим, вокруг его зерен образуется тонкая гидросфера. Плотность адсорбированной водной пленки почти вдвое больше плотности окружающей воды.

Структуру гематита составляют группы Fe_2O_3 , расположенные в вершинах двух ромбоэдров, образующих общую элементарную решетку. Некомпенсированные ионы кислорода редко присутствуют на поверхностях зерен гематита, и возможность образования водородной связи с катионами жидкой фазы незначительна. Заряд поверхности гематита положителен.

Сидерит кристаллизуется в тригональной сингонии. Кислород в решетке сидерита находится в форме иона CO_3^{2-} . Некомпенсированные атомы кислорода на поверхности ромбоэдров встречаются редко. Для

адсорбции анионных полиэлектролитов подходящими являются связывающие центры Fe^{2+} . В дистиллированной воде сидерит имеет положительный потенциал 6,5 мВ.

Лимонит, являющийся коллоидным или криптокристаллическим, содержит на своей поверхности значительное количество некомпенсированных электроотрицательных атомов кислорода, которые участвуют в образовании водной связи. Важны коллоидная структура у лимонита и ее характеристика – величина удельной поверхности, которая велика.

Рудные минералы – продукты, выветривания, содержат значительное количество коллоидных компонентов гидрооксидов железа. Количество адсорбированной ими воды со временем постепенно уменьшается, и после ее полного удаления образуются безводные ангидриты, потерявшие коллоидные свойства. В лимоните много адсорбированной воды, и поэтому он содержит большое количество коллоидных гидрооксидных компонентов. Характерным свойством минеральных коллоидов железа является их способность регидратировать, т. е. способность воспринимать удаленную воду. Мицеллы гидрата оксида железа имеют положительный заряд.

К категории окисленных никелевых месторождений, связанных с древней корой выветривания серпентинитов, можно отнести следующие [26]:

1. Месторождения, характеризующиеся нонтронитовым профилем. Никельсодержащими являются нонтронит $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, серпентин $Mg_3 [OH]_4 Si_2 O_5$, гарниерит $Ni_4 (Si_4 O_{10}) \cdot [OH] \cdot 4H_2O$, непуит $(NiMg)_2 [OH]_4 Si_2 O_5$, гидрогетит $Fe [OH] O nH_2O$, джеффферезит $(MgNi)_4 [(SiAl)_4 O_{10}] [OH]_4 \cdot 4H_2O$. Кобальт представлен асболоном $[(CoNi)OMnO_2 \cdot nH_2O]$, псиломеланом $BaMn \cdot Mn_8 \cdot O_{16} [OH]_4$ и другими минералами.

2. Месторождения, возникшие в зоне контактов серпентинитов с мраморами. Никелевые силикаты представлены следующими минералами: гарниеритом, нонтронитом $Fe_2O_3 2SiO_2 2H_2O$, ревдинскитом $(NiMg)_6 (Si_4 O_{10}) (OH)_8$, непуитом, тальком $Mg_3 (OH)_2 \cdot Si_4 O_{10}$, керолитом $Mg_4 [Si_4 O_{10}] [OH]_4 \cdot 4H_2O$, антигоритом $Mg_6 [Si_4 O_{10}] [OH]_8$ и др.

Дисперсные железорудные материалы относятся к гидрофильным системам, для которых характерно интенсивное взаимодействие с водой. Система «дисперсное железорудное сырье (субстрат)» – вода (адгезив) стремится снизить свою энергию путем уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз или степени дисперсности.

Поверхность кварца богата кислородными центрами. Ввиду его высокого полярного характера на поверхности возникает интенсивное поле резидуальных сил, которое в водной среде приводит к адсорбции молекул воды. Кварц в дистиллированной воде имеет отрицательный поверхностный потенциал 35 мВ.

Колошниковая пыль шахтной плавки окисленных никелевых руд (таблицы 2.1–2.3) – железо-кварце-глинистый (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3) субстрат – новый нанопродукт разработан под научным руководством В. Я. Кошкарлова с сотрудниками и предназначен для рецептуры мастики.

Таблица 2.1 – Гранулометрический состав шахтно-печной пыли

Пыль	Ситовой состав, %					Средневзвешенный размер частиц, мм
	+1,0	-1,0+0,52	-0,52+0,315	-0,315+0,16	-0,16	
Скрубберная	16,8	14,4	26,7	25,3	16,8	0,32
Циклонная	1,8	2,1	13,5	39,6	41,8	0,215

Таблица 2.2 – Технический анализ пылей шахтных печей, %

Показатели	Скрубберная	Циклонная	Газоходная
Влажность	0,68	0,89	0,34
Зола *	91,5	86,9	93,1
Органическая масса	8,42	12,66	7,04
Состав органической массы:			
углерод	87,8	90,92	90,6
водород	3,8	2,53	2,7
азот	0,3	0,55	0,4
кислород	0,4	1,66	0,2
сера	7,7	9,34	6,1

* Выход твердого остатка при сжигании пыли (ГОСТ СЭВ 493-77). Кокс каменноугольный. Определение зольности сжиганием на воздухе.

Таблица 2.3 – Химический состав пылей, %

Пыль	<i>Ni</i>	<i>CO</i>	<i>Fe</i> _{общ.}	<i>SiO</i> ₂	<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>
Скрубберная	1,80	0,067	17,31	35,0	6,3	10,5	9,4
Циклонная	1,97	0,063	17,59	38,0	7,0	5,3	10,0

Циклонная пыль по классификации частиц мельче скрубберной. Средний размер частиц циклонной пыли 0,215 мм, скрубберной – 0,32 мм, а выход фракции менее 0,16 мм соответственно 41,8 и 16,8 %.

Главным фактором, определяющим механическую прочность сырого рудного грунтового покрытия, является размер зерна. По теории Румпфа [10] прочность сырого куска при растяжении обратно пропорционально зависит от размера зерна, т. е. уменьшение размера зерен слипаемость рудного сырья ведет к повышению прочности дорожного покрытия. Прочность тем выше, чем больше контактов между отдельными частицами. Число контактов увеличивается с уменьшением размера частиц.

Значение электрокинетического потенциала мицелл влияет на величину сил адгезии. Минимальному электрокинематическому потенциалу соответствуют максимальные силы адгезии.

Представленные минеральные пылевые наполнители для пылесвязывания являются типичными пылеватыми минералами карьерных автодорог и техногенных массивов в зоне тяготения горных разработок и металлургических предприятий Урала.

2.2 Выбор органических пылесвязующих, обоснование их применения в геоэкологии открытых горных работ

Распространенными органическими вяжущими, используемыми в качестве связующих веществ, являются высокомолекулярные соединения

(полимеры). Эти вещества представляют собой особый класс органических соединений, обладающий рядом таких важных свойств, как высокая пластичность и эластичность, способность к продолжительным динамическим деформациям [110].

Битумы и их композиции также относятся к нефтеполимерным высокомолекулярным материалам [15–16, 21, 38, 82, 91]. Достаточно высокая механическая прочность битумов при отверждении дает возможность проявлять их эксплуатационные свойства и как типично вязкий материал, и как упругое тело [21, 38, 82–83]. Можно выделить три технологических способа при работе с вязкими битумными материалами: разжижение, нагревание, эмульгирование [4, 22, 35, 53–55].

Поскольку нами предлагается перевод органического пылесвязующего в наиболее технологичный эмульгированный вид (для «холодной» технологии обеспыливания), рассмотрим особенности использования битумных вяжущих в эмульгированном жидекотекучем состоянии.

Основным технологическим приемом при работе с органическими вяжущими материалами битумного типа является их нагрев до определенной температуры. Особым признаком переходов из одного состояния в другое, отличающим битумные адгезивы от других веществ, является отсутствие определенных температурных точек перехода. Вместо точек для них характерен температурный интервал перехода. Эти температурные изменения идут не скачком, а непрерывно. Величина температурного интервала и его положение на температурной шкале зависят от строения связующего и ряда не термодинамических факторов, таких, как скорость механического воздействия, скорость нагревания или охлаждения. Характерные фазовые состояния связующего битумного типа представлены на рисунке 2.3.

Пылесвязующие на нефтяной основе, как термопластические изотропные полимеры в различных стадиях технологического процесса в зависимости от величин механических и температурных воздействий характеризуются соответствующими физическими параметрами: для

стеклообразного – это температура размягчения, пенетрация (глубина проникновения иглы при различных температурах) и растяжимость; высокоэластичного – температура плавления и вязкотекучего – температура предельно разрушенной структуры.



Рисунок 2.3 – Фазовые состояния битумного связующего при обратимом физическом стекловании в зависимости от температуры:

T_{xp} – хрупкости; $T_{c(p)}$ – стеклования (размягчения); $T_{п}$ – плавления;
 $T_{т}$ – текучести; $T_{хп}$ – начала химических превращений

В этой связи, проблемными являются процессы транспортировки, хранение, подогрев и применение органических вяжущих, требующие больших энергетических и капитальных затрат из-за неэффективного подогрева (труба в трубе), трудностей его обезвоживания, закоксовывания рукавов. Наконец ущерб от отходов – отработанные масла, отходящие дымовые газы и др., загрязняющие окружающую среду.

Для решения вышеуказанных проблем представляет интерес использование способности органических вяжущих образовывать эмульсии с водой, позволяющие уменьшить расходы на технологические операции. Существующие способы получения таких эмульсий основаны на использовании механических диспергаторов, ультразвуковых установок,

кавитационных аппаратов, а также методов барботирования через вязущее сжатого воздуха, пара и др.

Научно-технологические основы процессов дробления органических вязущих в отечественной науке были заложены в работах Ребиндера, Никишиной в 50-х гг. прошлого века и эти представления не претерпели существенных изменений. С другой стороны, на развитие данной отрасли повлияло аппаратное исполнение устройств для подготовки гидро- и газодинамическом преобразования органических вязущих.

При получении эмульсии конструкция и мощность применяемой установки, а также время диспергирования существенно влияют на ее гранулометрию и дисперсность. Чем интенсивнее перемешивание, тем мельче получаются капли дисперсной фазы, от чего существенно зависит устойчивость эмульсии. Известные в настоящее время принципы эмульгирования [35] представлены на рисунке 2.4.

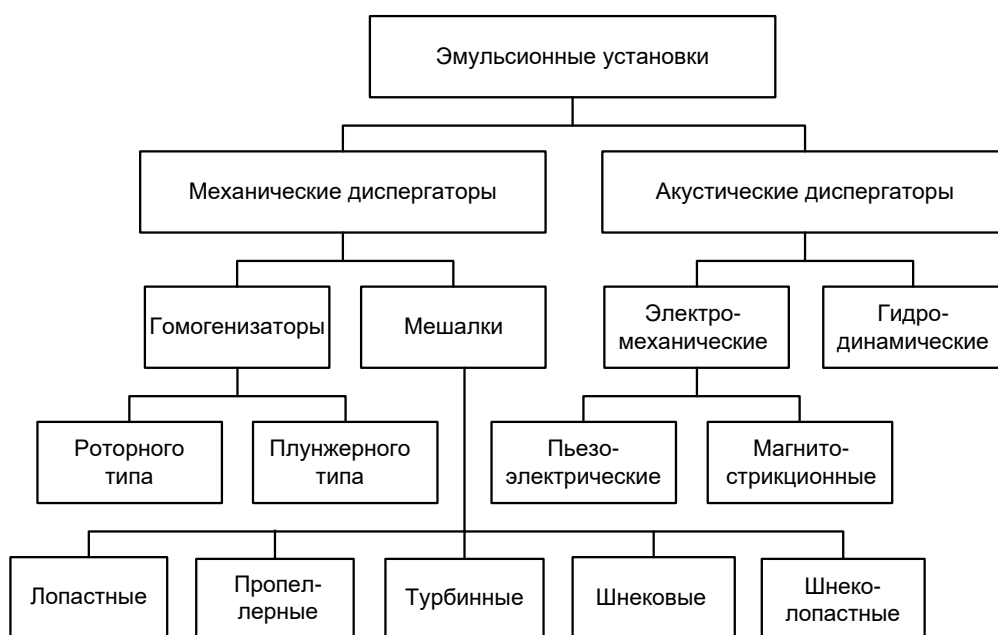


Рисунок 2.4 – Классификация установок для приготовления эмульсий

Необходимо учитывать, что температура эмульгированного вяжущего снижается (вязкость повышается) при введении водной фазы, которая всегда имеет более низкую рабочую температуру. Это особенно важно, когда применяется органические вяжущие с высоким показателем КиШ.

Применения различных методов эмульгирования органических вяжущих представляет интерес при получении эмульсионных вяжущих материалов для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов.

2.3 Исследование структурно-механических свойств и вязкости органических пылесвязующих с целью приготовления профилактических эмульсий для геоэкологии

В зависимости от структуры и качественного состава органической массы связующих могут быть получены более или менее устойчивые эмульсии на различной нефтяной основе.

При использовании диспергатора стандартного типа, вязкость органических связующих в большей степени показывает, на сколько более качественными и устойчивыми могут быть получены эмульсии. Органические связующие меньшей динамической вязкости легче поддаются эмульгированию и эмульсии из них, как правило, являются более устойчивыми дисперсными системами. К таким предпочтительным для эмульгирования нефтематериалам мы относим тяжелые нефтяные остатки (ТНО) и продукты их окислительной стабилизации.

Получение битумных вяжущих для технологии обеспыливания карьерных автодорог из тяжелых нефтяных остатков

При приготовлении битумных эмульсий в ряде работ [16, 21, 35, 82, 83] дана оценка степени качества различных органических связующих. В

зависимости от структуры и группового углеводородного состава органических связующих могут быть получены более или менее устойчивые эмульсии. При использовании диспергатора одного типа вязкость органических связующих в большей степени показывает, на сколько более качественными из них могут быть получены эмульсии. Органические связующие меньшей динамической вязкости легче поддаются эмульгированию, и эмульсии из них, как правило, являются более устойчивыми дисперсными системами.

При получении битумных вяжущих для обеспыливания карьерных автодорог наибольший интерес представляет вяжущее, обладающее, с одной стороны, высокими адгезионными свойствами, которые позволяют повысить их клеящие свойства, с другой – необходимые вязко-пластичные свойства для обеспечения смачивания тонкодисперсных частиц – пылей.

На стадии приготовления битумных вяжущих возможно увеличение адгезионных свойств путём увеличения глубины окисления – повышением содержания тяжелых ароматических углеводородов и асфальтенов. Однако при достижении их критической концентрации продукт теряет необходимые вязко-пластические свойства и, с учетом необходимости дальнейших процессов эмульгирования, может стать непригодным для целей обеспыливания. Для этого необходимо было разработать и исследовать способ приготовления битумных вяжущих методом окисления тяжелых нефтяных остатков с регулированием группового углеводородного состава и вязко-пластичных свойств продуктов.

Рассмотрены структурно-групповые составы вяжущих, полученных из гудрона и остаточных продуктов производства масел из гудронов – асфальтов пропановой деасфальтизации (асфальт, АПД).

Сущность эксперимента заключается в определении сырьевой базы для производства битумного вяжущего, удовлетворяющего определенным условиям применения, и обосновании технологии получения этого связующего на производстве.

На рисунке 2.5 представлен лабораторный окислительный куб, использовавшийся для программы окисления тяжелых нефтяных остатков с целью отработки режима окисления и определения технических характеристик получающихся продуктов.

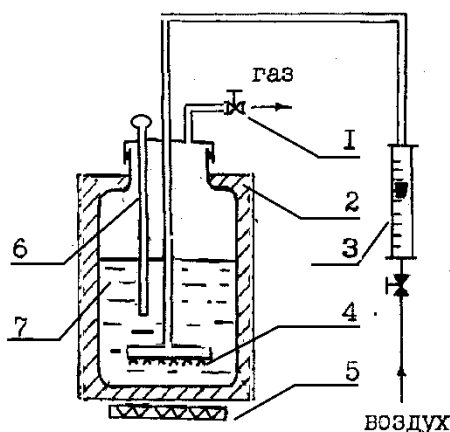


Рисунок 2.5 – Лабораторный окислительный куб:

1 – дистилляционный газ; 2 – корпус реактора; 3 – ротаметр; 4 – барботер;
5 – подогрев; 6 – карман градусника; 7 – связующее в реакторе

Структурно-групповой состав гудрона и вяжущих, полученных на его основе методом окисления нефтяного сырья, приведен в таблице 2.4.

Результаты исследования процесса окислительной поликонденсации тяжелых нефтяных остатков разного исходного генезиса: гудронов и АПД, показали, что качество вяжущих в значительной степени зависит от сырья окисления. В силу производственных процессов при получении масляной продукции, асфальт может быть с температурой размягчения от 35 до 50 °С, что существенно влияет на выбор технологических процессов получения ПС.

Окисление проводилось при температуре 260 °С, расход воздуха составлял 12 л/мин. общей продолжительностью 12 ч. Каждые 2 ч проводился отбор проб и определение температуры размягчения. Эксперимент был остановлен при достижении температуры размягчения продукта 65 °С.

Таблица 2.4 – Свойства и структурно-групповой состав гудрона и битумных вяжущих, полученных из него при окислении

№	Наименование показателей	ГОСТ, ASTM	Гудрон ABT 2	АПД 36/30
1	T_p , °С, по КиШ	11506-73	38	42
2	Плотность, кг/м ³	3900-85	1008	1010
3	S общая, %	4294-03	2,74	2,34
4	η 120 °С, мПа·с	2919	358,0	367,5
5	парафины, %	17789-72	1,62	0,86
6	Групповой углеводородный состав, % (масс.)			
	парафино-нафтеновые	ГрозНИИ	11,76	6,94
	моноароматические (легкие)	–//–	14,87	15,09
	бициклические (средние)	–//–	19,87	23,57
	полициклические (тяжелые)	–//–	38,42	34,97
	бензольные смолы	–//–	14,85	19,08
	спиртобензольные смолы	–//–	–	–
	асфальтены	БашНИИ	8,93	5,85

Интенсивность окисления в первые часы была не высокой. По-видимому, имеет место индукционный период, при котором происходит конденсация ароматических фракций без существенного накопления смолисто-асфальтеновых веществ (рисунок 2.6).

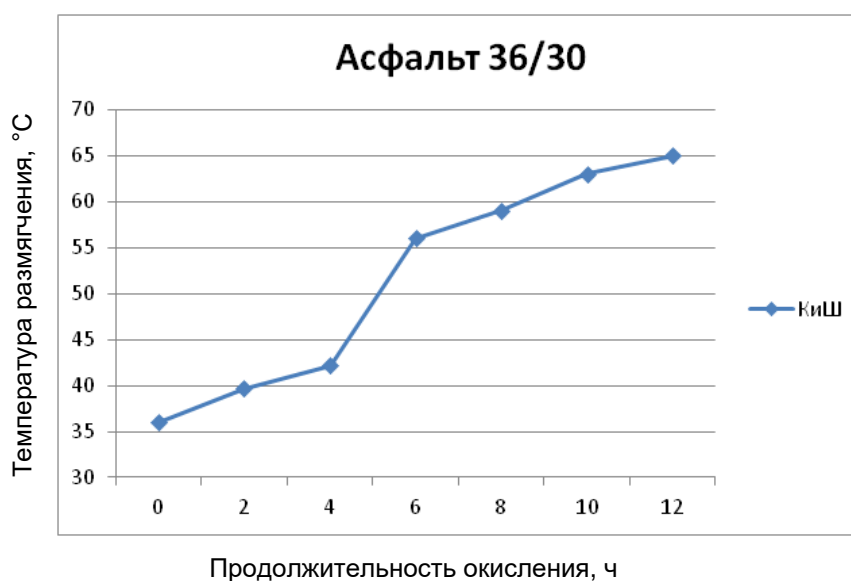


Рисунок 2.6 – Зависимость температуры размягчения (T_p КиШ, °С) от продолжительности окисления (ч) для Асфальта 36/30 (ПНОС)

После пяти часов окисления происходит скачок температуры размягчения, что может говорить о фазовом переходе и начале интенсивного накопления смолисто-асфальтовых веществ. В дальнейшем скорость роста температуры размягчения замедляется.

Для продуктов, предназначенных для обеспыливания, целесообразно установить такой режим получения, при котором содержание асфальтенов было бы на приемлемом уровне, интенсивность производства была как можно более высокой, и при этом имел место запас по температуре размягчения.

Исследование вязко-пластичных свойств нефтесвязующих. Были исследованы структурно-механические свойства органических вяжущих следующих органических материалов: асфальт пропановой деасфальтизации гудрона (АПД) с температурой размягчения по КиШ 38 °С, (АПД 38); окисленный АПД до температуры размягчения по КиШ 43 °С, (АПД 43); Компаунд КиШ 53 °С; строительный битум БН 70/30 с температурой размягчения по КиШ 70 °С.

По экспериментальным данным, полученным с использованием вискозиметра РВ-8 системы Волоровича, определена динамическая вязкость (η) органических материалов в интервале температур 80–190 °С показаны в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Динамическая вязкость органических материалов

Наименование	Динамическая вязкость при температурах, °С														
	80	90	100	110	120	125	130	135	140	145	150	160	170	180	190
АПД 38	70		16		4,9	3,1	2,8	2,6	2,4						
АПД 43		81,2		24,3				4,5	3,7	3,2	2,8				
Компаунд		132			31	19,1	7,8	6,7	5,8		4,4				
БН 70/30				161			170			27			7,5	6,7	

По вязкостно-температурным данным методом конечных разностей определена первая $\frac{d\eta}{dt}$ и вторая производная вязкости связующих по

температуре $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ (ускорение изменения вязкости связующих) (рисунок 2.7).

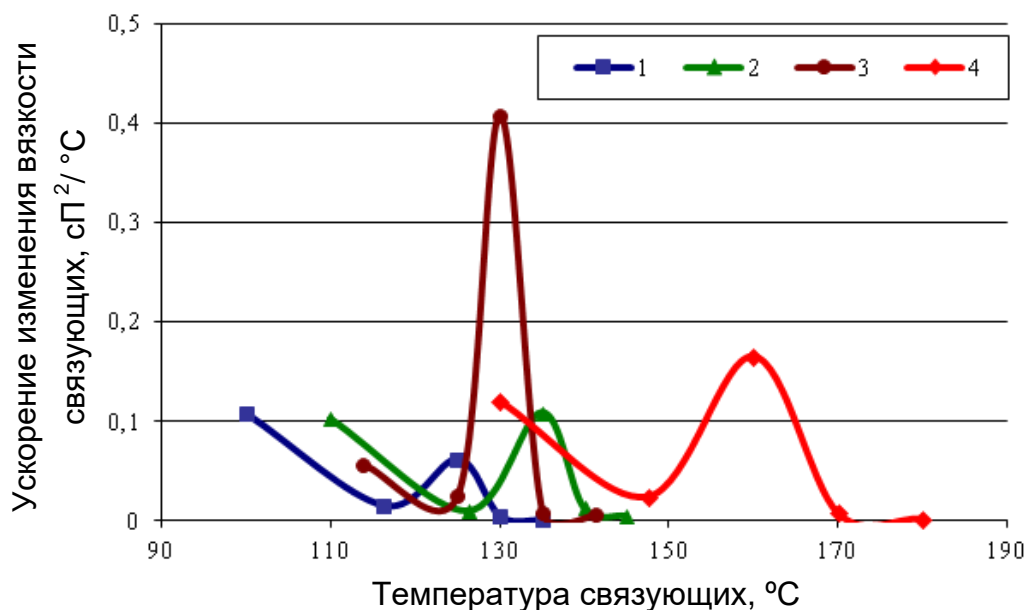


Рисунок 2.7 – Зависимость ускорения изменения вязкости связующих от их температуры:

1 – АПД 38; 2 – АПД 43; 3 – Компаунд; 4 – битум БН 70/30

Экстремумы функции характеризуют переход нефтяных дисперсных систем из вынужденно-пластического состояния в состояние полностью разрушенной структуры. Средние значения температур (t_m) данного фазового перехода текучести вяжущих и динамической вязкости (η_T) в условной точке фазового перехода. В таблице 2.6 представлены реологические свойства сырья и органических вяжущих.

Таблица 2.6 – Реологические свойства сырья и органических вяжущих

№	Наименование вяжущего	Температура размягчения по КиШ, °С	Температура текучести (t_T), °С	Динамическая вязкость при температуре текучести (η_T), сП
1	АПД 38 (ПС-2)	38	125	310
2	АПД 43 (ПС-1)	43	135	450
3	Компаунд	53	130	780
4	Битум БН 70/30	70	160	900

Для установления взаимосвязи между динамической вязкостью и температурой нагрева вяжущего с учётом его температуры размягчения по КиШ построен график зависимости в логарифмических координатах (рисунок 2.8).

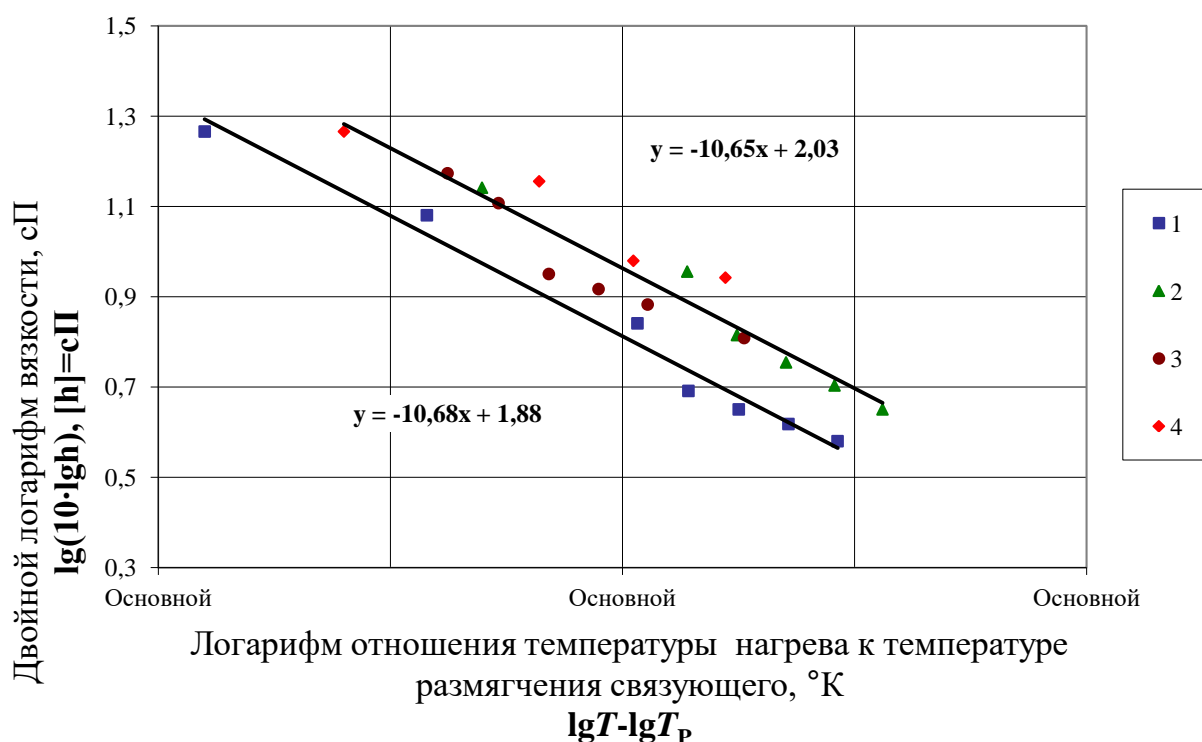


Рисунок 2.8 – Логарифмическая вязкостно-температурная характеристика органических вяжущих:

1 – АПД 38; 2 – АПД 43; 3 – компаунд; 4 – битум БН 70/30

Для окисленных вяжущих уравнение регрессии имеет вид:

$$\lg \lg \eta = 10,65 \cdot \lg \left(\frac{T_p}{T} \right) + 2,03, \quad (2.1)$$

где η – динамическая вязкость вяжущих при температуре, Па·с;
 T_p – температура размягчения по методу «Кольцо и Шар», °К;
 T – температура испытания, °К.

Малая дисперсия экспериментальных точек позволяет достаточно точно для технической характеристики определить вязкость вяжущих по точке размягчения в температурной области 90–150 °С. С учетом погрешности реологических измерений ($\pm 2\%$), можно говорить об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных.

Кажущуюся энергию когезии рассчитывали по уравнению Франкеля-Эйринга (2.5) для течения вязких жидкостей [24] с использованием данных эксперимента. Показана зависимость вязкости от обратной температуры в соответствии с уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left(\frac{V_k}{RT} \right), \quad (2.2)$$

где V_k – кажущаяся энергия когезии, кДж/моль;
 η_0 – предэкспоненциальный множитель;
 R – универсальная газовая постоянная, равная 8,13 Дж/моль·град.

Полученные кривые адекватно описываются уравнением (2.1).

По уравнениям регрессии определена кажущаяся энергия когезии (V_k) и предэкспоненциальный множитель для органических вяжущих в интервалах температур от 80 °С до температуры текучести (t_T) и от t_T до 190 °С (таблица 2.7). На рисунке 2.9 представлена вязкостно-температурная характеристика органических вяжущих.

Таблица 2.7 – Структурно-механические параметры органических вяжущих

№	Наименование вяжущего	Параметры уравнения регрессии			
		80 °С до t_T		t_T до 190 °С	
		$\eta_0, 10^{-11}$	$V_k, \text{кДж/моль}$	$\eta_0, 10^{-5}$	$V_k, \text{кДж/моль}$
1	АПД 38	3	75,8	30	23,0
2	АПД 43	4	77,0	9	28,3
3	Компаунд	5	78,0	0,4	40,0
4	Битум БН 70/30	40	76,5	0,2	45,6

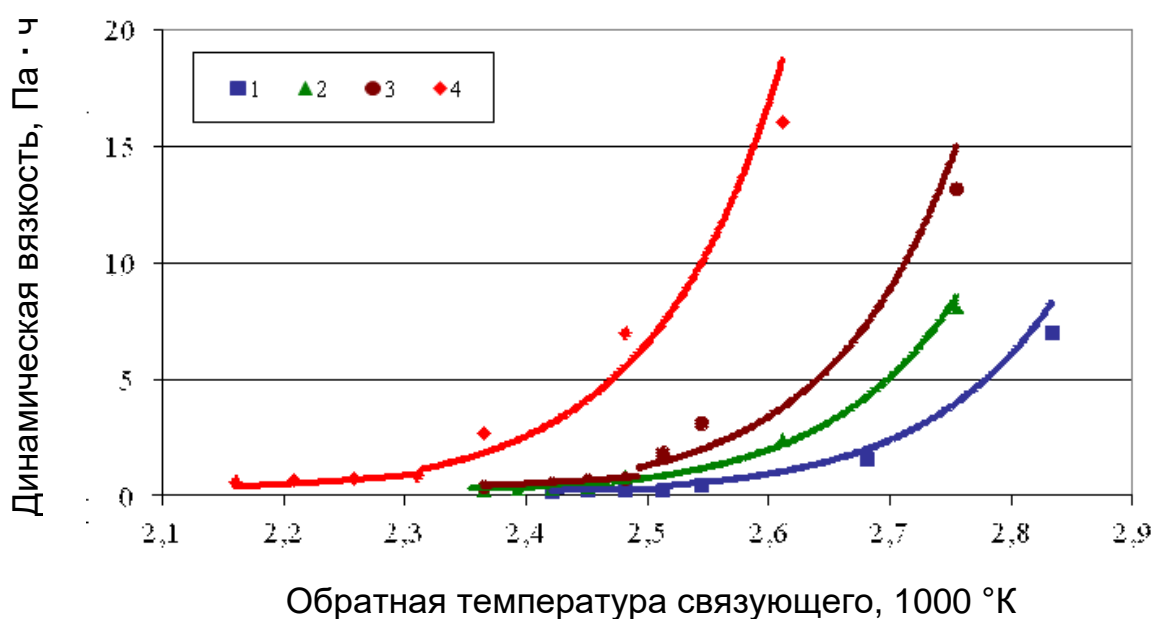


Рисунок 2.9 – Вязкостно-температурная характеристика органических вяжущих: 1 – АПД 38; 2 – АПД 43; 3 – компаунд; 4 – битум БН 70/30

Литературные данные [21, 35, 38, 92, 109] подтверждают постепенный, многостадийный переход нефтяных дисперсных систем от бингамовского к ньютоновскому течению. Наиболее сильное снижение когезии принимают за условное разрушение высокоэластичного состояния.

Энергия когезии в интервале до t_T для асфальта пропановой деасфальтизации, продуктов его окисления и битума БН 70/30 близка к значению 76 кДж/моль. В Компаунде (образец № 3) энергия когезии выше

при меньшей температуре размягчения по КиШ, этот факт отражает природу сил дисперсионного взаимодействия между структурными элементами при вязком течении рассмотренных веществ. В высокоэластичном состоянии в окисленных промышленных битумах и вяжущих, полученных из АПД, преобладают более слабые ориентационные взаимодействия по сравнению с окисленными компаундами на основе асфальта пропановой деасфальтизации и пекового дистиллята, для которых характерны более сильные энергетические взаимодействия полиароматических пластин.

В жидкотекучем состоянии кажущаяся энергия когезии окисленных вяжущих линейно повышается с увеличением температуры размягчения по КиШ:

$$V_k = 0,8 \cdot t_p - 6, \quad (2.3)$$

где t_p – температура размягчения вяжущего, °С.

Результаты исследований показали, что для окисленных АПД выполняются общие закономерности вязкого течения, характерные для других асфальтенсодержащих нефтяных дисперсных систем.

По полученным уравнениям (2.1) и (2.3) можно с достаточной точностью оценивать динамическую вязкость и энергию вязкого течения окисленных вяжущих по их температуре размягчения.

Температура текучести окисленного компаунда ниже на 10–20 °С по сравнению с температурой текучести вяжущих, близкими по температуре размягчения по КиШ, что указывает на снижение температуры нагрева органического пылесвязующего при приготовлении эмульсионных профилаткических средств и экономию затрат при их производстве.

2.4 Методика получения и методы промышленной оценки качества профилактических эмульсий в геоэкологии

Эмульсионные вяжущие представляют собой пленкообразующий материал, однородную маловязкую жидкость темно-коричневого цвета, состоящую из нефтяного связующего и водного раствора поверхностно-активных веществ (эмульгатора). Причем, эмульсионные капли стабилизируются эмульгатором после их образования в соответствии с определенными закономерностями эмульгирования [22, 35, 37]. В зависимости от того, какова электрокинетическая природа конкретно исследуемого эмульгатора, мы можем получить разные типы эмульсий (M\B, B\M), и даже разные виды дисперсной системы (эмульсии, пасты, пены) на одном и том же вяжущем.

Опытно-промышленные партии углеводородных эмульсий получены на битумно-эмульсионной установке (БЭУ) периодического типа действия марки «ЛаПРОМ Л» производства «Давиал Механик» на базе «Уралхимпласт-Амдор», г. Нижний Тагил. Принципиальная схема битумно-эмульсионной установки представлена на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Принципиальная технологическая схема битумно-эмульсионной установки

Разогретое углеводородное связующее (у.в.с.) сливают в «битумную» емкость и разогревают до температуры, обеспечивающей свободную подачу связующего в диспергатор.

В подогретую до температуры 45–47 °С подкисленную концентрированной соляной кислотой (HCl) водную «фазу» (в.ф.) вводится эмульгатор согласно принятой рецептуре. Водный раствор перемешивается с помощью циркуляционного насоса в течение 5 мин, после чего отбирается проба на *pH*, показатели которой должны находиться в пределах 1,9–2,4.

В качестве катионоактивного эмульгатора для приготовления опытных партий углеводородных эмульсий использовали эмульгатор марки «АМДОР-ЭМ», ТУ 0257-007-35475596-98 с изм. 1, 2, 3 производства ООО «Уралхимпласт-Амдор», г. Нижний Тагил.

Концентрация соляной кислоты (HCl) определяется в соответствии с пунктом 3 (подпункт «В») ВСН 115-75 «Приготовление дорожных эмульсий» рН-метром марки И160МИ для определения водородного показателя водной фазы эмульсии (рН) с точностью не ниже 0,01 единицы. Технологические характеристики полученных углеводородных эмульсий приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристики полученных углеводородных эмульсий (у.в.с. – углеводородное связующее; в.ф. – водная фаза)

№	Тип (ТУ) эмульгатора	Состав эмульсий, %			<i>pH</i> водной фазы, <i>pH</i>	Температура °С.		Расход, л/ч	
		у.в.с.	в.ф.	эмульгатор		у.в.с.	в.ф.	у.в.с.	в.ф.
1	АМДОР-ЭМ	57	40	2	2,29	146,7	45,5	310	200
2	АМДОР-ЭМ	57	40	2	2,29	142,0	47,7	310	200

В рамках эксперимента по получению эмульсионного брикетного связующего проведена подготовка исходных связующих, определен их рациональный состав, определено необходимое содержание эмульгаторов и вспомогательных компонентов. Установлен режим насосного оборудования

для получения оптимальной концентрации эмульсии и температурный режим, необходимый и достаточный для растворения компонентов водной фазы и удовлетворительной вязкости нефтесвязующих.

Текучесть – величина, обратная вязкости. При течении эмульсии, в зависимости от гранулометрического состава эмульсии, ее температуры и концентрации, может проявляться аномалия вязкости эмульсии. За небольшим исключением чем меньше гранулометрический состав и выше ее температура, тем меньше аномалия вязкости. Ее необходимо учитывать при смешении с металлургическим сырьем, поскольку в состав шихты входит пылеватые и тонкодисперсные частицы, смачивание которых затруднительно.

Критерием рациональной устойчивости эмульсий – устойчивости при производстве, транспортировании и хранении является термодинамическое уравнение:

$$(c_{\text{б}} \cdot t_{\text{б}} + c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}) / 100 \leq 82 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.4)$$

где $c_{\text{б}}$, $c_{\text{в}}$ – концентрация битумной фазы и водной фазы, доли ед;

$t_{\text{б}}$, $t_{\text{в}}$ – температура битумной и водной фазы соответственно, $^\circ\text{C}$.

Сущность процесса заключается в одновременном разогреве битумного связующего более $140 \text{ } ^\circ\text{C}$ и водного раствора ПАВ до $50 \text{ } ^\circ\text{C}$, а затем смешение их в соответствии с принятым соотношением. В этой связи температура эмульсии на выходе из установки может составить больше температуры кипения воды, что приведет к ее незамедлительному расслоению.

На рисунке 2.11 показана лабораторная эмульсионная установка Давиал ЛАПРОМ 800 «Уралхимпласт-Амдор» и образцы экспериментальных эмульсий для брикетирования.



Рисунок 2.11 – Лабораторная эмульсионная установка Давиал ЛАПРОМ 800 «Уралхимпласт-Амдор». Образцы экспериментальных эмульсий для брикетирования

Критерием качества эмульсии является ее однородность. Для использующихся в технике битумных эмульсий этот параметр выражен в контроле остатка на сите с сеткой № 014 (диаметр отверстия в свету – 140 мкм) на первые, седьмые, а затем на тридцатые сутки. Однородность – комплексный фактор оценки качества показывает, насколько данная эмульсия устойчива во времени, какова (в среднем) способность смачивать тонкодисперсный наполнитель, прокачиваемость данной эмульсии через форсунки и др.

Существует дополнительный показатель битумных эмульсий – индекс распада (ИР). При помощи индекса распада определяют один из трех условных классов эмульсии. Сущность заключается в смешении эмульсии со строго определенным минеральным наполнителем с наперед заданной пористостью.

В общем случае речь идет о непрерывном гранулометрическом составе частиц с чрезвычайно большой площадью поверхности смешанного минералогического состава с капиллярными порами и глухими пустотами. Для определения окончательного соотношения компонентов, типов и концентраций связующих веществ с наперед заданной скоростью распада необходимо дополнительное исследование по дзета-потенциалу ПАВ-эмульгатора.

Для данного исследования принята методология определения коэффициента адгезии модельных веществ в поровой структуре субстрата, в соответствии с которой определены рациональные сырьевые компоненты для получения более монодисперсных эмульсионных связующих с оптимальным коэффициентом адгезии по отношению к исходной металлургической шихте.

Порядковые номера эмульсий в таблице 2.9. соответствуют связующим веществам из ТНО:

ПС-2 – крекинг остаток (К.О.) с установки ТК-3;

ПС-1 – промпродукт асфальто-пропановой деасфальтизации (АПД) гудрона с установки масляного блока ПД 36/1.

Таблица 2.9 – Качественные показатели углеводородных эмульсий

№	Тип связующего	Тр по КиШ связующего, °С	Остаток на сите № 014, %	Условная вязкость, сек с диаметром трубки, мм:			Хранение эмульсии, (сут) по остатку на сите № 014, %:	
				3	4	5	7 сут.	30 сут.
1	ПС-1	38	0,03	11,82	7,86	3,5	0,06	0,21
2	ПС-2	53,5	0,14	23,46	15,48	5,98	0,23	0,7

Из приведенных данных в таблице 2.9 сделан вывод о более высокой однородности профилактической эмульсии, в сравнении с аналогичными дорожными битумными эмульсиями. Вязкость полученных эмульсий, в отличие от аналогичных дорожных битумных эмульсий, достаточна, чтобы перекачивать их под давлением.

После адсорбции ПАВ-эмульгатора на поверхности субстрата достигается его обволакивание углеводородным связующим и образование в поверхностном слое между активными высокомолекулярными соединениями связующего, а также материалом субстрата нового вещества – хемосорбционных соединений типа мыл.

Дальнейший цикл адгезии углеводородных связующих в большой степени зависит от миграции отдельных его компонентов в поровой структуре субстрата или их превращений, связанных со старением.

Гранулометрический состав полученных эмульсий для технологии обеспыливания – профилактических эмульсий – определен в соответствии с методикой *Akzonobel*. Распределение частиц дисперсной фазы эмульсий для обеспыливания представлено на рисунке 2.12.

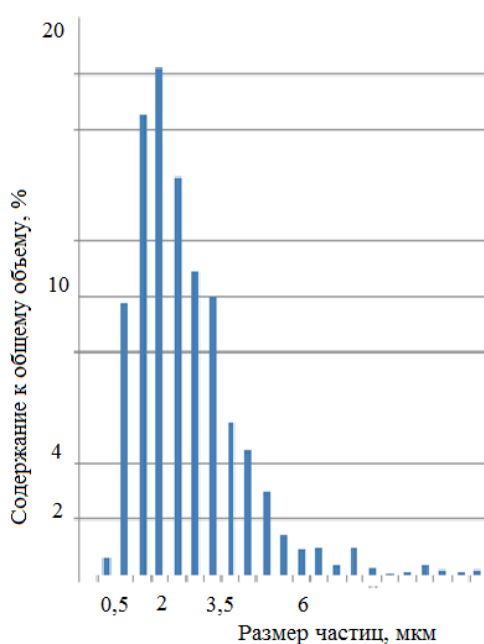


Рисунок 2.12 – Распределение частиц дисперсной фазы эмульсий для обеспыливания

Эмульсии из тяжелых нефтяных остатков НПЗ, ПС-1 отличаются более высокой однородностью, более монодисперсным гранулометрическим составом и при меньшем содержании ПАВ-эмульгаторов обеспечивают более удовлетворительное смешение с рудными минеральными наполнителями, принятыми в качестве исходных данных.

В частности, это иллюстрируется в два раза более мелким размером частиц дисперсной фазы в экспериментальных эмульсиях – 2 мкм против 4–5 мкм в аналогичных дорожных битумных эмульсиях.

Это обеспечивает более высокую смачиваемость рудных тонкодисперсных заполнителей и однородность распределения связующего по объему шихты при их смешении.

2.5 Разработка методики и исследование электрокинетических свойств профилактических эмульсий при обеспыливании

В разделе представлены исследования образцов разработанных профилактических пылесвязующих веществ (ПС) для использования в открытой и строительной геотехнологии по авторской методике определения их электрокинетических свойств [50].

Впервые электрокинетическая природа эмульсий показана и развита в связи с демульгированием нефтяных эмульсий при добыче нефти. При этом были разработаны первые методики исследования эмульсий обратного типа («вода в масле»). При пропускании постоянного электрического тока через эмульсию, наступала коалесценция капелек воды, наблюдаемая фотоэлементами [7]. С помощью микроскопа наблюдали, что капельки эмульсии в электрическом поле деформируются и группируются в цепи, располагающиеся параллельно силовым линиям. В эмульсиях типа «вода в масле» (В/М) коалесценция наступает, когда капельки, образующие цепочку, приходят в соприкосновение. Эти цепи проводят ток и отталкиваются друг от друга.

В эмульсиях типа «масло в воде» (М/В) коалесценция не наступает. При заряджении конденсатора, содержащего такую эмульсию, энергия расходуется не только на поляризацию диэлектрической среды, но и на механическую работу, а именно на деформацию капелек и на изменение распределения дисперсной фазы в объеме вещества [37, 50].

Наиболее широко электрокинетическая природа эмульсий развита в связи с демульгированием нефтяных эмульсий при добыче нефти. Разработаны методики исследования эмульсий обратного типа. При пропускании постоянного или переменного тока через эмульсию может наступить коалесценция капелек воды, наблюдаемая фотоэлементами [7, 50].

С помощью микроскопа было видно, что капельки эмульсии в электрическом поле деформируются и группируются в цепи, располагающиеся параллельно силовым линиям. В эмульсиях типа «Вода в Масле» (В/М) коалесценция наступает, когда капельки, образующие цепочку, приходят в соприкосновение. Эти цепи проводят ток и отталкиваются друг от друга. В эмульсиях типа «Масло в Воде» (М/В) коалесценция не наступает. При заряджении конденсатора, содержащего эмульсию, энергия расходуется не только на поляризацию диэлектрической среды, но и на механическую работу, а именно на деформацию капелек и на изменение распределения дисперсной фазы в объеме [7, 37, 50].

Задачей исследования было установление количественного показателя электрокинетической природы, наиболее обобщенно и более точно указывающего на качество битумных и углеводородных эмульсий, характеризующего параметры эмульсий при их получении, транспортировании, хранении и использовании. Была предложена методика исследования электрических свойств, аналогичная методике исследования дисперсных материалов в коллоидных растворах [88]. Двойной электрический слой гранул эмульсии представлен на рисунке 2.13.

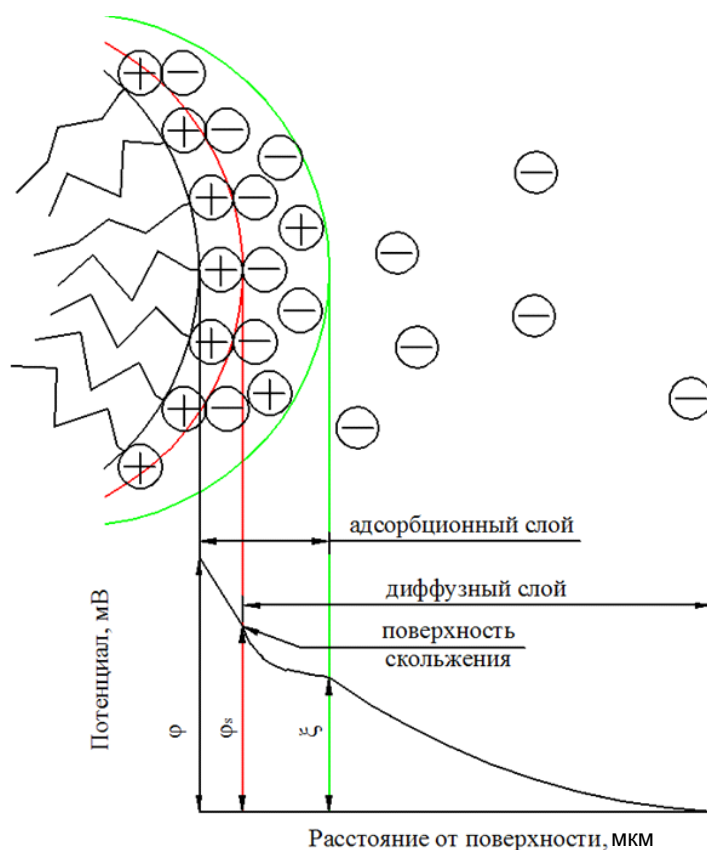


Рисунок 2.13 – Двойной электрический слой гранул эмульсии:
 φ – общий потенциал системы; φ_s – потенциал упорядоченного
 слоя; ξ – потенциал диффузного слоя

При формировании нефтяных эмульсий основным фактором их устойчивости является двойной электрический слой (ДЭС) капле дисперсной фазы в дисперсионной среде, полный потенциал которой складывается из адсорбционного потенциала (формируемый молекулами эмульгатора) и потенциала диффузного слоя (формируемый системой противоионов).

Общий потенциал φ ДЭС снижается по мере удаления от поверхности капли, причем в адсорбционном слое наблюдается линейное снижение φ . Нарушение линейной зависимости происходит на границе между адсорбционным и диффузными слоями противоионов. В диффузном слое потенциал φ снижается по экспоненте. Прямых методов измерения

потенциалов на границе адсорбционного слоя не существует, однако можно измерить другую близкую величину – электрокинетический потенциал ξ (дзета-потенциал) [7, 50]. Дзета-потенциал можно определить как потенциал границы скольжения фаз при их относительном движении во внешнем электрическом поле.

Для определения дзета-потенциала нами разработана методика определения сил взаимодействия двойного электрического слоя грубодисперсной системы, обуславливающих степень агрегации и седиментации эмульсионных вязущих, а также скорость распада дисперсной системы при контакте с субстратом. Сущность разработанной методики основана на определении скорости движения заряженных гранул дисперсной фазы относительно дисперсионной среды во внешнем электрическом поле.

Опытная установка включает источник постоянного тока, блок измерительных устройств, определяющий электрические параметры системы, и рабочий орган установки – U -образную трубку, показанную на рисунке 2.14.

При прохождении электрического тока через двухфазную систему, состоящую из заряженных гранул эмульсии и диффузного слоя раствора ПАВ, вследствие разности потенциалов происходит относительное смещение фаз и перемещение системы по границе раздела фаз. Для наблюдения и измерения этого явления мы воспользовались методом движения подвижной границы Гельмгольца-Смолуховского [7, 50], приняв необходимые допущения, связанные с грубодисперсными системами.

В основании U -образной трубки помещается эмульсия. На поверхность эмульсии налита контактная жидкость, которая является дисперсионной средой эмульсии или имеет одинаковую с ней электропроводность. В контактную жидкость погружены электроды с запасом хода подвижной границы.

На электроды подают напряжение. Через некоторое время подвижная граница установит новый уровень в колене U -образной трубки противоположного знака заряда гранул эмульсии, как показано на рисунке 2.14. Следовательно, в нашем случае частицы эмульсии заряжены положительно, так как подвижная граница повышается в анодном пространстве.

а



б



Рисунок 2.14 – Рабочий орган установки для определения электрокинетического потенциала эмульсии методом электрофореза:

а – ход эксперимента; *б* – эмульсия из левого колена поднимается в анодном пространстве (правое колено)

Зная величину смещения уровня S за определенный промежуток времени t , можно экспериментально рассчитать скорость электрофореза: $V = S/t$, м/с. С другой стороны, скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле по выражению линейной скорости жидкости Гельмгольца-Смолуховского равна:

$$V = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi H}{\kappa \eta}, \quad (2.5)$$

где V – скорость движения заряженных частиц, м/с;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость, Н/В²;

H – напряженность электрического поля (градиент потенциала), В/м;

ξ – дзета-потенциал, В;

k – коэффициент, зависящий от формы частиц ($k = 2/3$ – для сферических частиц, $k = 1$ для цилиндрических);

η – вязкость среды, Н·с/м².

Как видно из уравнения, скорость электрофореза тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды, напряженность электрического поля, величина ξ -потенциала (т. е. заряд частиц) и чем меньше вязкость среды, а также зависит от формы частиц.

Заключительное уравнение, позволяющее рассчитать величину дзета-потенциала имеет выражение:

$$\xi = \frac{k\eta V}{\varepsilon_0 \varepsilon H}, \quad (2.6)$$

В результате экспериментов, в отличие от аналогичных экспериментов лишь качественно свидетельствующих о явлении электрофореза (электроосмоса), основанных на пропускании электрического тока между неподвижными электродами в ванне с эмульсией [50], по данной методике получаем потенциал заряженных гранул эмульсии, выраженный в вольтах и определенный с точностью до 0,01 В, менее чем за 15 мин.

Результаты сопоставительного анализа показаны в таблице 2.10.

В рамках эксперимента получены данные и сопоставлены показатели дзета-потенциала (ξ -потенциала) для следующих дисперсных систем эмульгированных вязких и тяжелых нефтяных остатков: эмульсии дорожные по ГОСТ Р 52128-2003 – ЭБК-1, ЭБК-2, ЭБК-3; опытные углеводородные эмульсии, разработанные и приготовленные на основе ТНО – ТК-57/2, ПД-36 1/1, БН 50/3, М-100/1.

Таблица 2.10 – Величины ξ -потенциалов исследуемых образцов*

Наименование образца	Состав эмульсии, %			Условная вязкость, с	Остаток на сите № 014, г	pH боковой жидкости	Дзета-потенциал ξ , мВ
	Углеводородное связующее	HCL	Эмульгатор				
ЭБК-1	55	0,25	0,4	15	0,3	1,97	67,11
ЭБК-2, 57	57	0,4	0,6	12	0,3	1,98	78,8
ЭБК-2, 55	55	0,3	0,5	10,3	0,08	2	77,9
ЭБК-3, 57	57	0,54	1	11,2	0,2	2,01	79,4
ЭБК-3, 60	60	0,7	1	10,7	0,2	2,34	81
ТК-3, 57	57	1,2	2	7,2	0,12	2,2	115,1
ВККО, 60	60	0,7	1	12	0,1	2,29	79,51
ПД 36/1, 51	51	1,13	2	н.д.	0,06	2,14	166,32
ПД 36/1, 57	57	0,7	1,5	12	0,09	2,15	84,3
ПД 36/1, 60	60	0,7	1	11,8	0,14	2,29	82,9
ПД 36/1, 60	60	0,36	0,5	11,9	0,9	1,8	69,81
БН 50 (к4)	53	0,7	1,5	9	0,76	2,15	86,3
М-100, 50	50	0,35	0,5	4,75	0,02	2,13	71,2
М-100, 70	70	0,36	0,5	11,2	0,15	1,8	68,14

Примечание. ЭБК – эмульсия битумная катионная ГОСТ 52128-2003; ТК-3 – крекинг остаток термического крекинга; ВККО – крекинг остаток вакуумной концентрации крекинг остатка; ПД – асфальт пропановой деасфальтизации; БН – битум строительный нефтяной

Величина ξ -потенциала позволяет судить об устойчивости эмульсии и степени ее распада при контакте с субстратом, поскольку последнее зависит от его величины.

Как видно, полученные данные, с одной стороны, подтверждают распределение по качеству между собой эмульсий разных марок, с другой – служат инструментом для оптимизации состава исследованных образцов.

При широком рассмотрении данной методики, можно рекомендовать в дальнейшем замену трудоемких, малоточных методов исследования битумных и углеводородных эмульсий из тяжелых нефтяных остатков на более точные (по ξ -потенциалу) и подготовить на базе статистического материала обобщенную классификацию эмульсий в соответствии с показателем силы двойного электрического слоя.

2.6 Выводы по главе 2

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Определены эффективные пылесвязующие вещества для закрепления пылящих поверхностей карьерных автодорог, породных хвостохранилищ и техногенных отвалов – органические нефтесвязующие.

2. Исследованы технические свойства и определены требования, предъявляемые к пылесвязующим веществам – органическим нефтесвязующим.

3. Разработана технология получения эмульсионных пылесвязующих на основе органических нефтесвязующих различного состава. Обоснован выбор рациональных нефтесвязующих по их групповому углеводородному составу, физико-химическим свойствам и на основе технических свойств получаемых из них эмульсий.

4. Проведены лабораторные эксперименты и представлены результаты исследований эмульсионных нефтесвязующих, основные рабочие рецептуры и методики оценки их качества.

5. Разработана и апробирована в экспериментальном режиме методика исследований электрокинетических свойств эмульсионных битумных вяжущих и тяжелых нефтяных остатков, предназначенных для дорожного строительства и обеспыливания грунтовых автомобильных дорог.

6. Получены данные по дзета-потенциалу исследованных образцов с целью классификации и сопоставления эмульгированных нефтяных продуктов (БНД, ТНО).

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ КАРЬЕРНЫХ АВТОДОРОГ И ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ

Существует проблема оперативной сравнительной оценки прочности грунта при целенаправленном изменении его физико-технических свойств. Особенно остро эта проблема стоит при применении минеральных и органических вяжущих для укрепления, упрочнения грунта или связывания его с теми или иными целями, например при закреплении откосов, пылящих поверхностей техногенных отвалов, хвостохранилищ и при обеспыливании карьерных автодорог [7, 11, 51].

В настоящей работе предложен и апробирована на ряде горно-металлургических объектов метод оценки физико-механической прочности грунтов, рудных материалов и мелкозернистых техногенных образований (шламов, зол, металлургических пылей) с использованием способа прессования при различных давлениях с последующим определением прочностных характеристик брикетов. Особенность метода заключается в том, что в отличие от средних и больших давлений прессования, применяемых ранее [87, 105], используются малые – до 5,0–5,5 МПа, которые моделируют условия взаимодействия вяжущих с минеральным материалом при малых нагрузках при связывании и укреплении грунта, техногенных образований. Отличие заключается также и в том, что используется малая пресс-форма рабочим диаметром 2,0–2,5 мм. Данный метод позволяет оперативно, на месте производства работ или при контроле качества закрепленных грунтов и пылящих поверхностей определить степень когезионного упрочнения грунта и выбрать наиболее подходящие для данных объектов и условий применения вяжущие материалы и их дозировки.

Геологические структуры, а так же карьерные дороги, сложенные породой или наносами антропогенного генезиса различаются по своему составу (химическому, гранулометрическому) и свойствами (физико-механическими, фильтрационными, сорбционным, адгезионным) от фоновых пород, их вмещающих. Свойства их поверхности определяется преимущественно техногенными процессами. Процессы техногенного воздействия на горные породы и массивы часто сопровождаются их дроблением и измельчением. При этом образуются мелкодисперсные частицы различной формы, которые характеризуются чрезвычайно большой площадью и нарушенной поверхностью. В данной работе рассматривается вариант склеивания этих разобщенных частиц, изменения их поверхностных свойств и оценки физико-механических свойств адгезионного контакта при обработке различными, используемыми в отрасли, связующими.

В связи с тем, что связующие вещества используются для укрепления соединительных слоев дорожных одежд, обеспыливания и закрепления пылящих поверхностей, планируется отбирать аналитическую пробу материалов, составляющую объект воздействия – поверхность откоса техногенного массива, верхний слой дорожной одежды карьерной автодороги, пробы из объема наносов терриконов и породных хвостохранилищ. Проба просеивается и объединяется с различным содержанием пылесвязующих веществ, брикетируется в специальной пресс-форме ($d=25$ мм) при низком давлении прессования (менее 4,5 МПа) и испытывается на водостойкость и при одноосном сжатии. В результате исследования будет установлен оптимальный тип связующего, а так же его целесообразный расход по критериям достаточной когезионной прочности при склеивании частиц и удовлетворительной атмосферной стойкости по остаточному объему пор.

3.1 Исследование физико-механических свойств обеспыленных поверхностей карьерных автодорог и техногенных массивов

В основу научных и методических основ исследования процессов изменения строительных свойств грунтов при обеспыливании поверхностей горных пород и техногенных массивов положена дисперсная теория академика П. А. Ребиндера склеивания минеральных материалов и адсорбции на их поверхности клеящих веществ – органических пылесвязующих, обеспечивающих новые свойства органо-минеральной дисперсной системе.

3.1.1 Исследование физико-механических свойств методом брикетирования и анализа прочности брикетов

Удовлетворительные физико-технические и строительно-технологические свойства укрепляемого грунта в геотехнологии достигаются за счет целенаправленного преобразования и улучшения взаимодействия на поверхности раздела фаз: поверхность минеральных частиц – пленка органического пылесвязующего.

Нефтесвязующие материалы способны соединять разобщенные твердые материалы (углеродистые, минеральные, рудные) и сохранять их прочный контакт в условиях внешних воздействий [26, 42, 71]. Они проявляют себя и как типично вязкий материал, и как упругое тело. Наибольшее распространение получили термопластические битумы, пеки и смолы нефтяного и каменноугольного происхождения. В отечественной практике они широко применяются в дорожном и промышленном строительстве, при получении эмульсионных связующих [22, 73].

Для исследования эффективности эмульсионных пылесвязующих к тем или иным минеральным или углеродистым материалам, принята методика оценки прочности брикетов, составленных из пылей (фракция –3 мм) и профилактического связующего.

При прессовании гомогенизированной смеси связующего с наполнителем совмещаются две операции: формование, то есть получение брикетов определенной формы и размеров, и собственно прессования – уплотнение массы и склеивание ее зерен под действием внешнего усилия. Связующие материалы обеспечивают пластическую деформацию массы и несут функцию клеящего вещества. Пластичность обусловлена внутренним строением связующего, его когезионными свойствами, трением зерен углеродистых наполнителей.

На прочность клеевого шва влияет толщина пленки связующего, адгезия к наполнителю, структурно-механические свойства связующего в адсорбционно-сольватном слое на границе с наполнителем. Поэтому компрессионные свойства массы и качество полученных брикетов (в первую очередь, их механическая прочность) зависят от вида и расхода связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава, формы зерен и адсорбционных свойств наполнителя [26, 87].

При смешении нефтяные связующие образуют граничные адсорбционно-сольватные слои на поверхности твердой фазы углеродистых материалов. Установлено [26, 109], что толщина поверхностного слоя в битумах меняется от 5 до 10 мкм. Считается, что в пограничном слое: наполнитель – связующего происходит изменение соотношения групповых углеводородных компонентов в сторону увеличения смолисто-асфальтеновой части в результате сорбции поверхностно-активных высокомолекулярных компонентов – в первую очередь, гетероактивных смол, а также инфильтрации и капиллярного отсоса масляной части в поры и трещины наполнителя.

Так формируется структурированный поверхностный слой нефтяных связующих материалов, имеющий большую вязкость, температуру размягчения по сравнению с объемным слоем связующего. При пластической сырой массы брикетов в ячейках прессы достигается сближение и аутогезионный контакт адсорбционно-сольватных слоев частиц наполнителя,

который, наряду с механическим заклиниванием частиц, приводит к получению высокопрочных углеродонаполненных систем – брикетов [26, 51]. Кроме того, упрочение брикетов также происходит в результате охлаждения брикетов за счет стеклования связующих веществ.

Для целей эксперимента по брикетированию были отобраны различные грунты и тонкодисперсные материалы, закладываемые в отвалы. В ходе эксперимента были отработаны физико-механические характеристики брикетов – прочность на одноосное сжатие, $P_{сж}$ в зависимости от расхода связующего.

На рисунке 3.1 представлен формовочный пресс (а) и полученные брикетированные образцы пылей со связующим (б).

а



б



Рисунок 3.1 – Формовочный пресс ОЗ ВУХИН, УДНИИ (а), полученные брикетированные образцы пылей со связующим (б)

Для выявления зависимости прочности брикетов от расхода вяжущих и определения оптимальных расходных интервалов проводили серии экспериментов по наработке и испытанию брикетов на сжатие, полученных в пресс-форме диаметром $d=2,5$ см.

Выполнено три серии экспериментов. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.2. В качестве рабочей шихты использовали смесь доменного шлама, аспирационной пыли и рудного концентрата. Состав шихты, % масс.: 40 доменного шлама естественной влажности, 40 – рудного концентрата, 20 – аспирационная пыль.

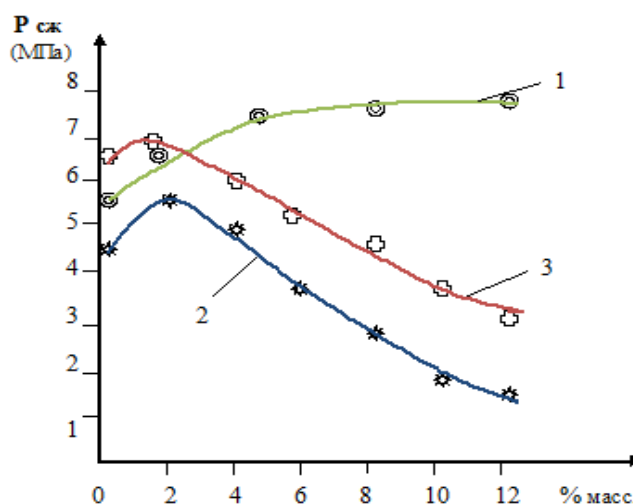


Рисунок 3.2 – Зависимость прочности при одноосном сжатии брикетированных образцов пылей с различными связующими в зависимости от их расхода в % масс:

1 – минеральное вяжущее (цемент и бентонит); 2 – органическое вяжущее (профилактическая эмульсия); 3 – комплексное вяжущее

Наработку производили на гидравлическом прессе Опытного Завода «ВУХИН», испытания на прочность – на автоматическом лабораторном прессе дорожной лаборатории «УралДорНИИ», г. Екатеринбург. Давление прессования составляло 4,5–5,5 МПа, выдержка при давлении прессования – 5 с. Брикеты из пресс-формы извлекали механическим способом, для предотвращения заклинивания пресс-форма смазывалась индустриальным маслом.

В первой серии в шихту заданного состава добавляли минеральное вяжущее – цемент. Во второй серии в аналогичную шихту добавляли органическое связующее (экспериментальную эмульсию из ТНО).

В третьей серии опытов, в шихту с зафиксированным расходом минерального вяжущего (2,5 % масс.) добавляли различное количество эмульсии. Результаты экспериментов показали, что прочность брикетов из шламово-рудной шихты без связующего после сушки в естественных условиях в течение 2-х сут. (48 ч) колеблется от 4 до 5,5 МПа. Однако прочность таких брикетов на сбрасывание (хрупкость) достаточно низка и составляет до 50 и более % (по выходу фракции менее 10 мм). Причем при сжатии брикеты без связующего разрушаются мгновенно и до мелких составных элементов (шихты), связность и пластичность таких брикетов отсутствует.

При добавлении цемента (кривая 1) прочность брикетов на сжатие повышалась до 7,8–8,0 МПа. Особенно заметный рост прочности наблюдался при начальном добавлении: 2% – 6,6 МПа, 5 % – 7,45 МПа. Это позволило рекомендовать в базовый состав добавление не более 3% цемента, так как по ряду причин необходимо было ограничить содержание минерального вяжущего минимально возможными расходами. Принят в следующих сериях опытов зафиксированный расход цемента 2,5 %. Брикеты на минеральном вяжущем разрушались ломко (трещиновато) по бетонному принципу разрушения. Выход мелочи при сбрасывании также высок (более 10 %), за счет ломкости краев и расколе брикетов при падении. Связность более высокая, чем у брикетов без связующего.

При добавлении органической связки (эмульсии без цемента) в исходную шихту брикеты получались более пластичные, легче извлекались из пресс-формы (с меньшим усилием выдавливания). Прочность на сжатие (кривая 2) имеет экстремум при малых расходах 2–4 %, в дальнейшем – падает ниже первоначального значения. Брикеты становятся мягко-пластичными и при сжатии сминаются (без развала). Прочность опускается

менее 2–1,5 МПа. Брикетты с большим содержанием эмульсии (более 7 %) плохо подсыхают при естественной влажности и температуре воздуха рабочего помещения за 2 суток.

Прочность брикеттов из шихты с органическим эмульсионным связующим на уровне более 5,0 МПа зафиксирована при расходах более 2,0 до 4,0 % масс. При этом количество органической связки в брикете составляло примерно от 1,25 до 2,5 % масс. Однако, «зеленая» прочность эмульсионных брикеттов существенно выше в сравнении с брикеттами на минеральном вяжущем.

В третьей серии опытов в шихту с зафиксированным содержанием минерального вяжущего (цемента) в количестве 2,5 % масс. добавляли органическое эмульсионное связующее в количестве до 12 %. Также зафиксирован экстремум, повышающий прочность брикета при небольших расходах органического связующего (до 3,5 %), затем прочность на сжатие монотонно падает до 3,1 МПа и обеспечивается, по-видимому комплексной связкой (цемент-эмульсия), а также ван-дер-вальсовскими силами притяжения частиц шихты в тонких пленках вяжущих материалов. В данном случае приемлемым по прочности на сжатие и хрупкость (по прочности на сбрасывание) можно отметить интервал расходов органического эмульсионного связующего 2–6 % масс. на данный тип шихты и принятый расход минерального вяжущего.

Расход минеральной и органической (эмульсионной) связки должен находиться в пределах:

- минеральное вяжущее (цемент) 2–3% (не более 5). Средний проектный расход на опытные испытания может быть задан в количестве 3 % масс.;

- органическое связующее (эмульсия на основе АПД, 55–60 % по органическому материалу) – 3–7 % масс. Средний расход, обеспечивающий прочностные свойства брикеттов, пластичность массы может быть принят в

количестве 5 % масс. Температура размягчения исходного АПД должна составлять не менее 42 °С по методу кольцо и шар (КиШ).

Проектная прочность брикетов на минеральном вяжущем достигается в установленные разработчиками временные сроки, однако, как видно из графика, проектная прочность брикетов на органическом вяжущем достигается быстрее. Все представленные рецептуры обладают достаточной прочностью – до 5 МПа, что указывает на возможность опытно-промышленного внедрения данных рецептур. При оптимальных соотношениях прочность на комплексном связующем достигается до заданных 5 МПа. Соотношение Ш + 2 % Ц + 7 % Э можно считать оптимальным для проектирования. Для повышения прочности на сжатие можно также добавлять жидкое стекло (СВ) в количестве 3 %.

В лабораторных условиях были приготовлены обеспыливающие эмульсионные составы на основе ТНО, АПД, КО в сопоставлении с дорожными битумными эмульсиями (ГОСТ 52128).

Результаты сопоставительного анализа катионных прямых концентрированных (60 % концентрация связующего) эмульсий первого рода представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Физические свойства эмульсионных профилактических средств из тяжелых нефтяных остатков

Наименование эмульсионного связующего	Кислое число раствора водной фазы, рН	Вязкость при 20 °С по вискозиметру ВУ, град	Условная вязкость при 20 °С, с	Однородность по остатку на сите № 014, %	Устойчивость при хранении*
АПД	2,34	6	11,2	0,3	0,4
КО	2,29	8	12,0	0,5	0,7
БНД 90/130	2,29	11	11,9	0,9	1,2

Примечание: * – определенная по остатку на сите № 014 после хранения в течение 30 сут.

В результате программы экспериментов по получению эмульсионных профилактических средств были получены эмульсии для длительного хранения (более 30 сут.) и холодного нанесения на поверхность обрабатываемого покрытия самотеком до +5 °С.

В результате лабораторных исследований эмульсионных профилактических средств установлено, что в отличие от битумов, эмульсии на основе АПД обладают лучшей однородностью и устойчивостью при транспортировании и хранении, определяемая по остатку на сите диаметром 0,014 мм.

Вязкость эмульсионных пылесвязующих не существенно отличается от битумных эмульсий, поскольку они приготовлены на оборудовании предусмотренных для диспергирования битумов, однако вполне достаточна для нанесения эмульсии самотеком – в пределах 9–15 с истечения 50 мл эмульсии при 20 °С.

На начальном этапе смачивания, непосредственно после мероприятий по обеспыливанию прямой ионной эмульсии первого рода, дисперсионная среда (водный раствор ионогенного эмульгатора и ПАВ) смачивает частицы пыли, и, за счет работы эмульгатора, позволяет добиться распределения гранул пылесвязующего.

Происходит распад эмульсии с выделением связующего на поверхности частиц пыли. Начинается второй этап смачивания и склеивания частиц пыли за счет оптимального химического состава связующего с равным соотношением полициклических ароматических углеводов и суммы смол и асфальтенов. Показано, что наилучшего гидрофобизирующего действия, определенного по степени водонасыщения, можно достичь за счет применения эмульсионного пылесвязующего приготовленного из АПД (рисунок 3.3).

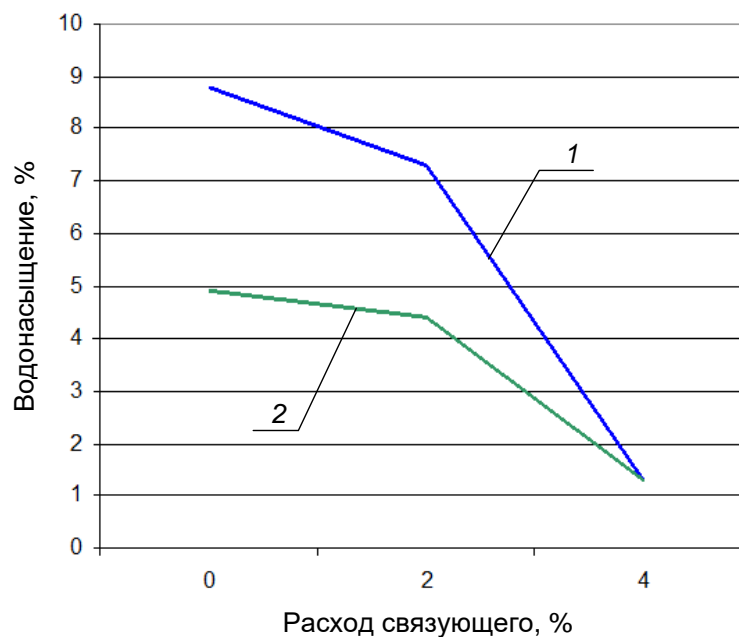


Рисунок 3.3 – Зависимость расхода эмульсионного связующего от водонасыщения золы уноса для дорожных эмульсий ЭБК-2 и эмульсий АПД:
 1 – битумная эмульсия ЭБК-2; 2 – эмульсия АПД

Технология обеспыливания эмульсионными профилактическими средствами из ТНО отличается от распространенных карьерами методами обеспыливания по следующим показателям:

- долговременный эффект;
- улучшенные депрессорные свойства покрытия (более низкая температура хрупкости) ниже минус 25 °С;
- отсутствие пожарной опасности;
- высокие эксплуатационные свойства пленочного покрытия (эластичность, прочность, сопротивление воздействию ультрафиолетовых лучей);
- возможность обеспыливания более высокой начальной влажности обрабатываемого материала (влажность 9 % и более);
- нанесение методом орошения без использования сложного форсуночного оборудования

К недостаткам можно отнести:

– глинистые и переувлажненные материалы не подходят для данного вида обработки;

– модуль упругости укрепленных материалов остается без изменения и обеспечивается только принятой конструкцией автодороги.

Недопустимо вводить эмульсию, в.т.ч. разжиженную, в сухой материал, ввиду опасности преждевременного распада (сворачивания) битумной эмульсии на активной поверхности сухого грунта.

3.1.2 Определение термической стойкости пылесвязующих при термообработке брикетов

В следующей серии опытов исследовали термическую прочность брикетов с целью определения устойчивости пылесвязующих к старению.

Все нефтяные связующие в жидкотекучем состоянии обладают хорошей смачивающей и адгезионной способностью к углеродистым наполнителям, поверхность которых не дезактивирована, хотя в зависимости от вида и состава связующих параметры смачивания и адгезии связующих могут изменяться в широких пределах. На прочность адгезионного контакта зерен по адсорбционно-сольватному слою влияет толщина сформированной пленки. Как указывал академик П. А. Ребиндер, адгезивы, находящиеся в тонких слоях (от 1 до 30 мкм), контактирующих с твердой поверхностью, приобретают «особое пленочное состояние» ориентированных надмолекулярных структур [88, 108–109].

Уменьшение толщины пленки адгезива вызывает повышение сил адгезии. Поэтому при подготовке «зеленой» массы и прессовании стремятся создать такие условия (температурным режимом, расходом связующего, давлением прессования и другими факторами), чтобы толщина пленки связующего была максимально приближена к критической границе адсорбционно-сольватного слоя. Присутствие в брикете объемного слоя

связующего, имеющего, как правило, низкую когезию, резко снижает его прочность, а также вызывает залипание ячеек брикетного пресса [26, 42].

Оптимальная прочность полусферических образцов брикетов пыли (рисунок 3.4) указывает на то минимальное количество вяжущего вещества, необходимое и достаточное для покрытия битумными пленками достаточной удельной поверхности ультрадисперсных частиц пыли, но не подразумевает создания пленочного покрытия на поверхности пылящих отвалов.



Рисунок 3.4 – Полусферические образцы для испытания на одноосное сжатие

Место проведения работы: лаборатория пирометаллургических производств ППМ. Оборудование: электропечь ПВК, лабораторные гидравлический пресс, рычажный механизм испытания брикетов на прочность, электропечь высокотемпературная плавильная (ПЛ-3).

В качестве связующих использовали связующее ЭБК-2 (содержание сухих веществ – 58 %), а также лигносульфонат «Соликамский», отобранный из расходной емкости цеха брикетирования (ЦБ).

Исходная влажность шихты составила 9,95 %.

Испытание готовых брикетов проводили методом сброса на стальную плиту с высоты 1,5 м и на раздавливание при помощи рычажного механизма.

Определение количество сбросов брикета считается без разрушенного брикета. Результаты испытаний различных связующих при определении средней прочности и прочности на сжатие образцов-брикетов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты испытаний различных связующих при определении средней прочности и прочности на сжатие образцов-брикетов

№	Наименование испытанных брикетов	Влажность исходной шихты, %	Влажность брикета, %	Средняя прочность на сброс, раз	Прочность на сжатие, кг/брик.
1	8 % связующего ЭБК-2 (добавка 50/50)	9,95	2,75	16	34,65
2	4 % связующего ЭБК-2 (добавка после сушки)	9,95	2,85	12	43,34
3	8 % связующего ЛСТ (70/30)	9,95	1,98	2	22,03
4	8 % связующего ЛСТ (50/50)	9,95	1,39	5	31,05
5	8 % связующего ЛСТ (50/50), сушка до 2,5 %	9,95	3,81	19	22,63
6	6 % связующего ЭБК-2 (добавка после сушки)	9,95	1,63	13	23,18
7	6 % связующего ЭБК-2 (добавка перед сушкой)	9,95	3,59	22	36,78

Брикеты изготавливались по нескольким вариантам.

1. Связующее ЭБК-2, расход связующего 8 %, добавляли в две стадии по 50 % от общего расхода связующего, сушили до 1,5 %.

2. Связующее ЭБК-2, расход связующего 4 %, добавляли в одну стадию после сушки концентрата, сушили до 1,5 %.

3. Связующее лигносульфонат «Соликамский», расход связующего 8 %, добавляли в две стадии: 70 % от общего расхода связующего до сушки и 30% от общего расхода связующего после сушки, сушили до 1,5 %.

4. Связующее лигносульфонат «Соликамский», расход связующего 8%, добавляли в две стадии по 50 % от общего расхода связующего, сушили до 1,5%.

5. Связующее лигносульфонат «Соликамский», расход связующего 8 %, добавляли в две стадии по 50 % от общего расхода связующего, сушили до 2,5 %.

6. Связующее ЭБК-2, расход связующего 6 %, добавляли в одну стадию после сушки концентрата сушили до 4 %.

7. Связующее ЭБК-2, расход связующего 6 %, добавляли в одну стадию перед сушкой концентрата, сушили до 4 %.

8. Результаты сопоставительных испытаний опытных эмульсий из тяжелых нефтяных остатков в сравнении с часто используемым реагентом при обеспыливании – лигносульфонатом, представлены на рисунке 3.5.

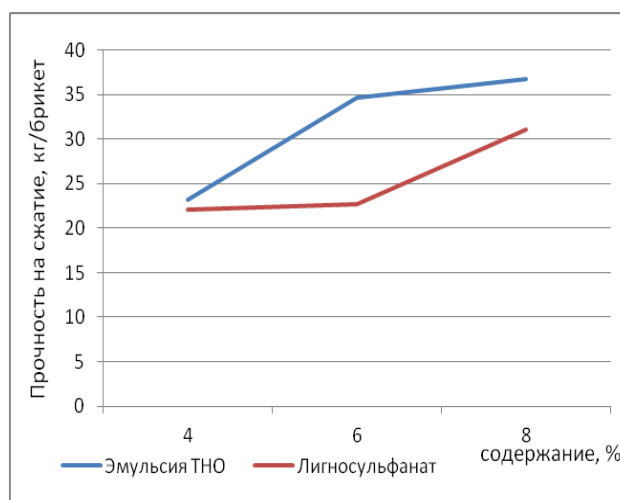


Рисунок 3.5 – Сопоставительные испытания опытных эмульсий из тяжелых нефтяных остатков и лигносульфоната марки ЛСТ в зависимости от их содержания

Из приведенных данных видно, что при содержании связующего 6 %, образцы-брикеты на ТНО имеют большую прочность при одноосном сжатии, тогда, как на лигносульфонате они имеют низкую прочность.

В таблице 3.3 представлены физико-механические испытания брикетов, приготовленных на эмульсионных пылесвязующих из тяжелых нефтяных остатков: Асфальта пропановой деасфальтизации (АПД), Крекинг-остатков (КО), строительного битума марки БН 50/50.

Таблица 3.3 – Физико-механические испытания брикетов, приготовленных на эмульсионных пылесвязующих

№	Наименование показателя	АПД		КО		БН 50/50	
1	Давление прессования, атм	250	250	250	250	250	250
2	Масса шихты, г	65	60	60	70	60	60
3	Содержание вяжущего, мл	13	10	12	16	14	12
4	Высота брикета, мм	29,8	26,3	26,0	28,6	28,0	29,6
5	Диаметр брикета, мм	52	52	52	52	52	52
6	Усилие при сдавливании, P_{max} , Н	343	410	422	414	370	263
7	Предельная прочность при сжатии, R , МПа	0,16	0,19	0,19	0,19	0,17	0,12
8	Удельная деформация (усадка), ε , %	3,59	4,62	4,78	6,49	2,03	3,48

\Брикеты на экспериментальных высокопластичных связующих из ТНО (АПД и КО) не уступают по прочности брикетам из строительного битума.

3.2 Экологическая оценка влияния профилактической эмульсии из тяжелых нефтяных остатков на органическое загрязнение вод

Учитывая, что в технологии обеспыливания планируется использование профилактических эмульсий из тяжелых нефтяных остатков,

необходима оценка возможных масштабов эмиссии органических поллютантов в окружающую среду.

С этой целью произведена оценка содержания и состава органических соединений в создаваемых профилактических эмульсиях и их водных вытяжках в лаборатории Горного института УрО РАН в г. Пермь.

Для целей эксперимента были приготовлены брикеты из пылеватой шихты – железно-рудный концентрат агломерационный СТО 00186826-026-2015, отобранный на производстве. Технические характеристики приведены в таблице 3.4. Концентрат представляет собой сухой порошок черного цвета насыпная плотность 2,75 кг/дм³.

Таблица 3.4 – Технические характеристики железно-рудного концентрата агломерационного СТО 00186826-026-2015

Наименование показателя	Норма по СТО
Массовая доля железа, %	66,3
Допустимое отклонение по массовой доле железа, %	-0,3
Массовая доля влаги, %	10,0
Допустимое отклонение по массовой доле влаги, %	+0,5
Массовая доля двуокиси кремния, %	6,9
Отклонение по массовой доле двуокиси кремния, %	±0,5

В качестве связующего вещества в брикетах было выбрано профилактическое связующее ПС-1 с температурой размягчения 48 °С (таблица 3.5), полученное из тяжелого нефтяного остатка – асфальта пропановой деасфальтизации в процессе ПД 36/1, производства ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», СТО 05747181-016-2012.

Таблица 3.5 – Технические характеристики профилактического связующего ПС-1

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
Температура размягчения, °С	48	ГОСТ 11506
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	220	ГОСТ 6356

Шихта была объединена со связующим и спрессована в цилиндрических формах при давлении прессования 400 кгс/см² по методу ГОСТ 12801-98 для испытания минерального порошка с битумом. Полученные образцы – монолиты (цилиндрические брикеты) приготовлены для испытаний водных вытяжек.

Для анализа на органическое загрязнение вод использовались 4 пробы монолитов (брикетов) дорожного покрытия, составленных из пылеватой шихты и профилактической эмульсии.

Исследованы следующие пробы:

I – монолит № 1, масса 259,32 г, площадь поверхности 102,05 см²;

I' – монолит № 1 (масса 259,32 г), измельченный до частиц размером 3х3 мм;

II – монолиты № 2 и № 3, общей массой 541,77 г и площадью поверхности 541,77 см²;

III – монолит № 4, масса 538,1 г, площадь поверхности 164,85 см².

Подобная группировка образцов обеспечивает широкую дисперсию площади поверхности, т.е. позволяет оценить диапазон растворимости органических соединений при различной площади контакта с водой.

Основными показателями, используемыми для оценки органического загрязнения проб, являются:

– битумоид ХБА – сумма органических соединений, извлекаемых из проб хлороформом;

– нефтепродукты (НП) – суммарное содержание в пробах углеводородов (ГОСТ 17.1.4.01-80).

Определение содержания нефтепродуктов осуществлялось ИК-фотометрическим методом (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, РД 52.24.476-2007) на концентратомере ИКН-025 (нижний предел чувствительности 0,02 мг/дм³).

Структурно-групповой состав битумоидов исследовался методом ИК-спектроскопии (ИКС) на ИК-Фурье спектрометре *Frontier* фирмы «*PerkinElmer Inc*» (рисунок 3.6).

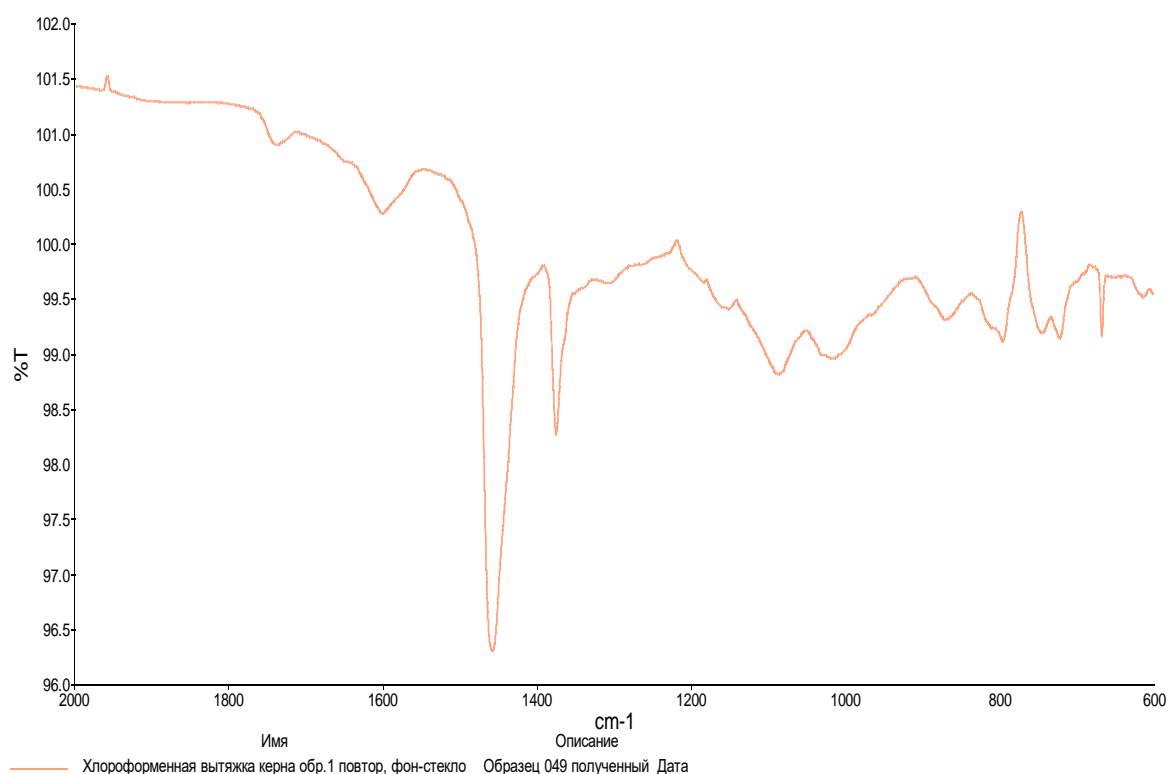


Рисунок. 3.6 – ИК-спектр ХБА образца брикета, измельченного до частиц размером 3x3 мм (проба I')

Исследование дробленной пробы I' показало, что содержание битумоида ХБА составляет 97,532 г/кг, НП – 17,429 г/кг, т.е. добавление эмульсии из тяжелых нефтяных остатков ПС-1 приводит к высокому уровню органического загрязнения образующихся монолитов. Для сравнения можно отметить, что пробы почво-грунтов считаются незагрязненными при содержании ХБА менее 10 г/кг, НП – менее 1 г/кг.

По данным ИКС (рисунок 3.6) хлороформенный битумоид представлен в основном алифатическими и ароматическими углеводородами, при подчиненном содержании разнообразных кислородсодержащих соединений.

Наличие интенсивной полосы поглощения при 1458 см^{-1} , обусловленной деформационным колебанием метиленовых групп CH_2 , свидетельствует о преобладании соединений с полиметиленовыми цепочками. Также присутствием в образце алифатических углеводородов объясняется наличие слабой полосы поглощения при 720 см^{-1} (CH_2).

Вторая по интенсивности полоса поглощения при 1376 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям концевых метильных групп CH_3 . Широкая полоса поглощения в диапазоне $1200\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами при 1087 см^{-1} и 1013 см^{-1} характерна для валентных асимметричных колебаний связей C-O-C простых эфиров и ацеталей и колебаний связей O-H спиртов и фенолов. В этой же области имеются слабые полосы поглощения карбонильные соединения (кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты и сложные эфиры), присутствие которых подтверждается п.п. при 1736 см^{-1} .

Широкая слабая полоса поглощения при 1600 см^{-1} связана с валентными колебаниями ароматического кольца и скелетными колебаниями алифатических соединений с длинными системами сопряжения двойных связей. Плоскостные деформационные колебания этих структур наблюдаются при 870 см^{-1} . Гетероароматические структуры имеют полосу поглощения при 800 см^{-1} .

Интенсивность проявления полосы поглощения карбонильной группы C=O (1720 см^{-1}) весьма незначительная и уступает интенсивности метильной и метиленовой групп, что отражает низкую степень окисленности битумоида: коэффициент окисленности $K_2 = I_{1723}/I_{1460} = 0,1$.

Оценка масштабов перехода органических соединений в водную среду проводилась путем исследования состава вод, контактирующих с изучаемыми образцами в течение 1 сут. Соотношение порода – дистиллят 1:5

по весу. После изучения данных водных вытяжек пробы были в этом же соотношении вновь залиты дистиллятом и оставлены на 7 сут., после которых вновь анализировался состав водных вытяжек.

Следует что растворимость органических соединений весьма незначительная, что затрудняло изучение состава водорастворенной органики (недостаточное количество ХБА привело к необходимости его объединения для всех проб). Результаты проведенных исследований приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты аналитических исследований водных вытяжек монолитов

№	№ образца	Масса пробы, г	pH	Минерализация, мг/дм ³	ХБА, мг/дм ³	НП, мг/дм ³
<i>Водные вытяжки, контакт порода – вода 1 сутки</i>						
1	I (монолит № 1)	259,32	6,32	4	0,89	<0,02
2	I' (дробленная проба № 1)	259,32	6,70	28	0,89	<0,02
3	II (монолиты №№ 2, 3)	541,77	6,29	4	0,80	0,02
4	III (монолит № 4)	538,1	6,30	4	0,93	<0,02
<i>Водные вытяжки, контакт порода – вода 7 суток</i>						
5	I' (дробленная проба № 1)	259,32	6,81	25	0,54	<0,02
6	II (монолиты №№ 2, 3)	541,77	6,97	4	0,61	-
7	III (монолит № 4)	538,1	6,95	3	0,61	-

Как видно из приведенных данных, содержание в приготовленных монолитах водорастворимых солей весьма незначительно – общая минерализация водных вытяжек не превышала 25–28 мг/дм³ (максимальные значения для раздробленных проб).

Переход органических соединений в водную среду также характеризуется низкими значениями: содержание ХБА в водных вытяжках после 1 сут. контакта колеблется в пределах 0,80–0,93 мг/дм³, причем эти концентрации не зависят от веса и площади поверхности исследованных проб. Еще более низкое содержание в водных вытяжках отмечается для нефтепродуктов – не превышает 0,02 мг/дм³.

На рисунке 3.7 представлен ИК-спектр ХБА водных вытяжек.

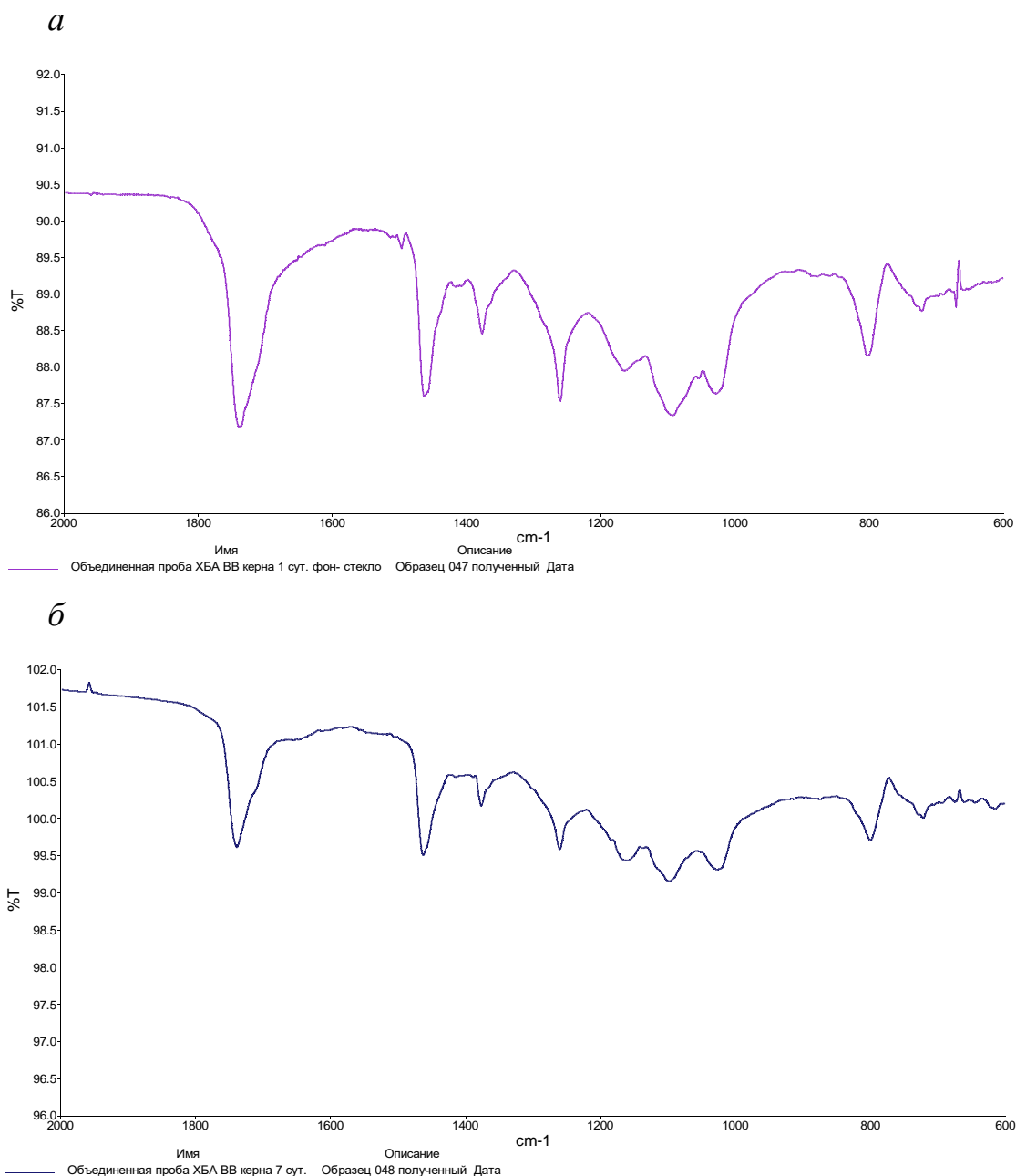


Рисунок 3.7 – ИК-спектр ХБА водных вытяжек в течение:
a – контакт 1 сут.; *б* – контакт 7 сут.

Увеличение времени контакта вода – порода до 7 сут. не привело к увеличению перехода органических соединений в водную фазу: содержание ХБА снизилось до 0,54–0,61 мг/дм³, нефтепродуктов – менее 0,02 мг/дм³.

По данным ИКС ХБА суточных и недельных водных вытяжек качественный состав аквабитумоидов за этот период не изменился (рисунок

3.10). ИК-спектры характеризуются значительным содержанием кислородсодержащих соединений – интенсивная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , указывает на присутствие карбонильных структур. В интервале $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ («эфирная полоса») вырисовывается обширный «горб» с максимумами при 1024 см^{-1} , 1098 см^{-1} , 1168 см^{-1} , 1260 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии в аквабитумоиде простых эфиров, ацеталей, спиртов и фенолов с разными структурами углеводородного скелета (алифатическими и циклическими, в том числе ароматическими и гетероциклическими).

Полосы поглощения метиленовых (1740 см^{-1} и 720 см^{-1}) и метильных (1377 см^{-1}) групп алифатических углеродных цепочек имеют значительно меньшую интенсивность, по сравнению с битумоидом пород, что подтверждает незначительные масштабы перехода углеводородных соединений в водную фазу. Не исключено, что они могут быть связаны с углеродными скелетами гетеросоединений, в том числе кислородсодержащих. Содержание кислородсодержащих соединений преобладает над углеводородными структурами: коэффициент окисленности $K_2 = I_{1723}/I_{1460} = 1,1\text{--}1,3$.

Приведенные данные свидетельствуют, что при контакте породы с водой происходит растворение полярных кислородсодержащих соединений, в то время как неполярные углеводороды удерживаются в минеральной матрице.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что добавление эмульсий из тяжелых нефтяных остатков приводит к формированию органо-минеральной смеси, обладающей гидрофобными свойствами. Это определяет низкую растворимость углеводородных соединений в воде. Выщелачивание атмосферными осадками поверхностей, приготовленных с использованием эмульсий из тяжелых нефтяных остатков, не создает угрозы сверхнормативного органического загрязнения гидросферы.

3.3 Лабораторные исследования по оценке эффективности пыле связующих методом определения эмиссии пылеватых частиц при обеспыливании

В лабораторных условиях были проведены опытные эксперименты по защите сыпучих нерудных и угольных поверхностей методом орошения с целью определения эмиссии пылеватых частиц при обеспыливании. Для целей эксперимента, рациональные расходы профилактических эмульсий установлены по экстремуму графика зависимости предельной прочности при одноосном сжатии сферических образцов пыли (фракция минус 3 мм) от содержания пылесвязующего.

На рисунке 3.8 представлен лабораторный комплекс определения ветровой эрозии, необходимого для создания эластичного, нерастворимого водой пылесвязующего ковра, проведены лабораторные исследования распада эмульсий на поверхности различных пылящих материалов до образования сплошного связного коврика.

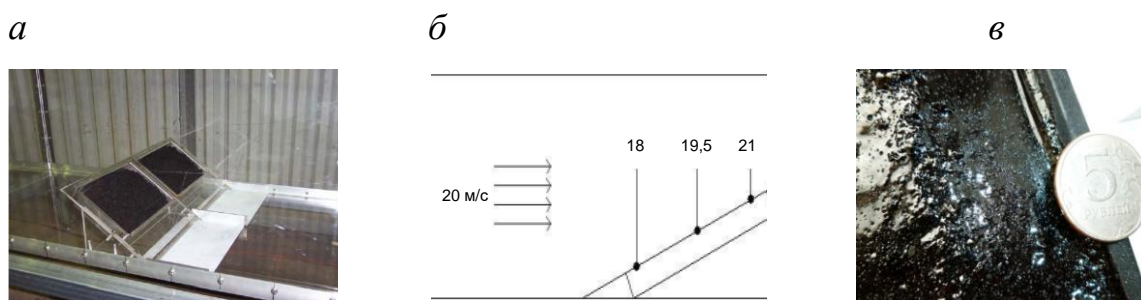


Рисунок 3.8 – Лабораторный комплекс при проведении испытаний сдува угольной пыли:

a – общий вид комплекса; *б* – схема лабораторного комплекса;

в – образование пылесвязующего ковра после распада эмульсии

Прототип аэродинамической трубы лаборатории исследования твердых сыпучих материалов *TUNRA Associates*, Ньюкасл (США) [53] был доработан с учетом условий настоящего исследования. Принцип исследования основан на определении массы пыли, образующейся при ветровой эрозии с поверхности образца от воздействия потока воздуха в течение 8 ч. При достижении скорости ветра над поверхностью угля 20 м/с, сопоставимой с движением вагона (72 км/ч), начинается интенсивная потеря массы образца.

Проведенные сопоставительные исследования пяти реагентов (таблица 3.7) показали, что применение всех реагентов существенно снижает сдув пыли. Пылесвязывающие, представляют собой синтетические смолы, латексы, битумные материалы, отходы лесной промышленности, наносимые напылением с расходом, установленными по рекомендуемым производителями техническими условиями.

Таблица 3.7 – Результаты исследования интенсивного (72 км/ч) сдува угольной пыли в зависимости от нанесенных обеспыливающих реагентов

Реагент и его дозировка, %	Время, ч	Сдув пыли, г	Температура, °С	Влажность, %
Раствор латекса, 3 %	8	8,11	27	55
Органические соли, 4 %	8	16,14	28	55
Вода, 3 %	8	46,2	23	76
Профилактическая эмульсия, 5 %	8	8,66	27	50
Органические ПАВ, 6 %	8	13,47	28	55
Без обработки	1 мин.	115	25	52

Применение любых обеспыливающих материалов существенно снижает потерю угля, а также снижает пылевую нагрузку на окружающую среду. Так, сдув пыли, определяемый в граммах, для необработанного образца составил 115 г за 1 мин., в случае обработанной поверхности – менее 50 г за 8 ч, при прочих равных условиях исследования.

Максимальный разовый сдув пылевых частиц с поверхности угля может быть определен на основе удельной сдуваемости (таблица 3.8).

Значение удельной сдуваемости соответствует максимальному значению выноса пылевых частиц для данной скорости ветра.

Таблица 3.8 – Удельный сдвиг частиц угля с поверхности материала (воздушно-сухой материал – Кузнецкий уголь СС) [11]

Скорость ветра, м/с	2	3	5	7	10	15
Удельный сдвиг m^o , г/(м ² с)	-	0,0013	0,05	0,93	2,97	24,4

Вследствие ветрового воздействия потеря угля связана с потерей частиц менее 1 мм. Удельный сдвиг угольной пыли в зависимости от скорости ветра над его поверхностью показан на рисунке 3.9.

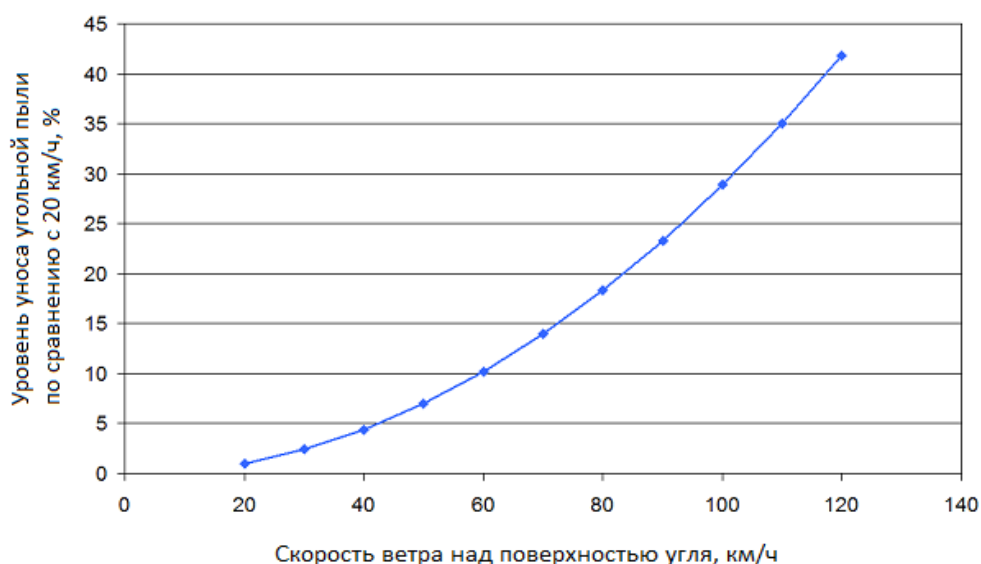


Рисунок 3.9 – Удельный сдвиг угольной пыли в зависимости от скорости ветра над его поверхностью

Для закрепления частиц менее 1 мм необходимо применение обеспыливающих реагентов и эффективных методов нанесения реагентов на пылящую поверхность. Их выбор должен осуществляться на основе технико-экономического обоснования.

На расход эмульсий на практике влияет температура атмосферного воздуха, скорость ветра, влажность обрабатываемого материала. Для автодорог существенное влияние оказывает интенсивность и состав

движения – время закрытия движения необходимое на распад эмульсии. Как правило, оно составляет от получаса до нескольких часов.

Целесообразно использование специальных профилактических веществ на основе тяжелых нефтяных остатков (ТНО), применяемых в эмульгированном виде в холодном состоянии. Дисперсионной средой углеводородных эмульсий профилактических средств является водная фаза, дисперсной фазой – капли нефтяного смолисто-асфальтенового вещества (САВ). После распада эмульсии из САВ формируется защитный слой в виде долговременного пленочного покрытия.

3.4 Результаты исследования адгезионной активности пылесвязующих при обеспыливании

С целью изучения возможности склеивания частиц пыли и определения сил с которой они будут удерживаться под действием атмосферных явлений и от влияния подвижного состава, изучалась адгезионная активность активных центров дискретных частиц пыли по отношению к клеящим веществам тяжелых нефтяных остатков – битумов.

Адгезионная активность в адсорбционных системах пылесвязующее (адгезив) – минеральный грунт (субстрат) исследовали по методике и под руководством д.х.н., профессора В. К. Кондратова [40–41].

В качестве образцов пылей минерального материала – субстрата использовали пробы кварца, шарташского гранодиорита и богдановического известняка. Химический состав образцов представлен в таблице 3.9.

Результаты определения коэффициентов адгезии структурно-групповых составляющих битума к горным породам в таблице 3.10.

Таблица 3.9 – Химический состав образцов горных пород, % масс

Горные породы, имсостав, %:	Кварц	Шарташский гранодиорит	Известняк (Богданович)
SiO_2	98,37	59,49	0,56
Al_2O_3	-	16,70	-
CaO	-	6,27	58,50
MgO	-	3,42	1,03
Na_2O	-	3,90	-
K_2O	-	1,66	-
Fe_2O_3	-	2,91	-
FeO	-	3,52	-
CO_2	-	-	39,90

Таблица 3.10 – Результаты определения коэффициентов адгезии (К) структурно-групповых составляющих пылесвязующих

Каменные материалы (субстрат)	$K_{ПНУ}$	$K_{АС}$	$K_{ПАУ}$	K_A	K_M	$K_{СМ}$
Кварц	1,070	1,786	1,724	2,264	1,427	1,920
Шарташский гранит	1,364	1,961	2,025	2,566	1,580	2,268
Богдановический известняк	1,740	1,992	2,233	2,819	1,930	2,409

Примечание. Структурно-групповые составляющие компоненты пылесвязующих: ПНУ – парафинонафтеновые углеводороды; АС – алифатические соединения; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; А – асфальтены; М – масла; СМ – смолы.

Общую адгезию (коэффициент адгезии $K_{ПС}$) пылесвязующего к конкретному каменному материалу предложено рассчитывать по формуле адгезивности коэффициентов структурно-групповых составляющих органического связующего:

$$K_{ПС} = X_M \cdot K_M + X_{СМ} \cdot K_{СМ} + X_A \cdot K_A, \quad (3.1)$$

где X_M, X_{CM}, X_A – содержание структурно-групповых компонентов: масел, смол и асфальтенов в органическом пылесвязующем, доли ед;

K_M, K_{CM}, K_A – коэффициенты адгезии масел, смол и асфальтенов, входящие в состав пылесвязующего.

Например, коэффициент адгезии АПД определенного состава (таблица 3.11) к шарташскому карьерному гранодиариту составит по расчету:

$$K_{АПД} = X_M \cdot K_M + X_{CM} \cdot K_{CM} + X_A \cdot K_A, \quad (3.2)$$
$$K_{АПД} = (67,5 \cdot 1,58 + 23,3 \cdot 2,27 + 9,2 \cdot 2,57) / 100 = 1,83,$$

коэффициент адгезии ПС-1 из стабилизированного АПД составит:

$$K_{ПС-1} = X_M \cdot K_M + X_{CM} \cdot K_{CM} + X_A \cdot K_A, \quad (3.3)$$
$$K_{ПС-1} = (51,7 \cdot 1,58 + 35,5 \cdot 2,27 + 12,8 \cdot 2,57) / 100 = 1,95.$$

Таким образом, адгезионная активность ПС-1 выше по сравнению с АПД на 6,5 %.

Для повышения адгезии следует увеличивать в составе ПС-1, до определенных пределов (по условию текучести), содержание адгезионно-активных смол, асфальтенов и полициклических ароматических углеводородов масел. Это достигается окислительной стабилизацией АПД и компаундированием со смолистыми (крекингowymi, каменноугольными) продуктами.

Аналитические исследования старения битума позволяют предположить, что низкая адгезионная активность углеводородов с малой массой позволяет этим веществам заполнять в мезопорах минеральных зерен небольших объемов и там закрепляться на электронной структуре противоположного знака поровой поверхности. Затем битумная пленка на поверхности зерна покрывает его поровую структуру и в процессе

заклинивания удерживается на поверхности минерального материала при обеспыливании пылящих поверхностей.

3.5 Результаты исследования тяжелых нефтяных остатков при получении профилактических связующих для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов

Анализ вторичных ресурсов – остаточных нефтепродуктов по основным технологическим процессам нефте-перерабатывающих заводов (НПЗ) позволяет сформировать сырьевую базу вяжущих для производства мастик. С развитием процессов углубления переработки нефти – глубокой вакуумной перегонки, вакуумной концентрации прямогонных крекинг-остатков, деасфальтизации гудронов ресурс производства вяжущих и нефтекокссового наполнителя будет возрастать. В России самым распространенным методом получения битумов является окисление. Все добываемые нефти являются малосмолистыми или смолистыми, с содержанием асфальтено-смолистых веществ, соответственно от 1 до 10 % и от 10 до 20 % и предназначены, в первую очередь, для получения моторных топлив и масел. Высокосмолистые (тяжелые) нефти с содержанием асфальтено-смолистых веществ от 23 до 40 % наиболее пригодны для производства битумов, но малоэффективны для получения моторных топлив.

Основным сырьем для приготовления пылесвязующих использовали: гудроны, асфальты пропановой деасфальтизации (АПД) – тяжёлые нефтяные остатки атмосферно-вакуумной перегонки нефти, а также – пековый дистиллят коксохимпроизводства (для компаундирования), таблица 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристика сырья для приготовления пылесвязующих

№	Наименование вида вяжущего	T _p по КиШ, °С, ГОСТ 11506-73	Плот- ность ρ ²⁰ , кг/м ³	Выход летучих, %, по ГОСТ 3929-82	Содержание	
					золы, %, по ГОСТ 5889-67	серы, %, по ГОСТ 8606-72
1	Гудрон Западно-сибирской нефти	22	995	88,0	0,05	2,41
2	Асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, АПД	34	1010	87,6	0,07	2,38
3	Пековый дистиллят обжига электродов НовЭза (ПД)	11	1238	90,4	0,24	0,62

В гудроне, получаемом при атмосферно-вакуумной перегонке, содержится еще значительное количество масляных фракций, и для получения тяжелых остаточных масел производят удаление асфальтено-смолистых веществ обработкой (деасфальтизацией) гудрона пропаном.

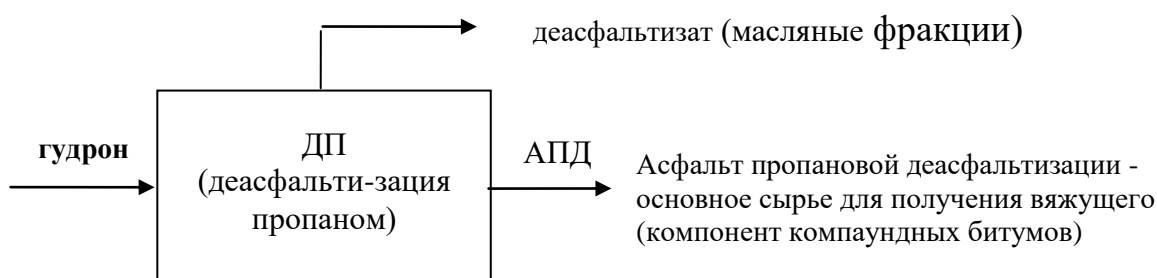
Технологические схемы получения ПС на рисунках 3.10–3.11.

При этом отделяют нерастворимые в пропане смолисто-асфальтеновые вещества. Для получения строительных и дорожных битумов в России в качестве основного сырья используется гудрон. Битумы, полученные из гудронов, имеют низкое содержание асфальтено-смолистой части.

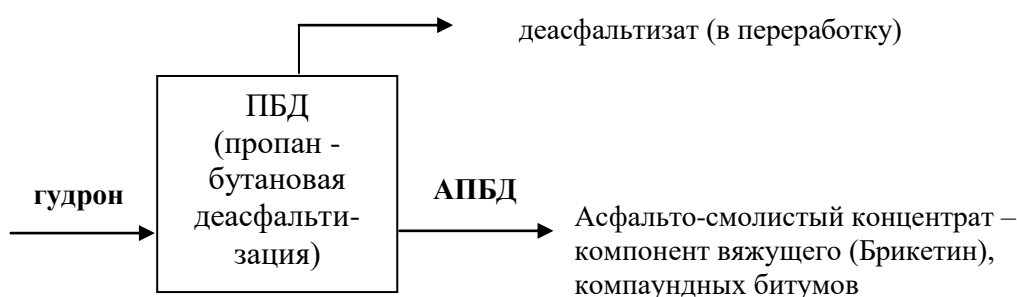
При деасфальтизации пропаном в зависимости от состава гудрона и условий процесса получают от 30 до 70 % по массе асфальтено-смолистых веществ, представленными в основном ароматическими углеводородами. АПД является отходом в производстве остаточных масел. В настоящее время АПД используют в качестве печного топлива, предварительно смешав его с бензиновыми фракциями, что экономически нецелесообразно.

Процессы деасфальтизации гудронов на НПЗ углеводородными растворителями

А. Деасфальтизация пропаном



Б. Углубленная деасфальтизация пропанобутановой фракцией



В. Глубокая деасфальтизация бензином (Добен-процесс)



Рисунок 3.10 – Варианты производственных схем процессов НПЗ для получения профилактических связующих

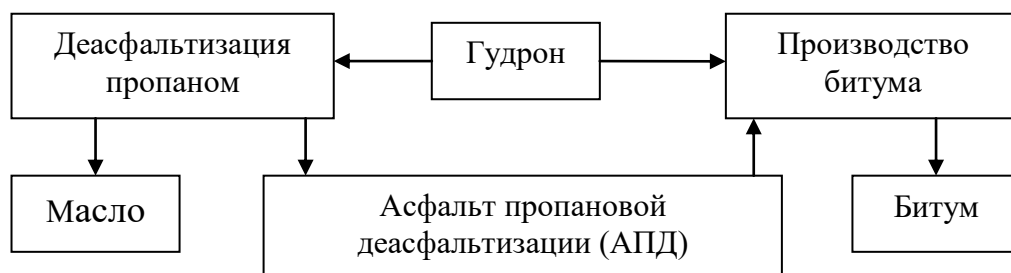


Рисунок 3.11 – Принципиальная схема производства битума из ТНО

АПД, в отличие от остаточных и окисленных битумов из одной и той же нефти, содержит меньше твердых парафинов. Температура размягчения, плотность, коксуемость и содержание серы в АПД выше таковых для исходного гудрона (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Характеристика товарных битумов

№	Наименование вида вяжущего	Температура размягчения, °С, по ГОСТ 11506-73	Плотность ρ^{20} , кг/м ³	Пенетрация при 25 °С, ед. по ГОСТ 11501-73	Дуктильность, см, по ГОСТ 11505-75
1	Битум БНД 40/60	59	1009	45	58,6
2	Битум БН 70/30	72	1012	37	3,2
3	Битум БН 90/10	91	1017	28	1,2

Известно [20–21], что производство вязких битумов можно осуществлять из остатков процесса деасфальтизации гудрона (АПД), таблица 3.13.

Таблица 3.13 – Показатели качества битума из АПД

№	Наименование показателей	Норма	Фактические данные
1	Глубина проникновения иглы при 25 °С, 0,1мм	21–40	24
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	70–80	73,0
3	Растяжимость при 25 °С, см, не менее	3,0	3,5
4	Растворимость, % не менее	99,5	99,5
5	Изменение массы после нагрева, %, не более	0,5	0,5
6	Температура вспышки, °С, не ниже	240	240
7	Массовая доля воды	следы	следы

Содержание парафинонафтеновых и легких ароматических соединений меньше, а смол и асфальтенов выше в АПД по сравнению с содержанием этих компонентов в исходном гудроне [44]. Из АПД можно получить битумы для производства мастик превосходящие по физико-механическим свойствам битумы из гудронов.

Исследования взаимодействия вяжущих с твердыми материалами осуществляются с использованием современных методов. Например,

хроматографического, люминесцентного анализов, инфракрасной спектроскопии и др. Показано, что при объединении минеральных материалов с битумом, наряду с сорбционными процессами, имеет место капиллярная фильтрация вяжущего и его компонентов внутрь зерен минерального материала. Интенсивность этого процесса зависит главным образом от характера пористости минерального материала (наполнителя) и смачивающей способности (или гидрофобности) вяжущего.

Это взаимодействие зависит также от свойств органических вяжущих. Наиболее активными являются высокомолекулярные соединения, содержащие активные функциональные группы. В составе битума смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются наиболее активные, и менее активные масла, следовательно, для получения мастичного вяжущего с улучшенными адгезионными способностями необходимо получить состав с повышенным содержанием САВ.

Поэтому в настоящей работе необходимо рассмотреть возможность применения в качестве компаундов вяжущих веществ компонентов асфальт пропановой деасфальтизации гудронов (АПД) и тяжелых пековых дистиллятов и каменноугольных ароматических соединений (смолистых веществ) содержащих повышенное количество САВ.

3.6 Технические требования к профилактическим эмульсиям из тяжелых нефтяных остатков

Профилактическая эмульсия (ПЭ) из тяжелых нефтяных остатков должна соответствовать требованиям настоящих вновь разработанных «Технических условий» [85–86]. Профилактическая эмульсия представляет собой прямую катионную эмульсию первого рода на основе Профилактического связующего (ПС-1). Показатели свойств

профилактической эмульсии ПЭ должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 3.14. В качестве эмульгаторов для катионных эмульсий – ПАВ типа аминов, диаминов, полиаминов и четвертичных аммониевых солей. ПАВ должны отвечать требованиям, установленным в соответствующей нормативной документации.

Показатели свойств вяжущего, извлеченного из эмульсии, по методике, приведенной в ГОСТ Р 55128-2003 и в ГОСТ Р 55420-2013, не должны отличаться от свойств исходного вяжущего более чем на 5%.

Битумные и профилактические эмульсии согласно ГОСТ 12.1.007 относятся к 4-му классу опасности, являются малоопасными веществами по степени воздействия на организм человека. Эмульсии по ГОСТ 12.1.044 относятся к трудногорючим жидкостям (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Промышленная характеристика профилактической эмульсии ПЭ

Наименование показателя	Значение показателя для марки			Метод испытания
	Б	С	М	
1 Определение устойчивости при перемешивании с минеральными материалами *: пористого зернового состава плотного зернового состава	+ -	+ -	+ +	ГОСТ 52128
2 Содержание остаточного вяжущего, %	50–70	50–60	55–60	ГОСТ 52128
3 Условная вязкость при 20 °С, с	10–60	10–25	15–25	ГОСТ 52128
4 Сцепление с минеральными материалами, балл, не менее	5	5	4	ГОСТ 52128
5 Остаток на сите № 014 %, не более	0,25	0,25	0,25	ГОСТ 52128
6 Устойчивость при хранении по остатку на сите № 014, %, не более через 7 суток через 30 суток	0,3 0,5	0,3 0,5	0,3 0,5	ГОСТ 52128
7 Устойчивость при транспортировании	не должны распадаться на воду и вяжущее			ГОСТ 52128
* «+» смешивается; «-» не смешивается				

Для приготовления водных растворов эмульгаторов для катионных эмульсий используют кислоты: соляную по ГОСТ 857, уксусную – по ГОСТ

6968 или ортофосфорную – по ГОСТ 10678, хлористый кальций по ГОСТ 450. Вода для приготовления водных растворов эмульгаторов должна быть жесткости не более 6 мг-экв/л. Определение дополнительных показателей качества профилактической эмульсии факультативно выполняется по ГОСТ 55420-2013, требования представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Дополнительные требования, предъявляемые к профилактическим эмульсиям ПЭ

Наименование показателя	Значение показателя для марки			Метод испытания
	Б	С	М	
1 Индекс распада при использовании: песка кварцевого кварца пылевидного	60–200 20-50	201–260 51–80	>260 >80	ГОСТ 55422
2 Содержание остаточного вяжущего, %	50–70	50–65	55–65	ГОСТ 55427
3 Остаток на сите № 014 %, не более	0,25	0,25	0,25	ГОСТ 55428
4 Условная вязкость при 40 °С, с, не более	60	40	40	ГОСТ 55421
5 Устойчивость при хранении по остатку на сите № 014, %, не более	0,3	0,3	0,3	ГОСТ 55424
6 Устойчивость к расслоению, при хранении до 7 суток: Метод А, %, не более Метод Б, %, не более	5 10	5 7	5 5	ГОСТ 55423
7 Адгезия к минеральному материалу, %, не менее	75	75	75	ГОСТ 55426

Работы с применением битумных эмульсий должны производиться с соблюдением требований пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004. Битумы и профилактические связующие являются малоопасными веществами по степени воздействия на организм человека и согласно ГОСТ 12.1.007 относятся к 4-му классу опасности.

3.7 Выводы по главе 3

1. Результаты лабораторных и полупромышленных исследований показывают высокую эффективность применения эмульсии из тяжелых нефтяных отходов для предотвращения уноса мелких частиц с поверхности отвалов, и исключает загрязнение атмосферы и почвы в районе отвалов.

2. При обеспыливании карьерных грунтовых автодорог, технология эмульсий из ТНО ожидается отличительные депрессорные качества, высокой пожарной безопасностью, отсутствующим разрушающим фактором для шинной резины карьерного транспорта, высокой производительностью работ по обеспыливанию и долговременным эффектом (защита от пыления просыпей).

3. Наиболее перспективным и актуальным решением проблемы снижения пылевой нагрузки на окружающую среду при добыче и переработке минерального сырья является совершенствование способов закрепления пылящих поверхностей техногенных массивов, т.к. они являются основными источниками загрязнения.

4. Определены нормы расхода профилактических эмульсий из ТНО для обработки пылящих поверхностей.

5. Определена низкая растворимость углеводородных соединений в воде. Выщелачивание атмосферными осадками поверхностей, приготовленных с использованием эмульсий из тяжелых нефтяных остатков, не создает угрозы сверхнормативного органического загрязнения гидросферы.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И НАНЕСЕНИЯ ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ОБЕСПЫЛИВАНИЯ КАРЬЕРНЫХ АВТОДОРОГ И ТЕХНОГЕННЫХ МАССИВОВ

4.1 Разработка технологии получения профилактического связующего из тяжелых нефтяных остатков нефтеперерабатывающих заводов

В основу процесса заложено непрерывное окисление битума марки БН 60/90, полученного из смеси гудрона и асфальта пропановой деасфальтизации, кислородом воздуха до нефтебитума марки БН 70/30. Установка состоит из трубчатого вертикального реактора, испарителя, скруббера (водоотделителя), форкамерной мазутной печи (рисунок 4.1). Трубчатый реактор состоит из 16 труб диаметром 156 мм длиной 12150 мм (каждая) и соединенных между собой двойниками (коленами).

Окислительная установка укомплектована следующими контрольно-измерительными приборами: потенциометром, указывающим контрольные температуры нефтебитума и выходящих газов; поплавковыми регуляторами уровня в испарителе; манометрами давления воздуха на форкамерную печь.

Сырье с температурой нагрева 80–90 °С из битумного хранилища № 1, № 2 насосами ДС-3А (3 штуки) подается на сырьевой насос НПН-3 и далее направляется в трубчатый реактор. Одновременно в реактор подается окисленный продукт (рециркулят) с температурой 200–245 °С, который нагнетается циркуляционным насосом ПДГ 60/25 с сырьем в змеевик реактора через диафрагмовый смеситель. Для организации процесса

окисления в трубчатом змеевике реактора через диафрагмовый смеситель подается сжатый воздух под давлением 6,5–7,5 атм. в заданном количестве в зависимости от температуры нефтебитума, вступающего в реакцию с воздухом.

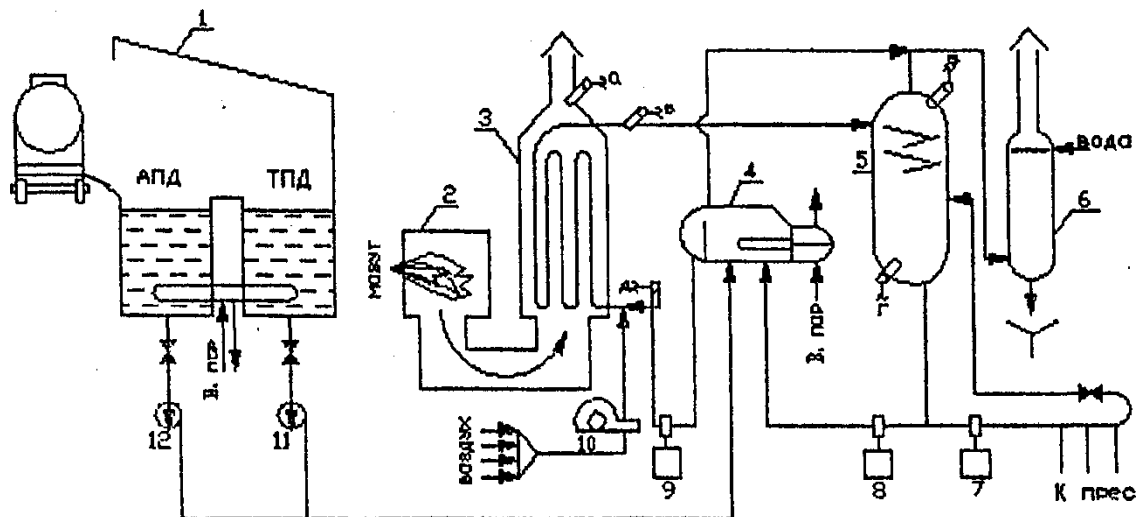


Рисунок 4.1 – Технологическая схема и оборудование производства профилактического связующего в трубчатом реакторе:

1 – хранилище сырья; 2 – топка; 3 – окислительный трубчатый реактор; 4 – смеситель; 5 – испаритель; 6 – скруббер; 7, 8, 9 – поршневые насосы; 10 – компрессор; 11, 12 – шестеренчатые насосы;
а, б, в, г, д – термомпары

Реакция окисления происходит в змеевике реактора и заканчивается в трубопроводе на входе в испаритель. В испарителе происходит разделение на парогазовую и жидкостную фазы. Штуцер входа окисленного в испаритель врезан тангенциально. Продукты окисления, выйдя из штуцера, поступают в спиральный желоб, по которому стекают в нижнюю часть испарителя. Спиральный желоб предусмотрен для равномерного испарения паровой фазы из жидкости (продукта окисления) и подвода жидкой фазы к точке вывода готового продукта. В верхней части испарителя предусмотрен зонтик-отбойник для предотвращения уноса окисленного продукта в капельном состоянии и

защиты шлема от интенсивного отложения кокса.

Паровая фаза, состоящая из паров нефтепродуктов, продуктов окисления и не прореагировавшего воздуха с температурой 160–220 °С выводится по шлемовым трубам в скруббер-водоотделитель. Подачей водяного орошения в скруббер достигается конденсация паров нефтепродукта: соляровой фракции, реакционной воды, которые сбрасываются в канализацию. Не сконденсировавшиеся газы сбрасываются в атмосферу по шлемовой трубе.

Готовый битум из испарителя паровым насосом 4ПТ откачивается в емкость товарной продукции. Количество сырья и воздуха, подаваемого на окисление, регулируется в зависимости от качества битума в испарителе.

Окисление битума БН 60/90 проводится в режиме, представленном в таблице 4.1. Обследование работы окислительной установки показало, что фактически температура окисления поддерживалась на уровне 200–230 °С, расход воздуха неоправданно велик – до 750 м³/ч (230 м³/ч на 1 т битума). Свежее сырье вводится на установку не в реактор, а в испаритель, т.е. смешивается с рециркулятором. Готовый продукт окисления подается в емкости (20 т).

Таблица 4.1– Окисление АПД проводится при следующем режиме

№	Наименование	Пределы	
		от	до
1	Производительность установки, т/ч	5	8
2	Количество воздуха, подаваемого в реактор, м ³ /ч	550	750
3	Температура сырья, °С	70	100
4	Температура дымовых газов, °С		400
5	Температура на выходе из реактора, °С	220	250
6	Температура парогазовой фазы вверху испарителя, °С	120	220
7	Температура битума в низу испарителя, °С	220	250
8	Уровень в испарителе, нормальный		
9	Давление мазута перед форсункой печи, кгс/см ²	0,5	2,0
10	Давление воздуха перед диафрагмовым смесителем, кгс/см ² .	6,5	7,5
11	Давление пара на установке, атм.	5	Выше

Окисление битума при температуре 200 °С приводит к неполному

протеканию реакции, накоплению кислорода в испарителе, а вследствие этого – к повышению пожаро- и взрывоопасности. При температуре 200 °С скорость перехода смол в асфальтены выше скорости образования смол из масел и содержание смол в битуме сильно падает. Поэтому адгезионные свойства битумов ухудшаются. Количество воздуха, в обследуемый период, в два раза превышал расход нормы воздуха по сравнению на окислительной установке Краснодарского НПЗ (80–120 м³/ч на 1 т сырья). Подача излишнего воздуха на окисление приводит, кроме увеличения пожаро- и взрывоопасности, также к усиленному образованию пены в системе.

При этом скорость окисления снижается. При пенообразовании происходит оголение стенок труб реактора газообразным слоем, а следовательно в условиях контакта с раскаленной стенкой труб (400 °С) битум закоксовывается и нарушается технологический режим.

4.2 Производство профилактических эмульсий для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов

Производство Профилактической эмульсии (ПЭ) осуществляется на битумно-эмульсионном производстве (БЭП). В настоящий момент, БЭП широко распространены в отрасли автодорожного строительства – дорожно-строительных предприятиях. БЭП включает в себя битумное хозяйство, оснащенное станцией налива битума, насосного оборудования, емкости рециркуляции продуктов, емкости временного хранения битума, паровые рубашки (труба в трубе), оборудование масляного или газового обогрева. Эмульсионный блок БЭП состоит из пяти емкостей компонентов, смесительного оборудования, рабочего органа – мельницы или диспергатора, емкостей хранения готовой продукции и оборудования для ее

налива и транспортирования, трубопроводов, насосов и дозирующего оборудования. Дополнительно эмульсионный блок может быть оснащен обогревательным оборудованием, охлаждающими устройствами, системами экстренного слива компонентов, моющим оборудованием для улучшения производительности и повышения качества готовой продукции. Принципиальная схема производства профилактической эмульсии (ПЭ) из профилактического связующего (ПС-1) с указанием схем подключения представлены на рисунке 4.2. Технологический цикл по производству ПЭ на БЭП предусматривает накопление ПС-1, подготовка сырьевых компонентов, производство ПЭ, оценка качества продукции, накопление ПЭ и ее отпуск потребителю.

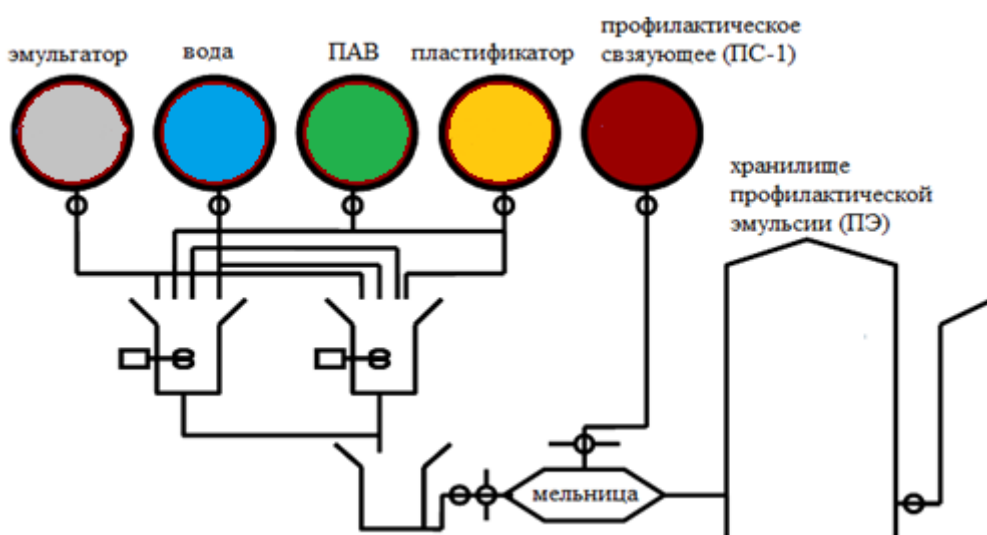


Рисунок 4.2 – Технологическая схема производства профилактической эмульсии в заводских условиях

Профилактическое связующее (ПС-1) поступает на битумное хозяйство БЭП автоналивом. Происходит разогрев ПС-1 до рабочей температуры (140–160 °С – строго определены рецептурой) путем рециркуляции в рабочей емкости объемным насосом (Бай-пасс). Насос может быть оборудован сетчатым фильтром по которому можно предварительно оценить

пригодность связующего перед его отправкой в мельницу. Это полезно для ограничения поступлений посторонних механических включений в рабочий орган мельницы.

Перед началом работы, разогретые до рабочей температуры и смешанные в подготовительной емкости компоненты, смешиваются с водой. Жидкость называют водная фаза (ВФ) или мыльный раствор или, по преемственности от французских разработчиков, купаж. В трубопроводе ВФ или непосредственно в емкости ВФ контролируется кислотное число pH -метром. Для Профилактической эмульсии, значение может варьироваться в пределах от 1,8 до 2,2 ед. для кислых (катионо-активных) и от 7 до 8 ед. для основных (анионо-активных) поверхностно-активных веществ (ПАВ) – эмульгаторов.

Вводится эмульгатор. При смешении с ВФ происходит интенсивное пенообразование. Говорят о химической реакции между эмульгатором и ПАВ с образованием продукта реакции – водного раствора органической соли. В зависимости от типа применяемого эмульгатора, от температуры смеси, интенсивности перемешивания, мыльный раствор будет обладать достаточными техническими свойствами при эмульгировании (в.т.ч. электрокинетическими). pH мыльного раствора изменяется и приходит в рамки нейтральной кислотности – 5–6 ед. Иногда на данном этапе в мыльный раствор, так же вводят водорастворимые полимеры – латексы. Зафиксировав кислотное число мыльного раствора, его температуру и расход (например, 300 л/мин) его направляют в мешалку (мельницу, диспергатор). Открывают кран выпуска из мешалки.

Мыльный раствор дополнительно прочищает (от остатков предыдущей рецептуры) и нагревает вращающиеся части и стенки рабочей емкости мешалки. Удостоверившись, что мыльный раствор выходит равномерно, а нагрузка (как правило, определяемая амперметром) на оси двигателя, приводящего в движение ротор диспергатора имеет нормальное (для воды) значение, открывают кран подачи связующего. В следствии того, что ПС-1

имеет большую вязкость (в сравнении с водой) нагрузка на амперметре резко вырастает, а цвет жидкости меняется с белого (мыльная пена) до светло-коричневого. Отбирают образец полученной эмульсии.

Концентрация связующего в эмульсии оказывает ключевое влияние на качество эмульсии, однако регулировать ее в процессе промышленного производства эмульсии не представляется возможным. Концентрация представляет собой наперед заданную характеристику, установленную при разработке рецептуры эмульсии в лаборатории. Контролировать концентрацию связующего можно лишь установив требуемые значения расходомеров на насосном оборудовании и оценивать правильность (надежность) работы оборудования определяя концентрацию полученной продукции. В связи с этим, в технологии принята методология тщательного контроля водной фазы и содержание эмульгатора.

Если жидкость имеет равномерный коричневый цвет, нет расслоения, коричневая пена образуется лишь на стенках сосуда, нет посторонних включений, это означает, что содержание эмульгатора необходимое и достаточное, а эмульсия удовлетворительна для производства (рисунок 4.3). Излишнее пенообразование говорит о том, что для выбранной рецептуры и режима производства содержание эмульгатора слишком велико.



Рисунок 4.3 – Визуальный оперативный контроль качества эмульсии при отборе проб на производстве БЭП

Расслоение эмульсии на связующее и воду говорит о том, что рецептура подобрана неверно. Образующаяся на поверхности эмульсии корка говорит о наличии посторонних включений и о слишком высокой температуре эмульсии на выпуске. В течение нескольких минут, при остывании и испарении водной фазы, а так же в результате улетучивания водяного пара из пузырьков воздуха, уровень эмульсии понижается. После этого можно поместить эмульсию в закрытую тару (так, чтобы уровень эмульсии был как можно ближе к основанию пробки) и предпринимать приёмочный контроль или паспортизацию партии на соответствие техническим условиям.

На выпуске из мешалки целесообразно устанавливать технологический холодильник, состоящий из труб большой протяженности. Температура может быть снижена с 80–90 до 60–70 °С. Это позволит стабилизировать качество по объему производимой эмульсии при накоплении эмульсионного хранилища, что существенно продлевает срок хранения эмульсии. Профилактическая эмульсия ПЭ разработана с учетом обстоятельств, связанных с проблемами производства, временного хранения и транспортирования эмульсий и обеспечивает более технологичные свойства при ее производстве.

Эмульсия готова к отправке потребителю.

Эмульсии – дисперсные системы и они склонны к распаду (расслоению) по своей природе. Целесообразно применять эмульсию не позднее чем через 2–3 дня после ее производства. Существует большое количество различных добавок и технологических решений (например, установка лопастной мешалки в емкостях хранения и транспортирования эмульсии и их подогрев) которые продляют эти сроки. Поскольку, профилактическое связующее ПС-1 разрабатывалось специально для эмульгирования, техническими условиями правил эксплуатации (ПЭ) предусмотрено более лояльные сроки хранения и транспортирования.

Целесообразно организовать временное хранение эмульсии у потребителя. Поскольку по технологии предусматривается разбавление ее водой (до концентрации 20 %), такая емкость может быть заправлена концентрированной профилактической эмульсией ПЭ (например, 74 %) и наполняться по мере необходимости. Это обеспечивает более удовлетворительные технико-экономические показатели ПЭ за счет исключения необходимости транспортирования большого количества воды от БЭП в адрес потребителя.

В специализированной емкости временного хранения (дополнительно оборудованной мешалкой и устройством контроля температуры) у потребителя концентрированная профилактическая эмульсия может находиться более 50 суток без существенного ухудшения качества, при условии соблюдения рекомендуемых правил хранения. Это позволяет обеспечить круглогодичную бесперебойную работу по технологии применения профилактической эмульсии для обеспыливания.

4.3 Технология обеспыливания карьерных автодорог профилактическими эмульсиями

В настоящее время проекты организации обеспыливания карьерных автодорог составляют методами вариантного проектирования. При этом, часто невозможно рассмотреть все целесообразные варианты организации работ по обеспыливанию для рассматриваемых условий и выбрать действительно лучший, что является серьезным барьером на пути интенсификации обеспыливания в геотехнологии.

Обеспыливание карьерных автодорог характеризуется использованием парка машин и механизмов, автотранспортных средств, переработкой большого объема материала составляющего покрытие

карьерных автодорог. Специфика обеспыливания при открытой разработке полезных ископаемых связана с климатическими условиями (осадки, роза ветров, интенсивность солнечной радиации), линейным расположением объектов обеспыливания (подъездные автодороги), параметрами горных выработок (руководящий и продольный уклон карьерных автодорог), планируемой интенсивностью движения, нагрузкой на ось, тяговыми усилиями при трогании с места, средней максимальной скоростью движения.

Порядок проведения работ по обеспыливанию карьерных автодорог.

Обеспыливание при строительстве карьерных автодорог осуществляют на основе предварительно разработанного проекта производства работ в соответствии с требованиями ВСН 193-81 [14].

В зависимости от требуемого темпа устройства карьерных автодорог с учётом необходимым сроком пылеподавления в данной климатической зоне, а также обеспечения строительства верхних слоев карьерных автодорог в заданном объеме выбирают тип и требуемых расход обеспыливающего состава, укладочных и уплотняющих машин. Для работы транспортных средств и ведущей машины технологического потока разрабатывают график их работы в течение смены и на весь срок производства работ по обеспыливанию.

Фактический расход обеспыливающего состава, а также число проходов уплотняющих машин по одному следу определяют опытным путём с составлением акта.

Перед началом по обеспыливанию карьерных автодорог при строительстве проверяют готовность подъездов к месту работ, исправность и готовность к работе укладчиков и уплотняющих машин, а так же вспомогательного инструмента. Перед обеспыливанием проводят разбивку фронта работ, обеспечивающую соблюдение поперечных и продольных уклонов, водоотводных канав и водопропускных труб и лотков.

При проведении работ по обеспыливанию карьерных и подъездных автодорог целесообразно устанавливать временные дорожные знаки, указывающие полосы обрабатываемых проезжих частей и направление движения.

Наиболее экономичным вариантом считается комплект машин, где ведущая машина – автогрейдер. Однако, применение специализированных укладчиков, грунтосмесительных машин значительно повышает ровность устраиваемых покрытий, что обуславливает предпочтительное их применение, особенно на постоянных автодорогах.

Устройство карьерной автодороги предусмотрено послойно с проливом профилактической эмульсии по каждому слою. Автогрейдер разравнивает и планирует смеси за несколько проходов по одному следу в одном направлении по челночной схеме производительностью 4000 м²/смену. Смесь уплотняют дорожным самоходным катком (например, ДУ-29 пневмоколесный) производительностью 2600 м²/смену, укатку ведут челночными походами начиная от бровки земляного полотна с постепенным перемещением к середине. Обеспыливание осуществляют по свежеложенному покрытию автогудронатором ДС-53А (ДС-39Б) производительностью 14 т/смену.

Перемещение влаги интенсивно протекает при температуре от 0 до 3°С. При более низких температурах вода замерзает, образуя ледяные прослойки, которые раздвигают грунтовые частицы и вызывают поднятие (пучение) грунта, приводящее к выпучиванию покрытия. Характеристикой зимнего влагонакопления в грунте служит коэффициент пучения ($K_{п}$), который выражает отношение высоты поднятия поверхности покрытия к глубине промерзания. При благоприятных гидрогеологических условиях $K_{п}$ составляет 2...3 % , а при неблагоприятных (уровень грунтовых вод близок к поверхности грунта) может достигнуть 15...20 % . Первоначальный признак пучин - появление сетки мелких трещин и влажных пятен на покрытии.

Обеспыливание карьерных автодорог следует рассматривать как вариант временного их улучшения. В зависимости от внешних условий (атмосферных явлений) – температуры окружающего воздуха, влажности и скорости ветра, в зависимости от технологии производства работ – назначения дороги и конструкции дорожного покрытия, наконец, от физико-химических, физико-технических и строительных свойств грунтов, составляющих покрытие карьерных автодорог, может быть определена подгруппа технологии обеспыливания (рисунок 4.4).

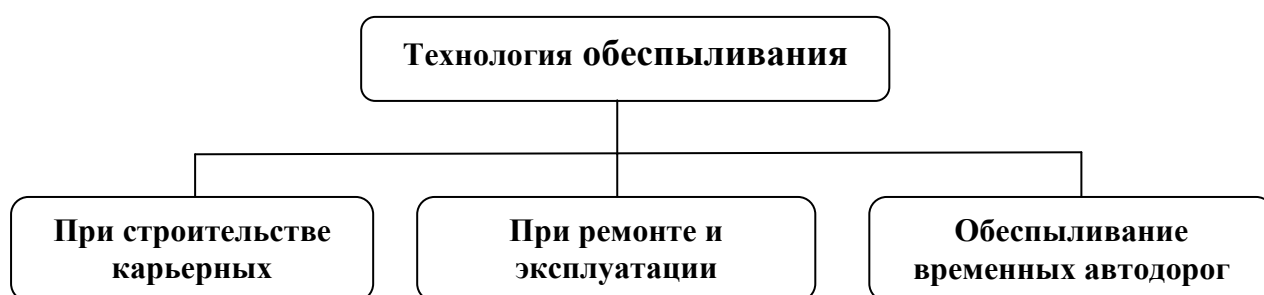


Рисунок 4.4 – Подгруппы технологии обеспыливания карьерных автодорог в зависимости от их назначения и геотехнологических условий

При строительстве карьерных автодорог целесообразно проводить обработку и укрепление слоев дорожной одежды. При ремонте и эксплуатации карьерных автодорог происходит изменение технологии обеспыливания в силу необходимости профилирования и подсыпки новых материалов. Временные автодороги предназначены для эксплуатации ограниченный период времени, в связи с чем, имеет место облегченная технология обеспыливания – без применения специализированной техники.

При проектировании карьерных автодорог технология обеспыливания не влияет на расчетные параметры автодорог и на её категорию. Не влияет на толщину покрытия, материалоемкость дорожных

конструкций. Не влияет на прочность дорожных конструкций и на несущую способность грунтов.

Исследования модуля упругости дорожных покрытий, определения сдвигающих напряжений в грунтах с учетом обработанных различными пылесвязующими веществами (импидансный метод), показали, что в зависимости от применяемой технологии обеспыливания и сверхнормативной нагрузки от карьерного подвижного состава, количество пылесвязующего, вносимого в структуру дорожной одежды при обеспыливании практически не влияет на эти критерии.

На основании проведенных опытных работ по внедрению технологии обеспыливания было замечено, что руководящий продольный уклон обрабатываемой дороги не влияет на эффективность пылесвязующего вещества ПЭ. В связи с тем, что профилактическое связующее при обеспыливании карьерных автодорог обеспечивает длительный срок эксплуатации (не менее полугода при соблюдении технологии), целесообразно проводить работы по обеспыливанию в дождливый период (например, весной). При этом, обеспечивается значительная экономия воды (до 70% по объему), времени и трудозатрат на проведение работ по обеспыливанию.

Обеспыливание временных (забойных) автодорог.

Такие дороги отличаются отсутствием специально подготовленных слоев дорожной одежды. Их протяженность, интенсивность, скорость движения и срок их службы очень малы и зависят от технологии проводимых на ней работ. Однако именно они являются наибольшим источником пылеобразования, потому что они находятся в непосредственной близости к выработкам. Пыль на них осаждается из пылевого шлейфа от производимых работ в выработке. Покрытие, сложенное из имеющихся материалов склонно к интенсивному пылению из-за наличия большого числа пылеватых частиц в породе.

Технология обеспыливания временных дорог предусматривает только орошение поверхности покрытия разбавленной (водой) профилактической эмульсией ПЭ до концентрации 20–30 % с расходом 0,25–0,5 л/м² за один проход. При этом, происходит налипание большого количества пылеватых частиц на каждую каплю связующего, в результате чего, пылеватые частицы укрупняются и уже не могут быть унесены воздушным потоком из покрытия.

Для реализации этой технологии не требуется специальных машин и механизмов, а разбавленная эмульсия хорошо прокачивается и быстро осаждается на поверхности покрытия. Этого должно быть достаточно, с одной стороны, чтобы исключить пылеобразование на обработанном участке автодороги на весь срок ее службы – от 3 месяцев до 1 года, с другой стороны провести работы одновременно с мероприятиями по устройству временной автодороги, ее профилированию и нарезки водостока автогрейдерами.

Обеспыливание карьерных и подъездных автодорог.

Карьерные и подъездные автодороги отличаются продолжительным сроком службы – более одного года, в связи с чем, технология обеспыливания (укрепление) проезжей части автодороги осуществляют при ее возведении. Для реализации работ по технологии обеспыливания профилактической эмульсией при строительстве карьерных автодорог не требуется специализированных машин.

Укрепление грунта при строительстве карьерных автодорог.

При строительстве карьерных автодорог по методу укрепления грунта осуществляется распределение (разлив) профилактической эмульсии послойно после укатки и уплотнения слоя катками. Это позволяет повысить сцепные свойства слоев дорожных одежд, продлить срок службы щебеночных оснований и обеспечить дренажные свойства даже при использовании пылевато-глинистых грунтов.

Используется известняки, песчаники или другие скальные породы, получаемые обычно при ведении вскрышных работ. На земляном полотне, сооружаемым в виде насыпи, выемки или нулевого места, устраивается дорожное основание и проливается концентрированная ПЭ с расходом 0,5–0,8 л/м² на всю ширину с перекрытием следа, включая обочины.

После высыхания эмульсии (примерно через 10–15 мин.) происходит отсыпка нижнего слоя дорожного покрытия, нарезка профиля автодороги (автогрейдером или бульдозером), укатка катком и пролив концентрированной ПЭ. Верхний слой после нарезки профиля, укатки и уплотнения средним или тяжелым катком проливается ПЭ с расходом 0,5–0,8 л/м². В качестве верхнего слоя может использоваться отсев дробления, при этом расход эмульсии должен быть увеличен до 0,8–1 л/м².

Для исключения нарушения укрепленного слоя основания колёсами автосамосвалов, отсыпку последующих слоев следует вести с «головы», надвигая и разравнивая слой бульдозером.

В таблице 4.2 представлены машины и механизмы на проведение работ по укреплению грунта профилактической эмульсией при строительстве карьерной автодороги.

Обеспыливание при содержании карьерной автодороги.

Объем работ в части обеспыливания связан с эксплуатацией действующих карьерных и подъездных автодорог. В первую очередь это связано с наибольшей протяженностью (в отличие от стоящихся и временных автодорог) и, соответственно, объемами производимых работ.

На рисунке 4.5 представлена схема проведения работ по обеспыливанию при планово-предупредительных ремонтных работах.

Таблица 4.2 – Машины и механизмы для проведения работ по укреплению грунта профилактической эмульсией

Машины и механизмы	Количество	Операция технологического процесса
Автогрейдеры или грейдер прицепной	1	Подготовка верхнего слоя земляного полотна, перемешивание материалов, разравнивание смеси, профилирование покрытия
Дорожная фреза	1	Размельчение и перемешивание слоя покрытия или основания
Автомобили-самосвалы	Определяются по расчету	Транспортировка грунта оптимального состава из карьеров на земляное полотно, подвозка гравийного или щебеночного материала
Катки моторные или прицепные	1	Уплотнение земляного полотна, смесей, покрытий
Бульдозер	1	Разравнивание и планирование оптимальной смеси, щебня, гравия
Трактор	2	Буксировка прицепных механизмов
Поливо-мочная машина	1	Поливка ПЭ слоев дорожной одежды
Экскаватор одноковшовый	1	Разработка грунта в карьере

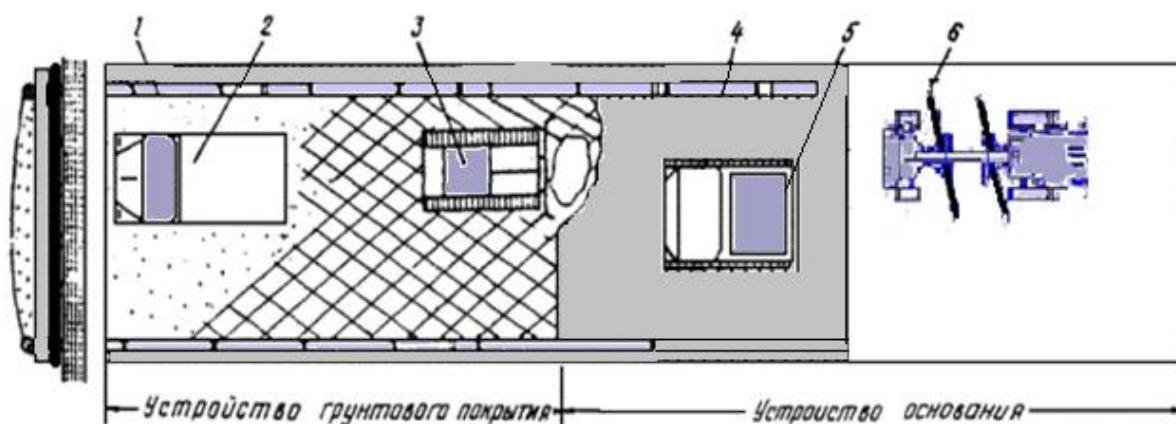


Рисунок 4.5 – Схема проведения работ по обеспыливанию при планово-предупредительных ремонтных работах:

1 – бровка земляного полотна; 2 – автогудронатор; 3 – бульдозер;
4 – кювет; 5 – вальцовый каток; 6 – автогрейдер

На выровненный слой материалов сначала разбрызгивают вода с целью приведения в соответствие процентного содержания воды, как это описывается ниже для механизмов типа «распылитель-смеситель». После нового разравнивания с помощью автогрейдера вводится эмульгатор, и материал перемешивается несколько раз. Если это необходимо, операция может повториться 1 или 2 раза, чтобы прийти к полному дозированию, после чего автогрейдер осуществляет окончательное разравнивание и планировку поверхностей.

Подобный вид поверхностной обработки карьерной дороги подходит только для дорог со слабым движением транспорта. Применяемая техника: дисковые плуги, ротационные, поливочные машины, а также автогрейдер.

После планировки поверхности автогрейдером распределяется эмульсия на обрабатываемую поверхность путем разлива, а затем перемешивания распылителем-смесителем; при необходимости, для получения желаемой дозировки, данная операция должна быть повторена; путем непосредственного ввода в мешалку распылителя-смесителя через регулируемый насос со следящей автоматической системой, расход которого зависит от скорости передвижения. В этом случае цистерна с эмульсией непосредственно связана с распылителем-смесителем и работает и перемещается с распылителем смесителем.

Аэрозольная подача профилактической эмульсии основана на принципе центробежного распыления жидкости с помощью специальных форсунок, которые работают за счет напора насоса, подающего эмульсию.

В состав портала аэрозольной подачи профилактической эмульсии входят: центробежный насос для подачи воды, насос-дозатор для подачи профилактической эмульсии, форсунки (3–4 шт.), трубчатый портал для крепления форсунок диаметром 40–50 мм. На рисунке 4.6 представлена конструкция аэрозольной форсунки для профилактической эмульсии.

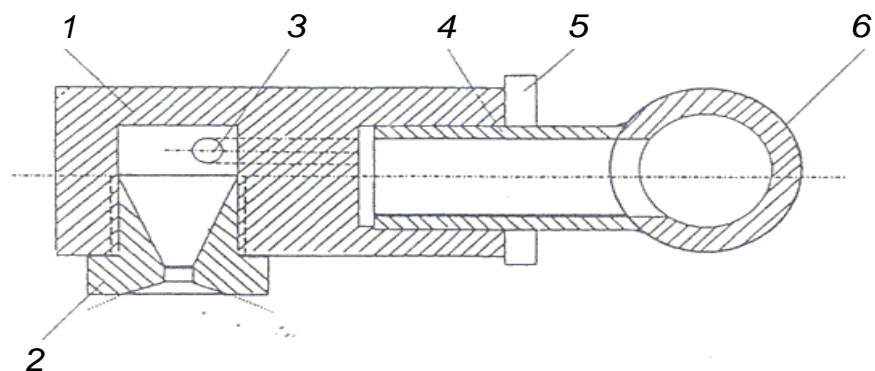


Рисунок 4.6 – Конструкция аэрозольной форсунки для профилактической эмульсии:

1 – корпус; 2 – сопло; 3 – тангенциальный канал; 4 – штуцер;
5 – контргайка; 6 – трубка подачи эмульсии

Конструкция форсунки для подачи профилактической эмульсии предусматривает ее тонкодисперсное распределение конусообразным факелом на поверхности угля, покрывая полосу прохода шириной до 0,8 м. Для приготовления и подачи профилактической эмульсии к форсункам может быть использован центробежно-вихревой насос типа ВК производительностью 2–3 м³/ч с напором до 3 атм. в сочетании с регулируемым насосом-дозатором типа НД-160-250 л/ч.

4.4 Опытно-промышленные испытания по обеспыливанию карьерных и подъездных автодорог Волковского месторождения ОАО «Святогор» (г. Нижний Тагил)

В 2015 г. на АБЗ ООО «Служба асфальтирования и благоустройства» г. Верхняя Пышма произведен выпуск опытной партии профилактической эмульсии из тяжелых нефтяных остатков производства ООО «Газпромнефть - СМ», г. Омск – асфальта пропановой деасфальтизации ПД 36/1.

Выпущенная профилактическая эмульсия (ПЭА) соответствует составу (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Состав опытной профилактической эмульсии

Наименование компонента	Содержание, %
АПД 36/1, ООО «Газпромнефть-СМ», г. Омск	55
Эмульгатор АМДОР-ЭМ, ООО «Уралхимпласт-Амдор», г. Нижний Тагил	0,4
Кислота соляная 36 %, ГОСТ 3118-67	0,25
Вода	44,35

Подбор состава профилактической эмульсии осуществлялся на лабораторной эмульсионной установке («Давиал-ЛАПРОМ») на материально технической базе ООО «Уралхимпласт-Амдор», г. Нижний Тагил.

ПЭА в количестве 4 т транспортировалась в обогреваемом автогудронаторе ДС-39Б на место проведения эксперимента по обеспыливанию с последующей разливкой (рисунок 4.7). Дальность возки составила 140 км.



Рисунок 4.7 – Нанесение профилактической эмульсии автогудронатором ДС-39Б

На момент эксперимента подъездная автодорога Волковского рудника, где планировался эксперимент, находилась в эксплуатации. Поэтому было принято решение наносить ПЭА полосами с тем, чтобы она успевала равномерно подсохнуть.

Конструкция дорожной одежды подъездных автодорог состояла из щебеночно-гравийного основания и песчаного покрытия (отсев дробления). В силу того, что в дни проведения эксперимента шли обильные дожди, необходимое увлажнение перед разливом ПЭА для равномерного нанесения и распада эмульсии не выполняли.

Среднее время распада ПЭА на покрытии составило от 10 до 20 мин. Окружающая температура воздуха в течении эксперимента по обеспыливанию изменялась в пределах от +10 до +20 °С. После планирования и выравнивания профиля автодороги наносили эмульсию с высоким расходом – до 1 л на м² (рисунок 4.8 – справа) и 0,5 л на м² (рисунок 4.8 – слева). Концентрированным составом ПЭА выполнено обеспыливание до 2000 м² подъездной автодороги. Температура ПЭА при нанесении на покрытие составила 60 °С.



Рисунок 4.8 – Обработка при расходах профилактической эмульсии:

0,5 л/м² – слева; 1 л/м² – справа

На следующем этапе эксперимента автогудронатор заправился технической холодной водой, предназначенной для обеспыливания карьерных автодорог Волковского рудника по текущей технологии на станции налива воды. Возможность разбавления эмульсии водой необходимо проверять каждый раз при смене источника водоснабжения. Расчетная концентрация АПД в бочках ДС 39Б составила менее 30 %.

Разбавленную профилактическую эмульсию наносили на покрытия подъездных карьерных автодорог и автодорог на территории рудоуправления с расходом до 1 л на м². Температура разбавленной ПЭА составила 20 °С. Разбавленной ПЭА выполнено обеспыливание более 4000 м² подъездных и карьерных автодорог.

Исследованы сопоставительные технико-экономические показатели мероприятий по обеспыливанию карьерных автодорог с различными реагентами. Результаты исследования представлены в таблице 4.4.

Данные приведены для III и IV дорожно-климатических зон с интенсивностью движения около 300 автомобилей в сутки, продолжительность обеспыливающего действия дана после первой обработки. В качестве сопоставительных технологий выбраны обеспыливающие материалы на водной основе, наносимые пневмонабрызгом или самотеком, в связи с чем, нормы расхода представлены при прочих равных условиях – разлив пылесвязующего реагента поливочной машиной (ПМ-130 или ДС-39Б) самотеком на поверхность покрытия.

Наибольшим эффектом при борьбе с пылением имеет эмульсия (концентрацией 57 %), которая обеспечивает уменьшение износа покрытия, уменьшает капиллярное поднятие воды, связывает вновь поступающие материалы (просыпи), снижает уровень загрязнения атмосферы, улучшает условия движения автомобильного транспорта и санитарно-гигиенического состояния прилегающей территории.

Таблица 4.4 – Сравнительные технико-экономические показатели технологии обеспыливания покрытий автодорог с различными реагентами

Наименование обеспыливающего состава	Норма расхода, л/м ²	Срок обеспыливающего действия, сут.	Расход в сутки, л · сут./м ²	Цена, руб./л	Общая стоимость, руб. · сут. / м ²
Вода	2,0	0,2	10,0	0,024	0,24
Хлористый кальций (водный раствор)	2,1	20	0,105	15	1,58
Тех. сильвинитовая соль (водный раствор)	3,3	15	0,22	7,0	1,54
Техническая поваренная соль (30%)	3,0	15	0,20	8,0	1,60
Лингносульфанат (ЛСТ, 50%)	1,5	20	0,075	18	1,35
Лигнодор (водный раствор)	1,2	40	0,03	21	0,63
Сульфитный щелок (10 %)	5,0	20	0,25	3,6	0,9
Органические ПАВ (водный раствор)	1,0	40	0,025	18,25	0,46
Латекс (водный раствор)	2,0	15	0,14	3,5	0,5
Жидкие битумы	0,9	45	0,02	19	0,38
Сырые нефти	1,0	45	0,022	23	0,51
Профилактическая эмульсия	0,5	30	0,016	14	0,22

Примечание: * – органические материалы (жидкие битумы и сырые нефти) применяют при их разжижении (соляр, дизельное топливо), обеспечивающем вязкость по стандартному вискозиметру не более 25 с.

Анализируя результаты исследования эмульсионных профилактических пылесвязующих, можно сделать следующие выводы:

1. Глубина пропитанного слоя при нанесении эмульсии 1 л на 1 м² площади субстрата достигает 30 мм, что вполне достаточно для образования корки;

2. Достигается экономический эффект снижения затрат при обеспыливании водой в карьерах и при обеспыливании пылящих отвалов при их обезвреживании перед рекультивацией.

3. Применение эмульсий имеет ограничение по причине недопустимости её попадания в продукцию – микрокальцит.

Пылесвязующая эмульсия ПС-1 снижает общие финансовые затраты на обработку в сравнении с обеспыливанием водой за счет длительного времени обеспыливающего действия. Колеса автотранспорта движущегося по свежему обеспыленному покрытию остаются не загрязненными от профилактической эмульсии, однако существует необходимость закрытия движения по полосам со свежим покрытием до получаса для равномерного распада пылесвязующего на поверхности дороги (рисунок 4.9).



Рисунок 4.9 – Установленный факт отсутствия загрязнения шинной резины автотранспорта от профилактической эмульсии и эмульсионно-минеральной смеси, нанесенной на поверхность карьерной дороги

4.5 Технико-экономическое обоснование применения профилактической эмульсии в геоэкологии

Разработана рецептура и принципиальная технологическая схема получения профилактической эмульсии из профилактического связующего.

Профилактическое связующее (ПС-1) существенно отличается от битумов содержанием асфальтенов, а содержание тяжелых ароматических компонентов масел позволяет говорить о высокой степени пептизации асфальтенов. При получении эмульсий это позволит обеспечить более высокую однородность эмульсионных профилактических средств, приготовленных на их основе.

В лабораторных условиях были приготовлены профилактические эмульсии на основе ПС в сопоставлении с дорожными битумными эмульсиями (ГОСТ 52128).

В результате программы экспериментов по получению эмульсионных профилактических средств были получены эмульсии для длительного хранения (более 30 сут.) и холодного нанесения на поверхность обрабатываемого покрытия самотеком до +5 °С (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Результаты сопоставительного анализа катионных прямых концентрированных (60 % концентрация связующего) эмульсий первого рода

Наименование эмульсионного связующего	Кислое число раствора водной фазы, <i>pH</i>	Вязкость при 20 °С по вискозиметру ВУ, град	Условная вязкость при 20 °С, с	Однородность по остатку на сите № 014, %	Устойчивость при хранении*
ПС-1	2,34	6	11,2	0,3	0,4
ПС-2	2,29	8	12,0	0,5	0,7
БНД 90/130	2,29	11	11,9	0,9	1,2

Примечание: * – определенная по остатку на сите после хранения в течении 30 сут.

В результате лабораторных исследований эмульсионных профилактических средств установлено, что в отличие от битумов, эмульсии на основе ПС обладают лучшей однородностью и устойчивостью при транспортировании и хранении, определяемая по остатку на сите диаметром 0,014 мм.

Вязкость эмульсионных ПС не существенно отличается от битумных эмульсий, поскольку они приготовлены на оборудовании предусмотренных для диспергирования битумов, однако вполне достаточна для нанесения эмульсии самотеком – в пределах 9–15 с истечения 50 мл эмульсии при 20 °С.

На начальном этапе смачивания дисперсионная среда (водный раствор ионогенного эмульгатора и ПАВ) смачивает минеральные частицы и, за счет работы эмульгатора, позволяет добиться распределения гранул ПС. Происходит распад эмульсии с выделением связующего на поверхности частиц пыли. Начинается второй этап смачивания и склеивания частиц пыли за счет оптимального химического состава связующего с равным соотношением полициклических ароматических углеводородов и суммы смол и асфальтенов. В таблице 4.6 представлена характеристика рекомендуемых профилактических эмульсий различного состава.

Экономический эффект от применения профилактической эмульсии для обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов определяется по формуле (4.1):

$$\mathcal{E} = (Z_1 - Z_2) S \cdot C, \quad (4.1)$$

где \mathcal{E} – экономический эффект, руб.;

Z_1 – затраты на содержание 1 м² поверхности по действующей технологии пылеподавления в сутки (водой), руб./сут.;

Z_2 – затраты на содержание 1 м² поверхности по технологии обеспыливания профилактической эмульсией в сутки, руб./сут.;

S – площадь участка техногенного массива, нуждающегося в обеспыливания, м²;

C – количество дней в году, когда требуются мероприятия по обеспыливанию, сут.

Таблица 4.6 – Характеристика рекомендуемых профилактических эмульсий различного состава

Наименование показателя	Значение показателя для марки			Метод испытания
	Б	С	М	
Определение устойчивости при перемешивании с минеральными материалами *: пористого зернового состава плотного зернового состава	+	+	+	ГОСТ Р 52128
	-	-	+	
Содержание остаточного вяжущего, %	50–70	50–60	55–60	ГОСТ Р 52128
Условная вязкость при 20 °С, с	10–60	10–25	15–25	ГОСТ Р 52128
Сцепление с минеральными материалами, балл, не менее	5	5	4	ГОСТ Р 52128
Остаток на сите № 014 %, не более	0,25	0,25	0,25	ГОСТ Р 52128
Устойчивость при хранении по остатку на сите № 014, %, не более через 7 сут. через 30 сут.	0,3	0,3	0,3	ГОСТ Р 52128
	0,5	0,5	0,5	
Устойчивость при транспортировании	не должны распадаться на воду и вяжущее			ГОСТ Р 52128

Примечание: * «+» смешивается; «-» не смешивается.

Экономический эффект от применения технологии обеспыливания отвала скальных пород Волковского рудника составил 8,8 млн. руб./год.

Для оценки экономической эффективности организации производства проведен расчет рентабельности различных эмульсий, который показал, что с экономической точки зрения наиболее рентабельным являются профилактические эмульсии приготовленные на ПС-1 и быстрораспадающиеся эмульсии, приготовленные на битуме. В таблице 4.7 дана рентабельность продаж исследуемых эмульсий.

Таблица 4.7 – Рентабельность продаж исследованных эмульсий

Наименование эмульсии	Себестоимость 1 т, руб.	Цена 1 т на рынке, руб.	Прибыль на 1 т, руб.	Рентабельность, %
ЭБК-1 (57 %)	8937,8	11500	2562,2	28,6
ЭБК-2 (57 %)	9295,5	11500	2204,5	23,7
ЭБК-3 (57 %)	12448	12500	52	0,4
ПС-1 (57 %)	8945,4	11500	2554,6	28,6

В качестве сопоставительных технологий выбраны обеспыливающие материалы на водной основе, наносимые пневмонабрызгом или самотеком, в связи с чем, нормы расхода представлены при прочих равных условиях – разлив пылесвязующего реагента поливочной машиной ПМ-130 или ДС-39Б самотеком на поверхность покрытия.

Анализируя результаты сопоставительного исследования эмульсионных профилактических пылесвязующих, дорожных эмульсий и лигносульфоната можно сделать следующие выводы:

1. Глубина пропитанного слоя при нанесении эмульсии 1 л на 1 м² площади субстрата достигает 30 мм, что вполне достаточно для образования корки.

2. Достигается экономический эффект снижения затрат при обеспыливании водой в карьерах и при обеспыливании пылящих отвалов при их обезвреживании перед рекультивацией.

3. Покрытие автодорог обеспыленных с использованием профилактических средств отличается быстрыми сроками формирования, отсутствием загрязнения шинной резины автотранспорта, стойкостью к атмосферным явлениям (в.т.ч. атмосферные осадки), долговременным эффектом.

4.6 Выводы по главе 4

1. Результаты лабораторных и полупромышленных исследований показывают высокую эффективность применения ПЭ для предотвращения уноса мелких частиц с поверхности отвалов, и исключает загрязнение атмосферы и почвы в районе отвалов.

2. При обеспыливании карьерных грунтовых автодорог, технология ПЭ ожидается отличительные депрессорные качества, высокой пожарной безопасностью, отсутствующим разрушающим фактором для шинной резины карьерного транспорта, высокой производительностью работ по обеспыливанию и долговременным эффектом (защита от пыления просыпей).

3. Наиболее перспективным и актуальным решением проблемы снижения пылевой нагрузки на окружающую среду при добыче и переработке минерального сырья является совершенствование способов закрепления пылящих поверхностей техногенных массивов, т.к. они являются основными источниками загрязнения.

4. Концентрированные эмульсии из АПД, ВККО и КО концентрацией от 51 до 69 % медленно-распадающиеся, среднераспадающиеся и быстрораспадающиеся являются устойчивыми.

5. Вязкость эмульсии при температуре 25 °С в пределах 5–12 с, что превышает вязкость воды в 2–5 раз и ниже вязкости Универсина-Л в 1,5 раза, однако вполне достаточно, чтобы наносить эмульсию самотеком;

6. Найден режим применения профилактической эмульсии, используемого в качестве связующего при брикетировании минеральной шихты (грунта карьерной дороги), обеспечивающую наибольшую прочность брикетов, чем базовые связующие реагенты, в том числе ЛСТ.

7. Покрытие автодорог обеспыленных с использованием профилактических эмульсий отличается быстрыми сроками формирования, отсутствием загрязнения шинной резины автотранспорта, стойкостью к

атмосферным явлениям (в т.ч. атмосферные осадки), долговременным эффектом.

8. Достигается экономический эффект от снижения приведенных затрат на обеспыливание карьерных дорог профилактической эмульсией ПЭ, по сравнению с базовыми способами (водой и иными известными реагентами).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе теоретических и экспериментальных исследований решена важная научно-техническая задача обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями из тяжелых нефтяных остатков, имеющее существенное значение для технологии открытых горных работ. Основные результаты диссертации состоят в следующем:

1. Выполненный анализ существующих технологий обеспыливания автомобильных дорог и техногенных массивов показал, разработка новых эффективных способов борьбы с пылеобразованием на поверхности карьерных автодорог и техногенных массивов является актуальной задачей.

2. Разработана система мероприятий по защите окружающей среды от пылевой нагрузки при эксплуатации карьерных автодорог и техногенных массивов перед рекультивацией, которая позволит снизить экологическую опасность объектов за счёт обеспыливания их поверхности.

3. Разработана и экспериментально обоснована методика оценки физико-технических свойств клеевой композиции пылящих поверхностей на основе метода брикетирования материалов, составляющих верхний слой пылящей поверхности, с различными пылесвязующими.

4. Обеспыливание пылящих поверхностей профилактическими эмульсиями обеспечивается склеиванием частиц пыли между собой и их надежным удержанием под влиянием автотранспорта и атмосферных явлений в течение продолжительного времени. Обеспыливание позволяет:

– снизить концентрацию пыли в атмосфере при эксплуатации карьерных автодорог и техногенных массивов;

– обеспечить более технологичное и безопасное производство работ по транспортировке сыпучих материалов (дистанция между автосамосвалами,

видимость, загрязнение пылью воздушных фильтров и сред агрегатов с использованием смазочных материалов)

5. Разработаны профилактические эмульсии на основе доступных тяжёлых нефтяных остатков НПЗ (асфальт пропановой деасфальтизации) с улучшенными показателями дисперсности (менее 2,5 мкм), однородностью (остаток на сите № 0,014 менее 0,1 мм) и коэффициентом адгезии к рудным и нерудным материалам (от 1,8 до 2,0), что обеспечивает технологичность применения в геотехнологии и продуктивность при обеспыливании микро дисперсных пылей.

6. Установлено, что технология обеспыливания карьерных автодорог и техногенных массивов профилактическими эмульсиями из тяжелых нефтяных остатков нефтеперерабатывающих заводов не оказывает угрозы сверхнормативного органического загрязнения гидросферы, а при скорости воздушного потока над поверхностью до 20 м/с способствует существенному снижению эмиссии пылеватых частиц.

7. Выполнено технико-экономическое обоснование технологии применения профилактической эмульсии при обеспыливании, получен потенциальный экономический эффект для отвала скальных пород Волковского рудника в размере 8,8 млн. руб.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.с. № 507702 (СССР). Профилактическое средство «Универсин» / П. Л. Ольков, З. И. Сюняев, А. П. Зиновьев и др. – Оpubл. 1976. – Бюл. № 11.
2. А.с. № 519468 (СССР). Профилактическое средство «Универсин-У» для борьбы с пылеобразованием / П. Л. Ольков и др. – Оpubл. 1976. Бюл. 24.
3. А.с. № 976107 (СССР). Пылесвязующий состав / П. Л. Ольков и др. – Оpubл. 1982. – Бюл. № 43.
4. Алферов В. И. Дорожные материалы на основе битумных эмульсий. – Воронеж : изд-во ВГАСУ, 2003. – 152 с.
5. Арефьев С. А. Оценка и обоснование рациональных дорожных условий эксплуатации карьерных автосамосвалов большой грузоподъемности. – Автореф. дисс. ... к.т.н. – Екатеринбург: УГГУ, 2015. – 20 с.
6. Багазеев В. К., Валиев Н. Г., Кокарев К. В. Основы подземной геотехнологии. Учебное пособие / под ред. В. К. Багазеева. – Екатеринбург : изд-во УГГУ, 2015. – 198 с.
7. Баранов В. Я., Фролов В. И. Электрокинетические явления. – М. : изд-во РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. – 23 с.
8. Безрук В. М. Укрепленные грунты / В. М. Безрук, И. Л. Горячков, Т. М. Луканина и др. – М. : Транспорт, 1982. – 231 с.
9. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / Под ред. А. Дж. Хойберга. – М. : Химия, 1974. – 248 с.
10. Валиев Н. Г. Разработка технологии закрепления пылящих поверхностей отвальных угольных разрезов. – Дисс. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 1994. – 165 с.
11. Валиев Н. Г. Исследование закрепления пылящей поверхности отвала эмульсией госсиполовой смолы // Изв. вузов. Горный журнал. – 1994. – № 4.
12. Валиев Н. Г., Семисанов Д. И., Кошкарров В. Е., Ахметов А. Ф.

Эмульсионные профилактические средства из тяжелых нефтяных остатков для обеспыливания карьерных дорог и техногенных отвалов // Известия вузов. Горный журнал. – 2015. – № 8. – С. 13–21.

13. Васильев А., Шамбар П. Поверхностная обработка с синхронным распределением материалов (опыт дорожников Франции). – М. : Трансдор-наука, 1999. – 80 с.

14. ВСН 193-81. Инструкция по разработке проектов производства строительных работ. – М. : ЦБНТИ. – 1985. – 50 с.

15. Гохман Л. М., Гурарий Е. М., Давыдова А. Р. и др. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. Обзорная информация. – М. : Информавтодор, 2002. – 112 с.

16. Гохман Л. М. Структура полимерно-битумных композиций на основе ДСТ в зависимости от типа дисперсных структур битумов / Тр. СОЮЗДОРНИИ : вып. 80 – М., 1975.

17. Горлов В. Д. Рекультивация земель на карьерах. – М. : Недра, 1981.

18. Горелышева Л. А. Битумные эмульсии в дорожном строительстве. Обзорная информация. – М. : Информавтодор, 2003. – 132 с.

19. Гриневич Н.А. Дорожно-строительные материалы. Учебное пособие. – Екатеринбург, 2006. – 97 с.

20. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. – М. : Химия, 1983. – 192 с.

21. Гун Н. Б. Нефтяные битумы. – М. : Химия, 1973. – 432 с.

22. Дмитриев В. Н., Гриневич Н. А., Кошкарров Е. В. Новые дорожные технологии и материалы. – Екатеринбург : изд-во УрГУ, 2008. – 144 с.

23. Дорожная одежда. Патент РФ на полезную модель № 121515 / Шомин И. И., Пермьяков К. В., Кошкарров В. Е. и др. – 2012. – Опубл. 27.10.12. – Бюл. № 30.

24. Доломатов М. Ю. Физико-химические закономерности формирования и технологические основы процесса получения нефтяных связующих материалов / Дисс. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1985. – 205 с.

25. Дерягин Б. В. и др. Смачивающие пленки. – М. : Наука, 1984. – 160 с.

26. Елишевич А. Т. Брикетирование каменного угля с нефтяным

связующим. – М.: Недра. – 1968. – 90 с.

27. Зиновьев А. П., Купин А. Н., Ольков П. Л. Борьба с пылеобразованием на карьерных автодорогах нефтяными вяжущими. – Уфа : Башк. изд-во, 1990. – 95 с.

28. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. – М. : Химия, 1967. – 372 с.

29. Зимон А. Д., Андрианов Е. И. Аутогезия сыпучих материалов. – М. : Metallurgia, 1978. – 288 с.

30. Золотарев В. А. Технические, реологические и поверхностные свойства битумов. – СПб : ИД «Славутич», 2012. – 147 с.

31. Ивашкин С. Н. Борьба с пылью и газами на угольных разрезах. – М. : Недра, 1980. – 152 с.

32. Игошкин Д. Г., Крень А. П., Кошкарров В. Е. и др. Контроль модуля упругости дорожных покрытий методом ударного пенетрирующего зондирования // «Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог» : Сб. науч. тр. ГИПРОДОРНИИ. – Вып. 2 (61). – 2011. – С. 163–174.

33. Исследование профилактических эмульсий из асфальта пропановой деасфальтизации НПЗ при обеспыливании карьерных автодорог и техногенных отвалов : отчет о НИР / ООО НИЦ «Асфальтит». – Екатеринбург, 2015.

34. Калгин Ю. А. Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов. – Воронеж : изд-во ВГАСУ, 2006. – 272 с.

35. Карпеко Ф. В., Гуреев А. А. Битумные эмульсии. Основы физико-химического производства и применения. – М. : Химия, 1998. – 191 с.

36. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. – М. : Мир, 1991. – 484 с.

37. Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения. Пер. англ. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1950. – 680 с.

38. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.

39. Колбин М. А., Васильева Р. В., Шкловский Я. А. Экспресс-метод определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300 °С // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 2. – С.52.

40. Кондратов В. К. и др. Закономерность распределения структурных параметров материальных объектов по структурным параметрам модельных

соединений // Диплом РАЕН на открытие № 112 по заявке № А-131 от 17.04.96.

41. Кондратов В. К., Кошкарров В. Е., Моор Е. В. Исследование адгезионных свойств органических вяжущих методом модельных соединений в системе адгезив – субстрат // Сб. науч. трудов ОАО «ГИПРОДОРНИИ». – Вып. 1 (60). – 2010. – С. 200–209.

42. Кошкарров В. Е., Морозов Ю. П., Фризен В. Г. и др. Цикл статей : Анализ технологии брикетирования окисленных никелевых руд с углеводородными нефтепродуктами ; Аналитические исследования рационального использования природных ресурсов на обогатительных фабриках горнорудной отрасли ; Влияние сырья и структурного изменения оксидов железа при нагревании брикета в восстановительной среде при шахтной плавке // Материалы XVI Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург г: УГГУ, 2011. – С. 344–360.

43. Кошкарров В. Е., Морозов Ю. П. и др. Пылеобразование и возможность окускования пыли шахтной плавки окисленных никелевых руд // Материалы XVII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : УГГУ, 2012. – 322 с.

44. Кошкарров В. Е., Селиванов Е. Н., Петленко С. В. и др. Цикл статей : Получение битумных эмульсий из вторичных нефтепродуктов и их применение при окусковании пыли ; Грануляция рудных концентратов и пыли с использованием углеводородных эмульсий плавке // Материалы XVIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : УГГУ, 2013. – 397 с.

45. Кошкарров В. Е., Ахметов А. Ф., Лапшин И. Г. и др. Цикл статей : Свойства анионоактивных и катионоактивных эмульсий ; О технологиях применения органических вяжущих веществ // Материалы IV межрегиональной конференции «Актуальные проблемы регионального дорожного строительства». – Уфа : ГУП ИНХП РБ, 2013. – 120 с.

46. Кошкарров В. Е. Исследование электрокинетических свойств

эмульсионных вяжущих в дорожном строительстве // Материалы VII Международной конференции «Модернизация дорожного хозяйства: опыт и перспектива». – Екатеринбург, 2014. – С.62–63.

47. Кошкаров В. Е., Кошкаров М. А. Утилизация отходов масляного блока – асфальта деасфальтизации НПЗ при брикетировании рудно-пиритной шихты для шахтной плавки никелевых руд и агломерата // Материалы XIX Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : УГГУ, 2014. – 367 с.

48. Кошкаров В. Е., Ахметов А. Ф., Еремин А. Я. Разработка технологии профилактики пылеобразования карьерных автодорог и хвостохранилищ углеводородными эмульсиями // Материалы 72-й Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию МГТУ им. Г. И. Носова «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования». – Магнитогорск : изд-во МГТУ, 2014. – 95 с.

49. Кошкаров В. Е., Ахметов А. Ф. Технология утилизации тяжелых нефтяных остатков при обеспыливании карьерных автодорог и хвостохранилищ // Материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2014». – Уфа : УГНТУ, 2014.

50. Кошкаров В.Е., Ахметов А.Ф. Исследование электрокинетических свойств эмульсионных углеводородных связующих // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2014. – № 8. – С. 16-20.

51. Кошкаров В. Е., Неволин Д. Г. Оценка прочностных свойств грунтов, укрепленных эмульсионными связующими при обеспыливании карьерных дорог // Известия вузов. Горный журнал. – 2019. – № 1. – С. 33–41.

52. Кошкаров В. Е., Фризен В. Г., Ракитин В. А. и др. Пылеобразование на карьерных дорогах // Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург : УГГУ. – 2010. – С. 286–290.

53. Кошкаров В. Е., Неволин Д. Г. Кошкаров Е. В., Бурмистров С. Е. Организационно-технологические особенности обеспыливания поверхности угля при его перевозках железнодорожным транспортом // Транспорт Урала.

– 2016. – №4 (51). – С. 33-40.

54. Кошкарлов В. Е., Неволин Д. Г., Кошкарлов Е. В. Организация производственного процесса обеспыливания карьерных автодорог и техногенных отвалов эмульсионными профилактическими связующими // Транспорт Урала. – 2016. – № 4 (51). – С. 113–117.

55. Кошкарлов В. Е., Дмитриев В. Н., Скрипкин А. Д. и др. Внедрение инновационных технических решений по организации производства полимерно-битумных вяжущих и катионных битумных эмульсий // Инновационный транспорт. – 2012. – № 1(2). – С. 12–15.

56. Кошкарлов В. Е., Петленко С. В., Кошкарлов Вл. Е. Аналитические исследования анионо- и катионоактивных битумных эмульсий, развитие их производства // «Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог» : сб. науч. трудов ГИПРОДОРНИИ. – Вып. 3 (62). – 2012. – С. 83–89.

57. Кошкарлов В. Е., Петленко С. В., Кошкарлов Вл. Е. Проблема обеспыливания грунтовых автомобильных дорог и оценка применения углеводородных эмульсий при их эксплуатации // «Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог»: сб. науч. трудов ГИПРОДОРНИИ. – Вып. 3 (62). – 2012. – С. 105–113.

58. Кошкарлов Вл. Е. Технология обеспыливания карьерных автодорог на основе битумно-полимерных материалов. Дисс. ... к.т.н. – Екатеринбург, 2014.

59. Крячко О. Ю. Управление отвалами открытых горных работ. – М. : Недра, 1980. – 255 с.

60. Кудрявцев К. Д., Васильев А. П. Основные характеристики поверхностных обработок с применением битумных эмульсий // Новости в дорожном деле. – М.: Информавтодор, 2009. – № 2. – С. 1–51.

61. Купин А. И., Назарова Н. Ю., Токмаков М. А. Применение «Универсина-Л» для обеспыливания автодорог с песчаноглинистым покрытием // Безопасное ведение работ и рекультивация нарушенных земель на разрезах. – Киев : УкрНИИпроект, 1978. – С. 9–14.

62. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин; под ред. проф. М.Е. Позина. – Л. : Химия, 1968. – 823 с.

63. Майданова Н. В. Модификация нефтяных битумов природными

асфальтитами. – Дисс. ... к.т.н. – СПб, 2010. – 200 с.

64. Методические рекомендации по восстановлению асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог способами холодной регенерации. Отраслевой дорожный метод. док. – М., 2002. – 56 с.

65. Методические рекомендации по устройству защитного слоя износа из литых эмульсионно-минеральных смесей типа «Сларри Сил». Отраслевой дорожный метод. док. – М. : Росавтодор, 2001. – 32 с.

66. Методические рекомендации по устройству одиночной шероховатой поверхностной обработки техникой с синхронным распределением битума и щебня. Отраслевой дорожный метод. док. – М. : Росавтодор, 2001. – 65 с.

67. Михайлов В. А., Бересневич П. В., Борисов В. Г. и др. Борьба с пылью в рудных карьерах. – М. : Недра, 1981. – 262 с.

68. Мосинец В. Н., Шестомов В. А., Андреев О. К. и др. Охрана окружающей среды при проектировании и эксплуатации рудников. – М. : Недра, 1981.

69. Методические рекомендации по приготовлению и применению катионных битумных эмульсий. – М. : Росавтодор, 2003. – 52 с.

70. Назарова Н. Ю. Разработка способа борьбы с пылью на автодорогах угольных разрезов в климатических условиях Южной Якутии / Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М., 1990. – 18 с.

71. Неволин Д. Г., Кошкарров В. Е., Кошкарров Вл. Е. Технология обеспыливания карьерных автодорог на основе битумно-полимерных материалов: монография. – Екатеринбург, 2015. – 135 с.

72. Никишина М. Ф., Назаров В. В., Челухина Г. А. Выбор оптимальных условий приготовления катионных эмульсий в машинах непрерывного действия // Исследование и применение дорожных эмульсий. Тр. СОЮЗДОРНИИ. – М., 1972. – Вып. 57. – С. 25–37.

73. Никишина М.Ф. и др. Дорожные эмульсии. – М. : Транспорт, 1964. – 172 с.

74. Новая технология получения композиционных резинобитумных материалов широкого применения / А. В. Руденский, Н. В. Смирнов // Труды РОСДОРНИИ. – Вып.11. – М., 2003. – С. 139–151.

75. Оверин Д. И. Требования к мастикам для дорожных работ // Автомобильные дороги. Обзорн. информ. – М. : Информавтодор, 2000. – Вып. 4. – С. 8–18.
76. Опыт борьбы с загазованностью и запыленностью атмосферы карьеров. – М. : Цветметинформация, 1968.
77. Отечественный и зарубежный опыт применения резиновой крошки для повышения качества дорожных битумов и асфальтобетонов / Руденский А. В., Хромов А. С., Марьев В. А. // Новости в дорожном деле. – Вып. 2 – М. : Информавтодор, 2005. – 68 с.
78. Пат. № 2243245 (РФ) Битумная эмульсия. – 2004.
79. Пат. № 2240333 (РФ) Медленнораспадающаяся катионная битумная эмульсия и эмульсионно-минеральная смесь на ее основе. – 2004.
80. Пат. № 2297990 (РФ). Полимерно-битумное вяжущее и асфальто-бетонная смесь на его основе. – 2006.
81. Першин М. Н., Черкасов И. И., Платонов А. П. и др. Обеспыливание автомобильных дорог и аэродромов. – М. : Транспорт, 1973. – 148 с.
82. Печёный Б. Г. Битумы и битумные композиции. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
83. Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. Учеб. пособие. – Л., 1978. – 86 с.
84. Полищук А. К., Михайлов А. М., Заудальский И. И. Техника и технология рекультиваций на открытых разработках. – М. : Недра, 1977.
85. Профилактическое связующее ПС-1. Асфальт. Технические условия. СТО 47678749-001-2015. – Екатеринбург : НИЦ «Асфальтит», 2015. – 10 с.
86. Профилактическая эмульсия ПЭ. Технические условия. СТО 47678749-002-2016. – Екатеринбург : НИЦ «Асфальтит», 2016. – 12 с.
87. Равич Б. М. Брикетирование в цветной и чёрной металлургии. – М. : Металлургия, 1975. – 232 с.
88. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М. : Наука, 1966. – С. 3–16.
89. Розов Ю. Н. Обеспыливание автомобильных дорог с переходным и

- низшим типами покрытий. – М. : ЦБНТИ, Минавтодор РСФСР, 1982. – 56 с.
90. Розов Ю. Н. и др. Рекомендации по применению лигносульфонатов для обеспыливания гравийных покрытий. – М. : ЦБНТИ, 1980. – 40 с.
91. Руденская И. М., Руденский А. В. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М. : Инфра-М, 2010. – 256 с.
92. Руденская И. М., Руденский А. В. Реологические свойства битумов. М. : Высшая школа, 1967. – 118 с.
93. Руденский А. В. Адгезионные свойства битумов – один из важнейших показателей их качества / Тр. ГП РОСДОРНИИ. – Вып.11. – М., 2003. – С. 123–128.
94. Руководство по применению комплексных органических вяжущих (КОВ), в том числе ПБВ, на основе блоксополимеров типа СБС в дорожном строительстве. Отраслевой дорожный метод. док. – М. : Росавтодор, 2003.
95. Русьянова Н. Д. Углекислотная. – М. : Наука, 2003. – 316 с.
96. Рыбьев И. А. Асфальтовые бетоны. – М. : Высшая школа, 1969. – 396 с.
97. Самовозгорание и взрывы пыли натуральных топлив / В. В. Померанцев, С. Л. Шагалова, В. А. Резник и др.. – Л. : Энергия, 1978. – 144 с.
98. Самуйлов В. М., Кошкарлов Е. В., Кошкарлов Вл. Е. и др. Развитие теории и практики инновационной деятельности на транспорте и в дорожном хозяйстве : монография. – Екатеринбург : изд-во УрГУПС, 2017. – С. 111–128.
99. Скопин А. Н. Связывание пыли экологически безопасными составами веществ на открытых пылящих поверхностях угледобывающих предприятий. Дисс. ... к.т.н. – М. : Инст-т проблем комплексного освоения недр РАН, 1993.
100. Справочник по борьбе с пылью в горнодобывающей промышленности / под ред. А. С. Кузьмича. – М. : Недра, 1982. – 240 с.
101. Соколов Ю. В., Шестаков В. Н. Битумные эмульсии в дорожном строительстве. Учебное пособие. – Омск : Дом печати, 2000. – 256 с.
102. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: смолы, асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
103. Снижение потерь угля при его транспортировании в открытых

полувагонах и при хранении на открытых складах методом обеспыливания поверхности угля : отчет о НИР / НИЦ «Асфальтит». – Екатеринбург, 2016. – 90 с.

104. Справочная энциклопедия дорожника. Т. II : Ремонт и содержание автомобильных дорог / под ред. д.т.н., проф. А. П. Васильева. – М. : Информавтодор, 2004. – 507 с.

105. Справочная энциклопедия дорожника. Т. III : Дорожно-строительные материалы / под ред. Н. В. Быстрова. – М. : Информавтодор, 2005. – 465 с.

106. Справочная энциклопедия дорожника. Т. VIII : Охрана окружающей среды при строительстве и ремонте автомобильных дорог / под ред. д.т.н., проф. В. П. Подольского. – М. : Информавтодор, 2008. – 503 с.

107. Сугробов Н. П., Фролов В. В. Строительная экология. Учеб. пособие. – М. : ИЦ «Академия», 2004. – 416 с.

108. Современные технологии и оборудование для подавления пыли // Основные средства : электрон. журн. – 2015. – № 1. *URL:<http://os1.ru/article/4316-sovremennye-tehnologii-i-oborudovanie-dlya-podavleniya-pyli-eh-dorogi-pyl-datuman-ch-1>* (дата обращения 10.06.2018).

109. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы. – М. : Химия, 1990. – 226 с.

110. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. – М. : Химия. 1978. – 554 с.

111. Технические указания по приготовлению и применению дорожных эмульсий. ВСН 115-75. – Введ. 1.03.76. – М. : Транспорт, 1976. – 80 с.

112. Унгер Ф. Г. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумов. – М. : Наука, 1985.

113. Федоров И. С., Захаров М. И. Складирование отходов рудообогащения. – М. : Недра, 1985. – 228 с.

114. Филатов С. С., Михайлов В.А., Вершинин А. А. Борьба с пылью и газами на карьерах. – М. : Недра, 1973. – 159 с.

115. Чулаков П. Ч. Теория и практика обеспыливания атмосферы карьеров. – М. : Недра, 1973. – 159 с.

116. Эскин В. С. Рекультивация земель, нарушенных открытыми

разработками. – М. : Недра, 1975. – 184 с.

117. Эффективные технологии, материалы и оборудование, применяемые в дорожном хозяйстве. – Минск : ГП «Белавтодор», 2011. – 60 с.

118. *Guidelines for cold-in-place recycling / Asphalt Recycling and Reclaiming Association.* – Annapolis, USA. – 2001. – 176 p.

119. *Rumhf H. Agglomeratton N.Y. Knepper Ed. Ingerscience Publishers Inc.* – 1992.

120. *A Sustainable Future in Management of Dust Emission from Coal Terminals in Hay Point Queensland / Coal Dust Managemen.* – Mine to Port. – 2012.

121. Вернадский В. И. Живое вещество. – М : Наука, 1978. – С. 131–134.

122. Вернадский В. И. Биосфера и ноосфера. – М : Наука, 1989. – 261 с.

123. Борях А. А., Асанов В. А. Паньков И. Л. Физико-механические свойства соляных пород Верхнекамского калийного месторождения. – Пермь : изд-во ПГТУ, 2008. – 199 с.

124. Тарханова Л. А. Технические рекомендации по оптимизации пылеулавливающего оборудования // Экологические проблемы промышленных городов: Сборник научных трудов, по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Часть 2. – Саратов : Саратовский ГТУ. – С. 94–96.