

PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Т.А. Василенко

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР НА ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ ЯМР МЕТАНА И ВОДЫ, СОРБИРОВАННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЯХ

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

Статья поступила в редакцию 23 июня 2006 года

Приведены результаты исследований насыщения и десорбции метана и воды из модельных образцов (силикагелей), имеющих разветвленную систему пор.

1. Введение

Большую роль в кинетике установления равновесия в системе уголь–газ, по-видимому, играют особенности пористой структуры углей. Природные угли отличаются от других искусственных и естественных сорбентов рядом особенностей, которые сказываются не только на кинетике диффузии газов в пористой структуре угля, но и на распределении между фазами. При определенных значениях параметров количественные различия становятся качественными, причем это относится к механизму как взаимодействия между угольным веществом и молекулами газов, так и массопереноса через уголь.

2. Постановка задачи

Для ископаемых углей характерно наличие пустот с размерами от 10^{-3} до 10^{-9} м. При математическом описании процесса движения газа в столь неоднородной среде необходимо принять какую-либо упрощенную модель их пористой структуры – «структуры пор». Под термином «структура пор» мы понимаем порядок соединения пор разных размеров между собой.

При исследовании фильтрации газа в грунтах используют две модели пористой структуры: пучок прямых цилиндрических капилляров одинакового радиуса или слой шарообразных частиц. Обе эти модели не применимы для изучения движения газа в угле, отличающемся развитым объемом микропор и трещин.

При описании структуры угля более вероятны следующие модели: 1) трещины и поры всех размеров распределены в угле случайным образом, так что диаметры их в направлении движения флюида изменяются в широких пределах; трещины и макропоры соединяются между собой через мик-

ропоры; 2) пористая структура угля представляет собой разветвленную систему макропор и трещин, непосредственно связанных между собой; микропоры являются ответвлениями от крупных пор.

По результатам многочисленных экспериментальных и теоретических исследований поры углей, как и прочих твердых тел, подразделяются на два класса: открытые и закрытые – когда полости или каналы соответственно связаны и не связаны с внешней поверхностью тела. Пористо-трещиноватая структура угольного вещества включает в себя трещины, закрытые и открытые поры, а также промежутки между хаотично ориентированными ароматическими слоями.

Открытые поры системой трещин и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей определяется системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление молекул газа в такие полости или эвакуация из них происходят исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Возможность изучения пористости материалов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) базируется на том факте, что времена релаксации протонов или других магнитных ядер газов зависят от размеров пор и степени их заполнения. Однако прежде чем провести такие исследования на углях, имеющих сложную поровую структуру, в которой присутствуют поры самой разной формы, а их размеры отличаются на несколько порядков, необходимо изучить механизм десорбции, количество и кинетику выделения метана, находящегося в пористой структуре модельных образцов.

Модельные образцы имеют следующие несомненные достоинства, облегчающие понимание изучаемых процессов:

а) малое количество протонов, поэтому фоновый сигнал не наблюдается из-за недостатка чувствительности;

б) преимущественное наличие в данном образце пор определенных размеров и формы;

в) широкое многообразие образцов, дающих возможность выбора для изучения пор определенного размера.

Поэтому целью работы было установить, какая модель структуры пор будет более соответствовать пористой структуре ископаемых углей, оценить количество метана в порах различных классов с учетом фазового состояния. В качестве методов исследования использовали спектроскопические (ЯМР) и сорбционные методы.

3. Описание модели

Для адекватной расшифровки [1] экспериментальных данных нами была построена физическая модель [2], учитывающая влияние размера поры на ширину линии ЯМР-сигнала и на времена релаксации T_2 водородосодержа-

щего флюида (метан и вода) в поре. Из анализа возможных механизмов уширения линий магнитного резонанса в газах следует, что основное уширение столкновительное.

При резонансных частотах ω (эта ситуация реализуется в разреженном газе при больших частотах) гораздо больше среднего значения обратного времени свободного пробега молекул τ^{-1} ($\omega \gg \tau^{-1}$) столкновительное уширение линии пропорционально $\Delta\omega \approx \tau^{-1} \ll \omega$. Это связано с тем, что при соударении происходит потеря информации о фазе вращения спина по отношению к фазе высокочастотного поля. Это утверждение справедливо как для межмолекулярных соударений, так и для соударений молекул со стенками поры. Таким образом, можно связать ширину линии ЯМР с частотой столкновений молекул газа.

Пусть τ' – характерное время столкновения молекул в свободном газе. Обычно для неполярных молекул при нормальных условиях зависимость τ' от давления и температуры дается соотношением:

$$f = \nu\tau' \approx \nu\omega^{-1} \sim 10^{10} p(T/T_1)^{1/2}, \quad (1)$$

где p – давление газа, atm; T_1 – комнатная температура.

Учитывая, что скорости движения молекул подчиняются распределению Максвелла, получим среднюю длину свободного пробега молекул в свободном газе в виде

$$f = \nu\tau' \approx (T/m)^{1/2} \tau'. \quad (2)$$

Если характерный размер поры $d \gg f$, то молекулы чаще сталкиваются между собой, чем со стенками поры, поэтому $\Delta\omega \approx \tau'^{-1}$. Следовательно, в данном случае ширина линии ЯМР не зависит от размеров поры.

В обратном случае, когда $d \ll f$, молекулы газа сталкиваются в основном со стенками поры. При этом

$$\Delta\omega \approx \tau'^{-1} \approx \nu/d = (T/m)^{1/2} / d. \quad (3)$$

Таким образом, ширина линии ЯМР непосредственно связана с характерным размером d . Именно этот случай и представляет практический интерес. Оценка ширины линии ЯМР чувствительна лишь к характерному размеру поры.

4. Экспериментальные измерения и их анализ

Если резонансные частоты много меньше обратного времени свободного пробега молекул газа, то резонансная линия вновь становится узкой. Это связано с тем, что наведенное другими молекулами случайное поле полностью усреднится (за время обращения спина). Таким образом, каждый спин будет чувствовать некоторое среднее эффективное поле, близкое по величине к внешнему магнитному полю. Подобная ситуация реализуется, например, при ЯМР в жидкостях (линии ЯМР обычно имеют ширину 0.1–1 Hz).

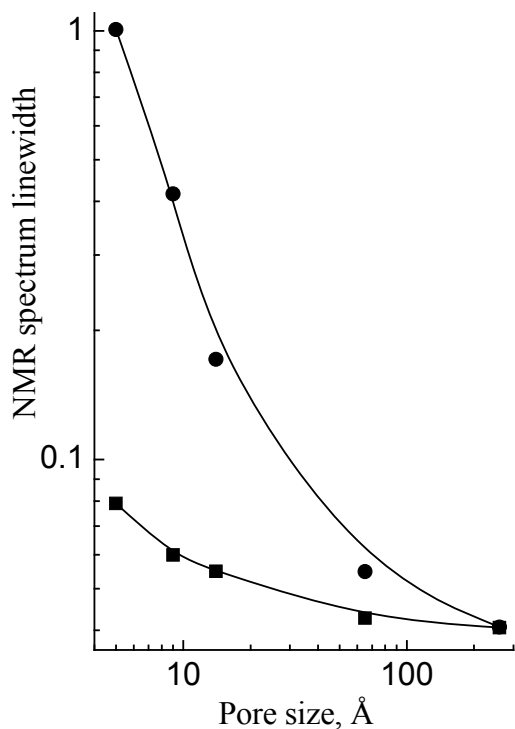


Рис. Зависимость ширины линии спектра ЯМР от размера пор для воды (—●—) и метана (—■—)

зависимости ширины ЯМР сигнала сорбированного флюида от размера пор сорбента для метана и воды представлены на рисунке.

Одновременно с использованием автодинного метода проводили измерения T_2 воды методом спинового эха силикагелей, насыщенных водой. Получена зависимость времени релаксации T_2 от размера пор.

5. Выводы

Анализ экспериментальных данных показывает, что для сорбентов с малым размером пор (меньше длины свободного пробега метана) происходит уширение линии ЯМР сорбированного вещества, когда же радиус пор сравним с длиной свободного пробега, уширение не наблюдается. Для воды уширение линии значительно больше, чем для метана, поскольку существенный вклад вносит взаимодействие полярных молекул воды со стенками пор, вследствие чего в малых порах происходит перекрытие потенциалов молекул воды и поверхности пор сорбента.

1. А.Д. Алексеев, В.В. Завражин, А.Д. Меляков, Г.А. Троицкий, ФТВД **12**, № 1, 71 (2002).
2. A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, V.V. Zavrzhin, G.A. Troitskii, International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter», St. Petersburg, 12–16 July, 2004.

Проследим, как изменяются ширина линии ЯМР-сигнала от ядер атома водорода и времена поперечной релаксации T_2 сорбата – от диаметра пор сорбента. Схема эксперимента такова: предварительно высушенные и дегазированные силикагели насыщали парами воды в эксикаторе при атмосферном давлении и метаном в сорбционной установке при начальном давлении 50 atm в течение 2 недель. Затем после вскрытия сорбционной камеры проводили запись спектров метано- и влагонасыщенных образцов. Так как в процессе сушки и дегазации не удалось полностью избавиться от остаточной влаги в исходных образцах силикагелей с малым размером пор, то в расчете параметров спектра ЯМР учитывали поправку на остаточную влажность. Полученные

T.A. Vasylenko

INFLUENCE OF PORE SIZE ON PARAMETERS OF NMR SPECTRA
OF METHANE AND WATER SORBED ON SILICA GELS

Results of investigation of saturation and desorption of methane and water from model samples (silica gels) with a branching pore system are given.

Fig. Dependence of NMR spectrum linewidth on pore size for water (—●—) and methane (—■—)