

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Надутый, В.П. Вероятностные процессы вибрационной классификации минерального сырья / В.П. Надутый, Е.С. Лапшин. – Киев: Наук. думка, 2005. – 180 с.
2. Вайсберг, Л.А. Просеивающие поверхности грохотов. Конструкция, материалы, опыт применения / Л.А. Вайсберг, А.Н. Картавий, А.Н. Коровников. – СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. – 252 с.
3. Кранц, П. Сферическая тригонометрия / П. Кранц. – М.: ЛКИ, 2007. – 96 с.

УДК 662.6:543.812:536.483:539.143.43

Канд. физ.-мат. наук А.Н. Молчанов
(ИФГП НАН Украины)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ УГОЛЬ-ВОДА-МЕТАН

При низких температурах досліджені фазові переходи води в кристалоподібний стан у пористій структурі ряду вугіль і силікагелів. Запропоновано методику визначення кількості метану й води, сорбованих вугіллям.

LOW TEMPERATURE STUDIES OF COAL-WATER-METHANE SYSTEM

Phase transitions of water in the crystal-like state in the porous structure of a number of coal and silica at low temperatures were investigated. The method for determination of methane and water amount adsorbed in coal was proposed.

Угли в естественных условиях насыщены водой и метаном. При исследовании состояния и количества обоих этих флюидов возникают затруднения, связанные со сложностью их разделения. В таком случае незаменимым оказывается метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий [1]. Сочетание метода ЯМР и низких температур позволяет оценить влияние пористой структуры и активных центров поверхности на энергию активации U_0 и времена корреляции τ_c проще, чем, например, измерения в широком диапазоне температур энтропии [2], диэлектрических потерь на различных частотах, частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [3].

Из экспериментальных данных по низкотемпературному уширению линии ЯМР от ядер водорода сорбированной воды может быть получена информация об изменении времени корреляции τ_c , характеризующего степень подвижности молекул воды. Согласно работе [4], время корреляции молекул τ_c , ширины линий ΔH и ΔH_0 при данной температуре и температуре жесткой решетки, соответственно, связаны соотношением:

$$\tau_c = \frac{2\pi}{\alpha\gamma\Delta H} \operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где τ_c – время корреляции молекул; ΔH_0 – ширина линии замороженной решетки; ΔH – ширина линии при данной температуре; $\alpha = 8\ln 2$; $\gamma = 4258 \text{ с}^{-1}\text{Э}^{-1}$.

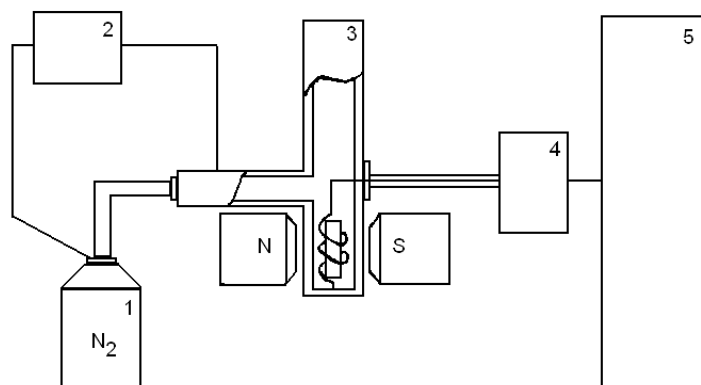
Согласно уравнению Уо-Федина [4] потенциальный барьер заторможенного движения U_0 выражается простым соотношением

$$U_0 = 155,4 T \text{ (К) Дж/моль,} \quad (2)$$

где T – температура фазового перехода в градусах Кельвина.

Известно, что вода в сорбентах с порами малого диаметра замерзает при температурах гораздо более низких, чем в свободном состоянии. Аналогичная ситуация имеет место и в ископаемых углях [1]. Температура замерзания зависит от диаметра поры и силы связи молекулы воды с поверхностью сорбента и тем ниже, чем меньше диаметр. Но в этом случае на характер фазового перехода будут оказывать влияние особенности сорбции флюидов углями разных марок. Полезно также будет использовать в качестве модельных соединений, моделирующих пористую структуру углей, силикагели с известными размерами пор.

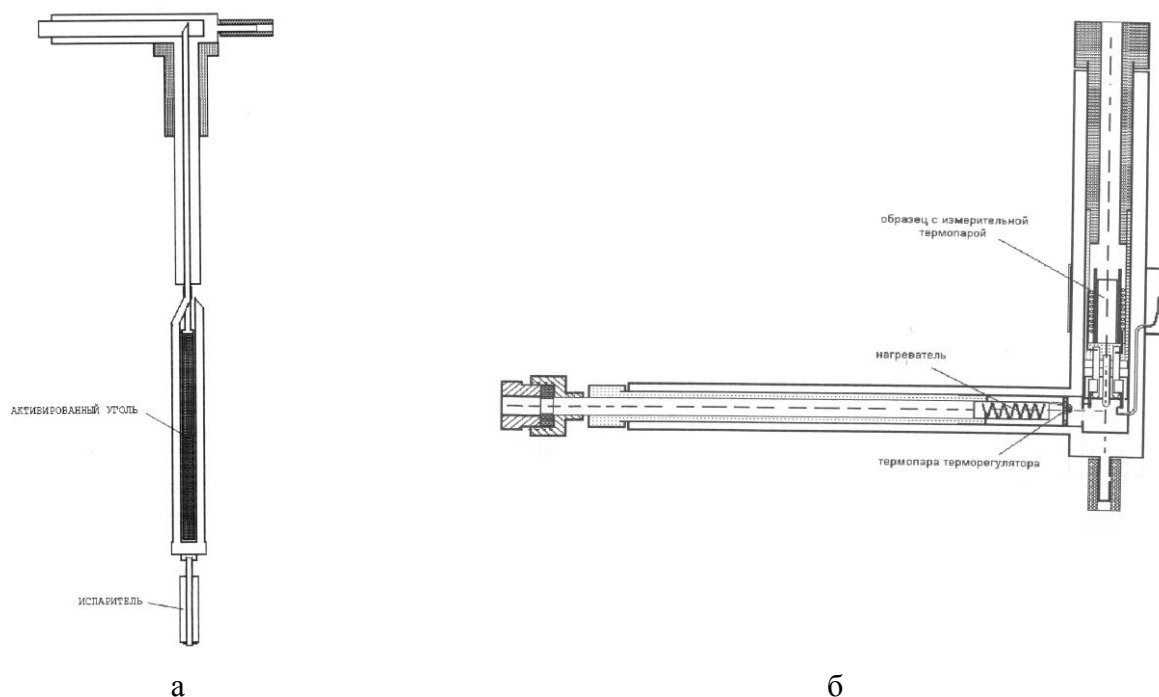
Поскольку для записи спектра ЯМР требуется продолжительное время, в течение которого должна поддерживаться стабильная температура на образце, для проведения низкотемпературных исследований была использована экспериментальная установка, блок-схема которой показана на рис. 1. Главной составной её частью является проточный азотный криостат 3 с системой регулирования и стабилизации температуры образца 2, разработанный для этих исследований, сопрягаемый со спектрометром ЯМР 5 с автодинным детектором 4. Охлаждение образца, располагаемого в приёмном контуре спектрометра в криостате 3, осуществляется потоком паров азота, который создаётся при испарении жидкого азота в сосуде Дьюара 1 нагревателем, управляемым терморегулятором 2. Задание рабочей температуры и её стабилизация осуществляется терморегулятором 2.



1 – сосуд Дьюара; 2 – блок установки и стабилизации температуры; 3 – проточный криостат с экспериментальным образцом; 4 – автодинный детектор; 5 – спектрометр ЯМР.

Рис. 1 - Блок – схема экспериментальной установки

На рис. 2 в разрезе даны основные узлы проточного криостата.



а - задатчик потока хладагента располагаемый в транспортном сосуде Дьюара; б - криостат сопрягаемый с автодинным детектором спектрометра в зазоре магнита
Рис. 2 - Основные узлы проточного криостата:

Проточный криостат обеспечивает проведение исследований в диапазоне температур 90...300 К при точности поддержания температуры на образце не хуже $\pm 0,5$ К.

Поскольку пористая структура угля состоит из пор разных диаметров (с преобладанием пор определенного диаметра), было принято решение провести ряд исследований на модельных соединениях, имеющих поры известного диаметра близкого к предполагаемому размеру пор некоторых углей. Для этого мы использовали силикагели: КСМ-5 (14Å), КСК-2 (65Å) и МСА-750 (380Å).

На рис. 3 – 5 показано изменение интенсивности и ширины спектральной линии ЯМР ^1H воды, сорбированной в достаточно регулярной пористой структуре исследуемых силикагелей при прохождении температуры фазового перехода. С понижением температуры происходит уширение спектральной линии с одновременным уменьшением её интенсивности, что связано с уменьшением подвижности молекул воды.

Значение температуры фазового перехода определялось в точке, соответствующей полувысоте кривой изменения ширины линии ΔH . Как видно из рис. 3 – 5 имеет место тенденция снижения температуры фазового перехода в ряду от крупнопористых сорбентов к мелкопористым. Температура фазового перехода составляет: МСА-750 – 251,2 К, КСК-2 – 234,1 К и КСМ-5 – 207 К.

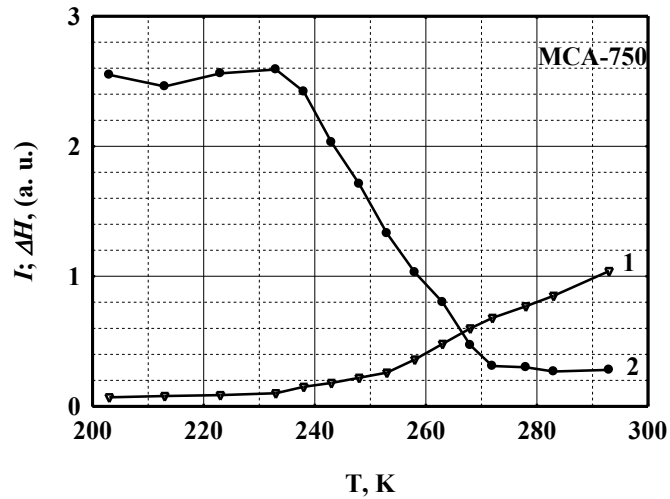


Рис. 3 - Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние в силикагеле МСА-750: температурные зависимости интенсивности (1) и ширины линии (2)

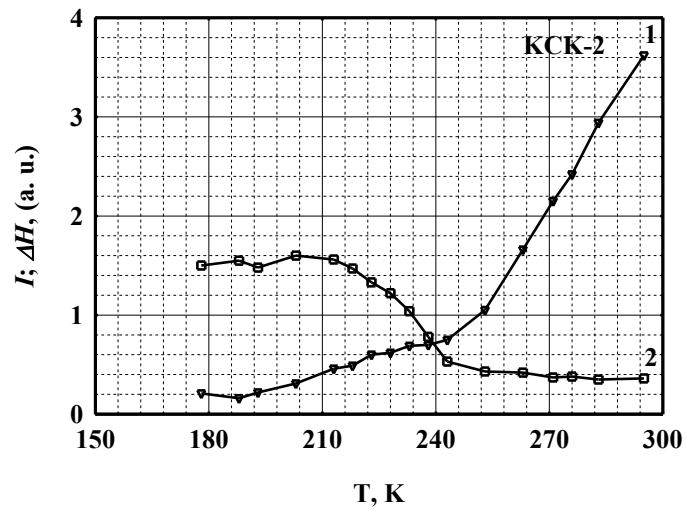


Рис. 4 - Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние в силикагеле КСК-2: температурные зависимости интенсивности (1) и ширины линии (2)

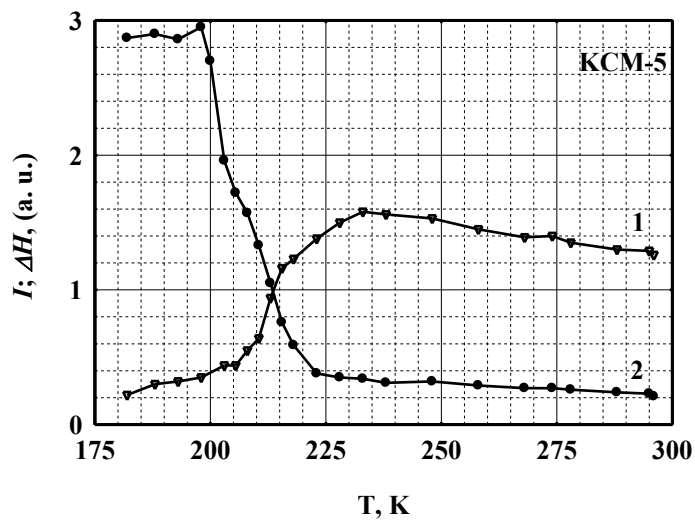
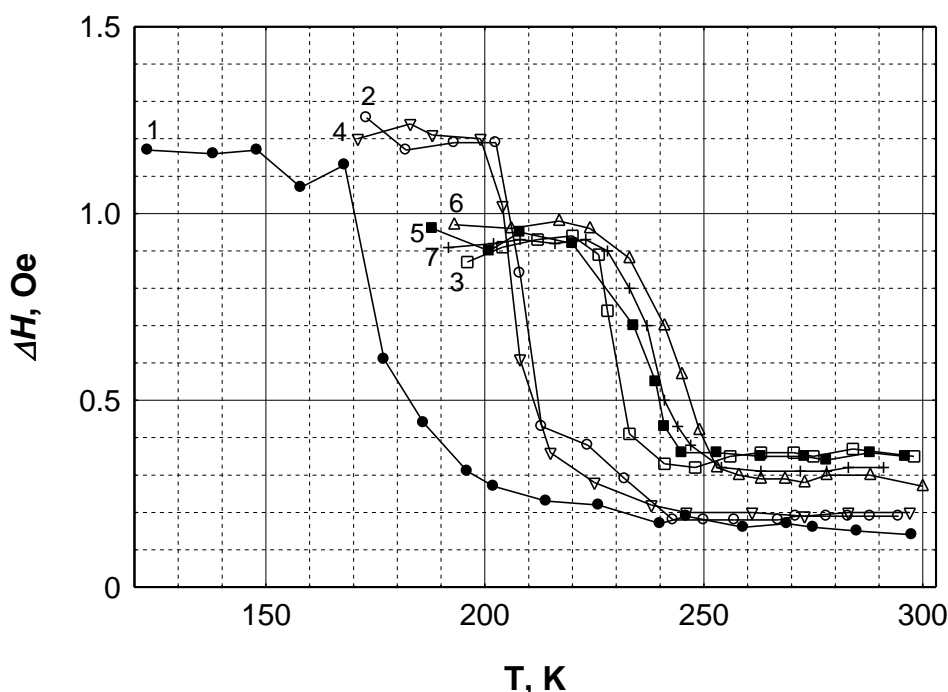


Рис. 5 - Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние в силикагеле КСМ-5: температурные зависимости интенсивности (1) и ширины линии (2)

Далее была исследована система уголь-вода на увлажненных углях марок «Д», «Г», «Ж», «К», «ОС», «Т» и антраците. На рис. 6 показан ход фазовых переходов воды в кристаллоподобное состояние в этих углях. При снижении температуры образца к температуре фазового перехода воды подвижность молекул воды, сорбированной углем, быстро уменьшается. Соответственно падает интенсивность линии ЯМР от протонов воды и возрастает ее ширина. После того, как будет пройдена температура фазового перехода, выделить отдельно линию воды из общего спектра угля и флюида уже невозможно. Вклад от протонов затвердевшей воды в общий спектр ^1H в нижней части рабочего диапазона температур будет отражаться лишь в уширении спектра.



Цифрами обозначены кривые для углей марок:
1 - «А»; 2 - «Д»; 3 - «Г»; 4 - «Т»; 5 - «ОС»; 6 - «К»; 7 - «Ж»

Рис. 6 - Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние в ископаемых углях.

Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние как в силикагелях, так и в углях проходит не скачком, а растянут в некотором температурном диапазоне. Но если для силикагелей этот диапазон равен 20 - 25 градусам, то для углей он вдвое больше, что связано с более широким распределением пор по размерам и взаимодействием молекул воды с сорбционными центрами угля.

Кроме различий в температуре фазового перехода для данных углей, сами фазовые переходы протекают по-разному. Растянутость перехода по температуре объясняется тем что, вначале теряют подвижность молекулы объёмной воды, а затем уже связанные с поверхностью. Как показано в работе [5], ближайшие к поверхности 2 - 3 монослоя молекул воды сохраняют подвижность

вплоть до температур, когда происходит замораживание вращательной подвижности.

Как видно из рис. 6, в случае углей уже нет монотонного изменения температуры фазового перехода при монотонном изменении преобладающего размера пористости. Как и следовало ожидать, минимальная температура фазового перехода отмечена для воды, сорбированной антрацитом, содержащим поры наименьшего диаметра. Далее идёт увеличение температуры при переходе от углей марок «Г» и «ОС» к маркам «Ж» и «К», но затем она вновь падает для марок «Г» и «Д», хотя, как известно, угли марки «Д» обладают открытыми порами наибольших диаметров из всех каменных углей. По полученным значениям температур фазовых переходов согласно уравнению Уо-Федина (2) определен потенциальный барьер заторможенного движения U_o для исследованных углей. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Температуры фазовых переходов воды в кристаллоподобное состояние и значения потенциальных барьеров заторможенного движения U_o для исследованных углей

Марка угля	Д	Г	Ж	К	Т	ОС	А
T_c, K	211	230	239	243	208	236	179
$U_o, кДж/моль$	32,64	35,58	36,97	37,59	32,12	36,51	27,69

Ситуация усложняется если исследуемые угли насыщены сразу двумя флюидами – водой и метаном, т.е. имеет место реальная ситуация, когда для исследования берутся образцы непосредственно из угольного пласта и необходимо получить информацию о содержании обоих флюидов. Сорбция воды в углях – это адсорбция на поверхности открытых пор. Метан же в угле находится в открытой, закрытой пористости, а также растворен в угольном веществе. В таком случае получить необходимую информацию можно только используя метод ЯМР 1H в совокупности с низкими температурами.

Как метан, так и вода, поглощенные углем дают вклад в узкую линию полного спектра ЯМР 1H угольного вещества, насыщенного флюидом. Разделить эти вклады по ширине методом ЯМР широких линий прямо невозможно. Но такая возможность появляется, если перевести воду из жидкого состояния в кристаллоподобное при снижении температуры исследуемого образца.

На рис. 7, (а) показан спектр ЯМР 1H метанонасыщенного угля марки «К», записанный на автодинном спектрометре ЯМР по дифференциальной методике при температуре жидкого азота. Там же (б) для сравнения приведен спектр затвердевшего свободного метана при той же температуре, температура плавления которого при атмосферном давлении составляет 90,67 К. Аппроксимация спектров, выполненная в приближении наименьшей среднеквадратичной ошибки, даёт для твёрдого метана ширину линии 4 Э, а для метана, сорбированного углем, - 2,34 Э, т.е. при азотной температуре метан в структуре угля ещё достаточно подвижен. Это означает, что при более высоких температурах в рабочем диапазоне температур проточного азотного криостата фазовый переход для метана достигнут быть не может.

Рисунки 8 – 10 иллюстрируют изменение состояния флюидов в образцах метанонасыщенных и влажных метанонасыщенных углей. Там же для сравнения приведены кривые фазового перехода воды в структуре соответствующих углей.

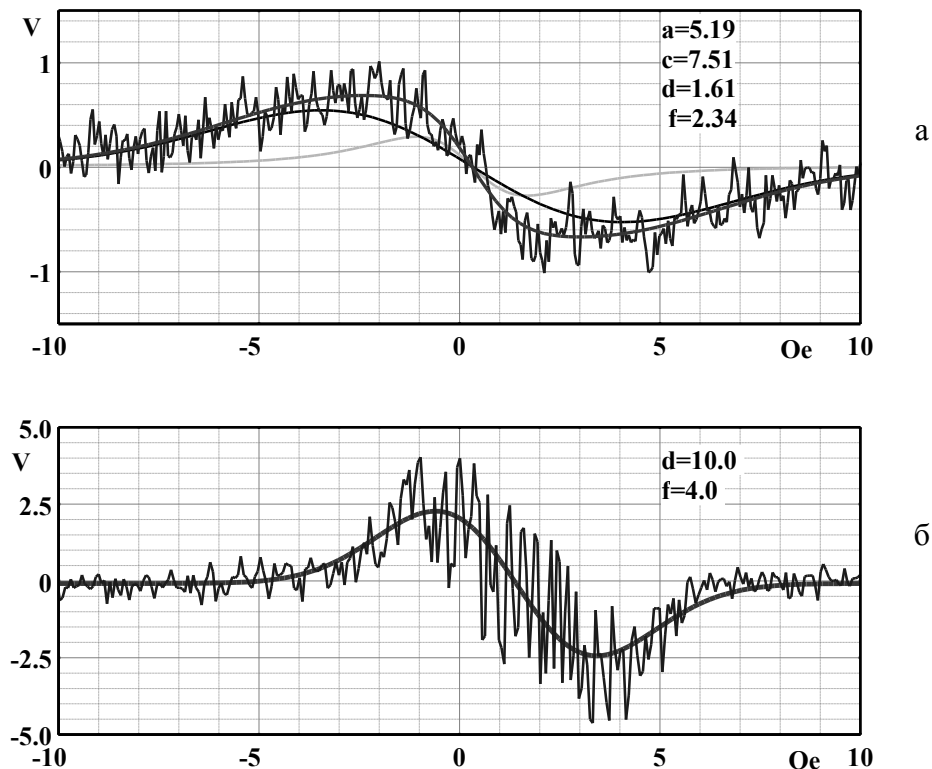
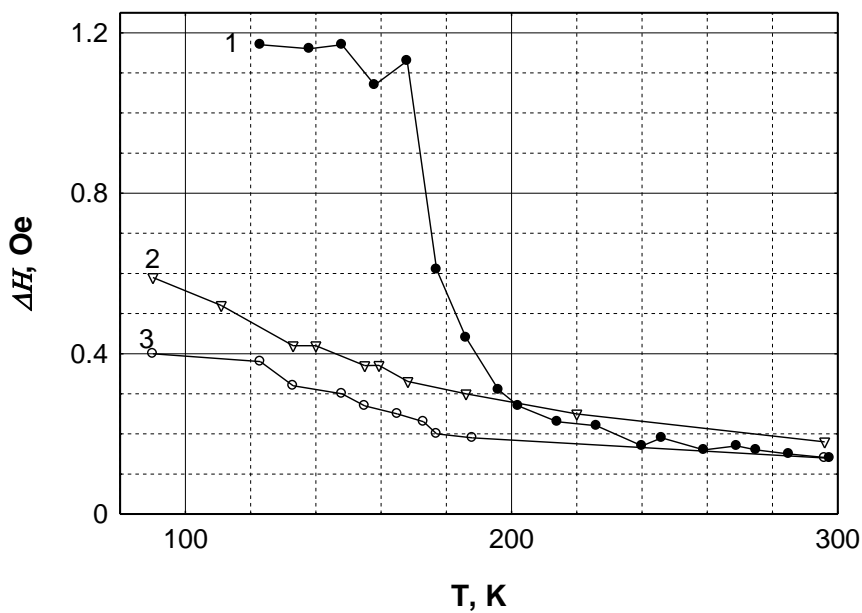


Рис. 7 - Спектр насыщенного метаном угля марки «К» при $T = 77\text{ K}$ (а); спектр твёрдого метана при $T = 77\text{ K}$ (б)



1 - вода; 2 - вода и метан; 3 - метан.

Рис. 8 - Фазовый переход флюидов в антраците

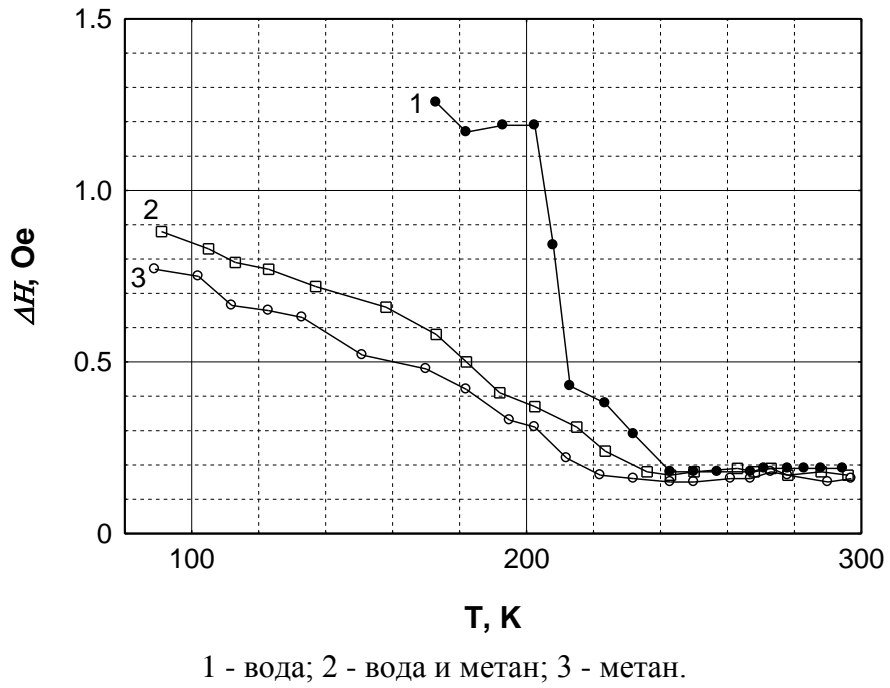


Рис. 9 - Фазовый переход флюидов в угле марки «Д»

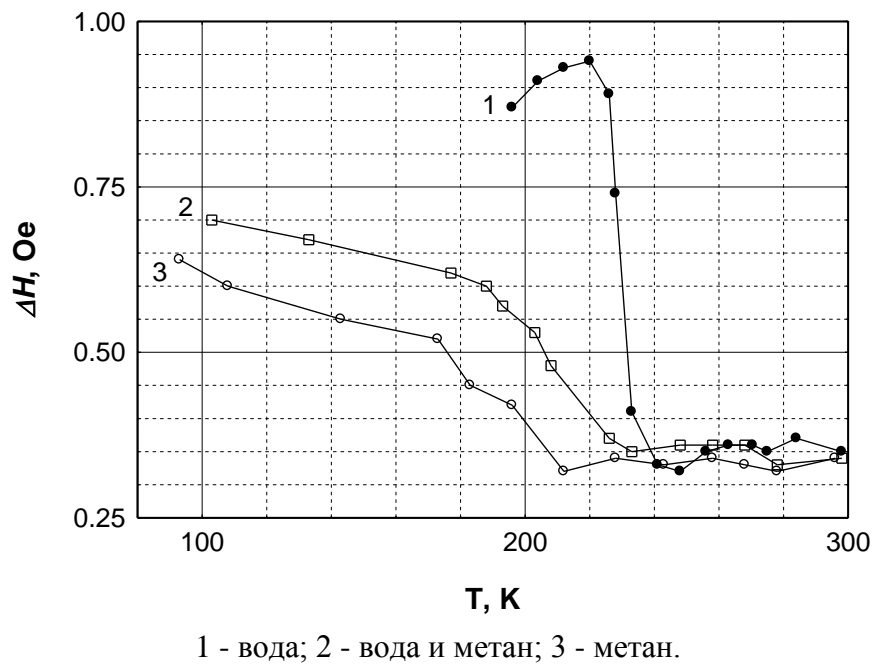


Рис. 10 - Фазовый переход флюидов в угле марки «Г»

Поскольку узкая линия флюида полного спектра ЯМР ^1H влажного метано-насыщенного угля формируется одновременно ядрами водорода воды и метана, резонансные частоты которых невозможно разделить, используя ЯМР широких линий, то разделить вклады, формирующие линию флюида, можно лишь в том случае, если убрать вклад, вносимый водой, понизив температуру исследуемого образца ниже температуры фазового перехода воды в кристаллоподобное состояние для данного угля.

В этом случае вклад в узкую линию полного низкотемпературного спектра ЯМР ^1H угольного вещества, насыщенного флюидами, будет вносить лишь метан, который будет сохранять значительную подвижность. Как показано в работе [6] метан, сорбированный на графите может перейти в твёрдое состояние при значительно более низкой температуре ~ 60 К.

Теперь, получив спектр флюида при температуре ниже температуры фазового перехода воды и определив площадь данной спектральной линии, можно будет определить массовую долю метана от всего флюида, поглощенного углем, поскольку площадь под резонансной кривой пропорциональна количеству резонирующих ядер.

Зная такие же данные, полученные при комнатной температуре, можно выделить долю сорбированной воды.

Таким образом, в работе в результате выполнения исследований в диапазоне температур от азотных до комнатных состояния воды, сорбированной в силикагелях и углях, выяснены температуры фазового перехода воды в кристаллоподобное состояние в данных структурах и определены значения энергетического барьера заторможенного движения.

Предложена методика определения относительного содержания метана и воды, одновременно сорбированных углем, по параметрам низкотемпературных спектров ЯМР ^1H флюидов в угле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиофизика в угольной промышленности / [А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова] – М.: Недра, 1992. – 185 с.
2. Волькенштейн, М.В. Строение и физические свойства молекул / М.В. Волькенштейн. – М. – Л.: изд-во АН СССР, 1955. – 640 с.
3. Гречишкин, В.С. Применение ядерного квадрупольного резонанса для исследования градиента электрического поля в ряде кристаллов / В.С. Гречишкин, Ф.И. Скрипов // Парамагнитный резонанс. Докл. На Совещ. по парам. резон. Казань, 1959. – Казан. Ун-т. – С. 160 – 163.
4. Уо, Дж. Об определении барьеров заторможенного вращения в твердых телах / Дж.Уо, Э.И. Федин // Физика тверд. тела. – 1962. – № 4. – С. 2233 – 2237.
5. Блох, А.М. Структуры воды и геологические процессы / А.М. Блох – М.: Недра, 1969. – 216 с.
6. Coulomb, J.P. Evidence of two kinds of two-dimensional adsorbed fluids by mobility measurements / J.P. Coulomb, M. Bienfait, P. Thorel // Phys. Rev. Lett. 1973. - Vol. 49. - P. 733 -735.