

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЯМР ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОДВИЖНОСТИ МЕТАНА В ОБЪЕМЕ ПОР ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 17 марта 2009 года

Представлены результаты измерений коэффициентов самодиффузии метана в пористой структуре газонасыщенных при большом давлении ископаемых углей. Получено удовлетворительное соответствие значений времени спин-спиновой релаксации протонов сорбата по измерениям импульсного спектрометра и ширины линии сорбата по данным автодинного метода. Коэффициенты диффузии соответствуют кнудсеновскому механизму переноса метана. На начальной стадии десорбции существен вклад свободной диффузии метана в объеме закрытых пор. Транспортный коэффициент диффузии метана, измеренный по изменению амплитуды ЯМР-сигнала, приводит к значению энергии активации массопереноса в системе пор антрацита $E \approx 30$ кДж/мол.

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

Методы ЯМР служат эффективным средством исследования структуры пористых сорбентов. Импульсные спектрометры, позволяющие измерять времена релаксации спинов протонов водородсодержащих сорбатов, являются чувствительным инструментом для измерения распределения пор по размерам и подвижности молекул сорбата в объеме пор. Хорошо разработаны методика экспериментов и теория для жидких сорбатов [1–4]. Исследования времен релаксации метана проводили при различных температурах и давлениях [5] с целью определения спин-спинового и спин-решеточного времен релаксации и коэффициента самодиффузии для газообразной, жидкой и твердой фаз [6,7]. В свободном объеме сосуда эти величины не зависят от процессов взаимодействия флюида со стенками сосуда.

Иная картина наблюдается, когда регистрируют сигнал спин-эхо от ядер водорода ^1H , входящих в состав газа в объеме пор, имеющих размеры на уровне микро- и нанометров. В этом случае подвижность метана в значительной степени определяется взаимодействием молекул с поверхностью пор. Наличие закрытой пористости [8] и структуры вещества с пустотами,

сравнимыми с диаметром молекул газа, существенно изменяет характерные величины времен релаксации и коэффициента самодиффузии метана. Импульсный спектрометр регистрирует интегральный сигнал от ядер водорода ^1H , которые входят в состав угольного вещества и молекул метана, расположенных в системе пор, имеющих сложное распределение по размерам.

Целью настоящего исследования является определение подвижности молекул метана с помощью импульсного ЯМР-спектрометра и сравнение коэффициентов самодиффузии с данными, полученными автодинным методом ЯМР и в ходе экспериментов по десорбции метана, выполненных по традиционной методике на образцах, насыщенных метаном при высоком давлении [9,10].

Исследование десорбции метана из угля марки Д

При изучении выхода метана из поровой структуры угля сигнал спин-эхо в последовательности импульсов Карра–Парселла аппроксимировали формулой в общем виде

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2m}) \exp\left\{-\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2(2\tau)^3\right\}, \quad (1)$$

где $G_0 = 0.146 \text{ Т/м}$ – градиент магнитного поля в зазоре магнита спектрометра, γ – гиромагнитное отношение для протона, 2τ – задержка эхо-сигнала относительно первого импульса. Первое слагаемое отождествляется с сигналом от спинов ядер водорода, входящих в структуру угля, T_{2c} – их время спин-спиновой релаксации. Экспоненциальный множитель второго слагаемого с характерным временем релаксации T_{2m} описывает пристеночный эффект и может быть важен при наличии влаги в поровой системе. Собственно подвижность молекул в объеме пор описывает множитель с коэффициентом самодиффузии метана D .

При измерении подвижности молекул метана в порах метанонасыщенных образцов угля марки Д параметр T_{2c} в экспоненциальной зависимости был определен на конечной стадии процесса десорбции метана, и в дальнейшей процедуре обработки принято $T_{2c} = 34 \text{ мкс}$ для угля. Удовлетворительную аппроксимацию релаксации сигнала спин-эхо получили, полагая, что экспоненциальный множитель, содержащий параметр T_{2m} , отсутствует в выражении (1). Изменение со временем отношения величин амплитуд b и a в ЯМР-сигнале для ^1H протонов угольного вещества $A = b/a$ дает представление о характере изменения количества резонирующих атомов водорода, входящих в состав молекулы метана. Удалось ее аппроксимировать степенной (скейлинговой) зависимостью вида

$$A = a_0 t^{-a_1}, \quad (2)$$

где $a_1 = 1.186$ при коэффициенте корреляции $R = 0.98$ (рис. 1).

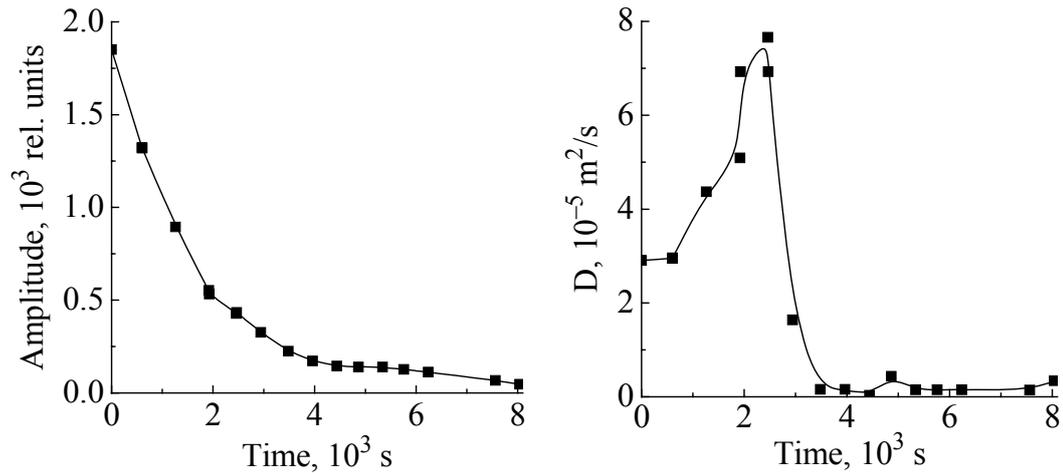


Рис. 1. Отношение амплитуд $A = b/a$ в формуле (1)

Рис. 2. Экспериментальные точки измерений коэффициента самодиффузии метана в угле марки Д

В процессе выхода метана из порового пространства изменялся эффективный размер пор, содержащих основную долю газа. Действительно, из выражения (1) получено максимальное значение коэффициента $D = (7.17 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (рис. 2). Для первого этапа десорбции метана $D = 2.94 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; на наиболее протяженном по времени отрезке времени, включающем девять измерений, $D = (1.90 \pm 0.41) 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

В условиях ограниченной геометрии порового пространства перенос молекул происходит в режиме кнудсеновской диффузии, когда размер пор меньше длины свободного пробега молекулы ($d < \lambda$). Поэтому для метана справедлива формула

$$D_k = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (3)$$

где d – диаметр поры. Из (3) можно определить характерный размер пор на каждом этапе десорбции газа из образца. Средняя скорость молекул метана при температуре 40°C равна 643 m/s , что дает из приведенных выше значений коэффициентов D диаметры пор $d = 334, 13.7$ и 8.9 nm соответственно.

Отметим, что уголь марки Д имеет высокую пористость $\approx 10\%$ объема. В основном это открытая пористость. Наиболее крупные поры хорошо видны на изображении поверхности, полученном с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 3).

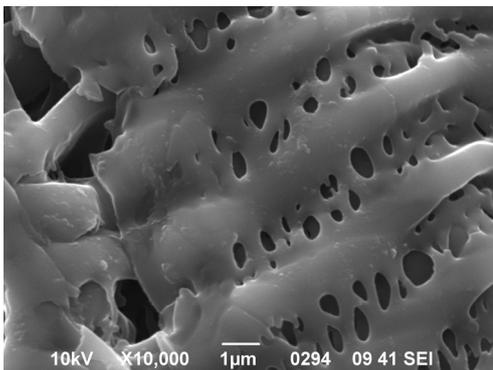


Рис. 3. Изображение поверхности угля марки Д с характерными размерами пор

Если связать уменьшение со временем амплитуды второго слагаемого в (1) с изменением количества молекул метана в поровом пространстве и аппроксимировать его зависимостью

$$A = A_0 \exp(-\alpha t), \quad (4)$$

то так же, как в сорбционных экспериментах, параметр α будет определять эффективный коэффициент диффузии метана: $D_{\text{eff}} = \alpha R^2$, где R – средний радиус блока угля во фракции. В наших экспериментах мы использовали образцы с фракцией 2–2.5 mm, поэтому $R = 1.125$ mm. Для кривой изменения амплитуды имеем $\alpha = 4.55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $D_{\text{eff}} = 5.76 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. На начальной стадии выхода метана $\alpha = 5.89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и $D_{\text{eff}} = 7.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Исследование десорбции метана из антрацита

Антрациты являются сорбентами, имеющими гораздо более развитую систему как открытых, так и закрытых микропор. В отличие от угля марки Д они теряют метан гораздо медленнее. Этот процесс может наблюдаться с помощью ЯМР-спектрометра в течение нескольких суток.

В наших экспериментах по исследованию десорбции метана использовали антрацит, предварительно просушенный при температуре 120°C и насыщенный метаном при 9 МПа. Размер фракции 2–2.5 mm. С помощью спектрометра измеряли затухание сигнала спин-эхо с целью определения времени релаксации T_{2c} ядер ^1H , входящих непосредственно в структуру угольного вещества. Одновременно измеряли массу образца на влагомере при температуре 40°C и объем метана, вышедшего из образца в закрытую емкость при комнатной температуре. Методика измерения выхода метана в закрытую емкость изложена в [9]. Образцы, находящиеся в зазоре электромагнита ЯМР-установки и на влагомере, набирали массу за счет атмосферной влаги за временные интервалы между измерениями при уменьшении температуры до комнатной. На рис. 4 показано изменение со временем массы фракции, находящейся на чашке влагомера. Кривая построена при совмещении данных, полученных на влагомере в течение трех суток.

Аппроксимацию кинетической кривой десорбции метана в закрытую емкость (рис. 5) проводили согласно уравнению

$$\frac{N(t)}{N_k} = a_0 \ln(t + a_1) + a_2, \quad (5)$$

где $a_0 = 0.192$, $a_1 = 1.605 \cdot 10^3$, $a_2 = -1.337$; N_k – количество молекул метана, поступивших в емкость в конце эксперимента; t – время, s.

Время релаксации T_{2m} спинов водородсодержащих молекул, сорбированных на поверхности пор, в первый день проведения эксперимента изменялось по линейному закону:

$$T_{2m} = 2.086 \cdot 10^{-3} - 2.18 \cdot 10^{-8} t. \quad (6)$$

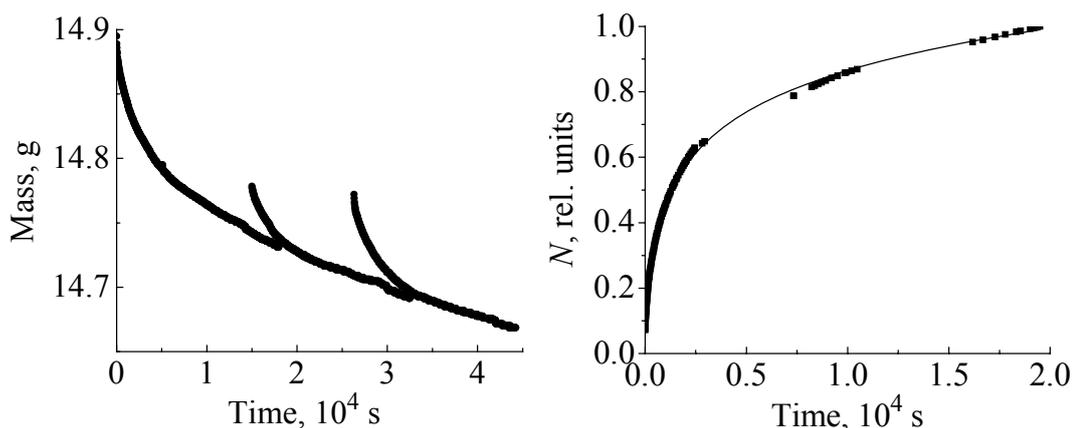


Рис. 4. Изменение массы метанонасыщенного антрацита на влагомере (313 К)

Рис. 5. Изменение количества молекул метана, вышедших в закрытую емкость

Во все дни эксперимента, кроме первого, кривые релаксации сигнала спин-эхо удовлетворительно описывались выражением

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp\left\{-\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2(2\tau)^3\right\}, \quad (7)$$

где D – коэффициент самодиффузии, учитывающий отклонение зависимости сигнала спин-эхо от экспоненциальной. Это означает, что параметр T_{2c} в первом слагаемом включает время спин-спиновой релаксации от протонов ^1H как угля, так и воды, сорбированной на поверхности пор за время проведения эксперимента. Только на конечном этапе просушивания в ходе эксперимента величина T_{2c} уменьшилась до ~ 80 μs . Исключение из рассмотрения первого множителя при b в (1) вполне оправдано, поскольку характерное время спин-спиновой релаксации для свободного метана таково ($T_{2m} > 2$ s), что дает для $\exp(-2\tau/T_{2m}) \sim 1$. Поэтому данный сомножитель можно считать постоянной величиной за время одного цикла измерений серии импульсов Карра–Парселла.

Мы не имеем возможности определить скорость поверхностной релаксации согласно методике, развитой для жидких сорбатов [1,4], поскольку при исследовании выхода метана методом спин-эхо массу образцов в течение эксперимента не измеряли. Однако можно попытаться связать изменение параметра T_{2m} , который фактически является временем спин-спиновой релаксации сорбированных молекул метана (или воды), с изменением амплитуды сигнала спин-эхо. Для этого сравним временные зависимости T_{2m} и амплитуды сигнала спин-эхо при измерениях.

На первом этапе, когда уменьшение параметра T_{2m} из (1) согласно (6) можно связать с уменьшением сорбированного на поверхности пор метана, возможна аппроксимация зависимости T_{2m} от количества сорбированных молекул метана (или амплитуды сигнала второго слагаемого) линейным уравнением

$$T_{2m} = a_0 + a_1 A, \quad (8)$$

где $A = b/a$ – отношение амплитуд в выражении (1). В выражении (8) $a_0 = 1.364 \cdot 10^{-3}$ s, $a_1 = 4.531 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, время спин-спиновой релаксации сорбированного метана пропорционально общему его количеству, содержащемуся в угольном веществе и объеме пор.

Представляет интерес временная зависимость коэффициента D , полученного из выражений (1) и (7):

$$D = (100.8 + 3.810^3 t) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Однако при вычислении D из тангенса угла наклона релаксационной кривой в координатах $\ln A - t^3$ на конечной стадии этой зависимости получены его значения, которые согласуются с эффективными размерами пор, вычисляемых из коэффициента Кнудсена D_k (3), и длиной свободного пробега молекул метана для данного газового давления. Согласно [11] связь длины свободного пробега λ , вязкости η и плотности ρ определяется равенством, которое следует из теории Чепмена–Энскога для жестких шаров:

$$\eta = 0.499 \rho \bar{v} \lambda.$$

Здесь средняя скорость

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{6\pi}} v_S,$$

где v_S – средняя квадратичная скорость, $v_S = \sqrt{kT/m}$. Другие обозначения общепринятые.

Для метана, имеющего вязкость $1.077 \cdot 10^{-5}$ Pa·s при температуре 15°C и атмосферном давлении P_a , длина свободного пробега молекулы $\lambda_0 = 51.6$ nm. Тогда в соответствии с уравнением состояния идеального газа справедливо равенство

$$\lambda \approx \lambda_0 \frac{P_a}{P} \frac{\eta}{\eta_a}.$$

Поэтому для начальных значений давлений $P_0 = 7$ и 9 МПа имеем соответственно $\lambda = 0.85$ и 0.72 nm. Если подставить значения коэффициента D , полученные из измерений спин-эхо, в выражение для кнудсеновского коэффициента D_k , то найдем длины пробега, сравнимые с приведенными выше значениями λ . При уменьшении давления в поровом пространстве реализуется неравенство $d < \lambda$. Полученные для антрацита на начальной стадии из (3) значения $d \approx 1.4$ nm указывают на характерный размер пор, который значительно меньше, чем в угле марки Д (таблица).

Величина P_0 – максимальное давление в начальный момент измерений, достигнутое при насыщении образцов в камере высокого давления. Первые три значения для d_k указывают на то, что полученные размеры пор сравнимы с длиной пробега молекул при свободной диффузии при давлениях газа в порах 9–5 МПа. Приведенные здесь данные не являются реальными размерами пор, а соответствуют длине свободного пробега молекул при высоком

Таблица

Данные по измерению коэффициентов самодиффузии для антрацита

№ образца	$D, 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$d_k, \text{ nm}$	P/P_0	$\eta, 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{s}, (308 \text{ K})$
1	1.09	0.51	1	1306
2	1.13	0.53	0.85	1279
3	1.18	0.55	0.74	1259
4	1.84	0.86	0.60	1234
5	2.95	1.38	0.078	1140
6	2.28	1.35	0.064	1138
7	2.94	1.37	0.014	1138

давлении. Действительно, на первых этапах выхода метана из антрацита кривая релаксации намагниченности спинов протонов удовлетворительно описывается формулой Хана, справедливой для режима свободной диффузии. Эти коэффициенты являются коэффициентами самодиффузии молекул метана в объеме закрытых пор, имеющих достаточно большие размеры, в которых пристеночные эффекты незначительны. При уменьшении концентрации молекул метана в порах начинают преобладать столкновения молекул газа с поверхностью пор, и диффузия происходит в режиме кнудсеновской.

Чтобы характеризовать транспортные свойства метана в структуре антрацита, содержащей систему пор, необходимо рассмотреть темп уменьшения количества метана со временем, что описывается амплитудой сигнала спин-эхо. Эта процедура уже была изложена выше для угля марки Д. Поэтому приведем результаты для антрацита. Получены параметры десорбции α , равные $3.0 \cdot 10^{-5}$ и $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, и соответствующие им коэффициенты диффузии $D_{\text{eff}} - 3.8 \cdot 10^{-11}$ и $9.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Если сравнить их с данными, полученными для угля Д, то становится понятным, что характерное время диффузии $\tau = 1/\alpha$ для угля Д гораздо меньше, чем для антрацита. В первом случае уменьшение количества метана в порах угля Д происходило за $\tau \approx 0.6 \text{ h}$, в то время как для антрацита $\tau \approx 9 \text{ h}$.

Сравнение с автодинным методом

Запись спектров резонансных линий поглощения ^1H на спектрометре широких линий проводили в течение трех суток.

Линии поглощения представляют собой суперпозицию широкой и узкой линий. Широкая образована протонами водородсодержащей компоненты угольного вещества, в то время как узкая линия относится к протонам флюидов, наполняющих поровое пространство сорбента. Запись спектров при измерении профиля узкой линии проводили с амплитудой модуляции 0.1 Oe, при определении параметров широкой линии – с амплитудой 0.4 Oe. Подробно методика измерений содержится в [10].

Обработка спектров заключалась в восстановлении амплитуды и ширины линии по записям ее производной. Широкая линия аппроксимиро-

валась гауссианой. Для узкой линии наилучшим приближением является лоренцевый профиль. Во втором приближении с учетом аппаратных погрешностей было принято одно значение ширины широкой линии $\Delta B_w = 5.66$ Gs и вновь определена ширина узкой линии. Из равенства, связывающего ширину линии и время спин-спиновой релаксации, $1/T_2 = \gamma\Delta B$ (где γ – гиромагнитное отношение для протона), этому значению ΔB соответствует $T_2 = 58.7$ μ s для угольного вещества, что практически совпадает с величиной $T_2 = 56$ μ s, полученной непосредственно из измерений импульсным спектрометром.

Изменение со временем амплитуды и ширины узкой линии показано на рис. 6. В первый день амплитуда узкой линии $A_{th}(t)$ уменьшалась по экспоненциальному закону, а ширина ΔB_{th} возрастала по линейному закону. Поскольку имеется обратная зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 и ширины линии, то увеличение ΔB_{th} со временем означает уменьшение T_2 , что наблюдалось при измерениях на импульсном спектрометре. Различная скорость процессов определяется разностью температур на двух ЯМР-спектрометрах.

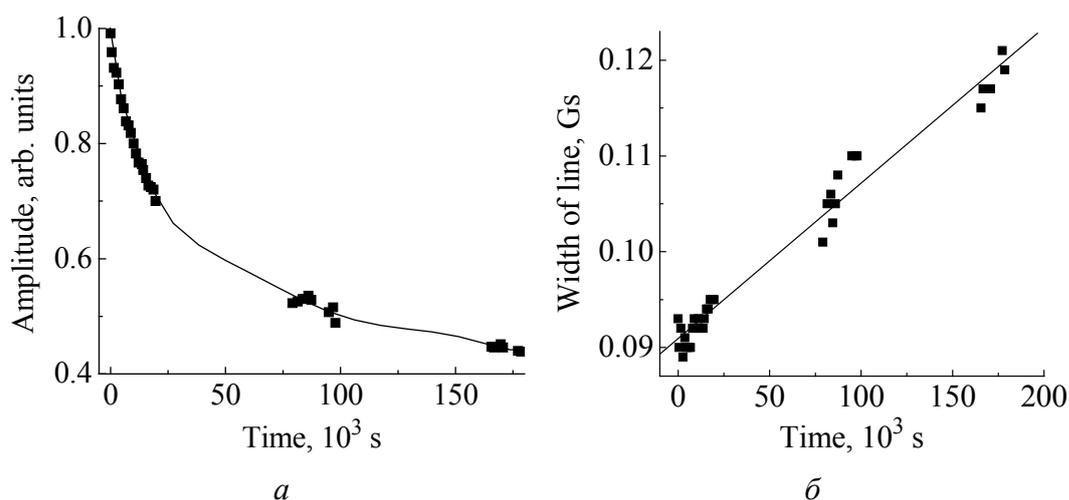


Рис. 6. Изменение со временем амплитуды (а) и ширины (б) узкой линии (величина $\Delta B_w = 5.66$ Gs фиксирована)

Если принять, что $A_{th}(t)$ определяется количеством резонирующих спинов протонов, входящих в состав флюида, то тангенс угла наклона этой зависимости, выраженной в полупологарифмических координатах, позволяет определить коэффициент диффузии, который в этом случае равен $1.75 \cdot 10^{-11}$ m^2/s и соответствует температуре образца 293 К. Выше отмечено, что транспортный коэффициент диффузии, полученный при температуре 313 К в экспериментах спин-эхо, равен $3.8 \cdot 10^{-11}$ m^2/s и отличается от первого почти в два (2.2) раза. Считая, что эти коэффициенты соответствуют твердотельной диффузии метана из закрытых пор через угольное вещество, можно определить энергию активации из выражения [14]:

$$E = R \ln(D_2/D_1) / (1/T_1 - 1/T_2),$$

где R – универсальная газовая постоянная; индексы «1» и «2» относятся к величинам D и температурам, полученным для условий экспериментов спин-эхо и автодинного ЯМР-спектрометра соответственно. При подстановке значений температур и коэффициентов диффузии имеем $E = 29.55$ kJ/mol.

В свою очередь, полученные профили узкой линии поглощения были аппроксимированы двумя гауссианами. Первая (с шириной $\Delta B_s = 0.35\text{--}0.5$ Gs) принадлежит более связанной сорбированной компоненте метана, вторая ($\Delta B_f \sim 0.1$ Gs) соответствует метану с большей подвижностью, находящемуся в объеме закрытых пор и фильтрационных транспортных каналах. Изменение количества молекул каждой составляющей происходило со временем по степенному закону (2) со своими показателями степени. Также изменялось отношение количества менее связанного метана к количеству более связанного.

Заключение

Мы считаем, что полученные значения коэффициентов диффузии метана находятся в соответствии с представлениями о переходе кнудсеновского режима массопереноса к объемной диффузии при увеличении давления метана в поровом пространстве [12]. В нашем случае происходит обратный процесс: при большом давлении коэффициент диффузии определяется длиной пробега молекул при их взаимных столкновениях. При уменьшении давления молекулы преимущественно сталкиваются с поверхностью пор, и длина пробега, полученная из выражения для кнудсеновского коэффициента диффузии, характеризует поперечный размер порового пространства, в котором находятся молекулы метана.

Согласно [13] следует различать коэффициент самодиффузии, который характеризует подвижность отдельной молекулы и зависит от свойств газа и размеров канала порового пространства, и коэффициент транспортной диффузии, входящий в закон Фика для потока частиц и являющийся коэффициентом пропорциональности между плотностью потока и градиентом концентрации (или в общем случае – градиентом химического потенциала). Спектрометр спин-эхо позволяет непосредственно измерять подвижность молекул в данном локальном месте с учетом усреднения по объему порового пространства сорбента. Однако при проведении длительного по времени эксперимента изменение амплитуды сигнала релаксации спинов ^1H , входящих в молекулу метана, позволяет измерять транспортный коэффициент диффузии D_{eff} , который определяет перенос метана в системе пор и включает оба механизма переноса: фильтрацию метана в поровом пространстве углей и твердотельную диффузию. Из наших данных следует, что эти параметры могут различаться на несколько порядков. Тем не менее коэффициенты диффузии D_{eff} , характеризующие скорость выхода метана из микропор и

полученные в настоящей статье из ЯМР-экспериментов, подтверждают выводы, следующие из экспериментов по десорбции метана для углей различной степени метаморфизма [14,15].

1. *F. D'Orazio, J.C. Tarczon, W.P. Halperin*, J. Appl. Phys. **65**, 742 (1989).
2. *F. D'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, R. Gerhardt*, Phys. Rev. **B42**, 6503 (1990).
3. *F. D'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, K. Eguchi, T. Mizusaki*, Phys. Rev. **B42**, 9810 (1990).
4. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков*, ФТВД **18**, № 2, 128 (2008).
5. *K.R. Harris*, Physica **A94**, 448 (1978).
6. *S.W. Lo*, Ph. D. dissertation, Rice University, Houston, Texas (1999).
7. *K. Tomita*, Phys. Rev. **89**, 429 (1953).
8. *A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, E.V. Ulyanova*, Fuel **78**, 635 (1999).
9. *А.Д. Алексеев, А.К. Кириллов, А.Г. Мнухин, А.М. Брюханов*, в сб.: Физико-технические проблемы горного производства, ИФГП НАНУ, Донецк (2006), вып. 9, с. 5–19.
10. *А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко*, в сб.: Физико-технические проблемы горного производства, ИФГП НАНУ, Донецк (2004), вып. 7, с. 5–40.
11. *Д. Кэй, Т. Лэби*, Справочник физика-экспериментатора, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
12. *J.S. Andrade, Jr., H.F. da Silva, M. Baquil, B. Sapoval*, Phys. Rev. **E68**, 041608 (2003).
13. *K. Malek, M.-O. Coppensa*, J. Chem. Phys. **119**, 2801 (2003).
14. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина*, в сб.: Геотехническая механика, Ин-т геотехнической механики НАНУ, Днепропетровск (2003), вып. 42, с. 186–198.
15. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Я.В. Шажко, Н.И. Волошина*, ФТВД **17**, № 4, 91 (2007).

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, О.М. Молчанов, Г.А. Троицкий

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ЯМР ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ РУХЛИВОСТІ МЕТАНУ В ОБ'ЄМІ ПОР ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

Представлено результати вимірів коефіцієнтів самодифузії метану в пористій структурі газонасиченого при великому тиску викопному вугіллі. Отримана задовільна відповідність значень часу спін-спінової релаксації протонів сорбату за вимірами імпульсного спектрометра й ширини лінії сорбату за даними автодинного методу. Коефіцієнти дифузії відповідають кнудсеновському механізму переносу метану. На початковій стадії десорбції має місце істотний внесок вільної дифузії метану в об'ємі закритих пор. Транспортний коефіцієнт дифузії метану, що вимірюється по зміні амплітуди ЯМР-сигналу, призводить до значення енергії активації масопереносу в системі пор антрациту $E \approx 30$ kJ/mol.

Ключові слова: викопне вугілля, ЯМР, пористість, метан, дифузія, сорбція, фазовий стан, енергія активації

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

USING THE NMR METHODS TO INVESTIGATE METHANE MOBILITY IN VOLUME OF FOSSIL COAL PORES

Data on self-diffusion coefficients of methane in porous structure gas saturated fossil coals at high pressure are submitted. Satisfactory conformity of values of the spin-spin relaxation time for sorbate protons measured by pulse mass spectrometer with constant field gradient and values of the width of sorbate resonance line by the autodyne method data is received. Coefficients of diffusion correspond to the Knudsen mechanism of methane transport. The contribution of the free diffusion of methane molecules to volume of the closed pores is essential at the initial stage of desorption. The transport diffusion of methane measured by a change of NMR signal amplitude gives the value of the mass transport activation energy in the system of anthracite pores $E \approx 30$ kJ/mol.

Keywords: fossil coal, NMR, porosity, methane, diffusion, sorption, phase state, activation energy

Fig. 1. The ratio of amplitudes $A = b/a$ in equation (1)

Fig. 2. Experimental measurement points for coefficient of methane self-diffusion in coal of rank D

Fig. 3. Surface of D -rank coal with characteristic pore sizes

Fig. 4. Changes in methane-saturated anthracite mass at moisture meter (313 K)

Fig. 5. Changes in the quantity of methane molecules escaped to a sealed reservoir

Fig. 6. Changes in amplitude (a) and width (b) of narrow line in time (ΔB_w value of 5.66 Gs is fixed)