

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

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

## ИЗМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОДЫ В ОБЪЕМЕ ПОР ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 19 января 2010 года

*Представлены результаты измерений методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  и коэффициента самодиффузии воды в порах двух образцов ископаемых углей, насыщенных влагой в лабораторных условиях. Измерения проведены на спектрометре спин-эхо и стационарном ЯМР-спектрометре широких линий на резонансных частотах спинов ядер водорода  $^1\text{H}$  на частоте 20 МГц при температурах от 115 до 308 К. Оба метода ЯМР показали существование фазового перехода воды в объеме пор углей в интервале температур 180–230 К. Согласно формуле Уо–Федина энергия фазового перехода  $U_0 = 27\text{--}53$  кДж/мол. Из аррениусовых зависимостей для  $T_2$  получены энергии активации, которые изменяются от  $E_a = 18$  кДж/мол при высоких температурах до  $E_a = 4$  кДж/мол в области низких температур. Отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии от аррениусовой объясняется переходом от объемной к поверхностной диффузии при низких температурах. Обсуждается зависимость энергии активации вблизи температуры фазового перехода воды и энергии фазового перехода от размера пор.*

**Ключевые слова:** ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ископаемый уголь, пористость, диффузия, сорбция, энергия активации

ЯМР-спектроскопия – одно из современных направлений исследования пористых сред, к которым относится ископаемый уголь. Этот метод позволяет изучать особенности структуры системы пор, химического состава и фазового состояния сорбатов, содержащихся в объеме пор. При исследовании углей традиционный метод – стационарный ЯМР, в котором измеряется ширина линий ядер водорода  $^1\text{H}$ , дополняется релаксационной спектроскопией. С помощью импульсного спектрометра измеряют времена поперечной (спин-спиновой)  $T_2$  и продольной (спин-решеточной)  $T_1$  релаксации спинов ядер  $^1\text{H}$  образца, помещенного в градиентное магнитное поле ЯМР-спектрометра.

К динамическим характеристикам флюидов на молекулярном уровне относят времена релаксации, коэффициент самодиффузии, связанные с ними

времена корреляции трансляционной  $\tau$  и вращательной  $\tau_\theta$  подвижности молекул флюида. Использование методов ЯМР, рассеяния нейтронов [1–4] и диэлектрических измерений [5] позволяет установить времена корреляции и сделать вывод о механизмах релаксации при воздействии на молекулу флюида высокочастотными электромагнитными колебаниями, а также определить энергию связи молекул флюида и их распределение по степени связи в каждом состоянии.

Для этих целей используют обычную ( $\text{H}_2\text{O}$ ) или дейтерированную ( $\text{D}_2\text{O}$ ) воду [6], метан  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды [7,8]. Сорбентами служат различные пористые среды – силикагель, пористое стекло и т.п. При изменении температуры, когда происходит переход сорбата в другое фазовое состояние, изменяется подвижность молекул сорбата, что отражается в изменении времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , а также второго момента и ширины линии, измеряемых с помощью импульсного и стационарного ЯМР соответственно.

В данной работе представлены данные для температурных зависимостей динамических параметров воды в углях марок А и Д. Измерения проводили на спектрометре спин-эхо и стационарном ЯМР-спектрометре на резонансной частоте  $f \approx 20$  МГц спинов ядер водорода  $^1\text{H}$  в интервале температур от 115 до 308 К. В качестве модельных пористых сорбентов использовали также силикагели с известными размерами пор.

### Методика

Угольные фракции 2–2.5 mm и образцы цилиндрической формы насыщали парами воды в эксикаторе при комнатной температуре. Кроме того, были подготовлены два вида образцов для угля марки Д с естественной влажностью. Низкотемпературные измерения проводили на установке [9], позволяющей поддерживать температуру в объеме контура ЯМР-спектрометра от 115 до 308 К. На первом этапе эксперимента достигали минимальную температуру, а затем ее повышали за счет регулирования скорости испарения жидкого азота. Температуру регистрировали термодатчиком с точностью 1 К.

Аппроксимацию зависимости амплитуды сигнала спин-эхо от времени для  $T_2$  проводили в предположении наличия двух компонент – от сорбента и от воды. Две компоненты в сигнале спин-эхо могут также возникать при наличии двух состояний воды: более связанной у стенок пор и менее связанной – в объеме крупных пор. При понижении температуры вода меняет свою подвижность и при низких температурах переходит в твердое состояние – лед, что может приводить к появлению компоненты сигнала с малым временем релаксации  $T_2 \approx 20$  мкс. Коэффициент диффузии  $D$  сорбата определяется по отличию кривой релаксации сигнала от экспоненциальной зависимости [10].

Измерение времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации проводили методом прогрессивного насыщения [11]. Релаксация сигнала в этом случае также аппроксимировалась двумя слагаемыми.

Для сравнения импульсного и автодинного методов были проведены измерения при протяжке температуры от комнатной до 73 К для углей, насыщенных водой. Время спин-спиновой релаксации может быть оценено по ширине линии  $\Delta B$  в гауссовом представлении, измеренной с помощью стационарного ЯМР-спектрометра, т.е.  $T_2 = 1.41/(\gamma\Delta B)$ .

Температурные зависимости времен релаксации исследовали как в полупологарифмических (аррениусовых) координатах, так и в виде зависимости  $T_1$  и  $T_2$  от температуры в приближении линейного уравнения, что позволяло определить энергию активации  $E_a$  и сделать заключение о механизме релаксации спинов при воздействии последовательности импульсов ЯМР-радиочастотного диапазона.

### Измерения импульсным методом (спин-эхо)

Характерные зависимости времени спин-спиновой  $T_2$  и спин-решеточной  $T_1$  релаксации для углей показаны на рис. 1. Наблюдается уменьшение  $T_1$  при понижении температуры до  $\sim 220$  К. Затем происходит увеличение  $T_1$  и выход на некоторое постоянное значение. Минимальному  $T_1$  соответствует соотношение  $\omega_0\tau_\theta \sim 1$  для резонансной частоты протона  $\omega_0$  и времени корреляции  $\tau_\theta$  при внутримолекулярном диполь-дипольном механизме релаксации спинов [11,12]. Вблизи комнатной температуры  $\tau_\theta$  достаточно мало, так что  $\omega\tau_\theta \ll 1$  и  $1/T_1 \sim \tau_\theta$ .

Согласно экспериментальным данным для цилиндрического образца (антрацит) более связанная компонента  $T_1$  в аррениусовых координатах зависит линейно от  $1/T$  на отрезке ( $233 < T < 273$ ) К, что соответствует энергии активации  $E_a \approx 12$  кДж/моль. Вблизи температуры 220 К имеется минимум  $T_1(T)$ . При более низких ( $167 \text{ К} < T < 213 \text{ К}$ ) температурах тоже можно выделить линейный участок с  $E_a = 4$  кДж/моль. Это связано с тем, что при понижении температуры объемная подвижность молекул сорбата уменьшается, и перенос

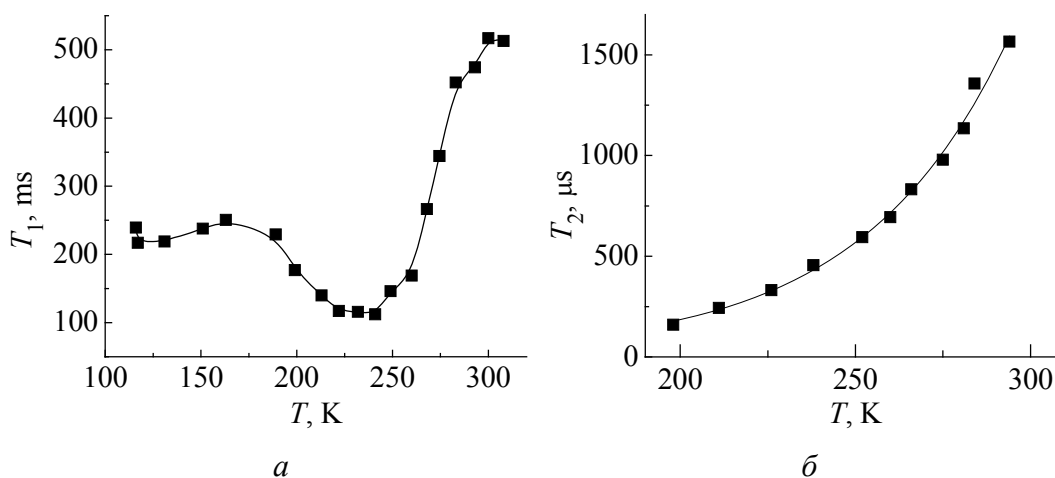


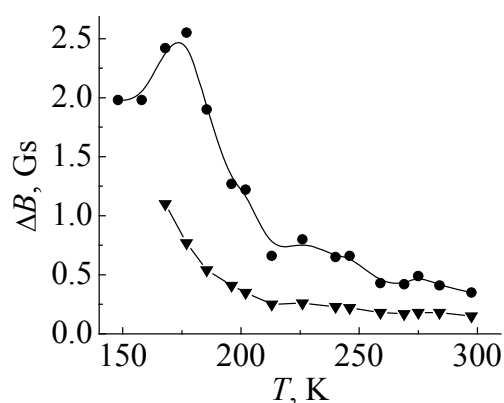
Рис. 1. Зависимости  $T_1$  (а) и  $T_2$  (б) от температуры для антрацита

молекул происходит вдоль поверхности пор. Кроме того, вместо трансляционного диполь-дипольного механизма начинает работать вращательный механизм релаксации спинов сорбата, на что указывают температурные зависимости  $T_2$ . Если в интервале температур от комнатной до 263 К аррениусовы зависимости позволяют получить энергию активации  $E_a$  в интервале 14–20 kJ/mol, то при температурах ниже 173 К  $E_a \approx 4$  kJ/mol, что соответствует вращательному механизму релаксации спинов  $^1\text{H}$  молекул воды.

### Автодинный метод

**Уголь А.** Для сравнения температурных измерений, полученных на ЯМР-спектрометре широких линий, с данными спин-эхо были проведены преобразования и построены графики температурных зависимостей обратных величин  $1/\Delta B$ , которые прямо пропорциональны  $T_2$ :  $\ln(1/\Delta B) = a - b(1/T)$ , где  $b = E_a/R$ ,  $E_a$  – энергия активации.

При фиксированной ширине широкой линии, соответствующей спинам  $^1\text{H}$  водородсодержащей компоненты угольного вещества, проведено разделение узкой линии, относящейся к флюиду, на две компоненты (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость от температуры ширины узкой линии двух компонент воды для антрацита, полученная при измерениях автодинным методом: ● –  $\Delta H_{\text{sorb}}$ , ▼ –  $\Delta H_{\text{free}}$

более широкая линия относится к сорбированной (более связанной) компоненте воды; более узкая – к свободной (менее связанной) компоненте. В этом случае для менее связанной компоненты воды в интервале температур от комнатной до 167 К имеем  $E_a = 17.9$  kJ/mol. То есть энергия активации объемной воды в этом случае совпадает с результатами измерений на спектрометре спин-эхо. Для более связанной воды в интервале температур от комнатной до 200 К  $E_a = 8.5$  kJ/mol.

Более связанная компонента испытывает фазовый переход. На это указывает уширение линии, которое происходит в интервале 213–177 К до величины  $\Delta B = 2.55$  Gs ( $T_2$  уменьшается до 130  $\mu\text{s}$ ). Согласно формуле Уо–Федина  $U_0 = 154.5T$  J/mol [13] энергия фазового перехода  $U_0 = 29.2$  kJ/mol.

**Уголь Д.** Для узкой линии, относящейся к более подвижной составляющей сигнала – воде, получено, что ее амплитуда при понижении температуры остается почти постоянной вплоть до 243 К при сохранении ширины линии  $\Delta B = 0.185$  Gs. Переход к времени релаксации  $T_2$  дает значение 1790  $\mu\text{s}$ , что хорошо согласуется с прямыми измерениями методом спин-эхо для увлажненного угля марки Д.

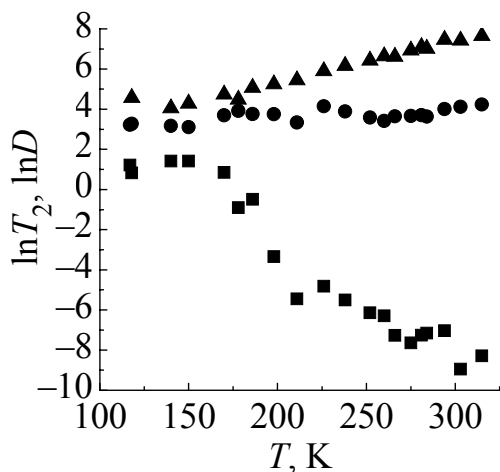
При низких температурах происходит уширение узкой линии, связанное с изменением фазового состояния воды. Среднее значение температуры перехода 178 К, что дает согласно формуле Уо–Федина  $U_0 = 26.7$  kJ/mol.

В аррениусовых координатах выполняется линейная зависимость  $\ln(1/\Delta B)$  от  $1/T$ , из которой следует  $E_a = 17.3$  kJ/mol для узкой линии в интервале температур 204–243 К.

После фиксирования ширины широкой линии на всем температурном интервале данные снова пересчитывали. При этом были выделены две узкие компоненты, для которых вычислены температуры фазовых переходов от жидкого к твердому состоянию воды. Для менее подвижной компоненты температурный интервал достаточно протяженный: от 203 до 243 К (среднее значение 223 К). Тогда  $U_0 = 33.45$  kJ/mol, ширина линии возрастает до  $\Delta B = 2.6$  Gs. Переход ко времени релаксации дает  $T_2 = 126$   $\mu$ s.

Для сравнения приведем данные измерений для угля марки Ж, занимающего промежуточное положение в ряду метаморфизма. После преобразований, как это сделано выше для антрацита, имеем в интервале температур от комнатной до  $T = 240$  К  $E_a = 14.1$  kJ/mol. При более низкой температуре ширина узкой линии не изменяется,  $\Delta B = 3.1$  Gs. Это означает, что  $T_2 = 106$   $\mu$ s. Фазовый переход для более связанной компоненты происходит при среднем значении  $T = 230$  К. Это соответствует уширению линии до  $\Delta B = 1.3$  Gs ( $T_2 = 248$   $\mu$ s). По формуле Уо–Федина получаем  $U_0 = 52.8$  kJ/mol.

### О коэффициенте диффузии



**Рис. 3.** Зависимости от температуры времени спин-спиновой релаксации воды  $T_{2w}$  (▲), водородсодержащей компоненты угля  $T_{2c}$  (●) и коэффициента самодиффузии воды  $D$  (■) для антрацита

Как было отмечено выше, коэффициент самодиффузии  $D_s$  воды в объеме пор определяли методом спин-эхо. В случае антрацита в интервале температур ( $100 < T < 315$ ) К величина  $D_s$  увеличивалась при уменьшении температуры от  $2.5 \cdot 10^{-8}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$   $m^2/s$  (рис. 3). В аррениусовых координатах для коэффициента самодиффузии получена энергия активации  $E_a = 27$  kJ/mol. Если аппроксимировать кривые релаксации для угля Д с естественной влагой с учетом диффузии, то в интервале 283–252 К имеем для коэффициента диффузии  $E_a = 52$  kJ/mol, что подтверждает наличие сильносвязанной воды в образцах угля с естественной влагой.

Температурные зависимости времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  для спинов

ядер водорода, входящих в молекулу воды, в условиях ограниченной геометрии порового объема углей позволяют проследить изменение подвижности молекул  $H_2O$ . При температурах от комнатной до температур, близких к 273 К, реализуется объемная диффузия молекул, которая в условиях ограниченной геометрии пор не всегда подчиняется аррениусовой зависимости, что демонстрирует график для  $D$ , полученный в угле Д с естественной влагой, или график для антрацита (рис. 3). При более низких температурах зависимость  $\ln D$  от  $1/T$  является линейной (для угля Д). При дальнейшем понижении температуры возможно увеличение коэффициента диффузии, а также времени спин-спиновой релаксации.

Мы связываем такую зависимость с включением дву- и одномерного трансляционного переноса вдоль поверхности пор при наличии градиента концентрации молекул [14]. Кроме того, при уменьшении температуры трансляционная подвижность молекул снижается. Поэтому измеренные коэффициенты диффузии на самом деле являются коэффициентами самодиффузии, характеризующими вращательную подвижность спинов ядер водорода, входящих в молекулу  $H_2O$ . Подтверждением этого заключения являются значения энергии активации, полученные из температурной зависимости времен релаксации  $T_2$ . Трансляционной подвижности молекул воды соответствуют энергии активации  $E_a \approx 12-18$  kJ/mol, а вращательной –  $E_a \approx 4$  kJ/mol. Все промежуточные стадии температурных режимов дают кажущиеся энергии активации, включающие все существующие состояния воды в сложной системе пор углей: свободное, сорбированное в монослой на поверхности пор и промежуточные состояния.

Аномальное поведение коэффициента самодиффузии при изменении температуры, отличное от аррениусовой, объясняется изменением механизма переноса (релаксации) спинов ядер водорода, входящих в молекулу воды [4,15]. При низких температурах изменяется подвижность молекул, время корреляции  $\tau_0$  изменяется по закону, отличному от аррениусовой зависимости, что в условиях ограниченной геометрии изменяет условия релаксации магнитных моментов ядер водорода, приводя к увеличению диффузии на несколько порядков при понижении температуры.

Для времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  выше отмечалось наличие минимума в температурной зависимости для воды при  $T = 232$  К. При диполь-дипольном механизме релаксации связь между коэффициентом трансляционной диффузии и  $T_1$  определяется выражением  $D = 0.25 \cdot 10^{-8} T_1$  (где  $T_1$  в секундах) [16]. Эта зависимость выполняется в области температур больше температуры минимума. Для проверки этого механизма мы использовали измерения на спектрометре спин-эхо для антрацита и угля Д. Поскольку в порах существуют две компоненты воды – более свободная и сорбированная на стенках пор, кривую релаксации сигнала ЯМР можно представить в виде суммы двух слагаемых, имеющих свои значения  $T_1$ . Нами были вычислены коэффициенты диффузии  $D$  при понижении температуры от 283 до 211 К, которые даны в таблице для антрацита вместе с энергией активации.

Таблица

Температурная зависимость времени продольной релаксации  $T_1$  и коэффициента диффузии  $D$  для сорбированной и объемной фракций воды в порах антрацита

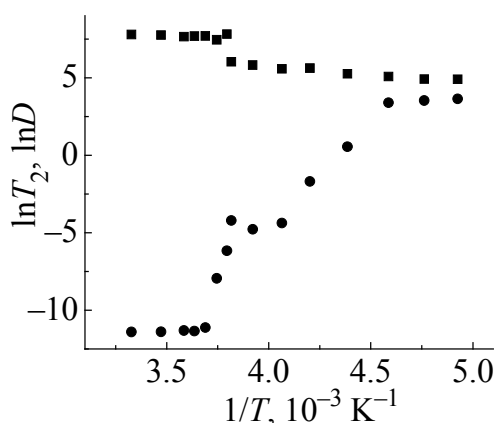
$T, K$	$T_{1,sorb}, ms$	$D_{sorb}, 10^{-10} m^2/s$	$T_{1,free}, ms$	$D_{1,free}, 10^{-9} m^2/s$
283	77.2	1.93	892	2.23
274	61.7	1.54	692	1.73
266	66.3	1.66	871	2.18
260	60.7	1.5	412	1.04
252	60.9	1.5	572	1.43
238	–	–	199	0.5
227	–	–	269	0.67
211	–	–	139	0.35
		$E_a = (4.1 \pm 1.9) kJ/mol$	$E_a = (13.1 \pm 2.2) kJ/mol$	

Действительно, сорбированная компонента имеет энергию активации, совпадающую с таковой для вращательного движения, а более подвижная компонента имеет кажущуюся энергию активации, близкую к энергии активации свободного движения молекул воды. Отметим, что значение  $D_{1,free} = 2.23 \cdot 10^{-9} m^2/s$  при 283 К практически совпадает с данными для воды при комнатной температуре, когда объемный коэффициент самодиффузии  $D_0 = 2.15 \cdot 10^{-9} m^2/s$  [17]. Присутствие объемной фазы воды в порах исследуемых углей еще раз подтверждает выводы, сделанные ранее о том, что пространственная разрешающая способность ЯМР-спектрометра спин-эхо, созданного в Институте физики горных пород, для углей составляет 0.15–10  $\mu m$  [16].

### Сравнение с модельными образцами

В качестве модельных образцов, позволяющих понять основные закономерности, полученные для углей, были взяты силикагели, имеющие различные размеры пор. Амплитуда сигнала от протонов воды в порах силикагеля СК-5а с размером пор 0.5 nm в интервале температур (230 <  $T$  < 300) К хорошо аппроксимируется одной экспоненциальной зависимостью для времени спин-спиновой релаксации  $T_2 = a_0 \exp(a_1 t)$ , где  $t$  – время. Однако в аррениусовых координатах можно выделить два интервала, в которых значения энергии активации различны. Так, при  $T > 233$  К  $E_a = 15.3$  kJ/mol, которая близка к  $E_a$  объемной диффузии воды. При более низких температурах трансляционная подвижность воды снижается. Здесь  $E_a = 4.0$  kJ/mol, что характерно для вращательных степеней свободы молекул, сорбированных на поверхности пор.

Кривые спада сигнала ЯМР во времени при измерении времени продольной релаксации также аппроксимируются двумя слагаемыми. Во всем интервале температур происходит возрастание  $T_1$  при уменьшении температуры, причем на отрезке (225 <  $T$  < 270) К выполняется линейная зависимость



**Рис. 4.** Зависимости от температуры времени спин-спиновой релаксации воды  $T_2$  (—■—) и коэффициента самодиффузии  $D$  (—●—) в аррениусовых координатах по данным спин-эхо в объеме пор силикагеля МПС-250 с размером пор 26 нм. Хорошо заметен фазовый переход при температуре 262 К

ся фазовый переход, когда происходит замерзание воды, приводящее к уширению линии при измерении автодинным методом.

Воду в силикагелях с большими порами МПС-250 (26 нм) и МСА-750 (38 нм) можно четко разделить на две компоненты: объемную воду и сорбированную на поверхности пор на активных центрах. Некоторые свойства воды можно объяснить наличием обмена между двумя компонентами [18]. Согласно измерениям спин-эхо для обеих компонент наблюдается фазовый переход при температуре 262 К (рис. 4). Происходит резкая смена подвижности воды, и согласно Уо–Федину можно определить энергию фазового перехода молекул воды в этом пористом сорбенте. В данном случае имеем  $U_0 = 40.6$  кДж/мол.

Наиболее показательны изменения динамики протонов  $^1\text{H}$  воды в порах силикагеля КСК-2 с размерами пор 6.5 нм. Из данных спин-эхо в аррениусовых координатах можно выделить три линейных участка. Для самой высокотемпературной области ( $T > 263$  К) получено  $E_a = 4.1$  кДж/мол. На участке температур ( $222 < T < 270$ ) К  $E_a = 23.2$  кДж/мол. На самом низкотемпературном интервале ( $182 < T < 222$ ) К  $E_a = 10.8$  кДж/мол (рис. 5).

Для первого слагаемого, входящего в выражение для времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  сигнала эхо, по всему интервалу измеряемых температур  $E_a = 4$  кДж/мол. Аналогично угольным образцам (см. рис. 1) график для второй компоненты  $T_1$  имеет минимум при  $1/T = 0.00473$  ( $T = 211$  К), соответствующий выражению  $\omega_0\tau_\theta \sim 1$ . В аррениусовых координатах более низкотемпературную часть графика можно аппроксимировать уравнением прямой линии с энергией активации  $E_a = 7.4$  кДж/мол, для более высокотемпературной

$1/T_1 \sim T$ , а минимум температурной зависимости, при которой  $\omega_0\tau_\theta \sim 1$ , приходится на  $T > 273$  К. Это означает, что динамика протонов  $^1\text{H}$  происходит по диполь-дипольному механизму в режиме медленного обмена в окрестности активных центров сорбента при достаточно высокой энергии активации  $E_a = 30$  кДж/мол. Поскольку размеры пор и молекулы воды сравнимы, наблюдаемые эффекты характеризуют подвижность воды в условиях существенных геометрических ограничений. В малых объемах пор затруднительно образование кластеров воды, и свойства молекул воды соответствуют сорбированным на поверхности молекулам. Кроме того, в порах малых размеров не наблюдается



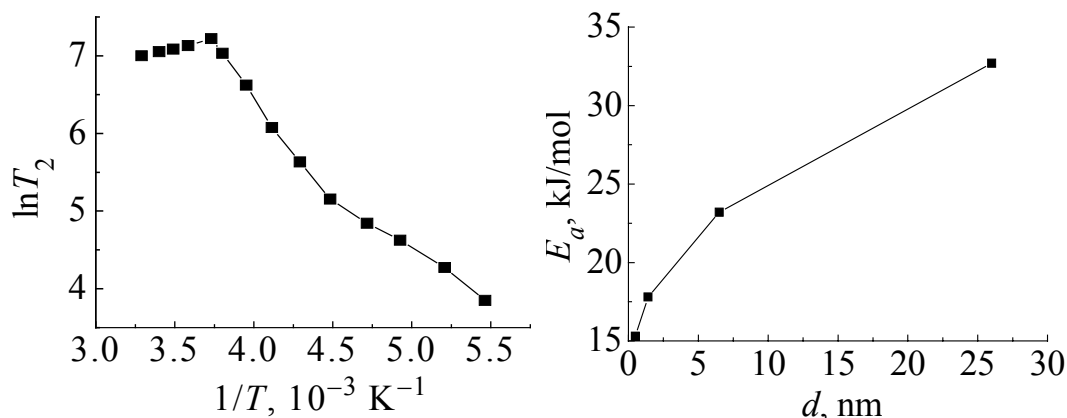


Рис. 5. Зависимость от температуры времени спин-спиновой релаксации воды  $T_2$  в аррениусовых координатах для силикагеля КСК-2 с размером пор 6.5 nm

Рис. 6. Энергия активации для  $T_2$  воды в порах силикагелей в зависимости от диаметра  $d$  пор

области  $E_a = 10.5 \text{ kJ/mol}$ . То есть как  $T_1$ , так и  $T_2$  относятся к одной фракции воды. Минимум  $T_1$  и точки перегиба линейных зависимостей  $T_2$  в аррениусовых координатах соответствуют смене подвижности воды и ее структурным перестройкам при данных температурах.

Для исследованных модельных сорбентов получена зависимость энергии активации для  $T_2$  от размера пор вблизи фазового перехода (рис. 6). Аналогичная зависимость выполняется и для угольных образцов (наши данные и [19]).

### Выводы

Результаты исследования с помощью ЯМР-методов подтверждают закономерности поведения динамических характеристик молекул воды в углях Д и А при низких температурах, полученных для других пористых сред [20,21]. Наличие распределения пор по размерам в углях приводит к менее ярко выраженной зависимости фазового перехода для измеренных времен релаксации и коэффициента самодиффузии воды от размера пор. Так, для силикагелей, имеющих узкие пики в распределении пор по размерам, температура фазового перехода четко фиксируется на температурной зависимости в аррениусовых координатах (см. рис. 4).

1. R. Bergman, J. Swenson, Nature **403**, 283 (2000).
2. J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S.H. Chen, A.J. Dianoux, Phys. Rev. **A31**, 1913 (1985); R. Mills, J. Phys. Chem. **77**, 685 (1973).
3. J.R. Zimmerman, W.E. Britten, J. Chem. Phys. **61**, 1328 (1957).
4. F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro et al., J. Chem. Phys. **124**, 161102 (2006).
5. D. Bertolini, M. Cassettary, G. Salvetti, J. Chem. Phys. **76**, 3285 (1982).
6. H.E. Stanley, J. Teixeira, J. Chem. Phys. **73**, 3404 (1980).

7. *S.W. Lo*, Correlation of NMR Relaxation Time with Viscosity/Temperature, Diffusion Coefficient and Gas/Oil Ratio of Methane-hydrocarbon Mixtures, Ph. D. dissertation, Rice University, Houston, Texas (1999).
8. *J.W. Riehl, K. Koch*, J. Chem. Phys. **57**, 2199 (1972).
9. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.Н. Молчанов и др.*, Материалы XVII Международной научной школы им. акад. С.А. Христиановича, Крым, Алушта, 17–23 сентября 2007 г., Симферополь (2007), с. 10.
10. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий*, ФТВД **19**, № 4, 117 (2009).
11. *А.А. Ваиман, И.С. Пронин*, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
12. *E. Lang, H.D. Lüdemann*, J. Chem. Phys. **67**, 718 (1977).
13. *Дж. Уо, Э.И. Федин*, ФТТ **4**, 2233 (1962).
14. *В.И. Ролдугин, В.М. Жданов, В.В. Волков*, Структура и динамика молекулярных систем, эл. журн. № 4, 84 (2008).
15. *S.-H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio et al.*, PNAS **103**, 12974 (2006).
16. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков*, ФТВД **18**, № 2, 128 (2008).
17. *Y. Nakashima*, Nuclear Science and Technology **41**, 981 (2004).
18. *Дж. Белфорт, Н. Синаи*, Вода в полимерах, С. Роулен (ред.), Мир, Москва (1984); *В.В. Манк, Н.И. Лебовка*, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных средах, Наукова думка, Киев (1988).
19. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Е.В. Ульянова*, УФН **175**, 1217 (2005).
20. *A. Faraone, L. Liu, C.J. Moi et al.*, J. Chem. Phys. **121**, 10843 (2004).
21. *В.И. Бетехтин, А.Н. Бахтибаев, Е.А. Егоров и др.*, Цемент № 10, 8 (1989).

*А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, О.М. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Дончук*

## ЗМІНА ДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВОДИ В ОБ'ЄМІ ПОР ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Наведено результати вимірювань методом ЯМР часів релаксації  $T_1$  та  $T_2$  та коефіцієнту самодифузії води в порах двох зразків викопного вугілля, що насичені вологою, у лабораторних умовах. Вимірювання проводилися на спектрометрі спінового еха та стаціонарному ЯМР широких ліній на резонансних частотах спінів ядер водню  $^1\text{H}$  на частоті  $f \approx 20$  МГц при температурах від 115 до 308 К. Обидва методи ЯМР показали існування фазового переходу води в об'ємі пор вугілля в інтервалі температур 180–230 К. Згідно з формулою Уо–Федіна енергія фазового переходу  $U_0 = 27\text{--}53$  кДж/моль. З ареніусових залежностей для  $T_2$  отримано енергії активації, які змінюються від  $E_a = 18$  кДж/моль при високих температурах до  $E_a = 4$  кДж/моль в області низьких температур. Відхилення температурної залежності коефіцієнту самодифузії від ареніусової пояснюється переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при низьких температурах. Обговорюється залежність енергії активації поблизу температури фазового переходу води та енергії фазового переходу від розміру пор.

**Ключові слова:** ядерний магнітний резонанс (ЯМР), викопне вугілля, пористість, дифузія, сорбція, енергія активації

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Donchuk*

## MODIFICATION OF DYNAMICAL PARAMETERS OF WATER IN PORE VOLUME OF FOSSIL COALS DEPENDING ON TEMPERATURE

The relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  and the self-diffusion coefficient observed by the nuclear magnetic resonance (NMR) methods for water in pores of two coal samples saturated with moisture in laboratory are submitted. Measurements were made by a spin-echo and a stationary broad-band nuclear magnetic resonance spectrometers. The resonant frequency of spins of nucleus of hydrogen  $^1\text{H}$  was 20 MHz at temperatures from 115 to 308 K. The both NMR methods have shown the existence of phase transition of water in coal pores in the 180–230 K temperature range. According to Uo–Fedin, the energy of phase transition  $U_0 = 27\text{--}53$  kJ/mol. The activation energies of  $T_2$  have been obtained which change from  $E_a = 18$  kJ/mol at high temperatures to  $E_a = 4$  kJ/mol at low temperatures. Deviation of the temperature dependence of self-diffusion coefficient from the Arrhenius one is explained by the transition from volumetric to surface diffusion at low temperatures. Dependence of the activation energy near the temperature of phase transition of water and of the phase transition energy on the pore size is discussed.

**Keywords:** nuclear magnetic resonance (NMR), fossil coal, porosity, diffusion, sorption, activation energy

**Fig. 1.**  $T_1$  (a) and  $T_2$  (b) as functions of temperature for anthracite

**Fig. 2.** Temperature dependence of narrow-band width from two components of water for anthracite. The measurements were made by autodyne method:  $\bullet - \Delta H_{\text{sorb}}$ ,  $\blacktriangledown - \Delta H_{\text{free}}$

**Fig. 3.** Temperature dependences of spin-spin relaxation time of water  $T_{2w}$  ( $-\blacktriangle-$ ), hydrogen-containing coal component  $T_{2c}$  ( $-\bullet-$ ) and self-diffusion coefficient of water  $D$  ( $-\blacksquare-$ ) for anthracite

**Fig. 4.** Temperature dependences of spin-spin relaxation time of water  $T_2$  ( $-\blacksquare-$ ) and self-diffusion coefficient  $D$  ( $-\bullet-$ ) in Arrhenius coordinates by spin-echo data in silica gel МПС-250 pore volume, pore size – 26 nm. Phase transition at 262 K is well seen

**Fig. 5.** Temperature dependence of spin-spin relaxation time of water  $T_2$  in Arrhenius coordinates for silica gel КСК-2 with pore size of 6.5 nm

**Fig. 6.** Activation energy for  $T_2$  of water in silica gel pores depending on pore diameter  $d$