

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИПСОВЫХ ПОРОД АРТЕМОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Наведені результати термоаналітичних досліджень природних гіпсів та ангідритів з метою їх ідентифікації для розробки моделі літологічної якості гіпсових порід Артемівського родовища.

Две предпосылки определили проведение термоаналитических исследований гипсовых пород: 1) необходимость идентификации гипсового массива по качеству (гипс, гипсоангидрит, ангидрит) в целях районирования месторождения и разработки двухпараметрической модели литокачества пятого пласта и 2) необходимость оценки изменения свойств гипсовых пород в зоне контакта режущего инструмента исполнительных органов комбайнов при механическом разрушении гипса, где температура достигает 290-360°C. Первая задача связана с повышением комплексности использования минерального ресурса месторождения (гипс – на щебень, гипсоангидриты и ангидриты для изготовления облицовочной плитки), а вторая – с необходимостью выбора рациональных режимов резания гипсовых пород.

Для исследований по площади распространения и мощности пятого гипсового пласта было отобрано 47 проб гипсовых пород, из которых изготовили 60 порошковых навесок и 9 монолитных образцов в форме тигля.

Изучение состава и свойств гипсовых пород, физических и химических процессов, протекающих в них при нагреве, проведено с помощью дифференциально-термического анализа [1]. Термоаналитические исследования гипсов и ангидритов Артемовского месторождения проводились на приборе “Дериватограф Q-1000” (фирма MOM, Венгрия) при нагреве до 1000°C, который осуществлялся со скоростью 5 и 10 град/мин в динамическом режиме и 3 град/мин при скорости разложе-

ния 0,4 мг/мин в квазинизотермическом режиме. В качестве эталона использовался Al_2O_3 и прокаленный до $1000^\circ C$ гипс. На термограммах записывались кривые: Т – температура нагрева в зависимости от времени нагрева; ДТА – дифференциальная кривая нагревания, указывающая на прохождение термических эффектов (эндо- и экзотермических реакций); ТГ – термогравиметрическая кривая, фиксирующая изменение массы вещества в зависимости от температуры нагрева; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, регистрирующая скорость изменения массы вещества и скорость протекания реакции [2].

Результаты исследований сводятся к следующему. Гипсы имеют на термограммах несколько ярко выраженных эффектов, соответствующих приведенным на типовых термограммах гипсов, приведенных в работе [3]. В диапазоне температур $100-290^\circ C$ зафиксированы сильные раздвоенные эндотермические эффекты с резким уменьшением массы гипса, указывающие на разложение гипсов и удаление кристаллизационной воды. Разложение гипсов происходит в два этапа: на кривой ДТГ полученных термограмм четко видно два максимума скорости реакции разложения – при $145-158$ и $190-195^\circ C$. Расчет количества выделившейся воды по минимуму кривой ДТГ и по кривой ТГ показывает, что в исследуемых гипсах в первый этап выделяется $73,95-76,50\%$ всей испарившейся воды. Поведение гипсов в квазинизотермическом режиме нагрева, при котором температура распада постоянна, не зависит от условий проведения термоанализа и определяется только качеством исследуемого образца, что позволяет наглядно увидеть и точно рассчитать количество молекул воды, выделяющихся в каждый из этапов разложения. Из молекулы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в первый этап выделяется $75,0\%$ воды или $1,5$ молекулы воды, во второй – $25,0\%$, или остальные $0,5$ молекулы воды. Этот процесс идет следующим образом:



Первые $1,5$ молекулы воды выделяются при постоянной температуре – $120-125^\circ C$ затем образец гипса не изменяет массы до $138^\circ C$. Испарение второй части

воды происходит не при постоянной температуре, а растянуто в диапазоне температур 138-190°C, что указывает на отличие кинетики и механизма распада выделяющихся в два этапа молекул воды. Это, очевидно, объясняется тем, что, как установлено методом ЯМР [1], в каждой элементарной ячейке $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержатся две различным образом ориентированные молекулы кристаллизационной воды, кроме того, в деуводном гипсе молекулы воды жестко фиксированы в кристаллической решетке, а в полуводном – обладают определенной подвижностью. Таким образом, в диапазоне температур 100-290°C происходит дегидратация гипса до полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и дальнейшее полное его обезвоживание, которое заканчивается при температуре 125-200°C. В результате выделения кристаллизационной воды гипс превращается в ангидрид β - CaSO_4 . При температурах 365-380°C на всех термограммах зафиксирован экзотермический эффект без изменения массы гипса. При температурах выше 625°C на термограммах гипсов наблюдается незначительное (0,6-0,8%) уменьшение массы, происходящее с небольшой скоростью и заканчивающееся при 738-770°C. Характерная форма кривой ДТГ и диапазон протекания процесса указывает на разложение кальцита:



Термограммы гипсов позволяют легко рассчитывать по кривым ТГ потери воды в результате дегидратации. В исследованных гипсах потери воды составили 16,4-20,3%. Кроме определения процентного содержания воды в гипсах, было также рассчитано содержание гипса в гипсовом камне с целью определения сортности. Сопоставление фактически выделившейся воды из образца с ее объемом в теоретически чистом гипсе позволяет определить качество гипса. Например, при фактическом испарении воды 16,4% массы навески (теоретическая вода – 20,93%) рассчитанный удельный вес гипса в гипсовом камне составляет 78,47%, что позволяет отнести испытанный гипс к третьему сорту в соответствии с ГОСТ 4013-74.

Исследования показали, что с помощью теоретического анализа легко идентифицировать гипсы и ангидриты. В отличие от гипсов ангидриты являются термо-

инертными минералами и не имеют термических эффектов на термограммах в диапазоне температур 100–400°C. Этот факт позволяет распознавать также и гипсоангидриты, рассчитать содержание гипса в них. Исследования гипсоангидритов показали, что они, имея при температурах 150 и 180°C термические эффекты дегидратации в два этапа, и при температуре 370°C экзотермический эффект перекристаллизации, характерные для гипсов, потерю воды имеют значительно ниже (6-8%). Например, при потере воды в испытуемом образце 7,08%, расчетом установлено, что в гипсовом камне содержится только 33,6% гипса, т.е. испытанную гипсовую породу следует отнести к гипсоангидритам. На образцах гипсоангидрита, близких к ангидритам, не прослеживаются термоэффекты, ярко выраженные для гипсов, однако в температурном диапазоне 100-160°C ($T_{\max} = 145^\circ\text{C}$) наблюдается выделение незначительного объема (0,29-0,51%) количества воды. В таких гипсоангидритах содержится 1,38-2,38% гипса.

Очевидно, что процесс дегидратации изменяет прочностные свойства пород, что необходимо учитывать при их комбайновой отбойке. Так плотность гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 2,32 г/см³; полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – 2,48 г/см³; ангидрита β - CaSO_4 – 2,48 г/см³; твердость соответственно: гипса – 2; ангидрита – 3-3,5. Прочность на сжатие гипсоносных пород варьирует в больших пределах – от 7 до 184 МПа [4]. Факт повышения показателей механических свойств гипсовых пород при определенных температурах следует учитывать при выборе типа режущего инструмента и режима резания. Для выявления влияния нагрева гипсов до небольших температур (125-165°C) на химические процессы дегидратации, проведен комплекс исследований.

Сущность эксперимента в следующем. Образцы гипса нагревались до температуры 125-130°C (начало первого этапа дегидратации) недостаточной для образования полуводного гипса. Из термограмм установлено, что после прекращения нагрева продолжается дегидратация с потерей массы образца. Потери массы достигают 13,76-15,03% в то время как на момент прекращения нагрева они составляют 1,25-2,61%. Дальнейший процесс дегидратации можно объяснить тем, что

энергии, полученной гипсом при нагреве даже до 125-130°C, достаточно для ослабления разрыва наиболее слабых химических связей анионными группами SO_4^{2-} , ионами Ca^{2+} и молекулами H_2O в кристаллизационной решетке. В образцах гипсоносных пород, содержащих как незначительное количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прослеживаются на термограммах два экзотермических эффекта. Нагрев образцов гипса до температуры 165°C (завершение первого этапа дегидратации) приводит к незначительному снижению массы (от 15,8 до 19,0%) и образованию полуводного гипса.

Исследования гипсов на образцах в виде тиглей показали, что физико-химические процессы в натуральных образцах сдвинуты в сторону больших температур. Так, в порошке исследуемого гипса дегидратация происходит в два этапа при максимумах температур по ДТА при 160 и 200°C, по ДТГ – 150 и 290°C; в натурном образце соответственно – 185-205, 220-240, 175-190 и 220-235°C. Перекристаллизация гипса при этом наблюдается при температурах 710-720°C (в порошке $T_{\text{max}} = 360^\circ\text{C}$). На термограммах натуральных образцов, в отличие от термограмм порошков, четко виден процесс выделения адсорбционной воды при температуре 145-160°C, при этом ее потери составляют 2,9-3,5% массы образца. Общая потеря массы образцов гипсов в форме тигля за счет удаления адсорбционной и кристаллической воды несколько выше (20,49-20,65%), чем у порошков (19,29%).

Используя полученные результаты, а также данные определения показателей физико-механических свойств гипсоносных пород по площади распространения и мощности пятого пласта разработана математическая модель его литокачества, которая положена в основу выбора технологий отработки запасов. Обоснование шага установки режущего инструмента на исполнительном органе комбайна ПК-8М осуществлено с учетом снижения вредного влияния термозффектов на процесс отбойки гипсовых пород.