

ВИВЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВОДИ В ПОРОВОМУ ОБ'ЄМІ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

А.Д. АЛЕКСЄЄВ, Т.А. ВАСИЛЕНКО, А.К. КІРІЛОВ, О.М. МОЛЧАНОВ,
Г.А. ТРОЦЬКИЙ

УДК 538.931
© 2012

Інститут фізики гірничих процесів НАН України
(Вул. Р. Люксембург, 72, Донецьк 83114; e-mail: tvasilenko@mail.ru)

Подано результати дослідження температурних залежностей часів релаксації T_1 і T_2 та коефіцієнта самодифузії води D у насичених вологою порах викопного вугілля (антрациту). Вимірювання проводили з застосуванням методів спін-ехо і ядерного магнітного резонансу (ЯМР) широких ліній. Резонансна частота для спінів ядер водню ^1H становила $f \approx 20$ МГц і температура T змінювалася в інтервалі від 90 К до кімнатної. Результати досліджень свідчать про наявність "розмазаного" фазового переходу, що спостерігається в інтервалі температур $T = 180\text{--}230$ К. Енергія цього фазового переходу, оцінена при використанні методу Уо-Федіна, становила $U_0 = 27\text{--}35$ кДж/моль. Показано, що енергія активації E_a , яка відповідає температурній залежності T_2 , зростає при збільшенні T від 4 кДж/моль (90 К) до 18 кДж/моль (300 К). Спостерігалось відхилення температурної залежності коефіцієнта самодифузії D від ареніусової, що пояснюється переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при зниженні температури.

1. Вступ

Різноманіття фізичних властивостей викопного вугілля і його хімічного складу, який зумовлений кількісною зміною супутних молекулярних сполук, характеризує стан вугільних пластів. Аналіз вугілля фізичними методами є надзвичайно важливим для прогнозу викидів газу й вугілля, які можливі у процесі видобутку вугілля. Серед таких методів є метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [1]. Цей метод є ефективним засобом дослідження структури і сорбційних властивостей пористих сорбентів, наприклад, викопного вугілля [1, 2]. Сучасні ЯМР спектрометри дозволяють вимірювати часи релаксації спінів протонів сорбатів, які містять водень, і отримувати важливу інформацію про розподіл пор за розмірами і рухливість молекул сорбату у поровому просторі [3]. Раніше з використанням імпульсного та безперервного ЯМР нами були досліджені процеси десорбції сорбатів (метану й води) з вугілля при кімнатній температурі [4].

Основною метою даної роботи є дослідження температурних залежностей низки параметрів (спін-спінового, T_2 , спін-граткового T_1 часів релаксації та коефіцієнта самодифузії D), що характеризують рухливість молекул води у порах антрациту. Отримані з ареніусових залежностей цих величин енергії активації дають уявлення про механізм релаксації спінів ядер водню ^1H та рухливість молекул в умовах обмеженої геометрії пор.

2. Матеріали і методика експериментальних досліджень

У даній роботі проаналізовано вугілля марки А (антрацит пласт h^8 – "Наталя", шахта "2-2 біс", шахтоуправління "Шахтарськантрацит"; вихід легких речовин, $V^{\text{daf}} = 4,8\%$, вміст сірки, $S \approx 1\%$; зольність, $A^d \approx 12\%$).

Вугільні фракції з розміром частинок 2–2,5 мм насичували парами води в ексикаторі при кімнатній температурі. Далі для підготовлених таким чином зразків викопного вугілля визначали часи релаксації T_1 , T_2 і коефіцієнт самодифузії D . Виміри проводилися на спектрометрі спін-ехо широких ліній з резонансною частотою $f \approx 20$ МГц ядерних спінів атома водню ^1H .

У ролі модельних сорбентів досліджено також силікагель з відомими розмірами пор. Деякі характеристики модельних пористих сорбентів, що використовувались у дослідженні, наведено у табл. 1.

Т а б л и ц я 1. Характеристики модельних пористих сорбентів, що використовуються у дослідженні

Силікагель	Діаметр пор d , нм	Форма й розмір гранул
SK-5a	0,5	циліндрична, $h = 7\text{--}10$ мм, $d = 3$, мм
КСК-2	6,5	сферична, $d = 3$ мм
МПС-250	26	сферична, $d = 0,1$ мм
МСА-750	38	сферична, $d = 0,5$ мм

Для реєстрації спин-спінової релаксації використовували послідовність імпульсів Хана, для вимірювання T_1 застосовували двоімпульсну методику прогресивного насичення [5]. Для порівняння результатів імпульсного і автодинного методів для вугілля, насиченого водою, виміри проведені на стаціонарному ЯМР-спектрометрі. Час спин-спінової релаксації T_2 може бути оцінений по ширині лінії ΔB у гаусовому поданні, тобто $T_2 = 1,41/(\gamma\Delta B)$, де γ – гіромагнітне відношення для протона.

Вимірювання за низьких температур проводили при використанні проточного кріостата, що дозволяє підтримувати температуру в об'ємі контуру ЯМР спектрометра від 90 К до кімнатної температури. На першому етапі експерименту досягнуто мінімальної температури, і потім вона поступово збільшувалася та підтримувалася за допомогою терморегулятора з точністю ± 1 К. Використання даної методики дозволяє надійно розділяти воду на об'ємну й зв'язану, що більш детально описано в [1, 6]. Так проходив весь температурний діапазон фазового переходу води у пористій структурі антрациту у твердий (кристалоподібний) стан.

Апроксимацію залежності амплітуди сигналу спин-ехо від часу при визначенні T_1 і T_2 проводили в припущенні наявності двох протонних компонентів, що входять у сорбент і воду. У цьому випадку проводилося виключення сигналу спин-ехо, відповідального за релаксацію спінів ядер ^1H компоненти вугільної речовини, що містить водень. Крім того, сигнал спин-ехо, відповідальний за релаксацію спінів ядер ^1H , при наявності двох станів води може бути розділено на дві окремі компоненти: більш зв'язана (s) біля стінок пор і менш зв'язана (або вільна) (f) в об'ємі великих пор.

Коефіцієнт самодифузії D обчислено з апроксимації згасання амплітуди сигналу спин-ехо відповідно до виразу

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2s}) \times \exp\{-D(G_0\gamma)^2(2\tau)^3/3\}, \quad (1)$$

де 2τ – час затримки спин-ехо щодо першого імпульсу, $G_0 = 0,14$ Тл/м – градієнт індукції магнітного поля.

Температурні залежності часів релаксації T_1 і T_2 і коефіцієнта самодифузії D досліджувалися як у напівлогарифмічних (ареніусових) координатах, так і у вигляді залежності T_1 і T_2 від температури у наближенні лінійного рівняння, що дозволяє визначити енергію активації E_a і зробити висновок про механізм релаксації при збудженні спінів імпульсами радіочастотного діапазону.

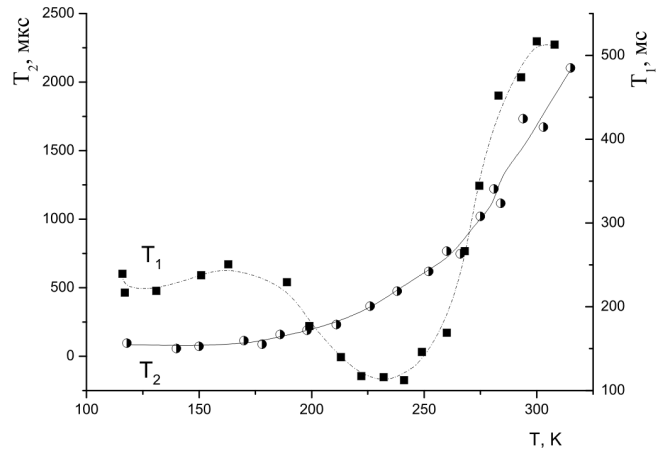


Рис. 1. Залежність від температури спин-граткового T_1 і спин-спінового T_2 часів релаксації спінів ядер ^1H води у порах антрациту

3. Результати та їх обговорення

Характерні залежності сумарних часів спин-граткової T_1 і спин-спінової T_2 релаксації протонів води (вільної та зв'язаної) у порах антрациту показано на рис. 1.

Спочатку, при зниженні температури до $T \approx 225$ К спостерігається зменшення спин-граткового часу релаксації T_1 , а потім відбувається збільшення T_1 і вихід на певне стає значення. У точці мінімуму величини T_1 при $T \approx 225$ К за наявності внутрішньомолекулярного диполь-дипольного механізму релаксації спінів виконується співвідношення $2\pi f\tau \approx 1$ [5], що дозволяє оцінити час кореляції як $\tau \approx 8 \cdot 10^{-9}$ с.

За кімнатної температури час кореляції τ значно зменшується, і виконується умова $2\pi f\tau \ll 1$. При цьому реалізується режим швидкої релаксації, для якого $1/T_1 \sim \tau$ [7]. Аналогічні температурні залежності T_1 з мінімумом у даному інтервалі температур спостерігалися і для інших пористих сорбентів [8]. Для антрациту така залежність отримана як для вільної (f), так і зв'язаної (s) компонент, що вказує на спільний механізм релаксації спінів ^1H .

Енергія активації E_a , розрахована за температурною залежністю часу спин-спінової релаксації T_2 , змінюється від ≈ 13 кДж/моль при високих температурах до ≈ 4 кДж/моль в області низьких температур ($T < 170$ К) (рис. 2). Зменшення енергії активації E_a при зниженні температури T можна пояснити зменшенням об'ємної рухливості молекул сорбату і домінацією транспортування уздовж поверхні пор. Крім того, таке зменшення енергії активації при зниженні температури T може відображати зміну механізму релаксації спінів сорбату, коли замість трансляційно-

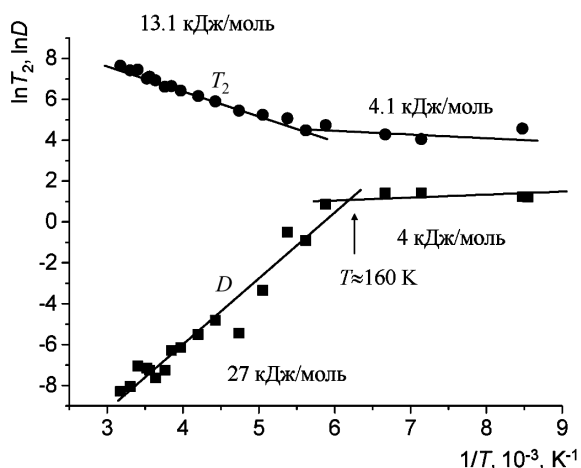


Рис. 2. Температурна залежність часу спин-спінової релаксації ¹Н води T₂ і коефіцієнта самодифузії води D в об'ємі пор антрациту

го диполь-дипольного механізму починає працювати спин-обертальний механізм релаксації спінів ¹Н молекули води [9].

Коефіцієнт дифузії води D у порах антрациту збільшувався при зниженні температури T (рис. 2), що є наслідком зміни механізму рухливості молекул води і наявності декількох фазових станів води в об'ємі пор. Усереднена енергія активації дифузії E_a, отримана для насичених вологою зразків антрациту з температурної залежності D, в ареніусових координатах при високих температурах (T > 170 K) становила 27 кДж/моль. Відзначимо, що для цього ж вугілля з природним вмістом вологи отримано значення 52 кДж/моль, що відповідає наявності сильно зв'язаного компонента води. Спостережуване відхилення температурної залежності коефіцієнта самодифузії D від ареніусової при T ≈ 170 K можна пояснити переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при зниженні температури [10].

Відзначимо, що спостерігалася добра відповідність між даними, отриманими при використанні методу спин-ехо й стаціонарного ЯМР. Наприклад, при T = 294 K час спин-спінової релаксації T₂ об'ємної води, оцінений з ширини лінії ЯМР ΔB ≈ 0,185 Гс, становив T₂ = 1,41/(γΔB) ≈ 1790 мкс у порівнянні з значенням T₂ ≈ 1732 мкс, отриманим методом спин-ехо.

Результати двох застосованих ЯМР методик свідчать про наявність “розмазаного” фазового переходу води в порах вугілля (антрациту) у температурному інтервалі 180–230 К. Енергію цього фазового переходу оцінено при використанні формули Уо–Федіна [11]

U₀ = 154,5 · T кДж/моль, де T ≈ 180–230 К і вона становить 27–35 кДж/моль.

В інтервалі температур вищих за мінімум (≈ 220 К, рис. 1) коефіцієнти трансляційної дифузії D можна оцінити також за вимірними величинами T₁. При внутрішньо-молекулярному диполь-дипольному механізмі релаксації зв'язок між коефіцієнтом трансляційної дифузії D і T₁ визначається виразом D = 0,25 · 10⁻⁸T₁ м/с² [4], де T₁ виражено в с.

При цьому в релаксації ЯМР розділяються два внески, що відповідають сорбованій і вільній (об'ємній) воді у порах. У табл. 2 наведено вимірні значення T₁, обчислено коефіцієнти дифузії D для сорбованої (s) і вільної (f) води у порах антрациту при різних температурах (T = 211 – 283 К).

Для вільної води значення D приблизно на 1 порядок вищі, ніж для сорбованої. Оцінені з цих даних енергії активації E_a становили 4,1 ± 1,9 кДж/моль і 13,1 ± 2,2 кДж/моль для сорбованої (s) і вільної (f) води відповідно. Більш висока енергія активації для вільної води вказує на більшу рухливість молекул, віддалених від поверхні пор, а менша енергія активації відповідає тому, що сорбовані молекули води мають тільки обертальний ступінь свободи поблизу активного центра.

Для антрациту, який має найменші за діаметром пори серед вугілля у ряді метаморфізму, U₀ є найменшою [2]. Спостерігається така ж тенденція зменшення енергії активації поблизу температури фазового переходу, що пояснюється зменшенням кількості ступенів свободи руху молекул води при низьких температурах в умовах обмеженої геометрії пор.

Відзначимо, що результати дослідження за допомогою ЯМР-методів у вугіллі марки А при низьких температурах підтверджують закономірності поведінки динамічних характеристик молекул води, отриманих для інших пористих середовищ [12, 13].

Т а б л и ц я 2. Експериментальні значення часу поздовжньої релаксації T₁ і коефіцієнта дифузії D як функція температури T для сорбованої (s) і вільної (f) фракцій води в порах антрациту

T, K	T _{1s} , мс	D _s , 10 ⁻¹⁰ м ² /с	T _{1f} , мс	D _f , 10 ⁻⁹ м ² /с
283	77,2	1,93	892	2,23
274	61,7	1,54	692	1,73
266	66,3	1,66	871	2,18
260	60,7	1,50	412	1,04
252	60,9	1,50	572	1,43
238	–	–	199	0,50
227	–	–	269	0,67

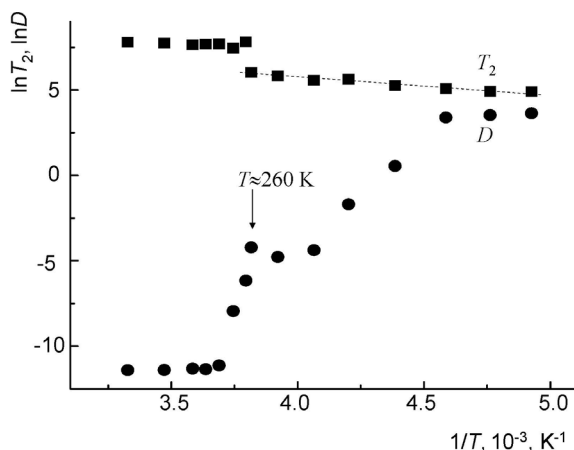


Рис. 3. Температурні залежності часу спин-спінової релаксації води T_2 і коефіцієнта самодифузії D води в порах силікагелю МПС-250

Для пояснення закономірностей, отриманих для води у порах антрациту, за методикою, що наведена вище для антрациту, були досліджені насичені водою зразки силікагелів, що мають різний діаметр пор. Загалом для силікагелів, які мають вузькі піки в розподілі пор за розмірами, спостерігалось, що температура фазового переходу досить чітко фіксується на температурній залежності T_2 в ареніусових координатах. Така поведінка відрізнялася від поведінки, що спостерігалась для води у порах антрациту, де розширення лінії поглинання (або зменшення часу релаксації T_2) відбувається в досить протяжному інтервалі температур.

На рис. 3 наведено приклад температурних залежностей часу спин-спінової релаксації води T_2 і коефіцієнта самодифузії D води у порах силікагелю МПС-250, середній розмір пор якого становить 26 нм (див. табл. 1). На цих залежностях при температурі $T \approx 260$ К добре фіксується фазовий перехід (показано стрілкою), що відповідає різкій зміні рухливості води. Енергія фазового переходу молекул води в цьому пористому сорбенті відповідно до Уо-Федіна [11] дорівнює $U_0 = 40,6$ кДж/моль. Аналогічна поведінка спостерігалась для води у порах силікагелю МСА-750 з більшим розміром пор. Воду в силікагелях з великим розміром пор МПС-250 (26 нм) і МСА-750 (38 нм) можна чітко розділити на два компоненти: вільну воду і сорбовану на активних центрах поверхні пор. Деякі властивості води у порах можна пояснити наявністю обміну між двома компонентами, що мають різні рухливості [14].

Цікаві зміни в динаміці протонів ^1H води спостерігалися у порах силікагелю КСК-2 з меншим розміром

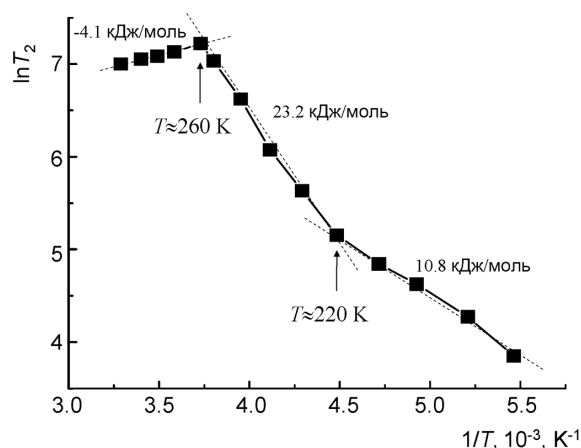


Рис. 4. Температурні залежності часу спин-спінової релаксації води T_2 в порах силікагелю КСК-2

пор 6,5 нм (рис. 4). На температурній залежності часу спин-спінової релаксації води T_2 в ареніусових координатах тут можна виділити три лінійні ділянки з різними енергіями активації: $E_a = -4,1$ кДж/моль для високотемпературної області ($T > 260$ К), $E_a = 23,2$ кДж/моль в інтервалі 222 К $< T < 270$ К і $E_a = 10,8$ кДж/моль в низькотемпературному інтервалі 182 К $< T < 222$ К.

Аналогічно на температурній залежності часу спин-спінової релаксації T_2 для силікагелю СК-5а з найменшим розміром пор 0,5 нм в ареніусових координатах можна виділити дві лінійні ділянки з різними енергіями активації: $E_a = 15,3$ кДж/моль для високотемпературної області ($T > 230$ К) (це значення E_a є близьким до E_a об'ємної дифузії води) і $E_a = 4,0$ кДж/моль при низьких температурах. Таким чином, при нижчих температурах трансляційна рухливість води знижується і величина $E_a = 4,0$ кДж/моль відповідає обертальним ступеням вільності молекул води, сорбованих на поверхні пор. У силікагелі СК-5а з найменшим розміром пор спостережували ефекти характеризують рухливість води за наявності істотних геометричних обмежень. В об'ємі таких мікропор стримується утворення кластерів води, і властивості молекул води відповідають сорбованим у моношарі молекулам на поверхні.

У цілому дослідження модельних пористих сорбентів з різним розміром пор (табл. 1) показало, що температура, при якій відбувається зміна рухливості і зменшується кількість ступенів вільності молекул води під час руху зменшується при зменшенні діаметра пор. На рис. 5 наведено залежність енергії активації E_a для T_2 від діаметра пор d в низькотемпературній області температур фазового переходу. Відзначимо,

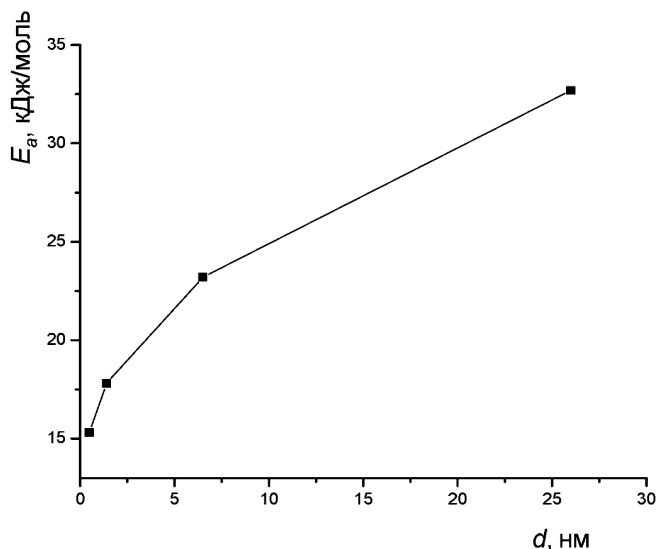


Рис. 5. Залежність енергії активації E_a від діаметра пор d . Отримана з ареніусових залежностей для часу релаксації T_2 води у порах силікагелів (табл. 1)

що величина E_a зростає при збільшенні d і це добре корелює з аналогічною залежністю для енергії фазового переходу U_0 води у порах вугільних зразків різної стадії метаморфізму [2, 15].

4. Висновки

Результати дослідження методами ЯМР-спектроскопії води у порах антрациту в інтервалі температур від 90 К до кімнатної показали існування різкої зміни рухливості її молекул. Спостерігалася аномальна неареніусова температурна поведінка коефіцієнтів самодифузії. Таку поведінку можна пояснити специфікою температурної залежності внесків об'ємного й поверхневого транспортування в дифузію води, що знаходиться в мікропорах антрациту. Показано, що при низьких температурах молекули води, пов'язані з активними центрами на поверхні пор, мають один обертальний ступінь вільності з енергією активації, що близька до $E_a = 4$ кДж/моль. Продемонстровано існування "розмазаного" фазового переходу для води в порах вугілля, що спостерігається в інтервалі температур $T = 180\text{--}230$ К. Енергія цього фазового переходу, оцінена за допомогою методу Уо-Федіна, становила $U_0 = 27\text{--}35$ кДж/моль. Дослідження модельних пористих сорбентів, що мають вузькі піки у розподілі пор за розмірами, показали, що фазовий перехід для води у цих порах чітко фіксується при

певній температурі, яка зменшується при зменшенні діаметра пор d . Для модельних сорбентів енергія активації E_a , отримана з ареніусових залежностей для часу релаксації T_2 , зростає при збільшенні d , і це добре корелює з раніше отриманою залежністю для енергії фазового переходу U_0 води у порах вугільних зразків різної стадії метаморфізму.

1. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, *Радиофизика в угольной промышленности* (Недра, Москва, 1992).
2. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Е.В. Ульянова, УФН **175**, 1217 (2005).
3. G.Q. Zhang and G.J. Hirasaki, *J. Magnetic resonance* **163**, 81 (2003).
4. Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков, ФТВД **18**, 128 (2008).
5. А.А. Вашман, И.С. Пронин, *Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия* (Машиностроение, Москва, 1986).
6. А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков, Т.А. Василенко и др., *Вісті Донецького гірничого інституту. Донецьк, ДНТУ* **1**, 174 (2005).
7. E. Lang, H.D. Lüdemann, *J. Chem. Phys.* **67**, 718 (1977).
8. J. Beau, W. Webber, *Nuclear Magnetic Reson. Spectr.* **56**, 78 (2010).
9. F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 161102 (2006).
10. В.И. Ролдугин, В.М. Жданов, В.В. Волков, Структура и динамика молекулярных систем, *Эл. журн.* №4, 84 (2008).
11. Дж. Уо, Э.И. Федин, *Физика твердого тела* **4**, 2233 (1962).
12. Fagaone, L. Liu, C.J. Moi *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 10843 (2004).
13. В.И. Бетехтин, А.Н. Бахтибаев, Е.А. Егоров и др., *Цемент* № 10, 8 (1989).
14. Дж. Белфорт, Н. Синаи, *Вода в полимерах*, С. Роулен (ред.), (Мир, Москва, 1984).
15. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Дончук, ФТВД **20**, 133 (2010).

Одержано 17.03.2011

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ДИНАМИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ВОДЫ В ПОРОВОМ ОБЪЕМЕ
ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ

*А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов,
А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий*

Резюме

Даны результаты исследований температурных зависимостей времен релаксации T_1 , T_2 и коэффициента самодиффузии воды D в насыщенных влагой порах ископаемого угля (антрацита). Измерения проводили с использованием метода спин-эхо и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий. Резонансная частота для спинов ядер водорода ^1H составляет $f \approx 20$ МГц и температура T изменялась в интервале от 90 К до комнатной. Результаты исследований свидетельствуют про присутствие “размазанного” фазового перехода, что наблюдается в интервале температур $T = 180\text{--}230$ К. Энергия этого фазового перехода, оцененная при использовании метода Уо–Федина, составляет $U_0 = 27\text{--}35$ кДж/моль. Показано, что энергия активации E_a , которая отвечает температурной зависимости T_2 , увеличивается при увеличении T от 4 кДж/моль (90 К) до 18 кДж/моль (300 К). Наблюдалось отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии D от арениусовой, что объясняется переходом от объемной до поверхностной диффузии при снижении температуры.

TEMPERATURE DEPENDENCES OF DYNAMIC
PARAMETERS OF WATER IN FOSSIL-COAL PORES

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov,
O.M. Molchanov, G.A. Troitsky*

Institute for Physics of Mining Processes,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(72, R. Luxemburg Str., Donetsk 83114, Ukraine;
e-mail: tvasilenko@mail.ru)

S u m m a r y

The results of nuclear magnetic resonance (NMR) studies of water relaxation times, T_1 and T_2 , and self-diffusion coefficients, D , in water-saturated pores of fossil coal (anthracite A) are reported. The spin-echo and broad-line NMR measurement techniques were used. The resonance frequency of ^1H spins was found to equal $f \approx 20$ MHz in the temperature, T , range from 90 K to room temperature. The results of experiments evidence the existence of a smeared phase transition in the temperature range $T = 180 \div 230$ K. Using the Uo–Fedin technique, the corresponding phase transition energy was estimated to be $U_0 = 27 \div 35$ kJ/mol. The activation energy E_a associated with the $T_2(T)$ dependence was found to increase from 4 kJ/mol at $T = 90$ K to 18 kJ/mol at $T = 300$ K. The deviation of the temperature dependence of the self-diffusion coefficient D from the Arrhenius law was explained by the change-over from the bulk diffusion mode to the surface one as the temperature decreased.