

- С.В. Беляев, Э.Ф. Вайнштейн, М.В. Ключев // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 2. – С. 269-274.
15. *Сивохин, В.В.* Получение углерод-палладиевых катализаторов на основе минерального сырья республики Казахстан / В.В. Сивохин, Р.П. Токпаев, А.С. Аккужиев и др. // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск: ТГУ, 2011. – С. 154-157.
16. *Комаров, А.А.* Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе // Дисс... канд. техн. наук. – Москва, 2005. – 143 с.
17. *Rodriguez, P.* Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation / P. Rodriguez, F. Simescu-Lazar, V. Meille etc. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 66–72.
18. *Kataoka, S.* Microreactor containing platinum nanoparticles for nitrobenzene hydrogenation / S. Kataoka, Y. Takeuchi, A. Harada etc. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 119–124.
19. *Liu, C.* Pt–Pd bi-metal nanoparticles captured and stabilized by imine groups in a periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for hydrogenation of nitrobenzene. / C. Liu, R. Tan, N. Yu, D. Yin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – V. 131. – P. 162–169.
20. *Еременко, Н.К.* Карбонилфосфиновые кластерные соединения палладия и платины / Н.К. Еременко, Е.Г. Медников, С.С. Курасов // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – № 4. – С. 671-693.
21. *Семиколенов, В.А.* Нанесенные металлические катализаторы / в книге: Промышленный катализ в лекциях, под ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2005. – Т. 2. – С. 79-101.
22. *Розанов, В.В.* Спилlover водорода в гетерогенном катализе / В.В. Розанов, О.В. Крылов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 2. – С. 117-130.

□ Авторы статьи:

Еременко  
Николай Кондратьевич,  
докт. хим. наук, гл. научн. сотр.  
Института углехимии и химического  
материаловедения СО  
РАН, e-mail: iccms\_id@rambler.ru

Образцова  
Ираида Ивановна,  
канд. хим. наук, ст. научн. сотр.  
Института углехимии и химического  
материаловедения СО  
РАН, e-mail: iccms\_id@rambler.ru

Сименюк  
Галина Юрьевна,  
канд. хим. наук, научн. сотр. Ин-  
ститута углехимии и химического  
материаловедения СО РАН,  
e-mail: iccms\_id@rambler.ru

Еременко  
Анастасия Николаевна,  
канд. хим. наук, научн. сотрудник  
Института углехимии и химического  
материаловедения СО РАН,  
e-mail: iccms\_id@rambler.ru

УДК 661.715.2:543.27

Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. В. Сурин

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Необходимость изучения и оценки газоносности угольных пластов обусловлена, прежде всего, созданием безопасных условий труда на шахтах, а также для промысловой добычи метана – ценного углеводородного сырья.

В России общие ресурсы по этому энергоносителю оцениваются почти в 50 трлн. м<sup>3</sup>, а в Кузбассе – 13 трлн. м<sup>3</sup>. На Талдинском угольном месторождении компания ООО «Газпром добыча Кузнецк» запустила первый в России промысел по добыче угольного метана. Стабильный уровень добычи метана угольных пластов в Кузбассе планируется в объеме 4 млрд. м<sup>3</sup> в год. Согласно разрабатываемой Программе газификации Кемеровской области, к 2025 году Кузбасс должен не только полностью сам удовлетворять свои потребности в природном газе, но и существенно расширить рынок сбыта газа (до 6,84 млрд. м<sup>3</sup>) за

счет газификации населения области, использования метана в качестве автомобильного топлива и для электрогенерации.

Угольные пласты и вмещающие породы содержат природные газы, которые образовались в результате разложения и метаморфизма органического вещества и газовых компонентов воздуха, проникающих в них с поверхности. Основным компонентом природных газов угольных пластов, не затронутых процессами газового выветривания, является метан. Концентрация его в составе газа угленосных толщ изменяется от 0 до 98%, возрастая с увеличением глубины залегания пласта. В зоне же газового выветривания угольных пластов содержится в основном азот и углекислый газ, концентрация которых закономерно уменьшается с глубиной. Углеводороды метанового ряда (этан, пропан, бутан и др.), водород и оксид углерода

встречаются обычно в незначительных количествах, но в отдельных случаях концентрация их достигает 10%. Содержание перечисленных газов в рудничной атмосфере в количествах, превышающих допустимые нормы, отрицательно влияет на условия подземной разработки угольных месторождений.

На практике природное газовое топливо уже сейчас стало одним из самых эффективных моторных топлив, одновременно снижая интенсивность загрязнения атмосферы на 40-60 % [1]. Природный топливный компримированный (сжатый) газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием и удалением примесей на газонаполнительной компрессорной станции по технологии, не предусматривающей изменения компонентного состава и утвержденной в установленном порядке.

Природные газы угольных пластов, добываемые для использования в качестве энергоносителей, должны соответствовать определенным параметрам качества, определение которых предусматривает использование широкого перечня физико-химических методов исследований.

Цель данной работы – оценить основные физико-химические параметры природного газа угольных пластов на примере изучения природного газа Талдинского угольного месторождения.

#### **Отбор проб газа.**

Для отбора проб газа из линий высокого давления использовались двугорлые пробоотборники БДП-12-2-9,8 («Poisk», г. Москва) с максимальным рабочим давлением до 150 кгс/см<sup>2</sup>. При определении смолы, пыли, сероводорода и меркаптановой серы для отбора проб газа использовали газовый счетчик барабанного типа ГСБ-400.

#### **Определение компонентного состава природных горючих газов.**

Метод основан на сочетании газоожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Углеводороды С1-С6 разделяли методом газоожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, оксид углерода и диоксид углерода) – методом газоадсорбционной хроматографии [2].

Определение углеводов в природных газах проводилось на хроматографе «Хромалэк-Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение смеси осуществлялось на капиллярной колонке HP-PLOT/Q (30 м x 0,53 мм, толщина привитого слоя полистирол-дивинилбензола – 40,0 мкм). Условия хроматографирования: начальная температура колонки – 50 °С, градиент температуры до 160 °С со скоростью 10 °С/мин,

градиент температуры до 200 °С со скоростью 15 °С/мин; расход газа-носителя (азот) – 12,5 мл/мин, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин, температура детектора (ПИД) – 250 °С, температура испарителя – 150 °С, температура крана-дозатора – 120 °С.

Определение неуглеводородных компонентов проводилось на хроматографе «Хромалэк-Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с детекторами по теплопроводности, метанатором и пламенно-ионизационным детектором. В процессе хроматографирования пробы газа на набивных колонках Carbosieve SII (3 м x 2 мм, 80/100 меш) и Hayesep Q (1,5 м x 2 мм, 80/100 меш) происходит разделение водорода, оксида углерода, метана и диоксида углерода. Далее водород, метан и диоксид углерода детектируются на первом ДТП. Оксид углерода и диоксид углерода определяются на ПИД после каталитического восстановления этих компонентов до метана в метанаторе. На колонках СаА (2 м x 3 мм, 60/80 меш) и Carbosieve SII (3 м x 2 мм, 80/100 меш) осуществляется разделение азота и кислорода с последующим количественным определением на втором ДТП. Условия хроматографирования: изотермический режим при 100 °С; расход газа-носителя (аргон) – 15,0 мл/мин, расход водорода – 30 мл/мин, расход воздуха – 300 мл/мин, температура детектора ДТП – 100 °С, температура детектора ПИД – 200 °С, температура испарителя – 150 °С, температура крана-дозатора – 100 °С, температура метанатора – 325 °С.

Обработка результатов анализа проводилась с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 2.5»

#### **Расчет физических параметров природного газа.**

Вычисление высшей теплоты сгорания, нижней теплоты сгорания, абсолютной плотности, относительной плотности и числа Воббе осуществляли по известному компонентному составу газа при стандартных условиях измерений по ГОСТ 31369-2008 [3] с помощью программы «Хроматэк Природный газ», версия 2.0 (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Расчет октанового числа газа выполняли в соответствии с [4] по известному компонентному составу.

#### **Определение содержания смолы и пыли.**

Сущность метода заключается в осаждении смолы и пыли из газа на фильтре и установлении количества осажденных веществ взвешиванием [5].

Для определения содержания смолы и пыли применяли: счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400, трубки хлоркальциевые типа ТХ-U-2 и ТХ-U-3, кальций хлористый гранулированный, вату гигроскопическую, весы аналитические 2-го класса.

Наличие смолы и пыли определяли качественно, для этого пропускали через ватный фильтр 500 дм<sup>3</sup> газа со скоростью 75-80 дм<sup>3</sup>/ч.

При отсутствии налета на фильтре отмечали, что смола и пыль в газе отсутствуют. При обнаружении налета на фильтре проводили количественное определение.

#### Определение содержания сероводорода и меркаптановой серы.

Определение проводили методом фотоколориметрии по ГОСТ 22387.2-97 [6].

Сероводород из испытуемого газа поглощали подкисленным раствором уксуснокислого цинка (или уксуснокислого кадмия при отсутствии в газах меркаптанов), а затем фотоколориметрически определяли метиленовый синий, образующийся в кислой среде при взаимодействии сульфида цинка с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

Меркаптаны поглощали щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа, затем фотоколориметрически определяли метиленовый красный, образующийся при взаимодействии меркаптида кадмия с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

#### Определение содержания паров воды.

Определение проводили по ГОСТ 53763-2009 [6] конденсационным и сорбционным методами.

Конденсационный метод заключается в измерении температуры равновесия между образованием и испарением росы на поверхности металлического зеркала, контактирующей с анализируемым газом. Метод применяется для определения температуры точки росы влаги в газах, не содержащих капельной жидкости и точка росы углеводородов которых не превышает точки росы влаги более чем на 5 °С.

Сущность сорбционного метода заключается в поглощении паров воды из природного газа гигроскопичным материалом датчика с последующим определением количества сорбированной воды.

Для определения содержания паров воды в природном горючем газе использовали анализаторы двух типов: портативный анализатор влажности Cermax I.S. («Michell Instruments Ltd.», Англия) с керамическим датчиком импедансного типа и гигрометр взрывобезопасного исполнения Торос-3-1М (ООО «Белтехприбор», г. Белгород) конденсационного типа. Оригинальная система фиксации момента конденсации и наличие фильтров в гигрометре Торос-3-1М исключает влияние на точность и работоспособность гигрометра примесей гликолей, высококипящих углеводородов,

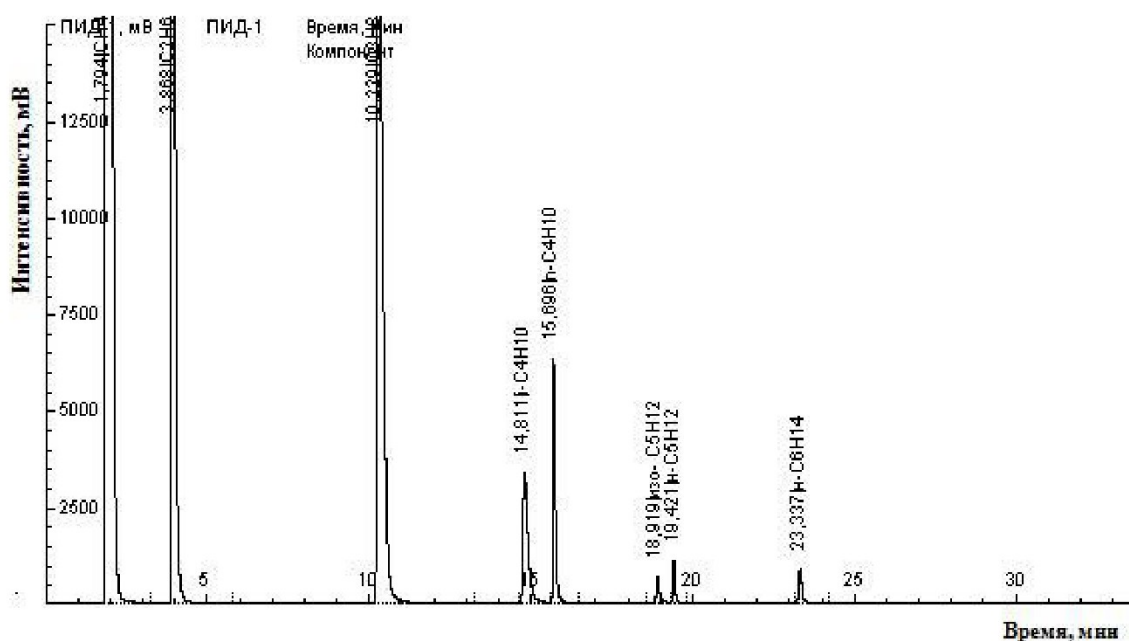


Рис.1. Хроматограмма поверочной газовой смеси. Хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Колонка HP-PLOT/Q (30 м x 0,53 мм, толщина привитого слоя 40,0 мкм) («Agilent Technologies», США). Условия хроматографирования приведены в тексте. Пики с временами удерживания:

1,794 мин – метан (95,68 об. %),	3,868 мин – этан (1,55 об. %),	10,223 мин – пропан (1,02 об. %),
14,811 мин – изо-бутан (0,10 об. %),	15,696 мин – н-бутан (0,10 об. %),	18,919 мин – изо-пентан (0,0094 об. %),
	19,421 мин – н-пентан (0,0094 об. %),	23,337 мин – н-гексан (0,011 об. %).

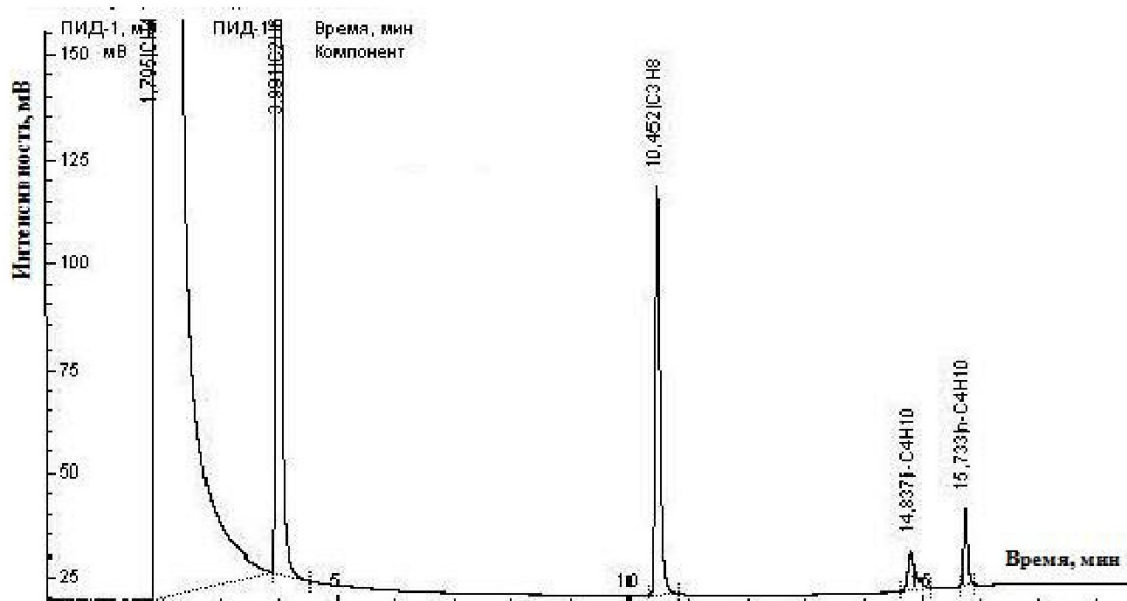


Рис.2. Хроматограмма пробы природного горючего газа, извлеченного из угольных пластов Талдинского угольного месторождения. Хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Колонка HP-PLOT/Q (30 м x 0,53 мм, толщина привитого слоя 40,0 мкм) («Agilent Technologies», США). Условия хроматографирования приведены в тексте.

Пики с временами удерживания:

1,795 мин – метан (97,35 об. %),	3,991 мин – этан (0,0168 об. %),
10,452 мин – пропан (0,00172 об. %),	14,837 мин – изо-бутан (0,00018 об. %),
	15,733 мин – н-бутан (0,00018 об. %).

компрессорного масла. Анализатор влажности Sermax I.S. может быть использован для определения паров воды в линиях высокого давления (до 250 кгс/см<sup>2</sup>) с пределом определения точки росы влаги до -120 °С.

#### Определение степени одоризации

У природного газа запах отсутствует. Чтобы определить утечку, газ одоризируют (то есть придают ему специфический запах). Проведение одоризации осуществляется путем использования

этилмеркаптана. Норма одоризации 16 г на 1000 м<sup>3</sup> газа. Осуществляют одоризацию на газораспределительных сетях. При попадании в воздух 1 % природного газа начинает ощущаться его запах.

Интенсивность запаха горючего газа определяют в соответствии с ГОСТ 22387.5-77 [7] приборным методом с использованием прибора для приготовления газозвушных смесей ОО-4 (РУП «Белгазтехника», г. Минск).

Таблица 2. Физико-химические показатели топливного компримированного газа для двигателей внутреннего сгорания

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
Объемная теплота сгорания низшая, кДж/м <sup>3</sup> , не менее	31800	ГОСТ 31369-2008
Относительная плотность к воздуху, г/м <sup>3</sup>	0,55–0,70	ГОСТ 31369-2008
Расчетное октановое число газа (по моторному методу), не менее	105	ГОСТ 27577-2000
Концентрация сероводорода, г/м <sup>3</sup> , не более	0,02	ГОСТ 22387.2-77
Концентрация меркаптановой серы, г/м <sup>3</sup> , не более	0,036	ГОСТ 22387.2-77
Масса механических примесей в 1 м <sup>3</sup> , мг, не более	1,0	ГОСТ 22387.4-77
Суммарная объемная доля негорючих компонентов, %, не более	7,0	ГОСТ 31371-2008
Объемная доля кислорода, %, не более	1,0	ГОСТ 31371-2008
Концентрация паров воды, мг/м <sup>3</sup> , не более	9,0	ГОСТ 20060-83

Примечание – Значения показателей установлены при температуре 293 К (20 °С) и давлении 0,1013 МПа.

### Результаты исследований

Изучение качественного и количественного состава углеводородов методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки HP-PLOT/Q («Agilent Technologies», США) возможно с высокой селективностью и точностью. Хроматограмма многокомпонентной поверочной газовой смеси приведена на рис. 1.

Таблица 1. Содержание неуглеводородных компонентов и метана в пробе природного газа угольных пластов Талдинского угольного месторождения

Компонент	Концентрация, об. %
Метан	97,35
Водород	0,00019
Азот	0,615
Кислород	0,00311
Диоксид углерода	0,514
Оксид углерода	< 0,00010

В условиях программирования температуры обеспечивается полное разделение компонентов пробы за 25-30 мин.

Для построения калибровочных зависимостей использовали аттестованные поверочные газовые смеси ООО «Мониторинг» (г. Санкт-Петербург).

Исследование компонентного состава газа

Талдинского угольного месторождения показало, что содержание метана в нем находится на уровне 97-98 %, доля других углеводородов (этана, пропана, бутана, изобутана) незначительна. Тяжелые углеводороды (пентаны, гексаны) в газе не проявляются.

Типичная хроматограмма пробы природного горючего газа, извлеченного из угольных пластов Талдинского угольного месторождения приведена на рис. 2.

Содержание неуглеводородных компонентов (водорода, азота, кислорода, диоксида углерода, оксида углерода) и метана, определенное методом газоадсорбционной хроматографии в пробе природного газа Талдинского угольного месторождения представлено в табл. 1.

С целью оценки применимости газа угольного месторождения в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания были определены все необходимые физико-химические показатели.

По физико-химическим показателям газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания должен соответствовать требованиям и нормам, приведённым в таблице 2 [5].

Из данных табл. 3 следует, что природный газ угольного месторождения в целом соответствует требуемым показателям. Нормативы содержания по воде могут быть достигнуты технологической очисткой с применением сепараторов и адсорбиров.

Таблица 3. Физико-химические показатели качества природного горючего газа из угольных пластов Талдинского угольного месторождения (до осушки и компримирования)

Наименование показателя	Единицы измерения	Метод испытания, обозначение и номер НД	Результаты испытания
Компонентный состав:	об. %	ГОСТ 31371-2008	
Метан			97,41
Этан			0,0168
Пропан			0,00172
Изо-бутан			0,00018
Н-бутан			0,00018
Азот			0,615
Кислород			0,003
Диоксид углерода			0,514
Объемная теплота сгорания низшая	кДж/м <sup>3</sup>	ГОСТ 31369-2008	33050
Относительная плотность к воздуху		ГОСТ 31369-2008	0,563
Расчетное октановое число газа		ГОСТ 22577-2000	110
Концентрация сероводорода	г/м <sup>3</sup>	ГОСТ 22387.2-97	0,00047
Концентрация меркаптановой серы	г/м <sup>3</sup>	ГОСТ 22387.2-97	< 0,0002
Масса механических примесей	мг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 22387.4-97	отсутствие
Суммарная объемная доля негорючих компонентов	об. %	ГОСТ 31371-2008	1,14
Объемная доля кислорода	об. %	ГОСТ 31371-2008	0,003
Содержание водяных паров	г/м <sup>3</sup>	ГОСТ 53763-2009	4,419

Содержание паров воды в природном горючем газе является очень важным технологическим параметром. В условиях низких температур в газораспределительной системе возможно образование кристаллогидратов воды и легких углеводородов, что будет приводить к образованию пробок и нарушению работы оборудования.

Контроль за содержанием механических примесей в горючем газе также является обязательным, поскольку взвешенные частицы могут засорять газовую арматуру и трубопроводы.

Определение концентрации серосодержащих соединений необходимо, поскольку совместно с водяными парами эти соединения оказывают корродирующее воздействие на металлические поверхности газооборудования. Контроль за интенсивностью запаха горючего газа обязателен для предотвращения возможных утечек в газораспределительных системах.

Таким образом, специфические свойства метана угольных пластов позволяют говорить о нем как об одном из самостоятельных видов автомобильного топлива.

Он обладает следующими преимуществами: практически не содержит механические примеси и сернистые соединения, обладает высокой теплопроводной способностью.

#### Выводы

Внедрен комплекс инструментальных методов

исследования природных горючих газов, позволяющий в полном объеме оценивать их физико-химические параметры в соответствии с нормативными документами.

Изучен качественный и количественный состав природного газа угольных пластов Талдинского месторождения.

Показано, что на долю метана приходится 97-98 %, на другие углеводороды около 0,02%, неуглеводородные газы содержатся на уровне 1-2 %.

Показано, что для природного газа угольных пластов не характерно содержание сернистых соединений, что значительно повышает его экологичность по сравнению с природным газом газонефтяных месторождений. Кроме того, при эксплуатации газораспределительных систем процессы коррозии узлов и оборудования будут незначительны.

Расчетные физические показатели (объемная теплота сгорания низшая, относительная плотность к воздуху, октановое число) соответствуют требованиям к сжиженным топливам для двигателей внутреннего сгорания.

Данный комплекс аналитического оборудования может быть применим и к другим источникам метаносодержащих газов (биогазу полигонов ТБО, сельскохозяйственных биогазовых установок, метанотенков).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природный газ. Метан / С. Ю. Пирогов [и др.]. – М. : Профessional, 2006. – 848 с.
2. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. – М. : Стандартинформ, 2009, – 59 с.
3. ГОСТ 31369-2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. – М. : Стандартинформ, 2009, – 59 с.
4. ГОСТ 27577–2000. Газ природный топливный сжиженный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.
5. ГОСТ 22387.4–77. Газ коммунально-бытового потребления. Метод определения содержания смолы и пыли. – М. : Изд-во стандартов, 1977. – 4 с.
6. ГОСТ 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде. – М. : Стандартинформ, 2010, – 34 с.

□ Авторы статьи:

Журавлева Наталья Викторовна  
руководитель отдела экологии, хроматографии и нефтепродуктов ОАО ЗСИЦ, к.х.н., доцент каф. общей и аналитической химии СибГИУ.  
E-mail: zsic@mail.ru

Потокина Роза Равильевна  
ведущий специалист отдела экологии, хроматографии и нефтепродуктов ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»  
E-mail: zsic@mail.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович  
директор Института углеродологии, член-корреспондент РАН.  
E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Сурин Евгений Васильевич  
ведущий специалист по контролю за исполнением поручений ООО «Газпром добыча Кузнецк»,  
e-mail: e.surin@gazpromdk.ru