

А.Д. Алексеев, С.Н. Смоланов, Е.В. Ульянова,
Н.Н. Коврига, И.Н. Смоланов,
Отделение физико-технических горных проблем
ДонФТИ НАНУ, ГВГСС Минтопэнерго Украины

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАНА ПО СПЕКТРАМ ЯМР

Приведено результати вивчення фазового стану в вугіллі на ЯМР-спектрометрі, які дозволили виявити нові аспекти поведінки метану в вугільній речовині.

DETERMINATION OF THE PHASE STATE OF METHANE IN ACCORDIANCE WITH SPECTRUM OF NUCLEAR-MAGNETIC RESORNANCE

The results of study of a phase state of coal with the help of spectrometer of nuclear-magnetic resonance, which allowed revealing the new factors of methane behavior in coal substance.

Всеобщее внимание метан заслужил из-за его важной роли в экономике. Метан – основной компонент природных горючих газов – является важнейшим источником энергии и ценнейшим химическим сырьем.

Метан угольных месторождений можно использовать как энергетическое сырье. В процессе углефикации от бурых углей до антрацитов образуется до 200 м³ метана на 1 т угольной массы. Суммарные количества метана, связанного с углем, весьма значительны. В тоже время метан в угольном пласте является причиной геодинамических явлений.

В настоящее время изучение угля как коллектора газа производится физико-химическими методами и в тесной связи с физикой и химией. Лишь поняв механизм связи угля и метана, можно правильно строить стратегию их безопасного извлечения из недр, борьбы и использования в экономике.

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 маг-

нитное поле $H = H_0 \pm H_i$. 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 [1]. В сорбированном состоянии движение ядер замедляется в зависимости от силы связи сорбированного вещества с сорбентом. Подвижность ядер в исследуемой системе характеризуется шириной линии ΔH ЯМР спектра. Ширина резонансной линии ΔH - это расстояние между экстремумами ее производной. Чем больше подвижность ядер, тем больше значение ΔH (Рис.1). 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 ΔH меньше) [2-4].

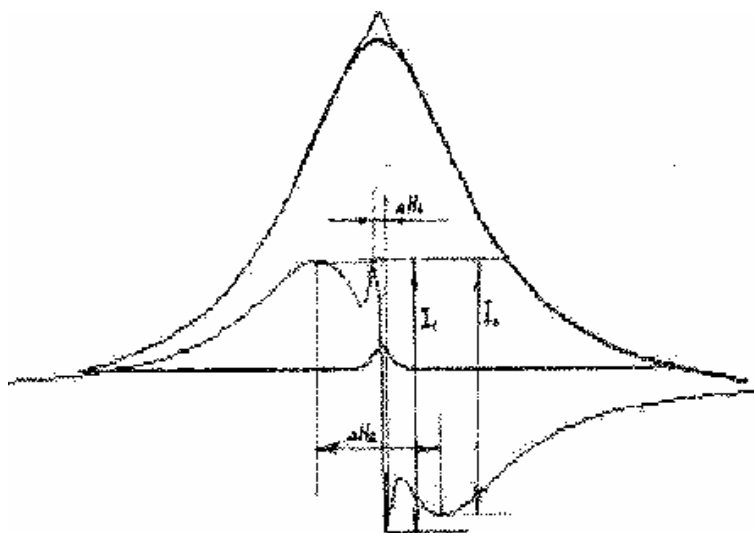


Рис. 1. Линия поглощения ЯМР спектра системы уголь-флюид (а) и ее производная (б): I_1, I_2 – интенсивности; $\Delta H_1, \Delta H_2$ – ширины линий узкой и широкой составляющей спектра, соответственно

Исследования производились на углях марок “А” (шахта “Коммунист”, $V^r=4,8\%$), “Д” (шахта “Челюскинцев”, $V^r=39,0\%$), “КЖ” (шахты “Скочин-ского” 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. 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. Метано-

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

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 идет 1,5 часа, а с фракцией 0,5 мм – 4 часа. Метан из образцов марки "А" (фракция 0,25 мм) десорбируется 10 часов, а из образцов с фракцией 0,5 мм более 2-х 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.

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 [5, 6]. Чтобы приблизить лабораторные условия к природным, использовались угольные образцы марки “КЖ”, “Д” и “А”, вырезанные в виде цилиндров диаметром 8 мм и длиной 15-20 мм, так чтобы они максимально заполняли колебательный контур. Этим мы свели 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.

Нам удалось получить разделение линий ЯМР от сорбированного метана благодаря тому, что в цельном образце сохранены макропоры и трещины. Метан сорбированный в матрице угля отличается по подвижности (на что указывают значения ширины линий ΔH) от метана сорбированного в трещинах. 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. Результаты эксперимента представлены в Таблице 2.

ЯМР спектры от сорбированного метана представляют собой линию сложной формы, состоящую из двух-трех (Рис. 2) хорошо разрешимых линий с разной шириной ΔH . Наименьшую $\Delta H \approx 0,05-0,1$ э дают молекулы метана находящиеся в макропорах и трещинах. Метан сорбированный в микропорах дает $\Delta H \approx 0,3$ э. При давлении метана $\approx 2,0$ МПа появляется линия с шириной $\Delta H \approx 0,7$ э. При давлении метана $\approx 10,0$ МПа величина $\Delta H \approx 1,2$ э. Столь большие значения ΔH означают, что метан включен (интеркалирован) в угольное вещество. Уголь представляет собой сложную систему, состоящую из графитоподобных кристаллитов и полимерных прослоек. Можно предположить, что метан, дающий линию с $\Delta H \approx 0,7$ э, входит в полимерную часть угля, метан с $\Delta H \approx 1,2$ э включен в кристаллиты, что подтверждается рентгеновскими исследованиями.

Зависимости интенсивностей I_1/I_2 и ширины линий ΔH сорбированного метана от давления P

t, сут	P, МПа	I_1/I_2	ΔH , э
КЖ			
2	0,2	4,5	$\Delta H_y=0,08, \Delta H_{ш}=0,36$
4	0,15	4,0	$\Delta H_y=0,09, \Delta H_{ш}=0,66$
10	0,04	1,9	$\Delta H_y=0,11, \Delta H_{ш}=0,7$
15	0,02	1,6	$\Delta H_y=0,14, \Delta H_{ш}=0,7$
16	0	1,2	$\Delta H_y=0,14, \Delta H_{ш}=0,7$
Д			
3	10,0	7,5	$\Delta H_y=0,08, \Delta H_{ш}=0,50$
4	0	3,6	$\Delta H_y=0,12, \Delta H_{ш}=0,72$
5	0	2,8	$\Delta H_y=0,12, \Delta H_{ш}=0,7$
6	0	1,7	$\Delta H_y=0,10, \Delta H_{ш}=0,55$

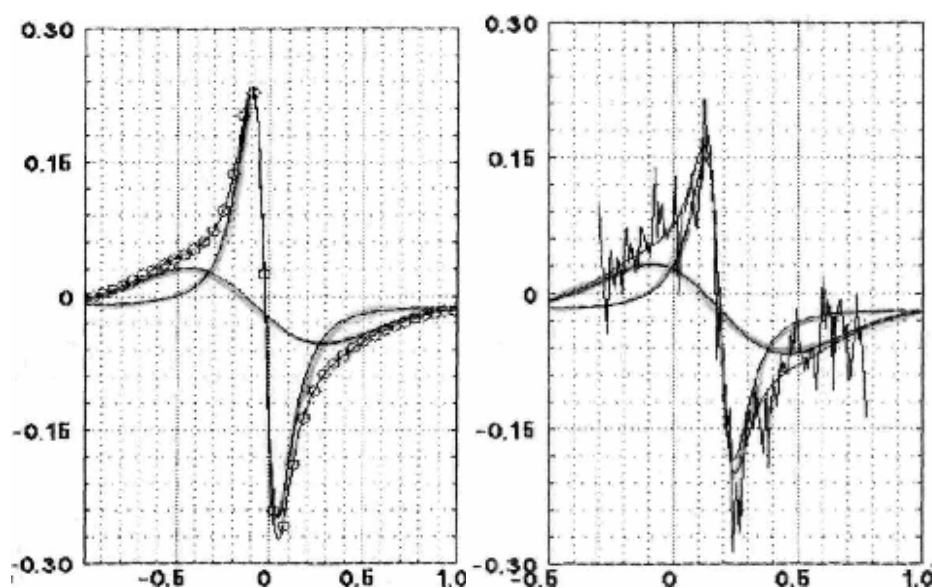


Рис. 2. ЯМР спектры сорбированного метана:

- а) $P=1$ атм; $I_1/I_2=3.6$; $\Delta H_1=0.12$ э; $\Delta H_2=0.72$ э;
 б) $P=1$ атм; $I_1/I_2=1.66$; $\Delta H_1=0.1$ э; $\Delta H_2=0.55$ э

Рентгенографические исследования углей (в больших углах БУР) проводились на установке ДРОН-0,5. Дифрактограммы БУР записывались непрерывно со скоростью 1 град/мин. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$. 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. Для исследования влияния метана на структуру были выточены и отшлифованы бруски из углей марок “Д” и “А” с размерами 25x10x4 мм. Дифрактограммы снимались на высушенных угольных образцах (степень сушки проверялась на ЯМР-спектрометре) и на газонасыщенных. Данные показаны в Таблице 3.

Таблица 3

Результаты исследования влияния метана на структуру угля

Образец	d_{002}, \oplus	L_c, \oplus	L_a, \oplus	d_{10}	φ_{002}	φ_{10}	d_γ	L_γ
Исходный “Д”	3,75	13,5	16,5	2,145	3,5	0,455	5,2	15,0
Метанонасыщенный “Д”-3,6	3,75	16,0	13,0	2,165	5,0	0,55	4,5	13,0
Метанонасыщенный “Д”-2,4	3,675	15,5	13,5	2,16	4,0	0,5	4,8	15,0
Метанонасыщенный “Д”-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”-20,1	3,63	19,5	-	2,15	4,3	2,7	-	

Получено, что продольные L_a и поперечные L_c размеры углеродных пакетов и межполостные расстояния d_{002} , d_{10} , с учетом точности рентгенографических исследований, изменяются при насыщении угольных образцов марки “Д” метаном. Степень упорядоченности углеродной структуры φ при насыщении возрастает, при десорбции значение φ возвращается к исходному значению. Метан, внедренный в угольное вещество, изменяет структуру угля, и эти изменения обратимы.

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 30.06.94 г. 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. Эттингер И.Л. Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы. – М.: Наука, 1988.- 314 с.

УДК 622.411.33.004.82:622.003.13

А.Ф. Булат, И.Ф. Чемерис,
ИГТМ НАН Украины

НАПРАВЛЕНИЯ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Розглянуто основні напрямки енерготехнологічної переробки метана вугільних родовищ. Виконано порівняння розглянутих напрямків по питомих капітальних витратах, питомого прибутку і строку окупності. Показано перевагу використання для переробки метана автономних енергоблоків на базі газопоршневих двигунів, а також шахтних енергокомплексів, що реалізують когенераційні технології.

TRENDS OF ENERGETIC-TECHNICAL PROCESSING OF CBM

The main trends of energetic-technical processing of the coal bed methane are analyzed. Discussed trends were compared as regard to the specific capital costs, specific profit and period of payback. The benefits of an autonomic power-generating unit used for processing the methane on the base of gas piston motor as well as energetic complexes, which realize co-generating technologies are demonstrated.

Запасы метана угольных месторождений Украины составляют около 10 триллионов нм³. В то же время при разработке угольных месторождений практически весь шахтный метан выделяется в атмосферу, что, с одной стороны, является невозполнимой потерей ценного энергетического и химического сырья и, с другой стороны, наносит существенный вред окружающей среде и угрожает возникновением парникового эффекта. За период времени 100 лет метан вызывает глобальное потепление на единицу веса примерно в 21 раз больше, чем СО₂. Выделение шахтного метана осуществляется в результате предварительной дегазации через наземные дегазационные скважины (содержание СН₄ более 95 %), через дегазационные внутришахтные ставы (содержание СН₄ в пределах 20 % - 90 %) и с воздухом исходящей вентиляционной струи. Доля эмиссии шахтного метана составляет примерно 10 % от всей эмиссии метана антропогенного происхождения и в настоящее время около 70 % этого метана выходит из шахты через системы проветривания.