

УДК 622.411.33:539.143.43

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНА ПО ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЯМ В УГЛЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

**Алексеев А. Д., Василенко Т. А., Кириллов А. К.,
Молчанов А. Н., Троицкий Г. А., Пичка Т. В.**

*(Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Донецк,
Украина)*

Представлено результати дослідження вмісту метану в різних фазових станах і кількісного співвідношенні його фаз у вугіллі залежно від тиску.

The results of the research content of methane in various phase states, and the proportion of its phases in coal, depending on the pressure are presented.

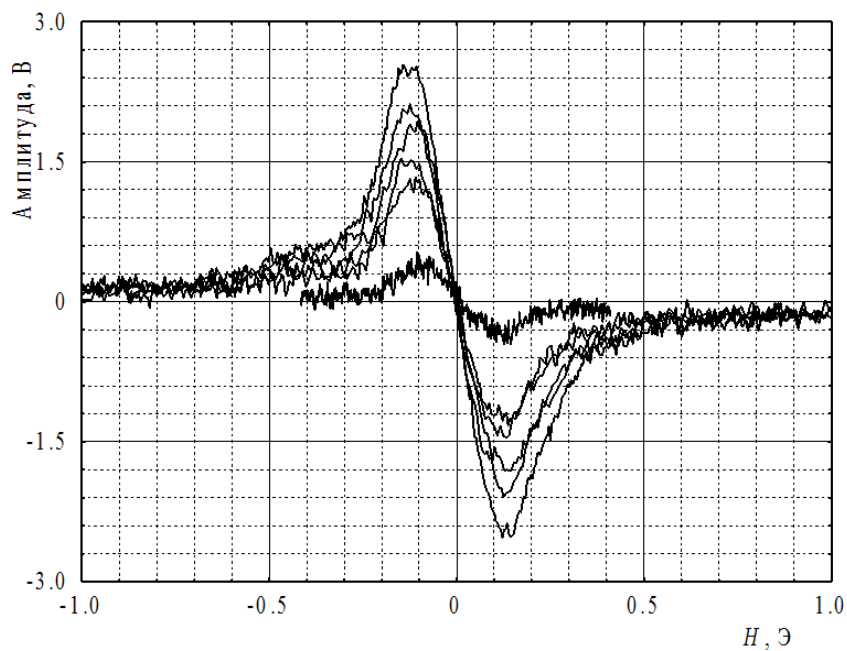
В естественных условиях залегания угольного пласта угольное вещество содержит в своем составе метан. Часть метана в свободном состоянии заполняет пористую структуру угля. Кроме того, известно [1], что значительное количество метана находится в адсорбированном состоянии и растворено в объеме угля по типу твердого раствора. Фазовый состав метана в угле и количественное соотношение его компонент во многом зависят от давления, действующего на систему уголь-газ. При отторжении угля от угольного пласта начинается процесс эмиссии метана из угля, сопровождающийся распадом углеметанового раствора и перераспределением количества метана между фазовыми состояниями. Скорость и объем газовой выделения зависят как от общего количества метана в угле, так и от соотношения количества свободного и сорбированного метана. Определение этих характеристик,

необходимых для организации безопасного проведения горных работ, является целью нашего исследования.

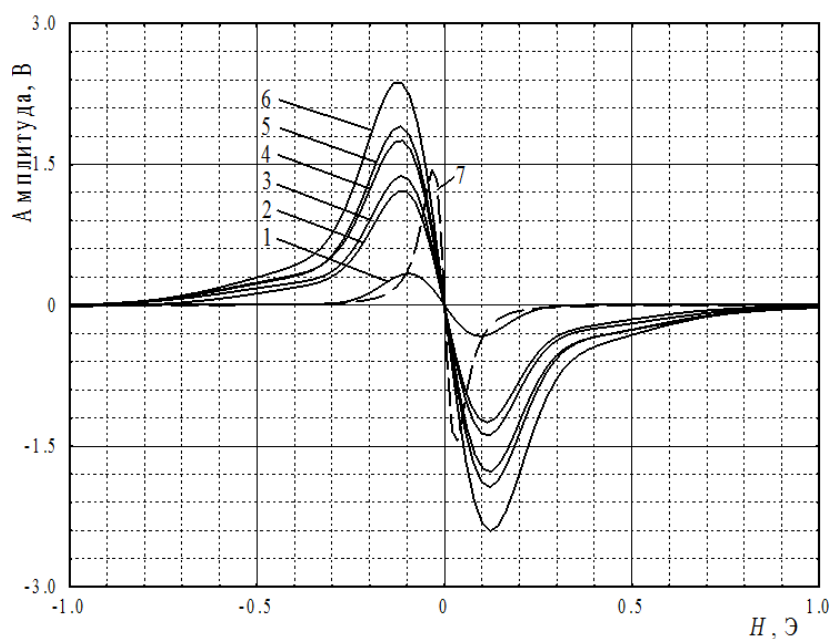
Для выяснения закономерностей поглощения метана углем при различных давлениях насыщения и перераспределения количества свободного и связанного метана в угольном веществе в зависимости от давления нами проведены исследования системы уголь–метан методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H широких линий (на автодинном и импульсном спектрометрах) в условиях высоких газовых давлений. В камере высокого давления (КВД) уголь насыщали метаном до максимального давления 10-20 МПа. Размещение резонансного контура автодинного ЯМР-спектрометра непосредственно внутри КВД позволило проводить запись линий резонансного поглощения протонов CH_4 и водородсодержащей компоненты угольного вещества и исследовать релаксационные зависимости спинов соответствующих ядер водорода непосредственно при давлении эксперимента.

Известно [2], что спектр ЯМР ^1H метанонасыщенного угля состоит из двух основных компонент – линии, формируемой органической массой угля (шириной ~ 6 Э), и протонами внедренного в угольное вещество метана (шириной до 1 Э). Линия флюида, в свою очередь, разделяется на компоненты, формируемые протонами свободного газа в трещинах и открытых порах большого размера, а также протонами метана, закрепленного в структуре угольного вещества (сорбированного и находящегося в углеметановом растворе). В работе [2] представлены механизмы формирования полного спектра ЯМР и методы выделения его компонент. Основываясь на описанной методике, в данной работе проводили разделение узкой линии поглощения на две компоненты, соответствующие свободному и сорбированному метану. Площади линий нормировали на площадь широкой линии поглощения, характеризующей количество резонирующих ядер водорода, входящих в состав угольного вещества.

На рисунке 1 показано изменение узкой линии полного спектра ЯМР метанонасыщенного угольного вещества, записанного на автодинном спектрометре по дифференциальной методике, в зависимости от давления насыщения метаном.



а



б

Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H метанонасыщенного угольного вещества, записанные по дифференциальной методике на автодинном спектрометре ЯМР (а) и их аппроксимация по методу наименьших квадратов (б) при давлениях P , МПа: 1 – 0,16, 2 – 2,1, 3 – 3,0, 4 – 4,0, 5 – 5,0, 6 – 6,4, 7 – 5,0 (свободный газ без угля)

Для сравнения на рисунке 1,б приведена линия свободного метана, записанная при давлении в КВД 5,0 МПа.

На фоне увеличивающейся компоненты, соответствующей свободному метану, явно выделяется компонента, формируемая связанным метаном. Если восстановить первообразную линии поглощения ЯМР (рис. 2) и разложить полный спектр на составляющие, изменение соотношения свободного и сорбированного становится более наглядным.

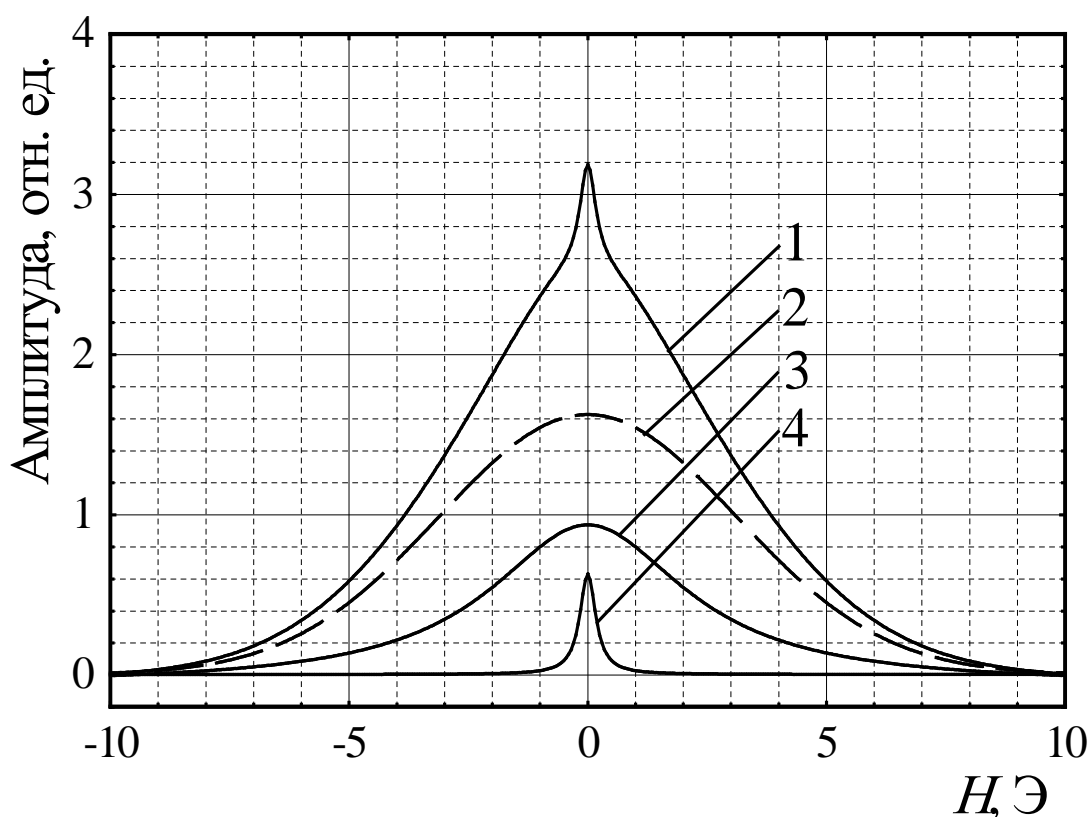


Рис. 2. Первообразная линии поглощения ЯМР ^1H метанонасыщенного угольного вещества (1) и выделенные её компоненты, соответствующие органике угля (2), сорбированному (3) и свободному (4) метану в структуре угля

На рисунке 3 показано трансформирование полного спектра для нескольких давлений. Здесь же на рисунке представлена линия чистого свободного метана, полученная при давлении

8,0 МПа, которая существенно уже, чем линия метана в угольном веществе при таком же давлении.

Действительно, уширение узкой линии происходит в результате уменьшения подвижности молекул метана при их взаимодействии с угольным веществом. Определив, таким образом, параметры компонент полного спектра ЯМР исследуемого газонасыщенного угля, можно получить соотношение содержания метана в различных фазовых состояниях.

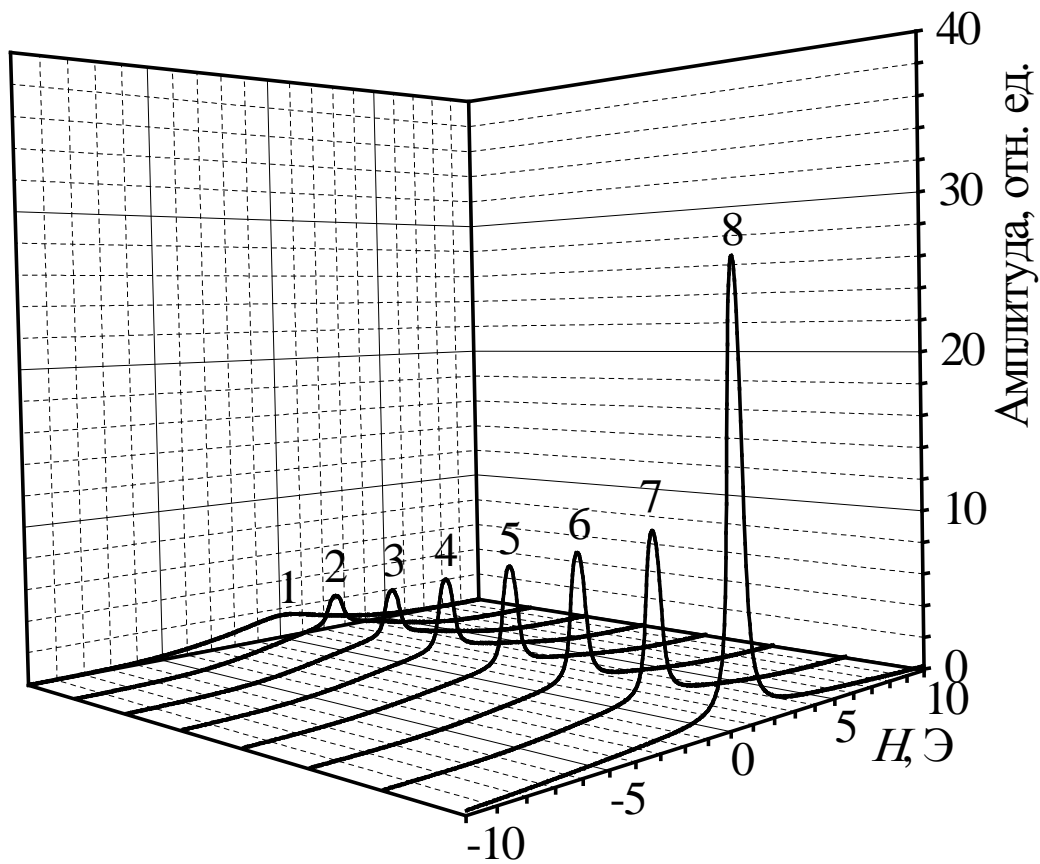


Рис. 3. Изменение спектра ЯМР ^1H в метанонасыщенном угле в зависимости от давления метана P , МПа: 1 – 0,2 – 0,5, 3 – 1,1, 4 – 2,0, 5 – 3,0, 6 – 4,3, 7 – 8,0 (метан без угля); 8 – 19,0

Такой подход позволил определить зависимость количества поглощенного углем метана (пропорционального площадям резонансных линий) от давления для антрацита шахты «2-2 бис» ГП

«Шахтерскантрацит» (рис. 4). Подобные зависимости характерны для микропористых сорбентов [3].

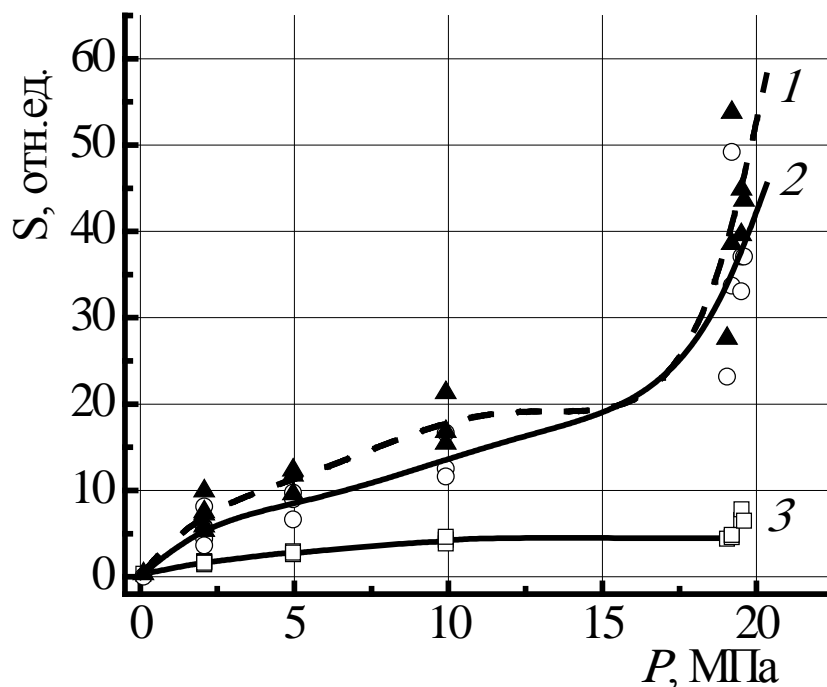


Рис. 4. Зависимость содержания метана в угольном веществе от давления по данным ^1H ЯМР спектроскопии (автодин): 1 – общее; 2, 3 – соответственно в свободном и сорбированном состояниях

Содержание компоненты, соответствующей метану, сорбированному на поверхности пор и в объеме угольной матрицы, сохранялось при снижении давления в КВД от максимального значения 20,0 МПа вплоть до 10,0 МПа. Основной вклад в узкую линию поглощения вносил свободный метан. Так, при давлении 20,0 МПа, соотношение свободный/сорбированный метан близко к 12, что соответствует содержанию сорбированного метана 7,7 %. При более низких давлениях отношение свободный/сорбированный метан снижалось до 3,6, а содержание сорбированного метана в равновесном состоянии увеличивалось до 22 %. Приведенные значения следует рассматривать в качестве нижней границы содержания сорбированного метана на поверхности пор угольного образца.

Результаты исследования спектров метана, полученных с помощью непрерывного метода ЯМР, дают представление о содержании сорбированного метана в антраците при давлениях до 20,0 МПа. Подтверждаются теоретические рассуждения [4], указывающие на преимущественное содержание метана в свободном состоянии в объёме пор антрацита при высоких давлениях.

Не менее информативным методом исследования углей является импульсный метод ЯМР (спин-эхо) [2, 5, 6]. Исследуемым параметром при этом являются времена спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации спинов ядер водорода угольного вещества и внедренного флюида. Время спин-спиновой релаксации T_2 связано с шириной линии поглощения ЯМР ΔH простым соотношением:

$$\frac{1}{T_2} = \gamma \Delta H, \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение для протона.

Протоны водородсодержащей компоненты угольного вещества и флюидов, внедренных в структуру угля, характеризуются своими временами релаксации. Поэтому изучая барическую зависимость T_2 флюидов, находящихся в различных фазовых состояниях, можно судить об их характеристиках.

Для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 метана использовалась двухимпульсная последовательность импульсов 90° - 180° (метод Хана). Предполагалась следующая модель: имеется сорбированная компонента метана, для которой вычисляется только время релаксации T_{2a} и объемный метан, для которого вычисляется как время спин-спиновой релаксации T_{2b} , так и коэффициент самодиффузии D . Сорбированная компонента отличается более короткими временами релаксации, поскольку имеет меньше степеней свободы и подвижность при сорбции на стенках порового пространства угля и растворимости в матрице угольного вещества понижена.

Аппроксимация кривой релаксации амплитуды сигнала спин-эхо представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$A(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2a}}\right) + b \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2b}}\right) \exp\left\{-\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2 (2\tau)^3\right\}, \quad (2)$$

где τ – интервал времени между первым и вторым зондирующими импульсами;

T_{2a} – время спин-спиновой релаксации сорбированного метана;

T_{2b} – время спин-спиновой релаксации объемного метана;

D – коэффициент самодиффузии;

G_0 – градиент напряженности магнитного поля в зазоре магнита спектрометра, где размещается образец;

$\gamma = 4257$ Гц/Э – гиромагнитное отношение для протона. При расчетах принято $G_0 = 33$ Э/см.

В качестве образца взят антрацит (ГОО «Шахта им. К. И. Киселева», ГХК «Торезантрацит», г. Торез и шахты «2-2 бис» ГП «Шахтерскантрацит»).

Для спин-спинового времени релаксации сорбированного T_{2a} и свободного T_{2b} метана (рис. 5) наблюдается нелинейная зависимость от давления. Действительно, при различных давлениях в КВД вклад сорбированного и свободного метана будет различным, однако между ними должна соблюдаться пропорциональность, которая при малых давлениях выражается через уравнение Генри. При более высоких давлениях возникает необходимость пользоваться уравнением Ленгмюра в виде:

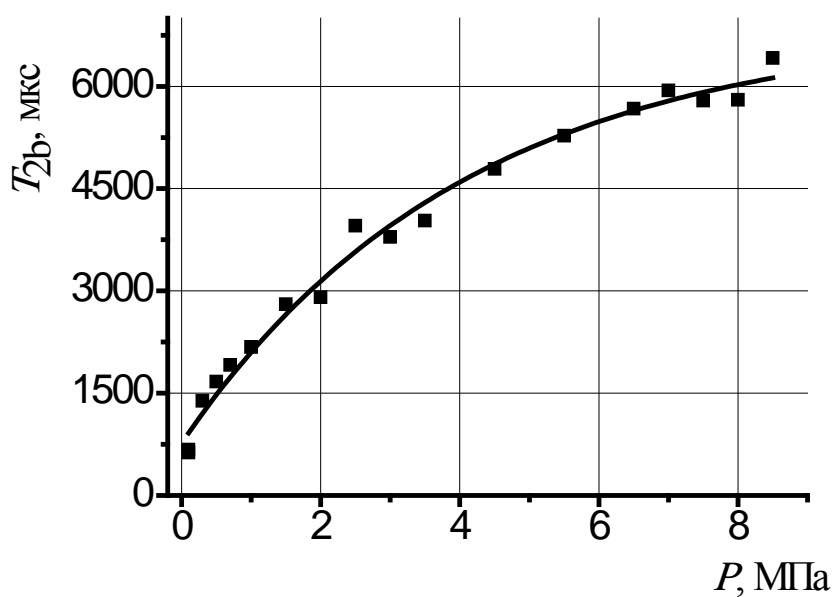
$$a = a_m kP / (1 + kP), \quad (3)$$

где P – давление;

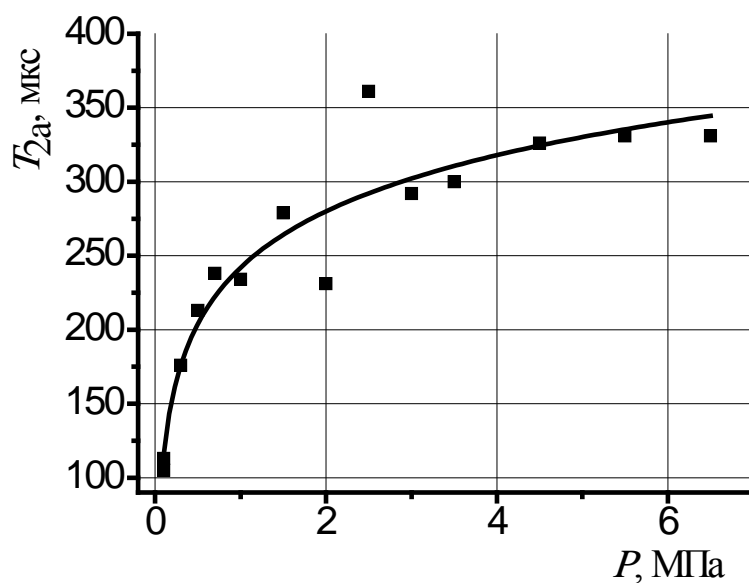
a_m и k – параметры.

Величина a_m имеет смысл концентрации насыщения адсорбата на поверхности при максимальных давлениях при $P \rightarrow \infty$.

Суммарная амплитуда сигнала спинового эхо пропорциональна количеству резонирующих спинов ^1H . Но время спин-спиновой релаксации для водородсодержащей компоненты угольного вещества $T_{2c} \approx 40$ мкс, и вклад угольной компоненты в суммарный сигнал может проявляться только на малых временах (см. рис. 5). Тогда вклад в регистрируемую амплитуду сигнала спинового эхо свободного (A_b) и адсорбированного (A_a) метана в этом случае является определяющим. Поэтому можно принять, что их отношение A_b/A_a характеризует относительное изменение свободного и адсорбированного метана.



а



б

Рис. 5. Зависимость времени спин-спиновой релаксации ^1H свободного (а) и сорбированного метана (б) от давления для антрацита шахты «2-2 бис ГП Шахтерскантрацит»

Отношение A_b/A_a имеет линейную зависимость от давления (рис. 6), аппроксимируется выражением $A_b/A_a = 0,40 + 0,417 \cdot P$ и фактически определяет отношение количества молекул CH_4 , находящихся в каждом из состояний.

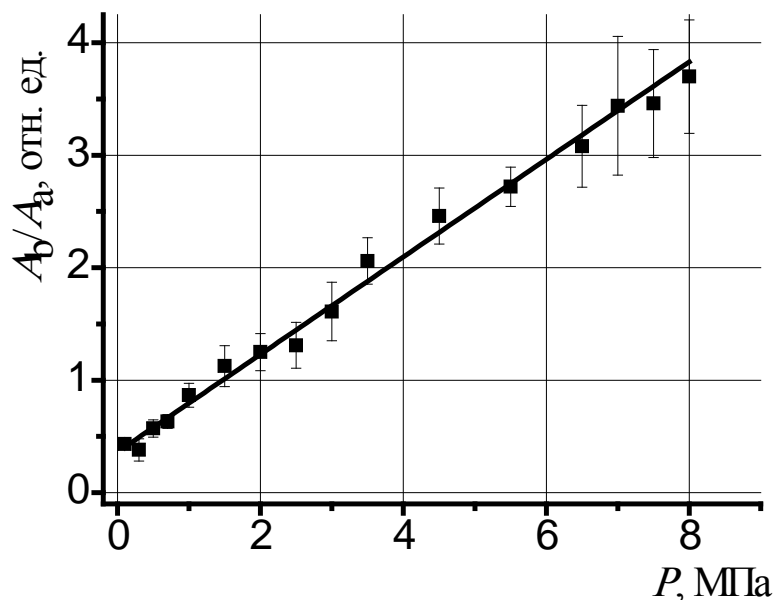


Рис. 6. Отношение амплитуд сигнала спин-эхо для свободного и сорбированного метана для антрацита шахты «2-2 бис ГП Шахтерскантрацит»

Коэффициент самодиффузии метана D характеризует подвижность его молекул в структуре угольного вещества. Для этого параметра получена зависимость от давления, показанная на рисунке 7. Она может быть аппроксимирована степенной функцией $D = a/P^b$. Для исследованных антрацитов было получено:

$$D_1(P) = (9,0 \cdot P^{-1,23}) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \quad (4)$$

для антрацита шахты «2-2 бис» и

$$D_2(P) = (31,1 \cdot P^{-1,42}) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \quad (5)$$

для антрацита шахты им. К. И. Киселева.

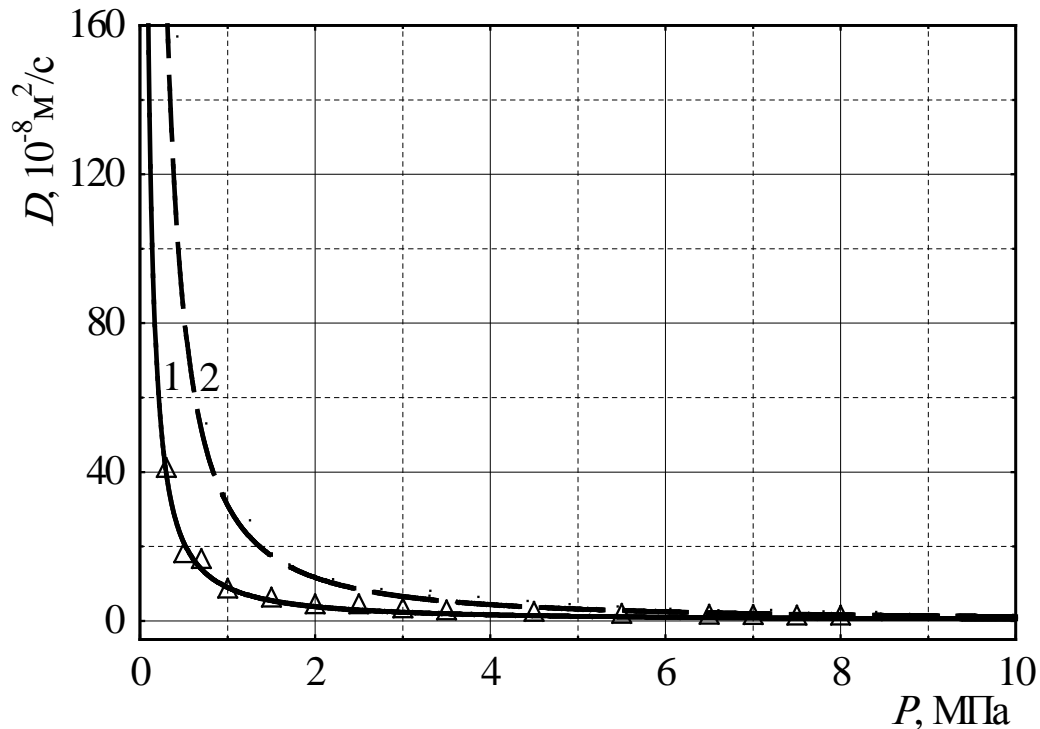


Рис. 7. Зависимость коэффициента самодиффузии метана от давления. 1 – антрацит шахты «2-2 бис»; 2 – антрацит шахты им. К. И. Киселева

Различия зависимостей коэффициента самодиффузии метана от давления для исследованных антрацитов определяются, по всей видимости, различиями их плотности и пористости [7].

Выводы. Методом ядерного магнитного резонанса установлено распределение метана по фазовым состояниям в структуре антрацита. Изучено перераспределение содержания метана между фазами при изменении давления. Использование этой методики дает возможность определить характеристики эмиссии метана из метанонасыщенного угольного вещества при снятии давления.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Methane phase in fossil coal under pressure / A. D. Alexeev, V. V. Pudak, V. E. Zaidenvarg, V. V. Sinolitskiy, E. V. Ul'yanova, T. A. Vasilenko // Физика и техника высоких давлений. – 1993. – Т. 3, № 2. – С. 3 – 10.

2. Радиофизика в угольной промышленности / А. Д. Алексеев, В. Е. Зайденварг, В. В. Синолицкий, Е. В. Ульянова. – Москва : Недра, 1992. – 185 с.
3. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг – Москва : Мир, 1984. – 312 с.
4. Василенко Т. А. Влияние давления и температуры на количество метана в угле / Т. А. Василенко // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. / под общ. ред. А. Д. Алексеева. – Донецк : ТОВ «Цифрова типографія», 2006. – Вып. 9. – С. 89 – 96.
5. Алексеев А. Д. Возможности ЯМР в исследовании ископаемых углей / А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, Т. А. Василенко // Успехи физических наук. – 2005, – Т. 175, № 11. – С. 1217 – 1232.
6. Использование методов ЯМР при исследовании подвижности метана в объеме пор ископаемого угля / А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, А. К. Кириллов, А. Н. Молчанов, Г. А. Троицкий // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19, № 4. – С. 117 – 128.
7. Каталог коллекторских свойств каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов / Р. М. Кривицкая, Т. В. Струковская, Т. Г. Латышева, Л. А. Абрамян, Т. Ф. Расторгуева / отв. за выпуск Ф. Е. Кригман. – Макеевка-Донбасс : МакНИИ, 1985. – 49 с.