

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

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

СИСТЕМА УГОЛЬ–МЕТАН В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЙ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: an_mol@list.ru

Представлены данные исследований содержания метана в различных фазовых состояниях в угольном образце, выполненных методом ЯМР. Установлено, что в условиях равновесия в интервале давлений 100–200 bar метан в основном находится в свободном состоянии. Сорбированная составляющая CH_4 в этом случае не превышает 10%. При более низких давлениях ее содержание увеличивается почти в три раза.

Ключевые слова: ископаемый уголь, ЯМР, пористость, метан, сорбция, фазовое состояние

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 угле 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 десорбции метана из угля, сопровождающийся распадом углеметанового раствора и перераспределением количества метана между фазовыми состояниями. Скорость и объем газовой выделенной метана 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 ЯМР 1H широких линий в условиях высоких газовых давлений. В камере высокого давления

(КВД) уголь насыщали метаном до максимального давления 200 bar. Размещение резонансного контура автодинного ЯМР-спектрометра непосредственно внутри КВД позволило проводить запись линий резонансного поглощения протонов CH_4 и водородсодержащей компоненты угольного вещества при последовательном снижении давления от максимального до атмосферного с заданным шагом.

Известно [2], что спектр ЯМР ^1H метанонасыщенного угля состоит из двух основных компонент – линии, формируемой органической массой угля (шириной ~ 6 Oe), и протонами внедренного в угольное вещество метана (шириной до 1 Oe). 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 рис. 1 показано изменение узкой линии полного спектра ЯМР антрацита, записанного на автодинном спектрометре, в зависимости от давления насыщения метаном. На фоне растущей компоненты, соответствующей свободному метану, явно выделяется компонента, формируемая связанным метаном. Тут же на рисунке представлена линия чистого свободного метана, полученная при давлении 80 bar, которая существенно уже, чем линия метана в угольном веществе при том же давлении. Действительно, уширение узкой

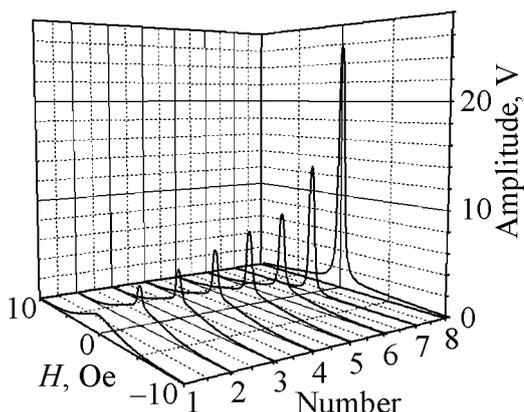


Рис. 1. Изменение спектра ЯМР ^1H в метанонасыщенном угле в зависимости от давления метана P , bar: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 11, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 43, 7 – 80 (метан без угля); 8 – 190

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

Такой подход позволил построить зависимость количества поглощенного углем метана (пропорционального площадям резонансных линий) от давления для антрацита шахты «2-2 бис» ГП «Шахтерскантрацит» (рис. 2). Подобные зависимости характерны для микропористых сорбентов [3].

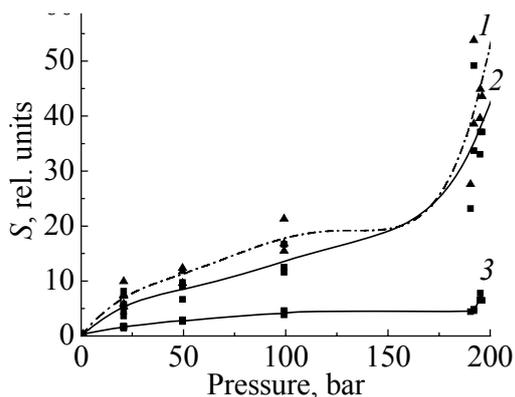


Рис. 2. Содержание метана в угольном веществе согласно ^1H ЯМР спектроскопии: 1 – общее; 2, 3 – соответственно в свободном и сорбированном состояниях

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 измерений спектров CH_4 , полученные с помощью непрерывного метода ЯМР, дают представление о содержании сорбированного метана в антраците при давлениях до 200 bar и подтверждают теоретические рассуждения [4], указывающие на преимущественное содержание метана в свободном состоянии в системе пор антрацита.

Содержание компоненты, соответствующей метану, сорбированному на поверхности пор и в объеме угольной матрицы, сохранялось при снижении давления в КВД от максимального значения 200 bar вплоть до 100 bar. Основной вклад в узкую линию поглощения вносил свободный метан. Так, при давлении 200 bar 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 содержа-

1. A.D. Alexeev, V.V. Pudak, V.E. Zaidenvarg, V.V. Sinolitskiy, E.V. Ul'yanova, T.A. Vasilenko, ФТВД 3, № 2, 3 (1993).
2. А.Д. Алексеев, Г.Е. Шаталова, Е.В. Ульянова, А.Н. Молчанов, Н.Е. Письменова, Г.Г. Левченко, ФТВД 13, № 4, 100 (2003).
3. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, Москва (1984).
4. Т.А. Василенко, в сб. научн. трудов «Физико-технические проблемы горного производства», Ин-т физики горных процессов НАН- Украины, Донецк (2006), вып. 9, с. 89.

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький, А.В. Вишняков

СИСТЕМА ВУГІЛЛЯ–МЕТАН В УМОВАХ ВИСОКИХ ГАЗОВИХ ТИСКІВ

Представлено дані досліджень вмісту метану в різних фазових станах у вугільному зразку, виконані методом ЯМР. Встановлено, що в умовах рівноваги в інтервалі тисків 100–200 bar метан в основному знаходиться у вільному стані. Сорбована

складова CH_4 в цьому випадку не перевищує 10%. При більш низьких тисках її складова збільшується майже в три рази.

Ключові слова: викопне вугілля, ЯМР, поруватість, метан, сорбція, фазовий стан

A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Vyshnyakov

COAL–METHANE SYSTEM UNDER HIGH GAS PRESSURE

The data of NMR measurements of methane content in different phase states are presented. It is established that methane is mainly in a free state in a coal sample at equilibrium within the pressure range of 100–200 bar. The sorbed component of CH_4 does not exceed 10%. Its content increases by a factor of three under lower pressure.

Keywords: fossil coal, NMR, porosity, methane, sorption, phase state

Fig. 1. Change of ^1H NMR spectra for coal, saturated by methane, with methane pressure P , bar: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 11, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 43, 7 – 80 (methane without coal); 8 – 190

Fig. 2. Methane content in coal substance according to ^1H NMR spectroscopy: 1 – total content, 2, 3 – the content in the free and adsorbed state, respectively