

УСТАНОВКА ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ И ЯМР ИССЛЕДОВАНИЙ СИСТЕМЫ «УГОЛЬ - МЕТАН» ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

д.т.н. Алексеев А.Д., к.т.н. Сынков В.Г., к.ф.-м.н. Шаталова Г.Е.,
инж. Дегтярь С.Е., инж. Кублицкая В.А., инж. Коврига Н.Н. (ИФГП
НАН Украины)

Розроблена схема установки та методика створення високого тиску метана для рентгеноструктурних та ЯМР досліджень системи «вугілля-метан».

SET DEVELOPED FOR X-RAY AND NMR INVESTIGATION OF «COAL-METHAN» SYSTEM UNDER HIGH PRESSURE

Alexeev A.D., Syнков V.G., Shatalova G.E., Degtyar S.E., Kublitzkaya V.A.,
Kovriga N.N.

It have been developed technique and the set destined for obtaining methane high pressure as well as for X-ray and NMR research of «coal-methane» systeme

Известно [1-3], что основная масса метана ($\approx 70\%$) сосредоточена в закрытых порах и межмолекулярном пространстве угольного вещества в виде газа или твердого углеметанового раствора, десорбция из которого растягута во времени и зависит от локальных термодинамических условий горного массива. В [4] высказана гипотеза о том, что угольное вещество имеет четыре фазовых состояния, параметры решетки которых изменяются в диапазоне $d = 3,36-4,7 \text{ \AA}$, а относительное содержание фаз - в зависимости от степени метаморфизма угля. Также предположено, что метан, даже при небольших колебаниях давления (0,1-4 МПа), может сорбироваться или десорбироваться алифатическими цепочками аморфной составляющей угольного вещества.

Тем более при больших колебаниях давлений (0-200 МПа), имеющих место в локальных зонах геологических нарушений и в процессе воздействия техногенных факторов, вероятность протекания процессов сорбции и десорбции метана из твердого раствора более высокая, а кинетика протекания этих процессов представляет большой интерес для прогнозирования газодинамических явлений и разработки мероприятий предотвращения их негативных последствий.

Моделирование термодинамических условий горного массива с наблюдением «in situ» за изменением структурного состояния угольного вещества методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) возможно при использовании камеры высокого давления, обеспечивающей проведение эксперимента в

диапазоне газовых давлений 0,1- 300 МПа и температур – 0 – 200⁰ С. Особые трудности представляет уплотнение подвижных разъемов газовой аппаратуры и обеспечение безопасности лабораторных работ.

Известно несколько конструктивных схем камер высокого давления (КВД) для РСА твердых тел [5]. Общей особенностью этих камер является наличие внешних генераторов газового давления (компрессора, мультипликатора), а частными – способ уплотнения полости с газом: посредством использования ртути или сильфона; способ генерации давления; с помощью термокомпрессии или за счет кинетической энергии летящей пули.

Нами предложена двухступенчатая технология получения высокого газового давления, реализуемая при помощи установки, схема которой представлена на рис.1. Установка состоит из нескольких функциональных узлов: баллона 1 с метаном, мультипликатора 2, измерительной ячейки 3, запорного вентиля высокого давления 4, установленного в корпусе мультипликатора, трубопроводов высокого давления 5, манометра высокого давления 6, ванны охлаждения 7, системы термостабилизации 8, запорных вентилей низкого давления 9, стопорной гайки плунжера мультипликатора 10, рентгеновского дифрактометра или спектрометра ЯМР 11.

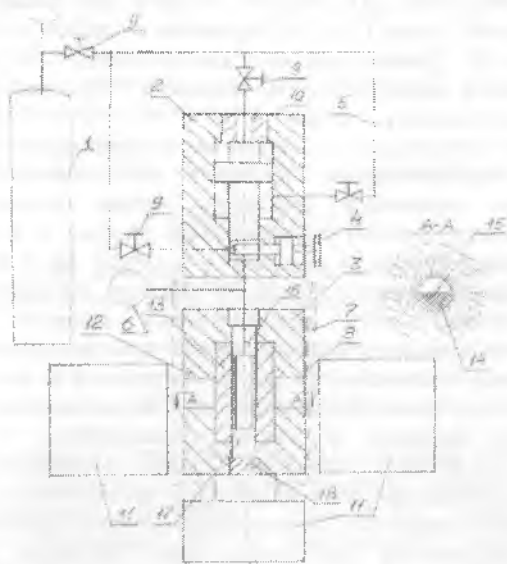


Рис.1. Схема установки.

Генерация давления осуществляется следующим образом. Все газовые каналы деталей КВД, охлажденных в ванне 7 до температуры -70°C заполняются метаном (20-30 МПа) из газового баллона 1. После фиксирования $T = -70^{\circ}\text{C}$ систему отключают от баллона и линий низкого давления с помощью запорных вентилей 4 и 9, а температуру в камере с помощью системы терморегулирования 8 доводят до нужного значения ($0 \dots 200^{\circ}\text{C}$). В результате термокомпрессии давление в КВД повышается в соответствии со значениями коэффициента Амага $\rho = PV / P_0 V_0$, где параметры $P_0 V_0$ соответствуют начальным условиям [6,7].

Если для эксперимента необходимо давление, превышающее соответствующее значение, полученное в результате термокомпрессии, его увеличивают с помощью мультипликатора 2. Перемещение плунжера мультипликатора с помощью газа низкого давления сжимает газ в полости высокого давления до нужной величины, после чего положение плунжера в канале фиксируют запорным вентилем 9 или гайкой 10. Затем камеру устанавливают на столике гониометра дифрактометра или между полюсами спектрометра ЯМР, термостатируют и производят измерения.

Измерительная ячейка в зависимости от методики (РСА или ЯМР) имеет свои конструктивные особенности. Ячейка для РСА состоит из двух несущих слоев: внешнего бандажа 12 из легированной стали (X18H9T, 5XHM, 40XH) и внутреннего слоя 13 из бериллия. В бандаже выполнена двойная секторная щель (35° , высота 10 мм) для входа и выхода рентгеновских лучей. Слои 12 и 13 сопряжены с натягом по конической поверхности $2\alpha = 2^{\circ}$. Диаметр рабочего канала ячейки - 10 мм, среднее значение наружного диаметра слоя из бериллия и его высота - 20 мм, наружный диаметр бандажа - 50 мм.

Держатель 14 образца угля 15 имеет вид полуцилиндра с торцевыми замками на уплотнительных пробках 16,17, обеспечивающими пространственную ориентацию плоскости образца относительно оси вращения гониометра. Верхняя уплотнительная пробка 16 фиксируется в осевом направлении буртом, а нижняя 17 - гайкой 18; с их помощью происходит замыкание осевого усилия от газового давления на бандаж камеры. Уплотнение пробок осуществляется набором бронзового, фторопластового и резинового колец. Торцевые уплотнения сопрягаемых с пробками ниппелей обеспечиваются за счет сопряжения по схеме «конус - конус», причем угол наклона образующих конусов различается на $1-2^{\circ}$.

Предельное давление в камере определяется, в основном, механическими свойствами бериллия. Оценки показывают, что при гарантированном уровне предела текучести при растяжении $\sigma_s \leq 260$ МПа и изотропии прочности материала, минимальное расчетное рабочее давление наступления пластичности внутреннего слоя находится на уровне $P_{ss} \leq 165$ МПа, а разрушающее - $P_b \leq 290$ МПа.

Обработка зависимостей $P = f(T)$ для метана с помощью метода наименьших квадратов при линейной форме аппроксимации представлена на рис.2. Максимальная среднеквадратичная ошибка аппроксимации для кривой с исходным давлением (при $T = -70^{\circ}\text{C}$) $P_{\text{и}} = 10$ МПа составляет $S = 2,3$ МПа.

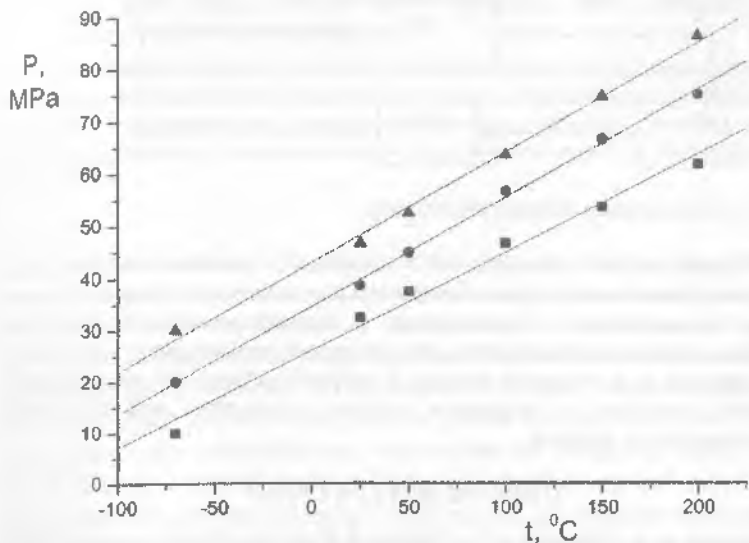


Рис.2. Зависимость конечного давления в камере P от температуры t и исходного давления при температуре -70°C .

Уравнение аппроксимации для этого случая имеет вид:

$$P = 26,02 + 0,19 T, \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

Для исходных давлений 20 и 30 МПа конечное давление с ошибкой $S = 1-1,5$ МПа можно вычислить из соотношений (2) и (3) соответственно:

$$P = 34,56 + 0,21 T, \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

$$P = 43,03 + 0,21 T, \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

Система терморегулирования (рис.3) в диапазоне $0-200^{\circ}\text{C}$ состоит из электронного термометра (ЭТ), использующего медный терморезистор (ТР), регулируемого источника постоянного напряжения (ИП), проволочного нагревателя (Н) и персонального компьютера (ПК). Источник постоянного напряжения служит для установки требуемой мощности при конкретной температуре, которая регулируется данными электронного термометра, связанного с персональным компьютером.

Электронный термометр передает данные о температуре на ПК, который осуществляет управление термостабилизацией. Зависимость температуры в камере от мощности на нагревателе предварительно калибруется, и вносится в память ПК для более плавной регулировки температуры.

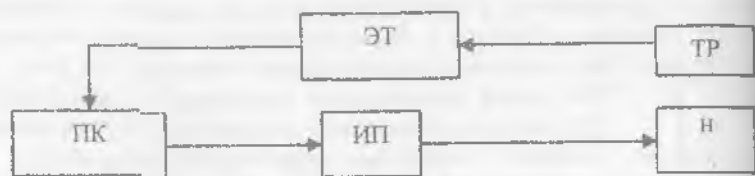


Рис.3. Схема системы термостабилизации.

Предложенная конструкция установки позволит исследовать изменение физических и физико-химических свойств угля при давлениях метана, соизмеримых с давлениями в горном массиве в широком диапазоне реальных температур. Это позволит моделировать процессы формирования и деструкции микро- и макроструктуры газонасыщенного угольного вещества и предлагать методы устранения или смягчения газодинамических явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Зверев В.И. и др. Распад газоугольных твердых растворов// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. Новосибирск. 1994.-№3.-с.65-70.
2. Диплом №9 на открытие № А-016 от 30.06.94 г. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Васьков Ю.Ф. и др.
3. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. М.: Наука. 1987.- 310 с.
4. Алексеев А.Д., Шаталова Г.Е., Ульянова Е.В. и др. ЯМР и рентгеноструктурные исследования системы уголь-метан// Физико-технические проблемы горного производства. Донецк.2003.-Вып.6.- с.13-23.
5. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: «Химия», 1976.-432 с.
6. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К.Кикоина. М. Атомиздат, 1976.-1006 с.
7. Справочник химика. Т.1. Л.-М.: ГНТИХЛ, 1951.- 895 с.