

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.м.-н. Ульянова Е.В., к.ф.м.-н. Василенко Т.А.
(ИФГП НАН Украины)

Наданий огляд робіт з дослідження викопного вугілля методами ЯМР високого розрізнення, імпульсним ЯМР та ЯМР широких ліній. Розглянута трансформація вугільної речовини, що відбувається у процесі викиду. Приведені результати досліджень взаємодії води та метану з вугільною речовиною, які надають інформацію про динамічні характеристики граничної води, про місце розташування метану у вугільній структурі, про їхній вплив на формування життєвонебезпечних ситуацій (газо та геодинамічних явищ – ГДЯ) у вугільних пластах, показана можливість використання отриманих результатів для прогнозу та запобігання ГДЯ.

NMR SPECTROSCOPY IN FOSSIL COALS

Alexeev A.D., Ul'yanova E.V., and Vasilenko T.A.

Publications in the field of studying fossil coals using fine-spectrum NMR, pulse NMR, and wide-line NMR are reviewed. A conversion of coal substance due to outburst is discussed. Results are presented on water and methane interactions with a coal substance elucidating dynamic behaviour of bound water, methane localization in coal structure, and both water and methane effects at hazardous situations (gas or geodynamic phenomena) in coal beds. An opportunity is shown to apply these results for prediction and prevention above phenomena.

Содержание

1. Введение
2. Структура угольного вещества
 - 2.1. Расчет структурных свойств углей по данным ^1H ЯМР
 - 2.2. Применение метода ^{13}C -ЯМР к изучению структуры углей
 - 2.3. Структура углей Донецкого бассейна
3. Увлажнение угольных пластов, как метод борьбы с выбросами
 - 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
5. Исследование пористой структуры углей импульсным методом
6. ЯМР в системе уголь – метан
 - 6.1. Фазовое состояние метана в ископаемых углях
 - 6.2. Сорбция метана выбросоопасными углями

1. Введение

Еще в начале 60 годов прошлого столетия для большинства специалистов ЯМР-спектроскопия твердого тела не представляла большого интереса при решении прикладных задач. Однако уже к концу десятилетия бурное развитие ЯМР-спектроскопии твердого тела позволило широко применить ее в разных областях физики, химии и техники. ЯМР спектрометры высокого разрешения стали мощным методом физико-химического исследования [1].

Одной из таких областей, где успешно используется ЯМР-спектроскопия, является угольная промышленность. Применение ЯМР методов позволило на молекулярном уровне решать такие сложные задачи, как борьба с внезапными выбросами. Кроме того, выделения рудничного газа (метана) сильно ограничивает скорость прохождения выработок высокопроизводительными очистными комплексами, из-за возможность взрывов метано-воздушной смеси. Все это, так называемые, газодинамические явления - ГДЯ. По неполным данным в 20 веке от ГДЯ в шахтах мира погибло около 100000 шахтеров. Однако, учитывая особенности молекулярного строения органической массы угля и механизма связи метана с углем можно добиться безопасного извлечения угля и метана из недр земли, с целью их последующего использования.

Ведущую роль в исследовании строения углей на молекулярном уровне занимает институт физики горных процессов НАНУ, в который было преобразовано отделение физико-технических горных проблем Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины. Здесь еще в конце шестидесятых годов были применены и успешно развиваются (более 30 лет) методы радиофизики. Исследования на молекулярном уровне методами ЯМР спектроскопии свойств ископаемых углей (особенно сорбционных), позволило в конце прошлого века внести существенный вклад в решение проблем прогноза и борьбы с газодинамическими явлениями в угольных шахтах.

2. Структура угольного вещества

Уголь сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. Его молекулярная структура создавалась в течение длительного воздействия на растительные остатки биологических и химических факторов в условиях высоких температур и давлений. Угли классифицируются по маркам, в зависимости от степени метаморфизма. Метаморфизмом 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% (табл.1). 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 [2].

Таблица 1. Классификация углей по маркам.

Характеристика	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
Выход летучих веществ, V' , %	37	35-37	28-35	18-28	14-22	8-18	менее 8
Содержание углерода С, %	78	81-85	85-88	88-89	90	91-94	94-98
Содержание водорода Н, %	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.

С конца 80 годов преобладает взгляд на угольное вещество как на сложную полимерную систему [3]. 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 разного типа – гетерополимеры и сополимеры. Кроме того, встречаются разветвленные макромолекулы. Они возникают при пространственном сшивании друг с другом большого количества цепных макромолекул [4]. 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, т.е. аморфные области перемежаются кристаллическими. С ростом метаморфизма увеличивается количество ароматической углеродной части и уменьшается алифатическая часть.

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 [5]. Предполагается, что органическая масса углей представляет собой набор молекул различного химического состава, 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 различной гибридизацией валентных электронов. Отдельные структурные единицы обладают различным набором 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 одинаковом геологическом возрасте, близком петрографическом и элементном составе угли могут различаться по содержанию структурных групп.

2.1. Расчет структурных свойств углей по данным ^1H ЯМР

Ископаемые угли методом ЯМР впервые изучали Ван-Кревелен и Ричардс [2, 6]. В спектрах ЯМР - ^1H твердого тела структурный водород сухого угля представлен широкой компонентой с шириной линии ΔH_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 ($T = 296 \text{ K}$) разрешить эту линию относительно ядер H_{ar} , H_{al} и H_{ov} практически невозможно, однако Ван Кревелен [2] показал, что величины вторых моментов M^2 спектров, записанных при температурах ниже 110 K , зависят от степени метаморфизма угля.

Для практических расчетов вторых моментов удобно пользоваться соотношением [7]:

$$M_{\text{экср}}^2 = c^2 \sum_n f_n n^3 / \left(3 \sum_n f_n n \right), \quad (1)$$

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

В работе Ричардса [6] 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 :

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

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

Поскольку $M_{\text{экср}}^2$ для ископаемых углей Донбасса изменяется от $147,8 \cdot 10^3$ до $81,2 \cdot 10^3 \text{ (A/m)}^2$ (с уменьшением выхода летучих от $V^d = 39\%$ до 5%) [8], то, согласно Ричардсу, количество ароматического углерода при этом увеличивается от 0,75 до 0,98. Т.е. структура углей с ростом метамор-

физма становится более упорядоченной, содержание боковых групп (алифатики) уменьшается.

Так как величина $M^2_{\text{эксп}}$ изменяется практически линейно от $147,8 \cdot 10^3$ (А/м)² в углях с содержанием углерода $C = 75\%$ до $81,2 \cdot 10^3$ (А/м)² в углях с $C = 95\%$, то в среднем увеличение C на 1% приводит к уменьшению $M^2_{\text{эксп}}$ на $3,2 \cdot 10^3$ (А/м). Полученная зависимость может быть использована для оценки содержания C (%): $C = 75 + (147,8 \cdot 10^3 \cdot M^2_{\text{эксп}}) / 3,2 \cdot 10^3$. В практических расчетах точность определения $M^2_{\text{эксп}}$ составляет 5%, абсолютное значение C рассчитано с погрешностью не хуже $\pm 1\%^2$ [9].

С ростом метаморфизма уменьшается доля атомов метильного и метиленового водородов H_{al} и увеличивается доля ароматического водорода H_{ar} . Общее содержание органического водорода H_0 представлено суммой ароматического H_{ar} , алифатического H_{al} и гидроксильного H_{OH} водорода. Расчет распределения водорода на H_{ar} , H_{al} и H_{OH} осуществляется с помощью модифицированного уравнения [6]:

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

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

Так как $H_0 = H_{ar} + H_{al} + H_{OH}$, то: $H_{ar} = a_1 H_0$; $H_{al} = a_2 H_0$ и $H_{OH} = a_3 H_0$; M^2_{ar} и M^2_{al} получены от модельных ароматических и алифатических структур. Значение M^2_{OH} практически не отличается от M^2_{ar} [9].

2.2. Применение метода ¹³C-ЯМР к изучению структуры углей

Благодаря существенному развитию метода ¹³C-ЯМР в применении к изучению твердых тел появилась возможность более полно и детально исследовать строение угля. Первая работа в этом направлении появилась в 1976г. [10].

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, соответствующие алифатическим и ароматическим типам связей [9].

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.

В работе [11, 12], выполненной японскими исследователями, изучался бурый уголь из Австралии со следующими характеристиками: $C - 66,1\%$, $H - 5,3\%$, $O - 27,7\%$ (элементный состав определяется по отношению к горючей части угля). Исследования проводились на спектрометре «Брукер СХР-300» с резонансной частотой 75 МГц. Частота вращения ротора 4 кГц. Благодаря этому авторы добились значительно лучшего раз-

решения спектральных линий, чем в предыдущих работах. На спектре ^{13}C -ЯМР присутствуют максимумы поглощения от десяти видов соединений углерода (рис. 1).

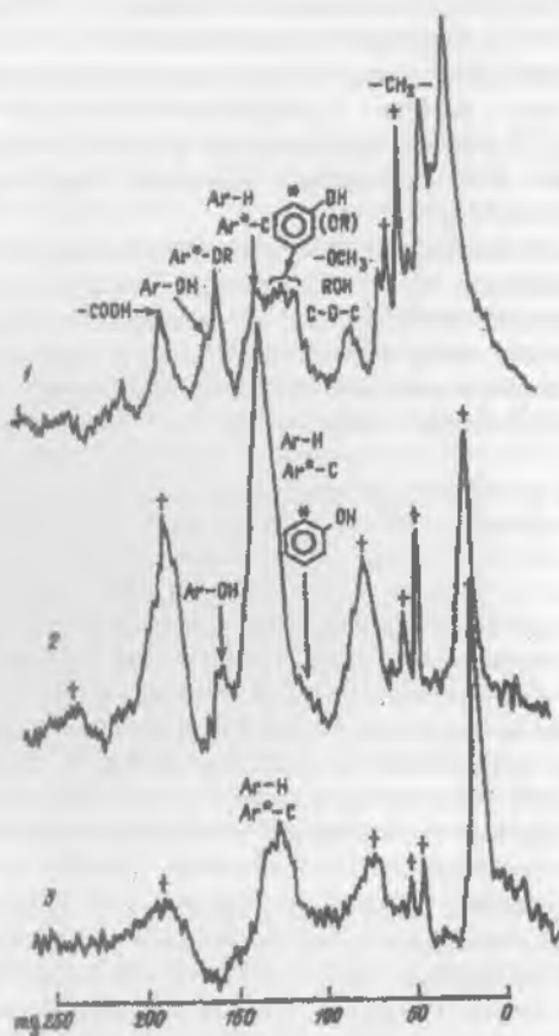


Рис.1. Спектры Яблоуновского угля: 1 - ископаемый уголь; 2 - уголь, отожженный при 773 К; 3 - уголь, отожженный при 1073 К.

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-O_2), гидроароматики, эфирных, метиленовых (CH_2), метильных (CH_3) 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, 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 возможным получить лишь при применении высоких полей.

В работе [13] 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}C ЯМР-спектры, содержащие несколько максимумов поглощения. Этим подтвержден вывод работы [12], что спектры дают более подробную информацию о структуре угля, чем простое разделение на ароматику и алифатику.

2.3. Исследование углей Донецкого бассейна

По ^{13}C ЯМР-спектрам можно судить не только об изменениях, происходящих в структуре углей, разной степени метаморфизма, но и о различиях в структуре одной марки угля, вызванных ГДЯ.

На спектрометре СХР-200 фирмы «Брукер» снимались спектры ^{13}C ЯМР ископаемых углей Донецкого бассейна разной степени метаморфизма и исследовалось различие в молекулярном строении углей до и после выброса [14].

Измерения на спектрометре СХР-200 проводили при комнатной температуре. Рабочая частота 200 МГц. Использовалась стандартная методика кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом. Ротор грибовидного типа выполнен из дейтерированной пластмассы. Частота вращения ротора 3,5 кГц. Длительность 90-градусного поляризующего импульса $12 \cdot 10^{-6}$ с. Время переноса поляризации $2 \cdot 10^{-3}$ с. Фаза первого, поляризующего импульса, изменялась на 180° 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 (C=84,8%); марки К (C=88,5%), марки Т (C=89,7%); марки А (C=92,2%). Спектры состоят из четырех максимумов (рис. 2). Из химсдвигов (сравнивая с модельными соединениями) выделено несколько функциональных групп.

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.

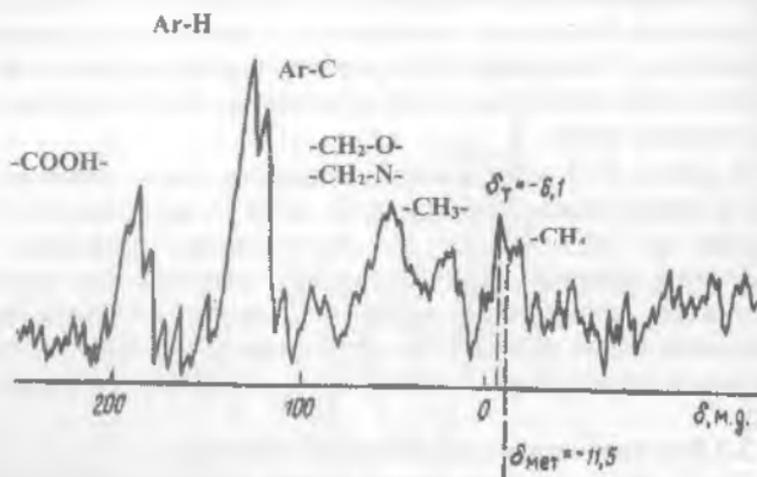


Рис.2. Спектр ^{13}C ЯМР от метанонасыщенного угля марки Т.

Поглощение в области 176-200 м.д. связано с наличием в угле карбонильных групп альдегидов и амидных групп.

На рис. 2 показан спектр ^{13}C ЯМР от метанонасыщенного угля марки Т. Кроме 4х максимумов от органики угля, на нем присутствует максимум от сорбированного метана [15]. Химический сдвиг сорбированного метана меняется от $-4,2$ (марка Д) до $-9,3$ м.д. (марка А). Химический сдвиг свободного метана равен $-11,5$ м.д. Для первого молекулярного слоя химический сдвиг колеблется от -7 до $+5$ м.д. [16].

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 [14] произошло уменьшение интенсивности линий в области 127 м.д., что свидетельствует об отрыве легких углеводородов, связанных с ароматической частью угольного вещества. Значительное уменьшение максимумов 20 и 73 м.д. показывает на уменьшение числа алифатических цепей, что вызвано разрушением в процессе выбросов многих связей. Природный уголь обладает основными свойствами полимеров [17]. Например, деформации в полимерах приводят к перестройке их молекулярной структуры, что сопровождается образованием газообразных веществ. Проведя аналогию в разрушении полимеров и углей, авторами работы [15] предложено считать, что разрушение угольной структуры во время выброса сопровождается образованием метана. Этим объясняется факт выделения во время выброса огромное количество метана, превышающего эффективную метаносность пласта. Работами [18,19] это предположение подтверждено.

3. Увлажнение угольных пластов, как метод борьбы с выбросами

3.1. Поровая система угольного вещества

При изучении угольного вещества необходимо учитывать воду и газы (CH_4 , CO_2 , тяжелые углеводороды), которыми оно насыщено. Газы и вода являются побочными продуктами процесса формирования угольного вещества (процесса углефикации), 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 ископаемых 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 на несколько порядков от двух других. Поры в структуре угольного вещества играют важную роль и разделяются на группы с весьма различными свойствами: микропоры (\varnothing до 1 нм), переходные (\varnothing от 1 нм до 10 нм) и макропоры (\varnothing 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 имеют практическое значение, т.к. 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 [20] математически описал на основе прорастания пор и трещин, заполненных газом, возникновение выбросоопасной ситуации в угольном пласте. При этом 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 забою 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 нетронутых 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. К тому же ввод растворов ПАВ пластифицирует угольный пласт и увеличивает зону отжима. Иными словами, снижается вероятность формирования указанной ранее выбросоопасной ситуации [21, 22].

Эффективность увлажнения (как способа борьбы с выбросами угля и газа) зависит не от общего количества закачиваемой в пласт воды, а от воды сорбированной (физически связанной с поверхностью угля). Только физически связанная вода влияет на прочностные и газодинамические характеристики угля и его состояние с точки зрения выбросоопасных явлений [23-25].

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 [26], проблеме структуры жидкостей вблизи 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. Многочисленные исследования в этом направлении показали, что структурные и динамические свойства воды вблизи границы раздела фаз значительно отличаются от свойств объемной жидкости [27, 28, 29]. Следует отметить, что образование граничного слоя адсорбированной воды – не уникальное свойство. Граничный слой образуется у всех жидкостей [30]. 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 связанной воды ранее предполагалось, что граничные слои довольно протяженны и составляют 10^2-10^3 нм [31]. В дальнейшем выяснили, что данные оценки были значительно завышенными. Некоторые исследователи предполагали, что толщина граничного слоя воды d_{rp} не превышает $\sim 10 - 100$ нм [32], но последующие работы показали, что d_{rp} вряд ли превышает 1-2 нм [33]. Одна из особенностей граничного слоя воды – ориентационная упорядоченность молекул воды вблизи границы раздела фаз, которая обуславливает, в частности, возникновение поверхностного скачка потенциала [27].

В суждениях о характере движения адсорбированных молекул, большую роль сыграли работы известных ученых Э. Ридила, [34],

Я. де Бур и его учеников [35, 36]. Из различных моделей мономолекулярного адсорбционного слоя Я. де Бур [35] 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 [35], 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 τ_c и энергией активации V_0 для скачкообразного перемещения по поверхности описывается уравнением Я. И. Френкеля [37]

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{V_0/RT}, \quad (4)$$

где τ_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 значение V_0 обычно составляет 1/3-1/2 величины $Q \geq 40$ кДж/моль [38]. Это существенно больше энергии теплового движения $RT \sim 2,4$ кДж/моль (при $T=290-295$ К). Следовательно, время задержки τ превышает период колебаний τ_0 , имеющий порядок 10^{-13} с, но заведомо меньше времени адсорбции t . Примеры, приведенные в работах [35, 38], показывают, что при физической адсорбции на полярных адсорбентах отношение t/τ_c составляет ~ 5000 . Когда V_0 меньше энергии теплового движения, тогда 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 Я. де Бур, при идеальной нелокализованной адсорбции адсорбированные молекулы сохраняют вращательные и две трансляционные степени свободы.

Поверхность полярных адсорбентов, как правило, энергетически неоднородна [39]. С увеличением энергетической неоднородности размещение молекул на различных адсорбционных центрах перестает быть равновероятным и роль комбинаторной составляющей энтропии в общей энтропии адсорбции уменьшается. Т.е. любые модели не могут учитывать все многообразие реальных адсорбционных систем [40].

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 локализовано, т.е. взаимодействуют с ее полярными группами.

В последнее время [41-42] внимание ученых все больше привлекает исследование адсорбции воды на поверхности гидрофобных материалов. Практически все гидрофобные адсорбенты имеют на своей поверхности гидрофильные центры адсорбции. Их активными центрами являются различные π -связи, одиночные электронные поры, катионы малых радиусов, кислородсодержащие группы, радикалы CN , CN_2 , CN_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 методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий и импульсный ЯМР. Эти методы широко применяются для исследования состояния воды в различных гетерогенных системах [42-44].

3.3. ЯМР спектроскопия широких линий ископаемых углей

В ЯМР-спектрометрах широких линий чаще используется модуляционный метод (автодинный) 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 [45], должна находиться в пределах:

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

где ΔH - ширина линии спектра.

Получаемые ЯМР-спектры от систем уголь-вода, уголь-метан, уголь-вода-метан представляют собой производную (рис. 3б) от линии поглоще-

ния (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 ΔH зависит от подвижности ядер 1H в исследуемой системе. Ширины линий ΔH_1 и ΔH_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 . Т.е. на любое атомное ядро действует магнитное поле $H = H_0 \pm H_i$. Величина H_i зависит от подвижности окружающих атомов [46]. 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 ΔH_i меняется от 0,079 до 119,4 А/м в

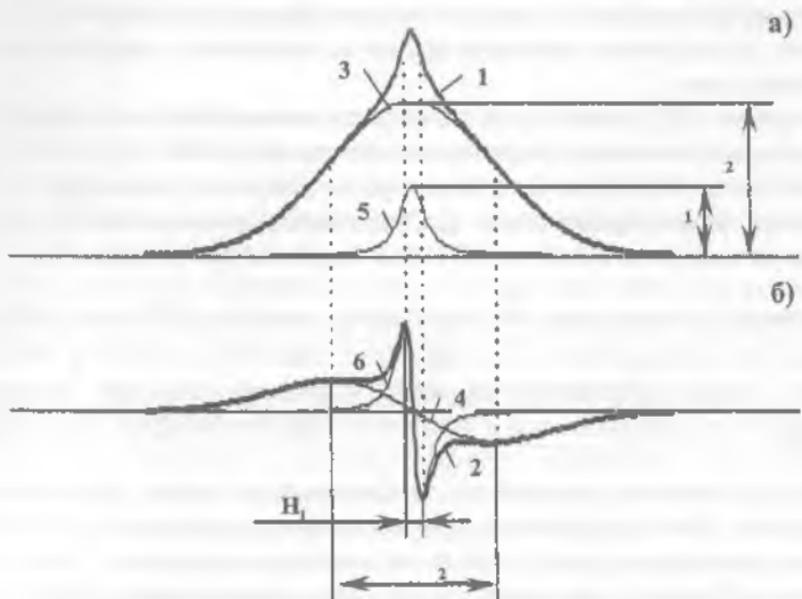


Рис.3. Линия поглощения спектра ЯМР твердого тела, содержащего флюид (а) и производная от линии поглощения (б): 1 - спектр поглощения; 2 - первая производная от спектра поглощения; 3 - широкая составляющая спектра поглощения; 4 - широкая составляющая первой производной спектра поглощения; 5 - узкая составляющая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

зависимости от подвижности ядер, ширина линии спектра от органики уг-
ля меняется от 437,7 до 517,3 А/м (ΔH_2) в зависимости от степени мета-
морфизма.

Поэтому амплитуды модулирующего поля M для широкой и узкой
составляющей спектров ЯМР различаются по величине. Для получения
общего спектра от системы уголь-флюид, используется $M = 35,0$ А/м. При
этом сознательно искажается ширина ΔH_1 узкой составляющей спектра, но
появляется возможность следить за относительными изменениями обеих
составляющих спектров ЯМР (рис.3). Для определения истинной ширины
узкой составляющей спектра величина амплитуды модуляции равна
8,0 А/м.

Интенсивности I_1 и I_2 линий спектра ЯМР зависят от количества ре-
зоннирующих ядер и их подвижности. При одинаковом количестве резони-
рующих ядер, но разной подвижности значения I будут разными [46].

Первые работы по исследованию физически адсорбированной влаги
на ископаемых углях появились в 60х годах [47-51]. Была изучена зависи-
мость адсорбции воды от степени метаморфизма для всех марок углей
Донбасса. Исследования проводились на естественно и искусственно увлаж-
ненных углях.

В работе [52] показано, что адсорбционные центры в углях разных
марок (меняется степень углефикации) обладают разной энергетикой. Зна-
чения ΔH_1 от сорбированной воды в первом монослое уменьшается с рос-
том степени метаморфизма (табл. 2). Максимальное значение ΔH_1 для мар-
ки Д (начало ряда каменных углей) и минимальное для антрацитов.

Таблица 2. Зависимость ΔH_1 узкой линии спектров ЯМР от марки углей.

Марка угля	Д длиннопламенный	Ж жирный	К коксовый	Т тощий	А антрацит
ΔH_1 , А/м	43,0	39,8	35,8	32,6	18,3

С увеличением количества сорбированных слоев величина ΔH_1
уменьшается. При искусственном увлажнении, предварительно высушен-
ных и дегазированных углей, достигается исходное значение естественной
влажности. Повысить влажность углей выше естественной почти невоз-
можно (т.к. уголь гидрофобен). Например, количество естественной влаги
у выбросоопасных углей марок К – коксовый, Ж – жирный невысоки
 $W = 0,9-1,3\%$. А установлено, что при применении искусственного увлаж-
нения пласта, как способа борьбы с выбросами, именно от количества фи-
зически сорбированной воды зависит эффективность данного способа.
Например для марки Ж значение W должно быть равно 2,0% [53].

Действие физически адсорбированной воды проявляется как в рас-
клинивающем эффекте, так и в ослаблении межмолекулярных связей час-
тиц угольной массы в устьях микротрещин. Сорбционные силы взаимо-
действия воды с твердой поверхностью способны при максимальном вла-
гонасыщении 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 [54].

Для определения количества адсорбированной влаги, необходимой для перевода хрупкого разрушения в вязкое, проводились эксперименты по разрушению углей (моделирование условий выбросов) разным марок с различным содержанием физически связанной воды на установке неравномерного трехкомпонентного сжатия на влагосодержащих кубических образцах (длина ребра 50 мм) [24]. Путем регулирования напряжений σ_1 , σ_2 и σ_3 воспроизводились условия выброса угля. При этом установлено [22], что при содержании влаги в пределах 2-3% (в зависимости от марки угля) выброс не происходит. Дальнейшее повышение влаги не рационально. Обширные шахтные исследования, проведенные в различных геологических условиях, подтвердили, что указанное количество 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 ($K = 7,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), 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 $K = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², что существенно увеличивает степень проникновения воды в пласт. Применение ПАВ для улучшения проникновения воды в угольный массив используется с начала 60-х годов. Однако эта проблема полностью не решена к настоящему моменту. Это вызвано тем, что невозможно подобрать один вид ПАВ для всех марок углей [55]. Иногда даже для одной марки угля, но добываемой в разных шахтах, найденный ПАВ не дает одинаково хорошего эффекта. К тому же стоимость ПАВ довольно высока, а это вызывает повышение затрат на противовыбросные мероприятия. Поэтому из существующих и создаваемых ПАВ подобраны те поверхностно-активные вещества, которые дают хороший эффект при малых концентрациях.

Для решения этой задачи из ПАВ, предварительно исследованных

Киевским институтом коллоидной химии и химии воды АН Украины, отобранные такие, которые при концентрациях 0,01-0,1 % существенно понижают поверхностное натяжение воды.

Наиболее эффективным и дешевым оказался сульфенол. При использовании 0,5% раствора сульфенола, содержание физически адсорбированной влаги достигает 2,5% уже через сутки после начала увлажнения (при наличии естественной влажности 0,95-1,3%) [56, 57]. 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 $\Delta H_{\text{нас}}$ спектров ЯМР от раствора ПАВ больше, чем ΔH_0 от воды при одном и том же процентном содержании воды (табл. 3). Это говорит о большей силе связи воды с сорбционными центрами в случае использования ПАВ.

Таблица 3. Зависимость ΔH_i углей марки К от процентного содержания воды.

W, %	1,0%	1,5%	2,0%	2,7%
ΔH_i , А/м, вода	33,4	27,8	-	-
ΔH_i , А/м, ПАВ	58,1	47,7	42,9	39,8

То, что повышение адсорбированной влаги до 2,0-2,5% увеличивает пластические свойства углей в 2-3 раза, позволило создать методику для способа предотвращения выбросов угля и газа, предварительно увлажняя пласты водным раствором ПАВ [54]. Благодаря предварительному увлажнению пластов растворами ПАВ (при одновременном контроле степени увлажнения методом ЯМР), удалось перевести наиболее выбросоопасные пласты Донбасса в состояние неопасное по внезапным выбросам угля и газа и разработать их.

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 τ_c проще, чем, например, измерения в широком интервале T энтропии [58], диэлектрических потерь на различных частотах, частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [59].

Используя приближенную теорию Бломбергера, Пурселла и Паунда [60] из экспериментальных данных по низкотемпературному уширению линий ЯМР сорбированной воды получена информация об изменении времени корреляции τ_c , характеризующего степень подвижности молекул воды. Согласно работе Дж. Уо, Э. Федина [61], частота корреляций молекул τ_c , ширины линий ΔH и ΔH_0 при данной температуре и температуре жесткой решетки, соответственно, связаны соотношением:

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

где ΔH_0 – ширина линии замороженной решетки; $\alpha = 8 \ln 2$; $\gamma = 4258 \text{ с}^{-1} \text{ Э}^{-1}$; $\omega_c = 2\pi/\tau_c$ – частота реориентации.

Отсюда выражение, определяющее время корреляций τ_c можно представить в виде:

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

Низкотемпературные зависимости ширины линий и вторых моментов были получены для нескольких марок углей в работе [62] (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). Переход происходит не скачком, а постепенно, так как вначале замерзают молекулы, более слабо связанные с поверхностью. Как показал А.Блох [63], ближайшие к поверхности 2-3 монослоя сохраняют подвижность вплоть до весьма низких температур, когда происходит замораживание вращательной подвижности. Для антрацитов переход начинается при 183 К, для углей с $V^e = 26\%$ при 158 К, для углей с $V^e = 39\%$ при 233 К.

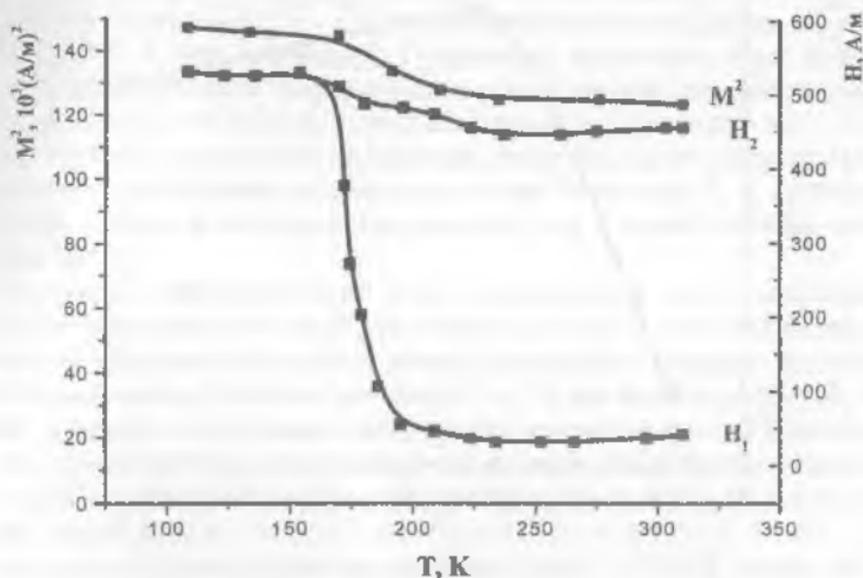


Рис.4. Зависимость ширины линий ΔH_1 , ΔH_2 и вторых моментов M^2 спектров ЯМР от температуры в угле марки А ($V^e = 5\%$).

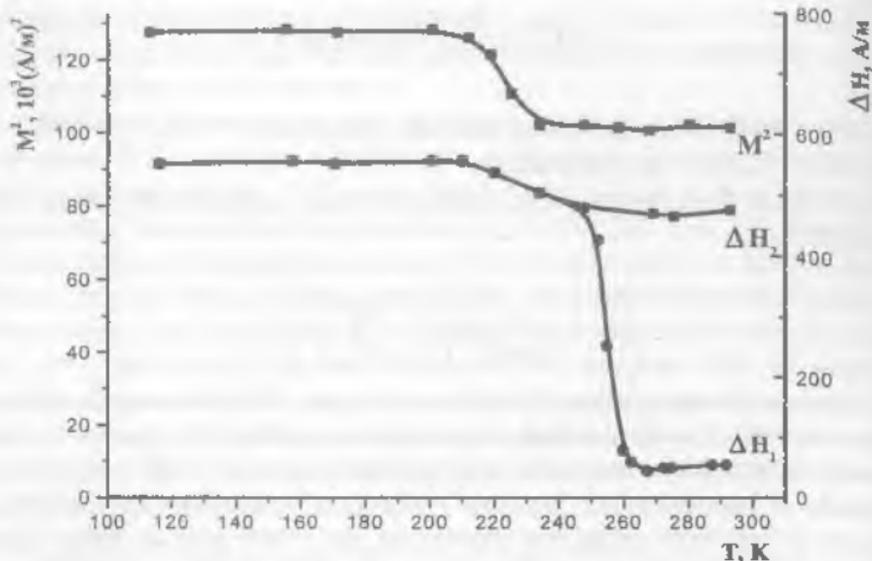


Рис.5. Зависимость ширины линий ΔH_1 , ΔH_2 и вторых моментов M^2 спектров ЯМР от температуры в угле марки К ($V^f = 26\%$).

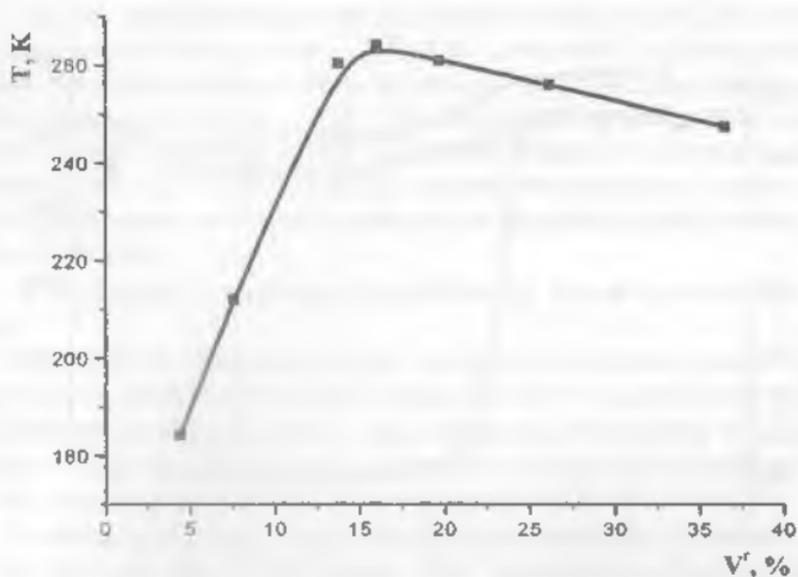


Рис.6. Зависимость температуры T фазового перехода адсорбированной воды из жидкого в кристаллоподобное состояние от выхода летучих V^f углей.

Согласно уравнению Уо-Федина [61] потенциальный барьер заторможенного движения V_0 выражается простым соотношением

$$V_0 = 155,4 T \text{ (К) Дж/моль,} \quad (8)$$

где T – температура фазового перехода.

Максимальная величина V_0 составляет 40,74 кДж/моль для углей с выходом летучих $V^f=39\%$, минимальная – 28,43 кДж/моль для антрацитов ($V^f=5\%$). Таким образом, связь молекул воды с сорбционными центрами наибольшая для углей средней стадии метаморфизма. Как следует из (6), время корреляций τ_c для углей с $V^f=39\%$ составляет $2,8 \cdot 10^{-5}$ с при температуре 233 К для углей с $V^f=26\%$ такое же время корреляций для молекул воды получаем уже при температуре 253 К, а для антрацитов с $V^f=5\%$ время корреляций равно $3,1 \cdot 10^{-5}$ при температуре 173 К.

Адсорбция в углях низкой и средней стадией метаморфизма по классификации Я. де Бура является локализованной адсорбцией. Адсорбция воды в антрацитах, ближе по типу к не локализованной адсорбции.

4.3. 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 ($\tau_c \approx 3 \cdot 10^{-12}$ с) и попадает во временной интервал максимальной чувствительности импульсного ЯМР, равного значению $10^{-11} - 10^{-6}$ 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 [64].

Изучение углей затруднено из-за содержание в них одновременно пор разных диаметров (от микро- до макропор) [65]. И хотя для водорода получено наибольшее количество данных, существуют большие трудности теоретической интерпретации значений T_1 и T_2 для этого ядра [64, 66, 67]. Поэтому, в качестве модельных сорбентов были использованы силикагели.

В работах [68-70] 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 τ составляли $100 \cdot 10^{-3}$ с, при измерениях времен релаксации, меньших $160 \cdot 10^{-3}$ с, τ иногда уменьшалось до $60 \cdot 10^{-3}$ с.

Для измерения T_2 при медленном изменении магнитного поля про-

писывались спектры ЯМР 1H для различных значений задержки τ между 90 и 180 градусными импульсами. Зависимости амплитуды линий ЯМР от задержки τ удовлетворяют экспоненциальному закону:

$$A = A_0 \exp(-2\tau/T_2) \quad (9)$$

из которого и определялось время T_2 .

Авторами работы [69] предложена модель расчета толщины моно-слоя h сорбированной воды. Для этого упрощено строение сорбированного слоя: адсорбированная вода разделяется на поверхностную часть (моно-слой), непосредственно взаимодействующую с поверхностью твердого тела, и объемную часть [71-75]. Исходя из этого предположено, что имеет место короткодействующее взаимодействие между поверхностью и молекулами жидкости, а так же между поверхностной областью и объемной частью жидкости в образце, поэтому скорость поперечной 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, что вытекает из того, что взаимодействие между молекулами жидкости и стенками поры - это ядерное диполь-дипольное взаимодействие, величина которого пропорциональна r^{-6} . Поверхностный слой назван монослоем.

В результате несложных преобразований получено:

$$T_2 = \frac{v}{v_s} \frac{T_s}{1 + \frac{v-v_s}{v} \frac{T_s}{T_b}} \quad (11)$$

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

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

Если в образце имеются поры только одного размера и они однородно заполнены жидкостью, то индуцированная ядерная намагниченность будет затухать экспоненциально во времени с временем поперечной релаксации T_2 равным:

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

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, или не выполняется условие быстрого молекулярного обмена, то значения T_2 будут различными для разных частей образца. В этом случае ядерная намагниченность затихает неэкспоненциально, поскольку представляет собой сумму экспоненциальных зависимостей с различными значениями T_2 . В этом случае, при применении формулы (13), получено среднее значение T_2 .

Постепенно уменьшая 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) записывается в виде:

$$T_2 = \frac{V T_s}{S h}, \quad (14)$$

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 в зависимости 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, т.е. V_0 - это объем пор.

На рис. 7 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 [64].

Экспериментальные данные при малом увлажнении образца были произвольно аппроксимированы прямой линией. Точка пересечения прямых соответствует границе условного монослоя. Все аппроксимации сделаны в приближении наименьшей средне-квадратичной ошибки. Как видно из рисунка, 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

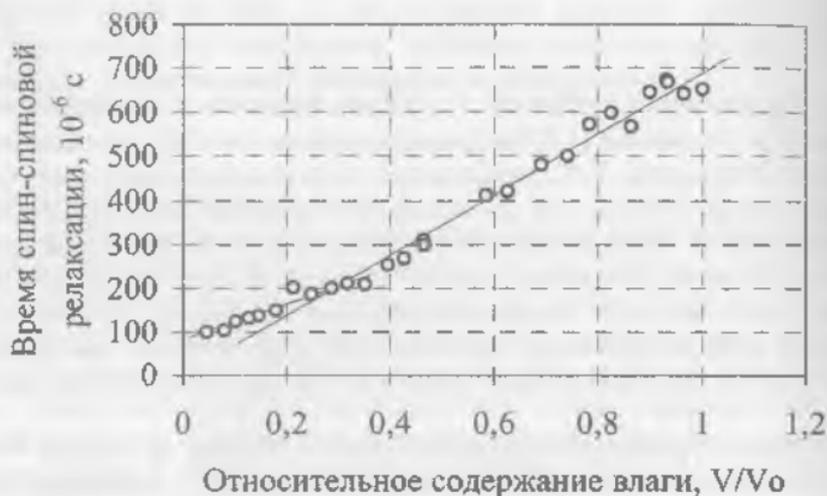


Рис.7. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания влаги для силикагеля с радиусом пор 0,9 нм.

монослоя $T_2=200 \cdot 10^{-6}$ с и объем воды V_S , соответствующий полному заполнению поверхностного монослоя: $V_S=0,31 V_0$, или $V_S=6,6 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, что соответствует толщине слоя $h = 0,103$ нм.

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 относятся все сказанное ранее при описании зависимости T_2 для силикагеля

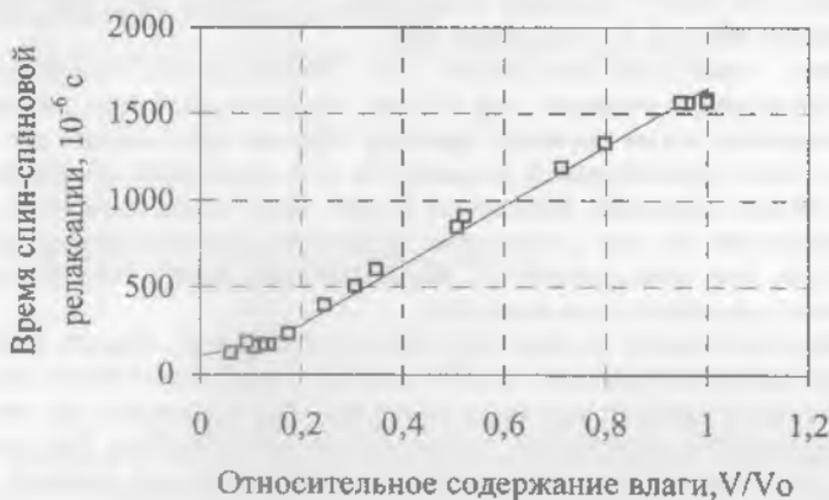


Рис.8. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания влаги для силикагеля с радиусом пор 1,4 нм.

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 $V_S = 0,11V_0$, т.е. $V_S = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ и $h = 0,084 \text{ нм}$. Из зависимости также определено время спин-спиновой релаксации для заполненного монослоя $T_2 = 170 \cdot 10^{-6} \text{ с}$.

Полученные значения толщины первого монослоя воды \sim в 3 раза меньше размера молекул воды. Такое большое отличие не может быть объяснено пренебрежением кривизны 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 $h = 0,3 \text{ нм}$, при этом время спин-спиновой релаксации для первого монослоя составляло $T_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ [64]. Получение заниженных значений h можно объяснить тем, что молекулы воды в поверхностном слое распределены не по всей геометрической поверхности, а адсорбируются вокруг гидроксильных групп [76, 77]. С таким предположением согласуются малые значения величины T_S , вызванные более сильной связью молекул воды с поверхностными гидроксильными силикагелями [72]. Пересчитав объем монослоя на единицу поверхности и исходя из того, что каждая молекула воды связана с одной группой ОН [76, 77], получено, что на 1 нм^2 поверхности в среднем приходится 3,5 и 2,8 гидроксильные группы для силикагелей с радиусами пор 0,9 нм и 1,4 нм, соответственно.

Описанная методика была применена к исследованию увлажненных образцов углей марок Д ($V^f = 39,0\%$), Т ($V^f = 9,0\%$) и А ($V^f = 5,0\%$). Остальные марки углей обладают малой сорбционной способностью, и поэтому, сигналы от протонов воды не регистрировались. Наибольшей сорбционной способностью обладают угли марки Д - ($V^f = 39,0\%$), влажность которых достигает 13%.

Время релаксации T_2 протонов воды при определенной влажности определялось из спада ядерной намагниченности при этой влажности с использованием подгоночной кривой, состоящей из суммы двух экспонент:

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

где T_{2y} - время релаксации протонов угля, a - константа, b , T_2 - варьируемые константы, τ - время задержки между 90° и 180° 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.



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

Время спин-спиновой релаксации для полностью заполненного монослоя воды $T_2=120 \cdot 10^{-6}$ с и адсорбционная емкость монослоя $\lambda=2,31$ моль/кг. Для полностью высушенного образца было измерено время релаксации $T_{2y}=20 \cdot 10^{-6}$ с. Эти данные совпадают с данными полученными с помощью изотерм сорбции для углей марки Д [78].

Для угля марки А с $V^A=9,0\%$ 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 $25 \cdot 10^{-6}$ 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 $T_{2y}=const$. Полученные значения T^*_{2y} и T_2 в зависимости от влажности приведены в таблице 4.

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

$W, \%$	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

Эффект несохранения константы T_{2y} в первой экспоненте уравнения (15), которая описывает затухание ядерной намагниченности от протонов угля, объяснен 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, 80]. Открытые поры соединяются с внешней поверхностью угольного образца, и это позво-

ляет 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 обуславливает 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 будет 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 монослой для угля марки Т (с $V^i = 9,0\%$) соответствует влажности 2,2% (при больших влажностях T_2 линейно зависит от влажности). Емкость монослоя $\lambda = 0,55$ моль/кг. Время релаксации T_2 для полностью заполненного монослоя составляет $T_2 = 180 \cdot 10^{-6}$ с. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от содержания влаги показана на рис. 10.



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

Экспериментальные данные для антрацита А ($c V^l = 5,0\%$) получены непрерывным методом. Экспериментально измерялись ширины линий ЯМР, используя полученные значения, вычислялось время T_2 , исходя из лоренцевой формы ЯМР линии. Зависимость имеет типичный вид (рис.11): 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 $80 \cdot 10^{-6}$ с, емкость монослоя $\lambda=0,28$ моль/кг.

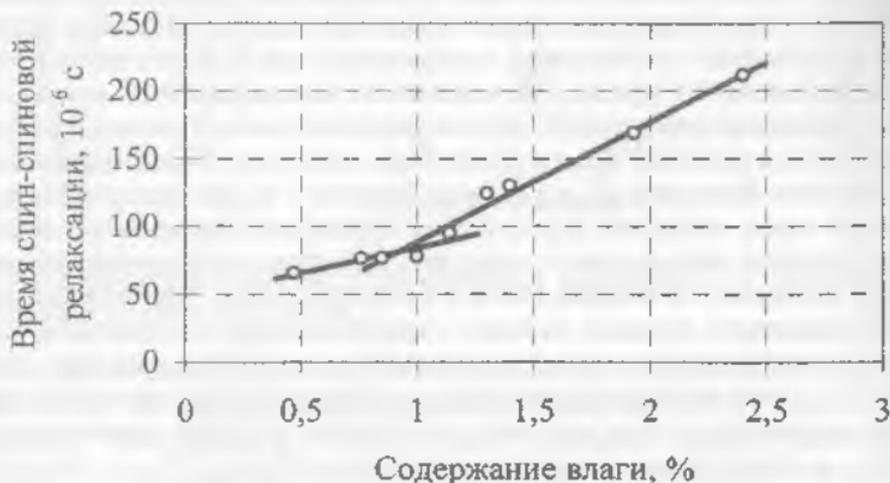


Рис.11. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительно содержания влаги для угля марки А.

Основываясь на полученных результатах, делается вывод, что методика предложенная для определения емкости условного монослоя в силикагелях [68] применима для ископаемых углей.

5. 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 м^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 $45 \text{ м}^3/\text{т}$. Поэтому весьма выгодно при извлечении основного полезного ископаемого (угля), попутно проводить промышленное извлечение метана.

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

К системе уголь - метан понятие адсорбции как концентрации метана из газовой фазы на поверхности пор не применимо. Во-первых, в углях происходит объемное заполнение поля сорбционных сил 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. 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 назвали «метаном в твердом растворе». В работах [81-84] показано, что на долю метана в твердом растворе приходится около 80% всего сорбированного метана [81-84].

Применение классических теорий (разработанных для сорбционных материалов) для оценки количества и поведения метана в угле является ошибкой многих исследователей. В работах [85,86], 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. При использовании теорий, применяемых в работах [87-88] нельзя объяснить, почему природные угли марок «К», «Ж», обладая минимальным поровым объемом (среди остальных марок), могут содержать метана до $30 \text{ м}^3/\text{т}$.

5.1. Фазовое состояние метана в ископаемых углях

Использование методики ЯМР широких линий позволило получить более точную информацию о поведении метана в угле. Спектры ЯМР углеметановых образцов имеют вид, аналогичный спектрам влагонасыщенных углей (см. рис.3). Однако, сравнение интенсивностей узких линий спектров ЯМР систем уголь-метан и уголь-вода, показало, что значения интенсивностей сорбированного метана ($I_{\text{м}}$) значительно больше значений интенсивностей адсорбированной воды ($I_{\text{в}}$) при одинаковом процентном содержании сорбированных веществ, т.к. подвижность сорбированного метана больше подвижности сорбированной воды (рис.12).

Для повышения точности измерений в полученной зависимости (рис.12) используются не сами интенсивности $I_{\text{метана}}$ и $I_{\text{воды}}$, а их отношения к интенсивности широкой линии I_2 . Интенсивность широкой составляющей спектра ЯМР I_2 используется как репер, так как в пределах углей одной марки ее значение остается постоянным [89]. Наличие эталонных зависимостей сорбированного метана и воды, дают возможность определить, какой именно сорбат находится в исследуемом угле.

ЯМР метод широких линий также позволяет разделять сорбированный в порах метан от «твердотельного метана», так как подвижность последнего намного меньше. Например, миграция молекул метана в открытых порах (в самых узких фильтрационных каналах) имеет коэффициент диффузии $D=10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, при твердотельной диффузии $D_{\text{м}}=10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} - 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (в зависимости от марки).

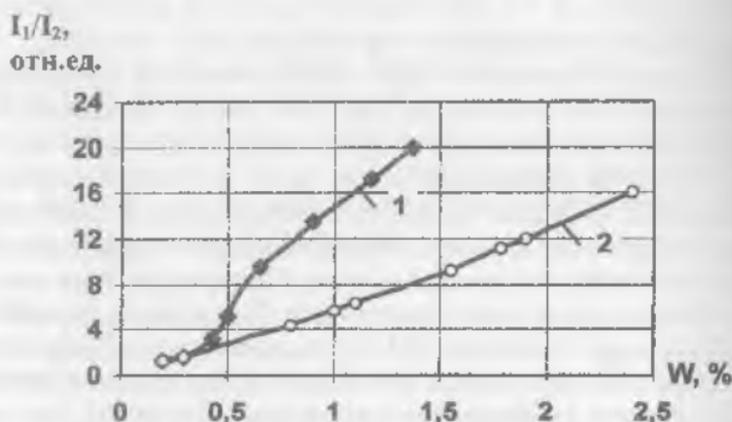


Рис.12. Зависимость отношения интенсивностей I_1/I_2 линий спектров ЯМР от процентного содержания воды и метана в антраците: 1 – метан; 2 - вода.

В работах [90, 91], при исследовании процессов десорбции, выделены две фазы метана обладающие разной подвижностью. Чтобы максимально приблизить исследуемый процесс к естественным условиям, угольные образцы вырезались в виде цилиндров диаметром 8мм и длиной 20мм (для лучшего заполнения колебательного контура). Благодаря этому в образцах сохраняются открытые и закрытые поры, а также трещины, что позволяет более точно моделировать сорбционные процессы.

Десорбция метана из метанонасыщенного угольного вещества носит многоступенчатый характер, что связано (как сказано выше) с разной формой существования метана в структуре угля (свободного, сорбированного в порах, в твердом растворе). В первые минуты уходит свободный метан, локализованный внутри макропор и трещин. В течение нескольких первых часов уходит метан, сорбированный в порах [91, 92], десорбция из твердого углеметанового раствора растянута на десятки часов.

По изменениям, происходящим в ЯМР - спектрах метанонасыщенных углей прослежен ход десорбции метана из твердого углеметанового раствора. Пример спектров, записанных в условиях, оптимальных для регистрации широкой и узкой составляющих, показан на рис.13а. 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 [93], позволяет сделать вывод, что сама узкая линия ЯМР спектра также имеет сложную форму рис.13б. Она разделяется на две составляющие с ширинами $\Delta H_3=47,7-79,6$ А/м и $\Delta H_4=7,9-15,9$ А/м, отвечающие двум разным по подвижности группам метана.

Линия с шириной ΔH_3 относится к метану в твердом растворе, линия с шириной ΔH_4 - к метану сорбированному в порах. Десорбция метана из

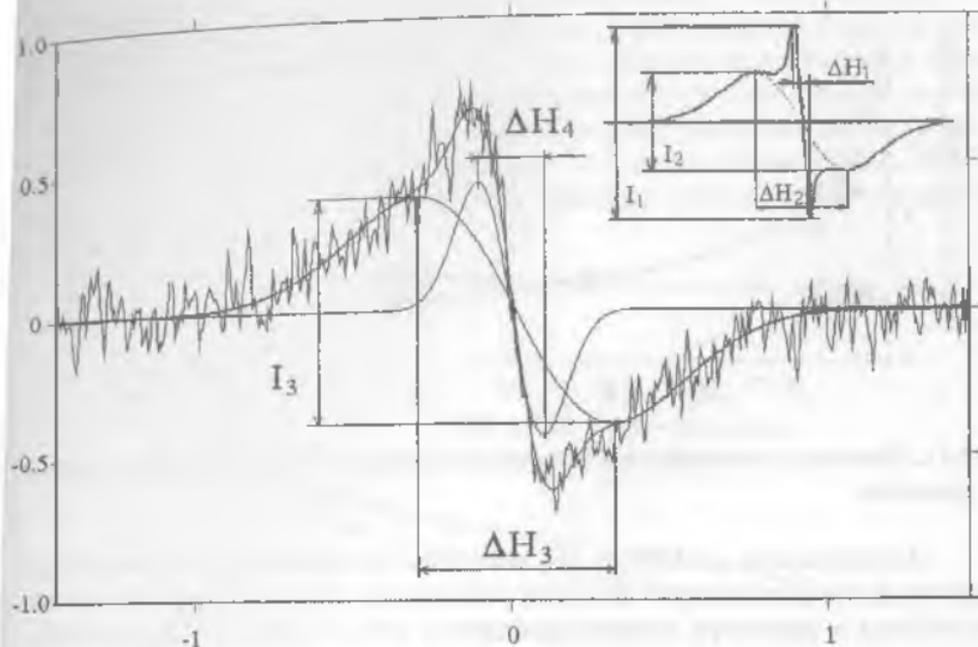


Рис.13. Спектр ЯМР системы уголь-метан (а); разложение на составляющие узкой линии общего ЯМР-спектра системы уголь-метан (б).

угольного вещества идет непрерывно с момента снятия давления насыщения и носит последовательный характер: место ушедшего в атмосферу свободного и сорбированного порами и трещинами метана занимает соответствующее количество метана, выходящего из твердого раствора. Поскольку объем пор и трещин, в которых локализуется свободный и сорбированный метан, в угольном образце постоянен, то в нем в каждый момент времени находится вполне определенное количество метана, которое удаляется путем фильтрации из образца и замещается новым, поступающим путем твердотельной диффузии. Иначе говоря, количество ядер водорода, определяющих площадь компоненты узкой линии с $\Delta H_1 = 7,9-15,9$ А/м, можно считать в некоторых пределах постоянным. При вычитании ее из общей площади узкой линии, получены изменения параметров линии, формируемой ядрами водорода, находящимися в твердом углеметановом растворе. Зависимость амплитуды и ширины линии твердого раствора от времени для угля марки «К» ($V^2 = 31,0\%$) приведена на рис.14.

С течением времени общая интенсивность узкой двухкомпонентной линии падает, при этом ее ширина меняется слабо. Т. е. в угле даже через несколько десятков часов после начала дегазации, метан находится в твердом растворе, уменьшается только его количество. Характер зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени в целом соответствует установившимся представлениям о ходе десорбции метана из угольного вещества.

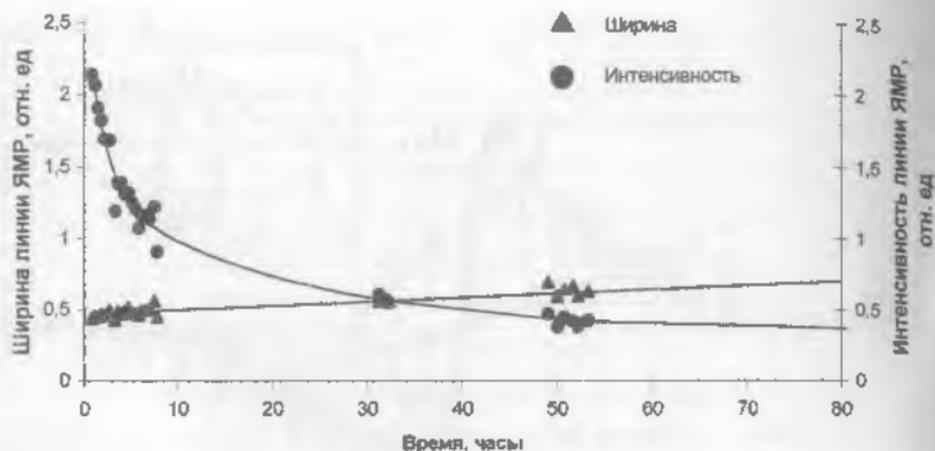


Рис.14. Зависимость ширины и амплитуды линии углеметанового раствора от времени.

Одновременно с ЯМР (на тех же углях), применение рентгеноструктурного анализа позволило показать изменения, происходящие (во время десорбции) в структуре метанонасыщенного угля. В работ [92] показано, что возрастает степень упорядоченности углеродной структуры ф метанонасыщенного угля, изменяются рентгеноструктурные параметры. При десорбции метана значения рентгеноструктурных параметров возвращаются к исходным. Этим подтверждается предположение о том, что метан внедряется в угольную структуру, изменяя ее и эти изменения обратимы.

5.2. Сорбция метана выбросоопасными углями

Как уже сказано, марки углей отличаются друг от друга сорбционными свойствами, значит ширина узкой составляющей линии ЯМР спектров ΔH_i от сорбированного метана (при его равном количестве) меняется в зависимости от марки угля. Значение ΔH_i уменьшается с ростом степени метаморфизма. В пределах одной марки угля, при равном процентном содержании метана, ΔH_i ЯМР спектров примерно одинакова. Это относится к углям спокойных невыбросоопасных пластов (целиков). Как показали исследования, проведенные на выбросоопасных и невыбросоопасных углях, значения ΔH_i в первом случае больше [15]. Ширина узкой составляющей ЯМР-спектров для выбросоопасных метанонасыщенных углей марки Т увеличилась на ~13%, для марки К - на ~16%. Подобное явление объясняется полученными на ЯГР-спектрометре результатами [94], показывающими, что в выбросоопасном состоянии увеличивается степень полимеризации структуры. Это вызывает появление новых адсорбционных центров, что повышает энергию сорбционных взаимодействий.

В углях претерпевших выброс сорбционные способности значительно уменьшаются. Это происходит за счет частичного разрушения алифатической части угля (раздел 2.3) и самой поровой системы. Обнаружено [95], что в выброшенных углях и углях взятых из спокойных областей (в преде-

лах одного пласта и одной марки), предварительно метанонасыщенных, процесс десорбции идет с разной скоростью, что хорошо контролируется по уменьшению величин отношений I_1/I_2 (см. рис.15). Из полученной зависимости видно, что выброшенный уголь (зависимость 3) во-первых, сорбирует метана меньше, чем уголь целика, во-вторых, десорбция метана из него проходит намного быстрее. Уже через 4–5 часов метана в таких образцах почти не остается. Тогда как из образцов целика метан уходит в течение нескольких дней.

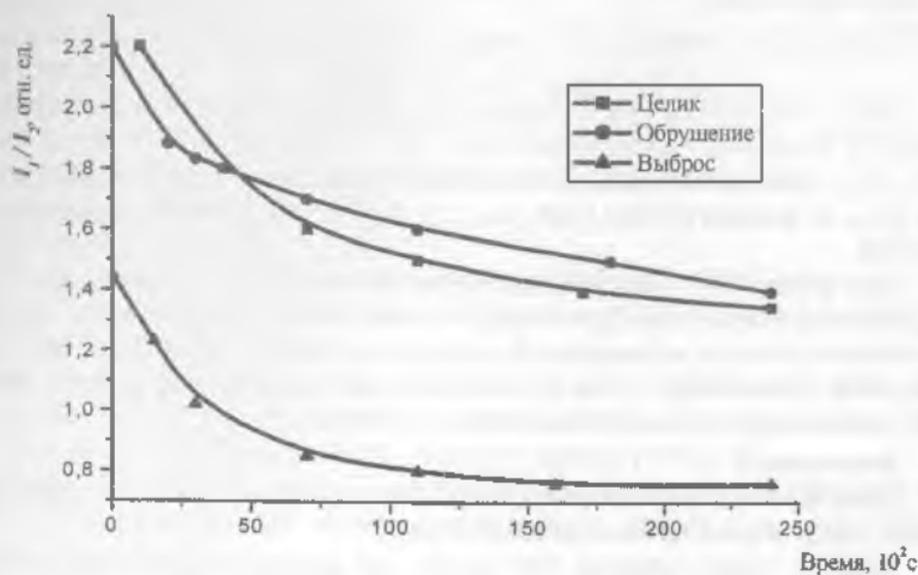


Рис.15. Изменение отношения интенсивностей линий спектров ЯМР метанонасыщенных углей от времени десорбции.

Различия в десорбции метана из выброшенного угля от десорбции его из целика позволили разработать способ классификации газодинамических явлений [96]. Это необходимо для отличия внезапных выбросов угля и газа от внезапного обрушения (высыпания) угля на крутых пластах. Сорбционные способности углей, взятых из зоны: высыпания, не меняются и такие угли ведут себя также как угли из нетронутой зоны (целика) (рис.15, линия 3). Ранее не существовало физически обоснованного критерия разделяющего, выброс и высыпание и, как правило, тип ГДЯ устанавливался экспертной комиссией по результатам натуральных обследований места происшествия.

Необходимость однозначного определения типа ГДЯ (газодинамического явления) связано с выбором мероприятий, препятствующих их появлению. Как правило, мероприятия, направленные на уменьшение упругих свойств угля, применяются для профилактики внезапных выбросов. В тоже

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, происшедшими в производственных объединениях Артем- и Донецкуголь.

На основе полученных данных разработан критерий, характеризующий тип ГДЯ, в виде

$$B = \left(\frac{I_{1n}}{I_{2n}} - \frac{I_{1d}}{I_{2d}} \right) \left(\frac{I_{1d}}{I_{2d}} \right)^{-1}$$

где I_{1n} , I_{2n} — интенсивность соответственно узкой и широкой линий спектров угля, не подвергнутого ГДЯ, у.е.; I_{1d} , I_{2d} — 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», успешно применяемый на шахтах Донбасса.

Заключение

Цель данной статьи показать применение методов ЯМР при решении важных для угольной промышленности задач.

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

Давно возникла необходимость выработать научный подход к жизненно важным проблемам горняков. Обзор сделан с целью привлечь внимание широкой физической общественности к несколько необычной для них проблеме физических процессов, происходящих в ископаемых углях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уо Джо Новые методы ЯМР в твердых телах (М.: Изд. "Мир", 1978) с.180
2. Van Krevelen D W Coal (Amsterdam, Elsevier Publ. Corp., 1961) p.514
3. Скрипченко Г Б ХТТ 6 18 (1984)
4. Гросберг А Ю, Хохлов Р В Статистическая физика макромолекул (М.: Наука, 1989) с.344
5. Русьянова Н Д и др. ХТТ (3) 3 (1984)

6. Richards R E, Yorke R W Y. Chem.Soc. 6 2489 (1960)
7. Van Vleck J H Phys.Rev. 74 9 1168 (1948)
8. Пестряков Б В ХТТ 4 8 (1982)
9. Пестряков Б В Автореф. Дис. ...канд.физ.-мат.наук (Красноярск: СТИ, 1986)
10. Vander I, Rotkofaky H I Fuel 55 3 203 (1976)
11. Deno N C Fuel 60 210 (1981)
12. Ohtsuka Y, Nozawa T, Tomita Y, Hatano M Fuel 83 1363 (1984)
13. Neviran R N, Davenport S J, Meinhold R H Chem. Div. Dep. Sci. and Res. Rept. 1 20 (1984)
14. Алексеев А Д, Сереброва Н Н, Ульянова Е В, Прошко В Я ДАН УССР 3 3 (1987)
15. Алексеев А Д, Сереброва Н Н, Ульянова Е В ДАН УССР 9 25 (1989)
16. Алексеев А Д, Зайденварг В Е, Синолицкий В В, Ульянова Е В Радиофизика в угольной промышленности (М.: Недра, 1992) с. 184
17. Тагер А А Химия 1 191 (1978)
18. Фролков Г Д и др. ХТТ 1 9 (1988)
19. Гагарин С Г, Еремин И В, Лисуренко А В ХТТ 3 3 (1997)
20. Христианович С А, Салганик Р Л Препринт ИПМ АН СССР №152 (М.: ИПМ АН СССР, 1980)
21. Круглицкий Н И, Третинник В Ю, Алексеев А Д, Оробченко В И, в Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем Т.13 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (К.: Наукова думка, 1981) с.95
22. Алексеев А Д, Стариков Г П, Малюга М Ф, Аносов О С Обработка выбросоопасных пластов водными растворами ПАВ (К.: Техника, 1988) с. 88
23. Алексеев А Д, Осыка Е И, Тодосейчук А Л А.с. 394692 СССР, М. Кл.G01 3108 (1973)
24. Алексеев А Д, Недодаев Н В А.с. 756034 СССР, М. Кл. E 21 F 5/00 (1980)
25. Прогноз выбросоопасности пластов по процентному содержанию воды и метана в угле Препринт ДФТИ АН УССР (Донецк: ДФТИ, 1982)
26. Гиббс Док В Термодинамика: Статистическая механика (М.: Наука, 1982) с.584
27. Randles J E. Phys. Chem. Liquids 7 1/2 107 (1977)
28. Clifford J, in: Water: a comprehensive treatise Vol.5 (Ed. By F. Franks) New York: Plenum 1975)
29. Дубинин М М (Изв.АН СССР Сер. Химия 5 с.996 (1974)
30. Croxton C Statistical mechanics of the lignid surbace (Chichester: Wiley, 1980)
31. Henniker J C Rev. Modern Phys. 21 332 (1949)
32. Etzler F M, Drost-Hansen W, in: Colloid and Interfase Science Vol.8 (Ed. by M. Kerker) (New York: Acad. Press, 1976) p.517

33. Манк В В, Лебовка Н И, в Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем Т.16 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1984) с.38
34. Ридал Э Развитие представлений в области катализа (М.: Мир, 1971) с.252
35. Де Бур Я Х Динамический характер адсорбции (М.: Изд-во иностр.лит., 1962) с.291
36. Схолтен Й Й, Крейер С Структура и свойства адсорбентов и катализаторов (М.: Мир, 1973) с.168
37. Френкель Я И Кинетическая теория жидкостей (Л.: Наука, 1975) с.592
38. Де Бур Я Х Катализ: Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций (М.: Изд-во иностр.лит., 1959) с.18
39. Everret D I Proc. Chem. Soc. 2 38 (1957)
40. Тарасевич Ю И, в Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем Т.16 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1984) с.28
41. Габуда С П, Ржавин А Ф Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках (М.: Наука, 1978) с.160
42. Манк В В Укр.хим.журн. 43 911 (1978)
43. Габуда С П ДАН СССР 143 840 (1962)
44. Лундин А Г, Федин Э И ЯМР спектроскопия (М.: Наука, 1986) с.172
45. Абрагам А Ядерный магнетизм (М.: Иностранная литература, 1963) с.551
46. Пул Ч Техника ЯМР спектроскопии (М.: Мир, 1970) с.572
47. Алексеев. А Д и др., в Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых Т.2 11 (1970)
48. Neuman P S, Pratt L, Richards R E 175 645 (1955)
49. Sanada J, Honda H, Nishioka A J Appl. Polymer 19 94 (1962)
50. Белых Л Г, Скрипка А Л, Куралец О А Зав.лаб. 2 168 (1963)
51. Артемов А В, Бинеев С А ХТТ 2 13 (1975)
52. Алексеев А Д, Морозенко Е В, Сереброва Н Н ДАН УССР 8 630 (1979)
53. Алексеев А Д, Стариков Г П ДАН СССР 259 1075 (1981)
54. Алексеев А Д и др. Препринт ДФТИ (6) 61 (Донецк: ДФТИ АН УССР, 1983) с.28
55. Круглицкий Н Н и др., в Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем Т.13 (Под ред. Ф Д Овчаренко) (Киев: Наукова думка, 1981) с.95
56. Ульянова Е В Автореф. Дис. ...канд.физ.-мат.наук (Донецк: ДФТИ, 1988)
57. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Шевченко Л В, в Горная геофизика Т.1 (Под ред. Н Р Надирашвили) (Тбилиси, ИГТМ, 1989) с.75
58. Валькенштейн Структура и физические свойства молекул (М.-Л., 1955) с.490
59. Гречишкин В С, Скрипов Ф И, в Парамагнитный резонанс (Казань, 1959) с.160

60. Bloembergen N, Purcell E M, Pound R Phys. Rev. 73 679 (1948)
61. Уо Джо С, Федин Э И ФТТ 4 2233 (1962)
62. Алексеев А Д, Кривицкая Б В, Пестряков Б В ХТТ 2 94 (1977)
63. Блох А М Структуры воды и геологические процессы (М.: Недра, 1969) с.191
64. D'Orasio F, Bhattacharja S, Halperin W P Phys. Rev. 42 9810 (1990)
65. Грег С, Синг С Адсорбция, удельная поверхность, пористость (М.: Мир, 1984) с.407
66. Banavar J R, Schwartz L V Phys. Rev. Lett. 58 1411 (1987)
67. McCall K R, Gnyer R A Phys. Rev. 43 808 (1991)
68. Алексеев А Д, Троицкий Г А, Ульянова Е В, Хмара В М ФТВД 9 4 104 (1999)
69. Алексеев А Д, Троицкий Г А, Ульянова Е В, Завражин В В, в Физико-технические проблемы горного производства (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДонФТИ НАНУ, 1999) с.3
70. Alexeev A D, Ulyanova E V, Zavrzhin V V, in Intern. Conf. Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 14-19 September 2001 Abstracts (Kyiv: PLM MP 2001) p.106
71. Кельцев Н В Основы адсорбционной техники (М.: Химия, 1984) с.159
72. Chon S H, Seidel C Bull Magnetic Resonans 12 1-2 107 (1990)
73. Манк В В, Лебовка Н И Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в гетерогенных системах (Киев: Наукова думка, 1988) с.430
74. Giona M, Giustiniani M Ind. Eng. Res. 34 3848 (1995)
75. Guyer R A Phys. Rev. B 48 5997 (1993)
76. Gallegos D P, Smith D M, Brinker C J J.of Colloid and Interfase Science 124 186 (1988)
77. Кисилев А В Успехи химии 25 6 705 (1956)
78. Тарасевич Ю И, Рак В С Коллоидный журнал 60 1 84 (1998)
79. Алексеев А Д, Василенко Т А, Ульянова Е В ХТТ 3 39 (1999)
80. Alexeev A D, Vasilenko T A, Ulyanova E V Fuel 78 635 (1999)
81. Айруни А Т Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах (М.: Наука, 1987) с.310
82. Алексеев А Д, Айруни А Т, Зверев И В, в Физ.-техн.проблемы разработки полезных ископаемых Т.3 65 (1994)
83. Airuni A et al. in Proc. of the 23 Intern. Conference of Safety in Mines Research Institutes (Washington: USA, 1989) p.505
84. Алексеев А Д и др. Диплом №9 на открытие №А-016 (1994)
85. Milewska-Duda J Fuel 66 1570 (1987)
86. Бобин В А Автореф. дис. ... д-ра техн.наук (Москва: ИПКОН. 1992)
87. Harpalani S, Schraufnagel R Fuel 69 551 (1990)
88. Weishauptova Z, Medek J Fuel 77 71 (1998)
89. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Коврига Н Н, в Физ.-техн.проблемы горного производства Т.3 (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2001)

90. Alexeev A D, Ulyanova E V, Kovriga N N, in 11th Intern. Symposium on intercalation compounds, May 27-31 (Moscow, Russia, 2001) p.200
91. Алексеев А Д и др., в Научные труды Национального горного университета Т.15 (Под ред. Г Г Пивняк) (Днепропетровск: НГУ, 2002) с.192
92. Алексеев А Д, Шаталов Г Г, Ульянова Е В ФТВД 13 (4) 100 (2003)
93. Алексеев А Д, Завражин В В, Троицкий Г А ФТВД 12(1) 71 (2002)
94. Поляков П И, Ульянова Е В, Василенко Т А, в Физ.-техн.проблемы горного производства Т.1 (Под ред. А Д Алексеева) (Донецк: ДФТИ НАНУ, 1998) с.16
95. Ульянова Е В, Стариков Г П, Кузяра В И ФТВД 1 67 (1995)
96. Алексеев А Д, Ульянова Е В, Спожакин А И Патент 19118, Е 21 F 5/00 (1993)