

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ КАМЕННЫЙ УГОЛЬ-ВОДА-МЕТАН ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

к.ф.-м.н. Ульянова Е.В. (ИФГП НАН Украины)

Використовування низьких температур при ЯМР-дослідженнях водо-метано-насиченого вугілля дає можливість розділити внески води і метану в загальні ЯМР-спектри і визначити їх кількість.

RESEARCHING OF SYSTEM COAL-WATER-METHANE AT LOW TEMPERATURES

Ulyanova E.V.

Use of low temperatures at NMR-researches of saturated coals with water - methane is put possibility to divide contributions of water and methane to the general NMR-spectrums and to define their amount.

В условиях естественного залегания угольный пласт представляет собой сложную термодинамически уравновешенную природную систему, состоящую из угольной массы, газов (на шахтах Донбасса основной частью горного газа является метан) и воды. При этом метан и вода не просто пассивные элементы системы, а составляющие угольных пластов, оказывающие существенное, скорее всего решающее влияние на их поведение. Главная трудность заключается в том, что рассматриваемая система трехфазна: твердое тело-жидкость-газ. Вопросы термодинамического равновесия в таких системах практически не изучены.

Много внимания было уделено исследованию взаимодействий в системе твердое тело – вода [1-7], так как вода занимает особое место среди жидкостей благодаря ее уникальным свойствам (полимерный характер структуры воды, наличие кооперативной сетки водородных связей). Исследовалось также влияние природы поверхности на свойства граничной фазы.

В суждениях о характере движения адсорбированных молекул, большую роль сыграли работы известных ученых Э. Ридила [8], Я. де Бура [9] и его учеников [10]. Из различных моделей мономолекулярного адсорбционного слоя Я. де Бур [9] выбирал два предельных случая: модели локализованной и нелокализованной адсорбции. В случае локализованной адсорбции адсорбированные молекулы прочно связаны с адсорбционными центрами; они не обладают поступательными степенями свободы и не колеблются параллельно или перпендикулярно поверхности. Однако локализованный характер адсорбции не означает, что адсорбированные молекулы остаются все время неподвижными. Сам факт существования адсорбционного равновесия между газом и адсорбционным слоем указыва-

ст на наличие движения молекул перпендикулярно поверхности, не говоря уже о движении вдоль нее.

Миграция адсорбированных молекул по поверхности осуществляется скачками от одного адсорбционного центра к другому. Связь между временем пребывания молекулы на одном участке τ_c и энергией активации V_0 для скачкообразного перемещения по поверхности описывается уравнением Я. И. Френкеля [11]

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{V_0/RT}, \quad (1)$$

где τ_0 – константа, связанная с периодом колебания адсорбированной молекулы. Величина V_0 является разностью между теплотой адсорбции молекулы на активном центре поверхности и на ее участке между двумя активными центрами. Поэтому V_0 значительно меньше теплоты адсорбции Q . При физической адсорбции на гидрофильных (полярных) поверхностях значение V_0 обычно составляет 1/3-1/2 величины $Q \geq 40$ кДж/моль [12]. Это существенно больше энергии теплового движения $RT \sim 2,4$ кДж/моль (при $T=290-295$ К). Следовательно, время задержки τ_c превышает период колебаний τ_0 , имеющий порядок 10^{-13} с, но заведомо меньше времени адсорбции t . При физической адсорбции на полярных адсорбентах отношение t/τ_c составляет ~ 5000 [9,12]. Когда V_0 меньше энергии теплового движения, тогда адсорбированные молекулы свободно перемещаются по поверхности в двух направлениях. Адсорбционные слои, состоящие из таких молекул, ведут себя подобно двумерному газу. Адсорбция в этом случае описывается нелокализованной моделью. По Я. де Буру, при идеальной нелокализованной адсорбции адсорбированные молекулы сохраняют вращательные и две трансляционные степени свободы.

Сорбция метана в угле, в отличие сорбции воды, не просто концентрация метана из газовой фазы на поверхности пор. Во-первых, в углях происходит объемное заполнение пор и сорбционным параметром является не поверхность пор, а их объем. Во-вторых, в результате метаморфизма при совместном воздействии газового давления и механических нагрузок (при образовании угля), произошло включение метана внутрь образовавшейся угольной массы без возникновения химических связей [13, 14]. Размеры поглощаемых молекул метана совпадают с размерами пустот, в которых они находятся, и понятие раздела фаз «твердое тело-газ», как и само понятие сорбционного слоя, теряет смысл. Такой метан назван «метаном в твердом растворе» [15-17]. На его долю приходится около 50% всего сорбированного метана.

Поэтому применение классических теорий, разработанных для сорбционных материалов, при изучении поведения метана и оценки его количества в угле является ошибкой многих исследователей. В работе [18],

оценивая поведение метана в угле, авторы исходят из того, что сорбция метана происходит на поверхности пор. Однако традиционное определение количества и состояния метана по изотермам сорбции вносит существенную неопределенность в полученные результаты. Используя теории, применяемые в этих работах нельзя объяснить, почему природные угли марок «К», «Ж», обладая минимальным поровым объемом (по сравнению с остальными марками), могут содержать метана до $45 \text{ м}^3/\text{т}$.

Длительное время, при исследовании углей, применялись методы, приводящие к их деструкции, с выделением растворимых продуктов. При этом нарушалась целостность угольных структур от микро до макро уровня. При таком подходе невозможно исследовать взаимодействия углей с флюидами. Существенно продвинулся при решении глобальных угольных проблем позволило применение неразрушающих физических методов.

Среди инструментальных методов, применяемых для изучения поведения флюидов в различных гетерогенных системах, успешно применяются ЯМР методы [19-21]. Особое место занимает ЯМР метод широких линий, позволяющий исследовать взаимосвязь угля с флюидами. Нами, при проведении исследований на ^1H ЯМР спектрометре широких линий, использован автодинный метод с целью повышения чувствительности и точности измерений. Получаемые ЯМР-спектры от систем уголь-вода, уголь-метан, уголь-вода-метан представляют собой производную (рис. 1б) [22], от линии поглощения (рис. 1а) и состоят из суперпозиции двух линий (узкой и широкой).

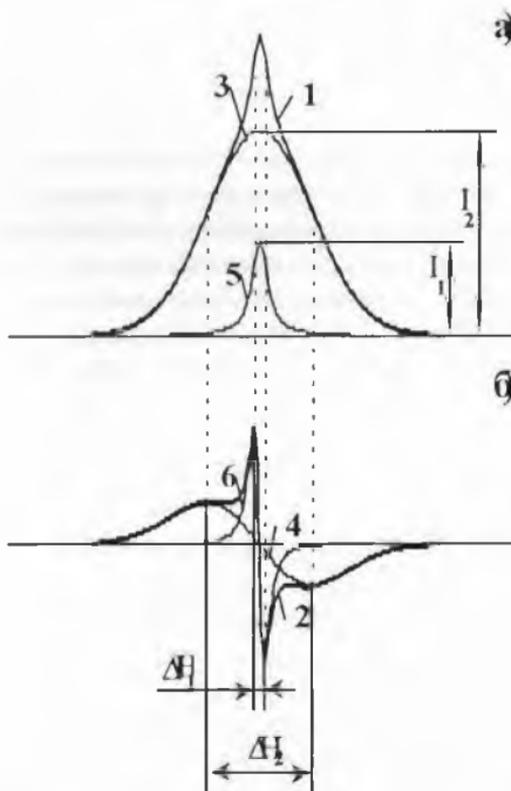


Рис. 1. Линия поглощения спектра ЯМР твердого тела, содержащего флюид (а) и производная от линии поглощения (б): 1 - спектр поглощения; 2 - первая производная от спектра поглощения; 3 - широкая составляющая спектра поглощения; 4 - широкая составляющая первой производной спектра поглощения; 5 - узкая составляющая спектра поглощения; 6 - узкая составляющая первой производной спектра поглощения. I_1 , I_2 интенсивности, ΔH_1 , ΔH_2 – ширина для узкой и широкой линий ЯМР спектра. соответственно.

Вклад в широкую линию дает водород, входящий в структуру угля, в узкую линию – водород воды и метана. Величина ΔH зависит от подвижности ядер 1H в исследуемой системе. Ширины линий ΔH_1 и ΔH_2 узкой и широкой составляющих на ЯМР спектре отличаются на порядок [17-23]. Ширина резонансных линий сорбированных воды и метана ΔH_1 меняется от 0,1 до 1,0 Э в зависимости от подвижности ядер, ширина линии спектра от органики угля (ΔH_2) меняется от 5,5 до 6,5 Э в зависимости от степени метаморфизма.

Интенсивности I_1 и I_2 линий спектра ЯМР зависят от количества резонирующих ядер и их подвижности. При одинаковом количестве резонирующих ядер, но разной подвижности значения I будут разными [24].

Применение метода ЯМР широких линий с использованием низких температур, позволило оценить влияние пористой структуры и активных центров поверхности на энергию активации V_0 и времена корреляции τ_c проще, чем, например, измерения в широком интервале T энтропии [25], диэлектрических потерь на различных частотах, частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [26].

Учитывая сложность поведения трех фазной системы уголь-вода-метан, исследования были проведены сначала на искусственно приготовленных увлажненных углях, потом на метанонасыщенных углях и только потом исследована система уголь-метан-вода.

Используя приближенную теорию Бломбергера, Пурселла и Паунда [27], из экспериментальных данных по низкотемпературному уширению линий ЯМР сорбированной воды, получена информация об изменении времени корреляции τ_c . Время корреляции характеризует степень подвижности молекул воды. Согласно работе Дж.Уо, Э.Федина [28], частота корреляций молекул τ_c , ширины линий ΔH и ΔH_0 при данной температуре и температуре жесткой решетки, соответственно, связаны соотношением:

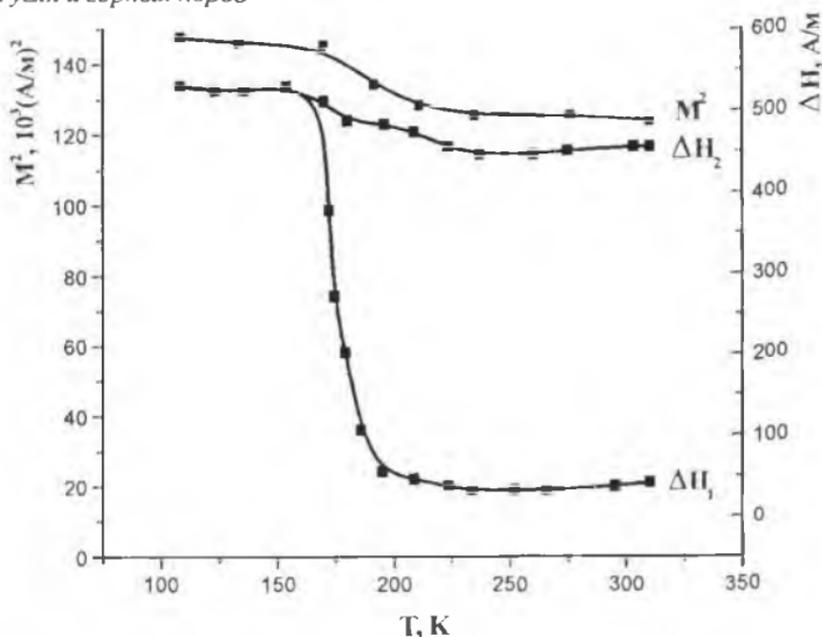
$$(\Delta H)^2 = \frac{2(\Delta H_0)^2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\alpha \gamma \Delta H}{\omega_c}, \quad (2)$$

где ΔH_0 – ширина линии замороженной решетки; $\alpha = 8 \ln 2$; $\gamma = 4258 \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-1}$; $\omega_c = 2\pi/\tau_c$ – частота реориентации.

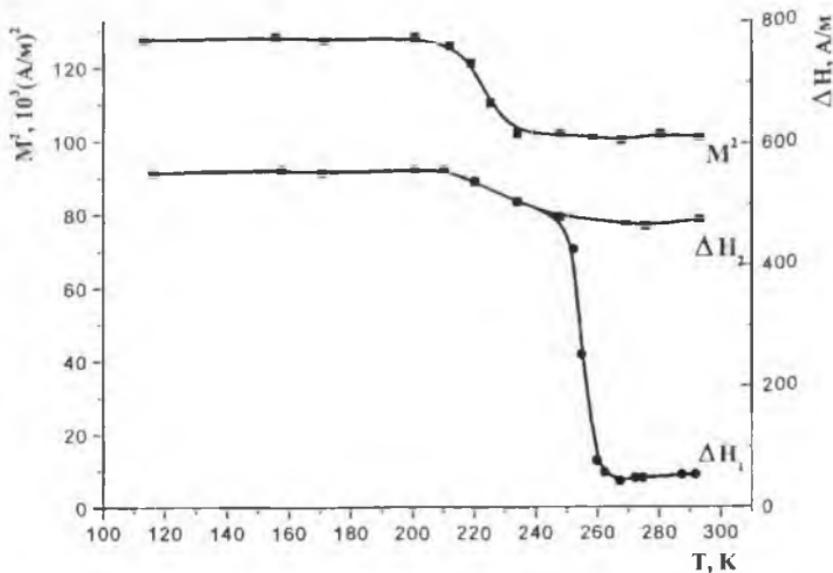
Отсюда выражение, определяющее время корреляций τ_c можно представить в виде:

$$\tau_c = \frac{2\pi}{\alpha \gamma \Delta H} \operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Низкотемпературные зависимости ширины линий и вторых моментов были получены для нескольких марок углей (рис.2).



(a)



(б)

Рис. 2. Зависимость ширины линий ΔH_1 , ΔH_2 и вторых моментов M^2 спектров ЯМР от температуры в угле для марки А ($V^\Gamma = 5\%$) (а) и для марки К ($V^\Gamma = 26\%$) (б).

Характерная особенность низкотемпературных спектров ЯМР углей это различие в температурах фазового перехода адсорбированной воды из жидкого в кристаллоподобное состояние для углей разных марок (рис.3).

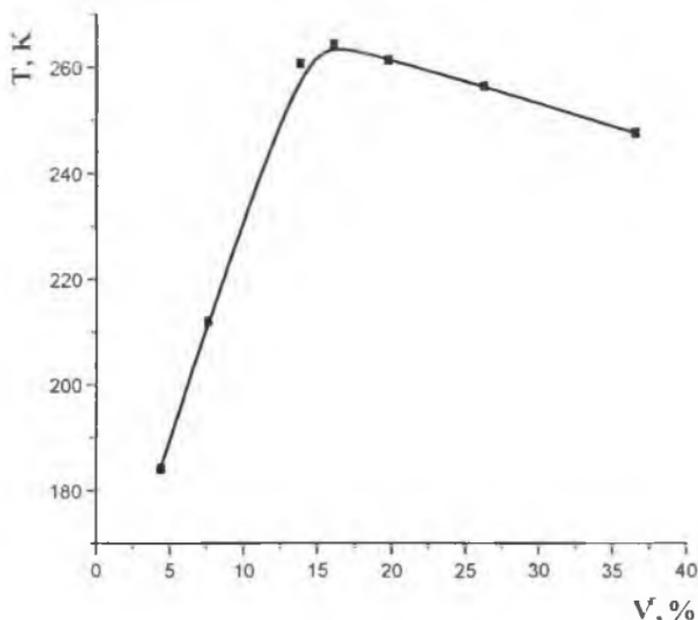


Рис. 3. Зависимость температуры T фазового перехода адсорбированной воды из жидкого в кристаллоподобное состояние от выхода летучих $V^Г$ углей.

Переход происходит не скачком, а в небольшом температурном интервале, так как в начале замерзают молекулы, более слабо связанные с поверхностью. Как показал А.Блох [29], ближайшие к поверхности 2-3 монослоя сохраняют подвижность вплоть до весьма низких температур, когда происходит замораживание вращательной подвижности.

Для антрацитов переход начинается при 183 К, для углей с $V^Г = 26\%$ при 158 К, для углей с $V^Г = 39\%$ при 233 К.

Согласно уравнению Уо-Федина [28] потенциальный барьер заторможенного движения V_0 выражается простым соотношением

$$V_0 = 155,4 T (\text{К}) \text{ Дж/моль}, \quad (4)$$

где T – температура фазового перехода.

Максимальная величина V_0 составляет 40,74 кДж/моль для углей с выходом летучих $V^Г = 39\%$, минимальная – 28,43 кДж/моль для антрацитов ($V^Г = 5\%$). Таким образом, связь молекул воды с сорбционными центрами наибольшая для углей средней стадии метаморфизма. Как следует из (3), время корреляций τ_c для углей с $V^Г = 39\%$ составляет $2,8 \cdot 10^{-5}$ с при температуре 233 К для углей с $V^Г = 26\%$ такое же время корреляций для молекул воды получаем уже при температуре 253 К, а для антрацитов с $V^Г = 5\%$ время корреляций равно $3,1 \cdot 10^{-5}$ при температуре 173 К.

Вода и метан (в водо-мстанонасыщенном угле) в спектрах ЯМР (при комнатной температуре) не разделяются, так как они дают суммарный

вклад в узкую составляющую спектра. Интенсивность и ширина узкой линии ЯМР спектра системы уголь-метан-вода дает общую информацию о количестве и подвижности сорбированных молекул воды и метана. Поскольку механизмы сорбции воды и метана на углях различны, то при понижении температуры эти два флюида должны вести себя не одинаково.

Эксперименты, проведенные на метанонасыщенных углях, показали, что до температуры 90К фазового перехода для сорбированного в углях метана не происходит. Это дает возможность разделить вклады от воды и метана при низкотемпературных измерениях водо-метанонасыщенных углей.

На рис.4 показана зависимость интенсивности узкой линии ЯМР спектров от температуры для антрацита с водо-метановой смесью. Видно, что сорбированная вода (из водо-метановой смеси) перешла в кристаллоподобное состояние при той же температуре, что и вода в увлажненном образце.

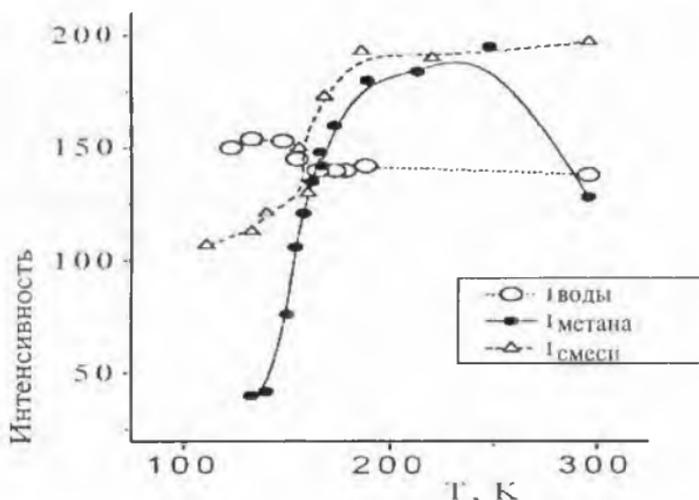


Рис. 4. Зависимость интенсивности узкой линии ЯМР спектров от температуры для антрацита с водо-метановой смесью.

Сорбированный метан остается в подвижном состоянии (интенсивность узкой линии I равна 110). Потенциальный барьер, тормозящий движение молекул составляет для воды, адсорбированной на антраците, 28,43 кДж/моль. Для сорбированного метана потенциальный барьер, тормозящий движение находится ниже 14,1 кДж/моль. В водо-метановой смеси, сорбированной на углях, фазовый переход для сорбированной воды происходит значительно раньше, чем для метана. Это явление дает возможность разделить воду и метан, сорбированные углем.

Адсорбция в углях низкой и средней стадии метаморфизма по классификации Я. де Бура является локализованной адсорбцией. Адсорбция

метана в углях ближе по типу к нелокализованной адсорбции. Поэтому, использование низких температур при ЯМР исследованиях водо-метано-насыщенных углей, дает возможность разделить вклады воды и метана в общий спектр и определить их количество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Croxton C. Statistical mechanics of the liquid surface -Chichester: Wiley, 1980. –336с.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамика: Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. –584с.
3. Манк В.В., Лебовка Н.И. Исследование структурных и динамических свойств граничных слоев воды методом ЯМР// Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1984. – Т. 16. – С. 38-45.
4. Тарасевич Ю.И. Исследование состояния молекул воды и углеводов, адсорбированных на гидрофильных и гидрофобных поверхностях// Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – 1984. – Т. 16. – С. 28-37.
5. Randles JE. Structure at the surface of water and aqueous electrolyte solutions// Phys. Chem. Liquids. -1977 –V. 7. –N 1/2 - P. 107-179.
6. Кронстон К. Физика жидкого состояния – М.: Мир, 1978. – 400с.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. Думка, 1975. – 352с.
8. Ридил Э. Развитие представлений в области катализа - М.: Мир, 1971. – 252с.
9. Де Бур Я.Х. Динамический характер адсорбции - М.: Изд-во иностр.лит., 1962 – 291с.
- 10.Схолтен Й.Й., Крейер С. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов - М.: Мир, 1973. – 168с.
11. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975. – 592с.
12. Де Бур Я.Х. Катализ: Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций - М.: Изд-во иностр.лит., 1959 –18с.
13. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Зверев И.В. Физ.-техн.проблемы разработки полезных ископаемых. –1994. - Т.3. –65с.
14. Малышев Ю.Н., Трубецкой А.Н., Айруни А.Г. Фундаментально – прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов, М.: изд. Академии горных наук, 2000. - 520с.
15. Алексеев А.Д. и др. Диплом №9 на открытие №А-016 – 1994.
16. Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ulyanova E.V. Phase states of fossil coals// SSC – 2004. - V. 130. -№ 10. P. 669-673.
- 17.Alexeev A.D., Ulyanova E.V., Starikov G.P. Latent methane in fossil coal // Fuel. – 2004. - V. 83. - № 10. - P 1407-1411.
18. Бобин В.А. Автореф. дис. ...д-ра техн.наук - Москва: ИПКОН. – 1992.

19. Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках - М.: Наука, 1978. – 160с.
20. Габуда С.П. //ДАН СССР – 1962. –т.143. –С. 840-848.
21. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР спектроскопия - М.: Наука, 1986. –172с.
22. Алексеев А.Д., Морозенко Е.В., Сереброва Н.Н. Связанная вода в углях разной степени метаморфизма // ДАН УССР – 1979. - № 3, с.Б. - С. 630-633.
23. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности - М.: Недра, 1992 – 184с.
24. Пул Ч. Техника ЯМР спектроскопии - М.: Мир, 1970. – 572с.
25. Валькенштейн Структура и физические свойства молекул - М.-Л., 1955. – 490с.
26. Гречишкин В.С., Скрипов Ф.И., в Парамагнитный резонанс -Казань, 1959 – 160с.
27. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.// Phys. Rev.- 1948. –V. 73. - P. 679-687.
28. Уо Джо С., Федин Э.И. Об определении барьеров заторможенного вращения в твердых телах// ФТГ, –1962. -№ 4. – С. 2233-2237.
29. Блох А.М. Структуры воды и геологические процессы -М.: Недра, 1969 – 191с.