

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ УГОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Т.В. Селиванова, В.С. Печников

Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, 690091; e-mail: selivanova_d@mail.ru

Поступила в редакцию 2 августа 2012 г.

В статье приводятся результаты измерения магнитного момента образцов Ургальского каменноугольного месторождения в постоянном магнитном поле при различной температуре их нагрева. В процессе термического воздействия угольная масса и ее минеральная составляющая претерпевают значительные физико-химические преобразования. Можно предположить целесообразность применения магниторазведки для дистанционного мониторинга развития огневого фронта по простиранию пласта в реальном времени. Для уточнения данного предположения необходимо определить характер изменения магнитных свойств угля в процессе их термической деструкции. С целью изучения изменения магнитных свойств под действием высоких температур были проведены измерения магнитного момента в постоянном поле при различной температуре нагрева угольных образцов Ургальского каменноугольного месторождения Буреинского бассейна с использованием вибромагнитометра. Приведена температурная зависимость индуктивной намагниченности образцов.

Ключевые слова: уголь, магнитные характеристики, термическое воздействие, Буреинский бассейн, Дальний Восток.

ВВЕДЕНИЕ

Истощение рентабельных запасов угольных месторождений определяет необходимость внедрения новых технологий, включая и технологию управляемого сжигания угля в его естественном залегании, которая позволяет с минимальным негативным воздействием на окружающую среду обрабатывать трудно извлекаемые пласты [1, 6, 14, 15, 18, 21, 24, 25]. Актуальной проблемой повышения экологической безопасности и эффективности данной технологии является разработка методов дистанционного мониторинга продвижения огневого фронта. В процессе термического воздействия угольная масса, в том числе и ее минеральная составляющая, претерпевают значительные физико-химические преобразования, которые могут быть отражены в геофизических полях, что позволяет предположить возможность применения методов полевой геофизики для дистанционного мониторинга развития огневого фронта по простиранию и мощности обрабатываемого угольного пласта в реальном времени [2, 22].

В естественном состоянии уголь является слабомагнитной породой, но под действием высоких температур его магнитная восприимчивость может

значительно увеличиваться за счет появления ферромагнитных минеральных новообразований [4, 5, 8, 10–13, 19, 23]. Железо в углях присутствует в составе минералов сидерита (FeCO_3), пирита (FeS_2) и различных железоорганических соединений [28]. При сжигании угля происходит термохимическое преобразование этих железосодержащих компонентов в магнетит (Fe_3O_4) [4, 8, 9, 26]. При недостатке воздуха и в присутствии несгоревших частиц угля образуется ферромагнитное соединение ферросилиций (Fe_nSi_m) [10–13]. С целью изучения изменения магнитных свойств угля под действием высоких температур была измерена температурная зависимость индуктивного (полного) магнитного момента для угольных образцов Ургальского каменноугольного месторождения Буреинского бассейна, являющегося перспективным для отработки его отдельных угольных пластов способом подземной газификации [6, 16, 17, 27].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Угли Буреинского бассейна по исходному материалу, представленному остатками высших наземных растений, относятся к группе гумолитов. Согласно ГОСТ 9414.1-94, буреинские угли принадлежат к

типу витритов с содержанием компонентов группы витринита более 65 % [16, 17]. Накопление исходного угольного вещества в условиях более или менее проточных торфяных болот определило в целом высокое содержание в буреинских углях минеральных примесей, представленных в основном обломками кварца, полевого шпата и дисперсным глинистым материалом, железистыми минералами, в том числе сидеритом, пиритом, лимонитом [16, 17]. В слоении угольных пластов Буреинского каменноугольного бассейна преобладают полуматовые (от 23.7 до 51.6 %) и матовые (от 30 до 35.7 %) угли повышенной (до 50 %) зольности. По данным В.В. Крапивенцевой, в буреинских углях наиболее широко распространены минеральные включения, представленные в основном кварцем, полевым шпатом и дисперсным глинистым материалом [16, 17]. Блестящие витреновые угли восточной части бассейна характеризуются повышенным содержанием магнетита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) (20.93–20.55 %). Несколько меньшее количество $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (2.3–5.94 %) отмечается в полублестящих углях, с тенденцией к незначительному увеличению в западном направлении. Матовые угли, сходные по химическому составу и их минеральной составляющей с полуматовыми, отличаются несколько большим диапазоном изменения концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – от 0.6 до 5.23 % [16, 17]. В высокозольных полуматовых и матовых полосчатых и штриховатых углях ургальской и талынжанской свит часто встречается сидерит. Микроскопически он приурочен к гелифицированной стеблевой ткани, где находится в виде округлых зерен размером до 1 мм. Нередко сидерит развивается по биотиту, заполняя поры в виде микро- и тонкозернистых образований. Наибольшая угленосность Буреинского каменноугольного бассейна приурочена к ургальской свите, где и расположено Ургальское месторождение. По исходному материалу угли месторождения относятся к группе гумолитов, характеризуются невысокой зольностью, меньшим количеством породных прослоев в сравнении с другими участками бассейна и преобладанием полуматовых, полублестящих разностей.

Термическому анализу углей посвящены многочисленные исследования [4, 7–9, 10, 11, 13, 23]. Высокое содержание мацералов группы витринита в угольных образцах обуславливает появление экзотермического эффекта при температуре 450–500 °С, связанного с окислением витринита и деструкцией боковых цепей [9]. В этом же интервале температур наблюдается полиморфное преобразование угольной массы, переход ее в пластическое состояние, сопровождающееся выделением летучих веществ, что характеризуется эндотермическим эффектом. Одновременно с вышеописанными процессами при нагре-

вании угольных образцов до 500–600 °С происходит разложение лигнинно-целлюлозных тканей и окисление гуминовых кислот, отмечающееся экзотермическим эффектом. Присутствие воды в угольной массе обуславливает появление интенсивного эндотермического эффекта, максимум которого отмечается при 100–200 °С.

Экзотермическое окисление присутствующих в угле железосодержащих минералов фиксируется в интервале температур от 380 до 700 °С и сопровождается сложными процессами диссоциации исходных минералов (пирита, пирротина) с образованием гематита, магнетита [9].

В целом, термическую характеристику гетерогенной угольной массы определяют преобладающие в ней мацералы. При анализе термических эффектов полиминеральных образований угольной массы необходимо учитывать следующее [9]:

- совпадение температур термических эффектов, принадлежащих различным минералам;
- изменение «истинных» температурных эффектов у некоторых минералов в зависимости от изоморфного замещения, присутствия механических примесей, степени их дисперсности и совершенства структуры.

Таким образом, термическое преобразование составляющих угольной массы протекает в очень близких интервалах температур, что обуславливает наложение или раздвоение термических эффектов. Например, одновременно с дегидратацией или диссоциацией возможно окисление закисных форм железа. В этом случае, эндотермический эффект, соответствующий дегидратации, будет суммироваться с экзотермическим эффектом процессов окисления [9]. Необходимо учитывать, что тепловые флуктуации, близость температур термического преобразования минеральных составляющих, наложение термических эффектов также могут привести к усложнению вида кривых температурной зависимости намагниченности образцов.

Температурная зависимость магнитного момента изучена на 15 образцах из коллекции кафедры Геологии, геофизики и геоэкологии Дальневосточного федерального университета, отобранных из рабочих пластов карьера Ургальского месторождения. В минеральную составляющую образцов входит железистый минерал – пирит (табл.), общее содержание которого не превышает 3 % от общей угольной массы (рис. 1 а).

Измерения температурной зависимости индуктивного (полного) магнитного момента угольных образцов выполнялись в лаборатории магнетизма НОЦ «Физика Земли» Школы естественных наук

Таблица 1. Характеристика анализируемых образцов.

№ обр.	Тип структуры	Блеск	Цвет	Цвет черты	Тип отдельности	Текстура	Излом	Содержание железистых минералов, (%)
1	Тонко-коротко-штриховатая (до 1 мм)	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 2 %
2	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Матовый	Серовато-черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Угловатый	~ 1 %
3	Штриховато-полосчатая	Матовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 1 %
4	Штриховато-линзовидно-полосчатая	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 3 %
5	Штриховато-линзовидно-полосчатая	Матовый	Черный	Черная с серым оттенком	Кусковатая	Тонко-слоистая	Угловатый	~ 2 %
6	Штриховато-полосчатая	Матовый	Серовато-черный	Черная с серым оттенком	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 2 %
7	Штриховато-полосчатая	Полуматовый	Серовато-черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Угловатый	~ 1 %
8	Штриховато-линзовидно-полосчатая	Матовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 2 %
9	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 3 %
10	Штриховато-полосчатая	Матовый	Серовато-черный	Черная с серым оттенком	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 1 %
11	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Угловатый	~ 2 %
12	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Матовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 1 %
13	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Полуматовый	Серовато-черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 2 %
14	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Угловатый	~ 2 %
15	Тонко-коротко-штриховатая, (до 1 мм)	Полуматовый	Черный	Черная	Кусковатая	Тонко-слоистая	Неровный	~ 1 %

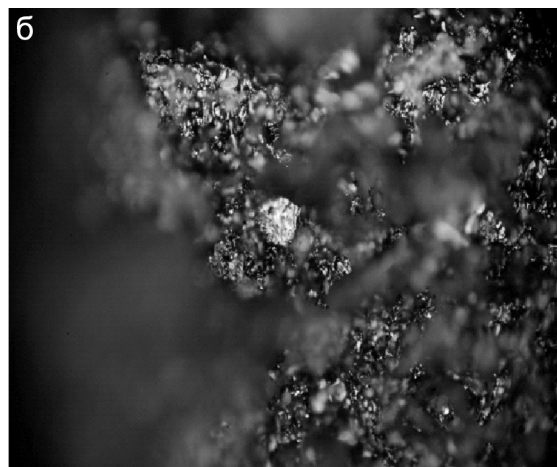


Рис. 1. Уголь полуматовый тонко-коротко-штриховатый черного цвета (Ургальское каменноугольное месторождение, образец N15) при пятисоткратном увеличении: а – включения пирита; б – включения магнетита.

Дальневосточного федерального университета. Для установления данной зависимости были использованы угольные порошковые образцы, что позволило увеличить площадь их активной поверхности. Угольный порошок помещался в кварцевую трубку с внутренним диаметром 3 мм, плотно утрамбовывался и фиксировался стеклотканью. Высота образца составляла порядка 10 мм. Трубка укреплялась на держателе образца вибромагнитометра. Цена деления прибора – $1.235 \cdot 10^{-9}$ Ам² (по магнитному моменту). Прибор позволяет измерять магнитный момент образца при любой установленной температуре его нагрева от комнатной (t_0) до 800 °С. Измерения выполнялись в постоянном магнитном поле, величина индукции которого 125 мТл. Измерение магнитного момента образца производилось при его выдержке при каждой установленной температуре печи в течение 4 минут, опытным путем установлено, что за это время весь образец прогревается до заданной температуры.

Как видно на рисунках 2–4, пик магнитного момента угольных образцов соответствует фазовому переходу пирит-магнетит при нагреве угля до 480–500 °С, за которым следует резкий спад и при приближении к температуре Кюри магнетита (585 °С).

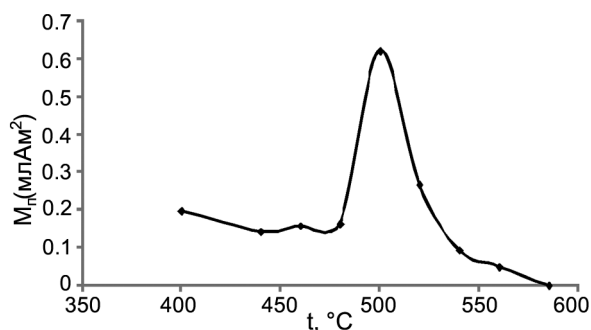


Рис. 2. Температурная зависимость полного магнитного момента образца Т-4(3), прогретого до температуры t .

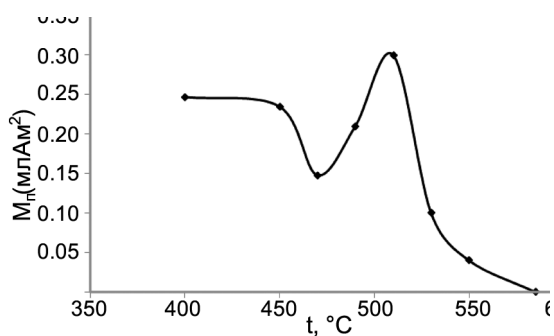


Рис. 3. Температурная зависимость полного магнитного момента образца Т-4(4), прогретого до температуры t .

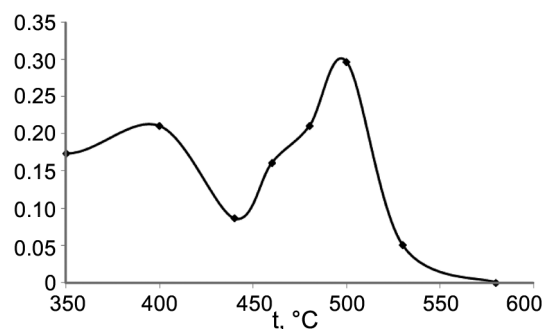


Рис. 4. Температурная зависимость полного магнитного момента образца Т-4(7), прогретого до температуры t .

Интенсивное образование магнетита происходит в интервале температур, близких к 500 °С (рис. 2–4). На одном из исследуемых образцов (Т-4(6)) практически полное образование магнетита завершилось при его прогреве до 440 °С.

С целью определения температуры максимальной скорости образования магнетита, исследуемый образец нагревался до установленной температуры, прогревался при этой температуре в течение 15 минут, затем температура образца понижалась до комнатной (t_0), и в поле 100 мТл измерялся его полный магнитный момент. На полученной в результате эксперимента кривой магнитного момента в функции температуры $M_n(t, t_0)$ для образца Т-4(2) (рис. 5) видно, что наиболее интенсивное образование магнетита происходит при температуре 490–500 °С, начало процесса приходится на 450 °С.

На рис. 6 приведена типичная кривая зависимости M_n (в мкАм²) в функции температуры для образца

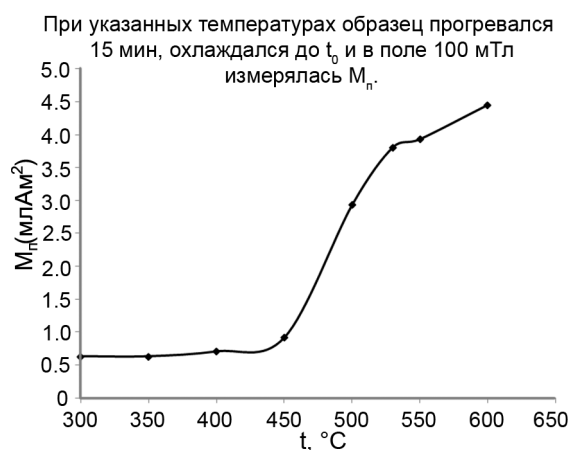


Рис. 5. Зависимость полного магнитного момента образца Т-4(2), измеренного при комнатной температуре, после предварительного прогрева образца до температуры, указанной на оси абсцисс.

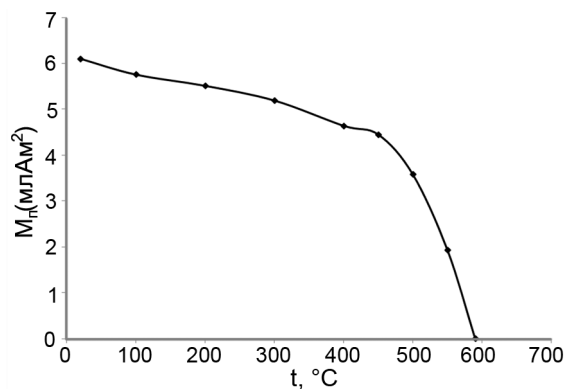


Рис. 6. Термомагнитная кривая полного магнитного момента образца Т-4(1) после предварительного прогрева этого образца при 600 °С в течение 15 минут.

Т-4(1). Форма полученной кривой и значение точки Кюри (T_c) показывают наличие в угольном образце магнетита после его прогрева (Fe_3O_4 , $T_c = 585$ °С), что подтверждается данными минералогического анализа (рис. 1 б).

На рисунке 7 приведена кривая $M_n(t)$, полученная при повторном нагреве после прогрева образца Т-4(6) в течение 15 мин при температуре 440 °С.

Для образца Т-4(6) (рис.7) процесс образования магнетита при 440 °С оказался практически завершённым, судя по величине M_n при T_0 3.7 мкАм² (при прогреве до более высоких температур M_n не увеличивалось). На рис. 6 приведена кривая повторного нагрева $M_n(t)$, полученная для образца Т4(1), температура предварительного отжига которого была 600 °С.

В ходе эксперимента не ставилась задача детального изучения всех фаз термического превращения пирита в магнетит. Необходимо было подтвердить изменение магнитных свойств углей Ургальского месторождения при нагреве за счет появления ферромагнитных минеральных новообразований. Содержащийся в образцах пирит не обладает ферромагнитными свойствами, но при термическом воздействии преобразуется в ферромагнитный минерал магнетит [3–5, 8, 19, 20, 23]. Диссоциация пирита начинается при температурах 450–500 °С. Образование магнетита отмечается на полученных кривых значительным увеличением магнитного момента. Термомагнитные преобразования минеральных составляющих угольной массы протекают в очень близких интервалах температур, что обуславливает наложение термомагнитных эффектов, искажение которых также возможно и за счет различных эндо-экзотермических реакций преобразования угольной массы.

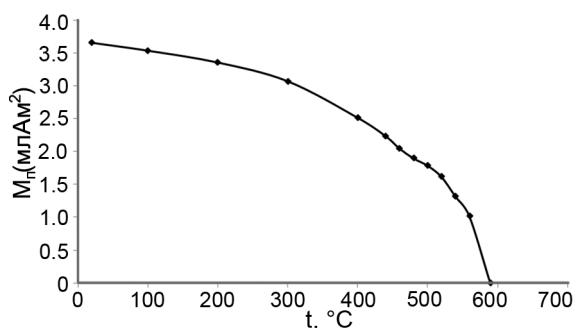


Рис. 7. Термомагнитная кривая полного магнитного момента образца Т-4(6), предварительно прогретого при 440 °С в течение 15 мин.

Итак, полученные экспериментальные данные и анализ имеющихся литературных источников позволили авторам сделать следующие обобщения применительно к теме эксперимента. Изменения магнитных свойств изученных угольных образцов под действием высоких температур (до 600 °С) определяются преобразованием входящего в состав угольной массы пирита и образованием ферромагнитного магнетита, присутствие которого даже в небольших количествах существенно увеличивает магнитный момент термически измененного угля по сравнению с исходным углем в том же поле. Высокочувствительная избирательность магнитометрии по отношению к железосодержащим фазам угля, изменяющим магнитные свойства под действием высоких температур, по сравнению с другими петрофизическими характеристиками угля позволяет предположить возможность использования полевой магниторазведки в качестве экспресс-метода определения местоположения огневого фронта и мониторинга его распространения при управляемом сжигании угольного пласта. Для петрофизического обоснования возможностей полевой магниторазведки при решении выше обозначенных задач необходимо дальнейшее исследование ферромагнитных свойств угольных образцов в зависимости от состава, характера гранулометрии железосодержащих минеральных частиц и температуры внешнего воздействия.

ВЫВОДЫ

Авторы выражают глубокую благодарность и признательность Вере Владимировне Крапивенцевой – ведущему специалисту в области изучения угленосных формаций Дальнего Востока – за оказанную помощь при подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А.В., Гребенюк И.В. Перспективы химической переработки газа подземной газификации угля с получением энергетического газа и синтетического жидкого топлива // Горн. пром. 2009. № 3 (85). С. 36–38.

2. Большаков В.А. Использование методов магнетизма горных пород при изучении новейших отложений. М.: ГЕОС, 1996. 192 с.
3. Бродская С.Ю., Ветошкин И.Д., Жерденко О.Н. Связь магнитных свойств пирротинов с составом // Магнетизм горных пород и палеомагнетизм. Ч. 2. М.: ИФЗ АН СССР, 1970. 158 с.
4. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термоманитный анализ горных пород. Казань: Изд.-во Казан. ун-та, 1979. 160 с.
5. Власов А.Я., Звягинцев А.Г., Шемяков Н.Ф. Магнитные свойства мелких частиц монокристаллического гематита // Магнетизм горных пород и палеомагнетизм. М.: НФЗ ФН СССР, 1969. 173 с.
6. Гресов А.И. Газогеохимическое классифицирование углеводородных газов углефтегазоносных бассейнов Востока России // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 2. С. 85–101.
7. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 64 с.
8. Звягинцев А.В., Власов А.Я., Шемяков Н.Ф. Термомагнитные свойства мелкодисперсных частиц гематита // Магнетизм горных пород и палеомагнетизм. М.: ИФЗ АН СССР, 1968. С. 22–34.
9. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л: Недра, 1974. 399 с.
10. Кизильштейн Л.Я. Прикладная углепетрография. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1992. 152 с.
11. Кизильштейн Л.Я., Дубов Н.В., Шпицглюз А.Л. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энерго-атомиздат, 1993. 237 с.
12. Кизильштейн Л.Я. Экохимия элементов-примесей в углях. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ, 2002. 296 с.
13. Кизильштейн Л.Я. Геохимия и термохимия углей. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 2006. 252 с.
14. Кизильштейн Л.Я. Следы угольной энергетики // Наука и жизнь. 2008. № 5. С. 22–34.
15. Кондырев Б.И., Белов А.В., Гребенюк И.В. Перспективы применения технологии подземной газификации угля на месторождениях Дальнего Востока с получением газа – сырья для синтеза жидкого топлива // Уголь. 2008. № 10. С. 36–37.
16. Крапивенцева В.В. Угленосные формации Буреинского бассейна. М.: Наука, 1979. 148 с.
17. Крапивенцева В.В. Атлас типов углей Приамурья / Под ред. Г.Л. Кирилловой. Владивосток: Дальнаука, 2007. 312 с.
18. Крейнин Е.В. Нетрадиционные термические технологии добычи трудноизвлекаемых топлив: уголь, углеводородное сырье: монография / Е.В. Крейнин; Открытое АО «Газпром», Информ.-реклам. центр газовой пром. М.: ИРЦ Газпром, 2004. 301 с.
19. Кудрявцева Г.П. Ферромагнетизм природных оксидов. М.: Недра, 1988. 232 с.
20. Нагата Г. Магнетизм горных пород. М.: Мир, 1965. 286 с.
21. Перспективы освоения угольных месторождений Дальнего Востока. В 2-х т. Т. 1. Горно-экологические условия: монография / Колл. авторов; Под. общ. ред. И.В. Садардинова. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2004. 348 с.
22. Петромагнитная модель литосферы / Под ред. И.К. Пашкевич, Д.М. Печерского. Киев: Наук. думка, 1994. 345 с.
23. Печерский Д.М., Шаронова З.В. Термомагнитное свидетельство наличия частиц железа в осадках // Физика Земли. 2011. № 12. С. 23–29.
24. Прокопенко С.А. Новая концепция развития энергетики в угольном регионе // Вестн. Куз ГТУ. 2004. № 6(1). С. 133–137.
25. Прокопенко С.А. Угольной энергетике принципиальное обновление // Электронный журн. энергосервисной компании «Экологические системы», № 2, февраль 2011//http. esco-ecosys.narod.ru.
26. Трухин В.И. Введение в магнетизм горных пород. М.: МГУ, 1973. 275 с.
27. Угольная база России. Т. V. Кн.1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская обл., Приморский край, Еврейская АО). М.: ЗАО Геоинформмарк, 1997. 371 с.
28. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УРО РАН, 2002. 238 с.

Рекомендована к печати А.Н. Диденко

T.V. Selivanova, V.S. Pechnikov

Thermal action on the change of coal samples magnetic properties

The results of magnetic moment measurement of coal samples from the Urgal coal field in a constant magnetic field under heating are presented. In the course of thermal action coal mass and its mineral component experience considerable physicochemical transformation. Magnetic survey for remote monitoring of a fire front progress may be supposed along the strike in a real time. To clarify this suggestion it is necessary to determine the character of coal magnetic properties change at high temperatures during their thermal destruction. For this purpose measurements of a magnetic moment in a constant magnetic field were made at different heating temperatures of coal samples from the Urgal coal field, the Bureya Basin, using a vibromagnetometer. A dependence of the inductive magnetization of the samples on the temperature is given.

Key words: coal, magnetic features, thermal action, Bureya Basin, Far East.