

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, Т.В. Пичка

СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО И СОРБИРОВАННОГО МЕТАНА В СТРУКТУРЕ АНТРАЦИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 25 мая 2011 года

Методом спинового эха получены зависимости от давления времен релаксации протонов T_1 , T_2 и коэффициента самодиффузии метана в антраците. Обнаружено насыщение относительного содержания сорбированной компоненты при достижении максимально возможных давлений в эксперименте, которое не превышает 0.2. Установлено, что увеличение времени спин-спиновой релаксации сорбированного метана при возрастании давления указывает на повышение содержания слабосвязанного метана в объеме мезо- и макропор по отношению к метану, сорбированному на поверхности микропор и в объеме твердой матрицы антрацита. Для коэффициента самодиффузии получена обратная степенная зависимость от давления с показателем степени, отличным от единицы, что указывает на влияние сорбированной компоненты метана.

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

Введение

Известно, что метан в углях содержится в различных состояниях: 1) свободный метан в объеме трещин, мезо- и макропор; 2) адсорбированный на поверхности порового пространства; 3) абсорбированный (растворенный) в объеме твердой матрицы угольного вещества [1]. ЯМР-спектроскопия на протонах не позволяет разделить два последних типа молекул по ширине линий (непрерывный метод) или по времени релаксации магнитных моментов ядер водорода (импульсный метод). Поэтому при изучении метанонасыщенных углей с помощью спектрометров низкого разрешения удастся выделить отдельно содержание свободного и сорбированного метана. Под сорбированным будем понимать метан, адсорбированный и растворенный в пористом угольном веществе.

В работе [2] представлены результаты таких измерений, полученные с помощью автодинного спектрометра. Целью настоящего исследования было изучение методом спин-эхо различных состояний метана в пористой структуре углей, а также соотношений этих форм при давлениях до 10 МПа.

Условия проведения эксперимента

В качестве образца взят измельченный антрацит ш. «2-2 бис» ГП «Шахтерскантрацит» массой 2 г с размером гранул 0.4–0.5 мм, который размещался в камере высокого давления (КВД). Давление в КВД уменьшали от максимального (10 МПа) до атмосферного с шагом 0.5–1.0 МПа так, чтобы на каждом этапе в системе уголь–метан достигалось равновесие, связанное с перераспределением молекул метана между фазовыми состояниями.

Для определения времени спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициента самодиффузии D использовали метод Хана. Время спин-решеточной релаксации T_1 определяли с помощью методики «прогрессивного насыщения» [3]. При каждом значении давления проводили 4–5 записей. Относительная погрешность при вычислении средних значений измеряемых величин составила 3–10% в зависимости от устойчивости параметров ЯМР-спектрометра.

Предварительно были получены данные для свободного метана при тех же давлениях без размещения угольного образца в КВД. Эксперимент построен так, что практически весь свободный объем КВД, за исключением пространства, занимаемого резонансным контуром, заполнен фторопластом. Это позволяет свести к минимуму вклад от молекул метана, окружающих контур спектрометра, в суммарный сигнал ЯМР ^1H и считать (при условии полного заполнения резонансного контура исследуемым образцом), что весь свободный метан принадлежит изучаемой системе уголь–метан. Перед началом эксперимента до заполнения метаном КВД вакуумировали, чтобы исключить влияние кислорода воздуха на времена релаксации [4]. Зависимости амплитуды сигнала спинового эха от времени задержки и сигнала релаксации намагниченности при вычислении T_1 аппроксимировали в виде двух слагаемых, что дает возможность разделить метан, сорбированный на поверхности пор и в объеме угольного вещества, а также свободный, содержащийся в объеме пор и межгранульном пространстве КВД.

Результаты и обсуждение

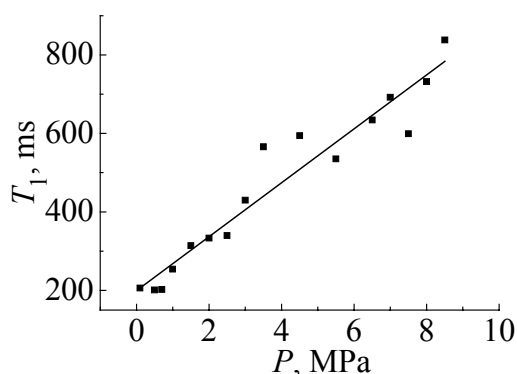


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 метана от давления для антрацита

Характерным для данного вида антрацита является линейная зависимость времени релаксации T_1 от давления во всем интервале давлений 0.1–10 МПа (рис. 1). Это означает, что основным механизмом релаксации магнитных моментов ядер ^1H метана после их возбуждения радиочастотным импульсом является спин-вращательный, а влияние примеси в виде молекул O_2 несущественно [4]. Однако линейная зависимость не наблюдается

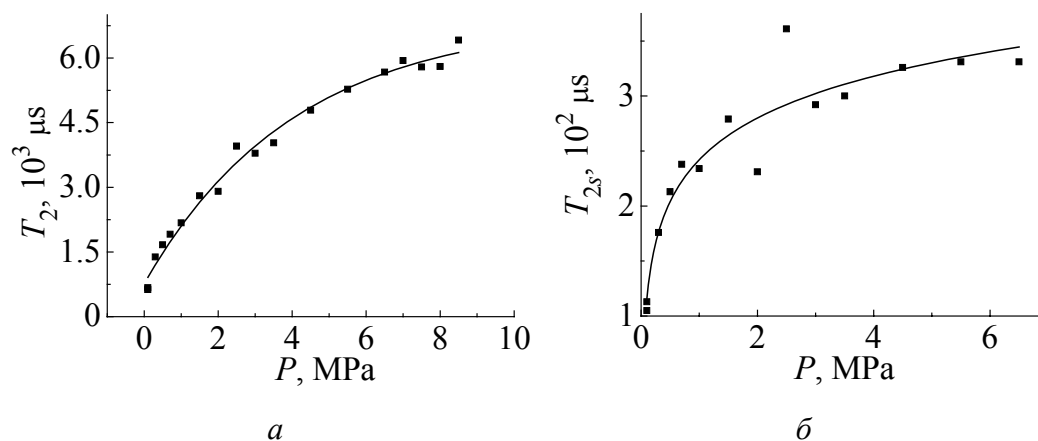


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации ^1H свободного T_2 (а) и сорбированного T_{2s} метана (б) от давления для антрацита

для спин-спиновой времени релаксации сорбированного T_{2s} и свободно-го T_2 метана (рис. 2).

Действительно, на различных стадиях снижения давления 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

$$a = a_m k P / (1 + k P),$$

где P – давление, a_m , k – параметры. Величина a_m имеет смысл концентрации насыщения адсорбата на поверхности сорбента при максимальных давлениях.

Амплитуды сигнала спиновой эха пропорциональны количеству резонирующих спинов ^1H . Поэтому можно принять, что их отношение I_b/I_a характеризует относительное изменение свободного (b – bulk) и адсорбированного (a – adsorbed) метана. Действительно, время спин-спиновой релаксации для водородсодержащей компоненты угольного вещества $T_{2c} \approx 40 \mu\text{s}$, и вклад угольной компоненты в суммарный сигнал может проявляться только на малых временах. Отношение I_b/I_a имеет линейную зависимость от давления (рис. 3), аппроксимируется выражением $I_b/I_a = 0.40 + 0.417P$ и фактически определяет отношение количества молекул CH_4 , находящихся в каждом из состояний.

Вид зависимости коэффициента самодиффузии метана D от давления (рис. 4) типичен для спин-вращательного механизма релаксации спинов ^1H молекулы объемного метана, когда величины T_1 и D связаны с плотностью газа ρ равенствами [5,6]:

$$\frac{T_1}{\rho} = \frac{1.57 \cdot 10^5}{T^{1.5}}, \quad 10^7 \frac{\rho D}{T^{0.7}} = 2.64 + 1.26\rho - 11\rho^2, \quad (1)$$

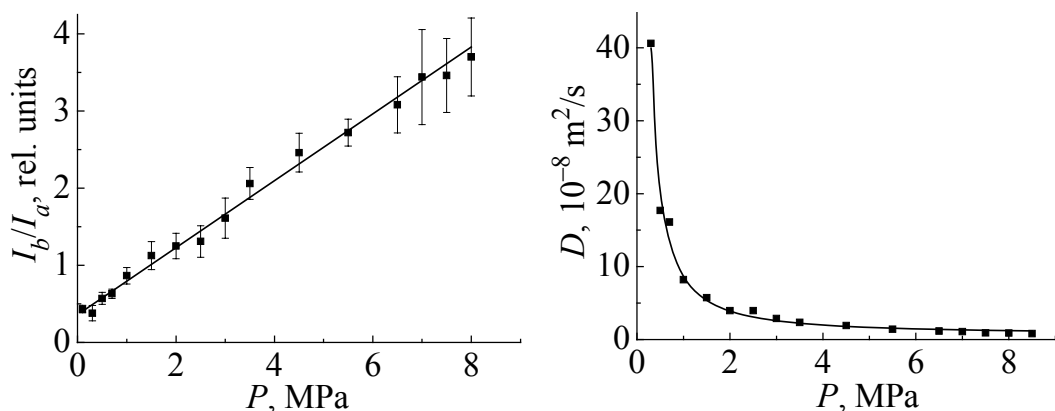


Рис. 3. Отношение амплитуд сигнала спин-эхо для свободного и сорбированного метана в объеме резонансного контура спектрометра спин-эхо

Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии метана от давления в исследуемой системе уголь–метан

где T – абсолютная температура, К; ρ – плотность, g/cm^3 ; величина D измеряется в сантиметрах квадратных в секунду (cm^2/s).

Если обе части равенства (1) разделить на ρ , то получим выражение

$$10^7 \frac{D}{T^{0.7}} = 2.64/\rho + 1.26 - 11\rho. \quad (2)$$

Последнее слагаемое в (2) оказывает влияние на вид зависимости только при давлениях выше 0.3 МПа. Поэтому допустима аппроксимация зависимости в виде $D(P) \sim P^{-k}$, в которой отличие показателя степени k от единицы определяет отклонение этой зависимости от теоретической для свободного метана. В нашем случае для антрацита удалось аппроксимировать экспериментальные данные регрессионным уравнением ($R = 0.99$):

$$D(P) = (9.0P^{-1.23}) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (3)$$

Для свободного метана выполняется аппроксимация ($R = 0.974$):

$$D(P) = (13.15P^{-1.0}) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (4)$$

Рассмотрим вопрос о соотношении свободного и сорбированного метана в поровом пространстве угля и в объеме твердой матрицы. Метод ЯМР позволяет выделить эти компоненты по временам релаксации [7]. Для свободного метана в объеме макропор время релаксации T_2 незначительно отличается от такового для свободного метана без угля. Сорбция молекул на поверхности пор и в объеме угольного вещества существенно снижает их подвижность, что выражается в уменьшении измеряемых времен релаксации и коэффициента самодиффузии.

Поскольку измерения методом спин-эхо проведены для метана также без размещения угольного образца в КВД, мы имеем возможность сравнить две серии измерений. Действительно, при наличии образца в камере в условиях

быстрого обмена между свободными молекулами CH_4 в объеме и адсорбированными на поверхности пор для измеренных значений T_2 выполняется равенство:

$$1/T_2 = d/T_{2b} + (1 - d)/T_{2s}, \quad (5)$$

где d – относительное содержание свободного метана в резонансном контуре спектрометра спин-эхо, T_{2b} – время спин-спиновой релаксации ядер ^1H для молекулы свободного метана без размещения угля в КВД.

Из равенства (5) находим

$$d = (1 - T_{2s}/T_2)/(1 - T_{2s}/T_{2b}). \quad (6)$$

Воспользуемся регрессионными зависимостями, полученными после обработки результатов измерений, и определим времена спин-спиновой релаксации:

1) для свободного метана без размещения угля в КВД:

$$T_{2b}(\text{ms}) = 12.703[1 - \exp(-P/0.336)] + 109.635[1 - \exp(-P/36.95)];$$

2) для метана в объеме макропор и свободном объеме приемного контура при наличии угля в камере:

$$T_2(\text{ms}) = 0.837[1 - \exp(-P/0.00863)] + 6.085[1 - \exp(-P/4.207)];$$

3) для сорбированного метана:

$$T_{2s}(\text{ms}) = 0.242 + 0.05478 \ln P.$$

Давление в этих равенствах дано в мегапаскалях.

На рис. 5 представлены данные для содержания сорбированного метана с учетом фактора заполнения ν образцом угля приемного контура спектрометра спин-эхо. Известно [8], что при достаточно мелких фракциях и незначительной дисперсии частиц по размерам величина ν изменяется от 0.625 для сферических частиц до 0.37 для цилиндрических. В наших расчетах принимаем $\nu = 0.6$. Тогда для определения содержания метана в объеме макропор необходимо из общего объема пространства КВД вычесть его часть $1 - \nu = 0.4$, составляющую объем межгранульных промежутков. С учетом этой поправки получены значения относительного содержания молекул CH_4 , адсорбированных на поверхности пор и трещин и растворенных в твердой матрице угля, в предположении относительной пористости антрацита $w = 0.25$. Зависимость этой величины от давления (рис. 5) может быть аппроксимирована уравнением регрессии вида

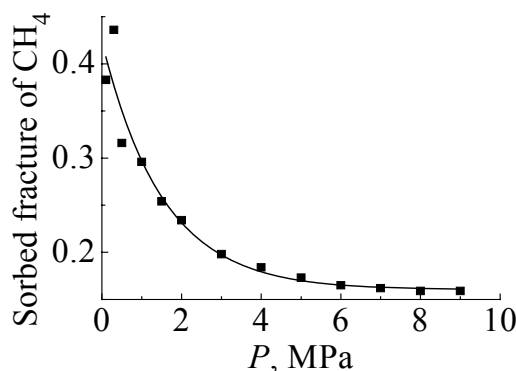


Рис. 5. Зависимость относительного содержания сорбированного метана от давления в антраците

уравнения регрессии вида

$$n_s/n \equiv (1 - d) = 0.26 \exp(-P/1.53) + 0.16,$$

где n_s – количество сорбированных молекул CH_4 , n – общее количество молекул CH_4 в системе.

Другая возможность определения относительного содержания фазовых состояний метана в объеме пористого угольного вещества появляется при измерении коэффициента самодиффузии D . Так как измеряемое значение D является взвешенным средним значением согласно выражению [9]:

$$D = qD_b + (1 - q)D_s \quad (7)$$

(где q – массовая доля объемного метана в резонансном контуре с образцом; D_b, D_s – коэффициенты самодиффузии соответственно свободного и сорбированного метана), мы имеем возможность оценить относительное изменение содержания свободного метана в образце в процессе десорбции.

Поскольку основной вклад в D при больших давлениях дают молекулы, находящиеся в межгранульном пространстве, содержание сорбированной компоненты определяли после сброса давления в КВД до 0.1 МПа. При этом давлении чувствительность спектрометра уже недостаточна для регистрации свободного метана в объеме резонансного контура. Поэтому учтем, что для свободного метана при атмосферном давлении коэффициент самодиффузии $D_b \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Из равенства (7) следует, что

$$q = (D - D_s)/(D_b - D_s). \quad (8)$$

Поскольку $D \gg D_s$ и $D_b \gg D_s$, при максимальных значениях $D = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, полученных в эксперименте, имеем $q = D/D_b = 1.8 \cdot 10^{-4}$. При минимальном значении $D = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, вычисленном из экспериментальных данных на конечной стадии десорбции, имеем $q = 9.5 \cdot 10^{-6}$. То есть содержание свободного метана изменилось примерно в 20 раз.

После понижения давления в КВД до атмосферного появляется возможность определить транспортный (или эффективный) коэффициент диффузии

D_{eff} , который характеризует скорость эмиссии молекул CH_4 из объема закрытых пор угля. Для этого по тангенсу угла наклона зависимости отношения амплитуд сигнала спин-эхо $A(t) = I_s/I_c$ (где I_s, I_c – амплитуды соответственно для сорбированного метана и угольной компоненты), построенной в полулогарифмических координатах (рис. 6), вычислен $D_{\text{eff}} = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Это значение, используемое в диффузионно-фильтрационной модели процесса десорбции

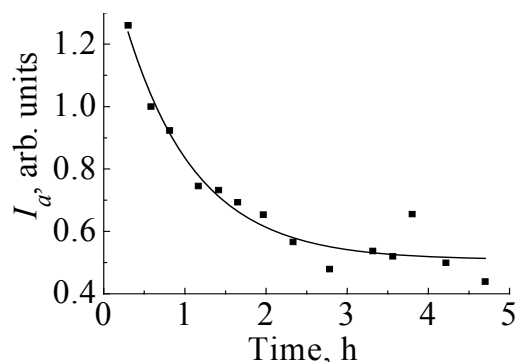


Рис. 6. Изменение со временем амплитуды сигнала спин-эхо для сорбированной компоненты после сброса давления в КВД

метана из ископаемых углей [10], фактически соответствует коэффициенту твердотельной диффузии молекул CH_4 из закрытых пор.

Выводы

В результате экспериментальных исследований состояния системы уголь–метан в условиях высоких газовых давлений установлено, что отношение содержания сорбированный/свободный метан в антраците не превышает 0.4 и принимает минимальные значения, не превышающие 0.2, при наибольших (10 МПа) давлениях, достигнутых в данном эксперименте. Это означает, что при увеличении давления количество молекул метана в объеме крупных пор существенно преобладает над количеством молекул метана, локализованных на поверхности микропор и в объеме его твердой матрицы.

При понижении давления в КВД до атмосферного регистрируемые методом ЯМР динамические характеристики молекул метана в основном определяются связанной компонентой, поскольку содержание свободного метана в поровом пространстве угля снижается до 10^{-5} – $2 \cdot 10^{-4}$.

Определено значение коэффициента эффективной диффузии в данном антраците $D_{\text{eff}} = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, соответствующее коэффициенту твердотельной диффузии молекул метана из закрытых пор.

1. *A.D. Alexeev, V.V. Pudak, V.E. Zaidenvar, V.V. Sinolitskiy, T.A. Vasilenko, E.V. Ul'yanova*, ФТВД **3**, № 2, 3 (1993).
2. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Вишняков*, ФТВД **21**, № 2, 127 (2011).
3. *А.А. Вацман, И.С. Пронин*, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
4. *C.S. Jonson, J.R. and J.S. Waugh*, J. Chem. Phys. **35**, 2020 (1961).
5. *G.J. Hirasaki, K.K. Mohanty*, Fluid – Rock Characterization and Interactions in NMR Well Logging, Final Report, Rice University, Houston, USA (2002).
6. *S.-W. Lo*, Correlations of NMR Relaxation Time with Viscosity/Temperature, Diffusion Coefficient and Gas/Oil Ratio of Methane-Hydrocarbon Mixtures, Ph. D. thesis, Rice University, Houston, TX (1999).
7. *N. Bloemberger, E.M. Purcell, R.V. Pound*, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
8. *А.Л. Майстренко, В.Г. Кулич, И.П. Криворучко*, Наукові нотатки. Зб. наук. праць, Луцький національний технічний університет, Луцьк, **25**, № 1, 217 (2009).
9. *R. Valiullin, P. Kortunov, J. Karger, V. Timoshenko*, J. Chem. Phys. **120**, 11804 (2004).
10. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман*, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).

*А.Д. Алексєєв, Т.А. Василенко, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький,
А.В. Вишняков, Т.В. Пічка*

ВМІСТ ВІЛЬНОГО І СОРБОВАНОГО МЕТАНУ В СТРУКТУРІ АНТРАЦИТУ ПРИ РІЗНИХ ТИСКАХ

Методом спінового еха отримано залежності від тиску часів релаксації протонів T_1 , T_2 і коефіцієнта самодифузії метану в антрациті. Виявлено насичення відносного вмісту сорбованої компоненти у разі досягнення максимально можливих тисків в експерименті, яке не перевищує 0.2. Встановлено, що збільшення часу спіно-спінової релаксації сорбованого метану під час зростання тиску вказує на збільшення вмісту слабопов'язаного метану в обсязі мезо- та макропор по відношенню до метану, сорбованого на поверхні мікропор і в обсязі твердої матриці антрациту. Для коефіцієнта самодифузії отримано зворотну ступеневу залежність від тиску з показником ступеня, відмінним від одиниці, що вказує на вплив сорбованої компоненти метану.

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. Vishnyakov, T.V. Pichka*

CONTENT OF FREE AND SORBERD METHANE IN THE STRUCTURE OF ANTHRACITE AT DIFFERENT PRESSURES

Pressure dependences of proton relaxation times T_1 , T_2 and the coefficient of methane self-diffusion in anthracite were obtained by spin-echo method. Saturation of the relative content of an sorbed component was found out which did not exceed 0.2 at the achievement of the maximal possible pressure of the experiment. It was established that the increase of spin-spin relaxation time of sorbed methane with the pressure rise indicates the increase of weakly-binded methane content within mezo- and macropore volume and within solid anthracite matrix. Pressure dependence of the self-diffusion coefficient has the form of inverse power dependence with the power differing from unity. This fact points out to the effect of the sorbed methane component.

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

Fig. 1. Pressure dependence of T_1 of methane for anthracite

Fig. 2. Pressure dependence of spin-spin relaxation time of ^1H of free T_2 (a) and sorbed T_{2s} methane (b) for anthracite

Fig. 3. Ratio of amplitudes of spin-echo signal for free and sorbed methane in the volume of resonance contour of spin-echo spectrometer

Fig. 4. Pressure dependence of the methane self-diffusion coefficient in the studied coal-methane system

Fig. 5. Pressure dependence of relative content of sorbed methane in anthracite

Fig. 6. Time evolution of amplitude of spin-echo signal for a sorbed component after depressurization of high pressure chamber