

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## **Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях**

А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко

*Дан обзор работ по исследованию ископаемых углей методами ЯМР высокого разрешения, импульсным ЯМР и ЯМР широких линий. Рассмотрена трансформация угольного вещества, происходящая в процессе выбросов. Приведены результаты исследований взаимодействия воды и метана с угольным веществом, дающие информацию о динамических характеристиках граничной воды, о месте расположения метана в угольной структуре, об их влиянии на формирование жизнеопасных ситуаций (газо- и геодинамических явлений — ГДЯ) в угольных пластиах, показана возможность использования полученных результатов для предсказания и предотвращения ГДЯ.*

PACS numbers: 68.43.-h, 82.56.-b, 91.60.-x

### **Содержание**

- 1. Введение (1217).**
- 2. Структура угольного вещества (1217).**
  - 2.1. Расчет структурных свойств углей по данным  $^1\text{H}$ -ЯМР.
  - 2.2. Применение метода  $^{13}\text{C}$ -ЯМР к изучению структуры углей.
  - 2.3. Исследование углей Донецкого бассейна.
- 3. Увлажнение угольных пластов как метод борьбы с выбросами (1220).**
  - 3.1. Поровая система угольного вещества.
  - 3.2. Физически адсорбированная вода в углях.
  - 3.3. ЯМР-спектроскопия широких линий ископаемых углей.
  - 3.4. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства углей.
- 4. Механизм адсорбции увлажненных углей при низких температурах (1224).**
- 5. Исследование пористой структуры углей импульсным методом (1225).**
- 6. ЯМР в системе уголь–метан (1228).**
  - 6.1. Фазовое состояние метана в ископаемых углях.
  - 6.2. Сорбция метана выбросоопасными углями.
- 7. Заключение (1230).**

### **Список литературы (1230).**

### **1. Введение**

Бурное развитие ЯМР-спектроскопии твердого тела к концу 60-х годов прошлого столетия позволило широко использовать ее в разных областях физики, химии и техники [1].

А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко.

Институт физики горных процессов НАНУ,  
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург 72, Украина

Тел./Факс (062) 311-52-85. Тел. (062) 90-49-08; (062) 90-32-34  
E-mail: alexeev@ofptg.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила 27 июня 2004 г.,  
после доработки 1 февраля 2005 г.

Применение ЯМР-спектроскопии твердого тела к исследованию угольного вещества позволило бороться с геодинамическими явлениями (ГДЯ), происходящими на угольных пластах.

Так, выделение метана в угольных шахтах почти всех основных бассейнов мира неоднократно являлось причиной подземных взрывов метано-воздушной смеси, приводящих к групповому травматизму шахтеров [2]. Наибольшее число погибших зафиксировано в Японии в 1942 г. Там при взрыве метана погибло 1549 чел. В США в 1974 г. погибло 439 чел., в Германии в 1980 г. — 459 чел., в России в 1997 г. — 67 чел., в Украине в 2000 г. — 80 чел. Внезапные выбросы угля и газа превратились в последние десятилетия в фактор, сопоставимый с постоянным стихийным бедствием, уносящим жизни людей и причиняющим огромный экономический ущерб. Один из самых больших выбросов произошел в Донецком бассейне на шахте "Ю. Гагарин". Мгновенно было разрушено и выброшено в лаву 14500 т угля, при этом выделилось 900000 м<sup>3</sup> метана [3]. По неполным данным, в XX в. от ГДЯ в шахтах мира погибло около 100000 шахтеров.

Использование методов ЯМР дало возможность исследовать взаимосвязь угольного вещества с водой и метаном. Созданы модели, позволяющие предсказывать возникновение выброса и объясняющие формирование выбросоопасной ситуации как процесс молекулярной перестройки угольной структуры, что позволило разработать способы безопасного извлечения угля и метана из недр земли для их последующего использования.

### **2. Структура угольного вещества**

Прежде чем анализировать ЯМР в углях, рассмотрим, что собой представляет сам объект исследования. Уголь — сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. Его молекулярная структура создавалась в

**Таблица 1.** Классификация углей по маркам [2]<sup>\*</sup>

Характеристика	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
Выход летучих веществ, $V^t$ , %	37	35–37	28–35	18–28	14–22	8–18	>8
Содержание углерода, %	78	81–85	85–88	88–99	90	91–94	94–98
Содержание водорода, %	5,3	5,2	5,0	4,7	4,3	3,9	3,2

\* Д — длиннопламенный, Г — газовый, Ж — жирный, К — коксовый, ОС — отощенный спекающийся, Т — тощий, А — антрацит.

течение длительного воздействия на растительные остатки биологических и химических факторов в условиях высоких температур и давлений. Угли классифицируются по маркам (табл. 1) в зависимости от степени их метаморфизма. *Метаморбизмом углей* (или *процессом углефикации*) принято называть глубокое изменение молекулярного состава и свойств ископаемых углей в недрах земной коры. В процессе метаморфизма содержание углерода в каменных углях изменяется от 78 % до 98 %. Условно структура углей делится на кристаллическую часть, состоящую из ароматических углеводородных и углеродных групп (кристаллитов), и алифатическую часть (цепочное соединение углеводородных групп). Существует более 50 моделей строения углей [4].

С конца 1980-х годов преобладает взгляд на угольное вещество как на сложную полимерную систему [5]. Структура угля представляет собой многообразие типов макромолекул. Простейшая полимерная молекула (последовательность большого числа атомных групп, соединенных в цепочку ковалентными связями) содержит десятки тысяч звеньев. Цепи могут состоять из звеньев разных типов — гетерополимеры и сополимеры. Кроме того, встречаются разветвленные макромолекулы. Они возникают при пространственном сшивании друг с другом большого количества цепных макромолекул [6]. Присутствие гетероатомов и гигантское число способов их возможного расположения в полимерной цепочке существенно усложняет структуру макромолекул углей.

При сшивании полимерных цепей в дефектах располагаются кристаллические структуры (ароматический углерод). С ростом метаморфизма увеличивается количество ароматической углеродной части, при этом алифатическая часть уменьшается.

Несмотря на существование большого числа моделей они не объясняют всех различий в свойствах углей, наблюдающихся не только при изменении марки угля, но и в одной марке, взятой из разных пластов. Поэтому все большее внимание уделяется данным по распределению углерода, водорода, кислорода по структурным функциональным группам, расположению структурных единиц и связям между ними [7]. Предполагается, что органическая масса углей представляет собой набор молекул различных химических составов, соединенных между собой множественными связями, основные среди которых — электронно-донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия. ЭДА-взаимодействия в органической массе угля создаются неравномерностью распределения электронной плотности в макромолекулах. Это обусловлено наличием в углях разнообразных функциональных групп с участием гетероатомов (O, N, S) и атомов углерода с различными гибридизациями валентных электронов. Отдельные структурные единицы обладают различными наборами участков, проявляющих электронно-донорные и электронно-акцепторные свойства.

Характер этих участков зависит от химического строения групп, их окружения, от степени ароматичности макромолекул и конденсированности ароматических структур. Одни и те же функциональные группы могут быть как донорами, так и акцепторами электронов. Это ведет к образованию большего числа ЭДА-связей в угле.

ЯМР-исследования позволяют более точно разделить близкие по химическому составу угли, так как даже при одинаковых геологических возрастах, близких петрографических и элементных составах угли могут различаться по содержанию структурных групп.

## 2.1. Расчет структурных свойств углей по данным $^1\text{H}$ -ЯМР

Ископаемые угли методом ЯМР впервые изучали Ван Кревелен и Ричардс [4, 8]. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР твердого тела структурный водород сухого угля представлен широкой компонентой с шириной линии  $\Delta H_2$  и вторым моментом  $M^2$ . Второй момент  $M^2$  зависит от расстояния между атомами водорода структуры угля. В ароматическом кольце расстояние между атомами водорода больше, чем в алифатических цепочках, и поэтому оказалось возможным определить соотношение между алифатическим и ароматическим водородом в углях из измерений  $M^2$ . При регистрации спектров ЯМР в области нормальных температур ( $T = 296$  К) разрешить эту линию относительно ядер  $\text{H}_{\text{ar}}$ ,  $\text{H}_{\text{al}}$  и  $\text{H}_{\text{on}}$  практически невозможно, однако Ван Кревелен [4] показал, что величины вторых моментов  $M^2$  спектров, записанных при температурах ниже 110 К, зависят от степени метаморфизма угля.

Для практических расчетов вторых моментов удобно пользоваться соотношением [9]

$$M_{\text{exp}}^2 = \frac{c^2 \sum_n f_n n^3}{3 \sum_n f_n n}, \quad (1)$$

где  $c$  — масштаб разбиения в размерностях магнитного поля;  $f_n$  — ордината  $n$ -й точки;  $n$  — число разбиений горизонтальной координаты спектра.

В работе Ричардса [8] приведена формула для расчета отношения  $P_a$  количества водорода в ароматических кольцах  $a$  к количеству водорода в алифатических группах  $b$  в зависимости от величин вторых моментов  $M^2$ :

$$P_a = \frac{a}{b} = \frac{M_{\text{al}}^2 - M_{\text{exp}}^2}{M_{\text{exp}}^2 - M_{\text{ar}}^2}, \quad (2)$$

где  $M_{\text{exp}}^2$  — второй момент спектров ЯМР от атомов водорода, входящих в угольную структуру;  $M_{\text{al}}^2 = 174,2 \times 10^3 (\text{A m}^{-1})^2$  и  $M_{\text{ar}}^2 = 61,4 \times 10^3 (\text{A m}^{-1})^2$  — вторые моменты от протонов алифатических и ароматических групп соответственно, полученные на модельных соединениях.

Поскольку  $M_{\text{exp}}^2$  для ископаемых углей Донбасса изменяется от  $147,8 \times 10^3$  ( $\text{A m}^{-1}$ )<sup>2</sup> до  $81,2 \times 10^3$  ( $\text{A m}^{-1}$ )<sup>2</sup> (с уменьшением выхода летучих  $V^\Gamma$  от 39 % до 5 %) [10], то, согласно Ричардсу, количество ароматического углерода при этом увеличивается от 0,75 до 0,98. То есть структура углей с ростом метаморфизма становится более упорядоченной, содержание боковых групп (алифатики) уменьшается.

Так как величина  $M_{\text{exp}}^2$  изменяется практически линейно от  $147,8 \times 10^3$  ( $\text{A m}^{-1}$ )<sup>2</sup> в углях с содержанием углерода 75 % до  $81,2 \times 10^3$  ( $\text{A m}^{-1}$ )<sup>2</sup> в углях с содержанием углерода 95 %, то в среднем увеличение С на 1 % приводит к уменьшению  $M_{\text{exp}}^2$  на  $3,2 \times 10^3$  ( $\text{A m}^{-1}$ )<sup>2</sup>. Полученная зависимость может быть использована для оценки содержания углерода:

$$C = 75 + \frac{147,8 \times 10^3 M_{\text{exp}}^2}{3,2 \times 10^3} \%$$

В практических расчетах точность определения  $M_{\text{exp}}^2$  составляет 5 %, абсолютное значение С рассчитано с погрешностью не хуже  $\pm(1\%)^2$  [11].

С ростом метаморфизма уменьшается доля атомов метильного и метиленового водородов  $H_{\text{al}}$  и увеличивается доля ароматического водорода  $H_{\text{ar}}$ . Общее содержание органического водорода  $H_O$  представлено суммой ароматического  $H_{\text{ar}}$ , алифатического  $H_{\text{al}}$  и гидроксильного  $H_{\text{OH}}$  водорода. Расчет распределения водорода на  $H_{\text{ar}}$ ,  $H_{\text{al}}$  и  $H_{\text{OH}}$  осуществляется с помощью модифицированного уравнения [8]

$$M_{\text{exp}}^2 = \frac{a_1}{a_1 + a_2 + a_3} M_{\text{ar}}^2 + \frac{a_2}{a_1 + a_2 + a_3} M_{\text{al}}^2 + \frac{a_3}{a_1 + a_2 + a_3} M_{\text{OH}}^2, \quad (3)$$

где  $a_1 + a_2 + a_3 = 1$ ;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  — доли атомов  $H_{\text{ar}}$ ,  $H_{\text{al}}$  и  $H_{\text{OH}}$  соответственно.

Так как  $H_O = H_{\text{ar}} + H_{\text{al}} + H_{\text{OH}}$ , то

$$H_{\text{ar}} = a_1 H_O, \quad H_{\text{al}} = a_2 H_O, \quad H_{\text{OH}} = a_3 H_O;$$

$M_{\text{ar}}^2$  и  $M_{\text{al}}^2$  получены от модельных ароматических и алифатических структур. Значение  $M_{\text{OH}}^2$  практически не отличается от  $M_{\text{ar}}^2$  [11].

## 2.2. Применение метода $^{13}\text{C}$ -ЯМР к изучению структуры углей

Благодаря существенному развитию метода  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в применении к изучению твердых тел появилась возможность более полно и детально исследовать строение угля. Первая работа в этом направлении появилась в 1976 г. [12].

С тех пор ЯМР в твердом теле применяется для исследования углей и сланцев разных месторождений. Начальные результаты были получены для небольших магнитных полей 1,4–2,3 Тл (15–25 МГц), поэтому их разрешение было слабое. Спектры содержат два максимума поглощения, соответствующих алифатическим и ароматическим типам связей [11].

Усовершенствование техники ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в твердых телах (появление ЯМР-спектрометров с сильными магнитными полями марки "Вариан", "Брукер") позволило получить лучшее разрешение спектральных линий [13].

В работе [14], выполненной японскими исследователями, изучался бурый уголь из Австралии со следующими характеристиками: С — 66,1 %, Н — 5,3 %, О — 27,7 % (элементный состав определялся по отношению к горючей части угля). Исследования проводились на спектрометре "Брукер CXP-300" с резонансной частотой 75 МГц. Частота вращения ротора — 4 кГц. Благодаря этому авторы добились значительно лучшего разрешения спектральных линий, чем в предыдущих работах. На спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР присутствуют максимумы поглощения от десяти видов соединений углерода (рис. 1) [14].

На спектрах, приведенных авторами, хорошо разрешены максимумы поглощения от карбоксильных групп (COOH), ароматических углеродов, связанных с кислородом (Ar—OH), ароматических углеродов, связанных с алкин-эфирами (Ar—OR) гидроароматики, эфирных, метиленовых (CH<sub>2</sub>), метильных (CH<sub>3</sub>) групп. После термообработки при 500 °C резко меняется спектр угля. В алифатической области резонансы, обусловленные метильными и метиленовыми группами, исчезают совершенно. В ароматической области интенсивность резонансной линии резко возрастает. Это объясняется тем,

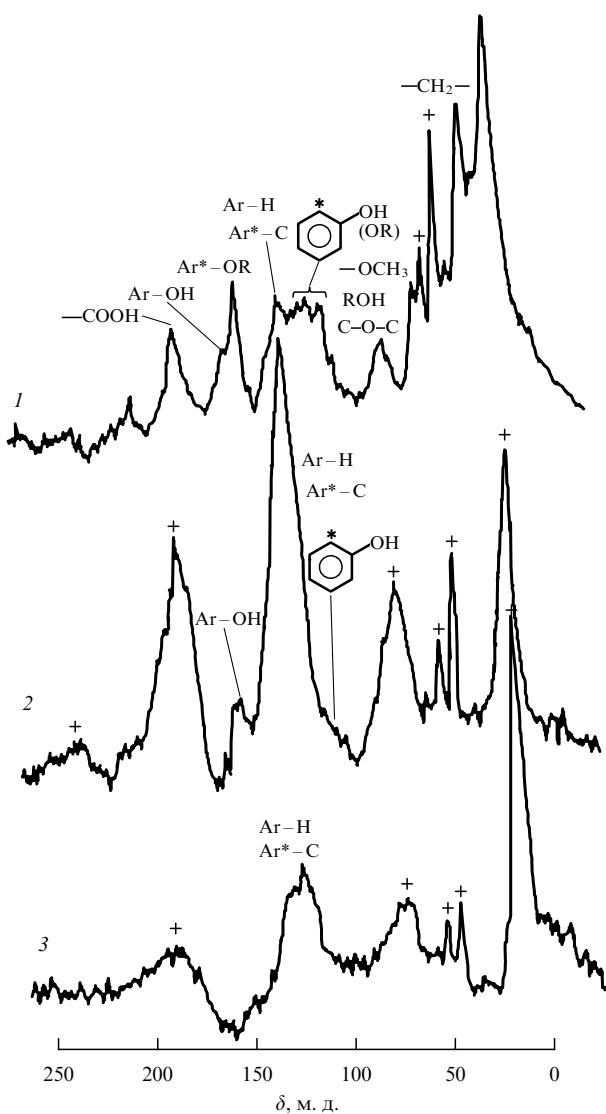


Рис. 1. Спектры Ялоуновского угля [14]: 1 — ископаемый уголь; 2 — уголь, отожженный при 773 К; 3 — уголь, отожженный при 1073 К.

что фракция ароматических углеродов растет по мере пиролиза. Максимум поглощения от фенольного углерода остается без изменения. Столь подробную картину структуры угля и изменения ее при каких-либо обработках стало возможно получить лишь при применении высоких полей.

В работе [15] исследовалось несколько марок углей из Новой Зеландии с содержанием углерода от 62 % до 92 %, водорода от 4,7 % до 3,9 %, кислорода от 28,5 % до 3,9 %. Исследование проведено на ЯМР-спектрометре "Вариан XL-200". Авторы получали для всех углей  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры, содержащие несколько максимумов поглощения, подтвердив тем вывод работы [14], что спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дают более подробную информацию о структуре угля, чем простое разделение на ароматику и алифатику.

### 2.3. Исследование углей Донецкого бассейна

$^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры показывают не только изменения, происходящие в структуре углей разной степени метаморфизма, но и изменения, возникшие в структуре одной марки угля, вызванные выбросом.

На спектрометре СХР-200 фирмы "Брукер" снимались спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР испытываемых углей Донецкого бассейна разной степени метаморфизма и исследовалось различие в молекулярном строении углей до и после выброса [16]. Измерения проводились при комнатной температуре. Рабочая частота — 200 МГц. Использовалась стандартная методика кросс-поляризации с вращением образца под магнитным углом. Ротор грибовидного типа выполнен из дейтерированной пластмассы. Частота вращения ротора — 3,5 кГц. Длительность 90-градусного поляризующего импульса —  $12 \times 10^{-6}$  с. Время переноса поляризации —  $2 \times 10^{-3}$  с. Фаза первого, поляризующего импульса изменялась на  $180^\circ$  при каждом последующем сканировании с одновременным изменением знака спада свободной индукции. Таким образом, суммарный сигнал был лишен когерентных помех. Число накоплений — 512. Время сканирования — 1 с.

Исследовались угли марки Ж ( $\text{C}=84,8\%$ ), марки К ( $\text{C}=88,5\%$ ), марки Т ( $\text{C}=89,7\%$ ), марки А ( $\text{C}=92,2\%$ ). Спектры состоят из четырех максимумов. По значению химсдвигов (в сравнении с модельными соединениями) выделено несколько функциональных групп [16]. Наибольший максимум поглощения приходится на область 126 м.д., что связано с наличием гетероароматических и ароматических углеводородов. Поглощение в области 72 м.д. относится к углероду, связанному с гетероатомами кислорода, азота и серы мостиковыми связями. Поглощение в области 18, 20 м.д. вызвано наличием в углях атомов углерода метильных групп. Наличие в спектрах углей марки Ж линии поглощения 30 м.д. связано с увеличением числа атомов углерода метильных групп и метиленовых мостиковых групп, связанных с атомами азота и галоидов. Поглощение в области 176–200 м.д. связано с наличием в угле карбонильных групп альдегидов и амидных групп.

На рисунке 2 [17] показан спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР от метанонасыщенного угля марки Т. Кроме четырех максимумов от органики угля на нем присутствует максимум от сорбированного метана. Химический сдвиг сорбированного метана меняется от  $-4,2$  м.д. (марка Д) до  $-9,3$  м.д. (марка А). Химический сдвиг свободного метана равен

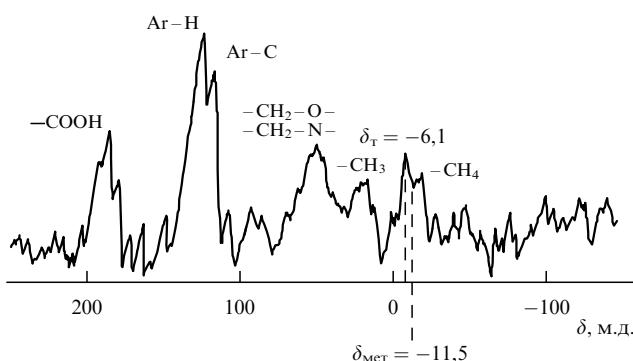


Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР от метанонасыщенного угля марки Т [17].

$-11,5$  м.д. Для первого молекулярного слоя химический сдвиг колеблется от  $-7$  м.д. до  $+5$  м.д. [18].

При исследовании угольных образцов, взятых из спокойных областей пластов (целиков) и из выбросов (произошедших на тех же пластах), получены существенные отличия на ЯМР-спектрах. На спектрах выброшенных углей [16] произошло уменьшение интенсивности линий в области 127 м.д., что свидетельствует об отрыве легких углеводородов, связанных с ароматической частью угольного вещества. Значительное уменьшение интенсивности максимумов 20 м.д. и 73 м.д. показывает на уменьшение числа алифатических цепей, что вызвано разрушением в процессе выбросов многих связей. Природный уголь обладает основными свойствами полимеров [19]. Например, деформации в полимерах приводят к перестройке их молекулярной структуры, что сопровождается образованием газообразных веществ. Проведя аналогию в разрушении полимеров и углей, авторы работы [17] делают вывод, что разрушение угольной структуры во время выброса сопровождается образованием метана. Этим объясняется факт выделения во время выброса огромного количества метана, превышающего эффективную метаноносность пласта. Чуть позже это предположение было подтверждено в работах [20, 21].

## 3. Увлажнение угольных пластов как метод борьбы с выбросами

### 3.1. Поровая система угольного вещества

При изучении угольного вещества необходимо учитывать воду и газы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , тяжелые углеводороды), которыми оно насыщено. Газы и вода являются побочными продуктами процесса формирования угольного вещества (процесса углефиксации), в результате которого исходные растительные клетки теряют часть водорода и кислорода в виде воды, метана и других газов. Для углей Донецкого бассейна характерно преобладание метана. Давление вышележащих пород и выход образовавшихся газообразных продуктов создали характерную дисперсную пористо-трещиноватую структуру испытываемых углей в диапазоне семи порядков — от соизмеримых с размерами молекул метана (диаметр 0,414 нм) и воды до трещин с просветами в несколько миллиметров. Поры отличаются от трещин тем, что они характеризуются близостью размеров во всех трех направлениях. У трещин один размер может отличаться от двух других

на несколько порядков. Поры в структуре угольного вещества играют важную роль и разделяются на группы с весьма различными свойствами: микропоры (диаметр до 1 нм), переходные поры (диаметр от 1 нм до 10 нм) и макропоры (диаметр более 10 нм). Поры делятся на открытые (пустоты, связанные друг с другом и с внешней поверхностью твердого тела) и закрытые (пустоты, не связанные с внешней поверхностью).

Исследование пористости углей и связанных с нею сорбционных свойств имеет практическое значение, так как при добыче угля главными проблемами являются предупреждение внезапных выбросов и борьба со взрывами воздушно-метановых смесей угля и газа. Эти проблемы связаны с количеством естественной и искусственно нагнетаемой в угольный массив воды, с различными поверхностно-активными добавками, а также с количеством и фазовым состоянием метана.

Рассмотрим действие воды и ПАВ на угли разной степени метаморфизма. Академик С.А. Христианович [22] на основе прорастания пор и трещин, заполненных газом, математически описал возникновение выбросоопасной ситуации в угольном пласте. При этом было доказано, что в пласте (с учетом даже среднего газового давления) прорастание трещин в момент разгрузки напряженного угля в окрестности забоя может привести к образованию за зоной отжима параллельных забоя плоскостей ослабления, заполненных газом, т.е. к формированию выбросоопасной ситуации. Необходимо подобрать такие поверхностно-активные среды, ввод которых в массив на основании эффекта Ребиндера заставит развиваться трещины за счет сил горного давления. Так как трещины в нетронутом выработками угольном пласте расположены хаотически и нет преобладающего опорного давления, развитие их будет равновероятным во всех направлениях.

При подходе очистных работ к обработанной ПАВ зоне за счет более сильной сорбционной связи воды с углем (по сравнению с силами связи метана с углем) газ вытесняется (дренирует) по разветвленным каналам и запирается в тупиковых порах. К тому же ввод растворов ПАВ пластифицирует угольный пласт и увеличивает зону отжима. Иными словами, снижается вероятность формирования выбросоопасной ситуации [23, 24].

Эффективность увлажнения (как способа борьбы с выбросами угля и газа) зависит не от общего количества закачиваемой в пласт воды, а от воды сорбированной (физически связанный с поверхностью угля). Только физически связанный вода влияет на прочностные и газодинамические характеристики угля и его состояние с точки зрения выбросоопасных явлений [25, 26].

### 3.2. Физически адсорбированная вода в углях

Физическая адсорбция — это повышение концентрации вещества (в нашем случае — воды) на поверхности твердого тела (на поверхности поры в угольном веществе) в результате притяжения и удержания его у границы раздела фаз силами Ван-дер-Ваальса. Физически адсорбированные молекулы сохраняют свою химическую индивидуальность, и адсорбция обратима. Природа поверхности оказывает большое влияние на характер межмолекулярных взаимодействий и свойства граничной фазы.

Начиная с основополагающих термодинамических работ Гиббса [27] проблеме структуры жидкостей вбли-

зи границы раздела фаз уделяется большое внимание. Вода занимает особое место среди жидкостей благодаря ее уникальным свойствам, и поэтому вопрос о структуре воды на границе раздела фаз всегда привлекал исследователей [28]. Многочисленные исследования в этом направлении показали, что структурные и динамические свойства воды вблизи границы раздела фаз значительно отличаются от свойств объемной жидкости [29, 30]. Следует отметить, что образование граничного слоя адсорбированной воды не уникальное свойство. Граничный слой образуется у всех жидкостей [31]. Однако полимерный характер структуры воды, наличие кооперативной сетки водородных связей отражаются на свойствах граничной фазы. Большое значение приобретает также исследование влияния характера межмолекулярных взаимодействий и природы поверхности на свойства граничной фазы.

В исследованиях связанный воды ранее предполагалось, что граничные слои довольно протяженны и составляют  $10^2 - 10^3$  нм [32]. В дальнейшем выяснили, что данные оценки были значительно завышенными. Некоторые исследователи предполагали, что толщина граничного слоя воды  $d_{\text{тр}}$  не превышает  $\sim 10 - 100$  нм [33], но последующие работы показали, что  $d_{\text{тр}}$  вряд ли превышает 1–2 нм [34]. Одна из особенностей граничного слоя воды — ориентационная упорядоченность молекул воды вблизи границы раздела фаз, которая обуславливает, в частности, возникновение поверхностного скачка потенциала [28].

В суждениях о характере движения адсорбированных молекул большую роль сыграли работы известных учеников Э. Ридила [35], Я. де Бура [36] и его учеников [37]. Из различных моделей мономолекулярного адсорбционного слоя Я. де Бур [36] выбирает два предельных случая: модели локализованной и нелокализованной адсорбции. В модели локализованной адсорбции предполагается, что адсорбированные молекулы прочно связаны с адсорбционными центрами; они не обладают поступательными степенями свободы и не колеблются параллельно или перпендикулярно поверхности. Как неоднократно подчеркивалось [36], локализованный характер адсорбции не означает, что адсорбированные молекулы остаются все время неподвижными. Сам факт существования адсорбционного равновесия между газом и адсорбционным слоем указывает на наличие движения молекул перпендикулярно поверхности, не говоря уже о движении вдоль нее.

Миграция адсорбированных молекул по поверхности осуществляется скачками от одного адсорбционного центра к другому. Связь между временем пребывания молекулы на одном участке  $\tau_c$  и энергией активации  $V_0$  для скачкообразного перемещения по поверхности описывается уравнением Френкеля [38]

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left( \frac{V_0}{RT} \right), \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — константа, связанная с периодом колебания адсорбированной молекулы. Величина  $V_0$  является разностью между теплотой адсорбции молекулы на активном центре поверхности и на ее участке между двумя активными центрами. Поэтому  $V_0$  значительно меньше теплоты адсорбции  $Q$ . При физической адсорбции на гидрофильных (полярных) поверхностях значе-

ние  $V_0$  обычно составляет  $1/3 - 1/2$  величины  $Q \geq 40$  кДж моль $^{-1}$  [39]. Это существенно больше энергии теплового движения  $RT \sim 2,4$  кДж моль $^{-1}$  (при  $T = 290 - 295$  К). Следовательно, время задержки  $\tau_c$  превышает период колебаний  $\tau_0$ , имеющий порядок  $10^{-13}$  с, но заведомо меньше времени адсорбции  $t$ . Примеры, приведенные в работах [36, 39], показывают, что при физической адсорбции на полярных адсорбентах отношение  $t/\tau_c$  составляет  $\sim 5000$ . Когда  $V_0$  меньше энергии теплового движения, адсорбированные молекулы свободно перемещаются по поверхности в двух направлениях. Адсорбционные слои, состоящие из таких молекул, ведут себя подобно двумерному газу. Адсорбция в этом случае описывается нелокализованной моделью. По де Буру, при идеальной нелокализованной адсорбции адсорбированные молекулы сохраняют вращательные и две трансляционные степени свободы.

Поверхность полярных адсорбентов, как правило, энергетически неоднородна [40]. С увеличением энергетической неоднородности размещение молекул на различных адсорбционных центрах перестает быть равновероятным, и роль комбинаторной составляющей энтропии в общей энтропии адсорбции уменьшается. То есть любые модели не могут учитывать все многообразие реальных адсорбционных систем [41].

При анализе энтропии адсорбции в реальных системах учитывается также, что при адсорбции наряду с частичной или полной потерей трансляционной подвижности уменьшается и число вращательных степеней свободы, поскольку поверхность создает потенциальный барьер, ограничивающий вращение молекул. В связи с приведенными выше результатами следует заметить, что вообще на любой гидрофильной поверхности молекулы воды адсорбируются локализованно, т.е. взаимодействуют с ее полярными группами.

Со временем внимание ученых все больше привлекает исследование адсорбции воды на поверхности гидрофобных материалов [42, 43]. Практически все гидрофобные адсорбенты имеют на своей поверхности гидрофильные центры адсорбции. Их активными центрами являются различные  $\pi$ -связи, одиночные электронные пары, катионы малых радиусов, кислородсодержащие группы, радикалы  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ . Именно на гидрофильных центрах в первую очередь и адсорбируются молекулы воды. Это обстоятельство приводит к локализованному характеру адсорбции воды на углях при малых степенях заполнения его поверхности.

Однако какие-либо сведения о состоянии молекул адсорбированной воды на гидрофобных адсорбентах с различной концентрацией и полярностью гидрофильных центров в литературе отсутствуют. Это в определенной мере связано с экспериментальными трудностями определения количества гидрофильных групп на поверхности гидрофобных адсорбентов независимыми от измерения адсорбции воды методами, не говоря уже о трудностях целенаправленного создания специфических центров адсорбции с различной полярностью на поверхности таких адсорбентов.

Среди инструментальных методов исследования структуры и динамики граничной воды особое место занимают ЯМР широких линий и импульсный ЯМР. Эти методы широко применяются для исследования состояния воды в различных гетерогенных системах [44, 45].

### 3.3. ЯМР-спектроскопия широких линий искосяемых углей

В ЯМР-спектрометрах широких линий чаще используется модуляционный (автодинный) метод с целью повышения чувствительности и точности измерений. На поляризующее магнитное поле  $H_0$  накладывается переменное поле  $H_m \cos \omega t$ . При этом величина амплитуды модуляции  $M$ , не искажающая параметры ЯМР-спектров [46], должна находиться в следующих пределах:

$$\frac{\Delta H}{10} \leq M \leq \frac{\Delta H}{2}, \quad (5)$$

где  $\Delta H$  — ширина линии спектра.

Получаемые ЯМР-спектры от систем уголь–вода, уголь–метан, уголь–вода–метан представляют собой производную (рис. 3б) [47] от линии поглощения (рис. 3а) и состоят из суперпозиции двух линий (узкой и широкой). Вклад в широкую линию дает водород, входящий в структуру угля, в узкую линию — водород воды и метана. Величина  $\Delta H$  зависит от подвижности ядер  $^1\text{H}$  в исследуемой системе. Ширины линий  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  узкой и широкой составляющих на ЯМР-спектре отличаются на порядок, так как в реальных веществах атомные ядра взаимодействуют друг с другом и с иными носителями магнитных моментов внутри вещества (атомные ядра другого типа, электронные оболочки атомов, парамагнитные ионы и т.д.), а значит, к действию внешнего постоянного магнитного поля  $H_0$  добавляется действие локальных магнитных полей  $H_i$ . То есть на любое атомное ядро действует магнитное поле  $H = H_0 \pm H_i$ . Величина  $H_i$  зависит от подвижности окружающих атомов [48]. В жидкостях и газах внутренние магнитные поля постоянно флуктуируют, вследствие чего в жидкостях (а тем более в газах) величина  $H_i$  мала и резонансные линии узки. Ширина резонансных линий сорбированных воды и метана  $\Delta H_1$  меняется от 0,079 до 119,4  $\text{A m}^{-1}$  в зависимости от подвижности ядер, ширина линии спектра от органики угля ( $\Delta H_2$ ) меняется от 437,7 до 517,3  $\text{A m}^{-1}$  в зависимости от степени метаморфизма.

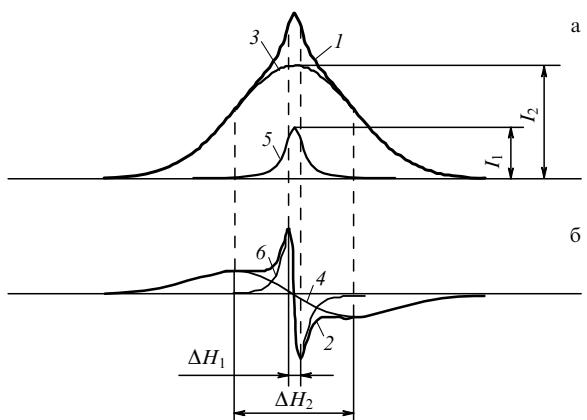


Рис. 3. Линия поглощения спектра ЯМР твердого тела, содержащего флюид (а), и производная от линии поглощения (б) [47]: 1 — спектр поглощения; 2 — первая производная от спектра поглощения; 3 — широкая составляющая спектра поглощения; 4 — широкая составляющая первой производной спектра поглощения; 5 — узкая составляющая спектра поглощения; 6 — узкая составляющая первой производной спектра поглощения.  $I_1$ ,  $I_2$  — интенсивности,  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  — ширина для узкой и широкой линий ЯМР-спектра соответственно.

Поэтому амплитуды модулирующего поля  $M$  для широкой и узкой составляющей спектров ЯМР различаются по величине. Для получения общего спектра от системы уголь – флюид используется  $M = 35,0 \text{ A m}^{-1}$ . При этом сознательно искажается ширина  $\Delta H_1$  узкой составляющей спектра, но появляется возможность следить за относительными изменениями обеих составляющих спектров ЯМР (см. рис. 3). Для определения истинной ширины узкой составляющей спектра величина амплитуды модуляции равна  $8,0 \text{ A m}^{-1}$ .

Интенсивности  $I_1$  и  $I_2$  линий спектра ЯМР зависят от количества резонирующих ядер и их подвижности. При одинаковом количестве резонирующих ядер, но разной подвижности значения  $I$  будут разными [49].

Исследования физически адсорбированной влаги на ископаемых углях начаты полвека назад [47, 50–52]. Была изучена зависимость адсорбции воды от степени метаморфизма для всех марок углей Донбасса. Исследования проводились на естественно и искусственно увлажненных углях [53, 54].

В работе [47] показано, что адсорбционные центры в углях разных марок (меняется степень углефикации) обладают разной энергетикой. Значения  $\Delta H_1$  от сорбированной воды в первом монослое уменьшаются с ростом степени метаморфизма (табл. 2): максимальное значение  $\Delta H_1$  для марки Д (начало ряда каменных углей) и минимальное для антрацита.

**Таблица 2.** Зависимость  $\Delta H_1$  узкой линии спектров ЯМР от марки углей [47]<sup>\*</sup>

Марка угля	Д	Ж	К	Т	А
$\Delta H_1, \text{ A m}^{-1}$	43,0	39,8	35,8	32,6	18,3

\* Д — длиннопламенный, Ж — жирный, К — коксовый, Т — тощий, А — антрацит.

С увеличением количества сорбированных слоев величина  $\Delta H_1$  уменьшается. При искусственном увлажнении предварительно высушенных и дегазированных углей достигается исходное значение естественной влажности. Повысить влажность углей выше естественной почти невозможно (так как уголь гидрофобен). Например, количество естественной влаги у выбросоопасных углей марок К (коксовый) и Ж (жирный) невысоко:  $W = 0,9–1,3\%$ . Однако именно от количества физически сорбированной воды (при применении искусственного увлажнения пласта как способа борьбы с выбросами) зависит эффективность увлажнения. Например, для марки Ж значение  $W$  должно быть равно 2,0% [55].

Действие физически адсорбированной воды проявляется как в расклинивающем эффекте, так и в ослаблении межмолекулярных связей частиц угольной массы в устьях микротрешин. Сорбционные силы взаимодействия воды с твердой поверхностью способны при максимальном влагонасыщении перевести угольную массу в пластическое состояние и тем самым исключить опасность внезапных выбросов. Поэтому количество адсорбированной воды в угле является одним из основных показателей выбросоопасного состояния пласта [56].

Для определения количества адсорбированной влаги, необходимой для перевода хрупкого разрушения в

вязкое, исследовалось разрушение углей (моделирование условий выбросов) разных марок с различным содержанием физически связанной воды на установке неравномерного трехкомпонентного сжатия. Благодарящие образцы были кубической формы с длиной ребра 50 мм [25]. Путем регулирования напряжений  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  воспроизводились условия выброса угля. Установлено [26], что при содержании влаги в пределах 2–3% (в зависимости от марки угля) выброс не происходит. Дальнейшее повышение влаги нерационально. Обширные шахтные исследования [24], проведенные в различных геологических условиях, подтвердили, что указанного количества физически связанной влаги достаточно для снижения выбросоопасности угольных пластов.

### 3.4. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства углей

Для борьбы с выбросами угля и газа применяется региональный метод, заключающийся в предварительном увлажнении пластов через глубокие скважины. При этом выбросоопасный пласт в обработанной зоне заранее переводится в невыбросоопасное состояние. Однако предварительное увлажнение при закачке воды ограничивается только пластами, имеющими большую трещиноватость и вследствие этого хорошую проницаемость. В основном угольные пласты очень плохо пропитываются водой. Это происходит из-за того, что уголь является гидрофобным веществом, а у воды высокое поверхностное натяжение ( $K = 7,3 \times 10^{-3} \text{ Дж м}^{-2}$ ), что исключает ее глубокое проникновение в поровое пространство угля.

Одним из средств повышения эффекта увлажнения углей является добавление к воде поверхностно-активных веществ (ПАВ). Присутствие ПАВ в воде снижает поверхностное натяжение воды до  $K = 1,5 \times 10^{-3} \text{ Дж м}^{-2}$ , что существенно увеличивает степень проникновения воды в пласт. Применение ПАВ для улучшения проникновения воды в угольный массив используется с начала 1960-х годов. Однако эта проблема полностью не решена к настоящему моменту. Это вызвано тем, что невозможно подобрать один вид ПАВ для всех марок углей [57]. Иногда даже для одной марки угля, но добываемой в разных шахтах, один вид ПАВ не дает одинакового эффекта. К тому же стоимость ПАВ довольно высока, и это вызывает повышение затрат на противовыбросные мероприятия. Поэтому из существующих и создаваемых ПАВ подобраны те, которые дают хороший эффект при малых концентрациях.

Для решения этой задачи из ПАВ, предварительно исследованных Киевским институтом коллоидной химии и химии воды АН Украины, отобраны такие, которые при концентрациях 0,01–0,1% существенно понижают поверхностное натяжение воды.

Наиболее эффективным и дешевым является сульфанол. При использовании 0,5%-ного раствора сульфанола содержание физически адсорбированной влаги достигает 2,5% уже через сутки после начала увлажнения (при наличии естественной влажности 0,95–1,3%) [58]. Это происходит благодаря тому, что радикалы молекул ПАВ группируются вокруг адсорбционных центров пор и сами становятся адсорбционными центрами для молекул воды. При этом энергия активации новых адсорбционных центров выше, чем у исходных. Это хорошо видно по спектрам ЯМР. Ширины линии

**Таблица 3.** Зависимость  $\Delta H_1$  углей марки К от процентного содержания воды [58]

W, %	1,0	1,5	2,0	2,7
$\Delta H_1, \text{A m}^{-1}$ (вода)	33,4	27,8	—	—
$\Delta H_1, \text{A m}^{-1}$ (ПАВ)	58,1	47,7	42,9	39,8

$\Delta H_1$  ПАВ спектров ЯМР от раствора ПАВ больше, чем  $\Delta H_1$  в отсутствии ПАВ при одном и том же процентном содержании воды (табл. 3) [58]. Это говорит о большей силе связи воды с сорбционными центрами в случае использования ПАВ.

То, что повышение адсорбированной влаги до 2,0–2,5 % увеличивает пластические свойства углей в два-три раза, позволило создать способ для предотвращения выбросов угля и газа путем предварительного увлажнения пластов водным раствором ПАВ [54, 58]. Благодаря предварительному увлажнению пластов растворами ПАВ (при одновременном контроле степени увлажнения методом ЯМР) удалось перевести наиболее опасные пласти Донбасса в состояние, не опасное по внезапным выбросам угля и газа, и разработать их [18].

#### 4. Механизм адсорбции увлажненных углей при низких температурах

Метод ЯМР широких линий позволяет оценить влияние пористой структуры и активных центров поверхности на энергию активации  $V_0$  и времена корреляции  $\tau_c$  проще, чем, например, измерения в широком интервале  $T$  энтропии [59], диэлектрических потерь на различных частотах, частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [60].

С использованием приближенной теории Бломбергена, Пурселла и Паунда [61] из экспериментальных данных по низкотемпературному уширению линий ЯМР сорбированной воды была получена информация об изменении времени корреляции  $\tau_c$ , характеризующего степень подвижности молекул воды. Согласно работе Дж. Уо и Э. Федина [62], частота корреляций молекул  $\tau_c$  и ширины линий  $\Delta H$  и  $\Delta H_0$  при данной температуре и температуре жесткой решетки соответственно связаны соотношением

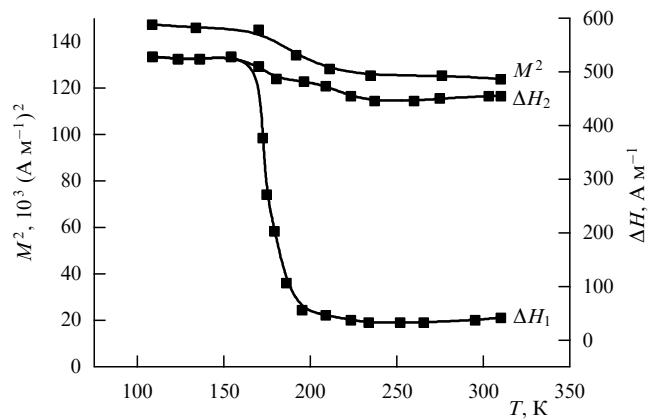
$$(\Delta H)^2 = \frac{2(\Delta H_0)^2}{\pi} \arctan \frac{\alpha\gamma\Delta H}{\omega_c}, \quad (6)$$

где  $\Delta H_0$  — ширина линии замороженной решетки;  $\alpha = 8 \ln 2$ ;  $\gamma = 4258 \text{ c}^{-1} \text{Э}^{-1}$ ;  $\omega_c = 2\pi/\tau_c$  — частота реориентации.

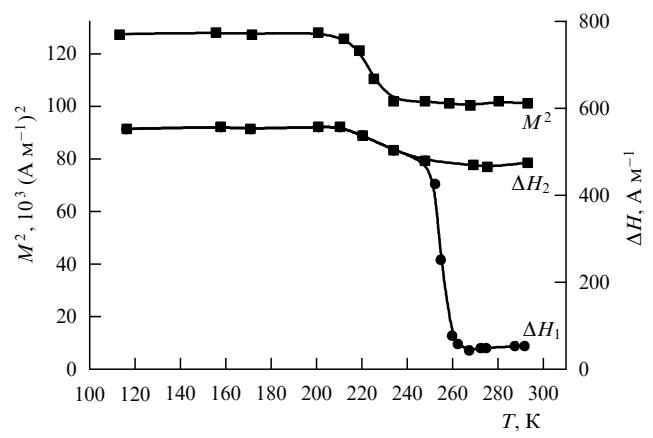
Отсюда выражение, определяющее время корреляций  $\tau_c$ , можно представить в виде

$$\tau_c = \frac{2\pi}{\alpha\gamma\Delta H} \tan \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

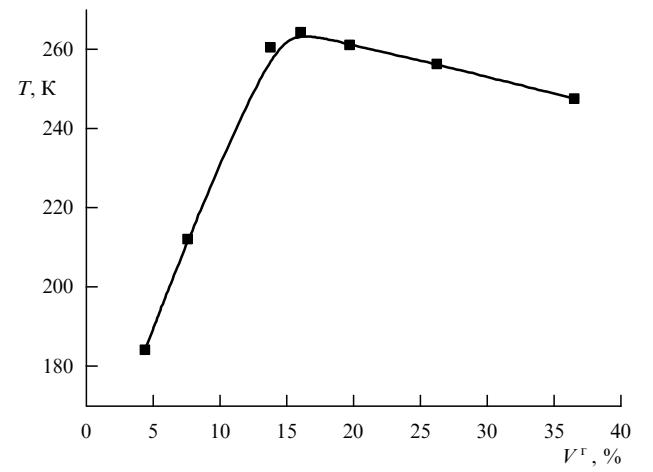
Низкотемпературные зависимости ширин линий и вторых моментов были получены для нескольких марок углей в работах [18, 63] (рис. 4, 5). Характерной особенностью низкотемпературных спектров ЯМР углей является различие в температурах фазового перехода адсорбированной воды из жидкого в кристаллоподобное состояние для углей разных марок (рис. 6) [18].



**Рис. 4.** Зависимость ширин линий  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и вторых моментов  $M^2$  спектров ЯМР от температуры в угле марки А ( $V^r = 5\%$ ) [63].



**Рис. 5.** Зависимость ширин линий  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и вторых моментов  $M^2$  спектров ЯМР от температуры в угле марки К ( $V^r = 26\%$ ) [63].



**Рис. 6.** Зависимость температуры  $T$  фазового перехода адсорбированной воды из жидкого в кристаллоподобное состояние от выхода летучих  $V^r$  углей [18].

Переход происходит не скачком, а постепенно, так как вначале замерзают молекулы, более слабо связанные с поверхностью. Как показал А. Блох [64], ближайшие к поверхности два-три монослоя сохраняют подвижность вплоть до весьма низких температур, когда происходит

замораживание вращательной подвижности. Для антрацитов переход начинается при 183 К, для углей с  $V^r = 26\%$  — при 158 К, для углей с  $V^r = 39\%$  — при 233 К.

Согласно уравнению Уо — Федина [62] потенциальный барьер заторможенного движения  $V_0$  выражается простым соотношением

$$V_0 = 155,4 T \text{ кДж моль}^{-1}, \quad (8)$$

где  $T$  — температура фазового перехода.

Максимальная величина  $V_0$  составляет 40,74 кДж моль $^{-1}$  для углей с выходом летучих  $V^r = 39\%$ , минимальная — 28,43 кДж моль $^{-1}$  для антрацитов ( $V^r = 5\%$ ). Таким образом, связь молекул воды с сорбционными центрами наибольшая для углей средней стадии метаморфизма. Как следует из (7), время корреляций  $\tau_c$  для углей с  $V^r = 39\%$  составляет  $2,8 \times 10^{-5}$  с при температуре 233 К, для углей с  $V^r = 26\%$  такое же время корреляций для молекул воды получаем уже при температуре 253 К, а для антрацитов с  $V^r = 5\%$  время корреляций равно  $3,1 \times 10^{-5}$  при температуре 173 К.

Адсорбция в углях низкой и средней стадий метаморфизма по классификации де Бура является локализованной адсорбцией. Адсорбция воды в антрацитах ближе по типу к нелокализованной адсорбции.

## 5. Исследование пористой структуры углей импульсным методом

Успешное применение импульсного метода ЯМР для исследования физически адсорбированной воды обусловлено, прежде всего, тем, что время корреляции молекулярных процессов в граничной воде, как правило, больше времени корреляции для объемной воды ( $\tau_c \cong 3 \times 10^{-12}$  с) и попадает во временной интервал максимальной чувствительности импульсного ЯМР  $10^{-11} - 10^{-6}$  с. Экспериментальные данные по спин-решеточному ( $T_1$ ) и спин-спиновому ( $T_2$ ) временам релаксации дают возможность получать полезную информацию о динамических характеристиках граничной воды и, в частности, вычислять времена корреляции.

Кроме того, метод ЯМР-релаксации имеет большие потенциальные возможности для изучения пористости углей, поскольку  $T_1$  и  $T_2$  зависят от размера, объема и площади поверхности пор, а также степени их заполнения [65].

Исследование поровой структуры углей затруднено из-за содержания в них одновременно пор разных диаметров (от микро- до макропор) [66]. И хотя для водорода получено наибольшее количество данных, существуют большие трудности теоретической интерпретации значений  $T_1$  и  $T_2$  для этого ядра [65, 67, 68]. Поэтому в качестве модельных сорбентов были использованы силикагели.

В работах [69–71] исследовалось время спин-спиновой релаксации  $T_2$  воды, адсорбированной в силикагелях с размерами пор 0,9; 0,25; 1,4; 6,5 нм и в углях марок Д, Т, А.

Величина  $T_2$  протонов воды измерялась при  $T = 298$  К на частоте 20 МГц. При этом использовалась двухимпульсная методика ( $90^\circ < \tau < 180^\circ$ ). Минимальные времена задержки  $\tau$  составляли  $100 \times 10^{-3}$  с при измерениях времен релаксации, меньших  $160 \times 10^{-3}$  с;  $\tau$  иногда уменьшалось до  $60 \times 10^{-3}$  с.

Для измерения  $T_2$  при медленном изменении магнитного поля прописывались спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для различных значений задержки  $\tau$  между 90- и 180-градусными импульсами. Зависимости амплитуды линий ЯМР от задержки  $\tau$  удовлетворяют экспоненциальному закону

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (9)$$

из которого и определялось время  $T_2$ .

В работе [70] предложена модель расчета толщины монослоя  $h$  сорбированной воды. Для этого адсорбированная вода разделяется на поверхностный слой (называемый монослоем), непосредственно взаимодействующий с поверхностью твердого тела, и объемную часть [72–76]. Исходя из этого предположено, что имеет место короткодействующее взаимодействие между поверхностью пор и молекулами жидкости монослоем, а также между монослоем и объемной частью жидкости в образце, поэтому скорость спин-спиновой релаксации записана в следующем виде:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{v}{v_s} \frac{1}{T_s} + \frac{v - v_s}{v} \frac{1}{T_b}, \quad (10)$$

где  $T_s$  и  $T_b$  — времена поперечной релаксации (для удобства записи индекс 2 опущен) для поверхностной и объемной частей жидкости соответственно,  $v$  — объем жидкости в поре,  $v_s$  — объем жидкости в поверхностном слое поры. При этом предполагается, что  $T_s \ll T_b$ , и толщина слоя  $h$  должна быть порядка межмолекулярного расстояния; это вытекает из того, что взаимодействие между молекулами жидкости и стенками поры — ядерное диполь-дипольное взаимодействие, величина которого пропорциональна  $r^{-3}$ .

В результате несложных преобразований получаем

$$T_2 = \frac{v}{v_s} T_s \left[ 1 + \frac{v - v_s}{v} \frac{T_s}{T_b} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Ввиду того, что  $T_s \ll T_b$ , предположено, что

$$T_2 = \frac{v}{v_s} T_s. \quad (12)$$

Если в образце имеются поры только одного размера и они однородно заполнены жидкостью, то индуцированная ядерная намагниченность будет затухать экспоненциально во времени со временем поперечной релаксации

$$T_2 = \frac{V}{V_s} T_s, \quad (13)$$

где  $V$  — объем жидкости в образце,  $V_s$  — объем жидкости в поверхностных слоях всех пор. Уравнение (13) справедливо только для  $V \geq V_s$ . Если локальные значения отношения  $T_s/T_b$  различаются из-за неоднородного распределения жидкости по образцу или из-за большого различия пор по размерам либо не выполняется условие быстрого молекулярного обмена, то значения  $T_2$  будут различными для разных частей образца. В этом случае ядерная намагниченность затухает неэкспоненциально, поскольку представляет собой сумму экспоненциальных зависимостей с различными значениями  $T_2$ . В этом

случае при применении формулы (13) получается среднее значение  $T_2$ .

Постепенно уменьшающее содержание влаги в образце до объема  $V = V_S$  ( $V_S$  — объем первого монослоя) и учитывая, что  $V_S = hS$  ( $S$  — суммарная площадь поверхности пор в образце), уравнение (13) записываем в виде

$$T_2 = \frac{V}{S} \frac{T_S}{h}. \quad (14)$$

Предполагается, что площадь монослоя тождественно равна суммарной площади поверхности пор, т.е. в процессе осушения не появляются сухие поры.

Согласно уравнениям (13) и (14) время релаксации пропорционально объему воды, содержащейся в образце. Для проверки этих теоретических зависимостей построены экспериментальные зависимости времени релаксации  $T_2$  от относительного содержания воды в образце, т.е. от величины  $V/V_0$ , где  $V$  — текущий объем воды,  $V_0$  — объем воды при полном заполнении пор, таким образом,  $V_0$  — это объем пор.

На рисунке 7 [69] приведена зависимость  $T_2$  от относительного содержания воды в силикагелях с радиусом пор 0,9 нм. Экспериментальные данные аппроксимированы двумя прямыми линиями. Прямая при больших объемах соответствует теоретической зависимости (13), формально она проходит через начало координат. Изменение  $T_2$  при малом количестве воды в образце происходит за счет уменьшения количества молекул воды в первом монослое, при этом изменяется взаимодействие между молекулами воды, меняются времена корреляции [65].

Экспериментальные данные при малом увлажнении образца были произвольно аппроксимированы прямой линией. Точка пересечения прямых соответствует границе условного монослоя. Все аппроксимации сделаны в приближении наименьшей среднеквадратичной ошибки. Как видно из рис. 7, имеется согласие между экспериментальными данными и теоретической зависимостью (13).

Из графика с учетом теоретической зависимости (13) определены время поперечной (спин-спиновой) релаксации для полностью заполненного монослоя  $T_2 = 200 \times 10^{-6}$  с и объем воды  $V_S$ , соответствующий полному заполнению поверхностного монослоя:  $V_S = 0,31 V_0$ , или  $V_S = 6,6 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ , что соответствует толщине слоя  $h = 0,103$  нм.

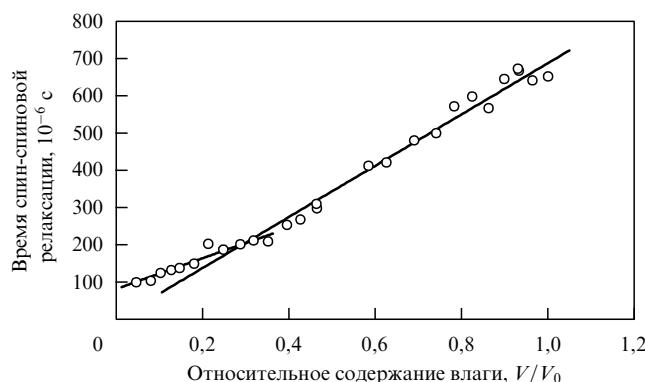


Рис. 7. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания влаги для силикагеля с радиусом пор 0,9 нм [69].

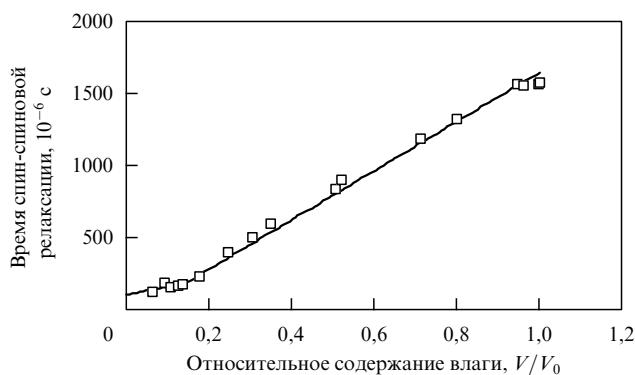


Рис. 8. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания влаги для силикагеля с радиусом пор 1,4 нм [69].

Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от относительного содержания воды для силикагеля с радиусом пор 1,4 нм показана на рис. 8. Эта зависимость подобна предыдущей, и к ней в равной степени относится все сказанное ранее при описании зависимости  $T_2$  для силикагеля 0,9 нм (за исключением числовых данных). Наблюдается лучшее согласие экспериментальных данных с теоретической зависимостью (13), однако в области содержания воды, соответствующей границе между первым и вторым монослоями, экспериментальные точки располагаются ниже теоретической прямой. Из экспериментальных данных с учетом (13) получено, что  $V_S = 0,11 V_0$ , т.е.  $V_S = 4,2 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$  и  $h = 0,084$  нм. Из этой зависимости также определено время спин-спиновой релаксации для заполненного монослоя  $T_2 = 170 \times 10^{-6}$  с.

Полученные значения толщины первого монослоя воды приблизительно в три раза меньше размера молекул воды. Такое большое отличие не может быть объяснено пренебрежением кривизной поверхности пор при определении  $h$ . В подтверждение этого для воды, адсорбированной в пористом стекле с радиусом пор 1,75 нм методом ядерной магнитной релаксации, было получено значение  $h = 0,3$  нм; при этом время спин-спиновой релаксации для первого монослоя составляло  $T_2 = 1,1 \times 10^{-3}$  с [65]. Получение заниженных значений  $h$  можно объяснить тем, что молекулы воды в поверхностном слое распределены не по всей геометрической поверхности, а адсорбируются вокруг гидроксильных групп [77, 78]. С таким предположением согласуются малые значения величины  $T_S$ , вызванные более сильной связью молекул воды с поверхностными гидроксилами силикагелей [73]. Пересчитав объем монослоя на единицу поверхности и исходя из того, что каждая молекула воды связана с одной группой OH [77], получено, что на 1 нм<sup>2</sup> поверхности в среднем приходится 3,5 и 2,8 гидроксильных групп для силикагелей с радиусами пор 0,9 нм и 1,4 нм соответственно.

Описанная методика была применена к исследованию увлажненных образцов углей марок Д ( $V^r = 39,0\%$ ), Т ( $V^r = 9,0\%$ ) и А ( $V^r = 5,0\%$ ). Наибольшей сорбционной способностью обладают угли марки Д ( $V^r = 39,0\%$ ), влажность которых достигает 13 %.

Время релаксации  $T_2$  протонов воды при определенной влажности определялось из спада ядерной намагниченности при этой влажности с использованием подго-

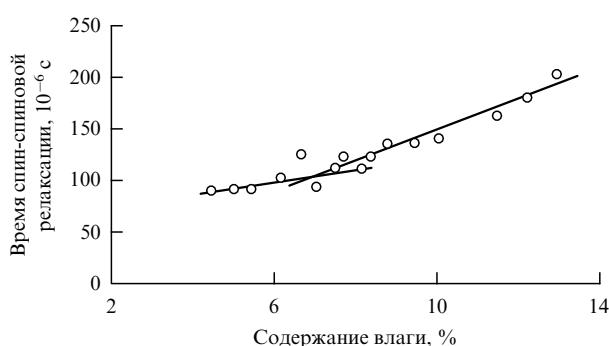


Рис. 9. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от процентного содержания влаги в угле марки Д [70].

ночной кривой, состоящей из суммы двух экспонент:

$$A = a \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2y}}\right) + b \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (15)$$

где  $T_{2y}$  — время релаксации протонов угля;  $a$  — константа;  $b$ ,  $T_2$  — варьируемые константы;  $\tau$  — время задержки между 90- и 180-градусными импульсами. Величина  $b$  линейно зависит от влажности. Подгонка осуществлялась в приближении наименьшей среднеквадратичной погрешности.

Зависимость времени релаксации  $T_2$  от влажности для углей марки Д с естественной влажностью 13,6 % (показанная на рис. 9) также имеет нелинейный характер и может быть аппроксимирована двумя прямыми линиями. Изменение наклона прямых при  $W = 7,5$  % показывает, что при более низких концентрациях вода присутствует в образце в виде монослоя. Время спин-спиновой релаксации для полностью заполненного монослоя воды  $T_2 = 120 \times 10^{-6}$  с, адсорбционная емкость монослоя  $\lambda = 2,31$  моль  $\text{kg}^{-1}$ . Для полностью высушенного образца было измерено время релаксации  $T_{2y} = 20 \times 10^{-6}$  с. Эти данные совпадают с данными, полученными с помощью изотерм сорбции для углей марки Д [79].

Для угля марки А с  $V^r = 9,0$  % время спин-спиновой релаксации  $T_2$  для каждого процентного содержания влаги определялось с использованием подгоночной кривой, однако вместо константы  $T_{2y}$ , которая для данного образца составляла  $25 \times 10^{-6}$  с, использовалась варьируемая константа  $T_{2y}^*$ , поскольку экспериментальная кривая спада ядерной намагниченности не могла быть разложена при всех влажностях с достаточной точностью на две экспоненты при  $T_{2y} = \text{const}$ . Полученные значения  $T_{2y}^*$  и  $T_2$  в зависимости от влажности приведены в табл. 4 [70].

Эффект несохранения константы  $T_{2y}$  в первой экспоненте уравнения (15), которая описывает затухание ядерной намагниченности от протонов угля, объяс-

няется следующим образом. В углях, кроме открытых пор, имеются и закрытые поры, при этом в них (например, в антрацитах) объем закрытых пор сравним или больше объема открытых пор [79–81]. Открытые поры соединяются с внешней поверхностью угольного образца, и это позволяет различным жидкостям и газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей не связана транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Эвакуация молекул воды из полостей осуществляется исключительно путем твердотельной диффузии, что обусловливает существенную продолжительность этого процесса.

Если предположить, что часть сорбируемой воды находится в закрытых порах, то ввиду отсутствия быстрого молекулярного обмена между этой водой и водой в открытых порах в сигнале ЯМР должен быть вклад от протонов воды в закрытых порах. Закрытые поры могут сильно различаться по размерам — от вакансий, содержащих одну или несколько молекул, до значительных пустот, где вода может находиться в объемном состоянии, покрывая поверхность поры в несколько слоев. Поэтому времена релаксации для протонов воды в различных порах будут сильно различаться — от времен, близких к  $T_{2y}$ , до времен, близких к  $T_2$ , для протонов воды в открытых порах. Закрытые поры, будучи изначально максимально заполнены, в процессе сушки теряют влагу, но с некоторым отставанием во времени по сравнению с потерей влаги в открытых порах. При этом уменьшаются амплитуды сигналов от воды в закрытых порах и, соответственно, времена релаксации этих сигналов. Время  $T_{2y}^*$  в первой экспоненте уравнения (15), которой аппроксимируется в действительности неэкспоненциальная зависимость (сумма экспонент от протонов угля и от протонов воды в закрытых порах), будет уменьшаться, стремясь к  $T_{2y}$ .

Полностью заполненный монослоем для угля марки Т (с  $V^r = 9,0$  %) соответствует влажности 2,2 % (при больших влажностях  $T_2$  линейно зависит от влажности). Емкость монослоя —  $\lambda = 0,55$  моль  $\text{kg}^{-1}$ . Время релаксации для полностью заполненного монослоя составляет  $T_2 = 180 \times 10^{-6}$  с. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от содержания влаги показана на рис. 10 [70].

Данные для антрацита А (с  $V^r = 5,0$  %) получены непрерывным методом. Используя полученные значения ширин линий, вычислялось время  $T_2$  исходя из лоренцевой формы ЯМР-линии. Зависимость имеет типичный



Рис. 10. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от процентного содержания влаги в угле марки Т [70].

Таблица 4. Зависимость времен спин-спиновой релаксации для протонов воды и угля [70]

W, %	5,80	5,74	4,60	4,35	4,07	2,94	2,65	2,05
$T_2, 10^{-6}$	482	447	384	360	325	203	233	190
$T_{2y}^*, 10^{-6}$	36,0	35,5	34,0	31,5	30,0	28,5	27,5	27,5

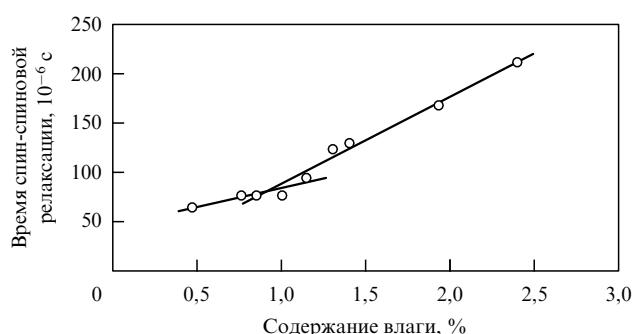


Рис. 11. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания влаги для угля марки А [71].

вид (рис. 11) [71]: линейная зависимость при больших влажностях и отклонение от линейной зависимости при влажности  $W = 0,9\%$ , соответствующей полному заполнению монослоя. Время  $T_2$  для полностью заполненного монослоя составляет  $80 \times 10^{-6}$  с, емкость монослоя —  $\lambda = 0,28$  моль  $\text{kg}^{-1}$ .

Результаты, полученные при исследовании силикагелей, делают возможным проводить определение емкости условного монослоя [69] в ископаемых углях.

## 6. ЯМР в системе уголь–метан

Метан угольных месторождений используется как нетрадиционное энергетическое сырье для хозяйственных нужд. В процессе метаморфизма (от бурых углей до антрацитов) образуется до  $200 \text{ m}^3$  метана на тонну угольной массы. Хотя большая часть метана диффундирует в окружающие породы и на поверхность, в угольных пластах остается еще значительная его часть: от 10 до  $45 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ . Поэтому весьма выгодно при извлечении основного полезного ископаемого (угля) попутно проводить промышленное извлечение метана [82].

Добыча метана из угольных пластов существенно отличается от извлечения его из природных коллекторов, таких, как пористые песчаники, алевролиты, пески, так как их сорбционные свойства различны. В песчаниках, алевролитах, песках газ содержится в поровой системе, представленной микро-, мезо- и макропористостью [83].

В системе уголь–метан нельзя воспринимать сорбцию только как концентрацию метана из газовой фазы на поверхность пор. Во-первых, в углях происходит объемное заполнение пор, и сорбционным параметром является не поверхность пор, а их объем. Во-вторых, в результате метаморфизма при совместном воздействии газового давления и механических нагрузок (при образовании угля) произошло включение метана внутрь образовавшейся угольной массы, без возникновения химических связей [84]. Размеры поглощаемых молекул метана совпадают с размерами пустот, в которых они находятся, и понятие раздела фаз "твердое тело–газ", как и само понятие сорбционного слоя, теряет смысл. Такой метан называли "метаном в твердом растворе" [85]. На него долю приходится около 80 % всего сорбированного метана.

Применение классических теорий (разработанных для сорбционных материалов) для оценки количества и поведения метана в угле является ошибкой многих исследователей. В работах [86–88], оценивая поведение

метана в угле, авторы исходят из того, что сорбция метана происходит на поверхности пор. Однако традиционное определение количества и состояния метана по изотермам сорбции вносит существенную неопределенность в полученные результаты. Используя теории, применяемые в работах [88, 89], нельзя объяснить, почему природные угли марок К, Ж, обладая минимальным поровым объемом (среди остальных марок), могут содержать метана до  $35 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$ .

### 6.1. Фазовое состояние метана в ископаемых углях

Использование методики ЯМР широких линий позволило получить обширную информацию о поведении метана в угле [90–95]. Спектры ЯМР углеметановых образцов [90] имеют вид, аналогичный спектрам влагонасыщенных углей (см. рис. 3) [47]. Однако сравнение интенсивностей узких линий спектров ЯМР систем уголь–метан и уголь–вода показало, что значения интенсивностей сорбированного метана ( $I_{1\text{m}}$ ) значительно больше значений интенсивностей адсорбированной воды ( $I_{1\text{w}}$ ) при одинаковом процентном содержании сорбированных веществ, так как подвижность сорбированного метана больше подвижности сорбированной воды (рис. 12) [93].

Для повышения точности измерений в полученной зависимости (см. рис. 12) используются не сами интенсивности  $I_{1\text{m}}$  и  $I_{1\text{w}}$ , а их отношения к интенсивности широкой линии  $I_2$ . Интенсивность широкой составляющей спектра ЯМР  $I_2$  используется как референс, так как в пределах углей одной марки ее значение остается постоянным [90, 93]. Наличие эталонных зависимостей сорбированных метана и воды дает возможность определить, какой именно сорбат находится в исследуемом угле.

ЯМР-метод широких линий позволяет отделить метан, сорбированный в порах от "твердотельного метана", так как подвижность последнего намного меньше. Миграция молекул метана в открытых порах (в самых узких фильтрационных каналах) имеет коэффициент диффузии  $D = 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  при твердотельной диффузии  $D_m = 10^{-12} - 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (в зависимости от марки).

В работах [91, 92, 95] при исследовании процессов десорбции выделены две фазы метана, обладающие разной подвижностью. Исследования проводились на высушенных и дегазированных угольных образцах, вырезанных в виде цилиндров диаметром 8 мм и длиной

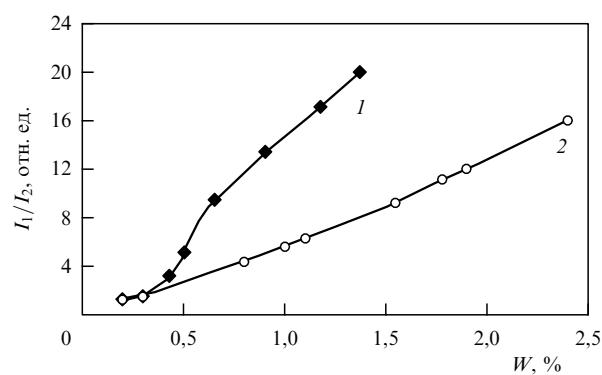


Рис. 12. Зависимость отношения интенсивностей  $I_1/I_2$  линий спектров ЯМР от процентного содержания воды и метана в антраците: 1 — метан; 2 — вода [93].

20 мм для лучшего заполнения радиочастотного контура в ЯМР-спектрометре (радиочастотный контур заключен в контейнер из бериллиевой бронзы, помещенный в зазор магнита ЯМР-спектрометра). В контейнер под давлением 10,0 МПа нагнетался метан. В метановой атмосфере образец выдерживался в течение 10 сут до полного насыщения. Процесс десорбции метана из метанонасыщенного угольного образца изучался с момента снятия давления. В первые минуты уходит свободный метан, локализованный внутри макропор и трещин. В течение нескольких первых часов уходит метан, сорбированный в порах, десорбция из твердого углеметанового раствора растянута на десятки часов.

Изменения, происходящие в ЯМР-спектрах метанонасыщенных углей, показывают ход десорбции метана из твердого углеметанового раствора. Пример спектра, записанного в условиях, оптимальных для регистрации широкой и узкой составляющих, показан на рис. 13а [90]. Формообразование линий спектра ЯМР уголь – метан, как отмечалось выше, аналогично системе уголь – вода. Детальное исследование спектров и их математическая обработка в рамках модели, предложенной в работе [96], позволили сделать вывод, что узкая линия ЯМР-спектра также имеет сложную форму (рис. 13б) [90, 95]. Она разделяется на две составляющие с ширинами  $\Delta H_3 = -47,7 - 79,6 \text{ A m}^{-1}$  и  $\Delta H_4 = 7,9 - 15,9 \text{ A m}^{-1}$ , отвечающими двум разным по подвижности группам метана.

Линия с шириной  $\Delta H_3$  получена от метана в твердом растворе, линия с шириной  $\Delta H_4$  — от метана, сорбированного в порах. Десорбция метана из угольного вещества идет непрерывно с момента снятия давления насыщения: уходит в атмосферу сорбированный порами и трещинами метан, его место занимает метан, выходящий из твердого раствора. Поскольку объем пор и трещин, в которых локализуется свободный и сорбированный метан, в угольном образце постоянен, в нем в каждый момент времени находится определенное количество метана, которое удаляется путем фильтрации из образца и замещается новым, поступающим за счет твердотельной диффузии. Поэтому предложено считать количество ядер водорода, определяющих площадь компоненты узкой линии с  $\Delta H_4 = 7,9 - 15,9 \text{ A m}^{-1}$ , постоянной величиной. Вычитание из общей площади узкой линии площади компоненты с  $\Delta H_4$  (см. рис. 13б)

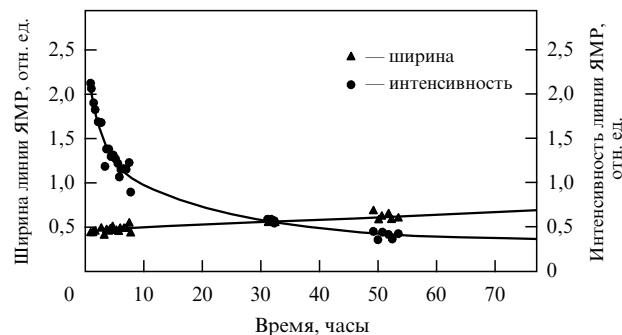


Рис. 14. Зависимость ширины и амплитуды линии углеметанового раствора от времени [95].

дает площадь линии, формируемой ядрами водорода, находящимися в твердом углеметановом растворе ( $\Delta H_3$ ). Благодаря этому получены значения амплитуды  $I_3$  и ширины линии  $\Delta H_3$  для метана в твердом растворе. Их зависимость от времени для угля марки К ( $V^r = 31,0\%$ ) приведена на рис. 14 [95].

С течением времени общая интенсивность  $I_3$  линии падает, при этом ее ширина  $\Delta H_3$  меняется слабо. Из этого следует, что и через несколько десятков часов от начала дегазации часть метана еще находится в виде твердого раствора. Характер зависимости амплитуды сигнала ЯМР  $I_3$  от времени в целом соответствует установленвшимся представлениям о ходе десорбции метана из угольного вещества.

Применение рентгеноструктурного анализа одновременно с ЯМР (на тех же углях) показало изменения, происходящие в структуре метанонасыщенного угля по сравнению с высушеным углем [95]: возрастает степень упорядоченности углеродной структуры  $\varphi$  метанонасыщенного угля, изменяются рентгеноструктурные параметры. Постепенно с десорбцией метана значения рентгеноструктурных параметров возвращаются к начальным. Это подтверждает предположение о том, что метан внедряется в угольную структуру, изменяя ее, и что эти изменения обратимы.

## 6.2. Сорбция метана выбросоопасными углями

Ширина узкой составляющей линии ЯМР-спектров  $\Delta H_1$  от сорбированного метана (при его равном количестве) меняется в зависимости от марки угля. Это связано с тем, что сорбционные свойства углей разных марок отличаются друг от друга. Значения  $\Delta H_1$  уменьшаются с ростом степени метаморфизма. В пределах одной марки угля при равном процентном содержании метана величины  $\Delta H_1$  ЯМР-спектров одинаковы. Это относится к углам спокойных, невыбросоопасных пластов (циеликов). Как показали исследования, проведенные на выбросоопасных и невыбросоопасных углях (одной марки), значения  $\Delta H_1$  в первом случае больше [17]. Ширина узкой составляющей ЯМР-спектров для выбросоопасных метанонасыщенных углей марки Т увеличилась на  $\sim 13\%$ , для марки К — на  $\sim 16\%$ . Подобное явление объясняется полученными на ЯГР-спектрометре результатами [97], показывающими, что в выбросоопасном состоянии увеличивается степень мономеризации структуры. Это вызывает появление новых адсорбционных центров, за счет которых повышается энергия сорбционных взаимодействий.

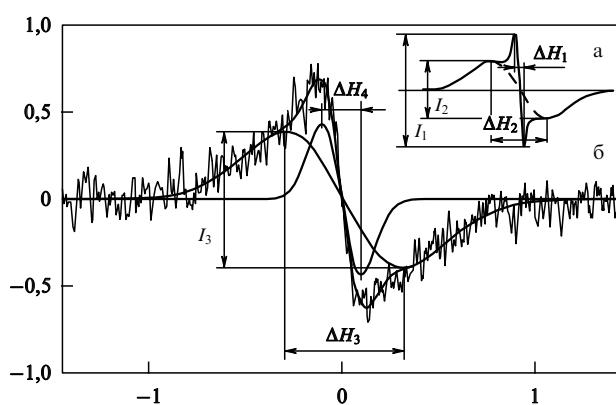


Рис. 13. Спектр ЯМР системы уголь – метан (а); разложение на составляющие узкой линии общего ЯМР-спектра системы уголь – метан (б) [90].

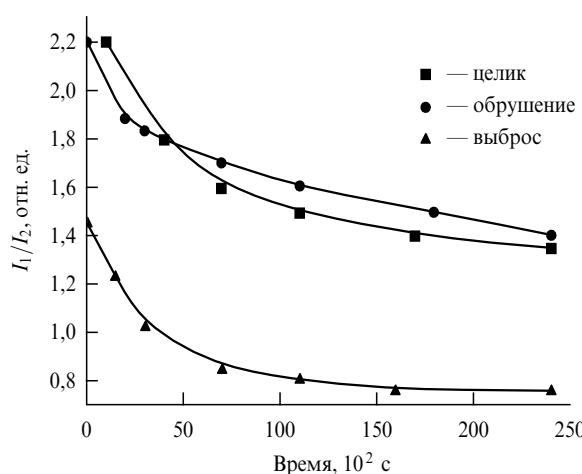


Рис. 15. Изменение отношения интенсивностей линий спектров ЯМР метанонасыщенных углей от времени десорбции [98].

В выброшенных углях за счет частичного разрушения алифатической части угля (см. раздел 2.3) и самой поровой системы происходит уменьшение количества сорбционных центров. Исследованиями [97, 98] показано, что если взять выброшенные угли и угли из спокойных областей (в пределах одного пласта и одной марки), насытить их метаном под  $P = 10,0$  МПа и рассмотреть процесс десорбции после снятия давления, то этот процесс будет идти с разной скоростью. Это хорошо контролируется по изменению величин отношений  $I_1/I_2$  (рис. 15) [98]. Из полученной зависимости видно, что выброшенный уголь, во-первых, сорбирует метана меньше, чем уголь целика, во-вторых, десорбция метана из него проходит намного быстрее. Уже через 4–5 ч в таких образцах метана почти не остается, тогда как из целика метан уходит в течение нескольких дней.

Отличие скорости десорбции метана из выброшенного угля от десорбции его из целика позволило разработать способ классификации газодинамических явлений и получить на него патент [99]. Это необходимо, чтобы установить, какое ГДЯ произошло: внезапный выброс угля и газа или внезапное обрушение (высыпание) угля на крутых пластах. Сорбционные свойства углей, взятых из зоны обрушения, не меняются, т.е. скорость десорбции метана из обрушенного угля такая же, как из углей нетронутой зоны — целика (см. рис. 15) [98]. Ранее не существовало физически обоснованного критерия, разделяющего выброс и обрушение, и, как правило, тип ГДЯ устанавливался экспертной комиссией по результатам натурных обследований места происшествия.

Необходимость однозначного определения типа ГДЯ связано с выбором мероприятий, препятствующих их появлению. Как правило, для профилактики внезапных выбросов применяются мероприятия, направленные на уменьшение упругих свойств угля. В то же время угли, подверженные внезапным обрушениям, уже в исходном состоянии (до начала ведения горных работ) обладают низкими значениями указанных свойств. Естественно, что неправильно назначенные мероприятия могут спровоцировать возникновение ГДЯ.

Для установления инженерного критерия были проведены инструментальные наблюдения за различными типами ГДЯ, произошедшими в производственных объ-

динениях Артемуголь и Донецкуголь. На основе полученных данных был разработан критерий, характеризующий тип ГДЯ:

$$B = \left( \frac{I_{1H}}{I_{2H}} - \frac{I_{1r}}{I_{2r}} \right) \left( \frac{I_{1r}}{I_{2r}} \right)^{-1},$$

где  $I_{1H}$ ,  $I_{2H}$  — интенсивность соответственно узкой и широкой линий спектров угля, не подвергнутого ГДЯ (усл. ед.);  $I_{1r}$ ,  $I_{2r}$  — то же для угля, подвергнутого ГДЯ. При значении  $B > 0,6$  газодинамическое явление относится к внезапному выбросу угля и газа, при  $B < 0,3$  — к обрушению. Полученный критерий позволил создать нормативный документ "Способ отличия внезапного обрушения (высыпания) угля от выброса для экспертной оценки типа ГДЯ", утвержденный Минуглепромом и успешно применяемый на угольных шахтах.

## 7. Заключение

Ранее в таких сложных ситуациях, как классификация пластов по типу ГДЯ (выбросоопасных, опасных по обрушению), предотвращение внезапных выбросов угля и газа, борьба с взрывами метановоздушных смесей, использовались эмпирические закономерности, разработанные практиками-горняками.

Благодаря использованию ЯМР-методов при исследовании угольного вещества удалось установить ряд ранее не известных физических явлений, использование которых повысило точность и надежность прогноза метановой опасности в шахтах, а также дало возможность прогнозировать выбросы и вовремя проводить противовыбросные мероприятия [25, 26, 99–101].

Обзор сделан, чтобы привлечь внимание широкой физической общественности к несколько необычной для них проблеме физических процессов, происходящих в ископаемых углях.

## Список литературы

1. Уо Дж *Новые методы ЯМР в твердых телах* (М.: Мир, 1978) с. 180
2. Малышев Ю Н, Айруни А Т *Комплексная дегазация угольных шахт* (М.: Изд-во Академии горных наук, 1999)
3. Малышев Ю Н и др. *Методы прогноза и способы предотвращения выбросов газа, угля и пород* (М.: Недра, 1995)
4. Van Krevelen D W *Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution* (Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1961)
5. Скрипченко Г Б *Хим. твердого топлива* (6) 18 (1984)
6. Гросберг А Ю, Хохлов А Р *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989) с. 344
7. Русынова Н Д и др. *Хим. твердого топлива* (3) 3 (1984)
8. Richards R E, Yorke R W *J. Chem. Soc.* **6** 2489 (1960)
9. Van Vleck J H *Phys. Rev.* **74** 1168 (1948)
10. Пестряков Б В *Хим. твердого топлива* (4) 8 (1982)
11. Пестряков Б В, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Красноярск: СТИ, 1986)
12. Vander D L, Retcofsky H L *Fuel* **55** 202 (1976)
13. Deno N C et al. *Fuel* **60** 210 (1981)
14. Ohtsuka Y et al. *Fuel* **63** 1363 (1984)
15. Neviran R N, Davenport S J, Meinhold R H *Chem. Div. Dep. Sci. Res. Rep.* **1** 20 (1984)
16. Алексеев А Д и др. *ДАН УССР* (3) 3 (1987)
17. Алексеев А Д, Сереброва Н Н, Ульянова Е В *ДАН УССР* (9) 25 (1989)
18. Алексеев А Д и др. *Радиофизика в угольной промышленности* (М.: Недра, 1992)

19. Тагер А А *Химия* (1) 191 (1978)
20. Фролков Г Д и др. *Хим. твердого топлива* (1) 9 (1988)
21. Гагарин С Г, Еремин И В, Лисуренко А В *Хим. твердого топлива* (3) 3 (1997)
22. Христианович С А, Салганик Р Л, Препринт № 152 (М.: ИПМ АН СССР, 1980)
23. Круглицкий Н И и др., в сб. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем* Вып. 13 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1981) с. 95
24. Алексеев А Д и др. *Обработка выбросоопасных пластов водными растворами ПЛАВ* (Киев: Техника, 1988)
25. Алексеев А Д, Оська Е И, Тодосейчук А Л, Авт. свид. СССР 394692, М. Кл. G01 3108 (1973)
26. Алексеев А Д, Недоаев Н В Авт. свид. СССР 756034, М. Кл. Е 21 F 5/00 (1980)
27. Гиббс Д В *Термодинамика: Статистическая механика* (М.: Наука, 1982)
28. Randles J E *Phys. Chem. Liquids* 7 (1/2) 107 (1977)
29. Clifford J, in *Water: a Comprehensive Treatise* Vol. 5 (Ed. F Franks) (New York: Plenum Press, 1975)
30. Дубинин М М *Изв. АН СССР Сер. хим.* (5) 996 (1974)
31. Croxton C A *Statistical Mechanics of the Liquid Surface* (Chichester: Wiley, 1980)
32. Henniker J C *Rev. Mod. Phys.* **21** 322 (1949)
33. Etzler F M, Drost-Hansen W, in *Colloid and Interface Science: Proc. of the Intern. Conf. on Colloids and Surfaces, 50th Colloid and Surface Science Symp., San Juan, Puerto Rico, June 21–25, 1976* Vol. 8 (Ed. M Kkerker) (New York: Academic Press, 1976) p. 517
34. Манк В В, Лебовка Н И, в сб. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем* Вып. 16 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1984) с. 38
35. Ридил Э *Развитие представлений в области катализа* (М.: Мир, 1971)
36. Де Бур Я Х *Динамический характер адсорбции* (М.: ИЛ, 1962)
37. Схолтен Й Й, Крейер С *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов* (М.: Мир, 1973)
38. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975) с. 592
39. Де Бур Я Х, в сб. *Катализ: Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций* (М.: ИЛ, 1959) с. 18
40. Everett D I *Proc. Chem. Soc.* **2** 38 (1957)
41. Тарасевич Ю И, в сб. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем* Вып. 16 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1984) с. 28
42. Габуда С П, Ржавин А Ф *Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках* (Новосибирск: Наука, 1978)
43. Манк В В *Укр. хим. журн.* **43** 911 (1978)
44. Габуда С П *ДАН СССР* **143** 840 (1962)
45. Лундин А Г, Федин Э И *ЯМР-спектроскопия* (М.: Наука, 1986) с. 172
46. Абрагам А *Ядерный магнетизм* (М.: ИЛ, 1963)
47. Алексеев А Д, Морозенко Е В, Сереброва Н Н *ДАН УССР* (8) 630 (1979)
48. Пул Ч *Техника ЭПР-спектроскопии* (М.: Мир, 1970)
49. Алексеев А Д и др. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых* (2) 11 (1970)
50. Neuman P S, Pratt L, Richards R E *Nature* **175** 645 (1955)
51. Sanada J, Honda H, Nishioka A *J. Appl. Polymer* **19** 94 (1962)
52. Белых Л Г, Скрипко А Л, Куралец О А *Заводская лаборатория* (2) 168 (1963)
53. Артемов А В, Бинеев Э А *Хим. твердого топлива* (2) 13 (1975)
54. Алексеев А Д, Стариков Г П *ДАН СССР* **259** 1075 (1981)
55. Алексеев А Д и др., Препринт (6) 61 (Донецк: ДФТИ АН УССР, 1983) с. 28
56. Круглицкий Н Н и др., в сб. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем* Вып. 13 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1981) с. 95
57. Ульянова Е В, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Донецк: ДФТИ, 1988)
58. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Шевченко Л В, в сб. *Горная геофизика: Материалы V Всесоюз. семинара, 30 октября – 2 ноября 1989 г., г. Телави Ч. 1* (Под ред. Н Р Надирашвили) (Тбилиси: ИГМ АН ГССР, 1989) с. 75
59. Волькенштейн М В *Строение и физические свойства молекул* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1955) с. 490
60. Гречишник В С, Скрипов Ф И, в сб. *Парамагнитный резонанс: Совещание, Казань, 1959* (Казань, 1960) с. 160
61. Bloembergen N, Purcell E M, Pound R V *Phys. Rev.* **73** 679 (1948)
62. Уо Дж С, Федин Э И *ФТТ* **4** 2233 (1962)
63. Алексеев А Д, Кривицкая Б В, Пестряков Б В *Хим. твердого топлива* (2) 94 (1977)
64. Блох А М *Структуры воды и геологические процессы* (М.: Недра, 1969) с. 191
65. D'Orazio F, Bhattacharja S, Halperin W P *Phys. Rev. B* **42** 9810 (1990)
66. Грег С, Синг С *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (М.: Мир, 1984)
67. Banavar J R, Schwartz L M *Phys. Rev. Lett.* **58** 1411 (1987)
68. McCall K R, Guyer R A *Phys. Rev. B* **43** 808 (1991)
69. Алексеев А Д и др. *Физ. техн. выс. давл.* **9** (4) 104 (1999)
70. Алексеев А Д и др., в сб. *Физико-технические проблемы горного производства* (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДонФТИ НАНУ, 1999) с. 3
71. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Завражин В В, in *Intern. Conf. Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 14–19 September 2001, Abstracts* (Киев: PLM MP, 2001) р. 106
72. Кельцев Н В *Основы адсорбционной техники* 2-е изд. (М.: Химия, 1984) с. 159
73. Chon S H, Seidel C *Bull. Magn. Reson.* **12** (1–2) 107 (1990)
74. Манк В В, Лебовка Н И *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах* (Киев: Наукова думка, 1988)
75. Giona M, Giustiniani M *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** 3848 (1995)
76. McCall K R, Guyer R A, Johnson D L *Phys. Rev. B* **48** 5997 (1993)
77. Gallegos D P, Smith D M, Brinker C J *J. Colloid Interface Sci.* **124** 186 (1988)
78. Кисилев А В *Усп. химии* **25** 705 (1956)
79. Тарасевич Ю И, Рак В С *Коллоид. журн.* **60** (1) 84 (1998)
80. Алексеев А Д, Василенко Т А, Ульянова Е В *Хим. твердого топлива* (3) 39 (1999)
81. Алексеев А Д, Vasilenko T A, Ulyanova E V *Fuel* **78** 635 (1999)
82. Айруни А Т *Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах* (М.: Наука, 1987)
83. Алексеев А Д, Айруни А Т, Зверев И В *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых* (3) 65 (1994)
84. Airuni A et al., in *Proc. of the 23th Intern. Conf. of Safety in Mines, Washington, DC, September 1989* (Washington, DC, 1989) р. 505
85. Алексеев А Д и др., Диплом № 9 на открытие № А-016 (1994)
86. Milewska-Duda J *Fuel* **66** 1570 (1987)
87. Бобин В А, Автореф. дисс. ... докт. техн. наук (М.: ИПКОН, 1992)
88. Harpalani S, Schraufnagel R A *Fuel* **69** 551 (1990)
89. Weishauptová Z, Medek J *Fuel* **77** 71 (1998)
90. Алексеев А Д et al. *Fuel* **83** 1407 (2004)
91. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Kovriga N N, in *11th Intern. Symp. on Intercalation Compounds, May 27–31, Moscow, Russia, 2001* (Moscow, 2001) р. 200
92. Алексеев А Д и др., в сб. *Научные труды Национального горного университета Т. 15* (Под ред. Г Г Пивняк) (Днепропетровск: НГУ, 2002) с. 192
93. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Kovriga N N, в сб. *Физико-технические проблемы горного производства* Т. 3 (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2001)
94. Алексеев А Д, Vasilenko T A, Ulyanova E V *Solid State Commun.* **130** 669 (2004)
95. Алексеев А Д и др. *Физ. техн. выс. давл.* **13** (4) 100 (2003)
96. Алексеев А Д и др. *Физ. техн. выс. давл.* **12** (1) 71 (2002)
97. Поляков П И, Ульянова Е В, Василенко Т А, в сб. *Физико-технические проблемы горного производства* Т. 1 (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДФТИ НАНУ, 1998) с. 16

98. Ульянова Е В, Старикин Г П, Кузьра В И *Физ. техн. выс. давл.* (1) 67 (1995)
99. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Спожакин А И, Патент 19118, Е 21 F 5/00 (1993)
100. Алексеев А Д и др. "Прогноз выбросоопасности при вскрытии крутых и крутонаклонных пластов", Руководящий нормативный документ, КД 12.10.05.01-99 (2000) с. 23
101. "Способ отличия внезапного обрушения (высыпания) угля от выброса для экспертной оценки типа ГДЯ", Руководящий нормативный документ, КД 12.01.05.070-2001 (2001) с. 21

## NMR potential for studying physical processes in fossil coals

A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, T.A. Vasilenko

Institute for Physics of Mining Processes N.A.S.U.  
ul. R. Luxemburg 72, 83114 Donetsk, Ukraine  
Tel./Fax (062) 311-52 85. Tel. (062) 90-49 08; (062) 90-32 34  
E-mail: alexeev@oftpg.fti.ac.donetsk.ua

High-resolution, pulsed, and broad-line NMR studies of fossil coals are reviewed. Coal substance conversion due to outbursts is discussed. Results on water and methane interactions with coal substance are presented, which provide insight into the dynamic behaviour of boundary water, the location of methane in coal structure, and water and methane's hazard implications for coal beds (gas or geodynamic phenomena); and which are shown to have potential for predicting and preventing life hazard situations.

PACS numbers: **68.43.-h, 82.56.-b, 91.60.-x**

Bibliography — 101 references

Received 27 June 2004, revised 1 February 2005

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **175** (11) 1217–1232 (2005)

*Physics – Uspekhi* **48** (11) (2005)