

Папин
Андрей Владимирович ,
канд.техн. наук, доцент, началь-
ник научно-инновационного
управления КузГТУ,
Email:papinandrey@rambler.ru

Жбырь
Елена Викторовна ,
канд. техн. наук, доцент каф.
химической технологии твердого
топлива КузГТУ, Email:
elena6455@maul.ru.

УДК 547.211:543.544

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

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГАЗА, ИЗВЛЕЧЕННОГО ИЗ УГОЛЬНОГО КЕРНА

Прогнозирование газоносности угольных пластов и изучение компонентного состава газа, извлеченного из угольного керна, актуальны при оценке запасов и добычи угольного метана, а также создании безопасных условий труда на угледобывающих шахтах.

Основными компонентами газа угольных месторождений Кузбасса являются метан, азот и диоксид углерода. Для ряда месторождений отмечено присутствие тяжелых углеводородов метанового ряда и водорода от 0,0001 % об. до 30 % об. [1]. С увеличением глубины горных работ содержание гомологов метана в угольно-породном массиве и в горных выработках возрастает. Присутствие тяжелых углеводородов в рудничной атмосфере даже в незначительных количествах снижает предел взрываемости горючих газов. Пределы взрываемости углеводородов в смеси с воздухом находятся в следующих интервалах: для метана от 5,0 до 16,0 %, для этана от 3,2 до 12,5 %, для пропана от 2,1 до 9,5 %, для бутана от 1,5 до 8,5 % [2]. Следо-

вательно, определение их в составе газа угольных месторождений имеет важное практическое значение.

Целью данной работы является изучение состава газа, извлеченного из угольного керна на различных этапах дегазации.

Исследование состава газа угольных месторождений в лабораторных условиях согласно [2] включает в себя два этапа – извлечение газа из керноприемника на термовакуумной дегазационной установке и анализ компонентного состава.

Извлечение газа из угольного керна проводилось на термовакуумной установке конструкции ПГО «Донбассгеология» в соответствии с [3]. Порядок работ по извлечению газа заключается в следующем. Проба угля, отобранная на скважине в герметичные металлические сосуды или керногазонаборники (КГН) доставляется в лабораторию для дальнейшего исследования. На первом этапе лабораторных работ проверяется герметизация КГН, непредставительные пробы выбраковываются

Таблица 1. Основные нормативные документы и диапазоны измеряемых концентраций компонентов природного горючего газа

Определяемый компонент	ФР.1.31.2005.01526 [6]	ГОСТ 31371.3-2008 [7]	ГОСТ 31371.7-2008 [5]
Диапазон измеряемых концентраций, %			
O ₂	0 - 100	0 - 0,5	0,005 - 2,0
N ₂		0,1 - 40	0,005 – 15,0
CO	0,0001 - 12	-	-
CO ₂	0,1 - 30	0,1 - 30	0,005 – 10,0
H ₂	0,0001 - 12	0,01 - 0,5	0,001 - 0,5
He		0,01 - 0,5	0,002 - 0,5
CH ₄	0,1 - 100		40 - 99,97
C ₂ H ₆	0,00001 - 0,1		0,001 - 15,0
C ₃ H ₈	0,00001 - 0,1		0,001 - 6,0
n-C ₄ H ₁₀	0,00001 - 0,1		0,001 - 4,0
i-C ₄ H ₁₀	0,00001 - 0,1		0,001 - 4,0
n-C ₅ H ₁₂	0,00001 - 0,1		0,001 - 2,0
i-C ₅ H ₁₂	0,00001 - 0,1		0,001 - 2,0
n-C ₆ H ₁₄	0,00001 - 0,1		0,0001 - 1,0

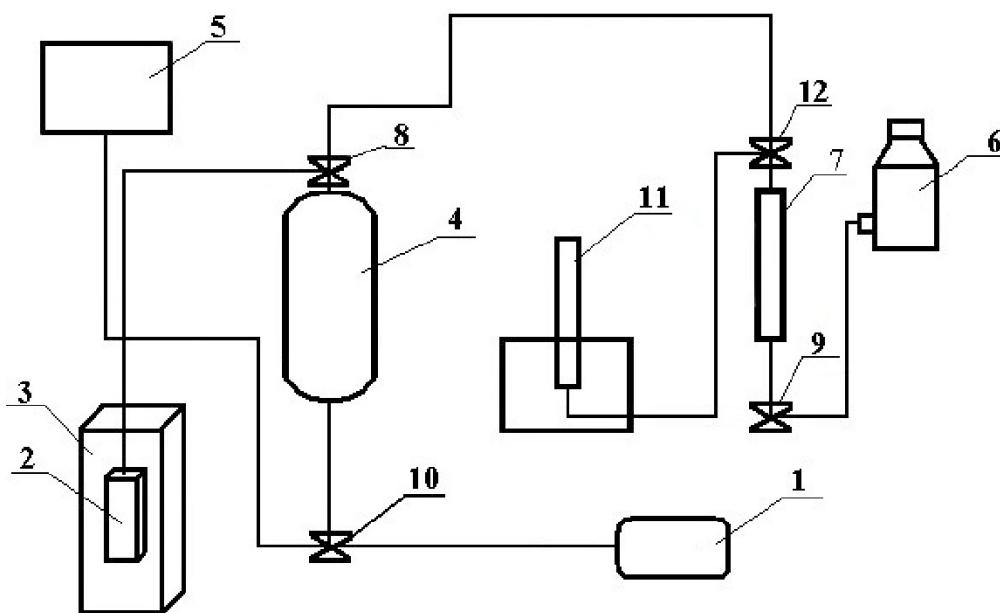


Рис. 1. Схема термовакуумной дегазационной установки:

1 – вакуумный насос; 2 – керногазонаборник; 3 – термостат; 4 – газосборная емкость; 5 – водонапорный бак; 6 – уравнительная склянка; 7 – измерительная бюретка; 8, 10, 12 – трехходовые краны переключатели; 9 – двухходовой кран переключатель; 11 – часть газовой пробы, отобранный для определения компонентного состава

ся. Далее КГН подсоединяются к установке и термостатируются при температуре 80 °C в течение 8 часов. Выделившийся газ из керна собирается в газосборной емкости, предварительно вакуумированной до остаточного давления 10-15 мм рт.ст. Из газосборной емкости газ переводится в измерительную бюретку для измерения объема газа. Часть пробы отбирается в газовую пипетку для определения компонентного состава.

В соответствии с [2, 3] газ, извлеченный из угольного керна, переносится в стеклянные емко-

сти под затворную жидкость, в качестве которой рекомендуется использовать 20 % раствор хлорида натрия. Срок хранения проб в этих условиях 15 суток. С целью выяснения интенсивности массопереноса малорастворимых газов в водную фазу и влияния данного процесса на качество определения компонентного состава газа нами проведены следующие исследования. Извлеченный газ из угольного керна отбирался в герметичные газовые пробоотборники, предварительно вакуумированные и анализировался. Оставшийся газ переносил-

Таблица 2. Компонентный состав горючих газов, выделившихся из угольных кернов на различных этапах дегазации

Наименование компонента	Этап дегазации				Этап дегазации			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Глубина отбора угольного керна 506 м								Глубина отбора угольного керна 526 м
Содержание, % (об.)								
CH ₄	76,413	45,083	37,284	11,928	94,528	88,736	93,180	83,543
C ₂ H ₆	8,014	9,572	10,413	4,939	0,009	0,036	0,235	0,446
C ₃ H ₈	2,867	2,594	3,024	2,009	0,004	0,028	0,325	0,767
i-C ₄ H ₁₀	0,077	0,098	0,120	0,075	0,002	0,009	0,111	0,264
n-C ₄ H ₁₀	0,237	0,319	0,378	0,202	0,001	0,002	0,051	0,105
i-C ₅ H ₁₂	0,020	0,024	0,030	0,013	0,0003	0,002	0,051	0,105
n-C ₅ H ₁₂	0,028	0,036	0,045	0,016	0,0001	0,0007	0,008	0,022
n-C ₆ H ₁₄	0,004	0,004	0,005	0,001	0,0001	0,0001	0,003	0,009
H ₂	0,0001	0,001	0,0004	0,0045	0,017	0,0005	0,003	0,013
Суммарное содержание гомологов метана	11,247	12,648	14,015	7,260	0,034	0,078	0,787	1,731

ся в сосуд с затворной жидкостью. Затворная жидкость предварительно дегазировалась в ультразвуковой ванне. По истечению срока хранения (давление 0,1 МПа и температура 20 °C) газ повторно анализировался. Результаты исследования показали, что незначительные потери содержания газа в процессе хранения присутствуют, однако, находятся в пределах, не превышающих допустимые значения погрешностей, указанных в методике.

Согласно отраслевому стандарту [3] компонентный состав газа определяется по нормативному документу [4], который в настоящее время не является действующим. Новый нормативный документ (ГОСТ 31371-2008 [5]) не учитывает особенности состава газа, извлеченного на термодегазационной установке, который существенно изменяется на этапах проведения дегазационных работ. В частности, концентрация метана на этапах дегазации снижается от 99 % до 1%, а содержание углеводородов C₂-C₆ возрастает с каждым последующим этапом дегазации от 0,00001 % до 20 %. Для измерения концентраций компонентов газа извлеченного из угольного керна нами используются методика ФР.1.31.2005.01526 [6] и ГОСТ 31371.7-2008 [5]. Диапазоны, измеряемых концентраций определяемых компонентов газа согласно этим документам приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, диапазоны измеряемых концентраций действующих методик ограничены и не позволяют определять содержания компонентов газовой смеси на всех этапах дегазации.

Для измерения концентраций компонентов угольного газа в широких интервалах нами использовался метод, основанный на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Углеводороды C₁-C₆ разделяли методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, гелий, оксид углерода и диоксид углерода) – методом газоадсорбционной хроматографии. Анализ газа проводился на двух газовых хроматографах «Кристалл-5000.2» (ЗАО «СКБ Хроматэк» г. Йошкар-Ола). Применение данной конфигурации оборудования позволяет решить несколько аналитических задач одновременно:

- определение содержания метана в широких диапазонах от 0,1 % об. до 100 % об.;
- определение тяжелых углеводородов в газе;
- определение простых газов (He, H₂, CO, CO₂, N₂, O₂).

Состав газа зависит от угольного месторождения, глубины отбора угольного керна и от этапа дегазации керна. В таблице 2 приведены значения концентраций горючих газов, которые значительно отличаются по содержанию гомологов метанового ряда. Данные пробы газа извлечены из угольных кернов, отобранных из скважины с интервалом 20 м. Полученные результаты отражают широкий диапазон концентраций компонентов угольного газа и, как следствие, необходимость разработки нормативных документов, позволяющих проводить такие определения.

С каждым последующим этапом дегазации заметен рост значений концентраций тяжелых углеводородов и суммарное содержание гомологов. Тяжелые углеводороды, как правило, отсутствуют в газе, свободно выделившемся из угольного керна, и обнаруживаются в процессе принудительной дегазации (под вакуумом и при нагревании), дроблении угольной пробы, что говорит об их генетической связи с углем [1]. Существуют различные точки зрения исследователей на происхождение гомологов метана в угленосных формациях. Большинство из них поддерживают гипотезу о том, что метан и тяжелые углеводороды, являются продуктами метаморфизма угольного вещества. По мнению других происхождение тяжелых углеводородов объясняется миграцией газов с нижележащих пластов, а также попаданием нефтематеринского вещества в процессе угленакопления. Для выявления зависимостей содержания тяжелых углеводородов в пробах угольного керна и химической структуры поверхности угля потребуются дополнительные исследования.

Выходы

1. Состав газа, извлеченного из угольного керна, изменяется по этапам дегазации в широком диапазоне.
2. На основании проведенных исследований установлено, что тяжелые углеводороды в газе угольных месторождений Кузбасса присутствуют, в ряде случаев внося значительный вклад в газоносность угольных пластов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. Под ред. А. И. Кравцова. Том II. Угольные бассейны и месторождения Сибири, Казахстана, и Дальнего Востока. – М.: Недра, 1979, – 454 с.
2. Временная инструкция по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геолого-разведочных работах (утв. Председателем ГКЗ СССР 07.10.1977 г.). – М. : Недра, 1977, – 96 с.

3. ОСТ 41-01-276-87. Природная газоносность угольных месторождений. Методы лабораторного изучения. – Ростов-на-Дону: Ростапrint ВНИГРИуголь, 1988, – 28 с.
4. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. – М. : Издательство стандартов, 1988, – 10 с.
5. 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, – 21 с.
6. ФР.1.31.2005.01526. Методика выполнения измерений объемных долей CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ в рудничном воздухе методом газовой хроматографии. – Новокузнецк, 2007, – 14 с.
7. ГОСТ 31371.3-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок. – М.: Стандартинформ, 2009, – 11 с.

□ Авторы статьи:

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

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

Исмагилов
Зинфер Ришатович
директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, член-корреспондент РАН. E-mail: ismagilovZR@iccms.sbras.ru

УДК 547.288.4

Н.Г.Малюта, Н.М. Ким, Н.Н.Чурилова, А.В. Суховерская

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИМОВ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-ИЗОКСАЗОЛНОВ С КАТИОНАМИ S- И P-МЕТАЛЛОВ

Ранее нами было показано, что оксимы 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов с солями некоторых 3d-элементов выступают в роли лигандов [1-3].

Оксими, полученные на основе 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона и 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона, имеют сходное строение:

Исходя из строения оксимов (I, II), имеющих 6 неподеленных пар, можно предположить, что эти оксимы могут проявлять роль лигандов не только с катионами 3d-элементов, но и с катионами IA, IIA и других групп.

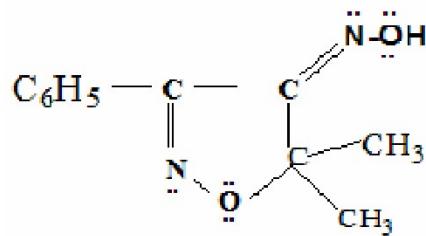
Нами методом спектрофотометрии была исследована способность оксимов I и II к взаимо-

действию с катионами: Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Sm³⁺, Cu²⁺ (спектрофотометр ПЭ-5400УФ).

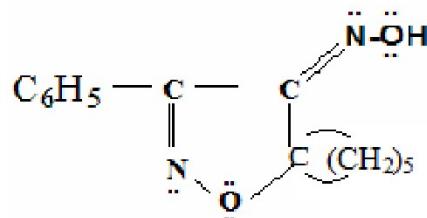
Катионы были выбраны по поляризующей способности (способности вызывать деформацию частицы, с которой взаимодействуют, что приводит к упрочнению образующейся связи), т.е. небольшого радиуса. Например, катионы Li⁺, Cu²⁺.

Оксими в свою очередь, может также вызывать поляризацию катиона с большим радиусом (Na⁺, Rb⁺). Из литературных источников известно образование комплексов с ионным и донорно-акцепторным видами связей [4-7].

В качестве растворителя использовали этанол. Вначале был снят спектр поглощения (в интервале 200-400 нм) раствора чистого оксима (I) в этаноле



оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона
(I)



оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона
(II)