

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЕ МЕТАНА В УГЛЯХ

д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Ульянова Е.В., инж. Коврига Н.Н. (ОФТПП ДонФТИ НАНУ), инж. Смоданов И.Н. (ГВГСС Минтопэнерго Украины)

Для Украины важным нетрадиционным источником энергетического сырья является метан угольных месторождений. Теплота сгорания метана в 1,5 раза выше, чем у угля и в 3,5 раза выше, чем у сланцев и торфа, поэтому метан так широко применяется в промышленности и в быту. В тоже время метан в угольном пласте является причиной геодинамических явлений в угольных пластах. Таким образом, лишь поняв механизм связи угля и метана, можно добиться безопасного извлечения метана из пластов.

Метан в угольных пластах находится в различных фазовых состояниях [1]: в свободном, адсорбированном и в твердом растворе. Разделение метана на несколько фазовых состояний вызвано тем, что уголь обладает дифференциальной трещиновато-поровой системой. В трещинах, макропорах и некоторой части мезопор содержится свободный метан. В микропорах находится сорбированный метан. Большая часть метана (около 60%) внедрена в межмолекулярное пространство угля (метан в твердом растворе), что произошло как в результате метаморфизма, так и при совместном воздействии газового давления и механических нагрузок [2].

Для изучения фазового состояния метана в углях использовался ^1H ЯМР-спектрометр, который дает возможность получить информацию о подвижности ядер, участвующих в резонансе. ЯМР-спектр представляет собой производную от линии поглощения и может состоять из нескольких линий в зависимости от количества групп ядер разной подвижности, участвующих в резонансе. Это является следствием того, что в реальных веществах атомные ядра взаимодействуют друг с другом и с иными носителями магнитных моментов внутри вещества (атомные ядра другого типа, электронные оболочки атомов, парамагнитные ионы и т.д.), и к действию внешнего постоянного магнитного поля H_0 добавляется действие локальных магнитных полей H_i . То есть, на любое атомное ядро действует магнитное поле $H = H_0 + H_i$. Величина H_i зависит от подвижности окружающих атомов. В газах внутренние магнитные поля постоянно флуктуируют под действием броуновского движения, вследствие которого в газах величина H_i мала и резонансные линии узки [3].

В сорбированном состоянии движение ядер замедляется в зависимости от силы связи сорбированного вещества с сорбентом. Подвижность ядер в исследуемой системе характеризуется шири-

поп линии ДН ЯМР спектра. Ширина резонансной линии ДН - это расстояние между экстремумами ее производной. Чем больше подвижность ядер, тем больше значение ДН.

Интенсивность I линии спектра ЯМР определяется количеством резонирующих ядер (чем больше масса m, тем больше значение I).

При сравнении двух образцов с одинаковой m (массой), но разной подвижностью, значение I будет больше в том случае, где подвижность выше (т.е. значение ДН меньше) [4].

Исследования производились на углях марок «А» (шахта «Коммунист», $V_r=4,8\%$), «Д» (шахта «Челюскинцев», $V_r=39,0\%$), «КЖ» (шахты «Скочинского» и «Засядько», $V_r=31,0\%$).

Образцы углей были подготовлены в виде частиц с фракциями 0,25 мм и 0,5 мм, а также в виде цилиндров выточенных из цельных кусков угля длиной 15-20 мм и диаметром 8 мм.

На измельченных угольных образцах изучалась скорость десорбции образцов в зависимости от времени, марки и размеров фракций. Для этого угольные образцы, предварительно высушенные и дегазированные, были помещены в специальную сорбционную установку с несколькими контейнерами (для каждой марки отводился отдельный контейнер). Там образцы насыщались метаном под давлением $P=0,4$ МПа в течение 40 суток.

Метанонасыщенные образцы поочередно помещались в контур ЯМР-спектрометра и по изменению интенсивности линий спектров ЯМР контролировалась десорбция метана. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость I_1/I_2 от времени при десорбции метана из угольных образцов.

t, час		0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I_1/I_2 «А»	0,2 мм	10,0	-	5,1	-	4,0	2,8	2,2	2,0	1,8	1,5	1,45	1,4	1,3
	0,5 мм	12,0	-	8,7	-	6,2	4,8	4,2	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,2
I_1/I_2 «КЖ»	0,2 мм	2,3	1,35	1,2	0,95									
	0,5 мм	2,6	-	2,0		1,7	1,5	1,4	1,1	1,0	-	-	-	-
I_1/I_2 «Д»	0,2 мм	2,1	1,4	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5 мм	2,2		1,8		1,7	1,45	1,35	1,3	1,2	1,1	-	-	-

Зависимость I_1/I_2 от времени показывает изменение количества ядер водорода метана (I_1) по отношению к ядрам водорода в угле (I_2), чье число во время дегазации остается неизменным.

Сравнение времен десорбции углей разных фракций показало, что размер фракций влияет на скорость десорбции. Так в угольных образцах марки «Д» (фракция 0,25 мм) десорбция метана проходит за 1 час, а в образцах с фракцией 0,5 мм - за 6 часов. В образцах марки «КЖ» (фракция 0,25 мм) десорбция продолжается 1,5 часа, а с фракцией 0,5 мм - 4 часа. Метан из угольных образцов

марки «А» (фракция 0,25 мм) десорбируется 10 часов, а из образцов с фракцией 0,5 мм более 2х суток.

Известно, что десорбция метана из углей происходит двумя путями [5]. Первый – это диффузия, проходящая по вакансионному механизму. Сложность диффузии в том, чтобы рядом с диффундирующей частицей оказалась вакансия, и чтобы энергия этой частицы оказалась достаточной для ее перехода через энергетический барьер в соседнюю вакансию. В «рыхлой» структуре угля концентрация вакансий достаточно высока для того, чтобы диффузия была заметна. Второй путь – это фильтрация газа по сообщающимся порам и трещинам. Скорость фильтрации газа на порядок больше диффузии.

Если бы в наших образцах десорбция представляла собой фильтрационный процесс, то при увеличении размеров частиц в два раза, время десорбции увеличилось только в 2 раза. Однако по данным наших экспериментов время десорбции увеличилось в 3-5 раз.

Объяснить этот факт можно, предположив, что в угольных частицах небольших размеров десорбция является, в основном, диффузионным процессом.

Нами проведено сравнение спектров ЯМР метанонасыщенных образцов с ЯМР-спектрами водонасыщенных образцов. Сравнивая значения интенсивностей I_{1M} сорбированного метана со значениями интенсивностей I_{1B} сорбированной воды (на углях одной марки) (табл.2) видно, что после увеличения сорбированной массы выше 0,35% значения интенсивностей I_1 для воды и метана начинают отличаться тем больше, чем больше величина сорбированной массы (рис.1). Величина интенсивностей зависит от числа резонирующих ядер и их подвижности (как сказано выше). При одном количестве исследуемых ядер (массе m) в разных образцах, интенсивность линий спектров будет больше там, где подвижность ядер больше. А подвижность сорбированных молекул метана по сравне-

Таблица 2. Зависимость интенсивностей узких линий спектров ЯМР метано- и водо-насыщенных угольных образцов от сорбированной массы для антрацитов.

$m, \%$	0,2	0,3	0,43	0,5	0,65	1,0	1,4
I_{1B}/I_2	1,2	1,4	2,2	2,4	3,5	5,6	8,8
I_{1M}/I_2	1,2	1,4	3,2	5,2	10,0	15,0	20,0

где I_{1B} – интенсивность узкой линии ЯМР спектра от сорбированной воды на антраците;

I_{1M} – интенсивность узкой линии ЯМР спектра от сорбированного метана на антраците;

I_2 – интенсивность широкой линии ЯМР спектра от антрацита.

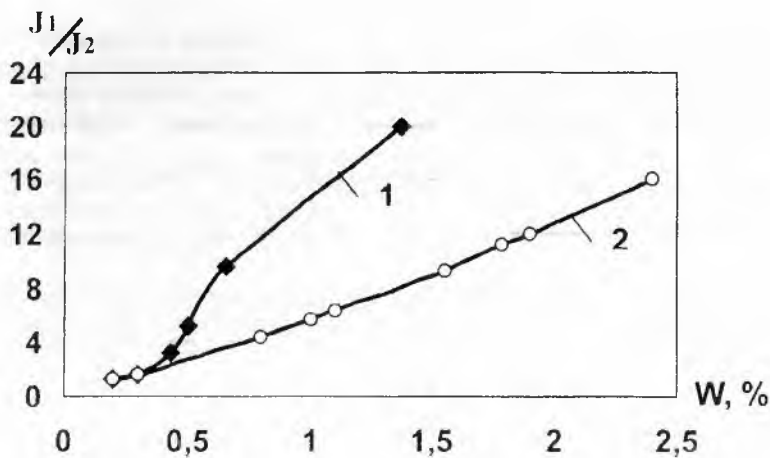


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей J_1/J_2 линий спектров от процентного содержания воды и метана в антраците пл. "Наталья": 1 - метан; 2 - вода

нию с сорбированной водой значительно выше.

Это дает возможность, имея эталонные зависимости для сорбированных метана и воды, определять по величине интенсивности какой сорбат находится в углях.

Однако при изучении сорбционных процессов в углях нельзя забывать, что в реальных условиях в угольном веществе присутствуют поры и трещины разных размеров, поэтому на сорбцию метана в углях оказывают влияние не только диффузионные процессы, но и фильтрационные [6].

Чтобы приблизить лабораторные условия к природным для эксперимента использовались угольные образцы марки «КЖ» шахты им.А.Ф.Засядько, вырезанные в виде цилиндров диаметром 8 мм и длиной 15-20 мм, так чтобы они максимально заполняли колебательный контур. Это сделано для того, чтобы свести к минимуму влияние свободного метана. Контур с образцом помещался в контейнер для создания высокого давления, размещенный в зазоре магнита ЯМР-спектрометра. В контейнер под давлением 0,2 МПа подавался метан. В метановой атмосфере угольный образец выдерживался несколько суток до полного насыщения.

ЯМР спектры от сорбированного метана представляют собой линию сложной формы, состоящую из двух хорошо разрешимых линий с шириной линий ΔH значительно отличающихся друг от друга.

Нам удалось получить разделение линий ЯМР от сорбированного метана благодаря тому, что в цельном образце сохранены макроноры и трещины. Метан сорбированный в матрице угля отличается по подвижности (на что указывают значения ширины линий ΔH) от метана сорбированного в трещинах.

Для обработки полученных экспериментальных кривых было подобрано математическое описание разделения производной линии поглощения на составляющие, зависящие от разной подвижности водородосодержащих молекул. Для этого проведен подбор математических функций, которыми аппроксимировались полученные данные. Спектры полученные методом ЯМР-широких линий представляют собой производную линии поглощения и описываются двумя линиями: узкая составляющая спектра – лоренцева линия, широкая – гауссова. Для обработки результатов были подобраны различные сочетания математического описания кривых. Уравнение, используемое для расчетов является суммой гауссовой и лоренцевой кривых:

$$y = -a \cdot (x-b) \exp\left(-2 \cdot \frac{(x-v)^2}{\Delta H_{ш}}\right) \cdot \frac{2d \cdot \Delta H_{у}^2 (x-v)}{(\Delta H_{у}^2 + (x-v)^2)^2}$$

где v – положение поля (функции); $a(x-v)$ – параметр амплитуды широкой линии; $\Delta H_{ш}$ – ширина широкой, гауссовой, линии; $d(x-v)$ – параметр амплитуды узкой линии; $\Delta H_{у}$ – ширина узкой, лоренцевой, линии.

Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3.

t, сутки	P, МПа	I_1/I_2	$\Delta H, \text{э}$
2 сут.	0,2	4,5	$\Delta H_{у}=0,08, \Delta H_{ш}=0,36$
4 сут.	0,15	4,0	$\Delta H_{у}=0,09, \Delta H_{ш}=0,66$
10 сут.	0,04	1,9	$\Delta H_{у}=0,11, \Delta H_{ш}=0,7$
15 сут.	0,02	1,6	$\Delta H_{у}=0,14, \Delta H_{ш}=0,7$
16 сут.	0	1,2	$\Delta H_{у}=0,14, \Delta H_{ш}=0,7$

Использование неразрушенного угля (содержащего весь набор пор и трещин) в ЯМР исследованиях, позволяет получить информацию об истинном фазовом состоянии метана в углях, что в будущем даст возможность дать количественную оценку фазового состояния метана в угольных пластах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В.//Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра, 1992, 183 с.
2. Диплом №9 на открытие №А-016 от 30.06.94г. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Ю.Ф.Васючков и др.
3. Слоним И.Я., Любимов А.Н.//Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1996, 339 с.
4. Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Ульянова Е.В. Изучение сорбции метана в ископаемых углях по спектрам ЯМР высокого разрешения на ^1H и ^{13}C .//ДАН УССР. – 1989. – 1989 - №9. – С.25-28.
5. Алексеев Ф.А., Войтов Г.И.//Метан. – М.: Недра, 1978, 310 с.
6. Эгтингер И.А.//Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы. – М.: Наука, 1988, 314 с.