

PACS: 81.40.Vw, 81.40.-z, 76.60.-k

А.Д. Алексеев, Н.Н. Коврига, А.Н. Молчанов, В.Г. Сынков

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР
КИНЕТИКИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В УГОЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Институт физики горных процессов НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2003 года

Экспериментально изучено влияние высокого гидростатического давления на кинетику структурных изменений в органической массе ископаемого угля. Высказано предположение о стимулировании высоким давлением физико-химических реакций деструкции – синтеза в органической массе угля, приводящих к образованию подвижного водородосодержащего флюида.

Ископаемый уголь в природных условиях находится под действием изменяющихся во времени температуры, горного давления и механических напряжений, связанных с протекающими в горном массиве тектоническими процессами. В работе [1] приведены данные о существенном влиянии на углефикацию давления при складкообразовании. Это следует из того, что степень метаморфизма углей часто выше в сильноскладчатых областях, чем в нескладчатых. В результате исследований закономерностей изменения физических, химических и технологических свойств углей, взятых из зон разрывных нарушений угольных пластов, авторы [2] сделали вывод о том, что наряду с региональным метаморфизмом в ряде месторождений проявляется и локальный, так называемый динамометаморфизм. Угли непосредственно из таких зон были «более метаморфизированы», чем аналогичные, находившиеся в тех же пластах вдали от разрывов. Признаки динамометаморфизма сильнее всего были выражены в низкометаморфизованных углях – бурых, газовых, жирных.

Добыча каменного угля и выполняемые при этом сотрясательные взрывные работы приводят к нарушению равновесия угольного пласта, изменению его напряженно-деформированного состояния. Происходит изменение величины внешнего давления на угольное вещество от сотен мегапаскаль до атмосферного. В таком случае возможны процессы деструкции – синтеза в органической массе угля. Подтверждением этого служит тот факт, что часто при выемке угля и, особенно, при выбросах выделяется значительно больше метана, чем дает расчетная метаноемкость разрабатываемого пласта. Повы-

шенный выход метана в этих случаях, как правило, не связан с наличием полостей внутри пласта и в окружающем горном массиве, где газ мог бы накапливаться.

В работе [3] приведены результаты исследований физических свойств угля и показана цикличность изменения исследуемых параметров, связанная с цикличностью нагружения–разгрузки. Наблюдалось лишь постепенное уменьшение интенсивности исследуемых параметров с увеличением числа циклов.

Как показано в [4–6], после опрессовки углей с различным содержанием углерода выделяется различное количество воды, углекислого газа, водорода, метана, снижается выход летучих веществ, повышается растворимость углей. Авторы названных работ приходят к выводу, что в результате воздействия давления на органическую массу угля изменяются химические связи между ее компонентами, возможны процессы деструкции и полимеризации. Большая часть известных работ выполнена в пресс-формах или с применением экструзионной техники. Достоинством механических способов исследования при высоких давлениях является их относительная простота и доступность. Вместе с тем наблюдаются значительные потери на трение, что искажает информацию о напряженно-деформированном состоянии образца и увеличивает неопределенность полученных результатов. Гидростатическое нагружение исследуемого образца позволяет избежать этой неопределенности по сравнению с механическими схемами.

Несмотря на обилие выполненных до настоящего времени исследовательских работ, влияние сжатия на ископаемые угли и особенно на их органическую массу изучено недостаточно полно. Это связано со значительной технической сложностью методик такого рода экспериментов и с затруднениями в интерпретации полученных результатов. Во многих случаях о влиянии сжатия на угольное вещество судят косвенно (изучая, например, изменения растворимости угля) или по изменению выхода летучих веществ из предварительно подвергнутых воздействию давления образцов угля (как это делалось в упоминавшихся выше работах). В таких случаях неминуема потеря важной информации, поскольку изучение исследуемого образца проходит по прошествии некоторого времени и уже после разгрузки, а не в процессе нагружения. С учетом того, что возможно восстановление структуры угля, получаемые результаты не будут точно отражать влияние давления на кинетику и характер преобразований прежде всего в органической массе угля. Для устранения этого недостатка нами использован метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H в сочетании с всесторонним гидростатическим сжатием исследуемых образцов. ЯМР с успехом применяется для изучения и контроля состояния и качественно-количественных соотношений воды, метана и органических компонент в каменном угле [7]. Причем в данном случае полно используются преимущества метода ЯМР – высокая точность и возможность проведения неразрушающего экспресс-контроля изучаемого образца. Для выполнения исследований под давлением приемный контур автодинного спектрометра с образцом размещается в камере высокого давления и соединяется через электроввод со входом спектрометра.

Выяснение закономерностей кинетики изменений в структуре угля в зави-

симости от напряженно-деформированного состояния образца на первом этапе исследования, по-видимому, легче всего моделировать гидростатическим ступенчатым нагружением и разгрузкой. В этом случае регламентируются следующие характеристики: геометрические размеры образца ($d = 6-8 \text{ mm}$, $l = 10-15 \text{ mm}$); содержание влаги (0.1–1%); при необходимости – способ его капсулирования (эластичная оболочка); физико-химические свойства среды, передающей давление (жидкость перфтороктан, не содержащая водород); скорость изменения давления при его росте (0.1–10.0 МПа/с); величина отдельных ступеней повышения давления (1–10 МПа); время выдержки образца под давлением на одной ступени (1–50 h); дрейф давления за время эксперимента (не более 5%); скорость изменения давления при его ступенчатом снижении (0.1–10.0 МПа/с); величина отдельных ступеней при понижении давления (1–10 МПа); время начала регистрации спектра ЯМР после нагружения/разгрузки (3–4 h); однородность поля в объеме образца (не хуже $(2-4) \cdot 10^{-6} \text{ Oe/cm}$).

Для реализации методики с указанными техническими требованиями использовали двухслойную камеру высокого давления (КВД) с автоскрепленным наружным слоем [8–10], представленную на рис. 1. Все силовые элементы камеры изготовлены из бериллиевой бронзы БрБ2, термообработанной на твердость 38–40 HRC, а уплотнительные кольца и крепежные гайки – на твердость 34–36 HRC. Для обеспечения стабильной работы в диапазоне давлений 1–10 МПа использовали уплотнительные кольца из фторопласта и резины.

Спектры ЯМР регистрировали автодинным спектрометром, построенным по схеме Робинсона [11]. КВД соединяли со входом спектрометра жестким коаксиальным фидером. Управление спектрометром осуществляли персональной ЭВМ при помощи специально разработанного программного обеспечения. Сигнал ЯМР после преобразования в цифровую форму отображается на экране монитора компьютера и может быть записан в цифровой файл (что удобно для дальнейшей математической обработки) либо распечатан на принтере.

Спектр ЯМР ^1H в угле состоит из двух составляющих линий – узкой с шириной $\Delta H_1 = 0.1-0.6 \text{ Oe}$ (от более подвижного водорода воды и газа в поровом пространстве и метана, связанного по типу твердого раствора) и широкой с шириной $\Delta H_2 = 5-6 \text{ Oe}$ (от ядер водорода в органической массе угля). На рис. 2 показан типичный спектр ЯМР ^1H в угле, содержащем некоторое количество влаги и метана. Здесь же представлена записываемая на автодинном спектрометре по дифференциальной методике первая производная сигнала поглощения и схематически обозначены параметры линии (амплитуды и ширины компонент, слагающих линию), используемые для анализа. Соотношение и величины амплитуд и ширины узкой и широкой компонент линии характеризуют состояние изучаемого вещества в каждом конкретном случае [7].

Экспериментальные исследования были выполнены на угле марки «К» (шахта им. Скочинского, восточная лава, пласт h_6 Смоляниновский, горизонт 1230 m, выход летучих $V^T = 31.0\%$). Уголь данной марки – один из наиболее

ценных для химической переработки, и, кроме того, в местах его залегания часто проявляются газодинамические явления, уносящие подчас и человеческие жизни. Исследовали угли с естественной влажностью (без какой-либо специальной подготовки к эксперименту) и специально высушенные (с содержанием влаги менее 0.1%). Контроль влажности до начала эксперимента осуществляли как весовым методом, так и по спектрам ЯМР (в спектре ЯМР высушенного угля практически отсутствует узкая составляющая с шириной ΔH_1).

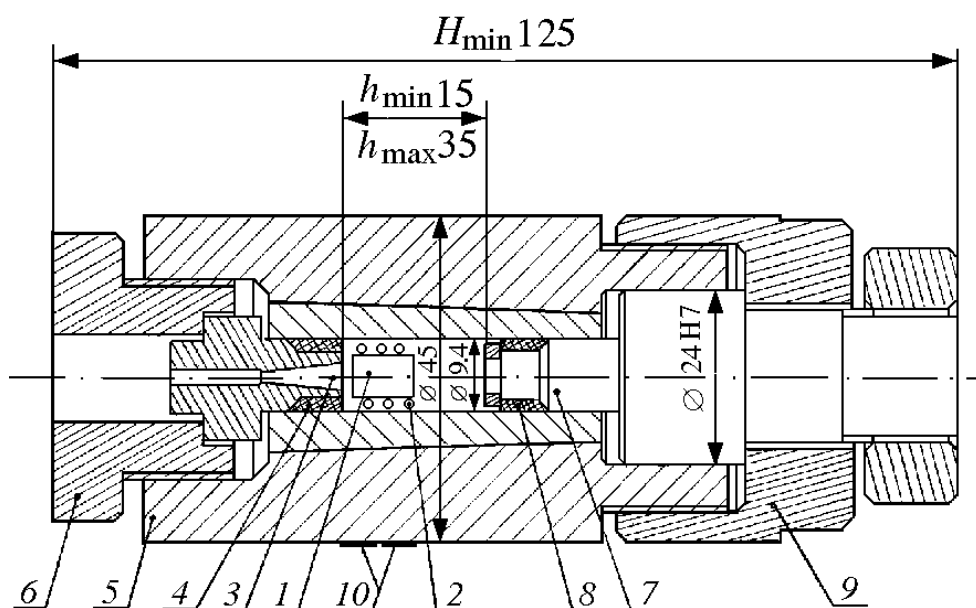


Рис. 1. Камера высокого давления: 1 – исследуемый образец; 2 – приемный контур автодина; 3 – obtюратор; 4 – уплотнительные кольца; 5 – корпус; 6 – гайка; 7 – плунжер; 8 – уплотнительные кольца; 9 – гайка; 10 – тензодатчик

Предварительно было также изучено взаимодействие перфтороктана с углем. Растворение угля в перфтороктане, по крайней мере за время в несколько суток, не наблюдалось. Контролировалась чистота перфтороктана. В нем отсутствовала вода и примеси, содержащие водород в каком-либо виде. Не были также обнаружены изменения в спектре ЯМР ^1H в угле, когда исследуемый образец помещали в приемный контур автодина в пробирке с перфтороктаном. После такой предварительной работы все дальнейшие исследования выполняли по методике, описанной выше.

Обычно соотношение интенсивностей узкой и широкой компонент спектра ЯМР ^1H для углей данной марки с естественным содержанием влаги находится в пределах 1:1–2:1. Можно предположить, что если гидростатическое сжатие образца не вызывает качественных изменений в угольном веще-

стве, то наблюдаются постепенный спад интенсивности сигнала ЯМР и изменение (увеличение) его ширины в целом или какой-то из компонент. Это может быть объяснено растущей плотностью рабочей жидкости и, как следствие, уменьшением подвижности молекул водорода в структуре угля. (Интенсивности компонент сигнала ЯМР при неизменном количестве ядер водорода, вносящих вклад в соответствующую компоненту, прямо зависят от подвижности – степени закрепления ядра в структуре. С ростом плотности при сжатии подвижность ядер водорода падает).

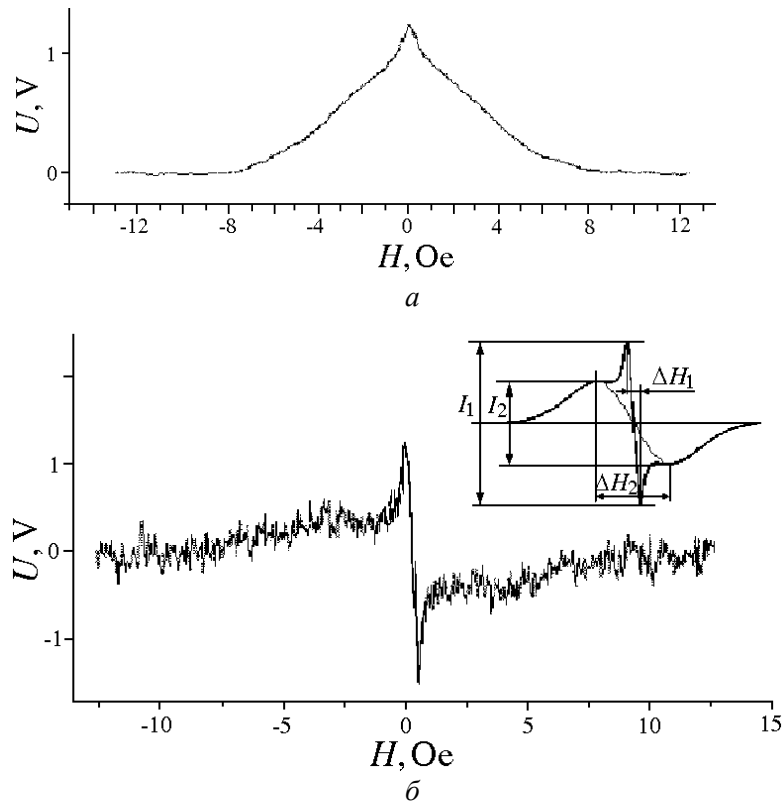


Рис. 2. Линия поглощения ЯМР 1H в угле (а) и ее производная (б) (на вставке схематически показана структура спектра ЯМР, записываемого на автодинном спектрометре)

В выполненных нами экспериментах наблюдалась необычно сильная зависимость интенсивности сигнала ЯМР 1H от величины приложенного гидростатического давления и знака приращения нагрузки. Трансформация спектров наглядно показана на рис. 3. Видно, что при росте давления от 0 до максимального (1000 МПа) значения происходит постепенное уменьшение амплитуды. При отрицательном приращении (снижении) давления, начиная со ступени 500 МПа, наблюдается резкое увеличение интенсивности узкой составляющей полного сигнала ЯМР. Причем интенсивность узкой линии при полной разгрузке намного превосходит интенсивность той же линии до начала увеличения давления (соотношение амплитуд $4.768/0.651 = 7.324$).

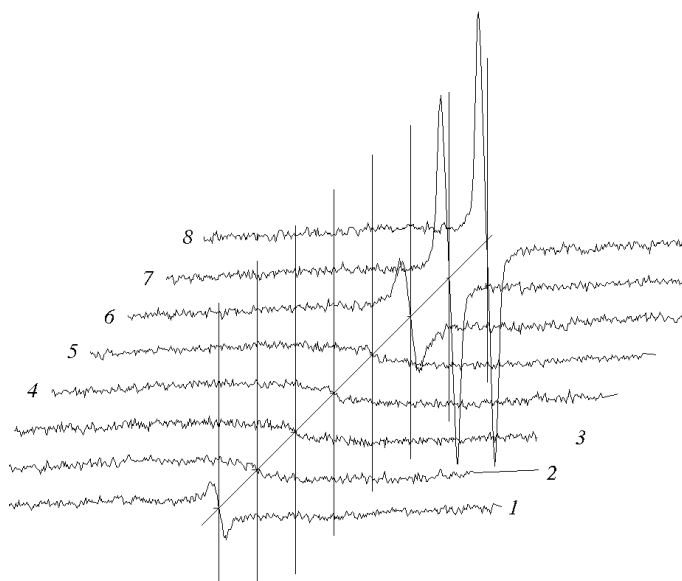


Рис. 3. Последовательность спектров ЯМР ^1H в угле марки «К» за один цикл измерений: при нагружении P , МПа: 1 – 0, 2 – 700, 3 – 1000; при разгрузке: 4 – 700, 5 – 500, 6 – 300, 7 – 100, 8 – 0

Всего было выполнено три серии экспериментов с образцами данной марки угля. Характер зависимости был одним и тем же как для образцов с естественным содержанием ($\sim 1\%$) влаги, так и для высушенных, с содержанием влаги менее 0.1% .

Детальная математическая обработка спектров по методике [12] показала, что изменения в структуре угля начинаются еще в процессе роста давления. Уже при 700 МПа наблюдается относительное увеличение интенсивности узкой линии. При больших давлениях отмеченный эффект маскируется, по видимому, растущей плотностью перфтороктана и исследуемого вещества. При постепенной разгрузке КВД эффект начинает проявляться.

Возникновение в спектре ЯМР интенсивной узкой линии соответствует, по нашему мнению, появлению в структуре образца подвижных протонов. Возможно, это связано с механохимическими реакциями, стимулированными обработкой давлением [13]. В [14] на основе анализа результатов работ по химии углей приводятся данные о том, что в органической массе угля вследствие воздействия различных факторов возможно перераспределение водорода и кислорода. Применительно к нашему случаю таким фактором является высокое давление. В результате действия последнего возможна переориентация структурных элементов органики угля, приводящая при достижении определенных условий к разрыву валентных связей с выделением отдельных радикалов или их ассоциации в новую структуру. В наших экспериментах мы, скорее всего, имеем дело с появлением под действием давления нового водородосодержащего образования или со значительным повышением концентрации уже имеющихся (одной или нескольких) составляющих органической массы угля. В любом случае из органики угольного вещества выделяется подвижный флюид. На это указывает, кроме повышения интенсивности узкой линии, ее малая ширина, сравнимая с шириной линии ЯМР от жидкости или даже газа. Пока с уверенностью можно лишь констатировать тот факт, что выделившееся вещество прочно удерживается внутри образца. За-

метного понижения интенсивности узкой компоненты спектра не удалось достичь продолжительной сушкой (при 100°C) образца после разгрузки. Исследование рабочей жидкости на наличие протонов, проведенное сразу после разборки КВД, дало отрицательный результат. Жидкость осталась чистой, что подтвердило правильность ее выбора для указанного эксперимента.

1. Э. Штах, М.-Т. Маковски, М. Тейхмюллер и др., Петрология углей, Мир, Москва (1978).
2. И.С. Гарбер, В.Е. Григорьев, Ю.Н. Дунак и др., в кн.: Разрывные нарушения угольных пластов (по материалам шахтной геологии), Недра, Ленинград (1979).
3. Ю.Н. Мальшев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни, Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов, Изд-во Академии горных наук, Москва (2000).
4. В.В. Видовский, Е.И. Проконец, Сборник работ по химии углей, 1929–1931, ОНТВУ «Вугілля, руда», Харьков (1932), с. 38.
5. Д.Т. Забрамный, Труды лаборатории угля АН СССР, Изд-во АН СССР, Москва (1966), вып. VI, с. 83.
6. S. Karaivanov, Z. Petraunova, Fuel **46**, 239 (1967).
7. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
8. В.Г. Сынков, В.А. Конозенко, Е.И. Осыка, А. с. 503701 СССР, МКИ⁴ В 23 Р 11/02, Опул. 25.02.76, Бюл. № 7.
9. П.И. Поляков, В.Г. Сынков, Приборы и техника эксперимента № 1, 223 (1977).
10. В.Г. Сынков, ФТВД **9**, № 4, 46 (1999).
11. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, В.Н. Лазукин (ред.), Изд-во иностр. лит., Москва (1957).
12. А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троцкий, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
13. E.U. Franck, G. Wiegand, in: Proc. of the Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG International Conference, W.A. Trzeciakowski (ed.), World Scientific, Warsaw (1995), p. 809.
14. С.Г. Гагарин, Г.Б. Скрипченко, Химия твердого топлива № 3, 3 (1986).

A.D. Alekseyev, N.N. Kovriga, A.N. Molchanov, V.G. Synkov

NMR INVESTIGATION OF THE KINETICS OF STRUCTURE CHANGES IN COAL SUBSTANCE UNDER HIGH PRESSURE

High hydrostatic pressure effect on kinetics of structure changes in the organic mass of fossil coal has been studied experimentally. It is assumed that high pressure stimulates the physico-chemical reactions of destruction-synthesis in the organic coal mass, thus resulting in the formation of a mobile hydrogen-containing fluid.

Fig. 1. High-pressure chamber: 1 – investigated sample; 2 – autodyne input circuit; 3 – shutter; 4 – sealing rings; 5 – body; 6 – nut; 7 – plunger; 8 – sealing rings; 9 – nut; 10 – strain gage-manometer

Fig. 2. ¹H NMR absorption line in coal (a) and its derivative (b). In the insert: schematic

showing of NMR spectrum structure recorded by autodyne spectrometer

Fig. 3. Sequence of ^1H NMR spectra in coal of rank «K» in one cycle of measurements: under loading P , МПа: 1 – 0, 2 – 700, 3 – 1000; under unloading: 4 – 700, 5 – 500, 6 – 300, 7 – 100, 8 – 0