

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Гаврилова Дарья Ивановна

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ И СНИЖЕНИЯ
ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕЙ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ И
ТРАНСПОРТИРОВКЕ**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология»
(горно-перерабатывающая промышленность)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., старший научный сотрудник
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва, 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Современные методы подавления пыли и снижения окисляемости углей	8
1.1 Образование угольной пыли в процессах добычи, транспортировки и переработки углей	8
1.2 Методы подавления угольной пыли	12
1.3 Современные методы исследования эффективности растворов для пылеподавления.....	15
1.4 Современные представления об окислении углей и методах его предотвращения.....	17
Глава 2 Объекты и методы исследований	22
2.1 Характеристика объектов исследования	22
2.2 Методы исследований, используемые в рамках диссертационной работы.....	26
Глава 3 Опытно-промышленная апробация растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ на производственных площадках с целью пылеподавления и торможения процессов окисления углей	41
3.1 Результаты применения раствора на основе латекса для обработки углей на конвейере дробильно-сортировочного комплекса.....	41
3.2 Обработка угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера для повышения окислительной стойкости бурых углей при хранении.....	51
3.2.1 Закладка угольных штабелей и обработка их раствором на основе акрилового сополимера	51
3.2.2 Определение информативных показателей, характеризующих снижение качества углей в результате окисления при хранении	54
3.2.3 Результаты опытно-промышленных испытаний по обработке угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера	61

Глава 4 Исследования взаимодействия углей с растворами пленкообразующих полимерных веществ.....	67
4.1 Оценка эффективности смачивания углей растворами	67
4.2 Изменение гранулометрического состава углей после обработки растворами	73
4.3 Оценка устойчивости угольных агломератов к воде	78
4.4 Исследование микроструктуры углей после обработки растворами ..	80
4.5 Изменение окислительной стойкости бурых углей после обработки растворами	89
4.6 Лабораторные исследования эффективности пылеподавления углей при использовании растворов	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Добыча, хранение и транспортировка углей сопровождаются загрязнением атмосферного воздуха угольной пылью, которая наносит серьезный урон окружающей среде, а также представляет значительную угрозу для безопасности работников предприятий. Отечественные и зарубежные законодательные и нормативные акты предъявляют жесткие требования к мероприятиям по защите окружающей среды от воздействия угольной пыли. В связи с этим снижение пыления углей при их перемещении является в настоящее время актуальной проблемой, особенно учитывая сложную экологическую обстановку в местах погрузки и разгрузки железнодорожного и автомобильного транспорта. Одним из наиболее перспективных методов в борьбе с угольной пылью является применение пылесвязывающих растворов. Аналогично этому для снижения окисляемости углей при их длительном хранении нормативно допускается применение ингибиторов-антиокислителей в виде растворов, водных эмульсий, суспензий (в теплое время года) или сухих реагентов. Окисление углей при их хранении в штабелях оказывает негативное влияние на их качество, повышает риски самовозгорания углей, а также при окислении углей снижается их прочность, что приводит к растрескиванию кусков углей, образованию мелких фракций и, как следствие, к возрастанию пыления. В последнее время возрос интерес к использованию эмульсий на основе природных и синтетических полимеров, проявляющих высокую эффективность связывания пыли и снижения окисляемости углей. Однако, выбор растворов для решения задач, связанных с подавлением пыли и снижением окисления углей, в настоящее время осуществляется, преимущественно исходя из экономических соображений, и не обеспечен обоснованными критериями, определяющими эффективность их применения. В связи с этим изучение влияния пленкообразующих полимерных веществ на эффективность пылеподавления и окисляемость

углей для снижения экологических рисков при их хранении и перемещении, является **актуальной научной задачей**.

Работа выполнена в рамках гранта «Образование нано- и микроразмерной пыли при техногенных и природных воздействиях на угли разных генетических типов» Российского научного фонда (грант № 18-77-10052).

Цель работы. Изучение влияния растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ на эффективность связывания угольной пыли и окислительную стойкость углей.

Идея работы заключается в использовании свойств растворов на основе полимерных веществ агрегировать мелкие угольные частицы и повышать окислительную стойкость углей за счет образования на их поверхности гидрофобных пленок.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Эффективность применения растворов на основе латекса и акрилового сополимера для пылеподавления и снижения окисляемости углей определяется показателями смачивания ими углей, наличием устойчивых пленок на поверхности угольных частиц и их агломератов, а также повышением окислительной стойкости обработанных углей;

2. Подавление угольной пыли при обработке растворами на основе латекса происходит за счет образования агломератов мелких частиц углей, устойчивых к механическим воздействиям и влаге;

3. Применение растворов на основе акрилового сополимера позволяет повысить окислительную стойкость бурых углей за счет снижения доступа кислорода к их поверхности, что уменьшает риски самовозгорания углей и потерю ими качества при хранении в штабелях.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендации подтверждаются: представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на пробах углей разных видов; применением стандартных методов и хорошо апробированных методик

для оценки показателей качества углей, а также современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; воспроизводимостью результатов опробования полимерных эмульсий для пылеподавления и повышения окислительной стойкости углей в лабораторных и натуральных условиях.

Методы исследований, использованные в работе: стандартные методы определения вещественного и химического состава углей, изотермическая калориметрия, определение проникающей способности растворов, определение краевых углов смачивания на аншлиф-кусках углей, ситовый анализ, электронная растровая микроскопия, определение сорбционной активности углей по отношению к озону, определение содержания тонкодисперсной пыли в углях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- установлено, что повышение окислительной стойкости бурых углей при применении раствора на основе акрилового сополимера связано с образованием на их поверхности пленок, препятствующих доступу кислорода;

- показано, что образование пленки на бурых углях после обработки раствором на основе акрилового сополимера препятствует удалению из углей влаги, что приводит к повышению тепловыделения при их низкотемпературном окислении;

- установлено, что смачиваемость углей растворами на основе акрилового сополимера и латекса зависит от класса крупности углей: смачиваемость мелких классов углей (менее 0,2 мм) значительно выше по сравнению с углями крупностью менее 3 мм. Так, по данным изотермической калориметрии максимальные значения тепловых потоков при смачивании бурого угля мелкого класса выше в 1,6 раз; а для каменного – в 3,5 и в 6,3 раза (для растворов на основе латекса и акрилового сополимера соответственно) по сравнению с более крупным классом (менее 3 мм) соответствующих углей.

Научное значение работы заключается в установлении особенностей взаимодействия растворов пленкообразующих полимерных веществ с мелкими классами углей.

Практическое значение и реализация результатов работы.

Результаты диссертационной работы по изучению влияния концентрации растворов на основе латекса на снижение содержания пыли при обработке углей приняты к использованию ООО «ОргХим-Технология» для разработки технических требований к полимерным эмульсиям, применяемым для пылеподавления углей. Результаты экспериментальных работ по снижению пыления углей в рабочей зоне при их обработке на конвейере полимерной эмульсией на основе латекса используются ООО «Разрез Аршановский» для разработки технологических решений по пылеподавлению при перевалке угольной продукции предприятия.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международной конференции «Thermal Analysis and Calorimetry in Russia» (RTAC-2016) (16-23 сентября 2016 г., Санкт-Петербург), международной научно-практической конференции «Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе» (1 ноября 2016 г., Уфа), на научных симпозиумах «Неделя горняка» (НИТУ «МИСиС», Москва, 2017-2019 гг.), на семинарах НИТУ «МИСиС».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus, 4 – в трудах международных конференций и в 1 депонированной рукописи.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 108 источников, содержит 42 рисунка и 15 таблиц.

Глава 1 Современные методы подавления пыли и снижения окисляемости углей

Хранение и транспортировка углей сопровождаются выделением значительного количества мелкодисперсного угля и окислением продукции. Выделение мелкодисперсной пыли приводит к существенному загрязнению территорий и атмосферного воздуха не только в санитарно-защитных зонах предприятий, но и за их границами – в населенных пунктах и на территориях, прилегающих к угольным складам, местам перегруза и транспортировки углей. В свою очередь, окисление углей приводит к ухудшению качества продукции и, в некоторых случаях, к рискам самовозгорания. Также при окислении углей снижается их прочность, что приводит к растрескиванию кусков углей, образованию мелких фракций и, как следствие, к возрастанию пыления.

К мероприятиям, направленным на снижение окисляемости углей и эмиссии пыли, относится применение различных видов ингибиторов, имеющих различный состав и назначение.

В настоящей главе будут рассмотрены современные подходы и мероприятия по подавлению пыли и предотвращению окисления углей.

1.1 Образование угольной пыли в процессах добычи, транспортировки и переработки углей

Добыча, хранение, транспортировка и переработка углей сопровождаются образованием пыли, которая наносит серьезный урон окружающей среде [1,2] и представляет значительную угрозу для безопасности работников предприятий. Особую опасность представляет пыль с размером частиц менее 10-25 $\mu\text{м}$ [3–5] (а по некоторым данным и менее 75 $\mu\text{м}$ [6]). Именно такая пыль находится во взвешенном состоянии в воздушной среде на протяжении длительного времени [6]. Микро- и наноразмерная пыль присутствует в воздухе шахт и предприятий по углепереработке, в местах хранения и складирования продукции в виде аэрозолей и практически не

оседает с течением времени. Такая пыль является причиной возникновения заболевания пневмокониозом («болезнь черных легких») у работников [7–9]. Содержащиеся в аэрозольной угольной пыли неорганические компоненты, например, алюмосиликаты, также являются причиной угрозы здоровью и жизни работников шахт и углеперерабатывающих предприятий [4,6,10–12]. Учитывая то, что аэрозольная пыль может переноситься на большие расстояния, то её негативному воздействию на здоровье подвержены не только работники шахт и предприятий, но и население близлежащих территорий, не входящих в санитарно-защитные зоны предприятий [2]. В угольной пыли также могут содержаться потенциально опасные и токсичные микроэлементы, которые транспортируются воздушными потоками и оседают вблизи шахт, угольных предприятий, транспортных терминалов, приводя к загрязнению почвы и воды (см., например, [1,2,13]). Также если концентрация такой угольной пыли в воздухе шахт достигает некоторой критической величины [14], разной для углей разных типов [15], увеличивается риск взрыва.

Все существующие в настоящее время работы по исследованию механизмов возникновения угольной пыли нано- и микроразмеров основываются на постулате, что угольная пыль формируется под влиянием механических воздействий при разработке пласта, при хранении и транспортировке [9]. В начале – середине XX столетия было обращено внимание на экспериментально обнаруженные взаимосвязи между количеством угольной пыли и рангом угля [16], что в дальнейшем изучали с привлечением математического аппарата на основе теории механики разрушения (см., например, [17]). В качестве подхода экспериментальных исследований использовали размолоспособность по методу Хардгрова с анализом распределения измельченных частиц по классам крупности [18–19]. Такие исследования позволили установить положительную корреляцию между рангом угля и количеством образованной тонкодисперсной пыли и отрицательную корреляцию с её микрокомпонентным составом [6,18,20]. Авторы [21–23] и др. проводили изучение зависимости количества

возникающей тонкодисперсной пыли от способа разработки угольного пласта. В этих и подобных работах экспериментально и с использованием современного численно-аналитического математического моделирования было доказано, что способ разработки оказывает существенное влияние на количество формируемой тонкодисперсной пыли. В современных работах [24–27] и др. показано, что образование углями тонкодисперсной пыли может быть связано с неоднородностью распределения механических свойств как между отдельными мацералами углей, так и внутри мацералов группы витринита на масштабном уровне, сопоставимым с размерами угольных частиц. Так, в работе [27] при исследовании каменного угля низкого ранга было показано, что размер (площадь) контакта между поверхностью образца угля и индентором (которая в целом определяется различиями между величинами нагружения при соответственно микро- и наноиндентировании) существенно влияет на измеряемые при этом величины модуля упругости (то есть, жесткости) витринита угля и его твердости. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения модуля упругости и твердости микрокомпонента витринита образца угля, полученные методами микро- и наноиндентирования [27]

Метод измерений	E , ГПа	СКО E , ГПа	H , МПа	СКО H , МПа
Микроиндентирование, максимальная величина нагрузки 500 мН	3,66	0,08	407,60	0,78
Наноиндентирование, максимальная величина нагрузки 4мН	5,58	0,09	608,23	21,26

Примечание: E – модуль упругости, H – твердость, СКО – среднее квадратическое отклонение указанной величины

Из таблицы 1 видно, что величины модуля упругости и твердости микрокомпонента витринита исследованного угля, измеренные методом наноиндентирования выше, чем таковые, измеренные методом микроиндентирования. При этом величины СКО E сопоставимы для двух использованных экспериментальных методик, и значительно меньше, чем различие между измеренными величинами. Сравнительно более высокое значение СКО твердости микрокомпонента витринита, полученное для экспериментов по наноиндентированию, предварительно может свидетельствовать о наличии низкоразмерных неоднородностей внутри микрокомпонента, сопоставимых по размерам с площадкой контакта между образцом и индентором (около 4 $\mu\text{м}$, что сопоставимо с размерами опасной аэрозольной угольной пыли). При этом эксперименты по микроиндентированию таких неоднородностей не выявили, о чем свидетельствует значительно более низкое значение СКО. Следует отметить, что диагональ площадки контакта между образцом угля и индентором в этом случае более чем в 10 раз превышает таковую при наноиндентировании и составляет около 50 $\mu\text{м}$. Соответственно, можно предположить, что неоднородность распределения механических свойств витринита угля, установленная при микроиндентировании, может существенно влиять на прочность этого угля и его способность к формированию при разрушении частиц, размеры которых значительно ниже размеров мацералов группы витринита.

В работе [25] были методом непрерывного наноиндентирования были изучены некоторые механические свойства образцов тонких шлифов трех углей: бурого и каменных низкого и среднего ранга. Измеренные значения модулей упругости и твердости микрокомпонента витринита показали свою изменчивость с видом и стадией метаморфизма углей. При этом снова были замечены высокие значения среднеквадратических отклонений этих величин для всех рассмотренных углей, что позволяет сделать предварительный вывод о неоднородности распределения прочностных и механических свойств

внутри указанного микрокомпонента. Последнее хорошо коррелирует с полученными ранее (в [27]) данными.

1.2 Методы подавления угольной пыли

Законодательные и нормативные акты РФ и международных организаций предъявляют жесткие требования к мероприятиям по защите окружающей среды от воздействия угольной пыли. Современные работы по исследованию возникновения нано- и микроразмерной угольной пыли в основном сосредоточены на предотвращении негативных последствий для работников угольных шахт и окружающей среды. Среди таких исследований можно выделить два наиболее представительных направления: разработка мер по предотвращению образования угольной пыли при добыче [6,21–23,28–32] и способов оперативного контроля ее концентрации вблизи зон непосредственной добычи, перевалки и переработки углей [32,33], в том числе с созданием переносных приборов с анализаторами размеров, концентрации и вещественного состава частиц в воздухе зон добычи [33,34]. Применение различных методов и средств, направленных на снижение и устранение негативного влияния пыли, является неотъемлемой процедурой на всех технологических этапах. Традиционными мероприятиями по борьбе с образованием и распространением пыли являются применение сложных стационарных вытяжных вентиляционных систем, сепараторов-циклонов, электростатических пылеуловителей [35], а также послойная укатка угля при его хранении в штабелях, применение экранирующих решетчатых ограждений на угольных складах, закрытые способы транспортировки угольной массы и др. [36].

Значительное число работ посвящено разработке мер и средств по снижению концентрации уже образовавшейся при добыче тонкой угольной пыли с использованием различных систем воздухоочистки (см., например, [22,28,29,37]), или смачивания зон разработки водой [23] и паром [38]. Для этого, в том числе, проводят исследования по способности частиц тонкой

угольной пыли к смачиваемости водой [39–41]. Одним из наиболее распространённых противопылевых мероприятий в угольной промышленности является гидрообеспыливание. Однако этот метод оказывает лишь кратковременное действие, что связано с плохой смачивающей способностью воды и гидрофобными свойствами угольной пыли [42,43]. В некоторых случаях орошение угольной массы водой не рекомендуется применять, например, при хранении бурых, длиннопламенных или газовых углей, так как это может привести к растрескиванию крупных кусков топлива при его высыхании, образованию мелких фракций и, как следствие, к возрастанию пыления, а также к увеличению склонности этих углей к окислению и самовозгоранию [44]. В подобных случаях целесообразно применять обработку специальными пылесвязывающими закрепителями (акрилатно-лигносульфатный закрепитель, водобитумные, латексные и др. эмульсии, отходы заводов нефтяной и химической промышленности) [44]. Также в случае недостаточной эффективности орошения водой для снижения запыленности атмосферы рекомендуется применять специальные химические реагенты, удовлетворяющие требованиям санитарных норм. Способ их применения заключается в приготовлении раствора воды с определенной концентрацией выбранного реагента и дальнейшем орошении пылящей поверхности угля при хранении, разгрузке-погрузке или перевалке. Изучение влияния таких добавок и химических реагентов на улучшение связывания тонкой пыли проводится многими авторами. Так, в [45] показано, что при распылении раствора с добавлением химических агентов (таких, как анионное ПАВ, алифатический спирт, натриевая сульфатная соль, неионогенное ПАВ, полиоксителиловый эфир и амфотерное поверхностно-активное вещество, амид, пропилбетаин BS-12) осаждение и улавливание пыли улучшаются по сравнению с распылением чистой воды. В ходе проведенных исследований в работе [46] даны рекомендации по оптимальной концентрации поверхностно-активного вещества с наименьшим поверхностным натяжением, которое, по мнению авторов, из изученных ПАВ наиболее эффективно. В статье [47] был

предложен новый вид химреагентов на основе двухфазного водного раствора анионов додецилсульфата натрия с полимером – полиэтиленоксид, позволяющих с высокой эффективностью удалять уже образовавшуюся пыль из воздушной среды, при этом не изменяя существенно качество угольной продукции. Аналогичные работы также были проведены авторами статей [47–52], где в качестве добавок использовали различные вещества, в том числе магнитные частицы.

Однако в литературе практически не приводится информация о контроле эффективности применения подобных растворов, реальном времени их действия и влиянии на качество продукции. По мнению авторов [53,54,55], основными требованиями, которым должны отвечать используемые реагенты, являются обеспечение достаточной степени пылеподавления при минимальном расходе химреагента, а также сохранение качества обрабатываемого топлива. Реагенты должны быть негорючими, нетоксичными, а также взрывобезопасными, и при этом обладать хорошей биоразлагаемостью. Также немаловажным является их коррозионное воздействие на оборудование и материалы, которое должно быть незначительным. В то же время химреагенты должны иметь достаточный гарантийный срок хранения, быть устойчивыми к воздействию высоких и низких температур. Отдельно стоит отметить отсутствие методов и обоснованных критериев, определяющих эффективность применения предлагаемых растворов в промышленной обработке, которая должна оцениваться комплексно, с учетом не только их физико-химических и технико-эксплуатационных характеристик, но также экологических санитарно-гигиенических и экономических особенностей [53,54]. Поэтому подбор ингибиторов пыли с оптимальным для конкретных условий свойствами остается актуальной проблемой.

1.3 Современные методы исследования эффективности растворов для пылеподавления

В основном для оценки эффективности поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах подавления угольной пыли применяют два вида методов: статические и динамические (рисунок 1) [56]. Статические методы направлены на изучение взаимодействия между частицами угля и раствором ПАВ, находящимися в контакте в течение определенного периода времени. Динамические испытания оценивают эффективность применения ПАВ для осаждения взвешенных в воздухе частиц угля.



Рисунок 1 – Методы оценки эффективности ПАВ [56]

Для исследования взаимодействия ПАВ с углем, обычно используют следующие методы: определение поверхностного натяжения ПАВ, оценку адсорбции ПАВ на углях, а также определение дзета-потенциала. Как

известно, добавление ПАВ к воде, даже в небольшом количестве, приводит к снижению поверхностного натяжения воды, тем самым улучшая смачиваемость углей. Для эффективного смачивания частиц угля критическое поверхностное натяжение составляет около 45 мН/м [57]. Поэтому определение поверхностного натяжения является одним из способов определения эффективности того или иного ПАВ [58].

Также эффективность смачивания оценивают по адсорбции ПАВ на поверхности частиц угля путем определения количества адсорбированного реагента. Дзета-потенциал может быть использован для изучения адсорбции ПАВ на поверхности частиц угля и стабильности частиц угля в растворе реагента. Большая разница между дзета-потенциалом угля в воде и в растворе ПАВ может рассматриваться как один из показателей повышения эффективности. Этот тест обычно применяют только к катионным и анионным поверхностно-активным веществам [59].

Наиболее распространенным методом оценки влияния ПАВ на смачиваемость углей является испытание по определению поглощения частиц раствором ПАВ. Данный метод является стандартным [60]. Также используют модифицированный метод, называемый тестом Уокера [61].

Еще одним способом определения смачиваемости является определение краевого угла смачивания на аншлиф-брикетах угля [62,63].

Для оценки смачиваемости порошков компанией Crowl and Wooldridge был разработан метод определения капиллярного подъема исследуемой жидкости по стеклянной трубке с уплотненной в ней угольной пробой [64]. В этом тесте существует два показателя смачиваемости угля: высота фронта поглощенной жидкости и прирост массы поглощенной жидкости.

При испытании на проникновение капли, которое также называют испытанием на впитывание реагента слоем частиц, измеряют скорость проникновения растворов ПАВ в порошки под действием силы тяжести. Измерения основаны на регистрации времени впитывания углем раствора.

Динамические лабораторные испытания имитируют реальные условия распространения пыли в контролируемой среде. Например, одним из таких методов является испытание в аэродинамической трубе, в которую нагнетается угольная пыль и регистрируется ее концентрация с применением различных растворов и без [65-67].

Также для оценки эффективности борьбы с угольной пылью проводят натурные испытания [68,69].

1.4 Современные представления об окислении углей и методах его предотвращения

Мониторинг качества угольной продукции осуществляется на всех технологических этапах ее производства и потребления. Хранение углей на угольных складах осуществляется путем их штабелирования, при этом в штабелях могут протекать процессы окисления топлива, которые приводят к ухудшению качества и риску самовозгорания. Оценку окисленности углей при использовании штабеля на предприятиях проводят по таким показателям топлива, как общая влага, зольность и низшая теплота сгорания. Однако эти показатели не полноценно отражают окисленность углей, так как низшая теплота сгорания напрямую зависит от содержания влаги в угле.

В п.4.4 ГОСТ Р 57017-2016 «Общее руководство по определению сроков хранения углей» [70] указано, что при хранении угольной продукции, в зависимости от конкретных климатических условий и окисления, ее качество может изменяться. В связи с этим могут изменяться и предельные сроки хранения угольной продукции. При длительном хранении угли подвергаются окислению, что приводит к потере качества и возрастанию рисков самовозгорания углей. Основным технологическим решением при хранении углей, в наибольшей степени склонных к окислению, являются: послойная закладка штабелей толщиной не более 0,5 – 1,5 м с последующей укаткой высотой до 5 метров для снижения доступа кислорода воздуха в глубину штабеля. В соответствии с РД 34.44.101-96 [44] (а также Правилами

безопасности при обогащении и брикетировании углей» [71]) для торможения процессов окисления и самовозгорания угля (сланца) и торфа в штабелях могут быть применены ингибиторы. В последнее время для замедления окислительных процессов в склонных к окислению и самовозгоранию углях в штабелях все более широкое распространение получили методы с использованием различных химических веществ, так называемых ингибиторов-антиокислителей, в виде растворов, водных эмульсий, суспензий (в теплое время года) или сухих реагентов, что допускается в соответствии с РД 34.44.101-96 [44] (а также Правилами безопасности при обогащении и брикетировании углей» [71]).

Еще в 1964 году авторами [72] были проведены лабораторные и промышленные испытания на шахтах Карагандинского бассейна по подбору ингибиторов, позволяющих переводить угли из категории склонных к самовозгоранию в несклонные. Всего авторами было исследовано около 40 веществ в 200 различных сочетаниях. Особое внимание при выборе ингибиторов было обращено на отходы местных производств, содержащие в своем составе различные лако-красочные вещества и смачиватели. На основании проведенных исследований авторами были выбраны наиболее эффективные. Однако, анализируя, их выбор, можно сделать вывод, что большая часть предложенных ингибиторов содержит в своем составе хлориды, что в дальнейшем может отразиться на качестве угольной продукции.

Аналогичное изучение влияния ингибиторов на процесс низкотемпературного окисления угля было проведено в Институте горючих ископаемых, в результате которого было установлено положительное действие растворов сернокислого, углекислого и хлористого аммония, хлористого натрия и кальция, бикарбоната кальция и показана принципиальная возможность использования этих веществ в качестве антиокислителей [73].

В работе [74] в качестве эффективного антипирогены для торможения окислительных процессов углей Кангаласского месторождения был подобран диаммоний фосфат в концентрации 20% с добавкой пенообразователя ПО-1 в концентрации 1 %.

Многие современные исследования [75–79] посвящены изучению влияния ингибиторов на низкотемпературное окисление угля, разработке и подбору наиболее эффективных веществ, замедляющих процессы окисления в углях и снижающих риски их самовозгорания [78,80–86]. Так, в работе [81] было исследовано влияние применения химической добавки на параметры, характеризующие окислительную стойкость углей, такие как температура точки пересечения, изменение активности (или активных) функциональных групп и др. Другие исследования направлены на разработку новых видов добавок и их оптимизацию, позволяющих снижать скорость реакции окисления угля и скорость нагрева для контроля самовозгорания угля в угольной шахте [78,87].

В целом добавки по механизму своего действия подразделяются на ингибиторы физического и химического действия. Первые замедляют процесс окисления угля, поглощая атмосферную влагу и блокируя доступ кислорода к угольной поверхности. К таким антиокислителям относят, например, соли NaCl , MgCl_2 и CaCl_2 [88,89], трехфазная пена и жидкое стекло [77,90,91]. Механизм действия вторых заключается в предотвращении окисления угля за счет удаления свободных радикалов или уменьшения образования активных функциональных групп на поверхности угля [85,92–96].

В последнее время использование подобных веществ получило широкое распространение как в целях профилактических мер по замедлению процессов окисления угля, так и для снижения рисков возникновения очагов самовозгорания отвалов и штабелей. Применение реагентов является одним из наиболее перспективных направлений в борьбе с окислением углей, а также привлекает большое внимание исследователей для подбора наиболее эффективного вещества в условиях конкретного угольного предприятия.

Однако вследствие использования разных методов определения эффективности воздействия ингибиторов на химическую активность угля, исследователи часто приходят к противоречивым результатам. В связи с этим выбор унифицированного метода, определяющего способность растворов препятствовать снижению окисления углей при их длительном хранении, является актуальным.

В настоящее время все больше компаний-производителей предлагают на рынке свою продукцию специализированных добавок. Особенно возрос интерес к использованию полимерных эмульсий на основе латекса, винилацетата и акрила [97]. По словам производителей, такие эмульсии проявляют высокую эффективность связывания пыли и замедления окисляемости углей за счет образования на угольной поверхности полустационарного пленочного покрытия. После нанесения водного раствора полимера на пылящую поверхность вода испаряется, а полимерный продукт затвердевает. Таким образом, применение полимерных веществ обеспечивает защиту от распространения угольной пыли с поверхности штабелей до нескольких месяцев. Образующаяся пленка не только препятствует выветриванию, но и обладает водоотталкивающими свойствами и блокирует доступ кислорода непосредственно к углю. За счет этого снижается его окисление. В зависимости от количества внесенного полимерного вещества регулируется время защитного действия – от недель до нескольких лет. Как утверждают производители, после однократной обработки поверхности штабеля, хвостохранилища некоторые полимерные вещества выполняют функцию пылеподавления в течение 8-10 лет. Применение подобных веществ является одним из наиболее перспективных направлений в борьбе с пылением и окислением углей. Однако, выбор эмульсий для решения задач, связанных с подавлением пыли и снижением окисления углей, в настоящее время осуществляется, исходя только из экономических соображений, и абсолютно не обеспечен обоснованными критериями, определяющими эффективность их применения. В связи с этим разработка методов оценки эффективности

применения полимерных эмульсий для пылеподавления и повышения окислительной стойкости углей при их хранении и перемещении является актуальной.

С учетом вышеизложенного для реализации поставленной в настоящей работе цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Обосновать и разработать методы оценки эффективности пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления углей и повышения их окислительной стойкости;

2. Провести экспериментальные исследования с использованием предложенных методов по оценке влияния обработки углей растворами, содержащими пленкообразующие полимерные вещества, на смачиваемость углей, изменение их гранулометрического состава, структуру их поверхности, устойчивость агломератов угольных частиц к механическим воздействиям и воде, снижение угольной пыли, склонность углей к окислению;

3. Провести опытно-промышленную апробацию пленкообразующих полимерных растворов на производственных площадках для их применения с целью пылеподавления и торможения процессов окисления углей;

4. Исследовать и оценить изменения показателей, характеризующих снижение качества углей при хранении в результате окисления, и на основании этого выбрать наиболее информативные из них.

Глава 2 Объекты и методы исследований

2.1 Характеристика объектов исследования

В качестве объекта исследования были выбраны угли различных месторождений России, отобранных в соответствии с ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». Для проведения исследования использовали образцы крупностью менее 3 мм, менее 0,2 мм, а также аншлиф-куски углей. Перечень проб с указанием месторождения и марочной принадлежности приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень углей

№ образца	Наименование
1	Бурый уголь (марка ЗБР) Канско-Ачинского бассейна
2	Бурый уголь (марка 2БР) Подмосковского бассейна
3	Каменный уголь (марка Д) Минусинского каменноугольного бассейна
4	Каменный уголь (марка Т) Кузнецкого бассейна
5	Каменный уголь (марка СС) Кузнецкого бассейна
6	Каменный уголь (марка КС) Кузнецкого бассейна

Основные показатели качества углей определяли с использованием стандартных методов петрографического, технического и элементного анализов. Для характеристики исследуемых углей были определены следующие показатели качества твердых горючих ископаемых:

– содержание общей влаги (W^r , %) – по ГОСТ 8.649-2015 «Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги»;

- массовая доля влаги в аналитической пробе (W^a , %) – по ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;
- зольность (A^d , %) – по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности»;
- выход летучих веществ (V^{daf} , %) – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»;
- содержание общей серы (S_t^d , %) – по ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии»;
- высшая теплота сгорания (Q_s^{daf} , ккал/кг) – по ГОСТ 147-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчёт низшей теплоты сгорания»;
- содержание углерода (C^{daf}), водорода (H^{daf}) и азота (N^{daf}) в пересчете на сухое беззольное состояние – по ГОСТ 32979-2014 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота».

Характеристики исследуемых углей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики углей

№ угля	W^r , %	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , ккал/кг	Элементный состав, %			S_t^d , %
						C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	
1	31,0	6,5	11,6	48,5	7013	77,31	5,07	1,09	0,48
2	31,1	4,4	44,1	53,6	6476	68,58	5,72	0,80	3,15
3	11,2	6,7	8,9	44,4	7799	79,1	5,34	1,03	0,62
4	2,9	1,3	14,7	13,6	8353	-	-	-	0,25
5	5,0	1,4	6,8	20,3	8364	-	-	-	0,20
6	8,1	1,4	7,0	25,7	8404	-	-	-	0,40

Выбранные для исследования угли характеризуются широким диапазоном зольности (от 6,8 до 44,1 %). Уголь 2 является высокозольным и обладает низкой теплотворной способностью. Содержание углерода в бурых углях (C^{daf} , %) находится в интервале 68-77%. Высокое содержание серы характерно только для угля 2.

Для оценки петрографического состава углей использовали основные положения ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава». Петрографический состав углей представлен преимущественно мацералами групп витринита (не менее 75 %).

Для изучения эффективности применения пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления углей при перемещении и снижению их окисляемости в процессе хранения были выбраны две промышленные полимерные эмульсии: эмульсия на основе латекса (*далее* – ПЭЛ) и полимерная эмульсия на основе акрилового сополимера торговой марки «AMS-1000» (*далее* – «AMS-1000») [98]. Безопасность использования данных эмульсий подтверждена соответствующими санитарно-гигиеническими сертификатами. Характеристики эмульсий приведены в таблице 4. Ожидаемый эффект от использования данных эмульсий – снижение пыления углей при перемещении и замедление окисления при их складировании на выбранный период хранения.

Таблица 4 – Характеристика полимерных эмульсий

Наименование показателя	ПЭЛ (концентрат)	«AMS-1000»
Внешний вид	Молочно-белая жидкость	Молочно-белая жидкость
Массовая доля сухого вещества, % не менее	50	-
рН, ед.	7,0 - 9,0 (фактическое значение 8,7)	6
Стойкость при разведении водой 1:100	устойчива	устойчива
Область применения	Химическая продукция производственного назначения для покрытия угля в местах хранения и складирования, на конвейерном транспорте и при перевозке в транспортных средствах (железнодорожных вагонах, грузовом транспорте, баржах и морские судах) с целью предотвращения пыления, потерь материала при выдувании и предотвращения самовозгорания углей	

Перед непосредственной обработкой угля эмульсии разбавляют водой до необходимой концентрации. Производителем «AMS-1000» рекомендовано использовать для обработки эмульсию, разбавленную в соотношении 1 часть эмульсии на 5 частей воды. Однако это соотношение может корректироваться в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от конкретных условий. Оптимальную концентрацию ПЭЛ для обработки углей подбирали опытным путем. В данном исследовании концентрат ПЭЛ разбавляли до концентраций: 3 %, 5 % и 10 %. Приготовление рабочего раствора из концентрата ПЭЛ проводили, исходя из содержания в ней сухого вещества. В таблице 5 показаны процентные соотношения концентрата ПЭЛ и воды для приготовления 3-, 5- и 10-процентного раствора ПЭЛ.

Таблица 5 – Процентное соотношение концентрата ПЭЛ и воды

Исходная концентрация ПЭЛ, %	Необходимая концентрация раствора, %	Содержание концентрата ПЭЛ в растворе, %	Содержание воды в растворе, %
50 %	3 %	6,0	94,0
	5 %	10,0	90,0
	10 %	20,0	80,0

К воде, используемой для разбавления обеих эмульсий, предъявляются следующие требования:

- чистая пресная техническая вода;
- отсутствие твёрдых включений;
- жесткость воды – любая;
- размеры твердых частиц не более 0,15 мм.

После разбавления полимерных эмульсий водой на поверхности может образоваться пена, поэтому перед использованием раствору необходимо отстояться в течение 30 минут, за этот период времени пена опадает. Затем раствор переливают в распылитель для проведения обработки.

2.2 Методы исследований, используемые в рамках диссертационной работы

На основании проведенного анализа литературных данных были выбраны различные методы оценки эффективности растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ. Изучение взаимодействия углей с растворами полимерных веществ было направлено на определение смачиваемости углей и агрегирующих свойств эмульсий на основе полимерных веществ. Определение смачиваемости углей полимерными эмульсиями проводили, используя метод испытания на проникновении капли раствора (определение проникающей способности растворов) и измеряя краевые углы смачивания на аншлиф-кусках углей. Также смачиваемость углей растворами была оценена по тепловым потокам смачивания углей

растворами полимерных веществ методом изотермической калориметрии. Агрегирующие свойства полимерных эмульсий были определены с использованием метода ситового анализа. Также были оценены водостойкость агломератов угольных частиц, образующихся при обработке углей растворами, и эффективность пылеподавления при использовании растворов при моделировании перевалки углей на экспериментальной лабораторной установке. Микроструктура углей после взаимодействия с полимерными эмульсиями была исследована методом электронной сканирующей микроскопии. Влияние растворов на окислительную стойкость углей было изучено, используя метод, основанный на определении активности углей по отношению к озону.

Исследование смачиваемости углей растворами методом изотермической калориметрии

Как известно, смачивание является экзотермическим процессом [99]. При смачивании твёрдого тела жидкостью наблюдается выделение тепла, так как разность полярностей на границе твёрдое тело–жидкость меньше, чем на границе с воздухом. Для изучения смачиваемости углей было проведено исследование тепловых потоков, возникающих при взаимодействии растворов с углем. Для проведения лабораторных исследований использовали эмульсию «AMS-1000», разбавленную водой в соотношении 1:5, и раствор ПЭЛ трех концентрациях: 3, 5 и 10 %. Исследование было реализовано с использованием метода изотермической калориметрии на микрокалориметре TAM Air (TA Instruments). Прибор представляет собой восьмиканальный изотермический калориметр, регистрирующий тепловые эффекты в микроваттном диапазоне. Все восемь калориметрических каналов собраны вместе и образуют блок (с единым теплоотводом), расположенный в воздушном термостате с контролируемой температурой. Принцип измерения теплового потока основан на том, что каждый калориметрический канал построен в двойной конфигурации, одна сторона которого предназначена для исследуемого

образца, а другая – для контрольного образца (эталона) (рисунок 2). В пределах каждого калориметрического канала имеются по два датчика теплового потока Зеебека – один под исследуемым образцом, и один под контрольным. Основной маршрут для теплообмена между образцом и окружающей его средой проходит через датчик теплового потока. Тепловой поток, вызванный температурным градиентом через датчик, создает сигнал напряжения, пропорциональный тепловому потоку. Двойная конфигурация исследуемого и контрольного образца в пределах канала позволяет сравнивать тепловой поток от активного образца непосредственно с тепловым потоком от инертного эталона. Этот принцип измерения повышает устойчивость теплового потока и уменьшает помехи в пределах системы [100,101].



Рисунок 2 – Изотермический калориметр «ТАМ Air». Вид в разрезе: двойная конфигурация, один из восьми калориметрических каналов

При выполнении измерений исследуемый образец угля помещали в стеклянные ампулы емкостью 20 мл. Ампулы с исследуемым образцом оснащали дополнительным аксессуаром – так называемым, смешивающим устройством. Устройство предназначено для исследования смачивания образцов различными жидкостями и используется только в изотермическом калориметре TAM Air. Чаще всего смешивающее устройство для ампулы используют для исследования ранних реакций, возникающих при взаимодействии цемента с примесями, измерения общей теплоты гидратации при смешивании и исследования замедленного дозирования примеси, а также для изучения реакций смешивания двух жидкостей.

Общий вид смешивающего устройства и его детали, описанные подробно ниже, представлены на рисунке 3.

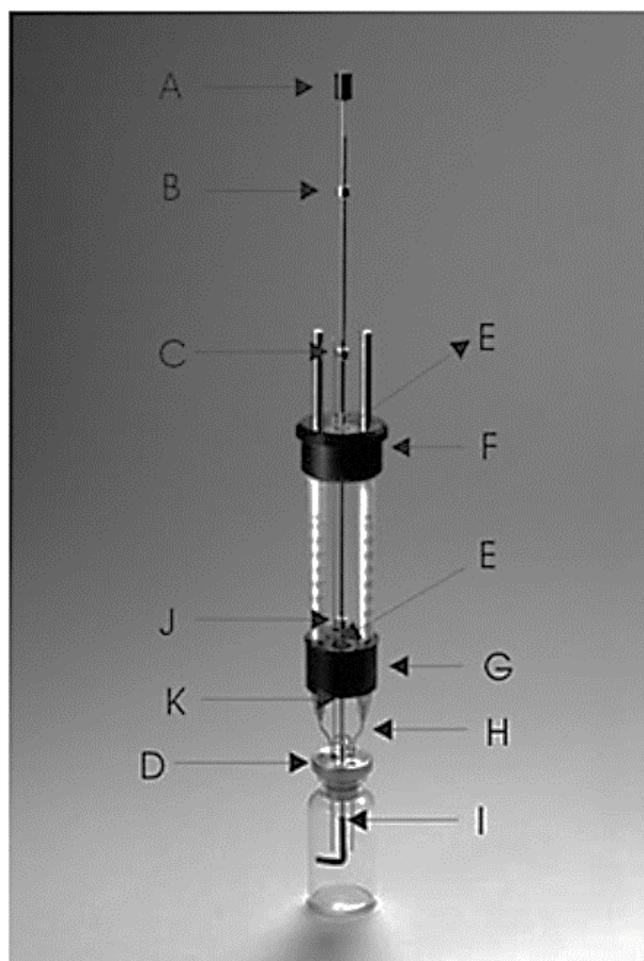


Рисунок 3 – Общий вид и детали смешивающего устройства

Нажатие на верхнюю черную пластиковую ручку (А) в конфигурации с пружиной приводит в действие центральный стержень, через который проходит перемешивающий вал, заканчивающийся мешалкой (I), используемой для ручного перемешивания исследуемого материала с добавленной жидкостью. На мешалку надевают одноразовые пропиленовые L-образные насадки во избежание загрязнения мешалки. Детали В, С, J и К представляют собой стопоры из нержавеющей стали, зафиксированные на месте с помощью небольших винтов для избегания их перемещения. Положение этих стопоров имеет решающее значение для правильной установки ампулы в калориметр TAM Air. Пластиковые заглушки (Е) используются для герметизации отверстий, предназначенных для установки двух дополнительных шприцов. Перед использованием смешивающего устройства необходимо установить требуемое количество шприцов, а в неиспользуемые отверстия установить заглушки. Это позволяет полностью герметизировать ампулу для дальнейшего термостатирования.

Каждый калориметрический канал (ячейка) герметично закрывается с использованием съемной цилиндрической металлической теплоотводящей пробки для предотвращения теплового возмущения от циркулирующего воздуха. Когда в калориметр установлена ампула со смешивающим устройством, в качестве такой пробки служит заглушка G, а заглушка F заменяет верхнюю черную крышку, как показано на рисунке 4. Большие черные заглушки (F и G) используются для установки и удержания смешивающего устройства внутри калориметра TAM Air. Крышка для ампулы из нержавеющей стали (D) имеет уплотнительное кольцо, которое герметизирует ее. Через крышку проходит дополнительная вентиляционная трубка малого диаметра, чтобы поддерживать постоянное давление внутри ампулы. Шприцы емкостью 1 мл изготовлены из полипропилена и оснащены инъекционной канюлей (или иглой) (H) из нержавеющей стали, проходящей через крышку и соединенной со шприцом пропиленовой насадкой. Через иглу вводится жидкость путем нажатия на поршень шприца, к которому

имеется доступ снаружи калориметра (рисунок 4). Конструкция ампулы со смешивающим устройством позволяет полностью термостатировать и изолировать стеклянные ампулы и шприцы в калориметре до фактического начала процесса реакции.

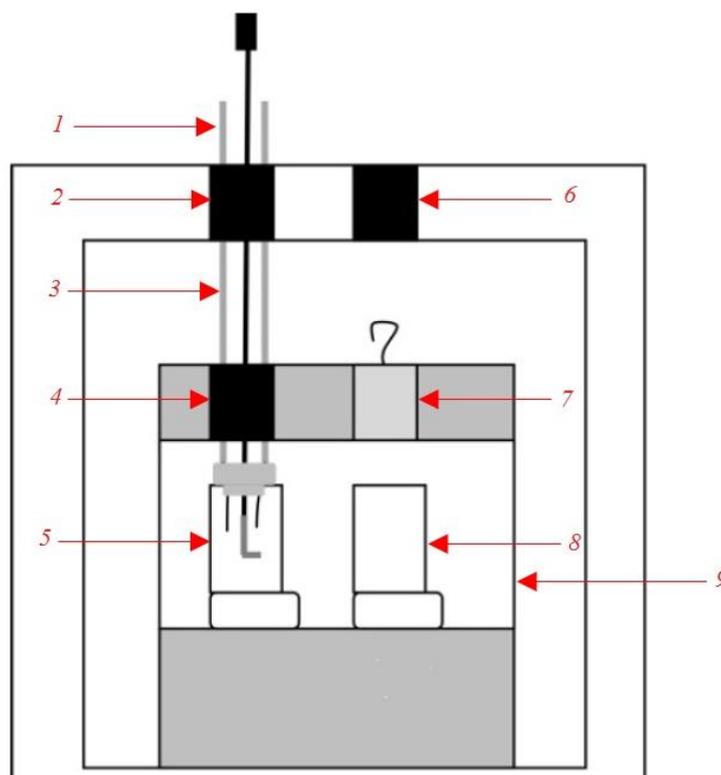


Рисунок 4 – Принципиальная схема расположения исследуемого и контрольного образца, детали ампулы с дозирующим устройством:
1 – поршень шприца, 2 – внешняя заглушка (F), 3 – шприц, 4 – внутренняя заглушка (G), 5 – ампула с исследуемым образцом, 6 – верхняя крышка калориметрической ячейки, 7 – цилиндрическая металлическая пробка, 8 – эталон, 9 – калориметрическая ячейка

На рисунке 4 также представлено расположение исследуемого образца (слева) и эталона (справа). В качестве эталонов были использованы пустые герметично запечатанные стеклянные ампулы (воздух) емкостью 20 мл, которые загружают в калориметр до начала эксперимента и термостатируют.

Исследуемый образец угля (масса ≈ 2 г) загружали в стеклянную ампулу. Исследование проводили на образцах углей крупностью менее 3 мм и менее 0,2 мм. Для исследования смачивания образцов различными жидкостями использовали описанное выше смешивающее устройство с 2-мя установленными шприцами, заполненными исследуемым раствором (общий объем 2 мл). Соотношение твердой фазы (уголь) к жидкой (эмульсия) (Т:Ж) в настоящей работе составило 1:1.

Эксперимент проводили с использованием специализированного программного обеспечения (ПО) TМ Assistant (TA Instruments). При запуске эксперимента масса исследуемого угля и масса раствора указывали в ПО для дальнейшей нормализации регистрируемых данных теплового потока по массе твердого вещества. С момента начала эксперимента в течение получаса проводили запись базовой линии, при условии, что до начала эксперимента сигнал был относительно стабилен и не было внесено дополнительного возмущения. По прошествии этого времени в калориметр помещали ампулы с пробой угля, снабженные смешивающим устройством с раствором, и оставляли на 45-120 мин для стабилизации теплового потока. Когда сигнал теплового потока становился стабильным, вручную дозировали раствор из шприцов в стеклянную ампулу. Регистрацию результатов измерений тепловых потоков проводили непрерывно в режиме реального времени с помощью ПО. Измерения проводили при температуре 40 °С, установленной и поддерживаемой в калориметре. Эксперимент завершали, когда изменение теплового потока не превышало 1%. Используемый метод представляет собой модифицированный метод изотермической калориметрии, описанный в [100].

Исследование смачиваемости углей растворами методом определения проникающей способности полимерных эмульсий

Для оценки эффективности смачивания полимерными эмульсиями было проведено исследование их проникающей способности на поверхности тонкого слоя угля. Пробу угля крупностью менее 0,2 мм угля помещали

тонким слоем на предметное стекло. Затем выравнивали поверхность с помощью плоского металлического цилиндра. Предметное стекло с пробой помещали на специальную подставку, на поверхность угля наносили каплю полимерной эмульсии и фиксировали ее впитывание с помощью цифровой камеры, совмещенной с компьютером. [102].

Исследование смачиваемости углей растворами методом определения краевых углов смачивания на аншлиф-кусках углей

Интенсивность смачивания характеризуется величиной краевого угла смачивания. Определение краевых углов смачивания проводили на аншлиф-кусках углей методом сидячей капли. Данный метод был реализован на специальной установке, состоящей из подъемного предметного столика и камеры, подключенной к компьютеру. Исследуемый образец помещали и закрепляли на предметном столике. Сверху на аншлиф-кусок угля с помощью пипетки наносили каплю полимерной эмульсии. Растекание капли по образцу угля фиксировали фотосъемкой на камеру. Определение краевых углов смачивания проводили с помощью специализированного ПО [102].

Определение агрегирующей способности растворов

Агрегирующие свойства полимерных эмульсий изучали путем сравнения гранулометрического состава углей, необработанных и обработанных эмульсией. Растворы подготавливали к работе по методу, описанному в разделе 2.2. Для оценки способности растворов к агрегации мелких частиц использовали полимерную эмульсию «AMS-1000», разбавленную водой в соотношении 1:5, и ПЭЛ трех концентраций: 3 %, 5 % и 10 %.

Обработку проб углей эмульсиями проводили в лабораторных условиях. Для этого отбирали представительную пробу каждого угля (крупностью 0-3 мм) массой 50 г. Образцы выкладывали тонким слоем на противень размерами 310x280 мм и из распылителя равномерно по всей поверхности угля наносили

заданное количество разбавленной эмульсии. Далее обработанные пробы оставляли на 1-2 часа на воздухе для высыхания раствора. После его высыхания проводили ситовый анализ проб. Определение гранулометрического состава проводили на ситовом ударном анализаторе «АС-200У» (Ротап). Для ситового анализа были использованы 2 сита с размером сетки: 1 и 0,2 мм. Сита устанавливали на анализатор в определенной последовательности по уменьшению размера их сетки. Навеску (около 50 г) пробы угля помещали на верхнее сито. Далее проводили рассев в течение 1 минуты. Затем на технических весах взвешивали массу каждого полученного класса пробы. После отсева из обработанной пробы с верхнего сита отбирали около 1 г надрешеточного продукта (частицы крупностью более 1 мм) для дальнейшего изучения структуры поверхности обработанных углей и устойчивости к воздействию влаги агломератов угольных частиц, образующихся после обработки растворами [102]. Также водостойкость агломератов угольных частиц была оценена проведением повторного ситового анализа обработанных углей после их орошения водой. Орошение водой предварительно обработанных углей проводили по той же схеме, что и обработку эмульсией. Т.е. обработанный уголь выкладывали тонким слоем на противень и равномерно распыляли 5 г воды по всей поверхности угля. Далее пробы оставляли на 1-2 часа на воздухе, а затем проводили их рассев для оценки изменения гранулометрического состава обработанных углей после взаимодействия с водой. Аналогично проводили определение гранулометрического состава необработанных углей.

Оценка водостойкости угольных агломератов

Для исследования водостойкости углей после обработки растворами использовали отобранную часть надрешеточного продукта, полученного при испытаниях на ситовом анализаторе. Отобранную пробу помещали в чашку Петри, затем переносили на столик оптического микроскопа и фиксировали изображение. Затем в чашку Петри добавляли небольшое количество воды,

таким образом, чтобы все находящиеся в ней частицы были покрыты водой. После добавления воды фиксировали происходящее взаимодействие частиц с водой каждые 5 минут в течение получаса [102].

Исследование микроструктуры углей методом электронной сканирующей микроскопии

Исследование микроструктуры поверхности углей после взаимодействия с полимерными эмульсиями проводили, используя метод электронной растровой микроскопии. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия является одним из наиболее широко используемых методов для диагностики материалов и их структуры. Исследование было реализовано на полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-6700F фирмы «Jeol». Принцип его действия основан на взаимодействии электронного пучка с исследуемым объектом. В типичном сканирующем электронном микроскопе пучок электронов с энергией в диапазоне от нескольких сотен эВ до 50 кэВ фокусируется на поверхности образца в пятно диаметром примерно 5 нм, которое сканирует поверхность с помощью системы отклоняющих катушек. Когда электроны сталкиваются с поверхностью и проникают в нее, происходит ряд взаимодействий, которые приводят к эмиссии электронов и фотонов из образца, и при попадании эмитированных электронов в катодно-лучевую трубку в ней формируются изображения, которые регистрируются в цифровой форме. Полученные изображения позволяют проводить качественный анализ и измерение линейных размеров микрорельефа поверхности веществ.

Для исследования использовали надрешеточный продукт, полученный после отсева обработанного угля на ситовом анализаторе. Исследуемые частицы угля каждого образца, закрепленные с помощью двухстороннего электропроводящего скотча на предметном столике, который далее устанавливали на держатель образцов, помещали в рабочую камеру микроскопа, и помещали в рабочую камеру. После помещения исследуемых

образцов в рабочую камеру проводили её вакуумирование. Затем фиксировали изображения исследуемой поверхности углей при различном увеличении [103].

Метод определения окислительной стойкости углей

Для изучения стойкости углей к окислению в качестве более активного окислителя (по сравнению с кислородом) часто применяют озон [104]. Окисление углей озоном позволяют проводить эксперименты по определению их окислительной стойкости при комнатных температурах за относительно короткие сроки. В связи с этим оценку влияния полимерных эмульсий на окисляемость углей проводили путем измерения окислительной стойкости углей по отношению к озону. Обработка углей озоном была проведена на экспериментальной установке, которая состоит из двух приборов: генератора озона (ГС-024-1М) и хемилюминесцентного газоанализатора (З.02П-А) фирмы АО «Оптэк» (рисунок 5). Пробу угля крупностью 0-1 мм доводили до воздушно-сухого состояния. Затем навеску угля, которая в среднем составляла 1 г, помещали в специальный реактор, герметично соединенный с генератором и анализатором, таким образом, что, озон подавался в реактор снизу, а на выходе его концентрация замерялась газоанализатором.

Диаметр реактора составляет 2,5 см, при этом толщина слоя угля 0,2 см, а линейная скорость потока 2,5 см/с. Перед обработкой озоном навеска угля в течение часа продувалась «нуль-газом» (воздухом с нулевой концентрацией озона). Изучение сорбции исследуемых углей озона проводили при постоянной концентрации озона 300 мкг/м³. Исследование окислительной стойкости углей по отношению к озону было проведено на необработанных и обработанных растворами полимерных веществ углях.



Рисунок 5 – Экспериментальная установка для обработки углей озоном

Окислительная стойкость углей по озону была оценена с использованием кинетического моделирования, разработанного ранее авторами [105]. В основе модели лежит представление о том, что на поверхности углей существуют области (активные центры), способные разлагать озон при взаимодействии с ними. При взаимодействии с озоном активные центры на поверхности угля дезактивируются, таким образом активность угля изменяется с течением времени и происходит процесс окисления.

В работе [105] было предложено использовать следующее одномерное уравнение конвективного транспорта озона через фильтр (уголь) с учетом химической реакции изменения концентрации озона при взаимодействии с углем:

$$u \frac{\partial c}{\partial z} = -(k_1(z, t) + k_2(z, t))c(z, t), \quad (1)$$

где c – концентрация озона, u – линейная скорость потока газа, k_i – константы квазигомогенной реакции (активность центров угля), t – время, z – продольная

координата, изменяющаяся по высоте фильтра (угля) ($0 \leq z \leq L$), L – высота фильтра. Следует отметить, что в уравнении (1) учитывается неоднородность распределения активных центров в угле. Было выделено два типа активных центров, отличающихся по их скорости дезактивации с течением времени. Первый тип активных центров характеризуется высокой скоростью дезактивации, второй тип активных центров – сравнительно более низкой скоростью дезактивации.

Для нахождения начальной активности угля для каждого из введенных типов активных центров были введены уравнения вида (2) в предположении, что центры деактивируются пропорционально скорости разложения озона:

$$\frac{\partial k_i(z,t)}{\partial t} = -a_i k_i(z,t) c(z,t), i = 1,2, \quad (2)$$

где a_i – характеристики скорости дезактивации центров первого и второго типа, соответственно.

Для решения уравнений (1) и (2) были поставлены естественные граничные и начальные условия (3):

$$c(0,t) = c_0, c(z,0) = 0, k_i(z,0) = k_{i0}, i = 1,2, \quad (3)$$

где c_0 – концентрация озона, подаваемая на образец в каждый момент времени (входная концентрация), k_{i0} – начальные значения констант квази-гомогенной реакции взаимодействия угля с озоном, соответствующие начальной активности центров первого и второго типа.

Таким образом, в работе [105] была представлена кинетическая модель (1)-(3) для определения активности углей по отношению к озону.

Для описания общей (интегральной) активности образца угля также была введена величина:

$$K_L(t) = \frac{1}{u} \int_0^L (k_1(z', t) + k_2(z', t)) dz' \quad (4)$$

и рассчитываемый на ее основе безразмерный параметр, характеризующий начальную интегральную активность угля $K_L(0)$.

Подробное описание способа построения кинетической модели приведено в работе [105].

Определение содержания пыли в углях

Определение содержания пыли и установление влияния на него обработки углей растворами проводили на лабораторной установке, представляющей собой вращающийся барабан с подсоединенным к нему силиконовой трубкой аспиратором ПУ-3Э (рисунок 6). Вращение барабана с загруженной в него пробой угля моделирует процессы перевалки посредством сконструированной его внутренней части специальным образом. Внутренний вид барабана представлен на рисунке 7. Для измерений содержания пыли лабораторную пробу угля (крупностью 0-3 мм) массой 10 г загружали в барабан и вращали его с постоянной скоростью (30 оборотов/мин) в течение 1 минуты. Одновременно с этим включали аспиратор и прокачивали через барабан 40 л воздуха в течение 1 минуты для отбора взвешенной угольной пыли на нетканый волокнистый фильтр, закрепленный на отверстии барабана с помощью фильтродержателя. В качестве фильтра использовали нетканое фильтрующее полотно «ФТ-Покет-Станадарт», представляющее собой комбинированный материал из синтетических волокон полипропилена, полиэстера и полиэтилена. Пылеёмкость фильтрующего материала составляет 600 г/м³. После выключения аспиратора извлекали фильтр из фильтродержателя и определяли массу пыли, осевшей на фильтре. Массу пыли определяли по разности между весом фильтра до и после прокачки воздуха через вращающийся барабан. Аналогично определяли содержание пыли в пробах углей после их обработки полимерными эмульсиями. Для обработки на уголь наносили раствор количестве 10 % от массы угля. После

обработки пробы оставляли на 60 и 90 минут, а затем проводили определение ПЫЛИ.



Рисунок 6 – Лабораторная установка для определения содержания пыли в углях



Рисунок 7 – Внутренний вид барабана

Глава 3 Опытнo-промышленная апробация растворов на основе пленкообразующих полимерных веществ на производственных площадках с целью пылеподавления и торможения процессов окисления углей

3.1 Результаты применения раствора на основе латекса для обработки углей на конвейере дробильно-сортировочного комплекса

Промышленные испытания по экспериментальной обработке рядового угля раствором на основе латекса (ПЭЛ) были проведены на площадке перегрузочного пункта ООО «Разрез Аршановский». Обработку угля проводили на дробильно-сортировочном комплексе, принципиальная схема которого представлена на рисунке 8. Обработку проводили на месте пересыпа с одного конвейера на другой с целью снижения пыления при пересыпе угля с конвейера на площадку с дальнейшим формированием угольных штабелей и их перемещением, а также для изучения влияния применения ПЭЛ на качество угля. Выделенная площадка для формирования штабелей обработанного и необработанного ПЭЛ угля была предварительно очищена.

Для обработки на предприятие был поставлен концентрат полимерной эмульсии на основе латекса в герметичных бочках объемом 200 л в количестве 4 штук. Для проведения испытаний был приготовлен водный раствор ПЭЛ 10% концентрации. Приготовление рабочего раствора из концентрата полимерной эмульсии проводили, исходя из содержания в нем сухого вещества. Для обработки угля эмульсия была разведена водой в соотношении 1 часть эмульсии на 4 части воды. Две бочки полимерного концентрата (400 литров) были перекачаны в емкость вместимостью 7,5 м³. В ту же емкость была закачена вода в количестве 1600 литров. Общий объем приготовленного раствора составил 2000 литров. После разбавления ПЭЛ водой на поверхности образовался слой густой пены. Перед использованием разбавленному раствору необходимо отстояться в течение, как минимум, получаса для того, чтобы пена осела.

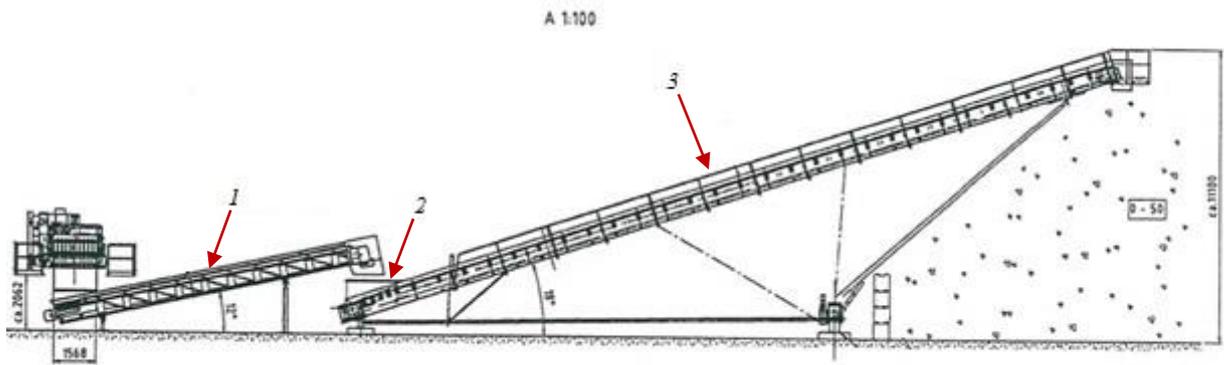


Рисунок 8 – Принципиальная схема дробильно-сортировочного комплекса с конвейерами: 1 – ленточный конвейер, 2 – место установки форсунок, 3 – ленточный конвейер 2

На дробильно-сортировочный комплекс (ДСК) подавали рядовой уголь 3 крупностью 0-300 мм, который в дальнейшем измельчался до крупности 0-50 мм и поступал на ленточный конвейер 1. Конвейер 1 сверху изолирован металлическим кожухом, под которым установлены форсунки в количестве 5 штук (в проведении эксперимента данные форсунки не были задействованы). Затем перемещаемый уголь по конвейеру 1 пересыпается на конвейер 2 (открытый). Для нанесения раствора в месте пересыпа (рисунок 8) были использованы 2 полноконусные форсунки (IS ¼ NNSJ-9020-PVC) с максимальным расходом 12,7 л/мин при давлении 2 бар. Раствор подавался на форсунки с использованием мембранного пневматического насоса Ruby 020 A-P-TTT-T, создающего максимальный напор в 7 бар.

Перед непосредственным испытанием для определения расходов жидкости предварительно была проведена обработка угля водой. С использованием описанного выше оборудования подачи был зафиксирован расход воды 30 л/мин при производительности ДСК 350 т/ч. Исходя из полученных данных, расход жидкости составил 5 л/т.

Обработка угля раствором была проведена в теплый весенний период времени. Процедура обработки заключалась в следующем. Раствор ПЭЛ 10 % концентрации распылили на пустую ленту конвейера-штабелера в течение 1

минуты. Затем была запущена подача рядового угля на ДСК. Обработку угля рабочим раствором проводили на месте пересыпа с одного конвейера на другой с целью снижения пылеобразования. При подаче раствора наблюдалось его эффективное распыление через форсунки на всю ширину ленты конвейера. При обработке угля раствор не образовывал пену. Общее время обработки угля раствором на конвейере составило 88 минут. Фактический расход раствора составил 5 л/т. Всего было обработано 400 т угля при средней производительности ДСК 274 т/ч. Обработанный уголь был сформирован в штабель 2 (в соответствии с таблицей 6). На обработанном угле зафиксировано голубовато-белое покрытие, отчетливо видимое на рисунке 9. Оттенок сохранился в течение дня, в день испытания потери цвета не было установлено.



Рисунок 9 – Общий вид обработки угля раствором на конвейере

Также на ДСК было переработано 200 т рядового угля (без обработки раствором) для проведения сравнительной оценки эффективности применения полимерного раствора для подавления угольной пыли. Необработанный уголь также сформировали в штабель 1 (в соответствии с таблицей 6).

После подсыхания раствора ПЭЛ для оценки эффективности пылеподавления была проведена имитация погрузки-разгрузки угля. Фронтальным погрузчиком штабели необработанного (штабель 1) и обработанного (штабель 2) угля были перемещены на спланированную площадку и сформированы новые штабели необработанного (штабель 3) и обработанного (штабель 4) угля.

Таблица 6 – Проводимые операции по перевалке и транспортировке обработанных и необработанных угольных штабелей [69]

№ операции	Наименование операции	Контроль атмосферного воздуха
1	Пересып необработанного угля с конвейера на площадку и формирование штабеля 1	Измерение состава атмосферного воздуха
2	Пересып обработанного угля с конвейера на площадку и формирование штабеля 2	Измерение состава атмосферного воздуха
3	Перевалка фронтальным погрузчиком необработанного угля из штабеля 1 в новый штабель 3	Измерение состава атмосферного воздуха
4	Перевалка фронтальным погрузчиком обработанного угля из штабеля 2 в новый штабель 4	Измерение состава атмосферного воздуха
5	Погрузка и транспортирование штабелей 3 и 4 на временный железнодорожный склад. Формирование штабелей 5 (необработанный) и 6 (обработанный)	Измерение состава атмосферного воздуха не проводили
6	Перевалка фронтальным погрузчиком необработанного угля из штабеля 5 в новый штабель 7 (время хранения штабеля 5 – 1 месяц)	Измерение состава атмосферного воздуха
7	Перевалка фронтальным погрузчиком обработанного угля из штабеля 6 в новый штабель 8 (время хранения штабеля 6 – 1 месяц)	Измерение состава атмосферного воздуха

При пересыпе обработанного и необработанного угля с конвейера-штабелера на площадку формирования штабелей, а также при имитации погрузки-разгрузки угля проводили определение максимально-разового содержания в воздухе взвешенных веществ (пыль неорганическая), оксида азота, диоксида азота и оксида углерода с использованием аспиратора воздуха АПВ-4-12В/220В-40. Определение взвешенных веществ (пыль неорганическая) проводили в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» [106]. Методика предназначена для определения разовой массовой концентрации пыли в атмосферном воздухе санитарно-защитных зон промышленных предприятий в диапазоне 0,26-50 мг/м при удельном расходе воздуха 5 дм³/(мин·см²) [106]. Определение концентраций взвешенных частиц пыли проводили гравиметрическим методом. Измерения проводил аккредитованный испытательный лабораторный центр ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Хакасия». Полученные результаты представлены в таблице 7.

Далее штабели 3 и 4 необработанного и обработанного угля были перемещены на временный железнодорожный склад и сформированы новые штабели – 5 (необработанный) и 6 (обработанный). С момента закладки угольные штабели 5 и 6 находились на открытом воздухе и подвергались воздействию ветра и атмосферных осадков. Спустя месяц хранения провели повторную имитацию погрузки-разгрузки угля. Фронтальным погрузчиком штабели необработанного и обработанного раствором угля последовательно были перемещены на спланированную сухую площадку и сформированы отдельно стоящие штабели необработанного (штабель 7) и обработанного (штабель 8) угля. В момент перевалки угля также проводили определение содержания взвешенных веществ в воздухе с использованием аспиратора ПУ-4Э. Результаты представлены в таблице 7.

Полученные результаты показали, что обработка угля раствором ПЭЛ не изменяет содержание в воздухе взвешенных частиц на этапе сброса угля с ленты конвейера в штабель. Содержание взвешенных веществ, образующихся

в атмосферном воздухе при перевалке обработанного угля (после высыхания раствора) оказалось меньше предела их обнаружения (ниже 0,26 мг/м³). Аналогичные результаты по содержанию взвешенных веществ в атмосферном воздухе были получены при перевалке угля спустя месяц его хранения в штабеле, что указывает на хорошую сопротивляемость образованного после обработки покрытия к воздействию климатических условий (атмосферные осадки, ветер).

Таблица 7 – Результаты исследования атмосферного воздуха [69]

№ операции	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость и направление ветра	Определяемые показатели	Обнаруженная концентрация, мг/м ³	Величина ПДК, мг/м ³	Наименование НД на методы измерений
1	2	3	4	5	6	7	8
1	29	22	2 м/с ю/з	Взвешенные вещества	0,81±0,20	-/10	РД 52.04.186-89
	29	22	2 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	29	22	2 м/с ю/з	Диоксид азота	менее 0,2	2	РД 52.04.186-89
	29	22	2 м/с ю/з	Оксид углерода	1,70±0,75	20**	Руководство к прибору «Палладий 3-М»
2	28	24	2 м/с ю/з	Взвешенные вещества	0,90±0,20	-/10	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Диоксид азота	менее 0,02	2	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Оксид углерода	1,75±0,75	20**	Руководство к прибору «Палладий 3-М»

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8
3	28	24	2 м/с ю/з	Взвешенные вещества	0,36±0,20	-/10	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Диоксид азота	менее 0,02	2	РД 52.04.186-89
	28	24	2 м/с ю/з	Оксид углерода	1,61±0,75	20**	Рук-во к прибору «Палладий 3-М»
4	26	25	2 м/с ю/з	Взвешенные вещества	ниже предела обнаружения	-/10	РД 52.04.186-89
	26	25	2 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	26	25	2 м/с ю/з	Диоксид азота	менее 0,02	2	РД 52.04.186-89
	26	25		Оксид углерода	1,64±0,75	20**	Руководство к прибору «Палладий 3-М»

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8
6	25	37	1 м/с ю/з	Взвешенные вещества	0,32±0,08	-/10	РД 52.04.186-89
	25	37	1 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	25	37	1 м/с ю/з	Диоксид азота	0,195±0,049	2	РД 52.04.186-89
	25	37	1 м/с ю/з	Оксид углерода	1,25±0,75	20**	Руководство к прибору «Палладий 3-М»
7	26	40	1 м/с ю/з	Взвешенные вещества	ниже предела обнаружения	-/10	РД 52.04.186-89
	26	40	1 м/с ю/з	Оксид азота	менее 0,016	5	РД 52.04.186-89
	26	40	1 м/с ю/з	Диоксид азота	0,049±0,012	2	РД 52.04.186-89
	26	40	1 м/с ю/з	Оксид углерода	0,81±0,75	20**	Руководство к прибору «Палладий 3-М»

** При длительности работы в атмосфере, содержащей оксид углерода, не более 1 ч предельно допустимая концентрация оксида углерода может быть повышена до 50 мг/м, при длительности работы не более 30 мин – до 100 мг/м, при длительности работы не более 15 мин – 200 мг/м. Повторные работы при условиях повышенного содержания оксида углерода в воздухе рабочей зоны могут проводиться с перерывом не менее, чем в 2 ч. Одно значение гигиенического норматива, приведенное в графе 7, соответствует максимально разовой предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны (ПДК м.р.); если приведено два значения гигиенических норматива, это означает, что в числителе стоит значение максимально разовой предельно допустимой концентрации (ПДК м.р.), а в знаменателе – среднесменной предельно допустимой концентрации (ПДК с.с.).

В процессе проведения эксперимента были отобраны пробы углей, обработанного и необработанного раствором на основе латекса, с поверхности конвейера-штабелера в соответствии с ГОСТ 10742. В дальнейшем было проанализировано влияние полимерного раствора на основные показатели качества отобранных представительных проб углей. Результаты представлены в таблице 8. Для испытаний использовали стандартные методы, регламентирующие определение базовых показателей качества.

Таблица 8 – Результаты измерений показателей качества угля до и после обработки [69]

№ угля	Обработка раствором ПЭЛ	W^r , %	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	S^d_t , %	Q_s^d , ккал/кг	Q_s^{daf} , ккал/кг	Q_i^r , ккал/кг
3	До обработки	11,2	6,7	8,9	44,4	0,62	7108	7799	6030
3	После обработки	11,6	6,6	9,7	44,8	0,56	7029	7785	5930

Проведенный анализ (таблица 8) показал, что обработка угля раствором не приводит к ухудшению его базовых показателей качества. Меньшее значение низшей теплоты сгорания на рабочее состояние угля после обработки связано с большей зольностью отобранного угля.

Проведенные испытания показали, что применение полимерной эмульсии на основе латекса позволяет снизить содержание взвешенных веществ в воздухе рабочей зоны при перевалке угля не только в первые дни после обработки, но также сохраняет эффективность подавления пыли при перевалке угля спустя месяц его хранения. Вероятно, это связано с образованием на поверхности обработанного угля пленочного покрытия, устойчивого к влаге и эрозии. Таким образом, использование раствора ПЭЛ приводит к агломерированию угольной пыли. Обработка не оказывает влияние на такие качественные характеристики угля, как содержание общей

влаги, низшую и высшую теплоту сгорания, зольность, выход летучих веществ и содержание общей серы. Таким образом, показано, что применение раствора ПЭЛ для противопылевой обработки является перспективным мероприятием в области пылеподавления углей.

3.2 Обработка угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера для повышения окислительной стойкости бурых углей при хранении

3.2.1 Закладка угольных штабелей и обработка их раствором на основе акрилового сополимера

Исследование заключалось в закладке экспериментальных угольных штабелей на площадке цеха топливоподачи предприятия с целью изучения изменения качества угля при хранении за счет окисления, а также для оценки влияния промышленной полимерной эмульсии «AMS-1000» на окисляемость углей. Выделенная для исследования площадка была предварительно выровнена с помощью бульдозера. В связи с тем, что закладку штабелей проводили в зимний период времени и площадка была обводнена, потребовалось создать подложку толщиной 0,2 – 0,3 м из угля, лежавшего на предприятии длительный период времени. После выравнивания площадки и укладки подложки были проведены работы по непосредственной закладке штабелей. Всего было заложено 4 штабеля, два из которых в дальнейшем были обработаны полимерной эмульсией «AMS-1000». В каждый штабель было заложено в среднем 130-150 т угля. Штабель формировали по следующим геометрическим размерам 15 м x 10 м x 1,5 м путем укатки бульдозером.

Заложенным штабелям присвоены номера, которые были сохранены в ходе проведения экспериментальных работ (таблица 9). Для закладки двух штабелей (№ 1, 2) использовался уголь 1, выгрузка которого велась непосредственно из вагонов по конвейерной ленте, с дальнейшей отсыпкой конуса с помощью устройства заборного роторного (УЗР), два других штабеля (№ 3, 4) были заложены с использованием угля 2. После закладки штабелей

(до их обработки раствором «ASM-1000») были отобраны пробы исходных углей.

На предприятие была поставлена промышленная полимерная эмульсия «ASM-1000» в непрозрачных пластиковых канистрах по 25 литров каждая, всего 100 литров. На рисунке 10 представлены упаковка и внешний вид эмульсии. При использовании эмульсии ожидается следующий эффект: замедление окисления угля, а также предотвращение самовозгорания угольных штабелей на выбранный период хранения. Для обработки штабелей эмульсия была разведена водой в соотношении 1 часть эмульсии на 5 частей воды. После разбавления эмульсии водой на поверхности образовался слой пены. Перед непосредственным использованием раствор выдержали в течение 30 минут для осаждения пены. Следует отметить, что подготовку раствора необходимо проводить в тот же день, когда запланирована обработка. Обработку штабелей подготовленным раствором проводили с помощью распылителя в один день с их закладкой.



Рисунок 10 – Канистры с раствором и внешний вид эмульсии «ASM-1000»

Обработке раствором «AMS-1000» были подвергнуты штабели № 1 и № 3. Информация по количеству использованного раствора приведена в таблице 9. Общий вид обработанных и необработанных штабелей показан на

рисунке 11. На фотографии отчетливо виден белый налет, покрывающий обработанные штабели. По данным производителя раствора этот налет представляет собой слой активного вещества, консервирующего штабель и уменьшающий его взаимодействие с окружающей средой. Также, стоит отметить, что при использовании раствора наблюдали агломерирование угольной пыли на поверхности штабелей.

Таблица 9 – Нумерация штабелей и данные по их обработке раствором [107]

Номер штабеля	Уголь	Обработка штабеля водным раствором «AMS-1000»	Объем использованного водного раствора «AMS-1000», л
№ 1	Уголь 1	Обработан	72
№ 2	Уголь 1	Без обработки	-
№ 3	Уголь 2	Обработан	60
№ 4	Уголь 2	Без обработки	-



Рисунок 11 – Сравнение внешнего вида штабелей с обработкой и без

3.2.2 Определение информативных показателей, характеризующих снижение качества углей в результате окисления при хранении

Для определения наиболее информативных показателей качества углей, позволяющих выявить начальные стадии их окисления, в течение 8-ми месяцев проводили мониторинг следующих показателей: W^r , % – содержание общей влаги (по ГОСТ 8.649-2015); W^a , % – массовая доля влаги в аналитической пробе (по ГОСТ 33503-2015); A^d , % – зольность (по ГОСТ Р 55661-2013, пересчитанная на сухое состояние по ГОСТ 27313-2015); Q_s^{daf} , ккал/кг – высшая теплота сгорания (по ГОСТ 147-2013, пересчитанная на сухое беззольное состояние по ГОСТ 27313-2015); Q_r^i – низшей теплоты сгорания (по ГОСТ 147-2013); S_i^d , % – содержание общей серы в пробе (по ГОСТ 32465-2013, пересчитанное на сухое состояние по ГОСТ 27313-2015). Отбор проб необработанных углей и поверхностно обработанных водным раствором «AMS-1000», заложенных в штабели, проводили в соответствии с ГОСТ 17042 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». При расхождении штабеля на предприятии основными технологическими показателями являются общая влага, зольность и низшая теплота сгорания. Мониторинг этих показателей, а также массовой доли влаги в аналитической пробе, высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние и содержания общей серы проводили, в первую очередь, для того, чтобы определить наиболее информативные показатели, позволяющие выявить начальные стадии процессов окисления углей. Результаты мониторинга показателей качества необработанных углей 1 и 2, отобранных в разные периоды хранения, приведены в таблицах 10 и 11. При всех измерениях зольности и массовой доли влаги в аналитической пробе были проведены измерения для стандартного образца состава и свойств угля каменного марки Ж (СО-25) – ГСО 9027-2008.

По полученным данным (таблицы 10 и 11) было обнаружено, что зольность пробы одного и того же угля, отобранного в разные периоды

времени, значительно различается, хотя, известно, что зольность является достаточно стабильной величиной при равномерной укладке угольного штабеля. Вероятнее всего наблюдаемые различия связаны с неоднородностью рабочей пробы топлива, предположительно угли в штабелях неравномерно распределены по зольности.

Таблица 10 – Результаты мониторинга изменения показателей качества угля 1 из штабеля № 2 (необработанный) [107]

Срок хранения	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} ккал/кг	W^r , %	W^a , %	A^d , %	S^d , %
Исходная	3950	7013	31,0	6,53	11,56	0,48
2 недели	3837	7079	32,9	8,81	12,23	0,71
5 недель	3793	7085	31,7	6,80	14,90	0,74
7 недель	3352	6984	37,0	6,4	15,90	0,71
9 недель	3284	6993	40,3	6,1	12,60	0,51
11 недель	3940	7000	29,5	12,1	14,00	0,40
13 недель	4060	7026	30,2	4,6	10,7	0,47
15 недель	4488	7046	25,5	6,8	8,8	0,40
17 недель	3680	6984	29,0	11,5	19,6	0,69
19 недель	3760	6989	31,8	7,7	14,4	0,69
21 неделя	3975	6905	27,4	10,0	14,6	0,41
23 неделя	4120	6962	26,9	15,3	13,4	0,56
25 неделя	4345	6974	26,1	20,6	10,1	0,61
28 неделя	4504	6917	25,2	15,5	9,7	0,47
30 неделя	4222	6894	26,2	16,5	11,7	0,57
32 неделя	4219	6797	26,2	20,3	10,8	0,59
34 неделя	4050	6838	25,7	13,9	15,6	0,49

Таблица 11 – Результаты мониторинга изменения показателей качества угля 2 из штабеля № 4 (необработанный) [107]

Срок хранения	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} , ккал/кг	W^r , %	W^a , %	A^d , %	S^d , %
Исходная	2117	6257	31,1	4,42	44,08	3,15
2 недели	2406	6420	29,7	4,77	40,15	2,91
5 недель	2226	6429	32,3	4,5	41,90	2,36
7 недель	2048	6418	38,2	4,4	40,10	4,06
9 недель	1543	6225	43,8	3,2	45,90	3,08
11 недель	2510	6512	26,5	8,4	41,7	2,49
13 недель	2698	6570	30,2	3,1	34,6	2,86
15 недель	2723	6489	21,3	4,2	41,7	3,00
17 недель	2245	6451	29,2	7,3	44,6	2,39
19 недель	2305	6670	31,7	4,4	41,0	2,34
21 неделя	2405	6372	30,0	6,6	39,5	2,93
23 неделя	2213	6204	27,7	11,1	44,8	2,55
25 неделя	2394	6268	26,8	16,5	42,3	2,46
28 неделя	2316	6091	23,9	9,0	44,8	2,27
30 неделя	2438	6215	26,5	11,3	41,0	2,18
32 неделя	2309	6053	23,8	15,8	44,6	2,21
34 неделя	2344	6219	27,7	9,7	45,3	2,36

Также полученные результаты мониторинга (рисунки 12 и 13) показали, что снижение содержания общей влаги приводит к обратно пропорциональному изменению низшей теплоты сгорания исследованных углей. Колебания общей влаги в течение всего срока хранения штабелей и соответствующие изменения низшей теплоты сгорания бурых углей представлены на рисунках 14 и 15.

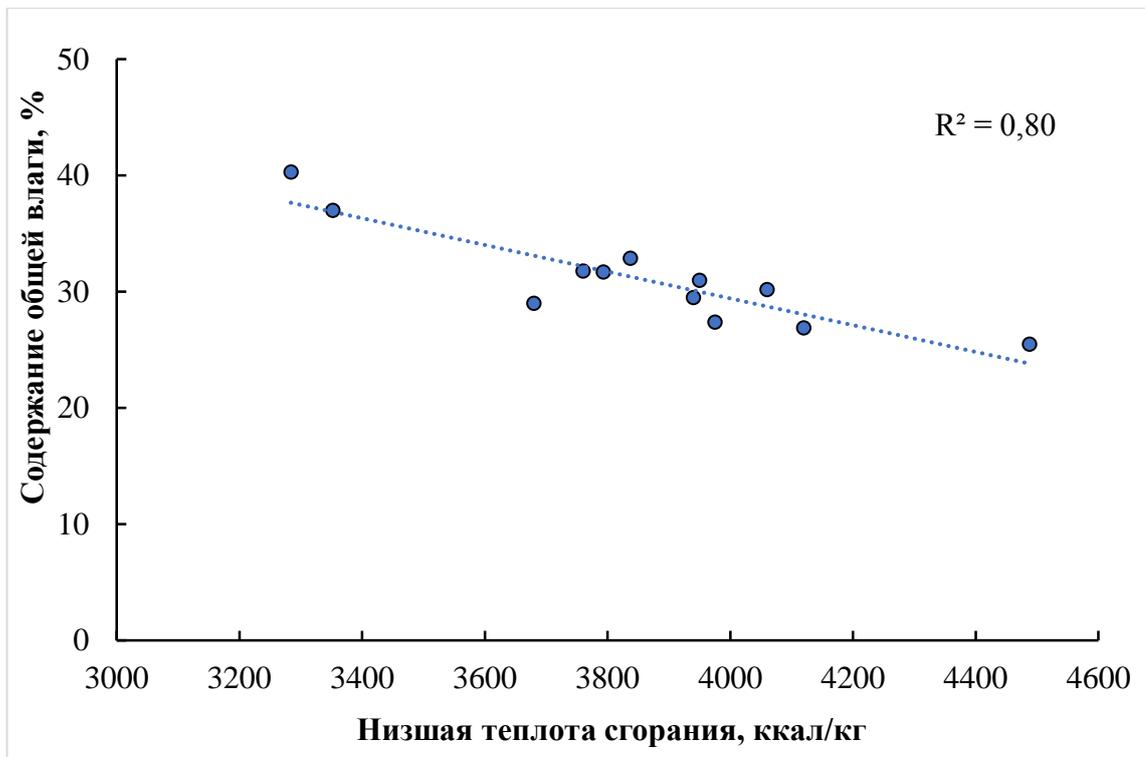


Рисунок 12 – Влияние содержания общей влаги в угле № 1 на изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние топлива) [107]

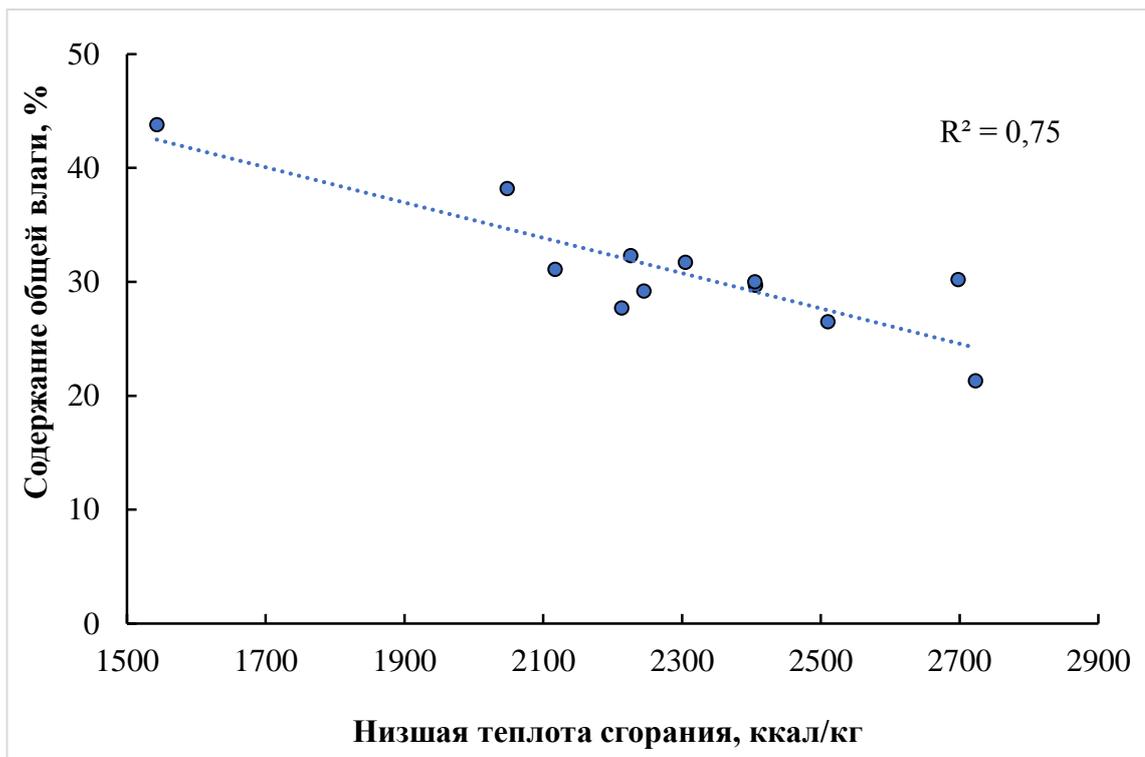


Рисунок 13 – Влияние содержания общей влаги в угле № 2 на изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние топлива) [107]

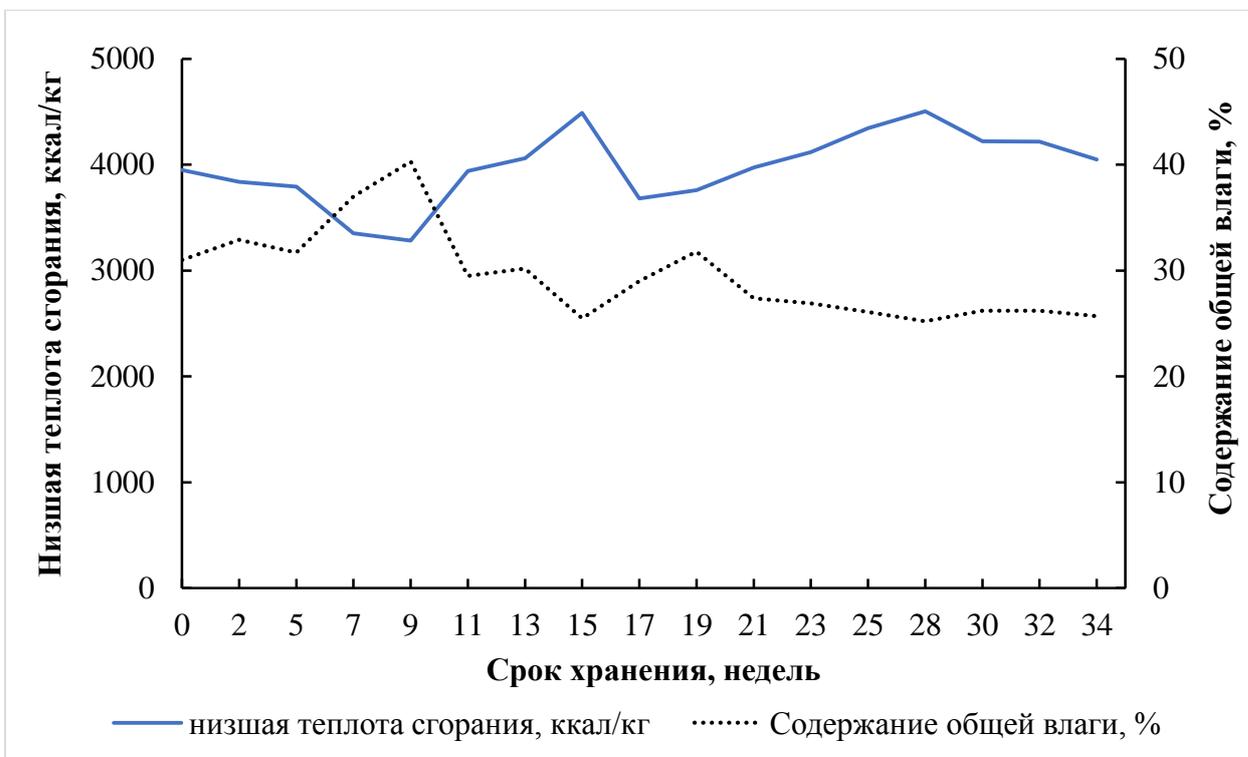


Рисунок 14 – Изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние) и содержания влаги угля 1 из штабеля № 2 в течение срока хранения [107]

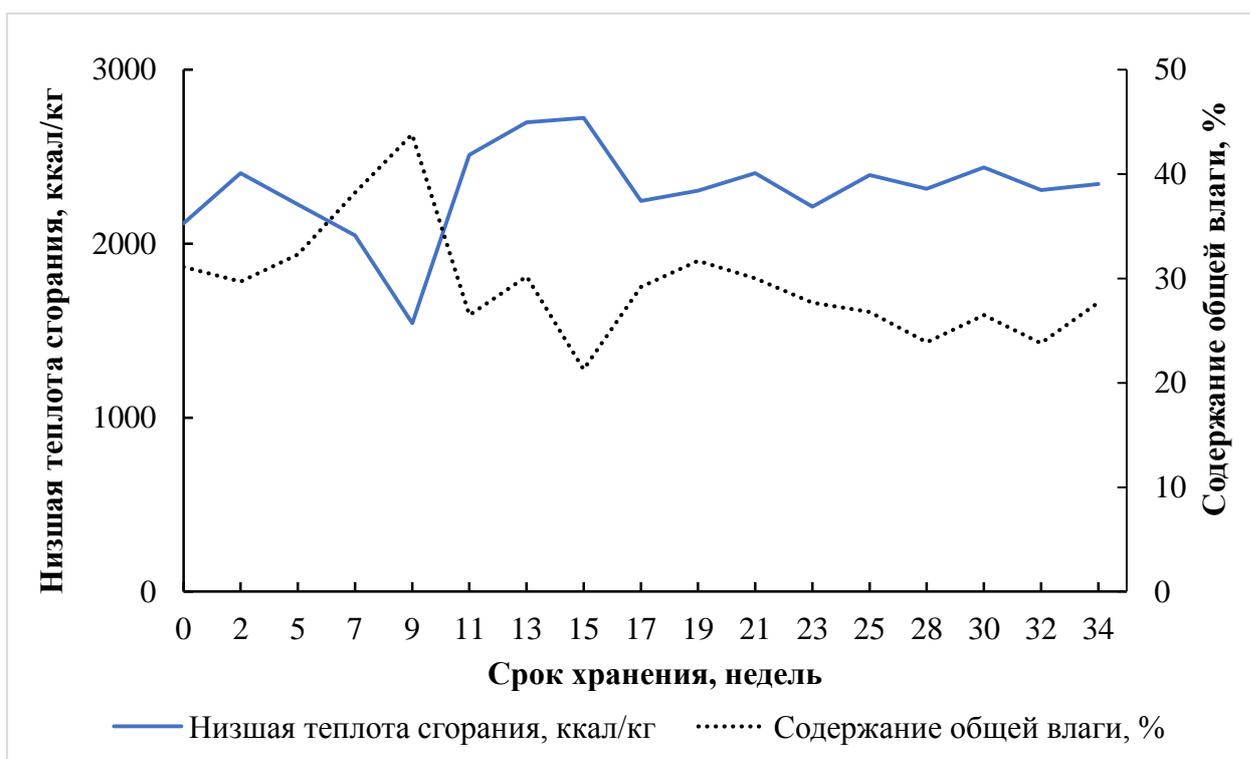


Рисунок 15 – Изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние) и содержания влаги угля 2 из штабеля № 4 в течение срока хранения [107]

Как известно, содержание общей влаги в углях напрямую зависит от сезона и окружающей влажности, и соответственно может достаточно сильно изменяться. Колебания этого показателя для исследуемых углей в некоторые периоды хранения достигают до 20 %. Для угля 1 в течение всего срока хранения повышение низшей теплоты сгорания сопровождается снижением содержания общей влаги (рисунок 14) и наоборот. Для угля 2 (рисунок 15) такая тенденция наблюдается до 21 недели хранения, после чего в период между 21 и 23 неделями низшая теплота сгорания начинает снижаться на фоне снижения содержания общей влаги. С 25 по 34 неделю изменения общей влаги угля 2 оказывают прямо пропорциональное воздействие на изменения низшей теплоты сгорания. Последнее косвенно может указывать на увеличение вклада процессов окисления угля в ухудшение его калорийности. Однако подобное сопоставление практически не несет информативности о влиянии окисления. Это свидетельствует о том, что использование изменения низшей теплоты сгорания на рабочее состояние топлива для оценки изменения его качества за счет окисления не представляется возможным. Т.к. низшая теплота сгорания на рабочее топливо является расчетной величиной (5), то вклад общей влаги в ее расчет будет определяющим:

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,42 \cdot (W_t^r + 8,94 \cdot H^r), \quad (5)$$

где Q_i^r – низшая теплота сгорания на рабочее состояние топлива; W_t^r – общая влага рабочего топлива; Q_s^r – высшая теплота сгорания на рабочее состояние топлива; H^r – массовая доля водорода в рабочем топливе.

Поэтому, чтобы установить вклад процессов окисления углей на снижение их калорийности, были проведены сопоставления изменения низшей теплоты сгорания и соответствующей высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние в течение всего срока хранения. Результаты представлены на рисунках 16 и 17 [107].

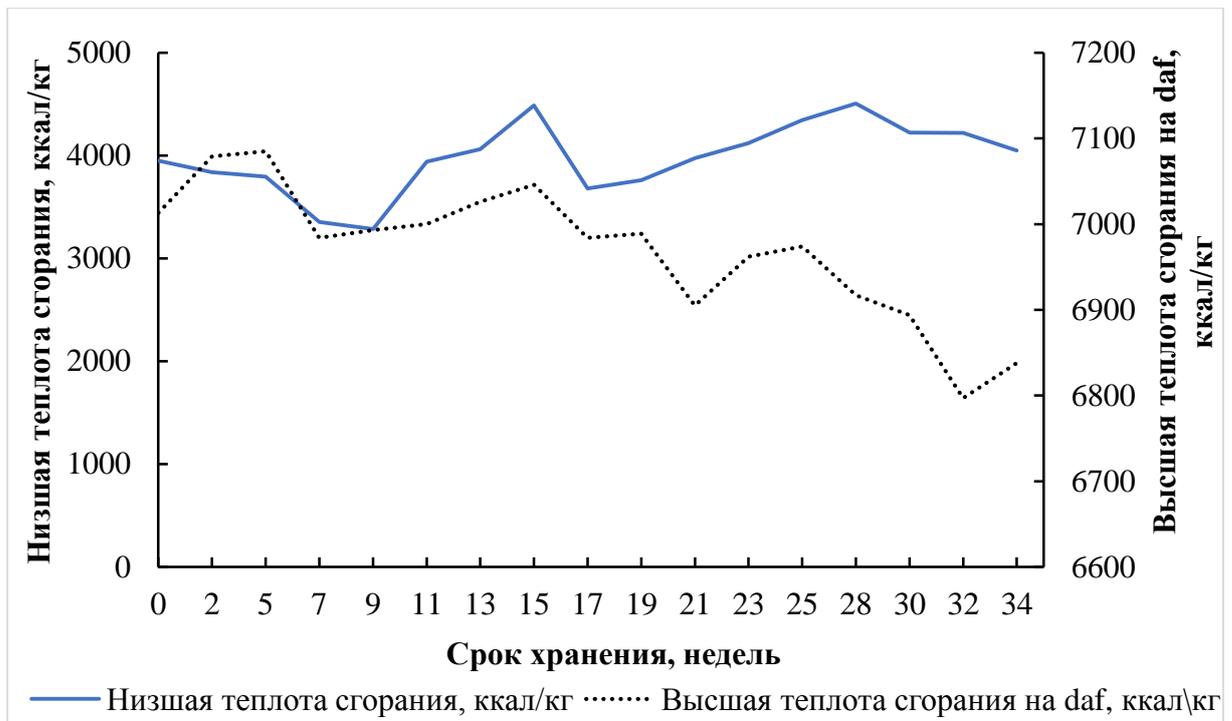


Рисунок 16 – Изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние) и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива угля 1 из штабеля № 2 в течение срока хранения [107]

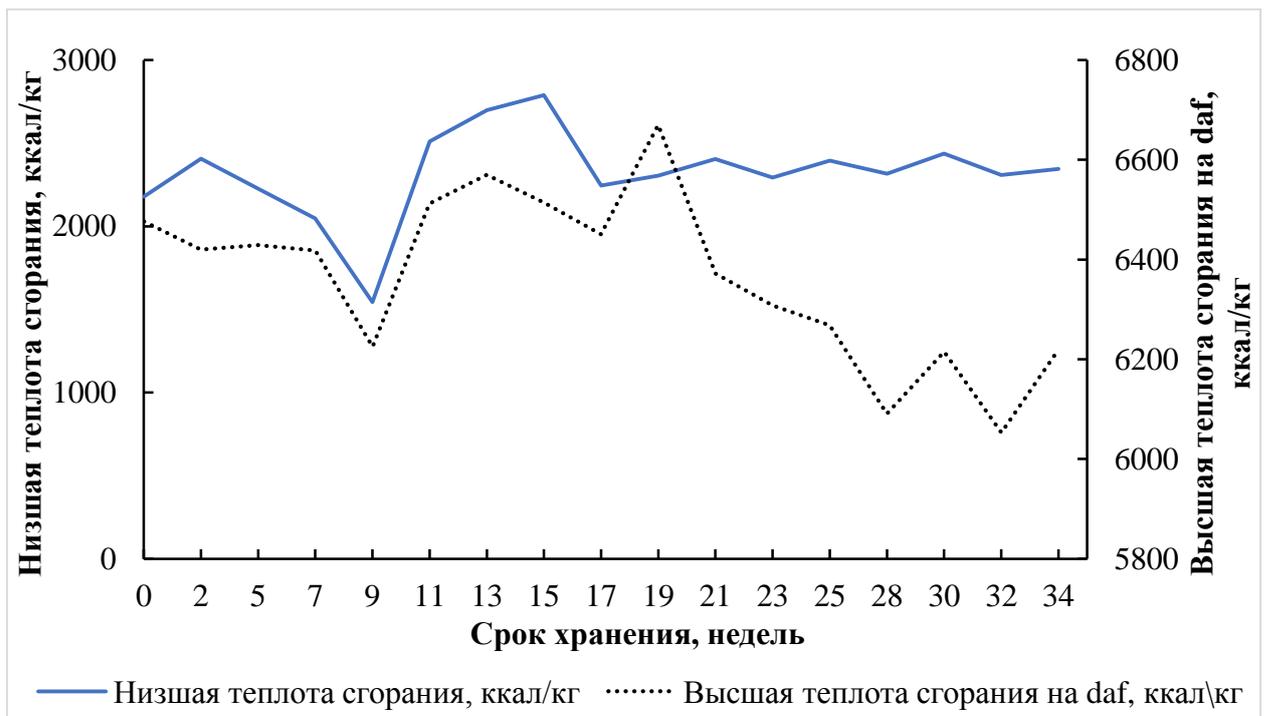


Рисунок 17 – Изменение низшей теплоты сгорания (на рабочее состояние) и высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива угля 2 из штабеля № 4 в течение срока хранения [107]

Полученные результаты (рисунок 16) показали, что снижение высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива угля 1 начинается после 15-й недели хранения, при этом наблюдается рост низшей теплоты за счет снижения содержания общей влаги. Это указывает на то, что в этот период начинается активное окисление углей, а нормативная величина низшей теплоты достигается только снижением общей влаги. Из рисунка 17 видно, что для угля 2 активное окисление начинается после 19 недели хранения и также сопровождается снижением высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива, в то время как низшая теплота сгорания лишь незначительно колеблется. Такой предварительный анализ позволяет говорить о том, что в этот период начинается активное окисление углей. При этом отмечено, что уголь 1 начинает окисляться раньше, чем уголь 2. Однако одновременное снижение содержания общей влаги в обоих углях частично компенсирует величину их низшей теплоты сгорания, которая при этом даже несколько больше, чем для углей в момент закладки штабелей.

Также ранее в работе [108] было показано, что изменение высшей теплоты сгорания в расчете на сухое беззольное состояние непосредственно связано с окислением углей, т.к. эта величина линейно связана с содержанием в углях углерода, водорода и кислорода. На основе литературных и полученных экспериментальных данных, можно полагать, что для предварительного определения начинающихся процессов окисления углей следует использовать именно высшую теплоту сгорания на сухое беззольное состояние топлива, являющуюся одним из наиболее чувствительных к окислению показателей качества.

3.2.3 Результаты опытно-промышленных испытаний по обработке угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера

На протяжении всего эксперимента также проводился мониторинг показателей качества углей, заложенных в штабели № 1 и 3, которые были поверхностно обработаны водным раствором «AMS-1000». Результаты

определения низшей теплоты на рабочее состояние топлива, высшей теплоты сгорания на сухое беззольное состояние топлива и содержания общей влаги обработанного угля 1, а также их сопоставление с соответствующими показателями необработанного угля в те же сроки хранения представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Сопоставление результатов мониторинга показателей качества необработанного и обработанного раствором угля 1 [107]

Срок хранения	Уголь 1					
	Штабель № 1 (обработанный)			Штабель № 2 (необработанный)		
	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} ккал/кг	W^r , %	Q_i^r , ккал/кг	Q_s^{daf} ккал/кг	W^r , %
День закладки штабеля	3820	7021	31,7	3950	7013	31,0
15 недель	3277	7005	38,8	4488	7046	25,5
23 недели	4070	6981	28,1	4120	6962	26,9
34 недели	4119	6904	28,0	4050	6838	25,7

Из полученных результатов видно, что на 15 недели хранения в обработанном угле (штабель № 1) увеличивается содержание общей влаги. Вероятно, это происходит за счет частичной консервации влаги создаваемым покрытием раствора «AMS-1000». За весь период хранения штабелей снижение показателя Q_s^{daf} углей из обработанного штабеля в 1,5 раза меньше, чем для необработанного. При этом, даже не смотря на большее содержание общей влаги в обработанном угле (на 34-й неделе хранения), его низшая теплота сгорания выше, чем для необработанного. Соответствующие данные по углю 2, характеризующегося высокой зольностью (около 40 %), достаточно противоречивы из-за высокой неоднородности проб углей, и указывают на то, что обработка раствором не оказала существенного влияния на изменение высшей теплоты сгорания в течение наблюдаемого периода.

Следует отметить, что в работе [103] выявлено, что применение исследуемого раствора не приводит к потере качества углей. Также в [103] показано, что полимерная эмульсия приводит к образованию на поверхности угля тонкой гладкой пленки, связывающей мелкие угольные частицы. Это, в свою очередь препятствует доступу кислорода к поверхности углей, и тем самым повышает их окислительную стойкость [103]. Результаты лабораторных исследований окислительной стойкости углей представлены в далее разделе 4.5.

Хорошо известно, что одним из методов снижения окисления углей является их послойная укатка в штабеле. В связи с этим возник вопрос о возможности послойной обработки углей эмульсией при формировании штабеля. При этом исходили из предположения, что послойная обработка угольных штабелей позволит существенно замедлить окисление угля, а также снизить риски его самовозгорания. Для оценки возможности применения послойной обработки были проведены исследования тепловых потоков при низкотемпературном окислении углей по методике, описанной в [100]. На рисунке 18 [107] приведены результаты исследования тепловых потоков обработанного и необработанного углей при их низкотемпературном окислении с использованием метода изотермической калориметрии. Полученные результаты показали, что обработка углей раствором приводит к повышению тепловыделения (приблизительно в 2 раза), что связано, скорее всего с консервацией влаги за счет образования пленкообразующего покрытия. Об этом также свидетельствуют данные таблицы 12 (на 15-й неделе хранения в обработанном угле увеличивается содержание общей влаги). Это позволило предположить, что при послойной обработке могут развиваться процессы окисления, приводящие к возникновению в штабеле локальных очагов самонагревания угля. Таким образом, можно сделать вывод, что послойная обработка угля эмульсией может привести к созданию в штабеле локальных очагов самонагревания угля [107].

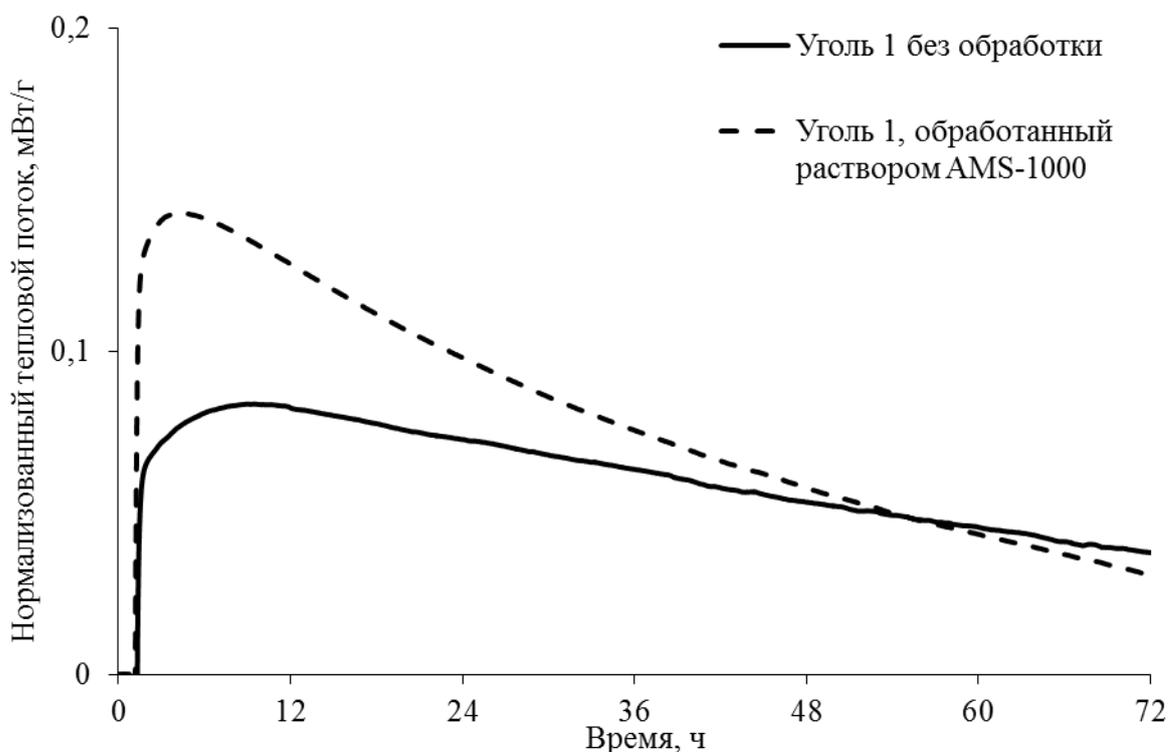


Рисунок 18 – Графики теплового потока угля 1, обработанного и необработанного раствором «AMS-1000» [107]

Для определения сроков хранения углей и выявления начальных стадий их окисления необходимо контролировать показатели, наиболее чувствительно отражающие изменение свойств углей под воздействием окисления. В ходе проведения исследования выявлено, что наиболее информативным показателем, отражающим степень окисления углей при хранении, является их высшая теплота сгорания в расчете на сухое беззольное состояние, т.к. в ряде случаев изменение содержания общей влаги приводит к обратно пропорциональному изменению низшей теплоты сгорания углей (на рабочее состояние).

Экспериментальные исследования [103] показали, что при обработке эмульсией «AMS-1000» на поверхности угольных частиц образуется пленка. Образование пленки приводит к уменьшению доступа кислорода к поверхности угля, тем самым повышая окислительную стойкость углей. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что обработка углей полимерной эмульсией «AMS-1000» препятствует ухудшению качества углей

в процессе их хранения, что позволяет увеличить его сроки хранения с использованием данного раствора

Хотелось бы отметить, что обработку угольных штабелей с использованием подобных растворов лучше проводить в сухой теплый период. Периодичность обработки штабелей должна оцениваться дополнительно с учетом свойств углей, их склонности к окислению, содержанию мелких классов и планируемым срокам хранения.

Выводы

Результаты проведенной опытно-промышленной апробации растворов полимерных веществ показали высокую эффективность их использования в производственных масштабах как для пылеподавления углей при перемещении, так и для снижения их окисляемости при хранении в штабелях. Полученные результаты испытаний по обработке углей раствором на основе латекса используются ООО «Разрез Аршановский» для оптимизации технологических решений по пылеподавлению углей при дальнейшей транспортировке и перевалке.

Проведенные испытания показали, что применение полимерной эмульсии на основе латекса позволяет снизить содержание взвешенных веществ в воздухе рабочей зоны при перевалке угля не только в первые полчаса после обработки, но и спустя месяц хранения обработанных углей. Вероятно, это связано с образованием на поверхности обработанного угля пленочного покрытия, устойчивого к влаге и эрозии. Также показано, что обработка не оказывает влияние на такие качественные характеристики угля, как содержание общей влаги, низшую и высшую теплоту сгорания, зольность, выход летучих веществ и содержание общей серы. Таким образом, показано, что применение раствора ПЭЛ является перспективным мероприятием в области пылеподавления углей.

На основе данных мониторинга углей, заложенных в штабели, выявлен наиболее информативный показатель, по контролю которого можно

установить начало процесса окисления. Таким показателем является высшая теплота сгорания углей на сухое беззольное состояние. Таким образом, для определения сроков хранения углей в связи с изменением их качества за счет окисления необходимо проводить контроль именно этого показателя. Мониторинг высшей теплоты сгорания углей на сухое беззольное состояние должен быть осуществлен на постоянной основе. Обработка угольных штабелей эмульсией при их закладке на длительное хранение приводит к меньшему снижению высшей теплоты сгорания в расчете на сухое беззольное состояние, уменьшает доступ кислорода воздуха в глубину штабеля и повышает окислительную стойкость углей за счет образования на их поверхности пленки. Рекомендовано проводить обработку в теплый период при минимальном содержании в углях общей влаги и с особой осторожностью использовать послойную обработку штабелей.

Глава 4 Исследования взаимодействия углей с растворами пленкообразующих полимерных веществ

4.1 Оценка эффективности смачивания углей растворами

Для оценки эффективности смачивания углей растворами использовали метод изотермической калориметрии, описанный в разделе 2.2. Исследование смачиваемости углей полимерными эмульсиями проводили в несколько этапов. На первом этапе было изучено влияние крупности углей на их смачивание. На рисунке 19 приведены характерные графики тепловых потоков, полученные при исследовании взаимодействия углей различной крупности с водой и раствором «AMS-1000». Воду использовали в качестве образца сравнения. Максимальные значения тепловых потоков смачивания водой бурого угля (рис.19 а) как крупного, так и мелкого класса практически не отличаются. Это говорит о том, что смачивание бурого угля водой не зависит от его крупности. Полученные данные при смачивании бурого угля раствором «AMS-1000» (рис. 19 б), показали, что уголь крупностью менее 0,2 мм лучше смачивается по сравнению с более крупными частицами углей (менее 3 мм) [102]. Результаты, полученные при смачивании углей раствором ПЭЛ, аналогичны результатам при смачивании раствором «AMS-1000».

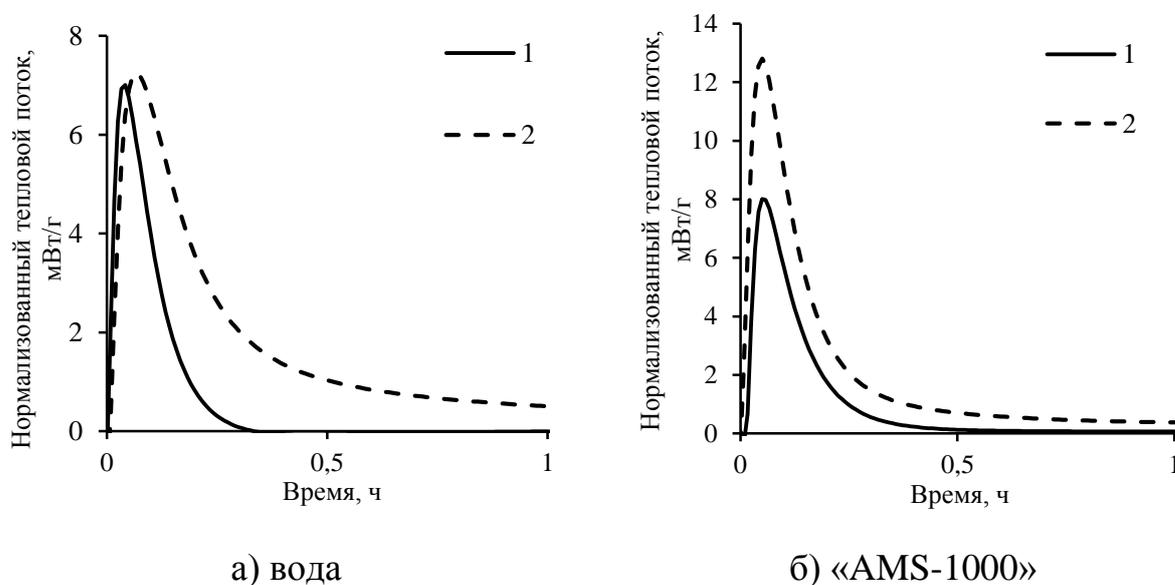


Рисунок 19 – Влияние крупности углей на их смачивание:

1 – уголь №1 крупностью менее 3 мм, 2 – уголь №1 крупностью менее 0,2 мм [102]

Второе направление исследования заключалось в изучении смачиваемости каменных углей крупностью менее 3 мм в зависимости от концентрации раствора ПЭЛ. Полученный результат (рисунок 20) показывает, что смачивающее действие ПЭЛ улучшается с увеличением концентрации основного вещества. Аналогичный результат получен при смачивании углей крупностью менее 0,2 мм.

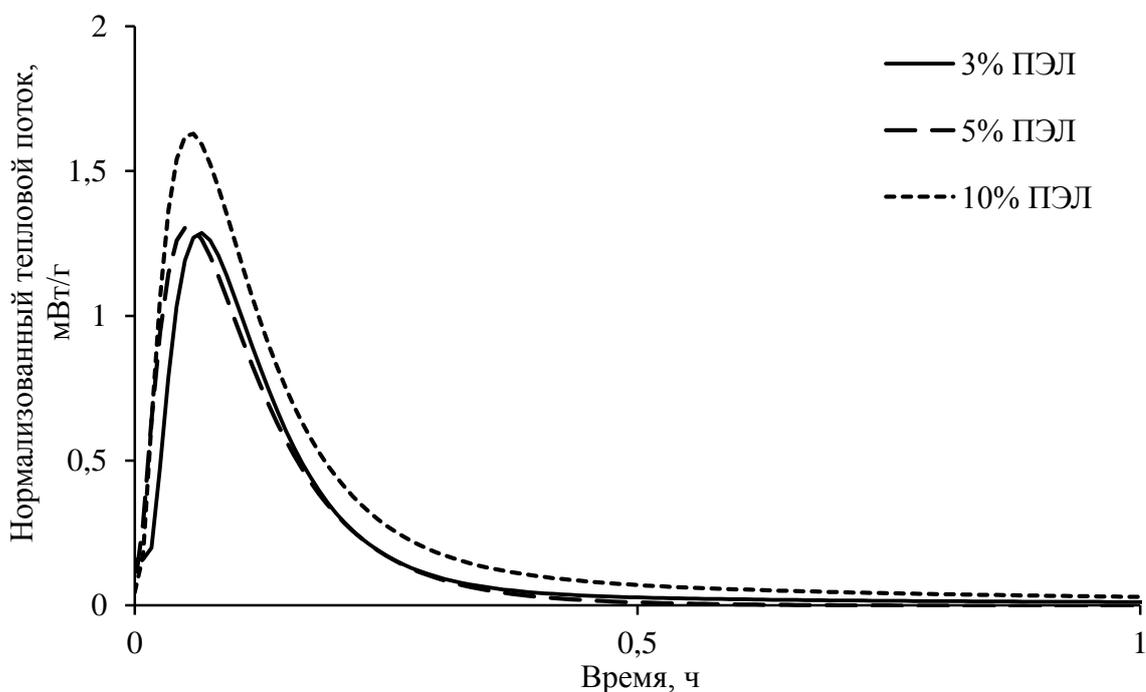


Рисунок 20 – Влияние концентрации ПЭЛ на смачивание угля № 3 (менее 3 мм) [102]

Далее была сопоставлена смачиваемость угля № 3 (крупностью менее 0,2 мм) двумя полимерными эмульсиями и водой. Результаты показали, что на угле мелкого класса большую эффективность смачивания проявляет эмульсия «AMS-1000» (рисунок 21). Однако на угле № 3 крупностью менее 3 мм более эффективно действует ПЭЛ 10% концентрации (рисунок 22).

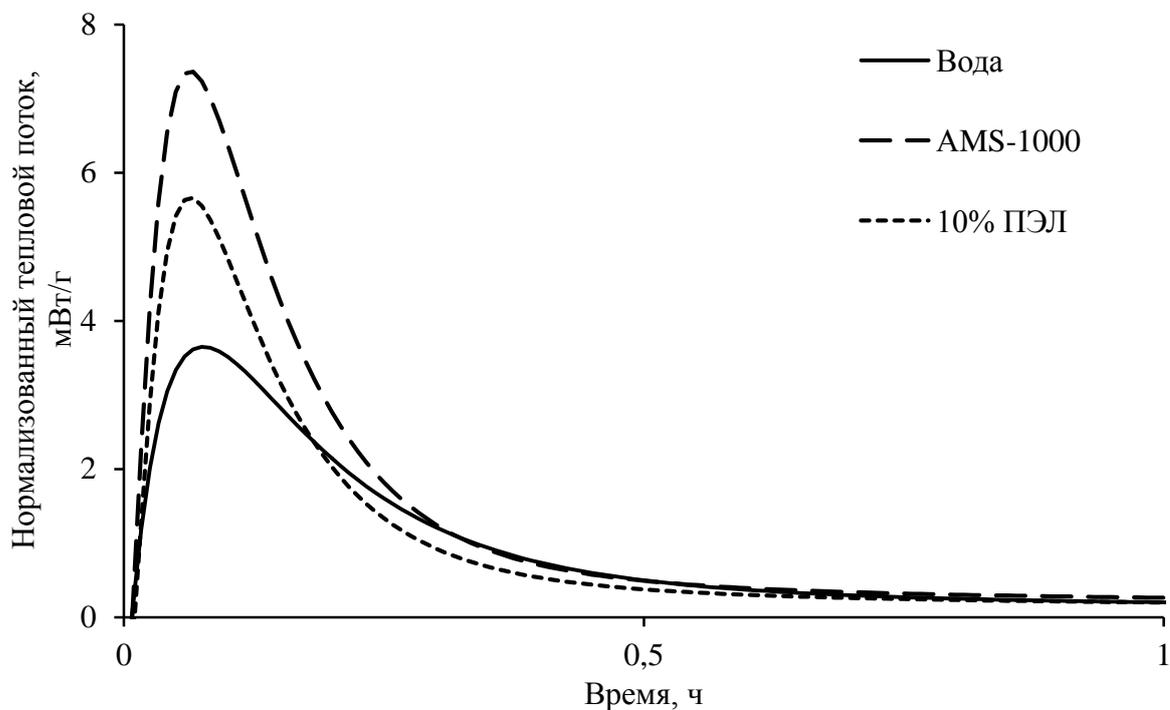


Рисунок 21 – Тепловые потоки при смачивании угля № 3 (крупность менее 0,2 мм) водой, «AMS-1000» и ПЭЛ [102]

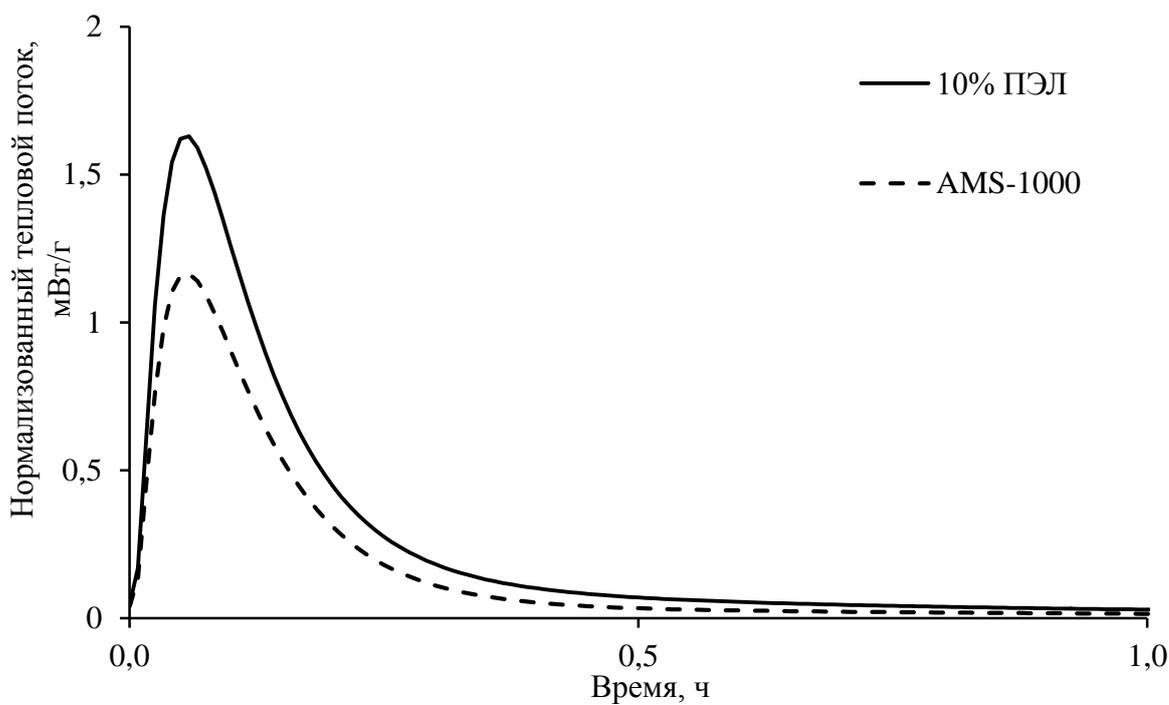
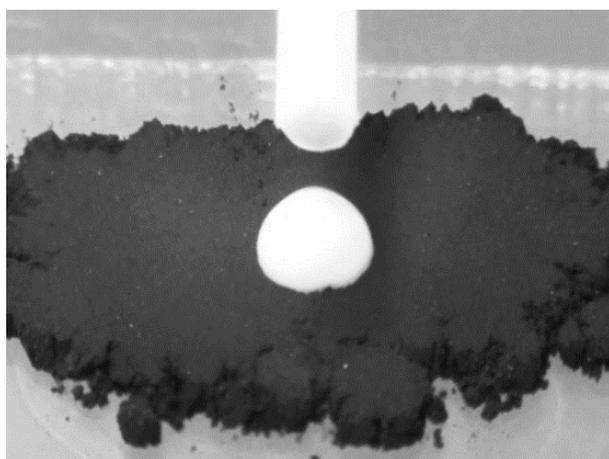


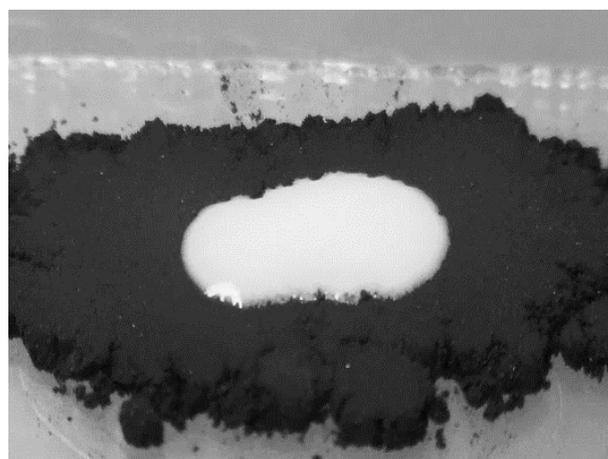
Рисунок 22 – Тепловые потоки при смачивании угля № 3 (крупность менее 3 мм) «AMS-1000» и 10 % ПЭЛ

Таким образом, выявлено, что смачиваемость углей растворами на основе акрилового сополимера и латекса зависит от класса крупности углей. Максимальное значение теплового потока при смачивании бурого угля мелкого класса (менее 0,2 мм) полимерным раствором в 1,6 раз выше по сравнению с соответствующими значениями на том же угле большей крупности. Для каменного угля (менее 0,2 мм) этот показатель выше в 3,5 раза – при смачивании раствором ПЭЛ, и в 6,3 раза – при использовании раствора «AMS-1000» по сравнению с максимальными значениями тепловых потоков соответствующих углей крупностью менее 3 мм.

Исследование проникающей способности полимерных эмульсий на поверхности тонкого слоя угля позволило установить, что в первые же секунды после нанесения капли эмульсии происходит ее активное растекание, сопровождающееся коагуляцией мелких угольных частиц. Время полного проникновения капель полимерных эмульсий в уголь мелкого класса (менее 0,2 мм) составляет 20-30 секунд. При этом отмечено, что размер покрытой эмульсией поверхности в несколько раз превышает размер исходной капли [102]. На рисунке 23 приведены фотографии, на которых показано растекание капли эмульсии (на примере ПЭЛ), нанесенной на поверхность угля крупностью менее 0,2 мм, и ее последующее впитывание, зафиксированное спустя 20 секунд. Аналогичные свойства проявляет эмульсия «AMS-1000».



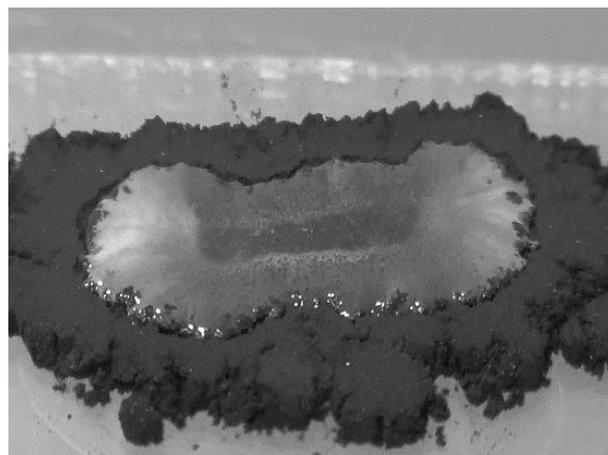
0 сек



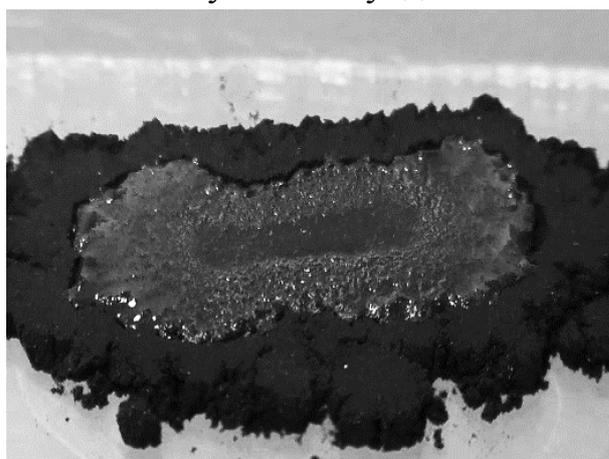
Спустя 1 секунду



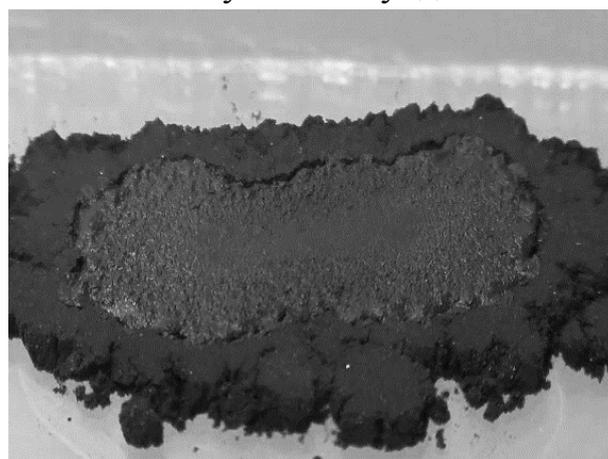
Спустя 2 секунды



Спустя 5 секунд



Спустя 15 секунд



Спустя 20 секунд

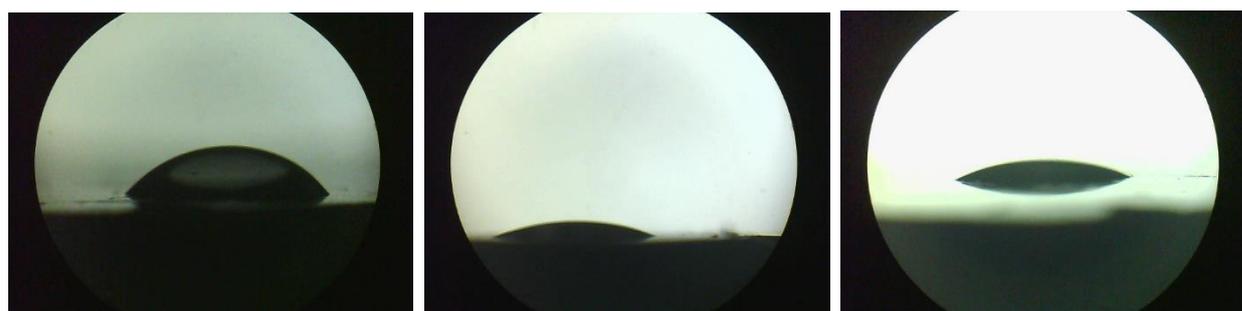
Рисунок 23 – Взаимодействие капли ПЭЛ с углем № 4 [102]

Смачивание углей полимерными эмульсиями было также оценено по краевому углу смачивания методом сидячей капли. Для сравнения были измерены краевые углы смачивания угольной поверхности водой. На рисунке 24 показаны типичные изображения капель на поверхности угля (на примере

угля № 4). В таблице 13 приведены полученные данные, которые показали, что численные значения краевых углов смачивания угольной поверхности полимерными эмульсиями почти в 2 раза ниже, чем соответствующие значения при смачивании водой [102]. Значения краевых углов смачивания эмульсией «AMS-1000», разбавленной водой в соотношении 1:5, и 10 % раствором ПЭЛ на разных углях сопоставимы. Это свидетельствует о высокой смачиваемости поверхности угля полимерными эмульсиями.

Таблица 13 – Краевые углы смачивания поверхности углей полимерными эмульсиями [102]

№ угля	Наносимая жидкость	Значение краевого угла смачивания, град.		
		Левый угол, град.	Правый угол, град.	Среднее значение, град.
4	Вода	56	55	55,5
	«AMS-1000»	26	28	27
	10 % ПЭЛ	24	27	25,5
5	Вода	58	58	58
	«AMS-1000»	24	34	29
	10 % ПЭЛ	27	27	27
6	«AMS-1000»	24	22	23
	10 % ПЭЛ	24	22	23



Вода

10 % ПЭЛ

«AMS-1000»

Рисунок 24 – Профили капель растворов на поверхности угля № 4 [102]

Таким образом, показано, что растворы полимерных веществ проявляют высокую эффективность смачивания углей. Об этом свидетельствуют более низкие значения (23-29 град.) краевых углов смачивания относительно их значений, полученных при смачивании аншлиф-кусков угля водой, а также высокая скорость проникновения полимерных эмульсий в угольное вещество. Экзотермические реакции смачивания углей крупностью менее 0,2 мм растворами полимерных веществ протекают в 1,5-2 раза интенсивнее, чем при использовании воды. Также выявлено, что с увеличением концентрации раствора на основе латекса эффективность смачивания улучшается.

4.2 Изменение гранулометрического состава углей после обработки растворами

Агрегирующие свойства растворов были исследованы с помощью анализа гранулометрического состава углей до и после их обработки растворами по методу, описанному в разделе 2.2. Такой анализ позволил оценить эффективность агломерации мелких классов угля растворами, а также выявить влияние концентрации и количества раствора на его эффективность. Полученные результаты представлены на рисунках 25–27.

Результаты ситового анализа обработанных углей (рисунок 25) показали, что выход класса крупности менее 0,2 мм снижается при обработке обеими полимерными эмульсиями по сравнению с необработанным углем. С увеличением концентрации раствора ПЭЛ (рисунок 25) эффективность агрегирования частиц увеличивается, о чем свидетельствует увеличение класса более 1 мм. Также раствор ПЭЛ (10 % концентрации) наиболее эффективно агрегирует частицы крупностью 1-0,2 мм, что видно за счет увеличения содержания частиц больше 1 мм.

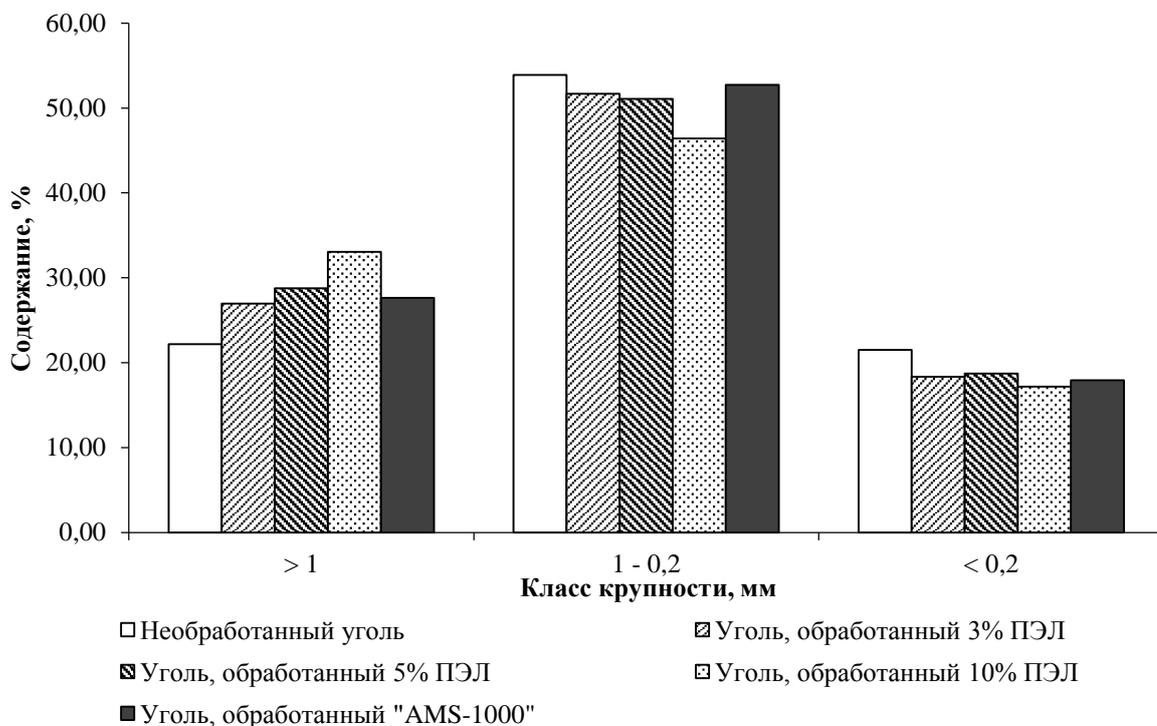


Рисунок 25 – Изменение гранулометрического состава угля № 3 после обработки эмульсиями [102]

На углях № 4-6 было изучено влияние количества (6, 10 и 14 % от массы угля) наносимого раствора ПЭЛ (10% концентрации) на эффективность агломерации угольных частиц. Результаты ситового анализа приведены на рисунках 25-28. Увеличение количества полимерной эмульсии на основе латекса для обработки угля приводит к увеличению содержания надрешеточного продукта и снижению класса менее 0,2 мм. Наибольшее снижение мелочи (менее 0,2 мм) происходит при применении максимального количества раствора, т.е. в количестве 14% от массы угля.

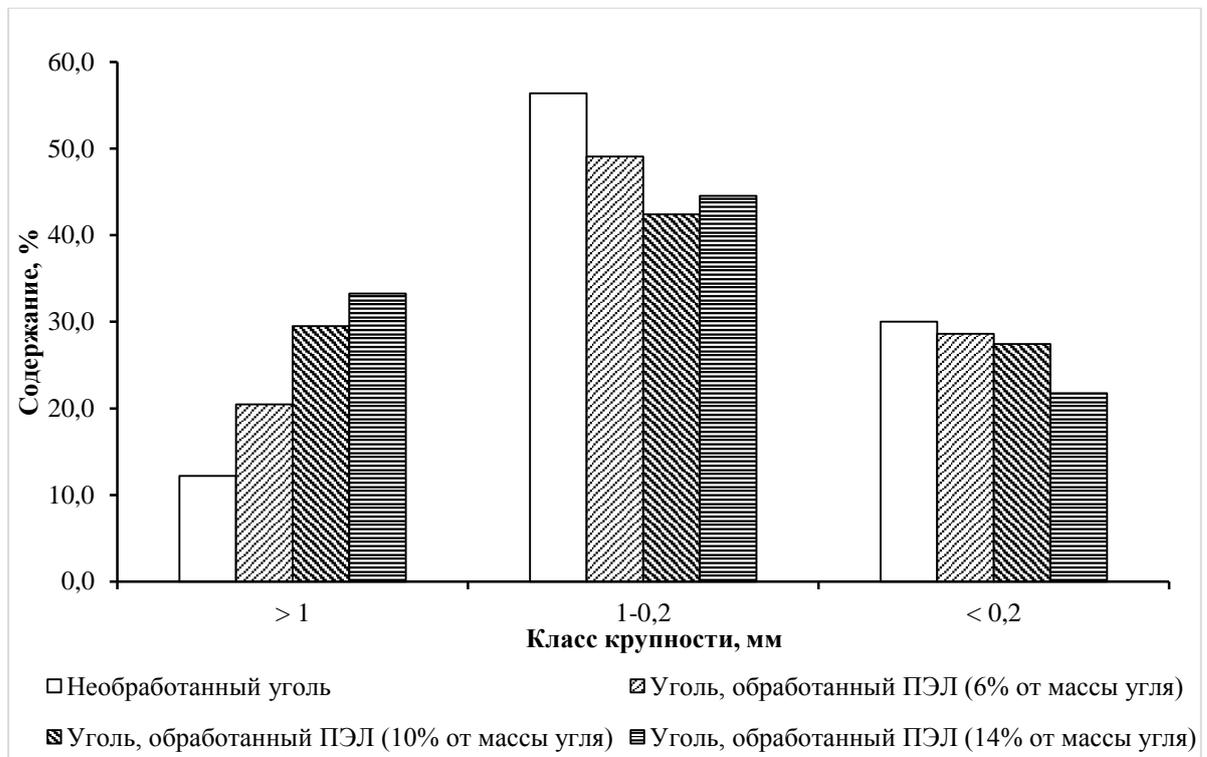


Рисунок 26 – Влияние количества ПЭЛ на изменение гранулометрического состава угля № 4 [102]

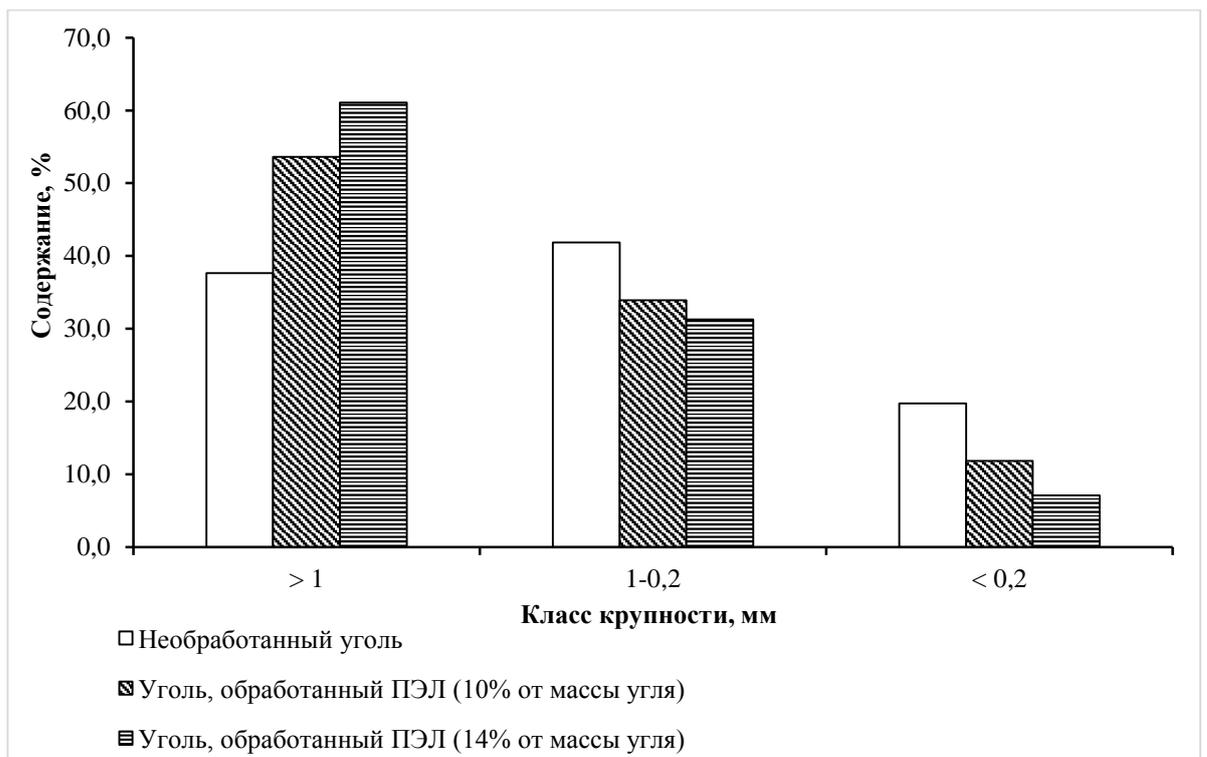


Рисунок 27 – Влияние количества ПЭЛ на изменение гранулометрического состава угля № 5 [102]

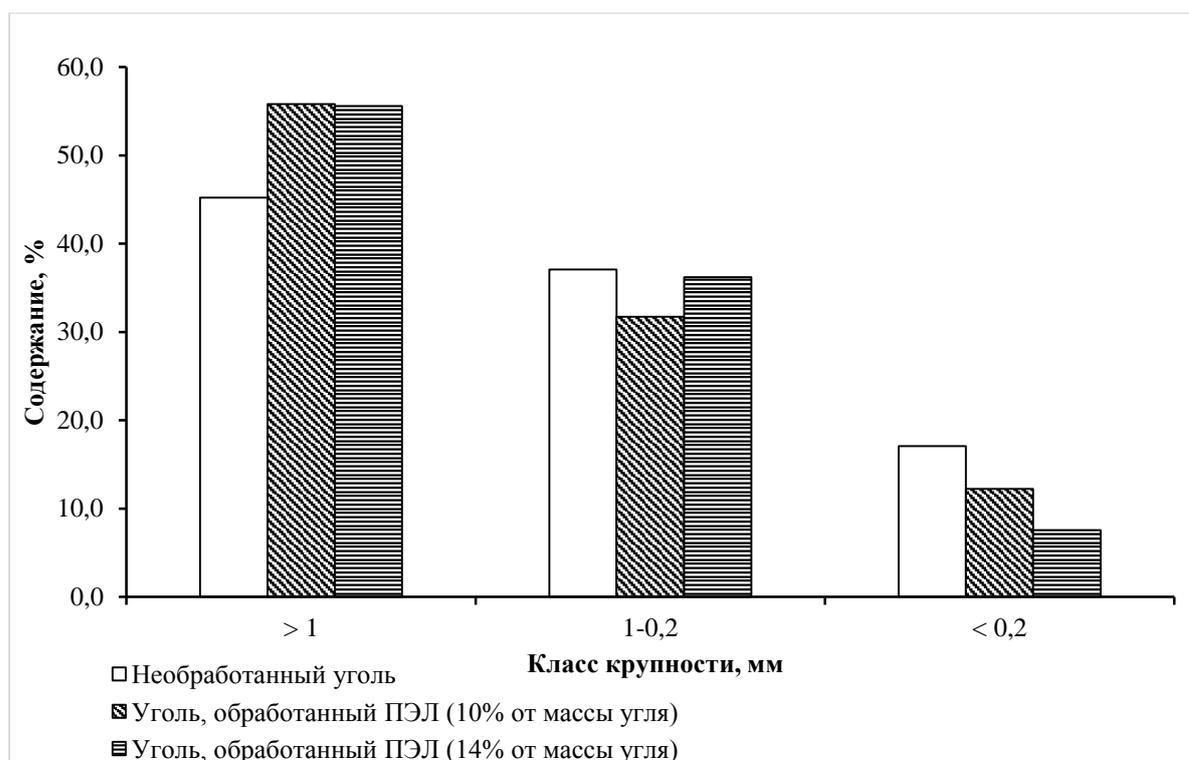


Рисунок 28 – Влияние количества ПЭЛ на изменение гранулометрического состава угля № 6

Из полученных результатов видно, что изменение гранулометрического состава углей после обработки разными по составу эмульсиями достаточно однотипно: оба раствора полимерных веществ в разной степени снижают количество мелочи в углях, и повышают количество частиц крупностью более 1 мм. Отмечено, что после высыхания нанесенных на угольную поверхность полимерных эмульсий образуются достаточно плотные агломераты угольных частиц. Также следует отметить, что образовавшиеся при обработке растворами агломераты угольных частиц устойчивы к непродолжительным механическим воздействиям, таким как колебательные движения (270 колебаний/мин) при расसेве на ситовом ударном анализаторе «АС-200У».

Результаты гранулометрического состава каменного угля, обработанного раствором на основе латекса в нескольких концентрациях, подтвердили результаты по смачиваемости, полученные ранее методом изотермической калориметрии.

В связи с тем, что при транспортировке уголь подвергается воздействию атмосферных осадков, было проведено исследование по оценке стойкости агломератов угольных частиц, образующихся при обработке растворами «AMS-1000» и ПЭЛ, к воде. Для этого провели орошение обработанных углей водой. Процедуру орошения обработанных углей водой проводили по той же схеме, что и обработку углей эмульсиями. Обработанную эмульсией пробу угля выкладывали тонким слоем на противень размерами 310x280 мм и из распылителя равномерно по всей поверхности угля наносили 5 г воды. Далее пробы оставляли на 1-2 часа на воздухе для высыхания и после этого проводили рассев в течение 1 минуты на ситовом ударном анализаторе.

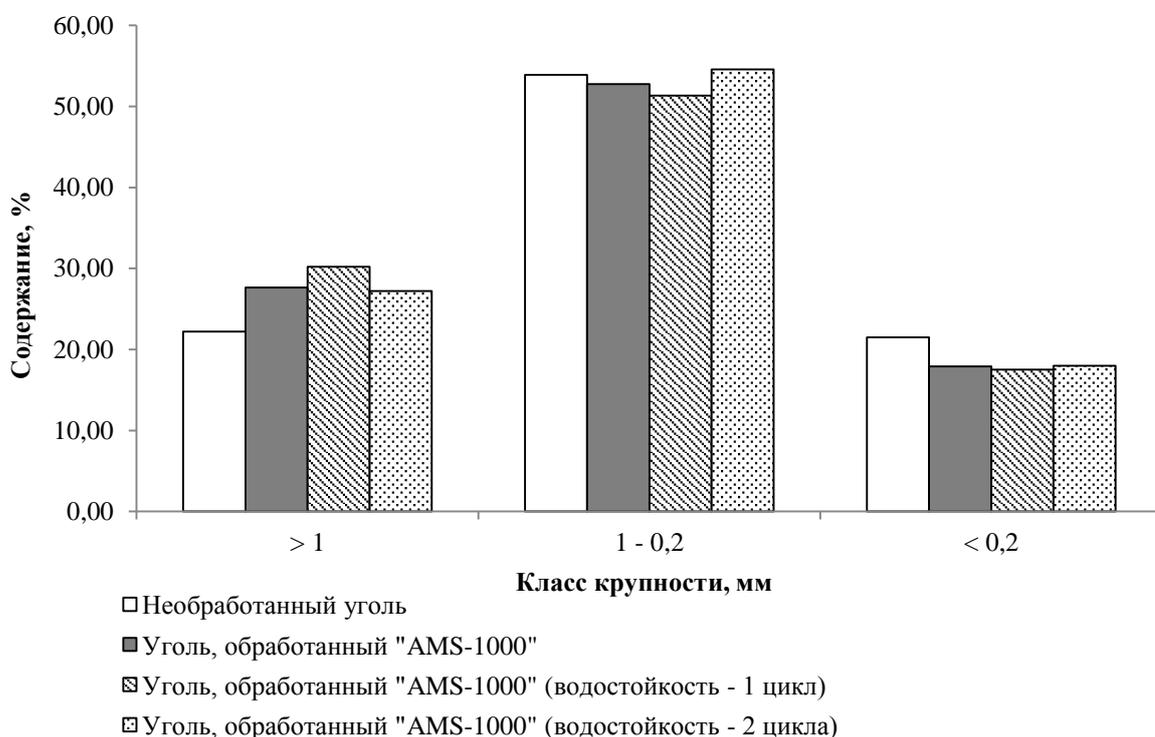


Рисунок 29 – Устойчивость агломератов угольных частиц обработанного раствором «AMS-1000» угля № 3 к воде

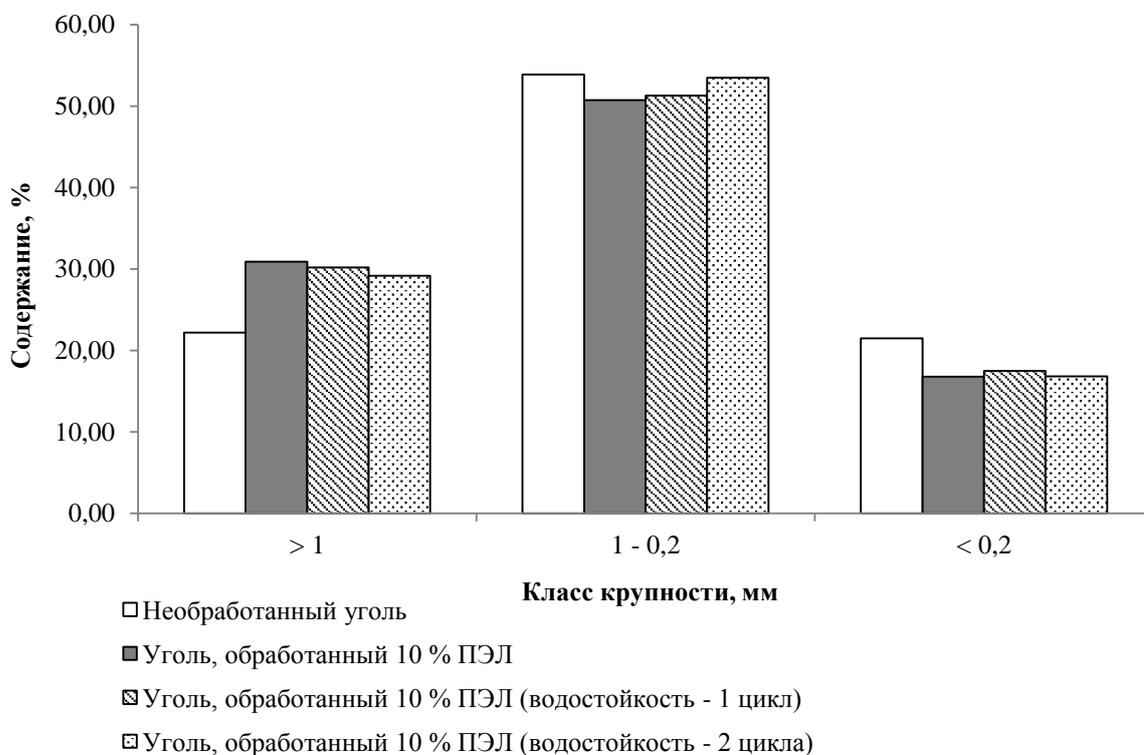


Рисунок 30 – Устойчивость агломератов угольных частиц обработанного раствором «AMS-1000» угля № 3 к воде

Результаты ситового анализа, представленные на рисунках 29 и 30, показали, что при орошении водой не происходит существенного изменения гранулометрического состава обработанных углей. Это свидетельствует о том, что образовавшиеся при взаимодействии с полимерными эмульсиями агломераты мелких частиц угля устойчивы к воздействию влаги. Можно предположить, что при взаимодействии воды с нанесенным на уголь покрытием эмульсии происходит образование вторичных агломератов угольных частиц, за счет слипания первичных агломератов. На основании этого предположения было проведено исследование водостойкости первичных агломератов угольных частиц.

4.3 Оценка устойчивости угольных агломератов к воде

Для оценки устойчивости к воде образовавшихся после обработки полимерной эмульсией агломератов угольных частиц использовали отобранную часть надрешеточного продукта, полученного при испытаниях на

ситовом анализаторе. Результаты определения водостойкости агломератов угольных частиц показаны на примере ПЭЛ 10% концентрации. После добавления воды угольные агломераты остались на ее поверхности. Наблюдения в течении получаса не выявили их разрушения. Полученные результаты наблюдения приведены на рисунке 31. Таким образом, можно полагать, что применение для обработки углей полимерных эмульсий приводит к связыванию мелких частиц угля, образуящиеся агломераты гидрофобны и устойчивы к воде [102]. Это подтверждает результаты ситового анализа, проведенного на орошенных водой углях, ранее обработанных раствором.

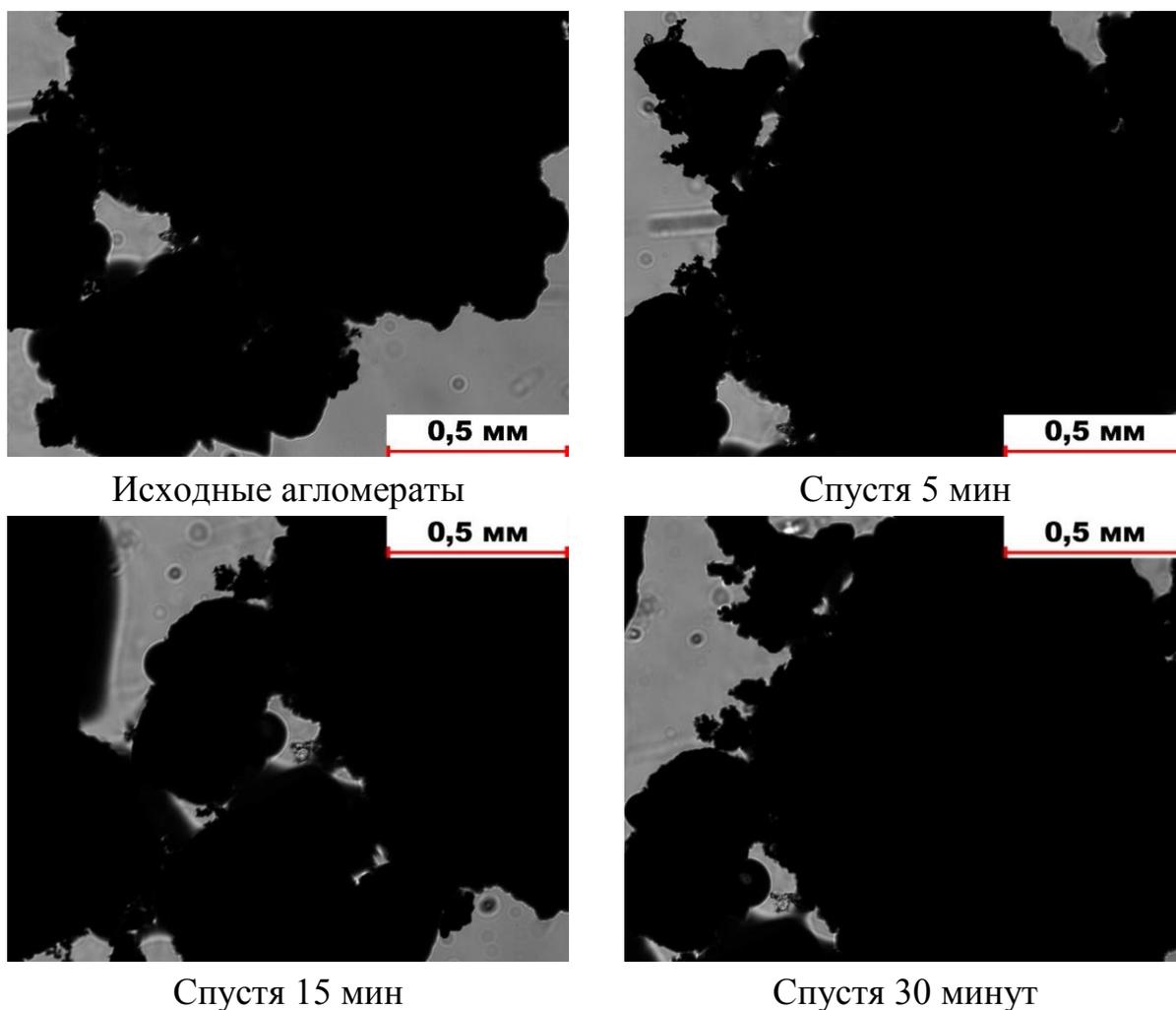


Рисунок 31 – Устойчивость образовавшихся при обработке ПЭЛ агломератов частиц угля № 5 при взаимодействии с водой [102]

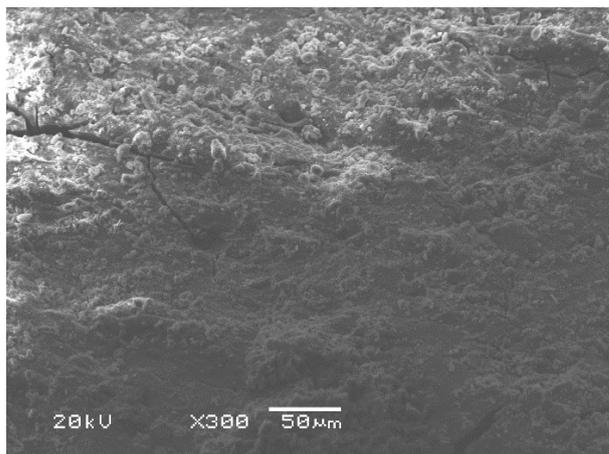
4.4 Исследование микроструктуры углей после обработки растворами

Исследование образцов необработанных и обработанных углей методом электронной сканирующей микроскопии, описанном в разделе 2.2, позволило провести качественную сравнительную оценку влияния обработки углей полимерными эмульсиями на их микроструктуру и текстуру. Полученные изображения микроструктуры поверхности образцов углей представлены на рисунках 32-39. Для всех исследованных углей, обработанных как раствором «AMS-1000», так и раствором ПЭЛ, отмечено наличие достаточно крупных агломератов. При этом мелкие частицы угля (менее 10 мкм) находятся на поверхности более крупных угольных частиц. Связывание угольных частиц в агломераты наблюдается (рисунок 36) как при обработке раствором ПЭЛ 10 % концентрации, так и 5% ПЭЛ. Поверхность углей, обработанных раствором, имеет более сглаженную текстуру в отличие от углей, не подвергнутых обработке, поверхность которых характеризуется большим количеством мелких частиц микронных размеров и системой развитых микротрещин.

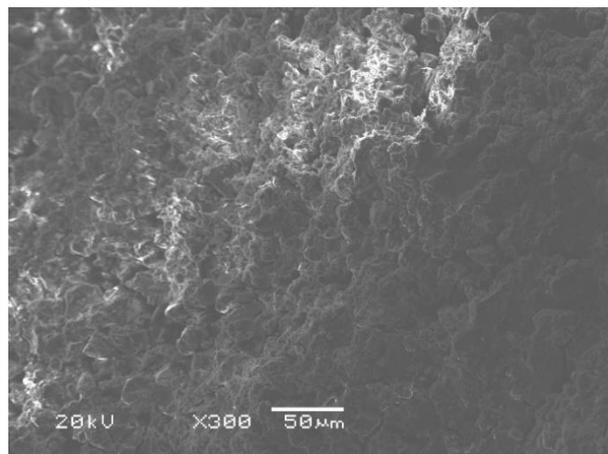
Также было проведено исследование углей, орошенных водой после их обработки раствором ПЭЛ. Полученные результаты (рисунок 36) также свидетельствуют об устойчивости агломератов угольных частиц к воздействию воды. Таким образом это подтверждает результаты, полученные в разделах 4.2 и 4.3.

Исследование образцов методом электронной растровой микроскопии позволило идентифицировать образующееся пленочное покрытие на поверхности углей, обработанных растворами полимерных веществ, имеющее однотипную микроструктуру как для ПЭЛ, так и для «AMS-1000». Таким образом на основании экспериментальных исследований влияния полимерных растворов на угольное вещество показано, что их применение приводит к агломерации мелких угольных частиц за счет образования пленки на поверхности угля. Такое свойство проявили оба изучаемых раствора.

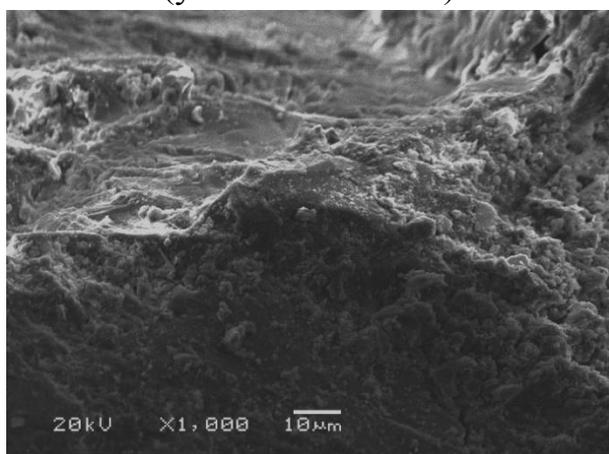
Образующееся пленочное покрытие также устойчиво к механическому воздействию, что было показано в разделе 4.2.



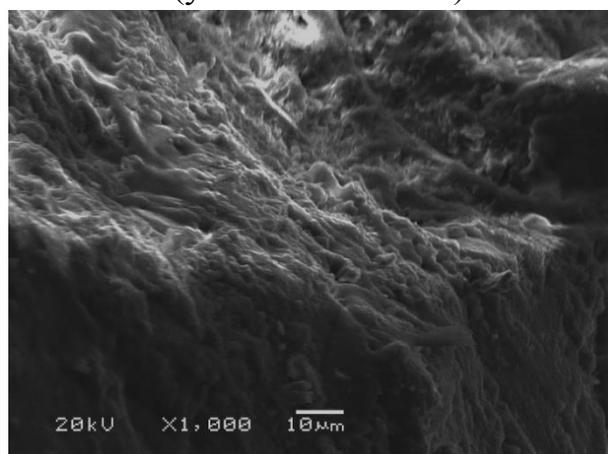
а) уголь необработанный
(увеличение x300)



б) уголь обработанный
(увеличение x300)

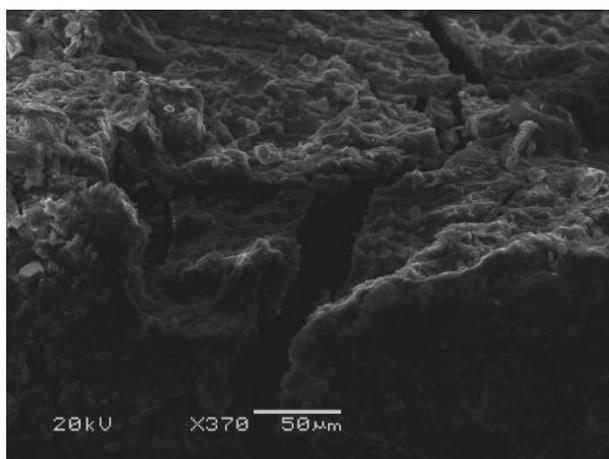


в) уголь необработанный
(увеличение x1000)

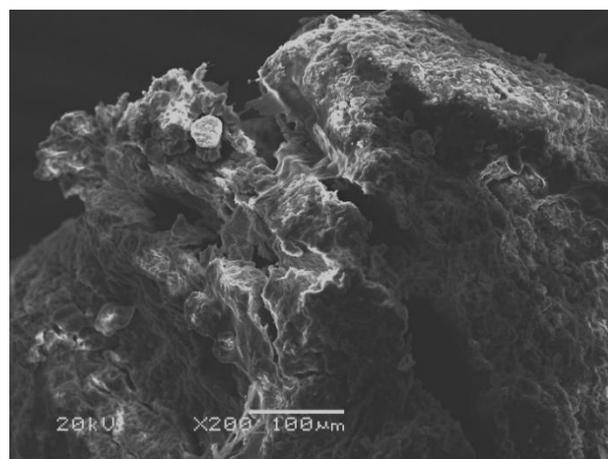


г) уголь обработанный
(увеличение x1000)

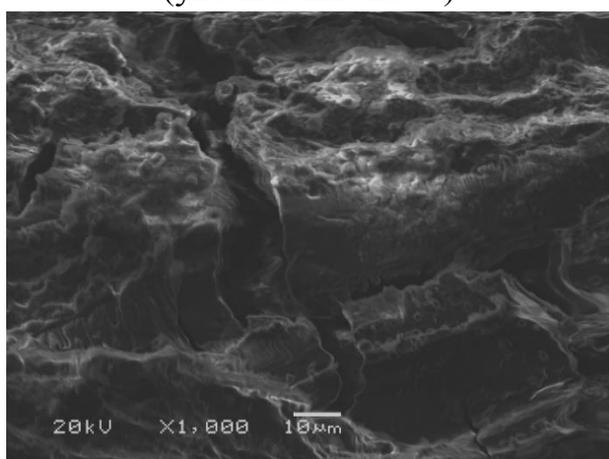
Рисунок 32 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 1 до и после обработки раствором «AMS-1000» [103]



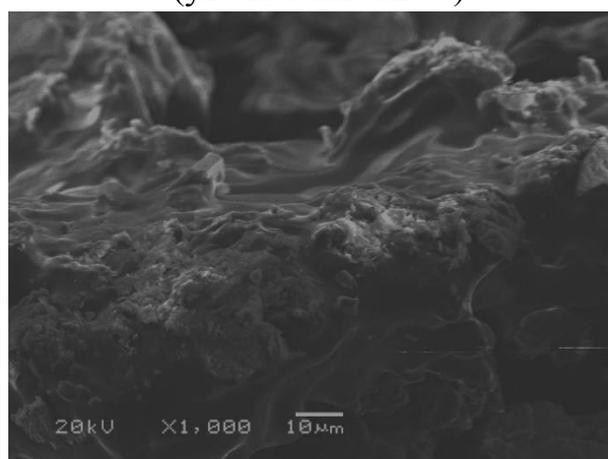
а) уголь необработанный
(увеличение x370)



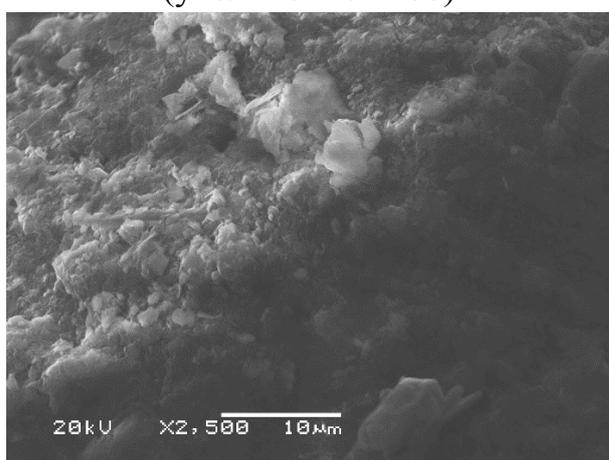
б) уголь обработанный
(увеличение x200)



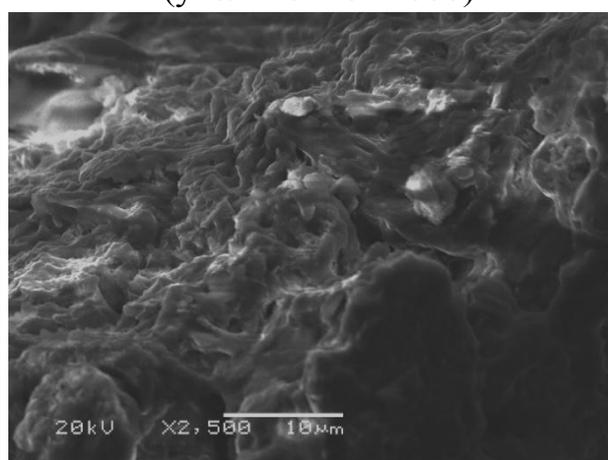
в) уголь необработанный
(увеличение x100)



г) уголь обработанный
(увеличение x1000)

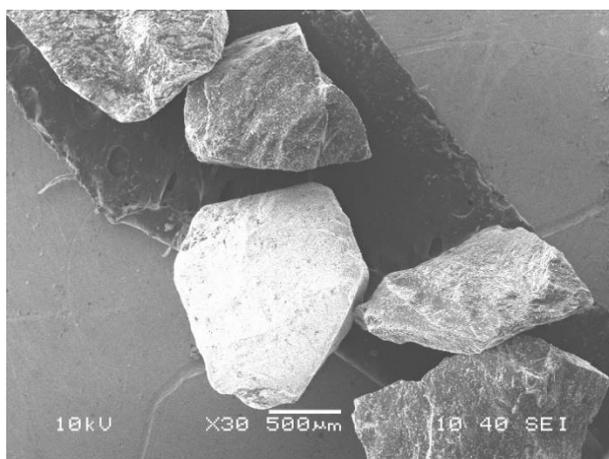


д) уголь необработанный
(увеличение x2500)

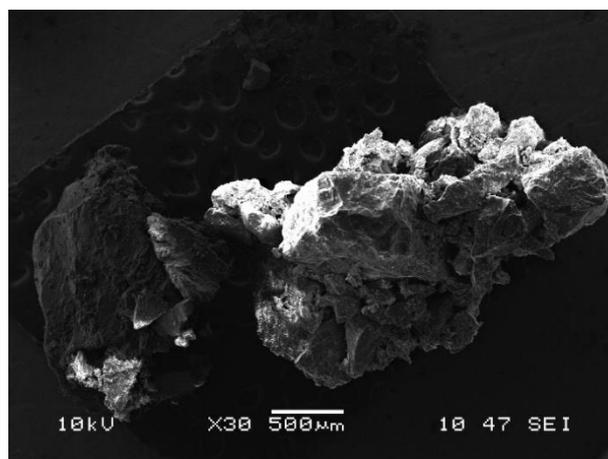


е) уголь обработанный
(увеличение x2500)

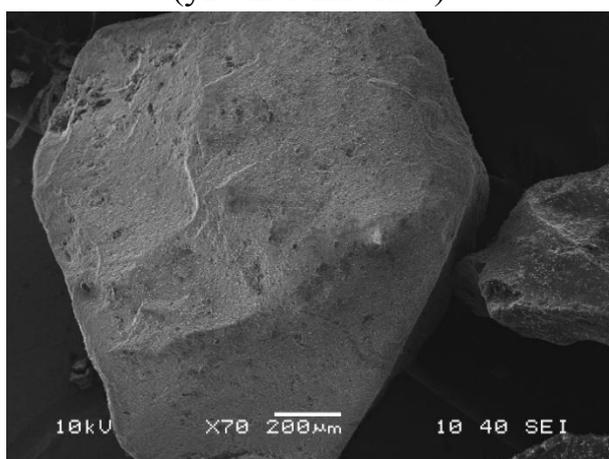
Рисунок 33 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 2 до и после обработки раствором «AMS-1000» [103]



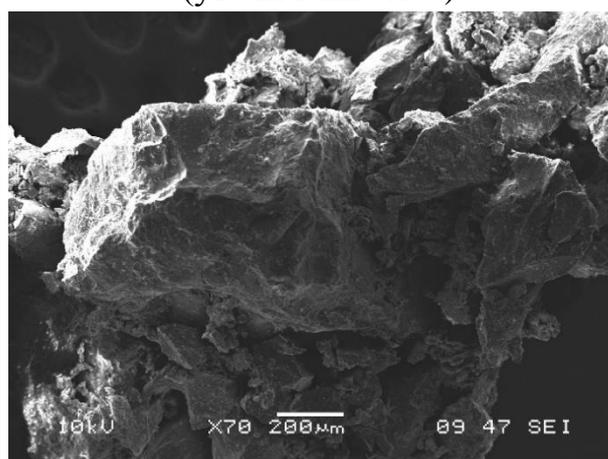
а) уголь необработанный
(увеличение x30)



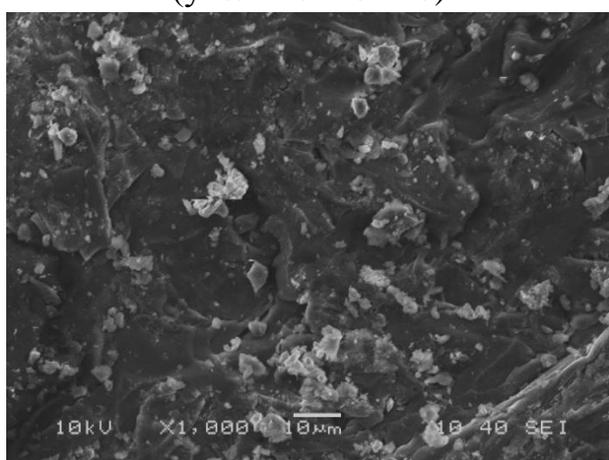
б) уголь обработанный
(увеличение x30)



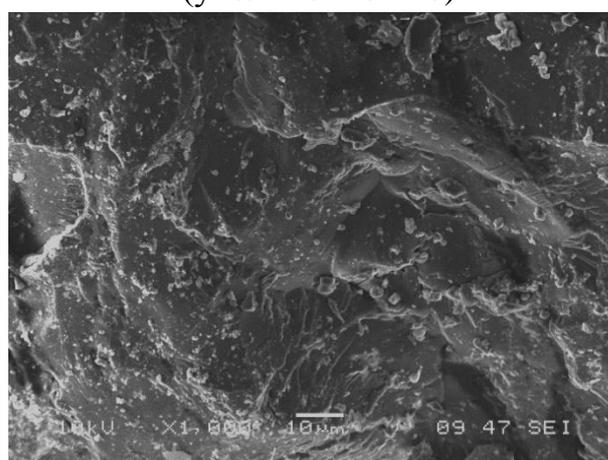
в) уголь необработанный
(увеличение x70)



г) уголь обработанный
(увеличение x70)

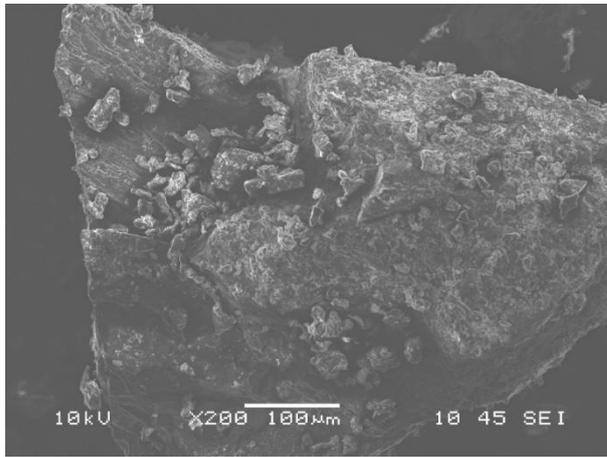


д) уголь необработанный
(увеличение x1000)

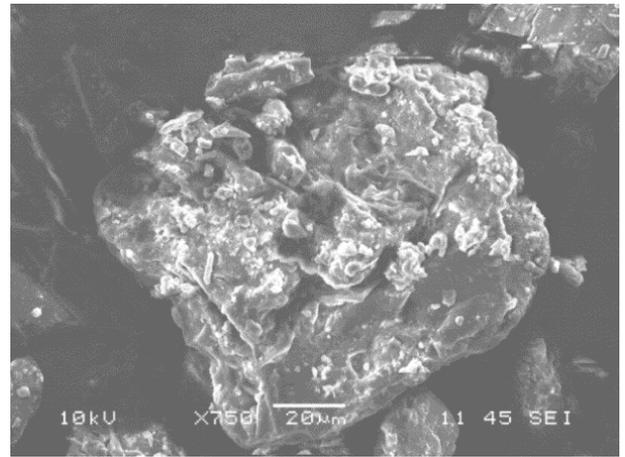


е) уголь обработанный
(увеличение x1000)

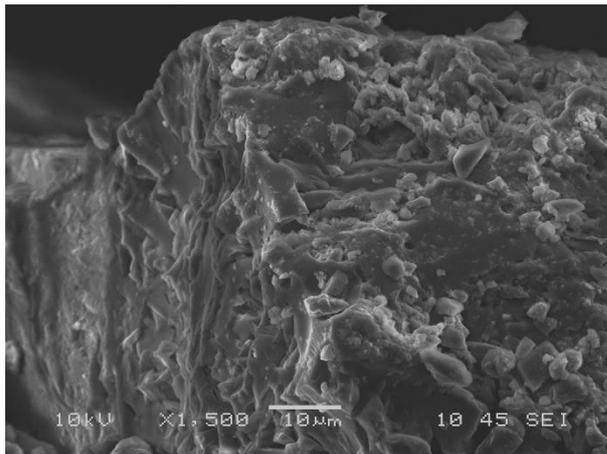
Рисунок 34 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 3 до и после обработки раствором «AMS-1000»



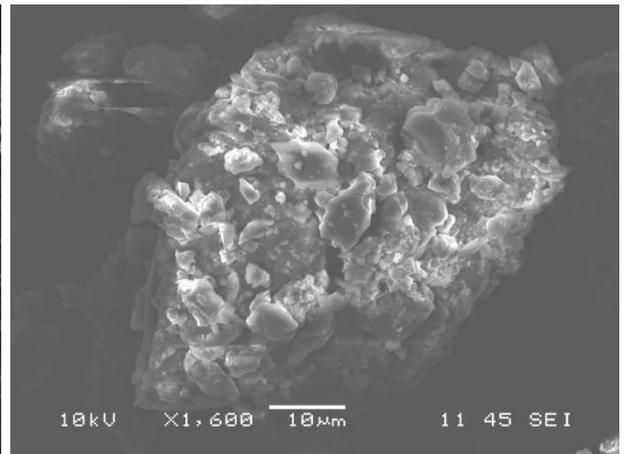
а) уголь обработанный
(увеличение x200)



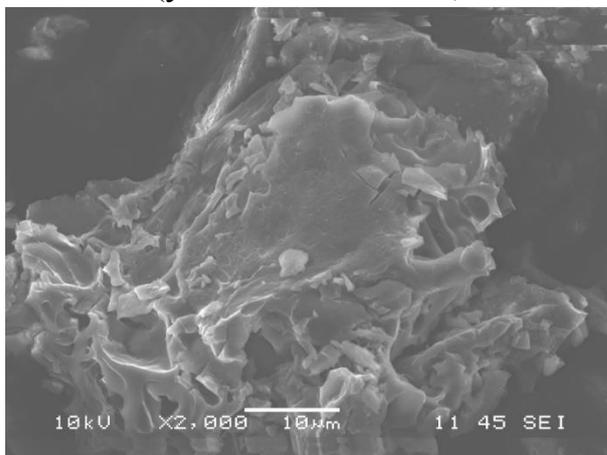
б) уголь обработанный
(увеличение x750)



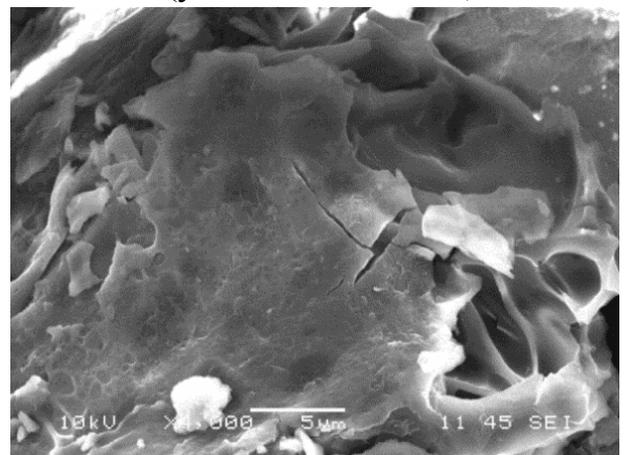
в) уголь обработанный
(увеличение x1500)



г) уголь обработанный
(увеличение x1600)

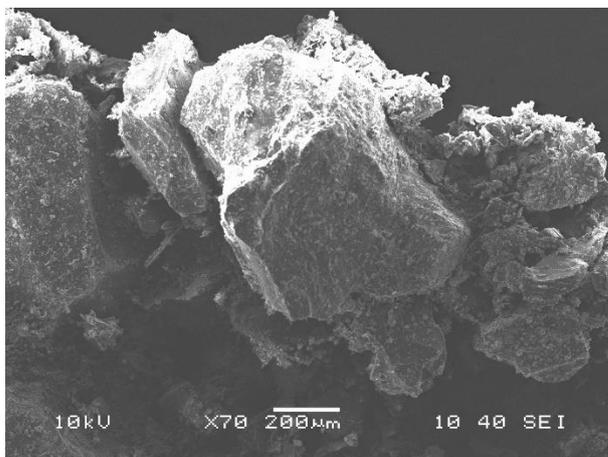


д) уголь обработанный
(увеличение x2000)

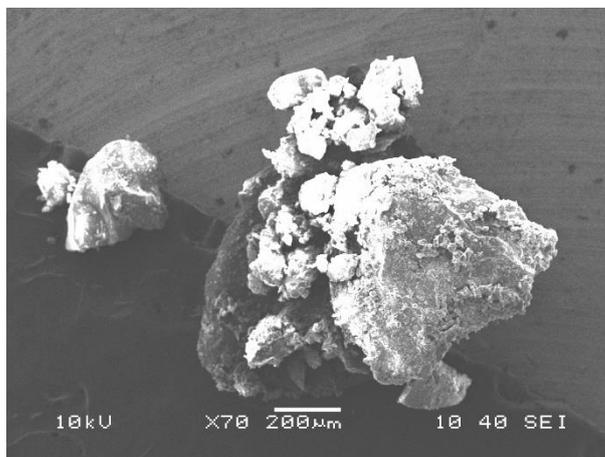


е) уголь обработанный
(увеличение x4000)

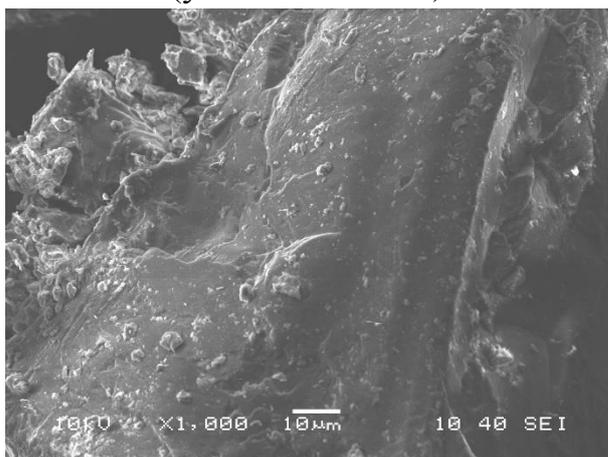
Рисунок 35 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 3 после обработки 10 % раствором ПЭЛ [102]



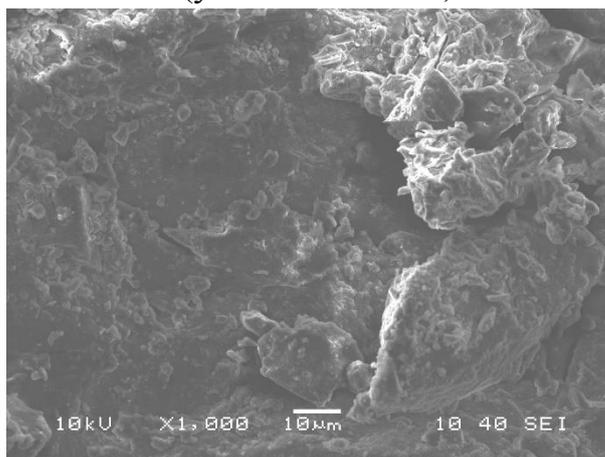
а) уголь, обработанный 5% ПЭЛ
(увеличение x70)



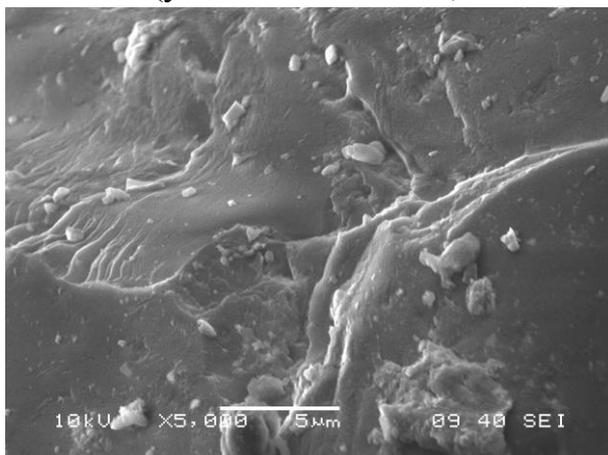
б) уголь, обработанный 10% ПЭЛ
(увеличение x70)



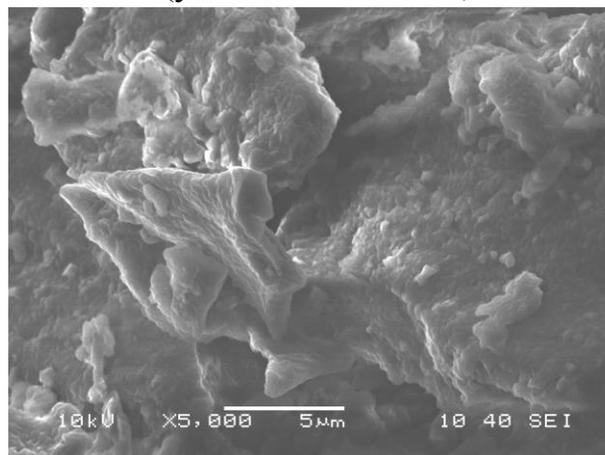
в) уголь, обработанный 5% ПЭЛ
(увеличение x1000)



г) уголь, обработанный 10% ПЭЛ
(увеличение x1000)

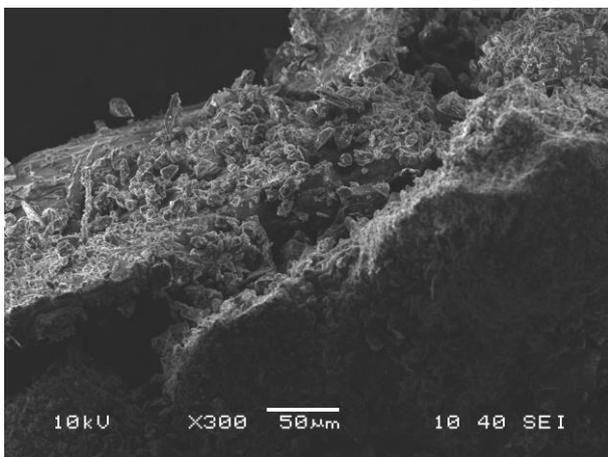


д) уголь, обработанный 5% ПЭЛ
(увеличение x5000)

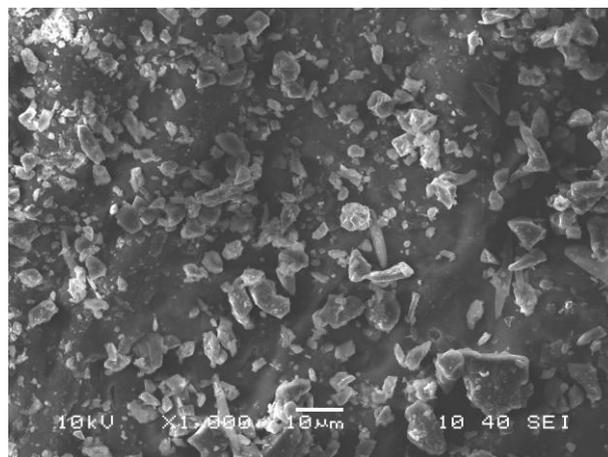


е) уголь, обработанный 10% ПЭЛ
(увеличение x5000)

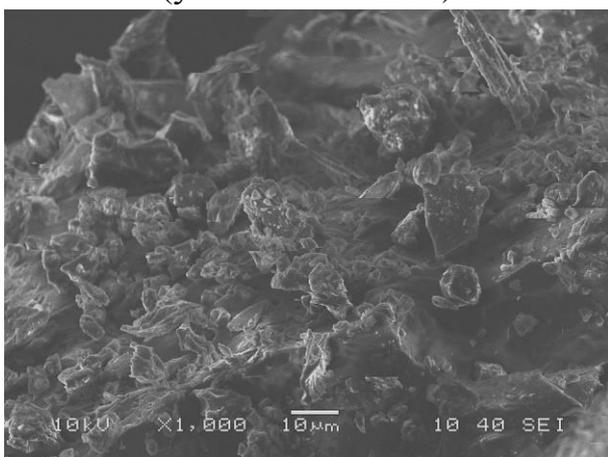
Рисунок 36 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 3, обработанного раствором ПЭЛ разной концентрации



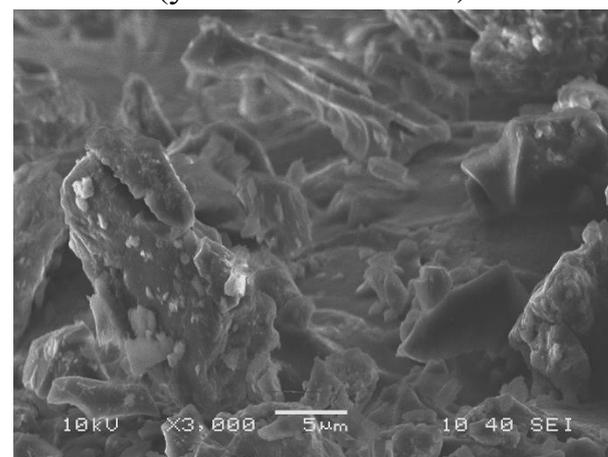
а) уголь обработанный
(увеличение x300)



б) уголь обработанный
(увеличение x1000)

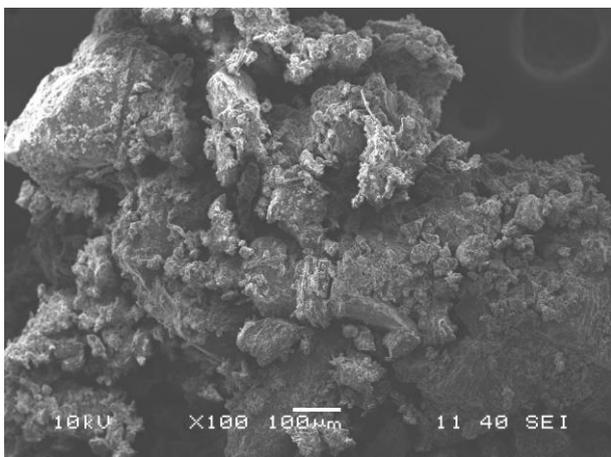


в) уголь обработанный
(увеличение x1000)

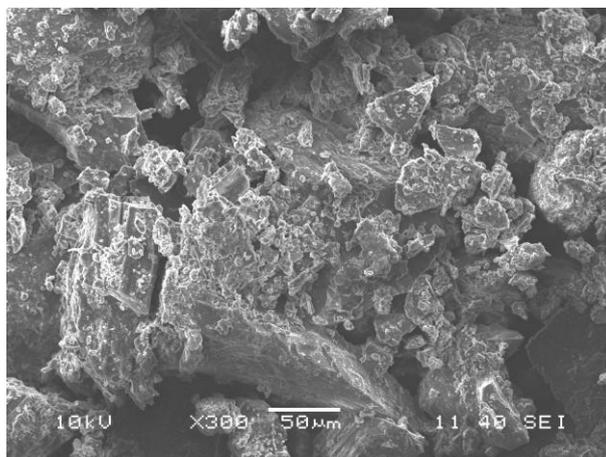


г) уголь обработанный
(увеличение x3000)

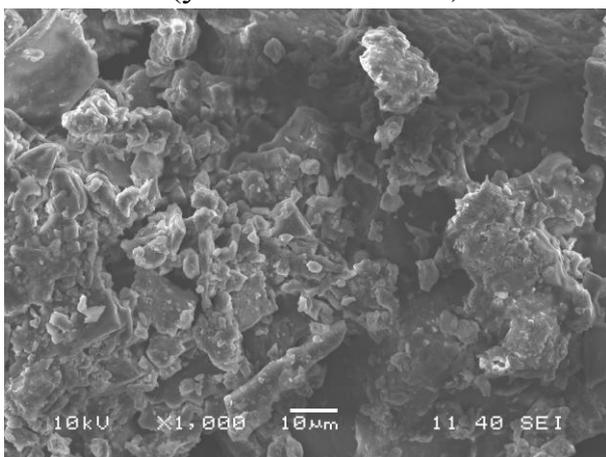
Рисунок 37 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 3, обработанного раствором 10% ПЭЛ, после двух циклов орошения водой



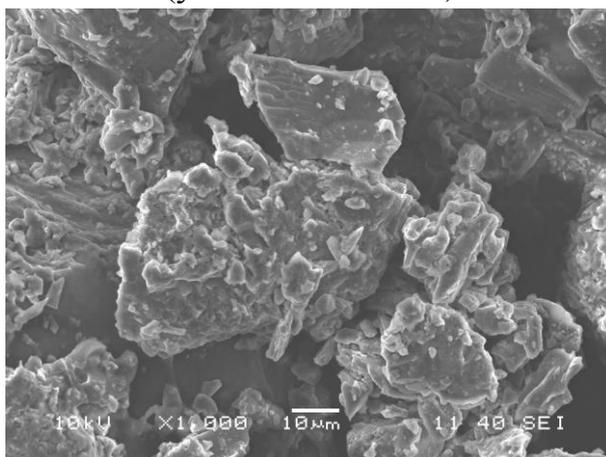
а) уголь обработанный
(увеличение x100)



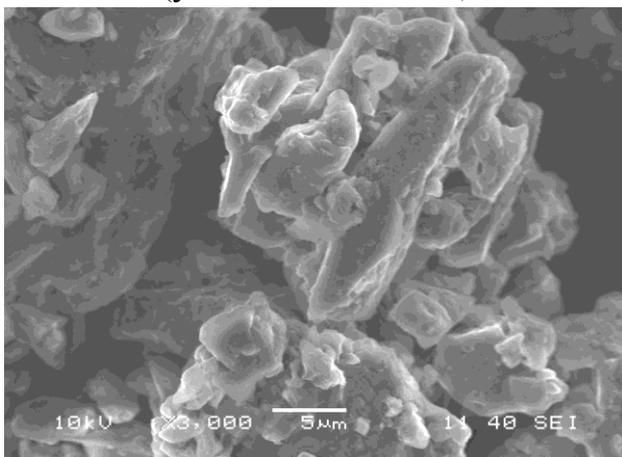
б) уголь обработанный
(увеличение x300)



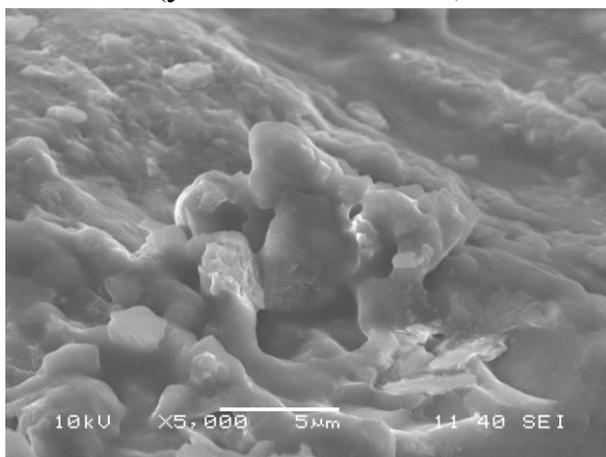
в) уголь обработанный
(увеличение x1000)



г) уголь обработанный
(увеличение x1000)

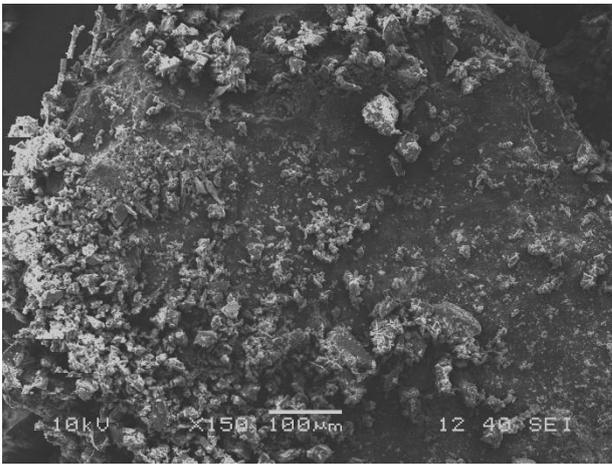


д) уголь обработанный
(увеличение x3000)

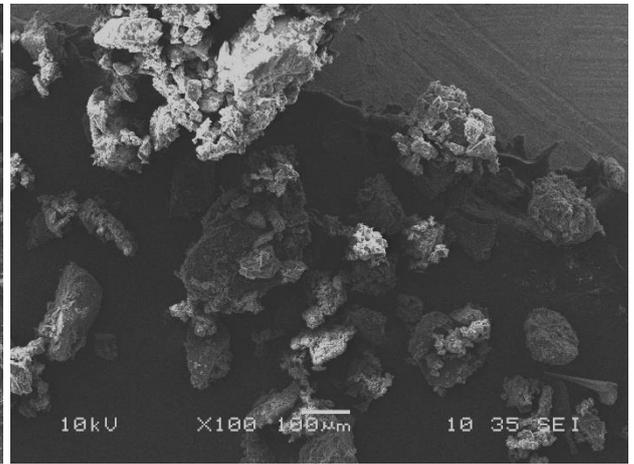


е) уголь обработанный
(увеличение x5000)

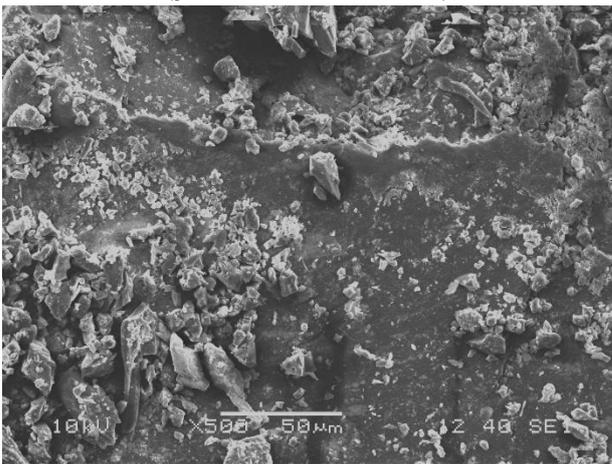
Рисунок 38 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 4, обработанного раствором 10% ПЭЛ



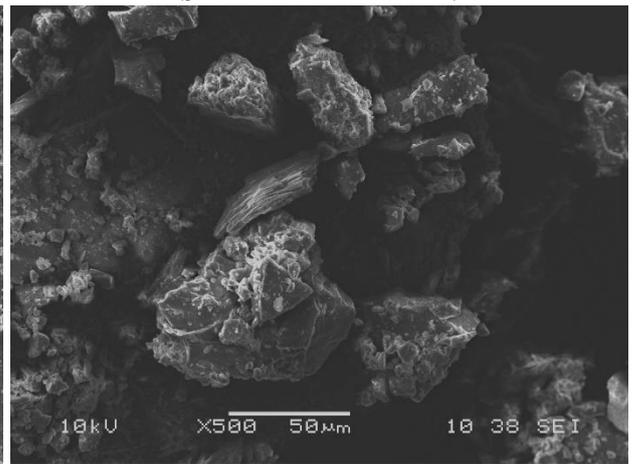
а) уголь необработанный
(увеличение x150)



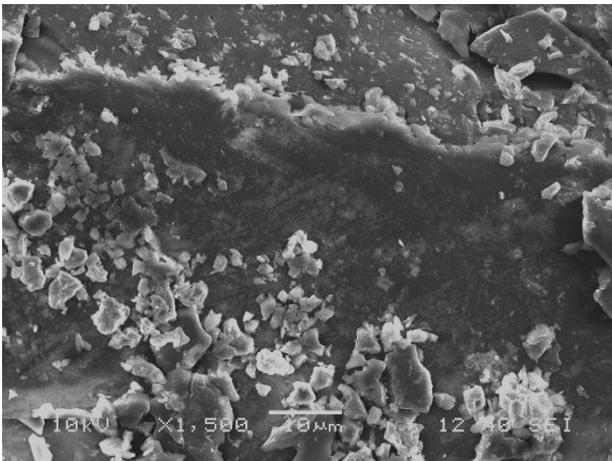
б) уголь обработанный
(увеличение x100)



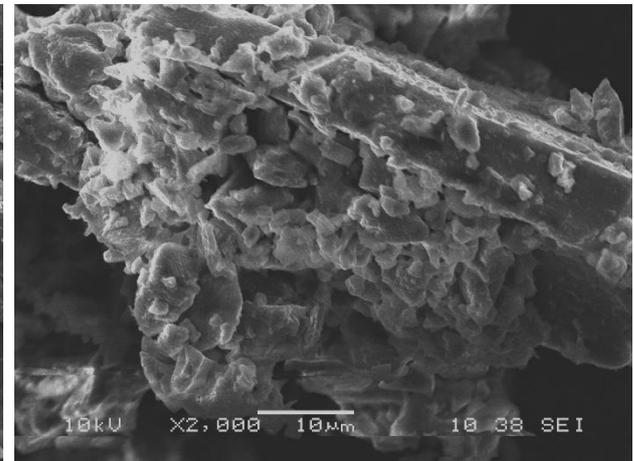
в) уголь необработанный
(увеличение x500)



г) уголь обработанный
(увеличение x500)



д) уголь необработанный
(увеличение x1500)



е) уголь обработанный
(увеличение x2000)

Рисунок 39 – Электронномикроскопические изображения микроструктуры поверхности угля № 6, обработанного раствором 10% ПЭЛ

4.5 Изменение окислительной стойкости бурых углей после обработки растворами

Для оценки окислительной стойкости углей использовали метод сорбции углями озона, описанного в разделе 2.2. Этим методом исследовали взаимодействие исходных бурых углей № 1 и № 2, а также после обработки раствором «AMS-1000». Полученные результаты представлены на рисунках 40 и 41.

На основе предложенной кинетической модели [105] для исследования изменения окислительной стойкости бурых углей после обработки раствором «AMS-1000» были рассчитаны основные кинетические параметры, характеризующие окислительную стойкость и сорбционную активность углей. Такими параметрами являются: интегральная активность по озону $K_L(0)$, параметры k_{10} и k_{20} , отражающие начальную активность центров первого и второго типа, а также a_1 и a_2 – скорости дезактивации центров первого и второго типа. При этом чем ниже величины $K_L(0)$ и k_{10} , а также чем выше значение a_1 , тем выше стойкость угля к окислению. Выбор параметров k_{10} и a_1 для характеристики окислительной стойкости углей обусловлен тем фактом, что активные центры первого типа имеют наивысшую скорость гибели (в соответствии с кинетической моделью), следовательно, в большей степени характеризуют процессы низкотемпературного окисления. При этом сравнительно более низкая скорость потери активности центров второго типа свидетельствует об их большей стойкости к изменению структуры вследствие окисления. Формулы для расчетов соответствующих показателей приведены в разделе 2.2 и работах [103,105].

В таблице 14 приведены результаты расчетов, включающие данные как для исходных бурых углей, так и обработанных раствором.

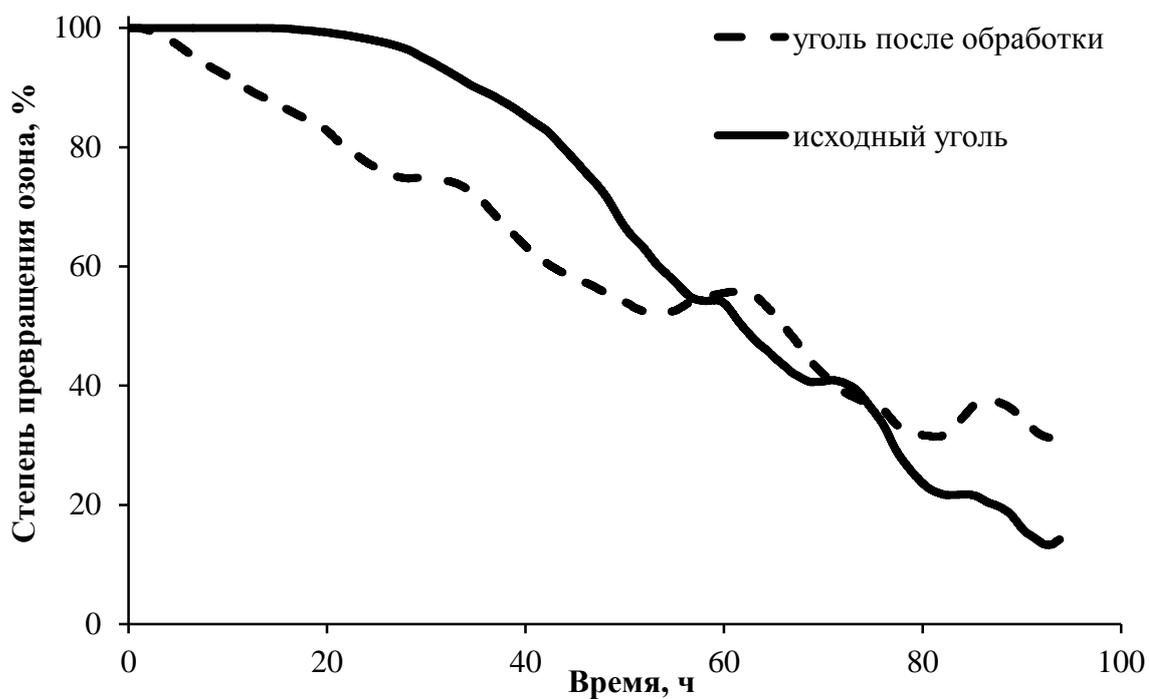


Рисунок 40 – Изменение степени превращения озона (%) на исходном буром угле №1 и после его обработки раствором «AMS-1000» [103]

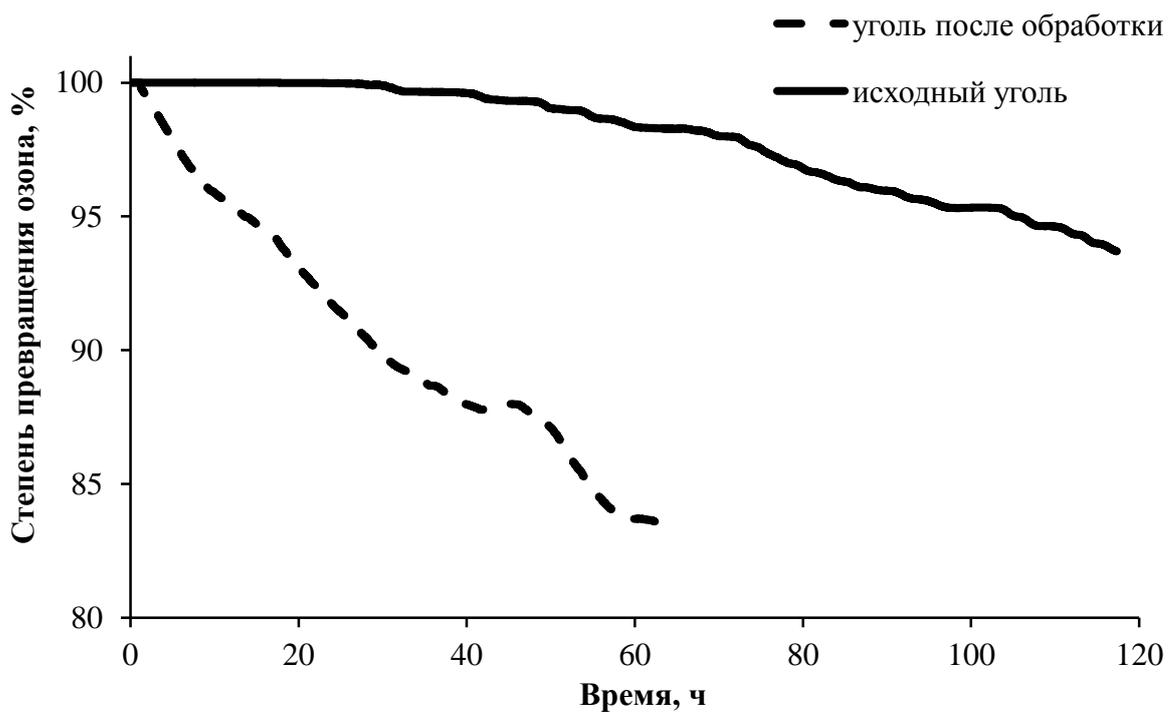


Рисунок 41 – Изменение степени превращения озона (%) на исходном буром угле №2 и после его обработки раствором «AMS-1000» [103]

Таблица 14 – Кинетические параметры активности образцов бурых углей по отношению к озону [103]

Уголь, обработка	k_{10} , 1/мин	k_{20} , 1/мин	$a_1 * 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$a_2 * 10^{-6}$, $\text{м}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$K_L(0)$
Уголь №1 исходный	5050	205	8,0	0,5000	7,0
Уголь №1, обработанный раствором «AMS-1000»	2050	475	7,0	0,5000	3,4
Уголь №2 исходный	4500	2205	21,8	0,0200	8,9
Уголь №2, обработанный раствором «AMS-1000»	2050	1305	17,0	0,0002	4,5

При сопоставлении параметров $K_L(0)$, k_{10} , a_1 для исходных и обработанных бурых углей показано, что бурые угли № 1 и № 2 существенно теряют свою активность после обработки раствором «AMS-1000».

Для обработанных раствором «AMS-1000» бурых углей по сравнению с необработанными отмечено существенное снижение показателей $K_L(0)$ и k_{10} . Для бурого угля №1 интегральная активность $K_L(0)$ снизилась на 51,4 %, для бурого угля №2 – на 49,4 %. Показатель k_{10} снизился на 59,4 % и 54,4 % для бурых углей №1 и №2 соответственно. При этом скорость гибели активных центров первого типа a_1 остается практически неизменной. Таким образом, изменения кинетических параметров свидетельствуют о повышении окислительной стойкости бурых углей после их обработки эмульсией «AMS-1000» по сравнению с углями, не подвергнутыми обработке раствором. Вероятнее всего этот эффект достигается за счет образования на поверхности обработанных углей плёночного покрытия (см. рисунки 32, 33), что способствует снижению доступа озона к угольному веществу.

4.6 Лабораторные исследования эффективности пылеподавления углей при использовании растворов

Исследование эффективности пылеподавления углей растворами проводили на лабораторной установке, описание которой приведено в разделе 2.2. Конструкция установки позволила смоделировать процессы перевалки угля. При вращении барабана с загруженной в него пробой угля (крупностью 0-3 мм) с помощью aspirатора в течение 1 минуты проводили отбор взвешенной угольной пыли на фильтр. Определение содержания пыли было проведено на необработанном угле, а также на обработанном растворами ПЭЛ (10% концентрации) и «AMS-1000» (разбавлен водой 1:5). Обработанный уголь был выдержан на воздухе в течение 60 и 90 минут, после чего были проведены измерения содержания угольной пыли. В таблице 15 представлены результаты определения содержания пыли в угле № 3 до и после его обработки растворами.

При анализе полученных результатов (таблица 15) отмечено, что спустя 60 минут после обработки угля растворами количество пыли в нем снижается на 30 % относительно необработанного угля. При этом выявлено, что эффективность связывания угольной пыли раствором ПЭЛ увеличивается почти в 2 раза с течением времени, прошедшего после обработки, а эффективность связывания угольной пыли раствором «AMS-1000» практически не изменяется. Вероятно, это связано с низкой устойчивостью раствора «AMS-1000» к механическим воздействиям. Результат, полученный на угле, обработанном ПЭЛ, подтверждает результаты опытно-промышленного испытания по определению содержания в воздухе рабочей зоны взвешенных веществ, приведенные в главе 3.1.

Таблица 15 – Результаты определения содержания пыли в угле до и после обработки

№ угля	Средство обработки, время после обработки	Количество пыли на фильтре, мг	Количество пыли на фильтре, в % от общего количества пробы	Среднее количество пыли на фильтре, %	Снижение пыли, %
3	Без обработки	182,7	1,83	1,83	-
		177,6	1,78		
		194,5	1,95		
		177,3	1,77		
	ПЭЛ (60 минут)	146,4	1,46	1,40	23,50
		132,8	1,33		
	ПЭЛ (90 минут)	116,5	1,17	1,09	40,44
		102,2	1,02		
	«AMS-1000» (60 минут)	124,4	1,24	1,27	30,60
		129,8	1,30		
	«AMS-1000» (90 минут)	131,8	1,32	1,29	29,51
		126,4	1,26		

После определения количества угольной пыли, осевшей на фильтре, был проведен анализ ее гранулометрического состава. Для этого фильтр с пылью перенесли в стакан и смыли пыль водой с добавлением ПАВ. Полученную суспензию нанесли на предметное стекло и поместили на столик оптического микроскопа. Анализ гранулометрического состава смывной пыли (рисунок 42) с использованием оптической микроскопии показал, что максимальный размер частиц улавливаемой пыли не превышает 20 мкм.

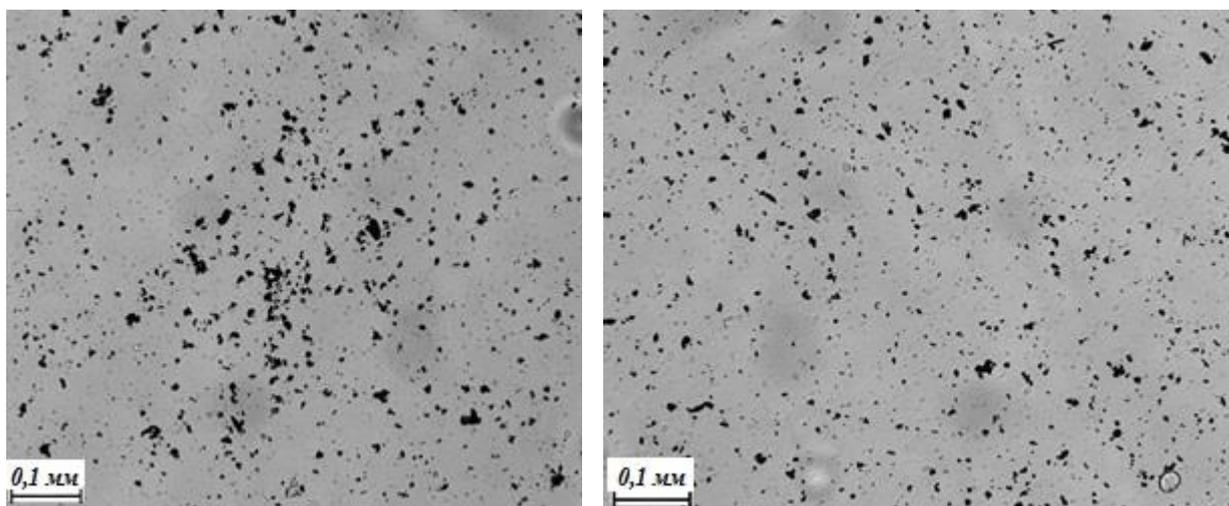


Рисунок 42 – Гранулометрический состав пыли угля № 4, отобранной на фильтр при смоделированной перевалки угля

Выводы

Для оценки эффективности пылеподавления углей и повышения их стойкости к окислению пленкообразующими полимерными растворами разработаны и применены методы проведения лабораторных исследований. Методы оценки эффективности смачивания углей растворами включают в себя: изотермическую калориметрию, определение проникающей способности растворов и определение краевых углов смачивания на аншлиф-кусках углей. По изменению гранулометрического состава углей и структуры их поверхности (методом электронной сканирующей микроскопии) после обработки растворами оценивают агрегирующие свойства растворов полимерных веществ. Устойчивость агломерированных угольных частиц оценивают по их стойкости к воде и механическим воздействиям. Метод сорбции углями озона позволяет определить влияние растворов на окислительную стойкость углей. Определение содержания тонкодисперсной пыли в углях после обработки растворами показывает его эффективность к снижению угольной пыли.

Проведенные исследования по смачиваемости углей растворами показали, что полимерные эмульсии проявляют высокую эффективность смачивания углей. Это подтверждается низкими значениями (23-29 град.)

краевых углов смачивания аншлиф-кусков угля, а также высокой скоростью проникновения растворов в угольное вещество. По данным изотермической калориметрии смачивание углей крупностью менее 0,2 мм растворами полимерных веществ протекает в 1,5-2 раза интенсивнее, чем при использовании воды. Также отмечено, что смачиваемость углей растворами на основе акрилового сополимера и латекса зависит от класса крупности углей. Так, максимальное значение теплового потока при смачивании бурого угля мелкого класса (менее 0,2 мм) полимерным раствором в 1,6 раз выше по сравнению с соответствующими значениями на том же угле большей крупности. Для каменного угля (менее 0,2 мм) этот показатель выше в 3,5 раза – при смачивании раствором ПЭЛ, и в 6,3 раза – при использовании раствора «AMS-1000» по сравнению с максимальными значениями тепловых потоков соответствующих углей крупностью менее 3 мм. Также выявлено, что с увеличением концентрации раствора на основе латекса эффективность смачивания ими углей повышается. Полученные результаты по изучению влияния концентрации раствора на основе латекса на снижение содержания пыли при обработке используются ООО «ОргХим-Технология» для разработки технических требований к полимерным эмульсиям, применяемым для пылеподавления углей.

Влияние обработки углей полимерными эмульсиями на изменение их гранулометрического состава проявляется достаточно однотипно. Оба раствора (ПЭЛ и «AMS-1000») приводят к снижению в угле мелких классов (менее 0,2 мм) и увеличению содержания частиц (агломераты), крупность которых больше, чем в исходном угле. При увеличении в растворе содержания концентрата ПЭЛ вышеописанный эффект усиливается.

Отмечено, что после обработки углей растворами образуются достаточно плотные агломераты угольных частиц, устойчивые к воздействию влаги (по данным ситового анализа, электронной сканирующей микроскопии и оценки водостойкости) и к непродолжительным механическим воздействиям, таким как колебательные движения (270 колебаний/мин) при

рассеве на ситовом ударном анализаторе и вращение в барабане (30 оборотов/мин), имитирующее перевалку углей.

При исследовании методом электронной растровой микроскопии выявлено пленочное покрытие на поверхности углей, обработанных растворами полимерных веществ. Пленочное покрытие на углях имеет однотипную микроструктуру как при обработке ПЭЛ, так и «AMS-1000». Также на поверхности более крупных угольных частиц отмечено наличие агломератов мелких частиц за счет их налипания к пленочному покрытию.

На основе рассчитанных кинетических показателей сорбции озона на углях, характеризующих активность углей к окислению, сделан вывод, что после обработки бурых углей раствором на основе акрилового сополимера повышается их окислительная стойкость за счет снижения пленочным покрытием доступа озона к углю.

Установлено, что обработка угля растворами приводит к снижению содержания в нем пыли (на 23-40 %) по сравнению с необработанным углем.

Таким образом разработанные методы обеспечивают проведение надежной оценки эффективности пленкообразующих полимерных растворов, применяемых для пылеподавления и снижения окисляемости углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основе экспериментальных и теоретических исследований решена актуальная научная задача изучения влияния пленкообразующих полимерных веществ на эффективность пылеподавления и окисляемость углей для снижения экологических рисков при их перемещении и хранении.

Основные практические и научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:

1. Установлено, что применение раствора на основе латекса для промышленной обработки угля на конвейере дробильно-сортировочного комплекса позволяет снизить содержание взвешенных веществ в воздухе рабочей зоны при перегрузке угольной продукции. Значения разовой концентрации пыли находятся ниже соответствующих пределов обнаружения как сразу после обработки, так и спустя месяц хранения. Показано, что обработка раствором латекса каменного товарного угля не приводит к ухудшению его качества.

2. Показано, что обработка угольных штабелей раствором на основе акрилового сополимера препятствует окислению бурых углей при их длительном хранении на складе. Снижение окисляемости углей происходит за счет образования на их поверхности пленочного покрытия, препятствующего доступу кислорода в глубину штабеля. Такая обработка позволяет увеличить сроки хранения бурых углей без существенного ухудшения их качества и снижает риски самонагревания и самовозгорания.

3. На основании мониторинга состава и свойств бурых углей при их длительном хранении в штабеле установлено, что наиболее информативным показателем, отражающим динамику окисления углей при хранении, является высшая теплота сгорания углей на сухое беззольное состояние.

4. Обоснованы и разработаны методы, позволяющие оценивать эффективность применения растворов для пылеподавления углей. Для определения эффективности смачивания углей растворами следует

использовать методы изотермической калориметрии, определения проникающей способности растворов и измерения краевых углов смачивания ими поверхности углей. Показано, что агрегирующие свойства растворов целесообразно оценивать по изменению гранулометрического состава углей после их обработки и по результатам электронной сканирующей микроскопии. Устойчивость образовавшихся после обработки растворами агломератов угольных частиц оценивают по их стойкости к воде и механическим воздействиям. Влияние растворов на окислительную стойкость определяют методом сорбции углями озона.

5. Показано, что взаимодействие углей с растворами на основе пленкообразующих полимерных веществ (латекса и акрилового сополимера) приводит к образованию пленки как на поверхности отдельных частиц, так и их агломератов. Это обуславливает повышение окислительной стойкости углей, обработанных растворами, по отношению к озону, агломерацию мелких угольных частиц, устойчивость агломератов пыли к механическим воздействиям и влаге, а также снижение тонкодисперсной пыли в углях.

6. Установлено, что эффективность растворов определяется высокой смачиваемостью ими углей, снижением содержания тонкодисперсной угольной пыли, водостойкостью и устойчивостью к механическим воздействиям угольных агломератов при условии не ухудшения качества товарной продукции.

7. Результаты диссертационной работы по изучению влияния концентрации растворов на основе латекса на снижение содержания пыли при обработке углей приняты к использованию ООО «ОргХим-Технология» для разработки технических требований к полимерным эмульсиям, применяемым для пылеподавления углей. Результаты экспериментальных работ по снижению пыления углей в рабочей зоне при их обработке на конвейере полимерной эмульсией на основе латекса используются на ООО «Разрез Аршановский» для разработки технологических решений по пылеподавлению при перевалке угольной продукции предприятия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rout T.K., Masto R.E., Padhy P.K., George J., Ram L.C., Maity S. Dust fall and elemental flux in a coal mining area // *Journal of Geochemical Exploration*, 2014. Т. 144, № PC. С. 443–455. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.04.003.
2. Tang Z., Chai M., Cheng J., Jin J., Yang Y., Nie Z., Huang Q., Li Y. Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coal-mining city in eastern China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017. Т. 138. С. 83–91. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.003.
3. Fedorova G.G., Sidorov I.N., Afanas'ev K.M. Dispersion of coal in a gaseous medium under the influence of physicochemical processes, and methods of dust suppression // *Soviet Mining Science*, 1974. Т. 10, № 4. С. 498–503. DOI: 10.1007/BF02501444.
4. Johann-Essex V., Keles C., Rezaee M., Scaggs-Witte M., Sarver E. Respirable coal mine dust characteristics in samples collected in central and northern Appalachia // *International Journal of Coal Geology*, 2017. Т. 182, № March. С. 85–93. DOI: 10.1016/j.coal.2017.09.010.
5. Harris M.L., Sapko M.J., Varley F.D., Weiss E.S. Coal Dust Explosibility Meter Evaluation and Recommendations for Application. Information Circular 9529 // 2012.
6. Organiscak J.A., Page S.J. Airborne Dust Liberation During Coal Crushing // *Coal Preparation*, 2000. Т. 21, № 5–6. С. 423–453. DOI: 10.1080/07349340108945630.
7. WHO. Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust // WHO (World Health Organization) 1999. № August. 96 с.
8. Erol I., Aydin H., Didari V., Ural S. Pneumoconiosis and quartz content of respirable dusts in the coal mines in Zonguldak, Turkey // *International Journal of Coal Geology*, 2013. Т. 116–117. С. 26–35. DOI: 10.1016/j.coal.2013.05.008.
9. Page S.J., Organiscak J.A. Suggestion of a cause-and-effect relationship among coal rank, airborne dust, and incidence of workers' pneumoconiosis // *Aihaj*,

2000. T. 61, № 6. C. 785–787.

10. Van P.Q., Drebenstedt C. The Determination of Quartz Percentages in Coal Dust Emission during the Anthracite Coal Cutting by Mechanical Cutting Tool // *Mine Planning and Equipment Selection*, Cham: Springer International Publishing, 2014. C. 665–676. DOI: 10.1007/978-3-319-02678-7_64.

11. Lee C.Y., Lee S.L., Wang C.E., Sheenan Y. Composition of Coal Dusts and Their Cytotoxicity on Alveolar Macrophages // 1996. 18 c.

12. Castranova V., Vallyathan V. Silicosis and coal workers' pneumoconiosis // *Environmental Health Perspectives*, 2000. T. 108, № SUPPL. 4. C. 675–684. DOI: 10.1016/B978-1-4557-0792-8.00051-9.

13. Bounds W.J., Johannesson K.H. Arsenic addition to soils from airborne coal dust originating at a major coal shipping terminal // *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007. T. 185, № 1–4. C. 195–207. DOI: 10.1007/s11270-007-9442-9.

14. Cashdollar K.L., Chatrathi K. Minimum Explosible Dust Concentrations Measured in 20-L and 1-M 3 Chambers // *Combustion Science and Technology*, 1993. T. 87, № 1–6. C. 157–171. DOI: 10.1080/00102209208947213.

15. Slupek S.S., Reuss A.K., Buczek A. Lower and upper explosion limits for pulverised coal. C. 1–3.

16. Beron A.I., Pozin E.Z., Melamed V.Z. Distribution pattern of the grain-size composition of coal fractured by cutting // *Soviet Mining Science*, 1971. T. 7, № 5. C. 512–517. DOI: 10.1007/BF02501061.

17. Panov G.E. Dust formation kinetics as a function of the principal mechanical properties of coals // *Soviet Mining Science*, 1967. T. 3, № 5. C. 511–514. DOI: 10.1007/BF02497948.

18. Baafi E.Y., Ramani R.V. Rank and maceral effects on coal dust generation // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 1979. T. 16, № 2. C. 107–115. DOI: 10.1016/0148-9062(79)91447-5.

19. Hower J.C., Graese A.M., Klapheke J.G. Influence of microlithotype composition on hardgrove grindability for selected eastern Kentucky coals //

International Journal of Coal Geology, 1987. Т. 7, № 3. С. 227–244. DOI: 10.1016/0166-5162(87)90038-3.

20. Organiscak J.A., Page S.J. Laboratory investigation of coal grindability and airborne respirable dust // Journal of the Mine Ventilation Society of South Africa, 1993. Т. 46, № 7. С. 98–105.

21. Korshunov A.N., Dergunov D.M., Logov A.B., Gerike B.L. Coal cutting with a disk // Soviet Mining Science, 1975. Т. 11, № 5. С. 571–573. DOI: 10.1007/BF02499387.

22. Chen S., Wang H., Li Y., Cui H., Zhao J., Zhang X. Theoretical and numerical analysis of coal dust separated by centrifugal force for working and heading faces // International Journal of Coal Science and Technology, 2014. Т. 1, № 3. С. 338–345. DOI: 10.1007/s40789-014-0039-9.

23. Jiang H., Du C., Dong J. Investigation of rock cutting dust formation and suppression using water jets during mining // Powder Technology, 2017. Т. 307. С. 99–108. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.029.

24. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A., Minin M.G., Prosina V.A. Mechanical, structural and scaling properties of coals: depth-sensing indentation studies // Applied Physics A, 2019. Т. 125, № 3. С. 195. DOI: 10.1007/s00339-018-2282-1.

25. Kossovich E., Epshtein S., Dobryakova N., Minin M., Gavrilova D. Mechanical Properties of Thin Films of Coals by Nanoindentation // Physical and Mathematical Modeling of Processes in Geomedia, Moscow: IPMech RAS, 2018. С. 31-34. DOI: 10.1007/978-3-319-77788-7_6.

26. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Бородич Ф.М., Добрякова Н.Н., Просина В.А. Взаимосвязи между неоднородностью распределения механических свойств углей на микро- и наноуровнях и их способностью к внезапным выбросам и разрушению // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2019. № 5. С. 156–172. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-05-0-156-172.

27. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Шкуратник В.Л., Гаврилова Д.И.

Эффект разных масштабов при оценке механических свойств неоднородных органических композитов природного происхождения методом индентирования // Практическая биомеханика: Материалы докладов Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Под редакцией Л.Ю. Коссовича. 2016. С. 83–85.

28. Jay F., Colinet; James P., Rider; Jeffrey M., Listak; John A., Organiscak; Anita L. W. Best Practices for Dust Control in Coal Mining // Centers for Disease Control and Prevention; National Institute for Occupational Safety and Health, 2010. Т. 01. С. 17–36.

29. Ji Y., Ren T., Wynne P., Wan Z., Ma Z., Wang Z. A comparative study of dust control practices in Chinese and Australian longwall coal mines // International Journal of Mining Science and Technology, Elsevier, 2015. Т. 26, № 2. С. 199–208. DOI: 10.1016/j.ijmst.2015.12.004.

30. Harris M.L., Alexander D., Harteis S.P., Sapko M.J. Collecting representative dust samples: A comparison of various sampling methods in underground coal mines // Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015. Т. 36. С. 195–202. DOI: 10.1016/j.jlp.2014.09.001.

31. Prostański D. Experimental study of coal dust deposition in mine workings with the use of empirical models // Journal of Sustainable Mining, 2015. Т. 14, № 2. С. 108–114. DOI: 10.1016/j.jsm.2015.08.015.

32. Li Q., Wang K., Zheng Y., Ruan M., Mei X., Lin B. Experimental research of particle size and size dispersity on the explosibility characteristics of coal dust // Powder Technology, 2016. Т. 292. С. 290–297. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.035.

33. Wei M., Tong M., Hao J., Cai L., Xu J. Detection of coal dust in a mine using optical tomography // International Journal of Mining Science and Technology, 2012. Т. 22, № 4. С. 523–527. DOI: 10.1016/j.ijmst.2012.01.014.

34. Barone T.L., Hesse E., Seaman C.E., Baran A.J., Beck T.W., Harris M.L., Jaques P.A., Lee T., Mischler S.E. Calibration of the cloud and aerosol spectrometer for coal dust composition and morphology // Advanced Powder

Technology, 2019. DOI: 10.1016/J.APT.2019.05.023.

35. Dilip Kumar, Deepak Kumar. Sustainable Management of Coal Preparation. Chapter 12 - Dust Control, 2018, С. 265–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812632-5.00012-4>.

36. Скопинцева О.В., Бузин А.А. Обеспыливание воздуха при погрузке и транспортировке твердых полезных ископаемых // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2019, – № 5 (специальный выпуск 10), – С. 116–121. DOI: 10.25018/0236–1493–2019-5-10-116-121.

37. Li S., Xie B., Hu S., Jin H., Liu H., Tan X., Zhou F. Removal of dust produced in the roadway of coal mine using a mining dust filtration system // Advanced Powder Technology, 2019. Т. 30, № 5. С. 911–919. DOI: 10.1016/J.APT.2019.02.005.

38. Kanjiyangat V., Hareendran M. Coal dust exposure reduction using water mist system: A case study // Journal of Chemical Health and Safety, 2017. С. 1–5. DOI: 10.1016/j.jchas.2017.10.003.

39. Li Q., Lin B., Zhao S., Dai H. Surface physical properties and its effects on the wetting behaviors of respirable coal mine dust // Powder Technology, 2013. Т. 233. С. 137–145. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.08.023.

40. Kollipara V.K., Chugh Y.P., Mondal K. Physical, mineralogical and wetting characteristics of dusts from Interior Basin coal mines // International Journal of Coal Geology, 2014. Т. 127. С. 75–87. DOI: 10.1016/j.coal.2014.02.008.

41. Zhou G., Fan T., Ma Y. Preparation and chemical characterization of an environmentally-friendly coal dust cementing agent // Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2017. Т. 92, № 10. С. 2699–2708. DOI: 10.1002/jctb.5291.

42. V.A. Arkhipov, D.Y. Paleev, Y.F. Patrakov, A.S. Usanina. Coal dust wettability estimation // Journal of Mining Science, 2014, Т. 50, С. 587–594. DOI: 10.1134/S1062739114030193.

43. C. Xu, D. Wang, H. Wang, Y. Zhang, G. Dou, Q. Wang. Influence of gas flow rate and sodium carboxymethylcellulose on foam properties of fatty alcohol

sodium polyoxyethylene ether sulfate solution // *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, T. 38, C. 961–966. DOI: 10.1080/01932691.2016.1216438.

44. РД 34.44.101-96 Типовая инструкция по хранению углей, горючих сланцев и фрезерного торфа на открытых складах электростанций // Москва: СПО ОРКРЭС, 1997.

45. Wang N., Nie W., Cheng W., Liu Y., Zhu L., Zhang L. Experiment and research of chemical de-dusting agent with spraying dust-settling // *Procedia Engineering*, Elsevier B.V., 2014. T. 84. C. 764–769. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.10.494.

46. Ding C., Nie B., Yang H., Dai L., Zhao C., Zhao F., Li H. Experimental research on optimization and coal dust suppression performance of magnetized surfactant solution // *Procedia Engineering*, Elsevier, 2011. T. 26. C. 1314–1321. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.11.2306.

47. Xi Z., Feng Z., Li A. Synergistic coal dust control using aqueous solutions of thermoplastic powder and anionic surfactant // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. T. 520. C. 864–871. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.072.

48. Huang Q., Honaker R. Recent trends in rock dust modifications for improved dispersion and coal dust explosion mitigation // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016. T. 41. C. 121–128. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.03.009.

49. Zhou Q., Qin B., Ma D., Jiang N. Novel technology for synergetic dust suppression using surfactant-magnetized water in underground coal mines // *Process Safety and Environmental Protection*, 2017. T. 109. C. 631–638. DOI: 10.1016/j.psep.2017.05.013.

50. Fan T., Zhou G., Wang J. Preparation and characterization of a wetting-agglomeration-based hybrid coal dust suppressant // *Process Safety and Environmental Protection*, 2018. T. 113, № 1. C. 282–291. DOI: 10.1016/j.psep.2017.10.023.

51. Xi Z., Jin L., Richard Liew J.Y., Li D. Characteristics of foam sol clay for controlling coal dust // *Powder Technology*, 2018. T. 335. C. 401–408. DOI:

10.1016/J.POWTEC.2018.05.037.

52. Guo Q., Ren W., Shi J. Foam for coal dust suppression during underground coal mine tunneling // *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2019. Т. 89. С. 170–178. DOI: 10.1016/J.TUST.2019.04.009.

53. Posdnakov G.A., Tretyakov A. V, J G. V, Novoseltsev A.I. Wetting dust control requirements in coal and mining industry // *Safety in Industry*, 2013. № 10. С. 36–39.

54. Коршунов Г.И., Мазаник Е.В., Ерзин А.Х., Корнев А.В. Эффективность применения поверхностно-активных веществ для борьбы с угольной пылью // *Горный Информационно-Аналитический Бюллетень (научно-технический журнал)*, 2014. № 3. С. 55–61.

55. Поздняков Г.А., Третьяков А.В., Малышев А.В., Гаравин В.Ю. Система пылеподавления пенным аэрозолем на конвейерном транспорте и ее эффективность // *Горная промышленность*, 2014, - № 3 (115), - С. 82.

56. Guang Xu, Yinping Chen, Jacques Eksteen, Jialin Xu. Surfactant-aided coal dust suppression: A review of evaluation methods and influencing factors // *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 639, pp. 1060-1076. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.182>.

57. B. Parekh, F. Aplan. The critical surface tension of wetting of coal // *Recent Developments in Separation Science*. Vol. 4, CRC Press West Palm Beach, FL (1978), pp. 107-113.

58. Корнев А.В., Коршунов Г.И., Корнева М.В. Современные методы оценки смачивающей способности шахтных составов для пылеподавления // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2017. – № 5-1. – С. 93-102.

59. J.A. Kost, G.A. Shirey, C.T. Ford. In mine tests for wetting agent effectiveness. Bureau of Mines, United States Department of the Interior, Minerals Health and Safety Technology (1980).

60. ASTM D2281 – 10 Standard Test Method for Evaluation of Wetting Agents by the Skein Test.

61. P. Walker, E. Petersen, C. Wright. Surface active agent phenomena in dust abatement // *Ind. Eng. Chem.* 1952. Vol. 44, No 10, pp. 2389-2393.
62. Wang Naiguo, Nie Wen, Cheng Weimin, Liu Yanghao, Zhu Liang, Zhang Lei. Experiment and research of chemical de-dusting agent with spraying dust-settling // *Procedia Engineering.* 2014. Vol. 84, pp. 764-769. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.10.494.
63. Tao Fan, Gang Zhou, Jiayuan Wang. Preparation and characterization of a wetting-agglomeration-based hybrid coal dust suppressant // *Process Safety and Environmental Protection.* 2018. Vol. 113, pp. 282-291. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.023>.
64. V. Crowl, W. Wooldridge. A method for the measurement of adhesion tension of liquids in contact with powders // *Wetting.* 1967. No 25, pp. 200-212.
65. Y. Wang, J.C. Tien, J.W. Wilson, M. Erten. Use of Surfactants for Dust Control in Mines. A Laboratory Study. 1991.
66. Q. Zhou, B. Qin, D. Ma, N. Jiang. Novel technology for synergetic dust suppression using surfactant-magnetized water in underground coal mines // *Process Safety and Environmental Protection.* 2017. Vol. 109, pp. 631-638. DOI: 10.1016/j.psep.2017.05.013.
67. J. Zhang, Y. Shao, N. Huang. Measurements of dust deposition velocity in a wind-tunnel experiment // *Atmospheric Chemistry and Physics.* 2014. Vol. 14, No 17, pp. 8869-8882. DOI: 10.5194/acp-14-8869-2014
68. Qun Zhou, Botao Qin, Jun Wang, Hetang Wang, Fei Wang. Effects of preparation parameters on the wetting features of surfactant-magnetized water for dust control in Luwa mine, China // *Powder Technology.* 2018. Vol. 326, pp. 7-15. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.12.002.
69. Эпштейн С. А., Гаврилова Д. И., Завелев И. Г., Шамшин С. А., Юрин Е. Ю. Опыт применения полимерной эмульсии для снижения пыления углей при их перемещении // *Горный информационно-аналитический бюллетень.* – 2019. – № 10. – С. 5-15. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-10-0-5-15.
70. ГОСТ Р 57017-2016 Общее руководство по определению сроков

хранения углей // Москва: Издательство стандартов, 2017.

71. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности при обогащении и брикетировании углей», утвержденные приказом федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору от 20 ноября 2017 года N 487.

72. Журавлев В.П., Крикунов Г.Н., Котлер Р.И., Богачев В.П. Новые ингибиторы процесса окисления углей // Безопасность труда в промышленности, 1964. № 7. С. 41–43.

73. Торосян Е.С. Анализ методов борьбы с пожарами на породных отвалах угольных предприятий // Актуальные направления научных исследований: от теории к практике : материалы V Международной научно-практической конференции, Чебоксары, 26 июня 2015 г. / под ред. О. Н. Широкова. С. 351–354.

74. Федорова С.Е. Исследование физико-химических факторов самовозгорания углей и профилактика эндогенных пожаров в условиях криолитозоны: На примере Кангаласского бурогоугольного месторождения. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук // , Кемерово, 2001. 132 с.

75. Tang Y. Inhibition of Low-Temperature Oxidation of Bituminous Coal Using a Novel Phase-Transition Aerosol // Energy & Fuels, 2016. Т. 30, № 11. С. 9303–9309. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02040.

76. Watanabe W.S., Zhang D. The effect of inherent and added inorganic matter on low-temperature oxidation reaction of coal // Fuel Processing Technology, 2001. Т. 74, № 3. С. 145–160. DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00237-5.

77. Cheng W., Hu X., Xie J., Zhao Y. An intelligent gel designed to control the spontaneous combustion of coal: Fire prevention and extinguishing properties // Fuel, 2017. Т. 210. С. 826–835. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.007.

78. 10 Xi Z., Guo X., Richard Liew J.Y. Investigation of thermoplastic powder synergizing polymorphic foam to inhibit coal oxidation at low temperature // Fuel, 2018. Т. 226. С. 490–497. DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.04.035.

79. Chen P., Huang F., Fu Y. Performance of water-based foams affected by chemical inhibitors to retard spontaneous combustion of coal // International Journal of Mining Science and Technology, 2016. T. 26, № 3. C. 443–448. DOI: 10.1016/J.IJMST.2016.02.012.

80. Wu Z., Hu S., Jiang S., He X., Shao H., Wang K., Fan D., Li W. Experimental study on prevention and control of coal spontaneous combustion with heat control inhibitor // Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2018. T. 56. C. 272–277. DOI: 10.1016/J.JLP.2018.09.012.

81. Wang D., Dou G., Zhong X., Xin H., Qin B. An experimental approach to selecting chemical inhibitors to retard the spontaneous combustion of coal // Fuel, 2014. T. 117, № PART A. C. 218–223. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.070.

82. Xi Z., Li D., Feng Z. Characteristics of polymorphic foam for inhibiting spontaneous coal combustion // Fuel, 2017. T. 206. C. 334–341. DOI: 10.1016/J.FUEL.2017.06.022.

83. Huang Z., Liu X., Gao Y., Zhang Y., Li Z., Wang H., Shi X. Experimental study on the compound system of proanthocyanidin and polyethylene glycol to prevent coal spontaneous combustion // Fuel, 2019. T. 254. C. 115610. DOI: 10.1016/J.FUEL.2019.06.018.

84. Дуров Н.М., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.А. Характеристика процессов окисления углей методом термогравиметрического анализа // Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе. Сборник статей международной научно-практической конференции: в 3 ч. часть 3. 2016. С. 45–48.

85. Li J., Li Z., Yang Y., Kong B., Wang C. Laboratory study on the inhibitory effect of free radical scavenger on coal spontaneous combustion // Fuel Processing Technology, 2018. T. 171. C. 350–360. DOI: 10.1016/J.FUPROC.2017.09.027.

86. Xi Z., Li A. Characteristics of thermoplastic powder in an aqueous foam carrier for inhibiting spontaneous coal combustion // Process Safety and Environmental Protection, 2016. T. 104. C. 268–276. DOI:

10.1016/J.PSEP.2016.09.012.

87. Wang G., Yan G., Zhang X., Du W., Huang Q., Sun L., Zhang X. Research and development of foamed gel for controlling the spontaneous combustion of coal in coal mine // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016. T. 44. C. 474–486. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.10.013.

88. Slovák V., Taraba B. Urea and CaCl₂ as inhibitors of coal low-temperature oxidation // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012. T. 110, № 1. C. 363–367. DOI: 10.1007/s10973-012-2482-4.

89. Sujanti W., Zhang D.K., Chen X.D. Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods // *Combustion and Flame*, 1999. T. 117, № 3. C. 646–651. DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00139-4.

90. Licheng L., Zhiyang Z., Qunying W., Li J., Yifeng Y. Polyethylene as a novel low-temperature inhibitor for lignite coal // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. T. 117, № 3. C. 1321–1325. DOI: 10.1007/s10973-014-3876-2.

91. Qin B., Dou G., Wang Y., Xin H., Ma L., Wang D. A superabsorbent hydrogel–ascorbic acid composite inhibitor for the suppression of coal oxidation // *Fuel*, 2017. T. 190. C. 129–135. DOI: 10.1016/J.FUEL.2016.11.045.

92. Wang L. yun, Xu Y. liang, Jiang S. guang, Yu M. gao, Chu T. xiang, Zhang W. qing, Wu Z. yan, Kou L. wen. Imidazolium based ionic liquids affecting functional groups and oxidation properties of bituminous coal // *Safety Science*, 2012. T. 50, № 7. C. 1528–1534. DOI: 10.1016/j.ssci.2012.03.006.

93. Deng J., Bai Z.-J., Xiao Y., Shu C.-M. Effects on the activities of coal microstructure and oxidation treated by imidazolium-based ionic liquids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018. T. 133, № 1. C. 453–463. DOI: 10.1007/s10973-018-7310-z.

94. Yang Y., Tsai Y.-T. Inhibition ability of ionic liquid [Bmim][NO₃], [Bmim][BF₄], and [Emim][BF₄] on spontaneous coal combustion // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018. T. 132, № 3. C. 1943–1951. DOI: 10.1007/s10973-018-7008-2.

95. Cui F.-S., Laiwang B., Shu C.-M., Jiang J.-C. Inhibiting effect of imidazolium-based ionic liquids on the spontaneous combustion characteristics of lignite // *Fuel*, 2018. Т. 217. С. 508–514. DOI: 10.1016/J.FUEL.2017.12.092.

96. Zhang W., Jiang S., Wu Z., Wang K., Shao H., Qin T., Xi X., Tian H. Influence of imidazolium-based ionic liquids on coal oxidation // *Fuel*, 2018. Т. 217. С. 529–535. DOI: 10.1016/J.FUEL.2017.12.056.

97. Howard W.Kilau, Jon I.Voltz. Synergistic wetting of coal by aqueous solutions of anionic surfactant and polyethylene oxide polymer // *Colloids and Surfaces*, 1991, Т. 57, № 1, С. 17-39. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80177-P](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80177-P).

98. AMS 1000. Chemical Dust Suppression for Coal, Metal and Cement Applications [Электронный ресурс]. URL: <http://almex.com/en/products/275/dust-suppression-system> (дата обращения: 03.08.2018).

99. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'. S. Greg, K. Sing; Per. s angl. kand. fiz.-mat. nauk V. A. El'tekova i kand. khim. nauk YU. A. El'tekova; Pod red. chl.-kor. AN SSSR K. V. Chmutova. - Moskva: Mir, 1970. - 407 s.: il.; 22 sm.

100. Эпштейн С.А., Гаврилова Д.И., Е.Л. К., Адамцевич А.О. Использование тепловых методов для оценки склонности углей к окислению и самовозгоранию // *Горный журнал*, 2016. № 7. С. 100–104. DOI: 10.17580/gzh.2016.07.22.

101. Gavrilova D.I., Adamtsevich A.O., Kossovich E.L. TAM Air isothermal calorimeter utilization at characterization of coals low-temperature oxidation // *International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St.Petersburg, Russia): Proceedings*. Vol. II2016. С. 379–381.

102. Гаврилова Д.И. Изучение взаимодействия углей с полимерными эмульсиями различного состава // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2019. – № 12. – С. 86–101. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-86-101.

103. Epshtein S., Gavrilova D., Kossovich E., Nesterova V., Nikitina I., Fedorov S. Technologies of coatings employment for coals oxidation resistance improvement // AIMS Energy, 2019. Т. 7, № 1. С. 20–30. DOI: 10.3934/energy.2019.1.20.

104. Л. А. Обвинцева, И.П. Сухарева, С. А. Эпштейн, Н. Н. Добрякова, А. К. Аветисов. Взаимодействие углей с озоном при низких концентрация // Химия твердого топлива. 2017, № 3, с. 25–30.

105. Kaminskii V., Kossovich E., Epshtein S.A., Obvintseva L., Nesterova V. Activity of coals of different rank to ozone // AIMS Energy, 2017. Т. 5, № 6. С. 960–973. DOI: 10.3934/energy.2017.6.960.

106. РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы» // Москва, 1991.

107. Гаврилова Д.И., Никитина И.М., Минаев В.И., Эпштейн С.А. Использование пленкообразующих полимерных эмульсий для снижения окисления углей при хранении в штабеле. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 11. – 17 с. – М.: Издательство «Горная книга». – Деп. в ГИАБ 28.10.2019, № 1209/11-19.

108. Добрякова Н.Н., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Эпштейн С.А. Новые подходы к классификации углей по их склонности к окислению // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2016. № 9, спец. выпуск 26. С. 13.