

1. Курленя М. В. Геомеханика и техносфера. – Новосибирск: Наука, 2004. – 131 с.
2. Потураев В. Н., Минеев С. П. Использование вибрационных волновых эффектов при отработке выбросоопасных пластов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 200 с.
3. Зорин А. Н., Колесников В. Г., Минеев С. П. О вибрационном воздействии на угольный пласт // Уголь, - 1981. - №8 – С. 17 – 20.
4. Пучков Л. А., Сластунов С. В., Фейт Г. Н. Геомеханическое обоснование и разработка технологии извлечения метана из угольных пластов в режиме кавитации с использованием энергии массива. // Физ. – техн. проблемы разработки полезных ископаемых - 2002. - №4. – С. 11 -15.
5. Абрамов Ф. А., Грецингер Б. Е., Соболевский В. В., Шевелев Г. А. Аэрогазодинамика выемочного участка. Киев: Наукова думка, 1972. – 236 с.
6. Нетрадиционные способы предотвращения выбросов и добычи угля / Софийский К. К., Калфакчиян А. Н., Воробьев Е. А. – М.: «Недра», 1994г, - 192 с.
7. Шевелев Г. А. Динамика выбросов угля, породы и газа. – Киев: Наукова думка, 1989. – 151 с.
8. Николлин В. И., Балинченко И. И., Симонов А. А. Борьба с выбросами угля и газа в шахтах – М.: Недра. – 1981. – 300 с.
9. Ионов В. Н., Селиванов В. В. Динамика разрушения деформируемого тела. – М.: Машиностроение, 1987. -269 с.
10. Осокин В. В. Влияние напряженного состояния и влажности на параметры волн разрежения в угле. // Разработка месторождений полезных ископаемых. Вып. 25. Киев: Техника, 1971. – С. 52 – 55.
11. Деклараційний патент на корисну модель E21F 5/00 C12P 7/06 Спосіб інтенсифікації дегазації та видобутку метану з навантажених вугільних пластів. Сапегін В. М., Звягільський Ю. Л., Бокій Б. В., Возіанов В. С., Ковбасенко В. Б., Курносів А. Т., Курносів С. А., Касимов О. І. 18.05 2005, 16.01 2006. Бюл. №1.
12. Зорин А. Н., Халимендик Ю. М., Колесников В. Г. Механика разрушения горного массива и использование его энергии при добыче полезных ископаемых. – М.: ТОВ «Недра – Бизнесцентр», 2001. – 413с. : ISBN 5-8365-0062-2.
13. Бейкер Дж., Грейвс – Моррис П. Аппроксимация Паде.: пер. с англ. М.: Мир, 1986. – 502 с.

УДК 622.333:550.8.012

Асп. О.А. Жоружкина
(ІГТМ НАН України)

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ УГЛЕЙ

У статті представлена методика проведення термічних досліджень вугілля.

METHOD OF CONDUCTING OF THERMAL RESEARCHES OF COALS

The method of conducting of thermal researches of coals is presented in the article.

Углегазовые месторождения Донбасса являются основной энергетической базой Украины. В последние годы идет формирование фактически новой отрасли энергетики – попутной добычи и утилизации шахтного метана. В свете этих проблем исследование органического вещества разных стадий катагенеза, имеющего разную структуру и свойства, в том числе и газогенерационные, является актуальной и недостаточно исследованной проблемой. Необходимость детального исследования углей и пород термическим методом вызвана тем, что результаты их носят как научный так и прикладной характер.

Термический метод исследования горных пород вообще и углей, в частности, служит для изучения свойств и процессов, происходящих в них при нагревании или охлаждении по заданной программе; он выполняется с помощью специальной аппаратуры, и основным его техническим результатом являются термические кривые – термограммы (кривые нагревания), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта.

Целью данной публикации является разработка оптимальной методики термических исследований применительно к газоносным углям для последующей комплексной прогнозной характеристики свойств и состояния углей.

Впервые кривые нагревания получены французским ученым Ле-Шателье [1], который предложил для измерения температуры использовать платина – платино-родиевую термопару в 1886 – 1887 гг.

В течение продолжительного времени исследователи получали кривую нагревания, которая регистрировалась в координатах: температура образца – время. Однако на такой кривой малые эффекты трудно обнаружить. В 1899 г. Робертс-Остин применил дифференциальную термопару, более чувствительную к малым количествам тепла.

В 1904 г. французский инженер Саладин совместно с Ле-Шателье разработали аппаратуру, которая позволяла получать термические кривые в координатах: 1) разность температур образца и эталона и 2) температура образца. В этом же году в России академик Н.С. Курнаков создал пирометр – прибор для автоматической фоторегистрации кривых нагревания и охлаждения, который сразу же стал широко применяться для научных и производственных целей [2].

Начиная с 1930 г. термический метод стали применять в качестве фазового анализа для изучения полиминеральных природных объектов.

Введение дифференциальной записи в термическом анализе значительно повысило чувствительность метода. Так, термические кривые записывались в виде дифференциальной и простой. К установке для записи кривых нагревания подключались два высокочувствительных зеркальных гальванометра. После того как Ф.В. Сыромятников в 1943 г. предложил способ нанесения температурной шкалы на дифференциальную кривую нагревания во время опыта, отпала необходимость подключать к аппаратуре для термического анализа второй зеркальный гальванометр и записывать простую кривую нагревания.

Термический метод был внедрен во многие области науки и производства. Уже в 30-е годы 20 века он стал общепризнанным методом идентификации различных химических соединений и одним из методов фазовых преобразований природных механических смесей.

В 60-х гг. изданы монографии Г.О. Пилояна, Н.Д. Топора и А.И. Цветкова, Е.П. Вальяшихиной и Г.О. Пилояна [1, 3], где указаны основные результаты исследований в данном направлении.

Для исследования углей термический метод впервые был применен в 1915 г. Г. Холлингсом и Дж. Коббом [2]. Результаты термического анализа разных типов природных ОВ (органических веществ) опубликованы во многих работах, однако вследствие несовершенства применявшихся аппаратуры и методик они существенно различны.

Одна из первых попыток систематизации всех опубликованных материалов с 1914 по 1968 гг. по термическому исследованию твердых топлив –

монография П.М. Глущенко. За рубежом подобная работа была выполнена Дж. Лаусоном [2].

В настоящее время в результате термических исследований можно получить кривые: Т (температурную кривую нагревания), ДТА (дифференциальную температурную кривую нагревания), ТГ (термовесовую или кривую изменения массы), ДТГ (дифференциальную термогравиметрическую кривую).

При регистрации ДТА тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, описываются в виде кривой в системе координат: ордината – разность температур между исследуемым образцом и термическим эталоном, абсцисса – температура (T , °C). Зарегистрированная кривая является кривой ДТА. Если при нагревании исследуемое вещество не испытывает никаких превращений, то кривая ДТА регистрируется в виде прямой линии, называемой нулевой линией. Если исследуемое вещество отличается от эталона своими теплофизическими свойствами, то кривая дифференциальной записи, отклоняющаяся от нулевого положения вверх или вниз, является базисной линией. Отклонения от базисной линии, соответствующие процессам, связанным с поглощением или выделением тепла, и отображающиеся на кривой ДТА, являются соответственно эндотермическими и экзотермическими эффектами.

У большинства веществ при нагревании происходит несколько превращений, которые отображаются на кривой ДТА при соответствующих температурах термическими эффектами (эндо- или экзо-), характерными для данного вещества. Следовательно, большинство веществ имеет индивидуальную термическую характеристику (кривую ДТА), которая отражает его поведение при нагревании, зависящее от состава, свойств, его структуры, механизма и кинетики превращения. Таким образом, по термограмме можно получать качественную характеристику исследуемого образца. Кроме того, рядом исследователей [2] кривые ДТА (площадь и высота пика) используются для оценки количественного состава изучаемых объектов.

По термогравиметрической кривой можно установить, какие изменения массы (уменьшение или увеличение) происходят в образце при нагревании, и измерять их величину. Кривая ТГ представляет собой график зависимости изменения массы вещества от времени или температуры. Изменение массы изучаемого объекта обычно регистрируется автоматически при непрерывном и плавном нагревании по заданной программе, иногда изменения массы вещества при нагревании наблюдаются визуально с соответствующей записью показаний.

Кривая ДТГ регистрирует скорость изменения массы вещества (т.е. скорость протекания реакции) как функцию от времени или температуры внешней среды. Кривая ДТГ является производной от обычной интегральной кривой потери массы вещества (ТГ) и выражает скорость изменения этой массы, т.е. скорость протекания реакции. Дифференциально – термовесовая кривая (ДТГ) способствует точной интерпретации обычной простой термовесовой кривой (ТГ). Быстро следующие один за другим процессы, которые на термогравиметрической кривой накладываются, на дифференциально –

термогравиметрической кривой резко разделяются. Термические реакции, протекающие в веществе, благодаря сравнению кривых ДТА и ДТГ могут одновременно интерпретироваться по изменению теплового баланса и изменению массы. Особого внимания для таких исследований заслуживают приборы (например, «Дериватограф»), позволяющие одновременно из одной навески исследуемого вещества автоматически регистрировать четыре кривые: Т, ДТА, ТГ, ДТГ.

Термический метод может использоваться при исследовании термических процессов (физических и химических); для идентификации и определения углей и других веществ; как качественный и количественный фазовый анализ; для определения термических констант (удельной теплоемкости, теплопроводности); при изучении кинетики и теплот фазовых превращений и химических реакций; для исследования реакций, происходящих в твердых фазах.

При разработке методики термических исследований предусматривалось выполнение основной задачи – проведение объемного термического анализа угля.

Объемный термический анализ основан на правильном отборе представительных проб угля. Процесс опробования складывается из следующих операций: отбор проб в забоях горных выработок, их обработка, термические исследования угольного вещества.

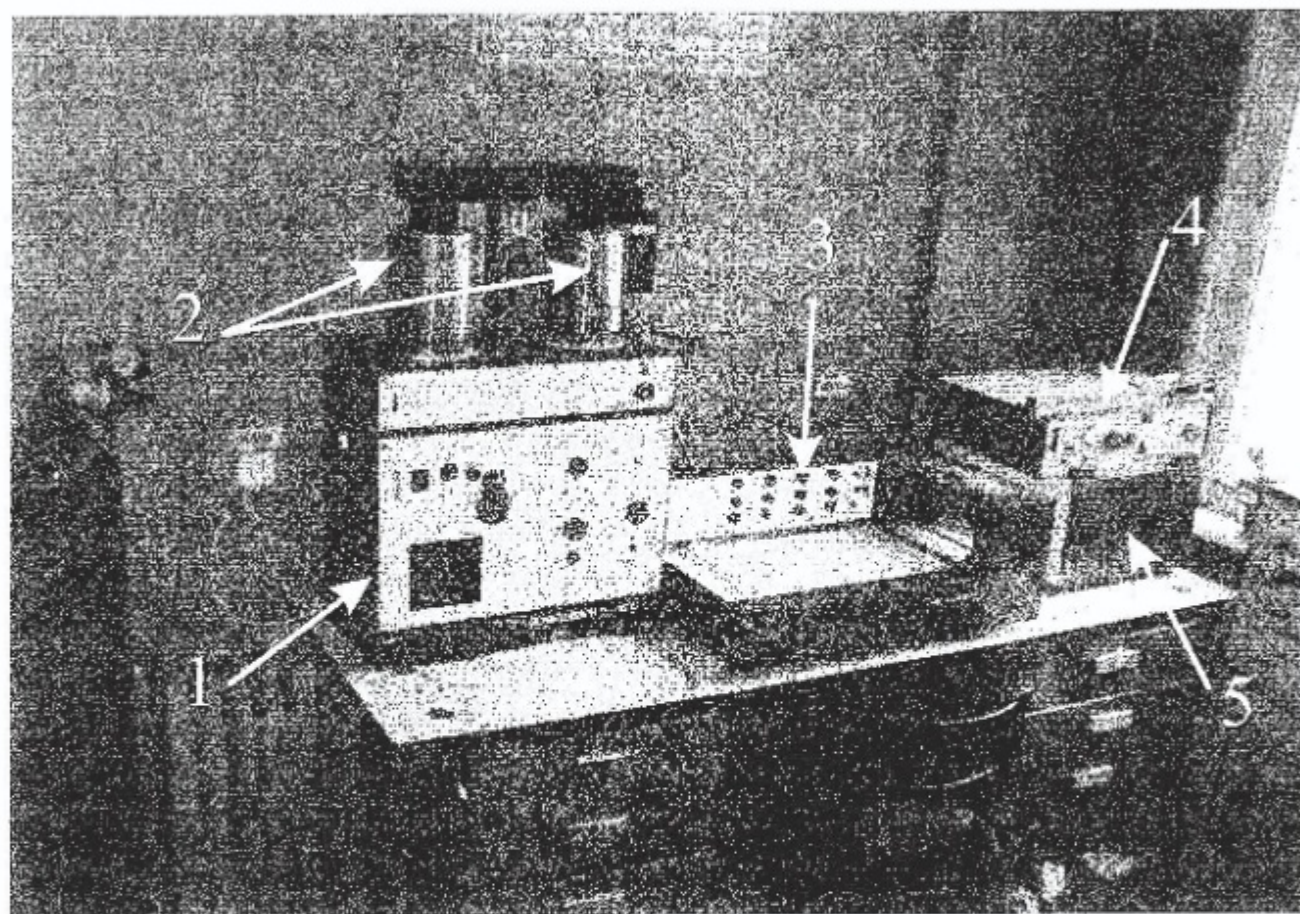
Для проведения термического анализа угольные пробы отбираются вручную бороздовым способом вкрест залегания пласта. При этом бороздовые пробы имеют сечение вруба в пласт 3×3 см. Такой размер сечения является оптимальным для получения пробы и последующего проведения термических исследований. Указанная проба несет в себе всю необходимую информацию о своей природе, так как угольный пласт, в котором она находилась, характеризуется неоднородностью вещественного состава по разрезу и тем, что различные слои в угольном пласте могут значительно отличаться по физико-механическим свойствам [4]. Обработка проб предусматривает применение метода квартования и последовательное сокращение отобранной пробы до оптимальной массы лабораторной пробы – 200 мг, определенной эмпирическим путем.

Большая часть физических и химических процессов сопровождается выделением или поглощением тепла. Одни процессы могут происходить как в прямом, так и в обратном направлениях (обратимые), другие только в одном направлении (необратимые). К обратимым процессам можно отнести: плавление – кристаллизация, кипение – конденсация, полиморфные превращения, образование и распад сложных соединений, диссоциация. К необратимым процессам – реакции перехода из малоустойчивых состояний в более устойчивые, распад твердых растворов, переход некоторых веществ из аморфного состояния в кристаллическое, реакции взаимодействия, моноклопные превращения и др.

Все процессы, сопровождающиеся поглощением тепла или его выделением, с успехом могут быть изучены путем измерения и последующего анализа

температурных изменений. Угольное вещество помещают в печь и нагревают или охлаждают по заданной программе. В процессе нагрева непрерывно регистрируется температура с помощью измерительного прибора. Результаты эксперимента записывают в виде кривых, выражающих зависимость температуры выбранной точки вещества (или функции от нее) от времени. Если в исследуемом угле происходит фазовое превращение или химическая реакция, то режим нагрева нарушается. Его нарушение сопровождается проявлением пиков на кривой нагревания [1].

В наших исследованиях применялся прибор «Дериватограф Q – 1000». Общий вид прибора приведен на рис. 1.



1 – термовесовой блок; 2 – 1000°С – ные печи; 3 – четырехканальный регистр – самописец микровольтового диапазона; 4 – тиристорный блок управления регулирования программы выполнения термических исследований; 5 – тиристорный источник питания регулирования программы выполнения термических исследований

Рис. 1 – Дериватограф Q – 1000

Из обзора литературы [2] следует, что термографические исследования углей проводились в различных условиях: в атмосфере азота, в вакууме, в условиях умеренного окисления и в окислительной среде. В качестве инертного вещества применялись прокаленный глинозем, окись магния, кокс, фарфор. Подробная методика проведения анализов в динамическом режиме и инертном газе описана в инструкции по эксплуатации дериватографа [5]. В наших

исследованиях в качестве инертного вещества применялся обычный кварцевый песок, предварительно промытый в чистой воде и прокаленный на огне. Использование песка не влияет на характер протекания процесса нагревания угольного образца, препятствует образованию огня в тигле и загрязнению пространства вокруг прободержателя. Песок – легко доступный материал, легко подготавливается к анализу и не требует каких – либо особых условий при проведении термического исследования. Использование «песочной подушки» над угольным веществом в тигле позволило получить качественные удобочитаемые дериватограммы угольных образцов. Величина навески угольного вещества 200 мг, сверху на нее был насыпан слой песка, на 1 – 2 мм ниже краев тигля, после чего термовесы вновь уравнивали до нуля; чувствительность весов 200 мг, скорость нагревания печи 10 – 20 °С/мин. Выбор скорости нагревания угля зависит от задач и поставленной проблемы (идентификация угольного вещества, количественный фазовый анализ, расчет энергии активации и т.д.). Эта часть методики является важной и позволяет регулировать количество и качество поступающей информации. В связи с этим скорость нагревания выбирается опытным путем. Обычно исследуемую пробу нагревают в нескольких скоростных режимах, что позволяет получить достаточно широкий диапазон данных, анализ которых является отдельной самостоятельной темой.

Таким образом, рассмотренная методика проведения анализа на дериватографе Q – 1000 [5] заключалась в: 1) отборе представительной пробы исследуемого материала; 2) ее многократном взвешивании с помощью термовесов и квартовании до получения навески величиной 200 мг; 3) насыпании сверху на нее слоя песка и уравнивании термовесов до нуля; 4) включении прибора по заданной программе. В дальнейшем нагрев осуществлялся автоматически до необходимой температуры, при которой прибор выключался. При проведении термических исследований углей необходимо отметить такие важные этапы выполнения работы как получение навески, выбор термоинертного вещества, выбор оптимальной скорости нагревания образца. Полученные кривые изменения температуры (Т), потери веса (ТГ), и соответственно их дифференциальные кривые (ДТА и ДТГ) служили основной информацией для последующей интерпретации результатов термического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные методы минералогического исследования. Части I и II. М.: Недра, 1969. – 280 с.
2. Иванова В.П., Касатов Б.К. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. – 399 с.
3. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. – 231 с.
4. Забигаило В.Е., Широков А.З., Кратенко Л.Я., Лукинов В.В., Стовас Г.М. Геологические условия выбросоопасности угольных пластов Донбасса. К.: Наукова думка, 1980. – 192 с.
5. Инструкция по эксплуатации дериватографа. Будапешт: Венгерский Оптический Завод, 1974.