

УДК 622.333:539.143.43

Молчанов А.Н., д-р техн. наук, ст. науч. сотр.
Троицкий Г.А., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.

Пичка Т.В., магистр
(ИФГП НАН Украины)

ИНТЕРПОЛЯЦИЯ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ЯМР ^1H ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Молчанов О.М., д-р техн. наук, ст. науч. співр.
Троїцький Г.А., канд. фіз.-мат. наук, ст. науч. співр.

Пічка Т.В., магістр
(ІФГП НАН України)

ИНТЕРПОЛЯЦИЯ СКЛАДНИХ СПЕКТРІВ ЯМР ^1H ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

Molchanov A.N., D. Sc. (Tech.), Senior Researcher
Troitskiy G.A., Ph.D. (Phys.-Math.), Senior Researcher

Pichka T.V., M.S. (Tech.)
(IPGP NAS of Ukraine)

INTERPOLATION OF COMPLEX ^1H NMR SPECTRA OF COALS

Аннотация. Исследование образцов ископаемых углей, насыщенных влагой и метаном, методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода сопряжено с трудностями, вызванными сложной структурой получаемых спектров. Рассмотрены причины, влияющие на формирование и вид полного спектра ЯМР ^1H флюидонасыщенного угля. Описаны способы разделения полного спектра на составляющие его компоненты и интерполяции выделенных спектральных линий. Предложен вид интерполяционной функции для компоненты спектра, формирующейся подвижными молекулами метана и воды, находящимися в исследуемом угле в разных условиях. Описаны принципы определения количества вещества, формирующего соответствующие спектральные линии из полного экспериментального спектра ЯМР. Интерпретация экспериментальных спектров выполняется в соответствии с представлениями о локализации ядер водорода в различных элементах структуры угля и насыщающих его флюидах.

Ключевые слова: ископаемый уголь, метан, ЯМР, спектроскопия.

Введение. Сложилось представление о том, что метан в угле в зависимости от локализации находится в нескольких фазовых состояниях [1] – в свободном, адсорбированном и абсорбированном (твердый раствор). Вопросы о распределении всего метана по формам существования в угольном веществе, о перераспределении количества метана между фазовыми состояниями при нарушении равновесных условий и о параметрах газовыделения из угля при его добыче имеют большое научное и практическое значение. От верного решения этих вопросов на практике зависит безаварийная организация горных работ.

Один из вариантов распределения метана по формам существования в

ископаемом угле в зависимости от его локализации приведен в [2], где выделяется свободный – внутри макропор, микротрещин и других дефектов сплошности угля в природных условиях, адсорбированный – на угольных поверхностях природных пор и дефектов сплошности, межблочных промежутках (включая объемное заполнение переходных пор и макроскопических дефектов), твердый углеметановый раствор – в межмолекулярном пространстве угольного вещества, химически сорбированный метан – в дефектах ароматических слоев кристаллитов и твердый раствор внедрения – внутри клатратоподобных структур. Наиболее дискуссионным в данном распределении является количество метана, находящегося в твердом растворе, или о включении в это количество части метана, находящегося в закрытой пористости. По данным [3] основное количество метана находится в закрытых порах.

Правильная оценка содержания метана в разных фазовых состояниях необходима для обеспечения достоверности теоретических исследований кинетики выделения метана из угля. На практике распределение метана по фазовым состояниям в угле с достаточной точностью может быть определено физическими методами исследования [3], например, методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий.

Методика. Для изучения вопроса о количестве и фазовом состоянии метана в угле, а также процесса его десорбции, нами был использован метод ЯМР ^1H . Водород ^1H в ископаемом угле входит в большое число химических соединений, которые, в свою очередь, локализуются в различных структурных образованиях. Это и газообразный водород, различные углеводороды, растворенные в угольном веществе, органические соединения, формирующие угольный полимер, группы ОН и многое другое [4]. По-разному локализованные ядра водорода под влиянием различного локального окружения вносят различный вклад в суммарный спектр ЯМР ^1H . Наша аппаратура не позволяет разделить отдельные вклады в спектр ЯМР (такое возможно только с использованием методики ЯМР высокого разрешения и далеко не во всех случаях [5]), но дает возможность изучать полный спектр ЯМР на водороде, являющийся суперпозицией отдельных вкладов, и отдельные ярко выраженные его компоненты. Спектр ЯМР ^1H в угле, особенно для влажных газонасыщенных образцов, имеет сложную форму и может быть представлен суперпозицией нескольких линий. Эти линии сформированы большими группами атомов водорода, находящимися в сходных условиях. В таком представлении параметры выделенных линий (ширина, амплитуда, площадь под линией поглощения) могут быть использованы для анализа состояния и определения количества внедренного в образец водородосодержащего флюида, в частности метана.

На автодинном ЯМР – спектрометре [6] использована дифференциальная методика регистрации спектров [7]. Производится запись первой производной спектра поглощения. Обычный вид спектра ЯМР ^1H в угле, содержащем некоторое количество флюида (влага, метан), представлен на рис. 1. В структуре спектра хорошо выделяются две основные компоненты: узкая с шириной $\Delta N_1 \sim$

1 Э и широкая с шириной $\Delta H_2 \sim 6$ Э. Водород, входящий в органику угля, формирует широкую компоненту спектра, а водород флюидов, тем или иным способом внедрившихся в структурные образования угольного вещества – узкую [5]. Большое влияние на ширину резонансной линии оказывает подвижность атомов в исследуемой структуре. Известно, что наиболее узкие линии поглощения наблюдаются в газообразных образцах, несколько более широкие – в жидкостных. Далее, с увеличением плотности исследуемого вещества и с повышением закрепленности резонирующих ядер в структуре вещества, наблюдается рост ширины линии поглощения [7].

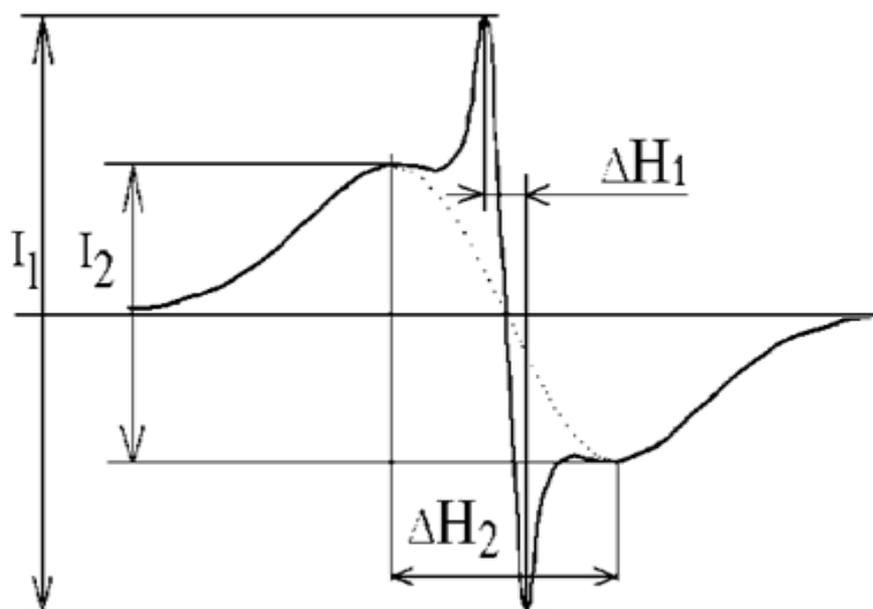


Рисунок 1 – Стилизованное изображение ЯМР ^1H в системе уголь-флюид

Запись узкой компоненты спектра ЯМР ^1H газонасыщенных углей, выполненная без искажений в надлежащих условиях, позволяет достаточно легко разделить ее на компоненты, значительно отличающиеся по ширине. Объясняется это тем, что, как упоминалось выше, весь флюид, внедрившийся в угольное вещество (метан, смесь метана с водой или другими газами), локализован в разных образованиях, подвижность флюида в которых различна. Последнее не может не сказаться на структуре спектральной линии. Прежде всего, некоторая часть флюида, в нашем случае метана, находится практически в свободном состоянии или имеет близкую по величине подвижность. Это свободный метан, который заполняет макропоры, мезопоры, трещины и межблочные промежутки. Эти молекулы флюида формируют, вероятно, самую узкую компоненту узкой линии спектра. Другая часть метана, проникшая при насыщении в угольное вещество и локализованная в закрытой пористости, в молекулярных порах и межкристаллитном пространстве в виде твердого раствора с подвижностью на много меньше, чем в газовой фазе, но в то же время значительно превышающей подвижность химически связанных органических соединений, приводит к появлению в спектре узкой линии достаточно хорошо разрешимой компоненты

(или нескольких компонент), ширина которых составляет $\sim 0,5 \div 1,0$ Э. При достаточной амплитуде всех этих компонент, они могут быть разделены при записи и впоследствии при математической обработке полученных спектров.

Эксперимент. На рис. 2 и 3 показан вид экспериментальных спектров ЯМР ^1H угля, насыщенного метаном. На полном спектре (рис. 2) хорошо разрешены две основные компоненты. Такой спектр, как правило, записывается при настройках спектрометра, необходимых для неискаженной регистрации широкой линии. Обработка такого спектра обычно не вызывает трудностей [8], за исключением экспериментов с высокими газовыми давлениями (выше 20 МПа), когда перемодулированная узкая линия может исказить расчет.

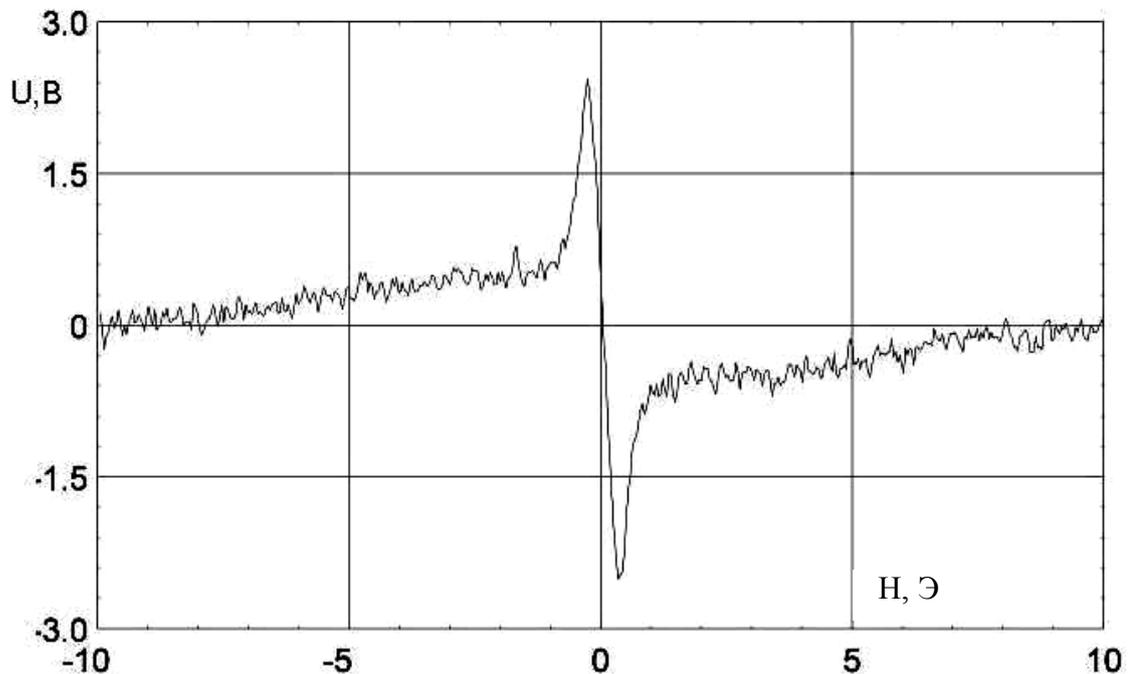


Рисунок 2 – Запись полного спектра ЯМР ^1H в угле

В тех экспериментах, когда исследуется изменение состояния метана в угольном образце при десорбции, а именно, перераспределение его количества между фазами, характеризующимися различной подвижностью и, следовательно, различной шириной линии ЯМР ^1H , широкая линия полного спектра газонасыщенного угля, формируемая его органикой, имеет второстепенное значение. В этом случае основное внимание уделяется неискаженной записи узкой компоненты полного спектра, пример которой показан на рис. 3.

При обработке полученных в ходе эксперимента спектров широкую линию необходимо удалить, устранив тем самым её влияние на точность расчета узкой линии. Для этого в выбранные моменты времени попарно записываются спектры в условиях, оптимальных для записи широкой (развертка не менее ± 10 Э и амплитуда модуляции не менее $0,4 - 0,5$ Э) и узкой (развертка $\approx \pm 2$ Э и амплитуда модуляции не более $0,1$ Э) линий соответственно.

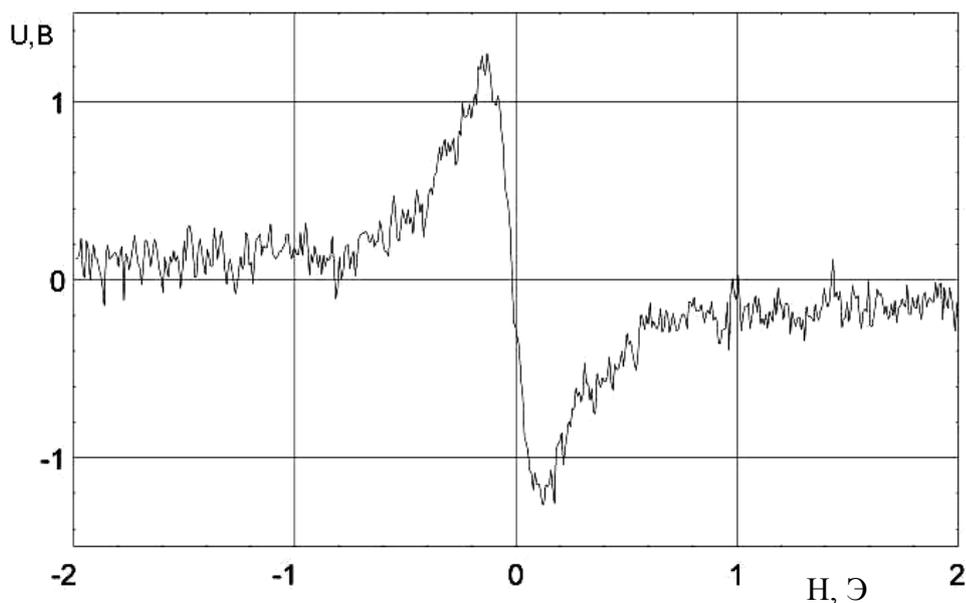


Рисунок 3 – Запись узкой линии полного спектра ЯМР ^1H в угле

Интерполяция узкой линии спектра. Спектр узкой линии всегда записывается на фоне широкой линии, а это снижает точность его математической обработки. Но поскольку мы имеем неискаженную запись широкой линии, позволяющую точно определить её параметры, можно скорректировать запись спектра узкой линии. Для этого сначала нужно выполнить расчет второго спектра по методу наименьших квадратов предполагая, что он содержит две линии – широкую, у которой задаётся истинная ширина, полученная из первого спектра, а амплитуда вычисляется как свободный параметр (это необходимо делать, поскольку линия записывалась на другой модуляции), и узкую, у которой амплитуда и ширина вычисляются как свободные параметры. Этот расчет позволяет определить амплитуду широкой линии, для записи на малой модуляции. Получив в результате точные значения амплитуды и ширины широкой линии, можно математически вычесть её вклад из суммарного двухкомпонентного спектра узкой линии. Интерполируя далее не искаженные спектры узкой линии, можно получить информацию о количестве метана в разных фазах.

Как говорилось выше, спектр узкой линии сам по себе является сложным. Можно выделить два основных вклада, формирующих эту линию. Линия с шириной ΔH_4 на рис. 4 отражает газообразный метан и другие летучие соединений водорода, находящихся в пространстве приемного контура, трещинах и крупных порах исследуемого образца, когда длина свободного пробега молекулы метана много меньше размера пор. Это свободный метан, имеющий чрезвычайно узкую линию ($\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ Э), амплитуда которой зависит от давления свободного газа. Такие линии при записи на спектрометрах широких линий реально имеют так называемую аппаратную ширину, определяемую возможностями конкретного спектрометра.

Линия с шириной ΔH_3 на рис. 4, ответственна за метан, внедрившийся в структуру угля и заполнивший закрытую пористость и транспортные молеку-

лярные каналы. Подвижность этого метана намного ниже, и ширина линии, которую он формирует, значительно больше ($0,6 \div 1$ Э) чем у свободного метана. Для угля, содержащего большое количество метана, разделение спектра узкой линии на главные компоненты достаточно хорошо видно даже без математического разложения, как и в случае записи спектра угля под большим давлением метана. Далее такое разделение возможно только математически из-за ухудшающегося соотношения сигнал/шум. Известно, что любой спектр математически можно разложить на любое количество «линий» вплоть до поточечного его описания. Однако такое разделение должно быть физически обосновано.

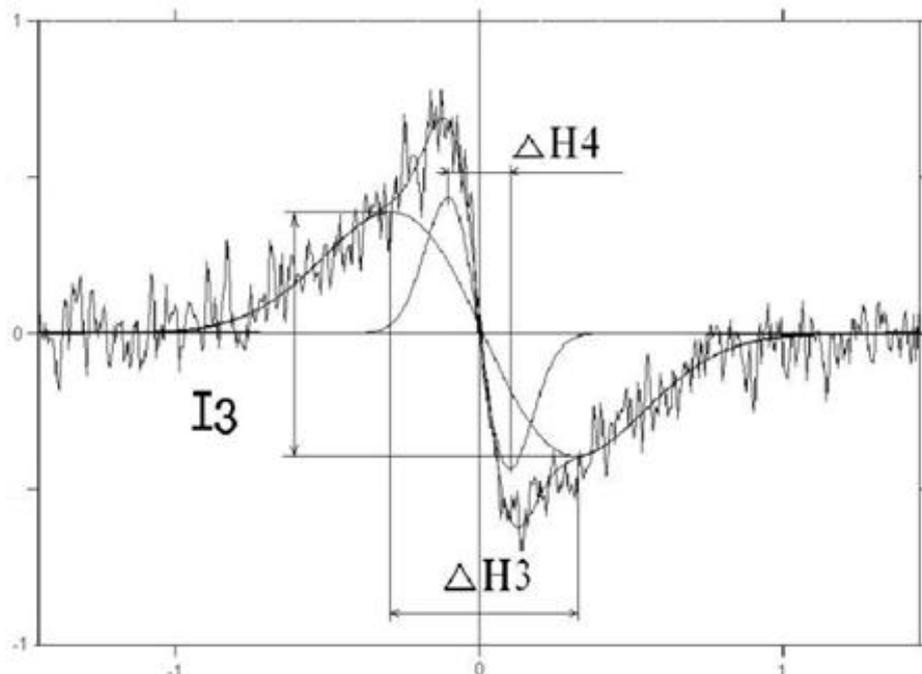
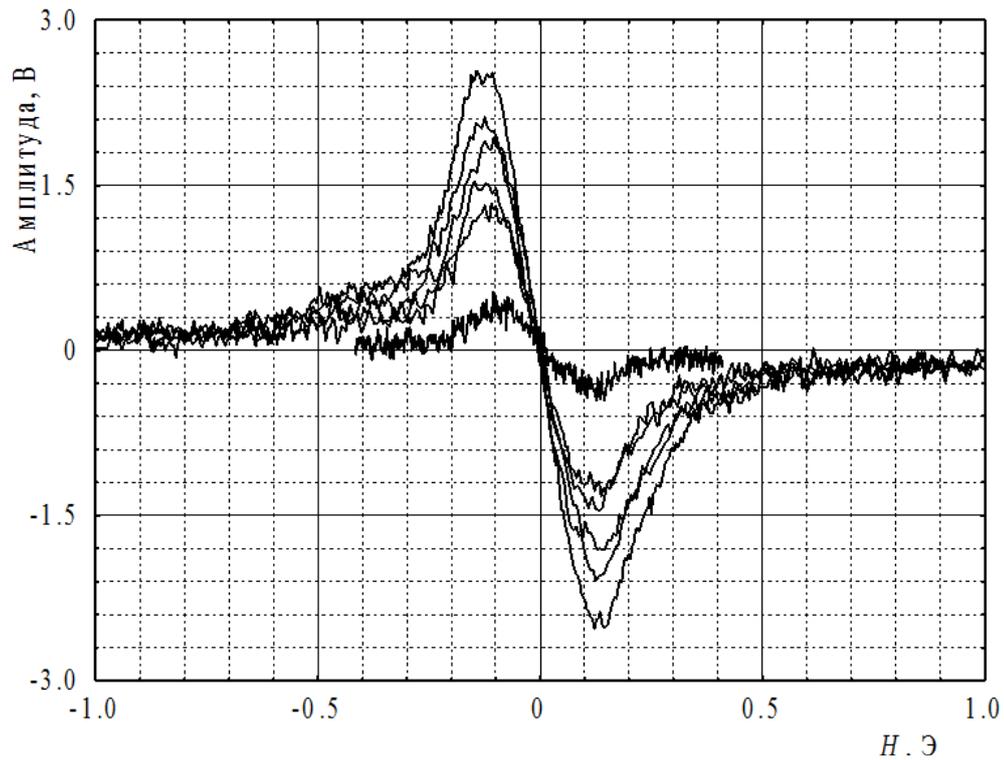


Рисунок 4 – Пример разложения на составляющие узкой линии полного спектра ЯМР ^1H угля, насыщенного метаном

Для введения в расчет дополнительных компонент спектра необходимо представлять, какая группа ядер водорода может сформировать эти компоненты. Кроме того, для уверенного разложения сложного спектра на любые компоненты, необходимо обеспечивать хорошее соотношение сигнал/шум и значительно увеличивать количество точек (время) записи, что не всегда практически возможно. В противном случае при обработке «зашумленного» спектра можно допустить серьезный просчет и сделать неверные выводы.

Разделение узкой линии на две компоненты, когда необходимо представить соотношение свободного и сорбированного метана в образце, выполняется достаточно просто и оправдано соображениями о различиях в формах существования метана в угле, и подтверждается выполнявшимися экспериментами с угольными образцами, находящимися под большим давлением метана [9]. На записях спектров узкой линии с ростом давления на фоне интенсивной газовой линии начинает четко проявляться ее уширенная компонента при большом соотношении сигнал/шум (рис. 5 и 6).

a)



б)

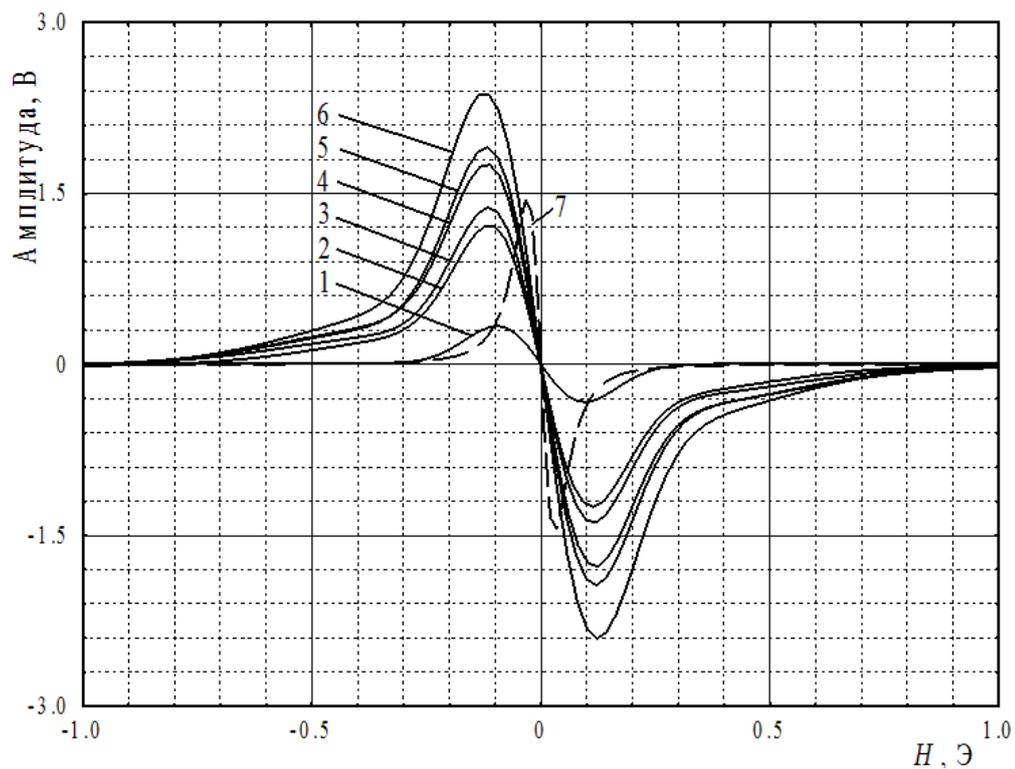


Рисунок 5 – Спектры ЯМР ^1H метанонасыщенного угольного вещества, записанные по дифференциальной методике на автодинном спектрометре ЯМР (а) и их аппроксимация по методу наименьших квадратов (б) при давлениях P , МПа: 1 – 0,16, 2 – 2,1, 3 – 3,0, 4 – 4,0, 5 – 5,0, 6 – 6,4, 7 – 5,0 (свободный газ без угля)

На рис. 6 показано трансформирование полного спектра для нескольких давлений. Здесь же на рисунке представлена линия чистого свободного метана,

полученная при давлении 8,0 МПа, которая существенно уже, чем линия метана в угольном веществе при таком же давлении.

Действительно, уширение узкой линии происходит в результате уменьшения подвижности молекул метана при их взаимодействии с угольным веществом. Определив, таким образом, параметры компонент полного спектра ЯМР исследуемого газонасыщенного угля, можно получить соотношение содержания метана в различных фазовых состояниях.

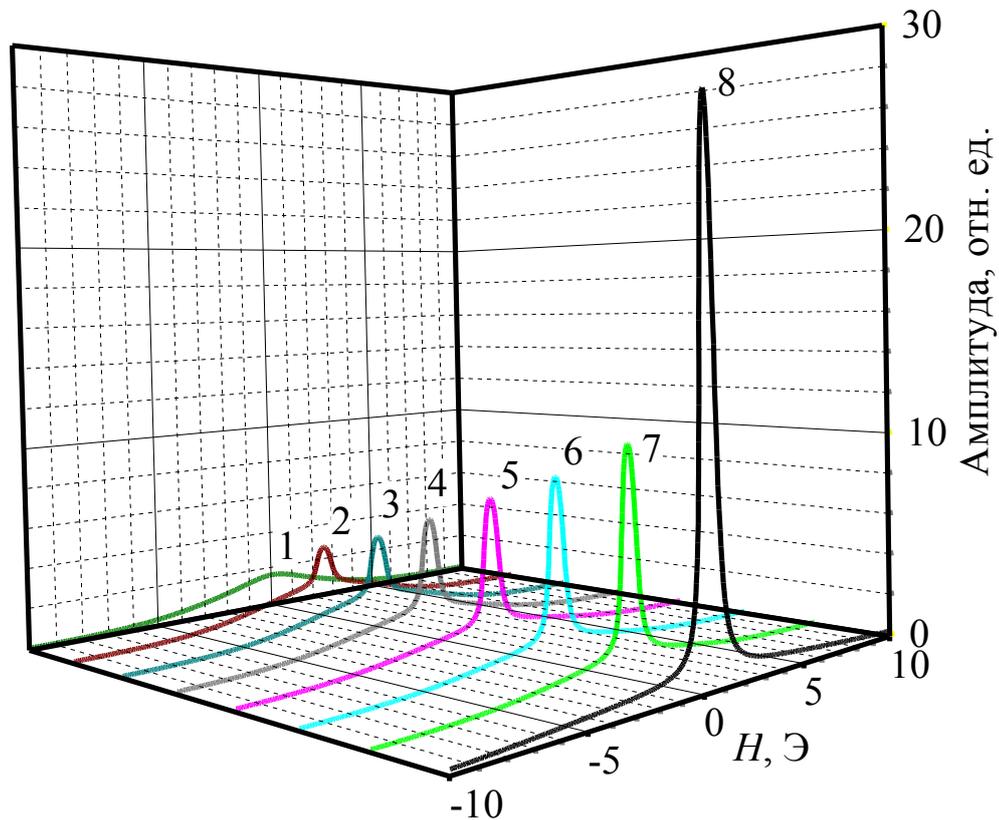


Рисунок 6 – Изменение спектра ЯМР ^1H в метанонасыщенном угле в зависимости от давления метана P , МПа: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 1,1, 4 – 2,0, 5 – 3,0, 6 – 4,3, 7 – 8,0 (метан без угля); 8 – 19,0

Экспериментально было установлено, что лучшие результаты при интерполировании узкой линии можно получить при использовании функции, представляющей собой суперпозицию аналитических функций вида:

$$\begin{aligned}
 y = & a \cdot \left(\exp\left(-2 \frac{(x-b+m)^2}{c^2}\right) - \exp\left(-2 \frac{(x-b-m)^2}{c^2}\right) \right) + \\
 & + d \cdot \left(\exp\left(-2 \frac{(x-b+m)^2}{f^2}\right) - \exp\left(-2 \frac{(x-b-m)^2}{f^2}\right) \right) + \\
 & + g \cdot h^2 \left(\frac{1}{h^2 + (x-b+m)^2} - \frac{1}{h^2 + (x-b-m)^2} \right) - k,
 \end{aligned}$$

где a , d , g – амплитуды соответствующих компонент узкой линии, c , f , h – ширины этих компонент, b – смещение спектра по оси абсцисс, k – смещение спектра по оси ординат, m – амплитуда модуляции.

Пример обработки спектра с описанными преобразованиями и результатами расчета показан на рис. 7 и 8.

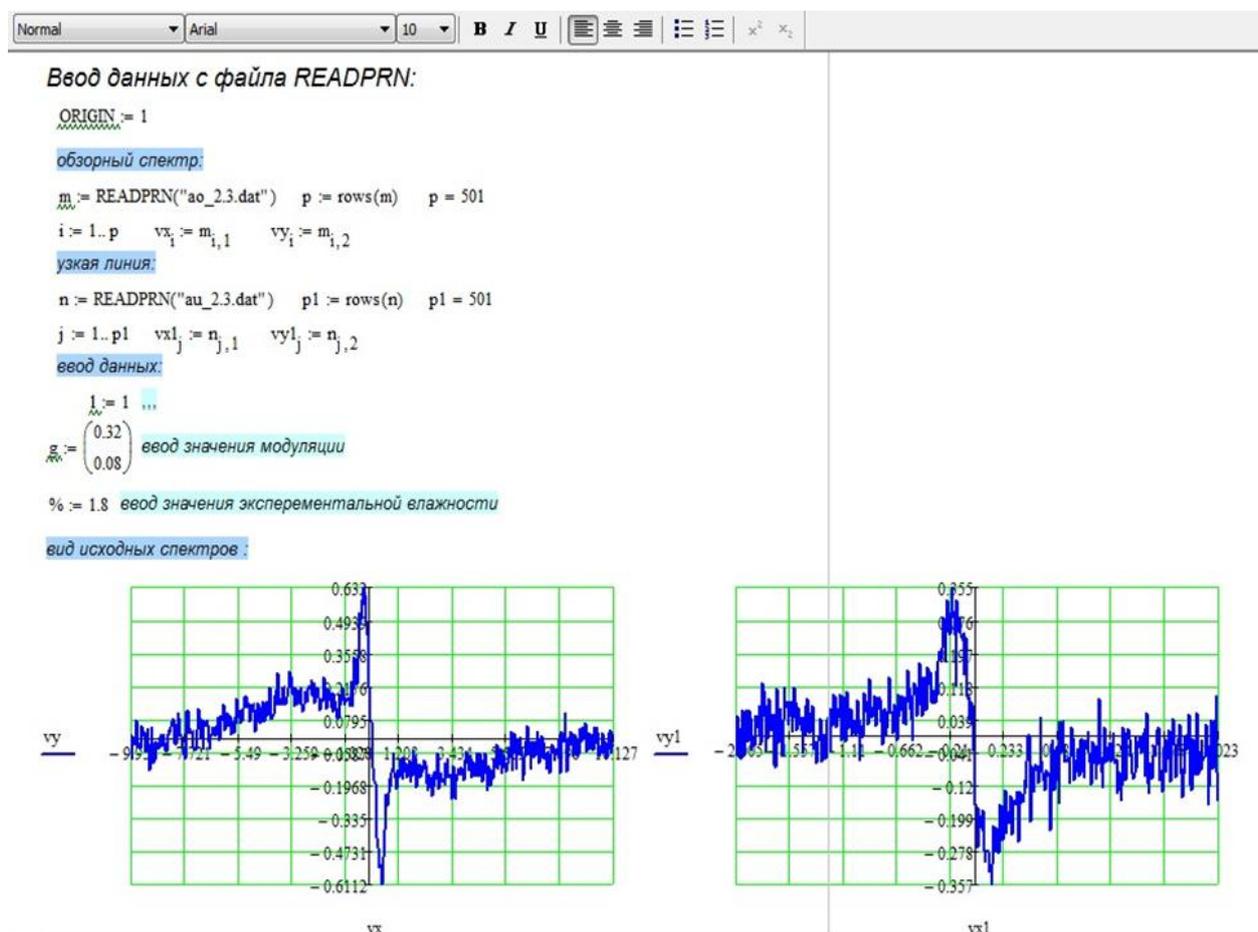
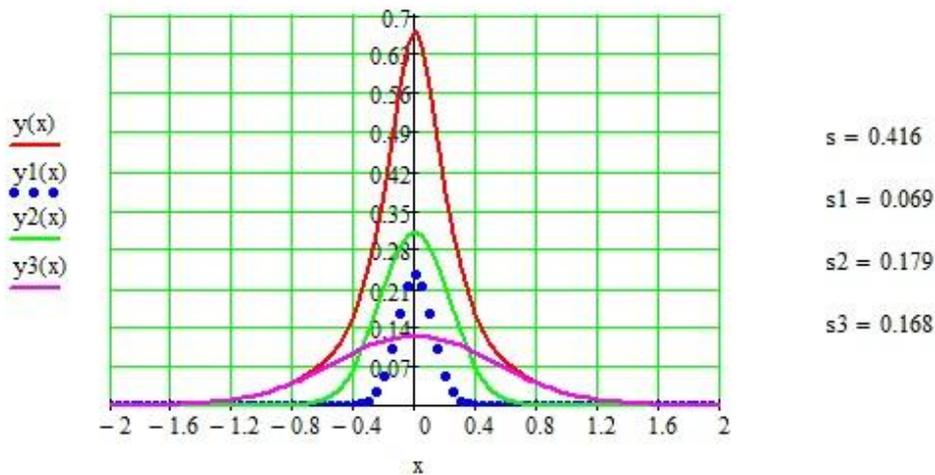


Рисунок 7 – Полный спектр ЯМР ^1H газонасыщенного угля и его узкая компонента введенные из полученных файлов данных для расчёта в математическую программу

Площадь узкой компоненты полного спектра (s21, рис. 8), рассчитанного по методике [8], несколько отличается от полученной при прямом расчете узкой линии из-за влияния широкой линии. Более точное значение получается в результате описанной процедуры обработки спектра узкой линии за счёт увеличения числа компонент, уточняющих расчёт.

Как уже отмечалось выше, интегральные интенсивности выделенных компонент узкой линии определяются количеством резонирующих ядер водорода с приблизительно одинаковой подвижностью, что соответствует различным фазовым состояниям метана. Это даёт возможность практически оценить соотношение количеств метана в разных фазах, ориентируясь на ширины полученных линий, и, проведя дополнительный калибровочный эксперимент, перейти к весовым или объёмным соотношениям.

узкая линия:



полный спектр:

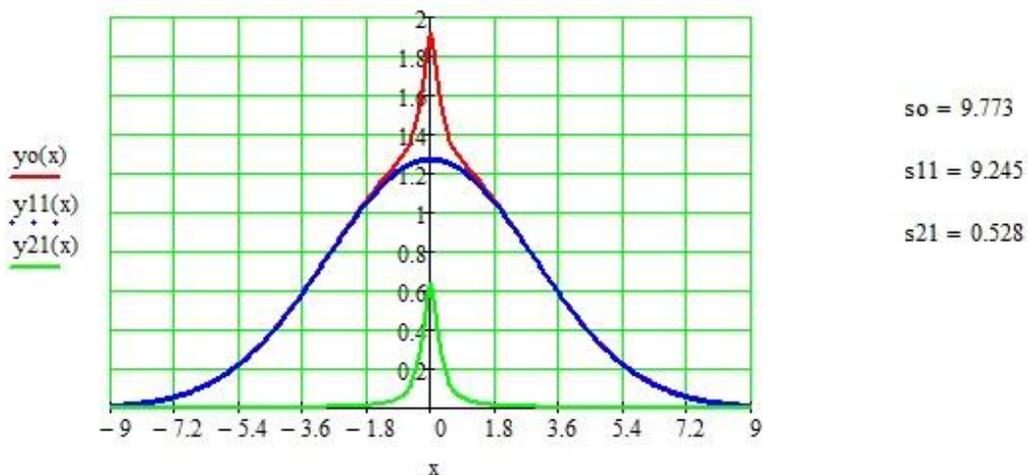


Рисунок 8 – Результаты расчёта спектральных линий.

Выводы. Предложенный в работе способ интерполяции спектра ЯМР на ядрах водорода в ископаемом угле позволяет путём ряда последовательных преобразований с хорошей точностью описать его структуру. Поскольку во многих случаях бывает не достаточно определить только общее количество флюида, насыщающего уголь, что может быть легко сделано, например, методом термogrавиметрии, а необходимо определить распределение его по фазовым состояниям (особенно это касается метана), то такая задача может быть решена путём исследования структуры узкой компоненты полного спектра ЯМР ^1H в угле. Причём, как показывает практика, для получения полезной информации годятся далеко не самые «идеально записанные» спектры с высоким соотношением сигнал/шум. Это означает, что подобным образом можно исследовать не только специально подготовленные образцы угля, но и образцы с небольшим содержанием метана. Предложенная методика обработки спектров и интерполяционная функция для расчёта узкой компоненты спектра позволяет приблизиться к осуществлению автоматизированного расчёта спектров ЯМР с определением рас-

пределения метана по фазовым состояниям в исследуемом угле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эттингер, И.П. Растворы метана в угольных пластах / И.П. Эттингер // Химия твердого топлива. – 1984. - №4. – С. 32-34.
2. Малышев, Ю.Н. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Ю.Н. Малышев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни. – Москва : Изд-во Академии горных наук. – 2000. – 519 с.
3. Алексеев, А.Д. Физика угля и горных процессов : монография / А.Д. Алексеев. - Киев: Наукова думка, 2010. - 423 с.
4. Лазаров, Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. – София : Изд-во Болгарской академии наук, 1990. – 232 с.
5. Радиопизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – Москва: Недра, 1992. – 184 с.
6. Молчанов, А.Н. Усовершенствованный комплекс оборудования для исследования сорбционных свойств ископаемых углей / А.Н. Молчанов // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. – Вып. 14 – Физико-технические основы оценки состояния угленосного массива / Под общ. ред. А.Д. Алексеева. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2011 – С. 42 – 53.
7. Леше, А. Ядерная индукция / А. Леше; Пер. с немецкого под ред. П.М. Бородин. - Москва : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 684 с.
8. Аппроксимация экспериментальных спектров ЯМР ^1H углей / А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троицкий // Физика и техника высоких давлений. – 2002. – Т. 12. – № 1. – С. 71 – 78.
9. Распределение метана по фазовым состояниям в угле в зависимости от давления / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов [и др.] // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Вип. 10. – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2012. – С. 401-412.

REFERENCES

1. Ettinger, I.P. (1984), "Methane solutions in coalbeds", *Himiya tverdogo topliva*, no. 4, pp. 32-34.
2. Malyshev, Ju.N., Trubeckoy, K.N. and Ayruni, A.T. (2000), *Fundamentalno-prikladnye metody resheniya problemy metana ugolnykh plastov* [Fundamental and applied methods for solving of coalbed methane problem], Izdatelstvo Akademii gornykh nauk, Moscow, Russia.
3. Alekseev, A.D. (2010), *Fizika uglya i gornykh protsesov* [Coal and mining processes physics], Naukova Dumka, Kiev, Ukraine.
4. Lazarov, L. and Angelova, G. (1990), *Struktura i reaktsii ugley* [Structure and reactions of coal], Izdatelstvo Bolgarskoyj akademii nauk, Sophia, Bulgaria.
5. Alekseev, A.D., Zaydenvarg, V.V., Sinolitskiy, V.V. and Ulyanova, E.V. (1992), *Radiofizika v ugolnoy promyshlennosti* [Radiophysics in coal industry], Nedra, Moscow, Russia.
6. Molchanov, A.N. (2011), "Improved equipment complex for studying of coal sorption properties", *Fiziko-tehnicheskie problemy gornogo proizvodstva*, vol. 14, pp. 42-53.
7. Leshe, A. (1963), *Yadernaya induktsiya* [Nuclear induction], Translated by Borodin, P.M. (ed.), Izdatelstvo inostrannoyj literatury, Moscow, USSR.
8. Alekseev, A.D., Zavrazhin, V.V., Melyakov, A.D. and Troitskiy, G.A. (2002), "Approximation of coal experimental NMR ^1H spectre", *High pressure physics and technics*, vol. 12, no. 1, pp. 71-78.
9. Alekseev, A.D., Vasilenko, T.A., Kirillov, A.K. and others (2012), "Methane phase state distribution in coal in dependencies of pressure", *Naukovi pratsi UkrNDMI NAN Ukraini*, pp. 401-412.

Об авторах

Молчанов Александр Николаевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе института, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепропетровск, Украина, molchanov@nas.gov.ua.

Троицкий Григорий Аронович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник в отделе Физики сорбционных процессов, Институт физики

горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепропетровск, Украина, troitckiy@mail.com.

Пичка Татьяна Владимировна, магистр, младший научный сотрудник в отделе Физики сорбционных процессов, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепропетровск, Украина, frenel@mail.ru.

About the authors

Molchanov Aleksander Nikolaevich, Doctor of Technical Sciences (D. Sc.), Senior Researcher, Deputy Director of the Institute, Institute Physics of Mining Processes for the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, molchanov@nas.gov.ua.

Troitskiy Grygory Aronovich, Candidate of Physics and Mathematics (Ph. D.), Senior Researcher, Senior Researcher in Department of Physics of Sorption Processes, Institute Physics of Mining Processes for the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, troitckiy@mail.com.

Pichka Tatiana Vladymirovna, Master of Sciences, Junior Researcher in Department of Physics of Sorption Processes, Institute Physics of Mining Processes for the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, frenel@mail.ru.

Анотація. Дослідження зразків викопного вугілля, насичених вологою і метаном, методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу на ядрах водню пов'язане з труднощами, викликаними складною структурою одержуваних спектрів. Розглянуто причини, що впливають на формування і вигляд повного спектру ЯМР ^1H флюїдонасиченого вугілля. Описано способи поділу повного спектру на компоненти, що його складають, та інтерполяції виділених спектральних ліній. Запропоновано вид інтерполяційної функції для компоненти спектра, що формується рухливими молекулами метану і води, які знаходяться в досліджуваному вугіллі в різних умовах. Описано принципи визначення кількості речовини, що формує відповідні спектральні лінії з повного експериментального спектра ЯМР. Інтерпретація експериментальних спектрів виконується у відповідності з уявленнями про локалізацію ядер водню в різних елементах структури вугілля і флюїдах, що його насичують.

Ключові слова: викопне вугілля, метан, ЯМР, спектроскопія.

Abstract. The study of coal samples, saturated with moisture and methane, by nuclear magnetic resonance spectroscopy on hydrogen is associated with difficulties, which caused by the complex structure of spectra. Causes, which effect on formation and form of ^1H NMR fluid-saturated coal spectrum were considered. Separation of spectrum on the components and their interpolation methods described. Interpolation functions for spectrum components, which forming by methane and water mobile molecules in studied coal in different conditions, was proposed. Principles of amount of substance, which form spectral lines out of full NMR spectra, determination were described. The interpretation of experimental spectra is performed according to the concept of hydrogen localization in different elements of the coal structure and its saturating fluids.

Keywords: fossil coal, methane, NMR, spectroscopy.

Статья поступила в редакцию 02.11.2015

Рекомендовано к публикации д-ром технических наук Минеевым С.П.