

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЯМР ¹H ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

инж. Завражин В.В., асп. Месяков А.Д., к.ф.-м.н. Троицкий Г.А. (ОФТПП ДонФТИ НАНУ), инж. Смолянов И.Н. (ГВГСС Минтопэнерго Украины)

К настоящему времени очень большое внимание уделяется изучению фазового состояния жидкости и газов в углях с целью усовершенствования способов прогноза и управления состоянием угольного массива [1-3].

Существующие модели не объясняют все различия свойств углей, которые наблюдаются не только при изменении степени метаморфизма, но в одной марке, взятой из разных пластов. Поэтому, все большее внимание уделяется количественному распределению углерода, водорода, кислорода по структурным функциональным группам, расположению структурных единиц и связям между ними.

Важную роль в угольных структурах играют водородные взаимодействия. Они представляют собой связи разных типов и отличаются по энергиям.

В данное время накоплен большой экспериментальный материал по выявлению структурных элементов и типов связей в углях. Неразрушающие методы исследования угля (ЭПР-, ИК-, ЯМР-спектроскопия, рентгеновская спектроскопия и т.п.) дают информацию, которая позволяет уточнить строение и более точно разделить близкие по химическому составу угли, так как даже при одинаковом геологическом возрасте, близком петрографическом и элементном составе угли могут различаться по содержанию структурных групп.

Одним из методов используемых при неразрушаемых исследованиях фазового состояния водородосодержащих молекул находящихся в угольном веществе является ЯМР ¹H спектроскопия (автодинный метод и метод спинового - эха).

Получаемые (с помощью автодинного метода) спектры ЯМР ¹H представляют собой линию сложной формы (рис. 1). Вклад в сигнал ЯМР ¹H вносят ядра водорода, находящиеся в различных структурных элементах угольного вещества и фазовых состояниях (адсорбированном, свободном, газообразном) и обладающие разной подвижностью. Ядра водородосодержащих молекул, входящих в органическую массу угля обладают относительно малой подвижностью и формируют более широкую часть спектра

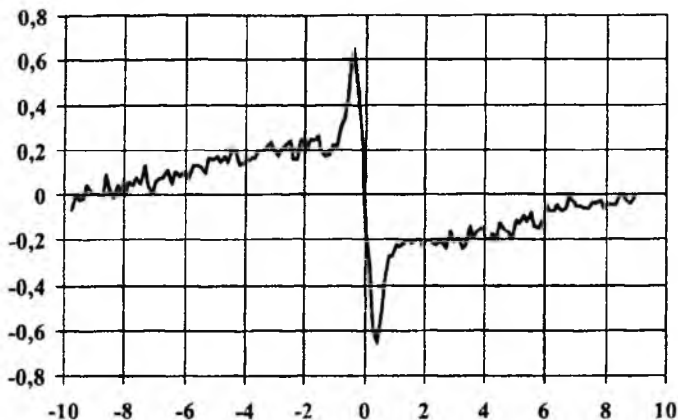


Рис. 1. Типичный для углей спектр ЯМР ^1H .

($\Delta H_{\text{ф}} = 5,0 \dots 6,0$ Э). Водородсодержащие молекулы флюида в угле находятся в физически связанном состоянии. По сравнению с атомами воды находящихся в свободном состоянии (ширина линии меньше 0,1 Э) они менее подвижны, так как молекулы в первом монослое как бы прилипают к поверхности угля на адсорбционных центрах. По мере заполнения следующих слоев подвижность молекул возрастает. Ширина линии физически адсорбированной воды $\Delta H_{\text{ф}} = 0,1 \dots 0,5$ Э, что также вносит вклад в общий спектр ЯМР ^1H .

В рамках этой модели спектр ЯМР ^1H влагонасыщенного (метанонасыщенного) угля состоит из суперпозиции двух линий, вклад в которые дают водород входящий в органическую массу угля и водород входящий в молекулы сорбированных флюидов.

Таким образом, метод ЯМР ^1H дает возможность изучать фазовое состояние водородсодержащих молекул находящихся в угольном веществе. В работе [1] был проделан большой объем экспериментов по исследованию этих процессов. С повышением требований точности и достоверности получаемых результатов нами предложен метод математической обработки сложных спектров состоящих из двух и более линий, которые получены при помощи ЯМР ^1H спектроскопии широких линий.

На рисунке 1 представлен типичный для углей спектр ЯМР ^1H полученный на спектрометре широких линий для образца угля марки Ж. По условиям эксперимента записывается первая

производная линии поглощения. Очевидно (понятно), что она представляет собой суперпозицию, по меньшей мере, двух линий различных по ширине и амплитуде или с одинаковыми или очень близкими резонансными частотами (полями).

Как показано выше, отдельные составляющие спектра происходят от атомов водорода в угльном веществе, находящихся в различных состояниях и обладающих соответственно различной подвижностью (водород в алифатике и сорбированный флюид).

Весьма важно уметь правильно разделять реальный экспериментальный спектр на составляющие его линии, параметры которых (ширина, интенсивность и т.п.) содержат информацию о количестве водорода в структуре угля, сорбированном флюиде и других фазовых состояниях водородосодержащих атомов.

По [4] первообразная спектра поглощения протонсодержащих молекул состоит из двух линий. Лоренцева линия (1) - узкая составляющая спектра, гауссова (2) - широкая составляющая.

$$f(H) = A_y \cdot \frac{\Delta H_y^2}{(H - H_0)^2 + \Delta H_y^2} - A_0; \quad (1)$$

$$f(H) = A_w \cdot e^{\left(-2 \frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_w^2}\right)} - A_0, \quad (2)$$

где A_y - амплитуда узкой составляющей первообразной линии поглощения; ΔH_y - ширина узкой составляющей первообразной линии поглощения на высоте $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot A_y$; H - величина протяжки поля; H_0 - постоянное поле магнита ЯМР спектрометра; A_w - амплитуда широкой составляющей первообразной линии поглощения; ΔH_w - ширина широкой составляющей первообразной линии поглощения на высоте $\frac{1}{2} \cdot A_w$; A_0 - аппаратный параметр, определяющий положение нулевой линии по оси ординат.

Но так как спектры, получаемые методом ЯМР ^1H широких линий, представляют собой сумму производных от линий поглощения, поэтому для интерполяции экспериментальных спектров ЯМР ^1H углей была использована функция

$$\frac{df(H)}{dH} = -2 \cdot \frac{A_y \cdot \Delta H_y^2 \cdot (H - H_0)}{(\Delta H_y^2 + (H - H_0)^2)^2} - 4 \cdot \frac{A_w \cdot (H - H_0)}{\Delta H_w^2} \cdot e^{\left(-2 \frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_w^2}\right)} - A_0, \quad (3)$$

которая и представляет собой суперпозицию первых производных Лоренцевой и Гаусовой составляющих линии. Причем Лоренцева линия - узкая составляющая в спектре, а Гаусова линия - широкая составляющая.

Интерполяция экспериментально полученных спектров методом наименьших квадратов с использованием приведенной выше функции (3) дает хорошее соответствие экспериментальной и расчетной кривой с известными параметрами (A_y , ΔH_y , H_0 , A_x , ΔH_x , A_0). На рисунке 2 приведен пример интерполяции спектра ЯМР ^1H для угля марки Ж.

Полученные при расчете параметры позволяют путем их подстановки в слагасмыс функции (3) построить линии составляющие спектр ЯМР ^1H (рис. 3, б), а также путем подстановки этих же параметров в функции (1) и (2) получить составляющие первообразной линии поглощения спектра и их сумму (рис. 3, а).

Для исследования сорбционной способности использовались образцы углей марок Д (шахта им. Челюскинцев), Г (шахта "Бутовская" ГХК "Макеевуголь"), Ж (шахта им. А.Ф.Засядько), А (шахта "Коммунист").

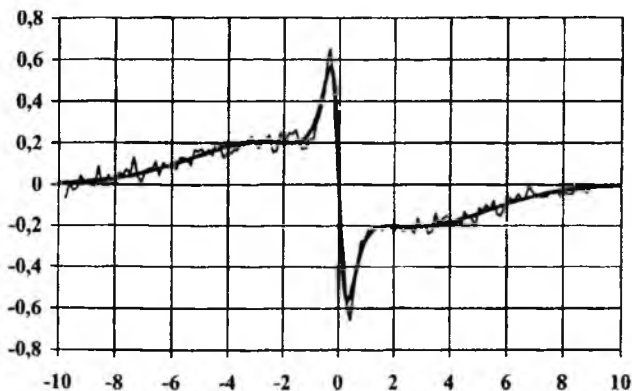


Рис. 2. Пример интерполяции спектра ЯМР ^1H для угля.

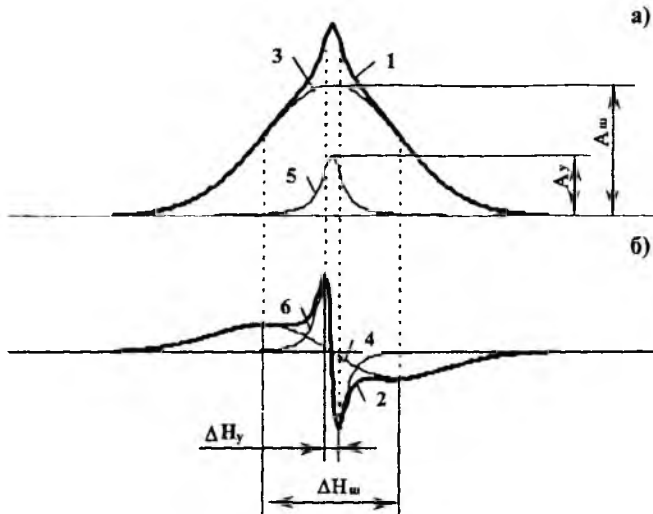


Рис. 3. Линия поглощения спектра ЯМР твердого тела, содержащего влагу (а) и производная от линии поглощения (б):

- 1 - спектр поглощения;
- 2 - первая производная от спектра поглощения;
- 3 - широкая составляющая спектра поглощения;
- 4 - широкая составляющая первой производной спектра поглощения;
- 5 - узкая составляющая спектра поглощения;
- 6 - узкая составляющая первой производной спектра поглощения.

Образец угля представляет опробуемый пласт лишь с некоторым приближением, причем степень представительности образца тем выше, чем однороднее уголь и чем больше величина отобранного образца.

В экспериментах по измерению параметров спектров магнитного резонанса отобранные пробы помещались в специальные стаканы с герметически закрывающимися крышками и доставлялись в лабораторию для анализа на содержание влаги и метана. В лаборатории каждый образец в отдельности подвергался дроблению для повышения коэффициента заполнения контура спектрометра ЯМР ^1H . Размер фракций составлял 0,25 мм.

Подвергнутые дроблению образцы насыпались в тонкостенные стеклянные пробирки и помещались в ВЧ-контур спектрометра ЯМР ^1H . Определение содержания влаги и метана производилось по спектрам ЯМР ^1H с помощью приведенной выше методики. Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Расчетные значения параметров составляющих спектр

| Марка угля | $A_{\text{ш}}, \text{В}$ | $\Delta H_{\text{ш}}, \text{Э}$ | $A_{\text{г}}, \text{В}$ | $\Delta H_{\text{г}}, \text{Э}$ |
|------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Д | 0,522 | 6,809 | 0,866 | 0,487 |
| Г | 0,672 | 6,053 | 0,255 | 0,627 |
| Ж | 0,533 | 6,177 | 0,116 | 0,875 |
| А | 0,388 | 5,872 | 0,315 | 0,440 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. - М.: Недра, 1992. - 184 с.
2. Алексеев А.Д., Стариков Г.П., Малюга М.Ф., Аносов О.С. Обработка выбросоопасных пластов водными растворами ПАВ. - Киев.: Техника, 1988. - 86 с.
3. Алексеев А.Д., Серебров Н.Н., Ульянова Е.В. Изучение сорбции метана в ископаемых углях по спектрам ЯМР высокого разрешения на ^1H и ^{13}C . // ДАН УССР. - 1989. - № 9 - С. 25 - 28.
4. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. - М.: Наука, 1966. - 339 с.