

PASC: 61.10.Lx

А.Д. Алексеев¹, Г.Е. Шаталова², Е.В. Ульянова¹, А.Н. Молчанов¹,
Н.Е. Письменова², Г.Г. Левченко²

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ УГОЛЬ–МЕТАН

¹Институт физики горных процессов НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2003 года

Изучена десорбция метана из твердого углеметанового раствора методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Показано, что форма его существования в структуре угольного вещества определяет степень подвижности молекул метана. Рассмотрен фазовый состав природного угля, определен вид углеводородной фазы (УВФ). Предложена модель изменения структуры угля при насыщении метаном под давлением и в процессе десорбции.

Десорбция метана из метанонасыщенного угольного вещества происходит в несколько этапов, что обусловлено особенностями макро- и микроструктур такой сложной полидисперсной системы, как природный уголь. Различают несколько форм существования метана в угольном веществе [1]. В незамкнутых объемах трещин и макропор, размеры которых значительно превышают длину свободного пробега молекулы, метан находится в свободном состоянии. Развитая система микропор заполнена сорбированным метаном. Свободного и сорбированного метана, по разным оценкам, может содержаться до 30% от общего поглощенного объема. Основная масса метана сосредоточена в межмолекулярном пространстве угольного вещества в виде твердого углеметанового раствора [2]. При снятии давления в первые минуты уходит свободный метан, локализованный внутри макропор и трещин (ламинарная и турбулентная фильтрации), в течение нескольких часов – метан, сорбированный в порах (свободная и молекулярная диффузии). Диффузия в твердом теле происходит по междоузлиям и вакансиям, поэтому десорбция из твердого раствора растянута на десятки часов и зависит от температуры.

Изучая изменения, происходящие в ЯМР-спектрах и рентгеноструктурных параметрах метанонасыщенных углей, можно проследить ход десорбции метана из твердого углеметанового раствора. Формообразование линий спектра ЯМР аналогичных систем типа матрица–сорбат описано в [2]. Пример такого

спектра показан на вставке рис. 1. Широкую часть линии этого спектра (амплитуда I_2 , ширина ΔH_2) формируют ядра водорода с относительно малой подвижностью, входящие в состав органической массы угля, узкую (амплитуда I_1 , ширина ΔH_1) – ядра водорода с большей подвижностью, входящие в состав адсорбированного метана (рис. 1). Детальное исследование спектров системы уголь–метан показывает, что сама узкая линия также имеет сложную структуру. Математическая обработка в рамках модели [3] позволяет сделать вывод, что узкая линия спектра ЯМР разделяется на две составляющие шириной $\Delta H_3 = 0.6\text{--}1.0$ Ое и $\Delta H_4 = 0.1\text{--}0.2$ Ое. Они отвечают двум разным по подвижности группам метана. Линия шириной ΔH_4 относится к метану, сорбированному в порах, шириной ΔH_3 – к метану в твердом растворе.

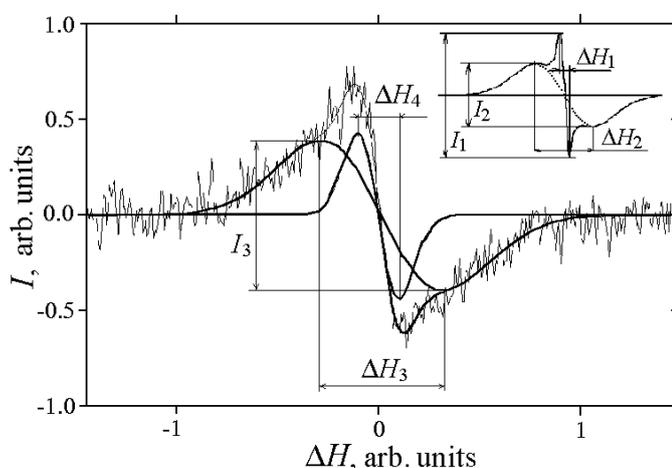


Рис. 1. Разложение на составляющие узкой линии ЯМР-спектра угля, насыщенного метаном. На вставке: структура общего спектра системы матрица–сорбат

Десорбция метана из угольного вещества идет непрерывно с момента снятия давления насыщения до полного выравнивания давления внутри образца с атмосферным и носит последовательный характер: место ушедшего в атмосферу свободного и сорбированного порами и трещинами метана занимает соответствующее его количество, выходящее из твердого раствора. Поскольку объем пор и трещин, в которых локализуется свободный и сорбированный метан, в данном образце постоянен, то в этом объеме в каждый момент времени находится постоянное его количество, которое удаляется путем фильтрации из образца и замещается новым, поступающим посредством твердотельной диффузии. Иначе говоря, количество ядер водорода, определяющих площадь компоненты узкой линии с $\Delta H_4 = 0.1\text{--}0.2$ Ое, можно считать в некоторых пределах постоянным. Вычитая эту площадь из общей площади, можно получить изменения параметров линии, формируемой ядрами водорода, находящимися в твердом углеметановом растворе. Зависимость амплитуды и ширины линии твердого раствора от времени для угля марки К приведена на рис. 2. С течением времени общая интенсивность узкой двухкомпонентной линии падает, а ее ширина меняется слабо. Это говорит о том, что в угле даже через несколько десятков часов после начала дегазации метан все еще находится в твердом растворе, уменьшается только его количество. Характер

зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени в целом соответствует установленным представлениям о ходе десорбции метана из угольного вещества.

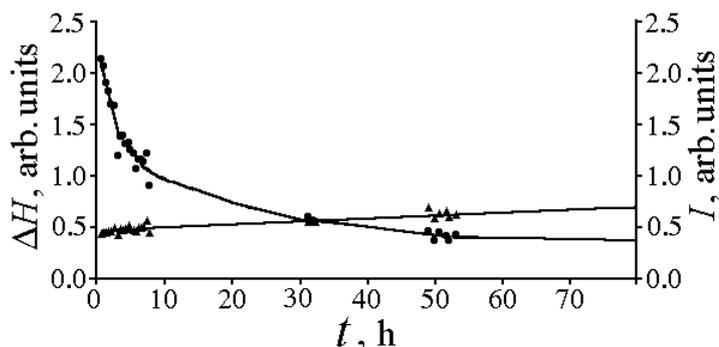


Рис. 2. Зависимость ширины (♦) и амплитуды (●) линии ЯМР углеметанового раствора от времени t

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на тех же углях одновременно с ЯМР-экспериментами, позволили проследить за изменениями, происходящими в структуре метанонасыщенного угля при десорбции. Фазовый состав угольного вещества (V -содержащие фазы) с концентрацией углерода c выше 80% (каменные угли) представлен в основном четырьмя структурными формами [4]. Небольшие количества чистого графита и устойчивой γ -фазы остаются постоянными при воздействии внешних условий независимо от стадии метаморфизма и могут рассматриваться как механическая примесь. Основными по процентному содержанию в угольной массе являются графитоподобная фаза (ГПФ) ароматического углерода с характерным для упаковки дефектных слоев межплоскостным расстоянием $d = 3.5 \text{ \AA}$ и УВФ, отвечающая доминирующей в молодых углях структуре с $d = 3.8 \text{ \AA}$. С увеличением содержания углерода в процессе углефикации растет количество ГПФ и уменьшается количество УВФ (рис. 3).

Что же представляет собой УВФ? Весь предыдущий опыт исследования углей свидетельствует о том, что матрица, в которую погружены конденсированные ядра ароматического углерода – это углеводороды алифатического и алициклического характера. Алифатические соединения, отвечающие формуле $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, состоят из углеродных атомов, связанных в незамкнутые цепочки. В алициклических углеводородах атомы углерода образуют замкнутые цепи из колец с одинарной связью. Взаимное расположение плоских конденсированных ароматических ядер углерода, алифатических и алициклических углеводородов показано на схеме Ван-Кревелена (рис. 4).

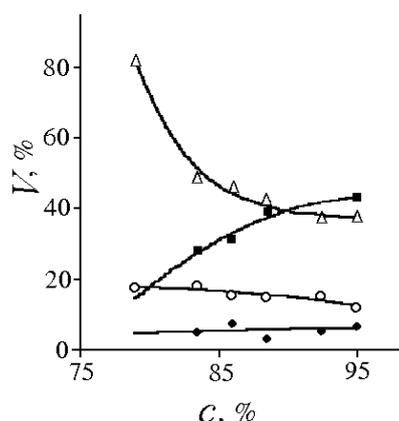


Рис. 3. Фазовый состав угольного вещества: Δ – ГПФ, \blacksquare – УВФ, \bullet – графит, \circ – γ -фаза

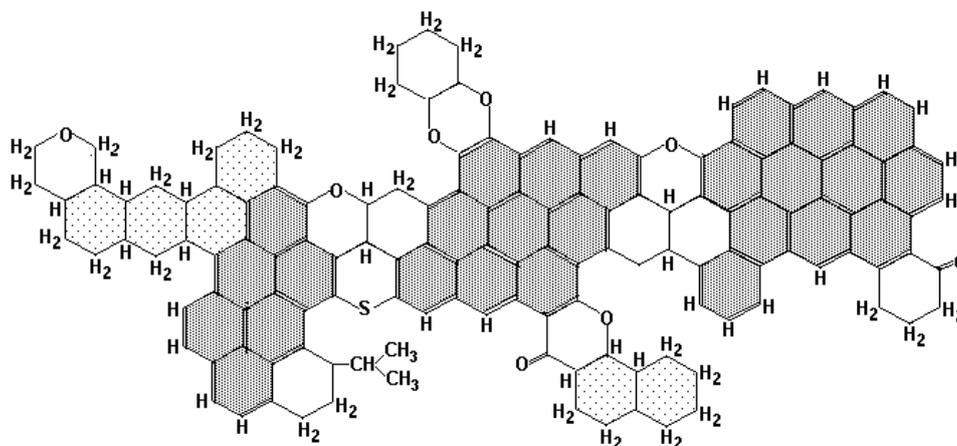


Рис. 4. Схема строения угольного вещества по Ван-Кревелену [5]

Ранее разные авторы при трактовке свойств, как правило, обращались к алифатическим цепочкам, поскольку их подвижность могла хоть как-то объяснить немонотонное изменение свойств углей при линейной зависимости структурных характеристик. Анализируя данные разных авторов об атомарном соотношении основных элементов (С, Н, О, N) угольной массы, мы попробовали оценить атомное соотношение Н к С для УВФ. При оценке исходили из того, что на каждый атом кислорода и азота приходится по одному атому водорода, а весь остальной водород принадлежит УВФ. Полученная в результате расчетов величина колебалась в пределах 1.49–1.54, что отвечало соотношению $H:C = 3:2$. Такая пропорция характерна для алициклических цепочек, состоящих из колец с одинарной связью углерода и чередующимися группами Н и H_2 . Эти фрагменты имеют ближний порядок, достаточный для двумерной дифракции, и могут давать пики на рентгенограмме, как и ароматические ядра.

Таким образом, если считать УВФ алициклическими углеводородами, то в процессе метаморфизма происходит потеря алициклическими кольцами водорода, что ведет к образованию двойных связей, т.е. к появлению ароматических колец. Наши предположения подтверждаются литературными данными. Количественная ИК-спектроскопия наблюдает переход углерода метиленовых (алициклических) групп в ароматический углерод с ростом степени обуглероживания [6]. Это согласуется с данными 1H ЯМР-спектроскопии широких линий, которая выявила присутствие значительного количества алициклических метиленовых групп. Для углей средней стадии метаморфизма относительное количество водорода, приходящегося на эти группы, составляет 30–40% [7]. Что касается алифатических групп, то, по данным ИК-спектроскопии, с повышением степени метаморфизма их количество уменьшается [8]. Цепочки могут быть разными по размерам и стерически разориентированными за счет присоединения различных концевых групп. Рентгеновская дифракция от линейных неупорядоченных объектов не дает дискретных максимумов, а присутствует в виде фонового рассеяния.

Рентгеновский эксперимент по десорбции метана был поставлен на образ-

це угля марки К в дифрактометре ДРОН-2 с компьютерной сборкой и обработкой информации. Кусочек угля насыщался метаном под давлением в течение нескольких дней, затем давление снимали и последовательно записывали рентгенограммы через определенные промежутки времени. Параллельно на таких же образцах были получены спектры ЯМР и проведены измерения изменения массы Δm . Результаты обработки рентгеновских данных представлены на рис. 5. По сравнению с исходными рентгеновскими спектрами дегазированного угля дифрактограммы метанонасыщенных образцов на начальной стадии эксперимента характеризуются увеличением количества ГПФ и уменьшением интенсивности фонового рассеяния I_f при неизменном содержании УВФ. Ширины пиков, а значит, и размеры областей когерентного рассеяния обеих кристаллических фаз не претерпели изменений при поглощении метана. Таким образом, увеличение интенсивности пика 002 ГПФ происходит не вследствие укрупнения уже имеющихся ароматических ядер, а в результате появления новых.

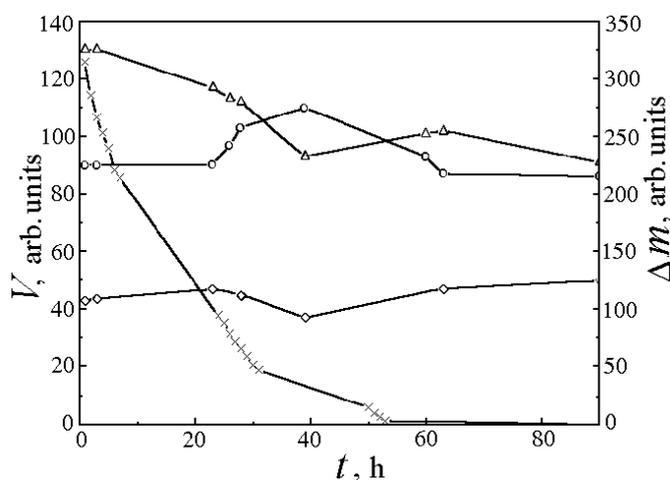


Рис. 5. Содержание графитоподобной (Δ) и углеводородной (O) фаз и изменение массы (\times) образца угля марки К в зависимости от времени t при десорбции метана

Уменьшение интенсивности фона означает, что количество ГПФ увеличивается за счет аморфной составляющей (алифатические группы) угольного вещества. Большая концентрация молекул метана между подвижными линейными цепочками может привести к ситуации, когда атомы углерода сблизятся до расстояния образования двойной связи, при этом возникнут ароматические ядра и появится какое-то количество несвязанного водорода. По мере снятия давления из-за процесса направленной диффузии метана расстояния между атомами углерода увеличиваются, начинается процесс гидрогенизации – присоединение атомов водорода. В результате полученные под давлением метастабильные ароматические фрагменты теряют двойные связи и становятся алициклическими, начинает расти УВФ. Дальнейшее понижение давления вызывает исчезновение и одинарных связей между цепочками, количество УВФ уменьшается до своей первоначальной величины. Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 5, полностью подтверждают высказанное предположение. С некоторого момента времени, а соответственно и давления, количество УВФ начинает расти, проходит через макси-

мум, а затем снова уменьшается. Этой особенности на графике соотношения фаз отвечает изменение механизма потери массы. После 90 часов непрерывного эксперимента вид рентгенограммы совпал с картиной исходного состояния до насыщения метаном, что свидетельствовало об окончании процесса десорбции.

Десорбция метана из угольного вещества существенно отличается от извлечения его из других природных сорбентов, таких как пористые песчаники, аливролиты и пр., в которых газ содержится только в поровой системе. Наши исследования подтвердили тот факт, что метан в угле не только находится в порах и трещинах, но и существует в виде твердого газоугольного раствора. Поэтому применение теорий, разработанных многими исследователями для других сорбционных материалов, при оценке количества и поведения метана в угле приводит к ошибочным результатам.

Полученные нами экспериментальные данные и их интерпретация позволяют создать новую модель поведения сорбированного метана и его положения в структуре угольного вещества.

1. *А.Д. Алексеев, А.Т. Айруни, В.И. Зверев, В.В. Синолицкий*, Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых № 3, 65 (1994).
2. *А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова*, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
3. *А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троцкий*, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
4. *А.Д. Алексеев, Г.Е. Шаталова, Е.В. Ульянова, В.К. Сеницын, Г.Г. Левченко*, ФТВД **12**, № 3, 63 (2002).
5. *Д.В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер*, Наука об угле, Госгортехиздат, Москва (1960).
6. *Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова*, Структура и реакции углей, БАН, София (1990).
7. *W.R. Ladner, A.E. Stacey*, Fuel **43**, 13 (1964).
8. *Н.Д. Русьянова, В.К. Попов, Н.И. Бутакова, Л.М. Гагаринова, К.А. Чарушников, Л.М. Бубковская*, ХТТ № 3, 3 (1984).

*Alexeyev A.D., Shatalova G.E., Ul'yanova E.V.,
Molchanov A.N. Pis'menova N.E.*

STRUCTURE PECULIARITIES OF METHANE-COAL SYSTEM

Methane desorption from solid methane-coal solution has been studied by NMR and X-ray diffraction analysis methods. It is shown that the form of its existence in the structure of coal substance defines the degree of the methane molecule mobility. The phase composition of fossil coal has been examined, the composition of hydrocarbon phase has been determined. A model has been proposed to describe changes in coal structure for the case of saturation with methane under pressure and during the desorption.

Fig. 1. Resolution of a narrow NMR spectral line into components for coal saturated with methane. In the insert: structure of a general spectrum of sorbate-matrix system

Fig. 2. Time dependence of NMR line width (\diamond) and amplitude (\bullet) for methane-coal solution

Fig. 3. Phase composition of coal substance: Δ – graphite-like phase, \blacksquare – hydrocarbon phase, \bullet – graphite, \circ – γ -phase

Fig. 4. A Van-Krevelen-type scheme of coal substance structure [5]

Fig. 5. Content of graphite-like (Δ) and hydrocarbon (\circ) phases and changes in the mass (\times) of a sample of the K rank coal depending on the time during methane desorption