

СВЯЗАННЫЙ МЕТАН В ПРИРОДНЫХ УГЛЯХ

д.т.н. Алексеев А.Д., инж. Коврига Н.Н. (ИФГП НАН Украины),
инж. Пастернак З.Г. (Гос. предприятие "Угольная компания"
Краснолиманская), к.т.н. Стариков Г.П., к.ф.м.-н. Ульянова Е.В. (ИФГП
НАН Украины)

Встановлено, що десорбція метану у вугіллі є в основному дифузійним процесом, т.т. більша частина сорбованого у вугіллі метану знаходиться в закритій поруватості та в твердому розчині. Метан, що втілений у твердий розчин, змінює структуру вугілля.

BONDED METHANE IN FOSSIL COALS

Alexeev A.D., Kovriga N.N., Pasternak Z.G., Starikov G.P., Ul'yanova E.V.

Methane is stored in coal in open porosity and fracture systems; closed porosity, and solid solution. Last two parts were defined as 'latent methane' and studied experimentally using $^1\text{H-NMR}$ wide line spectroscopy. Methane dissolved in coal minerals reversibly modifies their lattice parameters as determined from X-ray diffraction analysis.

Метан в угольном пласте находится в свободном состоянии, в сорбированном и в твердом растворе. [1-8]. Поэтому его подвижность в зависимости от связи его с угольным веществом будет разной. Один из методов, позволяющий получать информацию о подвижности молекул метана является метод ядерного магнитного резонанса. Исследования проведены на ЯМР спектрометре широких линий.

ЯМР-спектры от метана в угле представляют собой производную от линии поглощения и могут состоять из нескольких линий (рисунок 1), что зависит от количества групп ядер ^1H разной подвижности, участвующих в резонансе. Расстояние между двумя экстремумами спектральной линии есть ширина линии ΔH (рисунок 1). Величина ΔH характеризует подвижность ядер ^1H в системе. 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.), поэтому к действию внешнего постоянного магнитного поля H_0 добавляется действие локальных магнитных полей H_i . Т.е. на любое атомное ядро действует магнитное поле $\text{H} = \text{H}_0 \pm \text{H}_i$. Величина H_i зависит от подвижности окружающих атомов [9]. В жидкостях и газах внутренние магнитные поля постоянно флуктуируют под действием броуновского движения, вследствие которого в жидкостях (а тем более в газах) величина H_i мала и резонансные линии узки. Например, ширина резонансных линий сорбиро-

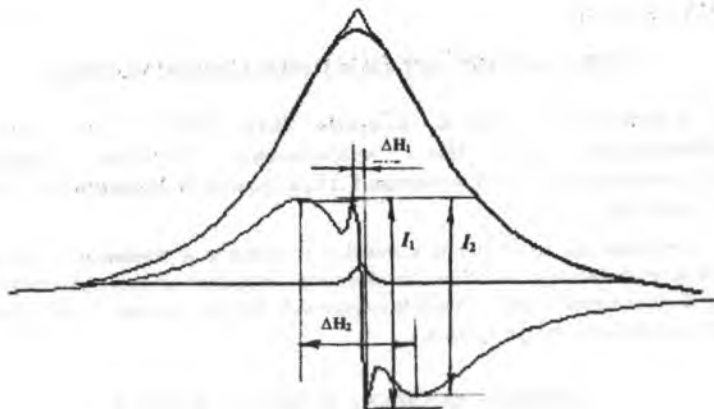


Рис.1. Типичный ЯМР-спектр для системы уголь-метан: I – линия поглощения ЯМР-спектра; II – производная от линии поглощения ЯМР-спектра. I_1 , I_2 – интенсивность, ΔH_1 , ΔH_2 – ширина для широкой и узкой линий ЯМР-спектра, соответственно.

ванного метана меняется от 0,001 до 1 Ое в зависимости от подвижности ядер (ΔH_1), ширина линии спектра от органики угля меняется от 5,5 Ое до 6,5 Ое (ΔH_2) в зависимости от степени метаморфизма. Поэтому анализ спектров ЯМР широких линий позволяет получать информацию не только о подвижности ядер, участвующих в резонансе, но и об изменении этой подвижности.

Интенсивность I линии спектра ЯМР (рисунок 1) определяется количеством резонирующих ядер и их подвижностью. При одинаковом количестве резонирующих ядер, но разной подвижности значения I будут разными [10].

Целью данной работы является определение места нахождения метана в угольном веществе, исследуя его подвижность.

Методы исследования.

Экспериментальная установка, использованная для ЯМР-исследований, представляет собой стационарный радиоспектрометр ЯМР ^1H широких линий, состоящий из постоянного магнита, системы регистрации сигнала ядерного резонанса и системы терморегулирования. Напряженность постоянного магнитного поля 4600 Ое, однородность поля $2 \cdot 10^{-6}$ Ое/см, резонансная частота $\nu = 19,5$ МГц. С целью повышения чувствительности и точности аппаратуры в ЯМР-спектрометре использовали модуляционный метод, для чего на поляризующее магнитное поле H_0 накладывали переменное поле $H_m \cos \omega t$ [11,12]. Регистрировалась производная от сигнала поглощения (рис.1).

Рентгенографические исследования углей (в больших углах БУР) проводились на установке ДРОН-0,5 [13, 16]. Дифрактограммы БУР записывались непрерывно со скоростью 1 град/мин. Использовалось излучение CuK_α . Регистрация высоты и ширины дифракционных максимумов проводилась после вычета фона. γ -полоса выделялась графическим вычитанием симметричного рефлекса (002) из экспериментально регистрируемого максимума, содержащего γ -полосу. Межплоскостные расстояния d_{002} , d_γ определялись по угловым положениям θ соответствующих максимумов: размеры "кристаллитов" L_a и L_c оценивались по формулам (17):

$$L_a = 1,84\lambda/V_{10}\cos\theta_{10}, \text{ и } L_c = 0,9\lambda/V_{002}\cos\theta_{002}$$

где V_{10} , V_{002} – ширина соответствующего максимума на половине высоты;

λ – длина волны.

Проведены качественные оценки степени совершенства структуры углеродных пакетов и алифатических слоев, которая характеризуется величиной $\phi=h/l$, где h – высота дифракционного максимума, l – его полуширина.

Погрешность вычисления указанных параметров определяется как среднеквадратичное отклонение от среднего из 3-5 независимо записанных дифрактограмм.

Эксперименты и обсуждение результатов ЯМР-исследований.

Исследования проводились на углях Донецкого бассейна (Украина). Их характеристики: «А» – «антрацит», с содержанием летучих $V^r(\text{Wt}, \%)=4,8\%$, блестящий, содержание витренита около 90%. Естественная метаноносность пласта – 11,0 м³/т.

«Ж» – «жирный», с содержанием летучих $V^r=31,0\%$, преимущественно блестящий, хрупкий, содержание витренита до 85%, природная метаноносность около 24 м³/т.

«Д» – «длиннопламенный», с содержанием летучих $V^r=39,0\%$, полублестящий, содержание витренита до 75%, природная метаноносность около 20 м³/т.

Образцы углей подготовлены в виде частиц фракций 0,25 мм; 0,5 мм; 4 мм; 8 мм; 10 мм, а также в виде цилиндров длиной 20 мм и диаметром 8 мм, выточенных из куска угля, а также прямоугольные образцы 25x10 мм высотой 4 мм.

Угольные образцы, высушенные и дегазированные, были помещены в сорбционную установку с несколькими контейнерами (для каждой марки отводился отдельный контейнер). Там образцы насыщались метаном под давлением $P=4,0$ МПа в течение 40 суток при $T=25^\circ\text{C}$.

После снятия давления по спектрам ЯМР контролировался процесс десорбции газа при атмосферном давлении. Параллельно проводилось

взвешивание образцов на аналитических весах. Амплитуда модулирующего поля равна 0,44 Ое. Спектр ЯМР метанонасыщенного угля состоит из двух линий (рис.1), где линия с шириной ΔH_1 и интенсивностью I_1 получена от ^1H сорбированного метана, линия с ΔH_2 и I_2 от ^1H , входящего в структуру угля. Благодаря тому, что во время десорбции метана величина интенсивности I_2 для каждой марки угля неизменна, а величина I_1 уменьшается, изменение отношения I_1/I_2 показывает изменение количества метана в образце. При $I_1/I_2 \approx 1,0$ десорбция метана из угля практически прекращается.

Время, за которое проходит полная десорбция, зависит от размеров образцов. Так в угольных образцах марки «Д» (фракция 0,25 мм) десорбция метана проходит за 1 час, а в образцах с фракцией 0,5 мм (размер частиц в два раза больше) – за 6 часов. В образцах марки «Ж» (фракция 0,25 мм) десорбция продолжается 1,5 часа, а с фракцией 0,5 мм – 7 часов. Метан из угольных образцов марки «А» (фракция 0,25 мм) десорбируется 10 часов, а из образцов с фракцией 0,5 мм более 50 часов. Объяснить это можно, учитывая, что уголь обладает не только открытой пористостью, но и закрытой. Причем удельный объем закрытых пор преобладает (на порядок превышает величину открытой пористости) [18,19].

Для определения объема закрытых пор был использован метод с применением сжатого метана при высоких давлениях. Свободное пространство измерялось с помощью гелия [17].

В исследуемых нами углях: марка «Д» (39,0%) – объем открытых пор составляет: V_p (opened) = 0,061 см³/г; объем закрытых пор μ (closed) = 0,103 см³/г; марка «Ж» (31,0%) - V_p = 0,037 см³/г, μ = 0,199 см³/г; марка «А» (4,8%) - V_p = 0,102 см³/г, μ = 0,669 см³/г.

Поступление молекул газа (метана) в закрытые поры, а также эвакуация (десорбция) из них осуществляется путем твердотельной диффузии [5,6,20]. Коэффициент твердотельной диффузии $D_T \approx 10^{-9}$ см²/сек.

Когда угольные образцы достаточно большие (более 5 мм), в сорбционные процессы вносят вклад не только закрытая и открытая пористости, но и макропоры и трещины.

Это хорошо видно в экспериментах, где использовались угольные образцы, вырезанные в виде цилиндров, максимально заполняющих радиочастотный контур (это свело к минимуму влияние свободного метана). Контур с угольным образцом помещался в контейнер для создания высокого давления, размещенный в зазоре магнита ЯМР-спектрометра. В контейнер под давлением 10,0 МПа подавался метан. В метановой атмосфере угольный образец выдерживался 10 суток до полного насыщения.

ЯМР-спектры снимались при $P=10,0, 2,0$ МПа и при атмосферном давлении. Амплитуда моделирующего поля равнялась 0,05 Ое. При атмосферном давлении мы получили спектры только от сорбированного метана, линия от ^1H угля при этих условиях не фиксируется. Полученные

спектры состоят из трех хорошо разрешаемых линий с ширинами линий ΔN_1 , ΔN_2 , и ΔN_3 , значительно отличающихся друг от друга.

Наименьшая ширина линии $\Delta N_1 \approx 0,05$ Ое у метана, находящегося в макропорах и трещинах, так как там он наиболее подвижен. Метан сорбированный в микропорах дает линию с шириной $\Delta N_2 \approx 0,2$ Ое. При давлении метана $\approx 2,0$ МПа появляется линия с шириной $\Delta N_3 \approx 0,7$ Ое. При давлении метана $\approx 10,0$ МПа величина $\Delta N_3 \approx 1,2$ Ое.

Т.к. уголь представляет собой сложную систему, состоящую из графитоподобных кристаллитов и полимерных прослоек, мы предполагаем, что метан, дающий линию с $\Delta N_3 \approx 0,7$ Ое, входит в алифатическую часть угля, метан с $\Delta N_3 \approx 1,2$ Ое включен в кристаллическую часть угля. Для проверки этого вывода были проведены рентгеновские исследования.

Эксперимент и дискуссия рентгенографических исследований.

Для исследования влияния сорбированного метана на угольную структуру были изготовлены образцы в виде параллелепипедов из углей марок «Д» и «А» с размерами 25x10x4 мм. Дифрактограммы снимались на высушенных угольных образцах и на газонасыщенных. Насыщение образцов проводили в сорбционной установке при $P = 4,0$ МПа в течение 30 суток. Параллельно с рентгеновскими исследованиями образцы прописывались на ЯМР спектрометре. На спектрах высушенных образцов полностью отсутствует узкая составляющая спектра (исходный образец). При максимальном насыщении образцов метаном отношение интенсивностей I_1/I_2 составляло 3,6 для углей марки «Д» и 20,1 для углей марки «А».

С десорбцией метана значения I_1/I_2 уменьшались. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость рентгеноструктурных параметров от количества поглощенного метана.

Образец	$d_{002}, \text{ \AA}$	$L_c, \text{ \AA}$	$L_a, \text{ \AA}$	$d_{10}, \text{ \AA}$	Φ_{002}	Φ_{10}	$d_\gamma, \text{ \AA}$	$L_\gamma, \text{ \AA}$
Исходный «Д»	3,67	13,5	16,5	2,145	3,5	0,455	5,2	15,0
Метанонасыщенный «Д» $-I_1/I_2 - 3,6$	3,75	16,0	13,0	2,165	5,0	0,55	4,5	13,0
Метанонасыщенный «Д» $-I_1/I_2 - 2,4$	3,675	15,5	13,5	2,16	4,0	0,5	4,8	15,0
Метанонасыщенный «Д» $-I_1/I_2 - 1,7$	3,67	13,5	14,0	2,15	3,5	0,5	5,1	15,0
Исходный «А»	3,57	22,5	-	2,055	5,0	3,0	-	
Метанонасыщенный «А» $-I_1/I_2 - 20,1$	3,63	19,5	-	2,15	4,3	2,7	-	

На рис.2 показана зависимость рентгеноструктурных параметров для угольных образцов марки «Д» от значений отношений интенсивностей, полученных методом ЯМР.

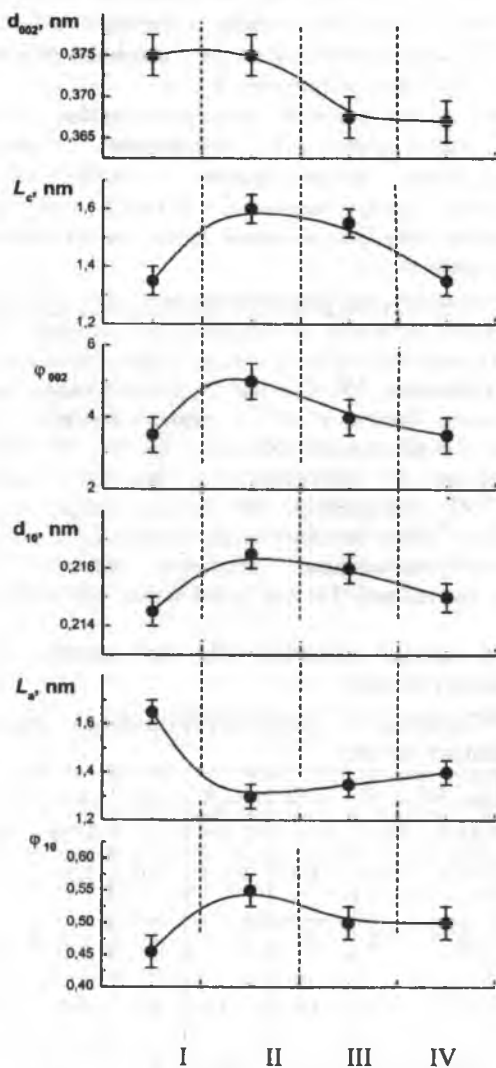


Рис.2. Зависимость рентгеноструктурных параметров от количества сорбированного метана: I – высушенный обр. II - $I_1/I_2=3,6$; III - $I_1/I_2=2,4$; IV - $I_1/I_2=1,7$.

Хорошо видно, что в метанонасыщенных углях продольные L_a и поперечные L_c размеры углеродных пакетов и межполосные расстояния d_{002} , d_{10} (с учетом точности рентгенографических исследований), изменяются по сравнению со значениями L_a , L_c , d_{002} , d_{10} исходных образцов.

Степень упорядоченности углеродной структуры ϕ при насыщении возрастает, при десорбции метана значение ϕ возвращается к исходному значению. Во время десорбции метана значения рентгеноструктурных параметров приближаются к исходным, а это значит, что сорбированный метан влияет на структуру угля.

Сорбированный метан в угле заполняет не только поры (закрытые и открытые), но и внедряется в структуру угольного вещества (без возникновения химических связей), образуя при этом, так называемые, «твердые растворы».

При традиционном изучении нахождения метана в угольном пласте, не учитывается метан, находящийся в закрытой пористости и в «твердом растворе». Учет этого метана позволит не только улучшить (уточнить) оценку запасов метана в угольных пластах, но и повысить безопасность ведения горных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Ф.А., Войтов Г.И.//Метан. – М.: Недра, 1978, 310 с.
2. Эттингер И.Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. – М.: Наука, 1988.
3. Mobbat M., Weale K.E. Fuel, 1955, 34, N4. P.841.-1955.
4. Satya Harpalani, Gnoliany Chen. Fuel, 1995, 74, N10.-p.1491-1498.
5. Эттингер И.Л. Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы.-М.-Наука, 1988.-с.
6. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В. ХТТ, 1993, №1, с.16-19.
7. Zuzan Weishauhtova, jiri medek, Fuel V.77, N1,2, pp.71-76, 1998.
8. Clarkson C.R., Bustin R.M., Fuel, Vol 78 (II), 1999, pp.1345-1362.
9. Слоним И.Я., Любимов А.Н.//Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1966, 339 с.
10. 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.
11. Абрагам А. Ядерный магнетизм.- М. Иностранная литература.- 1963.- с.551.
12. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии.-М., Мир.-1970.-с.572.
13. Л.К.Лазаров, Г.К.Ангелова. Структура и реакции углей. Изд. БАН, София (Болгария).- 1990.-с.231.
14. Королев Ю.М. – Химия твердого топлива, 1989, №6, с.11-19.

15. Луковников А.Ф., Королев Ю.М., Головин Г.С., Гюмилев А.М., Гагарин С.Г., Родэ В.В. – Химия твердого топлива, 1996, №5, с.3.
16. Головин Г.С., Королев Ю.М., Лунин В.В., Родэ В.В. Химия твердого топлива, 1999.-№4.-с.7-27.
17. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Гостехтеориздат. Москва-Ленинград, 1952.
18. Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ulyanova E.V. Fuel, 1999, 78(6), p.635-638.
19. Alexeev A.D., Feldman E.B., Vasilenko T.A. Fuel, 2000, 79(), p.939-943.
20. Алексеев А.Д., Синолицкий В.В. Инженерно-физический журнал (ИФЖ).- Минск: Наука и техн20
21. ика, 1985.- т.XLIX, №4.-с.648-652.