

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов,
Г.П. Стариков

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 14 марта 2008 года

Представлены результаты измерений с помощью методики ЯМР спин-эхо времени продольной и поперечной релаксации протонов воды во влагонасыщенных образцах природных сорбентов – ископаемых углей с целью исследования их пористой структуры. Сделаны выводы относительно возможности использования приближения быстрой релаксации для определения механизма и основных характеристик процесса сорбции воды для исследованных сорбентов.

Изучение пористых сред методами ЯМР-спектроскопии имеет достаточно длительную историю, начиная с середины прошлого века [1]. Один из методов, который применяется в данной области – это методика спин-эхо CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill), где используется последовательность радиочастотных импульсов с интервалом между ними τ и с задержкой эхо-сигнала 2τ .

Когда в качестве сорбата применяют воду, заключенную в поровом пространстве, измеряют зависимость амплитуды спин-эхо сигнала ЯМР ядер водорода от времени задержки τ . Индивидуальные кривые магнитной спин-спиновой релаксации протонов воды в диффузионном приближении имеют экспоненциальную зависимость

$$A(t) = M(t) / M(0) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (1)$$

Время релаксации T_2 определяется геометрически средней величиной между поверхностной и объемной скоростями [2]:

$$\frac{1}{T_2} = \left(1 - \frac{\lambda S}{V}\right) \frac{1}{T_b} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_s}, \quad (2)$$

где T_b и T_s – времена релаксации соответственно для объемной и поверхностной частей жидкости; S и V – локальные площадь поверхности и объем,

занимаемый жидкостью в поре; λ – длина, представляющая протяженность взаимодействия молекул сорбата с поверхностью, ответственного за увеличение скорости релаксации. Отношение $\rho = \lambda/T_s$ (surface relaxivity) характеризует силу взаимодействия молекул жидкости с поверхностью сорбента и проницаемость поверхности для данной молекулы. Действительно, $\rho \rightarrow \infty$ соответствует случаю идеально поглощающей поверхности, и бóльшая величина ρ означает более высокую проникающую способность сорбента [3].

Когда имеется некоторое распределение пор по размерам, из кривой релаксации можно получить усредненное значение времени релаксации [4]:

$$\rho \frac{1}{T_2} = \sum_{j=1}^{N_p} \rho \frac{1}{T_{2j}} \frac{n_j}{N} = \sum_{j=1}^{N_p} \frac{S_j}{V_j} \frac{n_j}{N} = \overline{\left(\frac{S}{V} \right)}. \quad (3)$$

В (3) суммирование проводится по номерам групп пор, n_j/N – относительная доля пор, имеющих площадь поверхности S_j и объем V_j . Поскольку молекулы сорбируются в атмосфере, насыщенной парами жидкости, по всей поверхности пор, можно считать, что $S = \text{const}$. Изменяя влажность образца последовательным просушиванием его при повышенной температуре, можно по измеренному времени релаксации T_2 определить произведение ρS . При этом принимается, что ρ не зависит от размеров пор.

Действительно, если реализуется режим насыщения влагой в один слой, то в выражении (2) поверхность S можно считать постоянной величиной. Поэтому изменение объема V жидкости в порах при десорбции будет связано с T_2 линейной зависимостью [5]:

$$T_2(w) = \left(\frac{m_0}{S \rho \rho_w} \right) w, \quad (4)$$

где m_0 – масса сухого образца сорбента, ρ_w – плотность сорбата. Выражение в скобках является тангенсом угла зависимости $T_2 = T_2(w)$ и позволяет вычислить произведение поверхности пор S и ρ . Для наших данных принималась плотность насыщенных паров воды $\rho_w = 3 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ при температуре 303 К.

В приближении быстрой релаксации (short time) [3] при спин-эхо спектроскопии пористых сред предполагается выполнение условия

$$\rho \gg \sqrt{D_0/t}, \quad (5)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии воды в объеме, t – время измерения. Тогда кривая намагниченности отклика среды на импульсное изменение воздействия в малых объемах пор аппроксимируется зависимостью

$$M(t)/M_0 = 1 - 2 \frac{S}{V_p} \left(\frac{D_0 t}{\pi} \right)^{1/2} + O(t). \quad (6)$$

Если

$$\rho \ll \sqrt{D_0/t}, \quad (7)$$

временная зависимость кривой намагниченности имеет вид

$$M(t)/M_0 = 1 - \frac{S}{V_p} \rho t + O(t^{3/2}). \quad (8)$$

В настоящее время известны экспериментальные методы совместного определения распределения пор, удельной поверхности сорбентов и ρ , требующие одновременного использования методик ЯМР, сорбционных методов или методов малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяний [3,6,7]. Получаемые при этом величины ρ для исследуемых сорбентов находятся в интервале $\rho < 100 \mu\text{m/s}$, что соответствует приближению (7). При одновременном определении времени спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации появляется возможность из экспериментальных данных по релаксации в градиентном магнитном поле протонов воды, которой насыщен пористый материал, получить данные о диффузионной подвижности воды в порах, а также удельную поверхность пор S/V_p и величину ρ [4].

Предполагается, что время поперечной (спин-спиновой) релаксации для протонов воды T_2 связано с параметрами порового пространства и градиентом магнитного поля G_0 при ЯМР спин-эхо согласно [8] выражением

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho \frac{S}{V_p} + \frac{2}{3} \gamma^2 \tau^2 D G_0^2, \quad (8)$$

где γ – гиромагнитное отношение для протона, D – коэффициент самодиффузии, τ – расстояние между импульсом и эхо-сигналом. Для условий эксперимента на установке спин-эхо ИФГП при индукции магнитного поля $B = 0.4 \text{ Т}$ и постоянном градиенте $G_0 = 1.6 \text{ Т/м}$ второе слагаемое существенно меньше первого, и им можно пренебречь. Тогда

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho \frac{S}{V_p}. \quad (9)$$

Следует также учитывать, что релаксация полного сигнала ЯМР зависит как от молекул сорбата, связанных с поверхностью, так и от молекул, заполняющих объем пор. Поэтому T_2 связано с объемным T_b и поверхностным T_s временами поперечной релаксации равенством (2) или следующим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_b}. \quad (10)$$

Поскольку время релаксации жидкости при объемном заполнении пор гораздо больше, чем время релаксации спинов у поверхности ($T_b \gg T_s$), будет справедливо равенство $T_s \approx T_2$.

В наших измерениях величины T_2 использовалась двухимпульсная методика (90° – τ – 180°) спин-эхо, предложенная Г. Карром и И. Парселом [9].

Дополнительную информацию удастся получить о структурных неоднородностях сорбентов, используя теорию фракталов [10]. Анализ двумерных изображений структуры пористых материалов, полученных с помощью атомного силового [11] и сканирующего [12] микроскопов, позволяет получить фрактальную размерность d_f иерархической структуры поверхности, заключенную в интервале $1 < d_f < 2$. Из двумерных изображений поверхности для области монофрактала линейных масштабов иерархической структуры можно определить фрактальную размерность поверхности порового пространства D , предполагая скейлинговое распределение пор по размерам $f(r) \sim r^{-B}$, где f – плотность вероятности, $B = D - 1$, поскольку выполняется равенство $D = d_f + 1$ [7] в области монофрактала линейных масштабов иерархической структуры.

Если известны нижняя l и верхняя ξ границы области фрактальности, то минимальный масштаб L_{cg} , на котором релаксируют спины в пространстве пор, связан с временем релаксации равенством [10]:

$$T_{2,short} = L_{cg}^2 / D_0, \quad (11)$$

где

$$L_{cg} = l(\Lambda/l)^{D-1}, \quad (12)$$

$\Lambda = D_0 / \rho$, D_0 – коэффициент самодиффузии воды. Часть намагниченности, которая следует этому закону быстрой релаксации, определится из равенства $f = (L_{cg} / \xi)^{2-D}$.

С помощью (11) и (12), зная наименьшее измеренное значение T_2 при изменении влагонасыщенности сорбента, можно определить толщину слоя λ ,

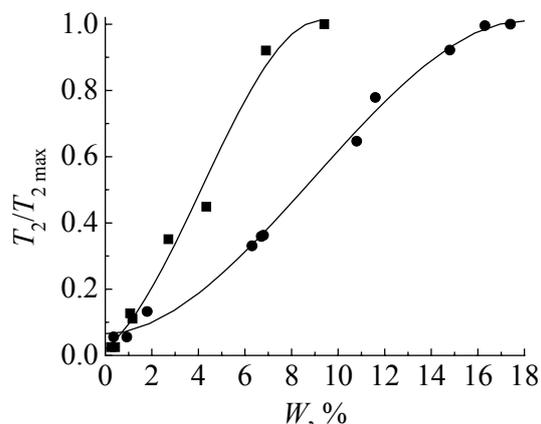


Рис. 1. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов воды в поровом пространстве углей от влажности: ■ – антрацит, ● – уголь марки Д

соответствующего традиционно называемому приближению сорбции монослоя. Толщину последнего находят по точке перегиба графика зависимости $T_2(w)$ (рис. 1).

Ранее, используя изображения структуры ископаемых углей, были определены характерные масштабы фрактальности и фрактальная размерность иерархической структуры поверхности, полученные с помощью атомного силового микроскопа [11]. Для исследуемых в данной статье образцов углей марок Д (длиннопламенный) и А (антрацит)

интервалы линейных размеров 14–195 nm и 28–389 nm соответственно можно рассматривать как монофрактал, где фрактальная размерность $d_f \cong \text{const}$. Значениям $T_{2,\text{short}} = 88$ и $213 \mu\text{s}$ соответствуют характерные размеры $L_{cg} \approx 439$ и 650 nm для образцов угля Д и А. Поэтому из (12) были определены значения $\rho = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ и $7.3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, что указывает на выполнение неравенства (5) и позволяет использовать для кривой намагниченности $M(t)$ приближение (6). Действительно, из (5) имеем верхнюю границу отрезка времени t_c , удовлетворяющего условию

$$t_c < \left(\frac{D_0}{\rho^2} \right), \quad (13)$$

на котором выполняется приближение быстрой релаксации. Для антрацита $t_c = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, для угля Д $t_c = 3.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Поэтому из коэффициента при $t^{1/2}$ в уравнении (6) при известном значении коэффициента самодиффузии воды D_0 можно получить отношение поверхности пор к объему жидкости, заполняющей поры (S/V). Это отношение совпадает с отношением $(S/V)_p$ для пор, если имеется насыщение сорбатом всего объема пор. Данные для отношения S/V получены методом наименьших квадратов при логарифмировании зависимости (6). Поскольку из графика для $T_2(w)$ (рис. 1) известны значения произведения $S\rho$, равные 0.587 и $2.27 \text{ m}^3/\text{s}$ соответственно для углей Д и А, из полученных значений S/V можно вычислить удельную поверхность пор. При максимальной влажности образцов согласно [6] получены отношения $S/V = 2.2 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ и $3.8 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$, а также удельные поверхности S/m_0 : $221 \text{ m}^2/\text{g}$ и $69 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно для углей Д и А.

Хорошее согласие с этими значениями получилось для угля Д при вычислении удельной поверхности из графика зависимости $T_2(w) - 185 \text{ m}^2/\text{g}$. В то же время для угля А получено $S/m_0 = 1.54 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ и $S/V = 4.9 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Последнее значение идеально согласуется с результатами измерений [13] для австралийских углей. Поверхность открытых пор в угле доступна для измерения другими методами, в то время как закрытую пористость можно измерить только неинвазивными методами, каковым является и ЯМР. Действительно, методом ВЕТ получено для удельной поверхности угля Д значение $38.8 \pm 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$, в то время как для антрацита – менее $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Эти значения относятся только к открытой пористости.

Время спин-спиновой релаксации T_2 вычислялось из зависимости амплитуды спин-эхо сигнала для каждого значения влажности, представленной в виде суммы двух экспонент:

$$A(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2,\text{coal}}) + b \exp(-2\tau/T_2), \quad (14)$$

где $T_{2,\text{coal}}$ – время релаксации протонов угля; a, b, T_2 – варьируемые константы; τ – время задержки между 90° и 180° импульсами. Аппроксимация кривой релаксации двумя экспонентами осуществлялась методом наименьших квадра-

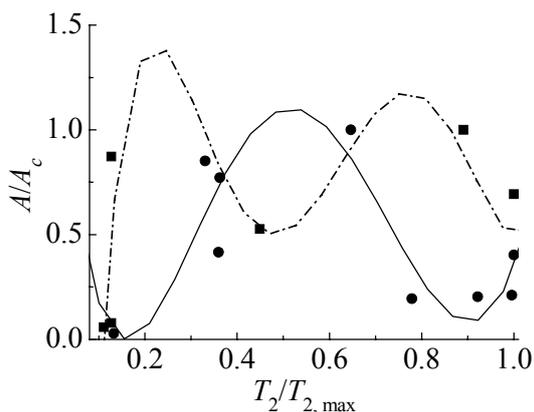


Рис. 2. Относительное распределение времени спин-спиновой релаксации для протонов воды в поровом пространстве углей: ● – антрацит, ■ – уголь марки Д

необходимого для вычисления коэффициента диффузии, проводили методом прогрессивного насыщения [8] одновременно с измерением времени спин-спиновой релаксации T_2 . Для калибровки связи коэффициента диффузии D и времени релаксации T_1 определены время релаксации воды в свободном пространстве $T_{1,w} = 1.8$ s и коэффициент самодиффузии воды $D_0 = 2.15 \cdot 10^{-9}$ m²/s, что хорошо согласуется с данными других авторов [14].

При этом мы исходили из предположения, что релаксация спинов протонов воды происходит за счет внутримолекулярного взаимодействия. Тогда характерное время релаксации τ_c связано с коэффициентом D_r равенствами

$$M_2 = \frac{3}{10} \frac{1}{T_1 \tau_c} = 7.4 \cdot 10^8, \quad (15)$$

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}, \quad (16)$$

где a – радиус молекулы, η – вязкость, k – постоянная Больцмана.

Для двухатомной молекулы [16]:

$$M_2 = \frac{9}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6}, \quad (17)$$

где μ_0 – магнитная постоянная; \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π ; γ – гиромагнитное отношение для протона; r – расстояние между ближайшими протонами в молекуле. Тогда для коэффициента диффузии D_r можно получить выражение

$$D_r = \left(\frac{9}{5M_2} \right) T_1. \quad (18)$$

Подставляя M_2 из (15), имеем связь между коэффициентом диффузии воды и временем продольной релаксации T_1 : $D_r = 0.25 \cdot 10^{-8} \cdot T_1$.

тов. Для угля Д принято $T_{2,coal} = 37$ μ s, для антрацита $T_{2,coal} = 58$ μ s. Поскольку вклад интенсивности сигнала в $A(\tau)$ от угля остается постоянной величиной, отношение b/a дает распределение количества протонов воды от времени релаксации T_2 и соответственно от радиуса сферических пор. Распределения пор по величине T_2 представлены на рис. 2. Экспериментальные точки аппроксимированы полиномами методом наименьших квадратов.

Измерения времени продольной релаксации спинов протонов T_1 ,

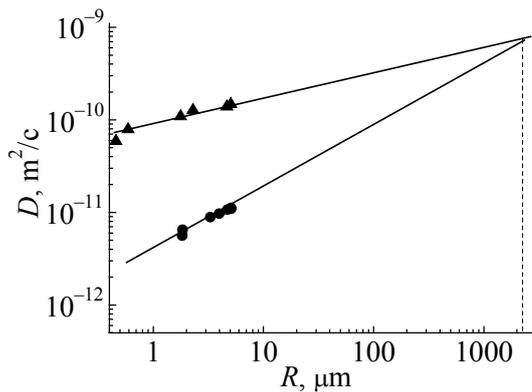


Рис. 3. Коэффициенты самодиффузии воды в образцах углей А (▲) и Д (●) в зависимости от радиуса пор. Уравнения прямой линии получены методом наименьших квадратов

Для угля, кроме неорганических включений, это гидрофильные центры в структуре его органического вещества. К таким центрам относятся кислородсодержащие функциональные группы, а также π -компоненты и сетки ароматически полимеризованного углерода [16]. В свою очередь, вода полимеризуется посредством водородных мостиков и может образовывать в порах конгломераты, среднее число молекул в которых меньше, чем в объемной жидкости. Следствием такого механизма являются полученные значения поверхностного слоя воды λ : для угля Д – 220 nm, для антрацита – 155 nm, значительно превышающие размеры (0.18 nm) молекул воды. Это означает, что формирование поверхностного слоя при адсорбции на поверхности пор углей определяется кластерным механизмом, при котором молекулы воды образуют конгломераты с энергией связи, превосходящей энергию связи H_2O с активными центрами поверхности пор углей [17]. Реализуется механизм объемного заполнения пор насыщенными парами адсорбата.

Кроме минимальных масштабов структуры порового пространства L_{cg} , ЯМР-измерения спин-эхо позволили определить максимальный масштаб L_{int} [10]. При диффузионно-контролируемом режиме время релаксации T_2 связано с внутренним масштабом пор L_{int} равенством

$$T_{2,long} \approx L_{int}^2 / (2\pi^2 D_0). \quad (19)$$

Для измеренных максимальных значений T_2 для угля Д (665 μs) и антрацита (2.31 ms) получаем из (19) соответственно $L_{int} = 5.1$ и 9.6 μm . Последние значения характеризуют максимальные размеры пор, заполненных водой. Интересно, что из предположения сферической формы пор можно получить их радиус $R = 3T_2\rho$. Для угля Д имеем $R = 5.1 \mu m$, для антрацита $R = 7.2 \mu m$, что хорошо согласуется с оценками, полученными выше из фрактальности структуры угольного вещества.

Значения коэффициента самодиффузии D для антрацита превосходят таковые для угля Д почти на порядок (рис. 3). Экстраполяция на большие значения радиусов пор дает точку пересечения прямых линий, соответствующую коэффициенту D_0 для объемного коэффициента самодиффузии воды. Радиусы пор получены в предположении их сферической формы из выражения $R = 3\rho T_2$.

Первичные центры адсорбции воды на угольных адсорбентах (элементы химической структуры) способны образовывать водород-

Выводы

Релаксационный метод ЯМР-спектроскопии является неинвазивным методом анализа структуры и физико-химических свойств гетерогенной пористой среды. Применение его к анализу скорости релаксации в таких сорбентах, как ископаемые угли, позволяет на основе достаточно простых физических моделей получить важные сведения об их структуре.

Характерные масштабы пространственного разрешения установки ЯМР спин-эхо, на которой проводились измерения, соответствуют размерам пор 0.15–9 μm .

Согласно данным спин-эхо спектроскопии уголь Д имеет более высокую способность поглощать воду, чем антрацит ($\rho_D > \rho_A$). На это указывает и более высокая влажность, достигнутая при насыщении образцов углей (17.4% – для Д и 9.4% – для А). Полученные значения ρ для углей значительно превосходят данные для других материалов, но сравнимы с экспериментальными значениями для песчаника [6].

Поверхностный слой существенно превышает толщину монослоя молекул воды и соответствует модели кластерного механизма формирования слоя воды в поровом пространстве углей.

1. *J.R. Zimmerman, W.E. Brittin*, J. Phys. Chem. **61**, 1328 (1957).
2. *А.Д. Алексеев, Г.А. Троицкий, Е.В. Ульянова, В.М. Хмара, В.В. Завражин*, ФТВД **9**, № 4, 104 (1999).
3. *P.P. Mitra*, Phys. Rev. **B47**, 8565 (1993).
4. *G.H. Sorland, K. Djurhuus, H.C. Wideroe, J.R. Lien, A. Skauge*, Diffusion Fundamentals № 5, 4.1 (2007).
5. *F.L'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin*, Phys. Rev. **B42**, 9810 (1990).
6. *G.P. Matthews, Ch.F. Canonville, A.M. Moss*, Phys. Rev. **E73**, 031307 (2006).
7. *B. Sapoval, S. Russ, D. Petit, J.P. Koarb*, Magn. Reson. Imaging **14**, 863 (1996).
8. *А.А. Ваишман, И.С. Пронин*, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
9. *H.J. Carr, E.M. Purcell*, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
10. *A.P. Radlinski, M.A. Ioannidis, A.L. Hinde, M. Haunbuchner et al.*, J. Colloid and Interface Science **274**, 607 (2004).
11. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов*, ФТРПИ № 3, 39 (2008).
12. *S. Talibuddin, J.P. Runt*, J. Appl. Phys. **76**, 5070 (1994).
13. *A.P. Radlinski, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner et al.*, Int. J. Coal Geology **59**, № 3–4, 245 (2004).
14. *Y. Nakashima*, J. Nuclear Science and Technology **41**, 981 (2004).
15. *B. Cowan*, Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation, Cambridge University Press, New York, (1997).
16. *Е.Б. Винокурова, М.С. Гасоян, С.Э. Сахаров*, Химия твердого топлива № 6, 56 (1986).
17. *А.А. Ванин, Е.М. Пиотровская, Е.Н. Бродская*, ЖФХ **77**, 921 (2003).

T.A. Vasylenko, A.K. Kirillov, G.A. Troitsky, A.N. Molchanov, G.P. Starikov

INVESTIGATION OF THE FOSSIL COALS STRUCTURE BY NMR SPECTROSCOPY METHODS

Results of spin-echo NMR measurements of the time of longitudinal and transverse relaxation of water protons in moisture-saturated samples of natural sorbents, such as fossil coals, are given and used for investigation of their porous structure. Conclusions have been made about a possible application of fast-relaxation approximation to determine the mechanism and basic characteristics of water sorption processes.

Fig. 1. Dependence of the spin-spin relaxation time on moisture for water protons in pore space of coals: ■ – anthracite, ● – long-flame coal

Fig. 2. Relative distribution of the spin-spin relaxation time for water protons in pore space of coals: ● – anthracite, ■ – long-flame coal

Fig. 3. Coefficients of water self-diffusion in anthracite (▲) and long-flame coal (●) samples as functions of pore radius. Straight-line equations have resulted from the least-squares method