

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Троицкий Г.А., к.ф.-м.н. Ульянова Е.В., инж. Завражин В.В. (Отделение физико-технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

Пригодность метода ЯМР релаксации для экспериментального изучения пористой среды основывается на наблюдаемом эффекте уменьшения скорости релаксации в жидкостях, которые заполняют открытое пространство материала. Этот эффект приписывается взаимодействиям на границе твердое тело-жидкость. Хотя были сделаны некоторые предположения о первопричинах такого взаимодействия, никакого определенного вывода не было достигнуто, возможно, что различные вклады могут быть более или менее эффективны в зависимости от состава образца и природы заполняемой жидкости. Считается, что физическая сорбция является ключевым аспектом этого явления. Физическая адсорбция, в отличие от химической, где силы связи адсорбата с поверхностью твердого тела велики и сравнимы с силами химических связей, имеет более слабые силы связи между поверхностями и адсорбатом. Поэтому свойства адсорбата приближаются к свойствам жидкости. Реально во многих случаях наблюдаются промежуточные состояния между двумя крайними случаями, когда подвижность адсорбата ограничена лишь в некоторой степени и значительно ниже подвижности молекул в свободной жидкости.[1]. Молекулы в адсорбированном слое взаимодействуют не только с твердым телом, но и со своими соседями в слое. Это взаимодействие пренебрежимо мало, если степень покрытия поверхности Q мала и адсорбированные молекулы находятся далеко друг от друга. Но оно становится весьма значительным при соответствующем увеличении степени заполнения. Полностью завершённый монослой можно до некоторой степени рассматривать как продолжение твердого тела, и он способен взаимодействовать с молекулами газовой или жидкостной фазы, хотя и несколько слабее. Во многих случаях знание специфической природы увеличения скорости релаксации не требуется, при условии, что делаются некоторые предположения, которые позволяют определить феноменологические параметры, описывающие характер взаимодействий. Именно такой подход используется в данном случае при объяснении экспериментальных результатов [2].

Ископаемый уголь обладает полным набором пор, от микропор до макропор, в зависимости от степени метаморфизма углей их соотношение меняется. Метод ядерной магнитной релаксации име-

ет большие потенциальные возможности для изучения пористости углей, т.к. скорости релаксации для ядер флюида зависит от размера, объема и площади поверхности пор, степени их заполнения флюидом.

Исследования пористости проводились методом ЯМР (спин-эхо) при комнатной температуре на ядрах ^1H на частоте 20 МГц, при этом измерялось время спин-спиновой релаксации T_2 . Для измерения T_2 использовалась двухимпульсная методика (90° - τ - 180°). Минимальные времена задержки τ составляли 50 мкс, при измерениях времен релаксации меньших 150 мкс τ иногда уменьшалось до 20 мкс.

Спектры ЯМР ^1H для различных значений задержки τ между 90° и 180° импульсами прописывались при медленном изменении магнитного поля.

В состав угля входят водородосодержащие молекулы, поэтому регистрируемый сигнал ЯМР ^1H является суммой сигналов ЯМР от протонов сорбированной воды и угля. Разделение экспоненциального спада ядерной намагниченности протонов угля и многоэкспоненциального спада от протонов воды может быть проведено в большинстве случаев с достаточной точностью по следующим причинам. Водородосодержащие молекулы в составе угля, будучи химически связанными, обладают малой подвижностью, т.е. "жестко" локализованы в определенных местах. Соответственно, время релаксации должно быть малым (как для твердого тела). Что касается сорбированной воды, то время релаксации зависит от степени заполнения пор, уменьшаясь с уменьшением количества воды и приближаясь к времени релаксации T_2 для протонов монослоя воды, сорбированного поверхностью пор. Сорбированная вода слабее связана с поверхностью твердого тела (угля), чем химически связанные атомы водорода в составе угля, поэтому время релаксации T_2 должно быть в несколько раз больше, чем T_{2y} для протонов угля. С увеличением содержания воды различие между T_2 и T_{2y} увеличивается и разделение точнее. Кроме того, T_{2y} является константой для данного образца и может быть измерена, для чего необходимо полностью удалить сорбированную воду из образца.

Подготовка образцов к измерениям и сами измерения проводились в следующем порядке. Отобранные образцы отжигались в печи 3-4 часа при температуре 100 - 110°C и сразу же определялся вес сухого образца. Затем образцы помещались в эксикатор с водой. В насыщенных парах воды они выдерживались 1-2 месяца, затем вынимались, просушивались, чтобы убрать поверхностную влагу с контролем на установке ЯМР (время релаксации свободной воды составляет порядка 1 мс [3]) и затем помещались в пробирку известного веса и взвешивались. Дальнейшая процедура заключалась в циклическом подсушивании образцов и проведении измерений. Просушивание образцов производилось при температуре

120С° и длилось: в начальной стадии (при большом содержании влаги) не более 5 минут, с увеличением времени до 10-15 минут при уменьшении количества воды. Контроль массы влаги производился весовым способом. Непосредственно перед каждым измерением и непосредственно после каждого измерения производилось взвешивание, если наблюдались небольшие расхождения, производилось усреднение по двум взвешиваниям.

Методом ЯМР (спин-эхо) исследовались увлажненные образцы угля марок ОС, Ж, Т, Д, антрацита и полуантрацита. Однако только для полуантрацита, антрацита и угля марки Д удалось получить зависимость T_2 от содержания воды. Остальные исследованные угли обладают малой сорбционной способностью, и поэтому, несмотря на длительную выдержку образцов этих углей в воде, сигналы ЯМР от протонов воды были слабы и при уменьшении концентрации воды исчезали.

Полуантрацит обладает значительно большей сорбционной способностью, в нашем случае полное насыщение соответствовало влажности угля 6,3 %. Антрацит исследовался на установке непрерывных линий (автодинный метод). Еще большей сорбционной способностью обладает уголь марки Д, влажность которого достигала 13% (а с использованием ПАВ "Пегас" 15%).

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:

$$A = a \exp(-2\tau/T_{2y}) + b \exp(-2t/T_2) \quad (1)$$

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 угля марки Д с естественной влажностью 13,6%, зольностью 19,1%, содержанием серы 3,5%, и выходом летучих от 37% представлена на рис. 1. Зависимость имеет явно нелинейный характер и может быть аппроксимирована двумя прямыми линиями. Изменение наклона прямых при $W=0,075$ показывает, что при более низких концентрациях вода присутствует в образце в виде монослоя. Из графика определяем время спин-спиновой релаксации для полностью заполненного монослоя воды $T_2=120$ мкс и адсорбционную емкость монослоя $a=2,31$ ммоль/г. Для полностью высушенного образца было измерено время релаксации $T_{2y}=20$ мкс.

Для угля марки Д с содержанием углерода в расчете на горючую массу (сухое беззольное состояние) 79,4%, зольностью 9,9% и естественной влажностью 6,3% авторами [4] с помощью изотермы

адсорбции паров воды линейаризованной в координатах уравнения БЭТ в интервале относительных давлений 0,05-0,25 определена емкость монослоя $a=1,4$ ммоль/г (при $P/P_s = 0,15$).

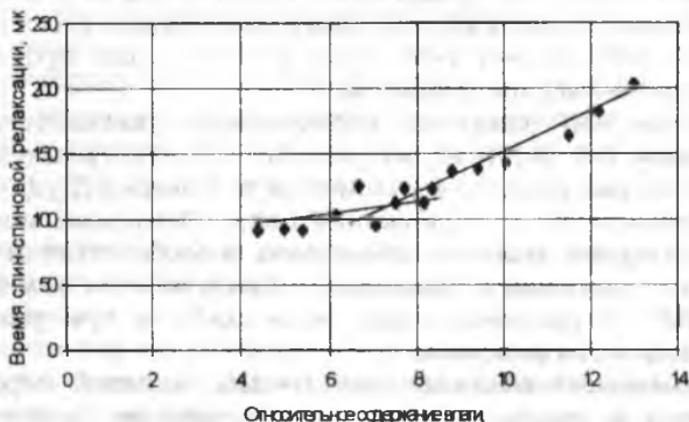


Рис. 1. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от относительной влажности для угля марки Д.

Изотермы адсорбции и десорбции паров воды измерялись на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бэна-Бакра при температуре 25°C . Температура предварительного вакуумирования угля составляла 120°C . Удельная поверхность сорбента определялась по изотермам адсорбции паров воды с помощью уравнения БЭТ.

Для полуантрацита T_2 при каждой влажности определялась с использованием подгоночной кривой (1), однако вместо константы T_{2y} , которая для данного образца составляла 25 мкс, 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 $T_2 = \text{const}$. Полученные значения T_{2y}^* и T_2 в зависимости от влажности приведены в таблице 1.

Таблица 1

W	5,80	5,47	4,60	4,35	4,07	2,94	2,65	2,05
T_2	482	447	384	360	325	203	233	190
T_{2y}^*	36,0	35,5	34,0	31,5	30,0	28,5	27,5	27,5

Эффект несохранения константы T_{2y} в первой экспоненте (1), которая описывает затухание ядерной намагниченности от протонов угля, может быть объяснен следующим образом. Как известно, в углях кроме открытых пор имеются и закрытые поры, при этом в некоторых из них (например, в антрацитах) объем закрытых пор много больше объема открытых. Открытые поры системой трещин

и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет различным жидкостям и газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей представлена системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление молекул флюида в такие полости (или эвакуация из них) может осуществляться исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Предполагаем, что часть сорбируемой воды находится в закрытых порах. Тогда 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, причем для каждой поры со своим временем релаксации, поскольку нет быстрого обмена и между водой, находящейся в различных закрытых порах. Закрытые поры могут сильно различаться по размерам - от вакансий, где могут расположиться одна 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 будут сильно различаться - от времен T_{2y} , до времен, близких к T_2 для протонов воды в открытых порах. Закрытые поры, будучи максимально заполнены при насыщении образца водой за счет твердотельной диффузии, постепенно осушаются с процессом обезвоживания образца с некоторым отставанием во времени, опять таки за счет диффузии. При этом будут уменьшаться амплитуды сигналов от воды в закрытых порах, и уменьшаться времена релаксации этих сигналов, и время T_{2y} в первой экспоненте (1), которой мы аппроксимируем в действительности неэкспоненциальную зависимость (сумму экспонент от протонов угля и от протонов воды в закрытых порах), будет уменьшаться, стремясь к T_{2y} .

На рис. 2 представлена зависимость времени релаксации T_2 от влажности для полуантрацита. Полностью заполненный монослой соответствует влажности 2,2%, при больших влажностях T_2 линейно зависит от влажности. Емкость монослоя $a=0,55$ ммоль/г. Время релаксации T_2 для полностью заполненного монослоя составляет $T_2=180$ мкс.

На рис. 3 представлена зависимость времени релаксации T_2 от влажности для антрацита. Экспериментальные данные были получены непрерывным методом, экспериментально измерялась ширина линии ЯМР, которая затем пересчитывалась во время T_2 , исходя из лоренцевой формы линии. Зависимость, как видно, имеет типичный вид: линейная зависимость при больших влажностях и отклонение от линейной зависимости при влажности $W=0,9\%$, соответствующей полному заполнению монослоя. Время T_2 для полно-

стью заполненного монослоя составляет 80 мкс, емкость монослоя $a=0,28$ ммоль/г.

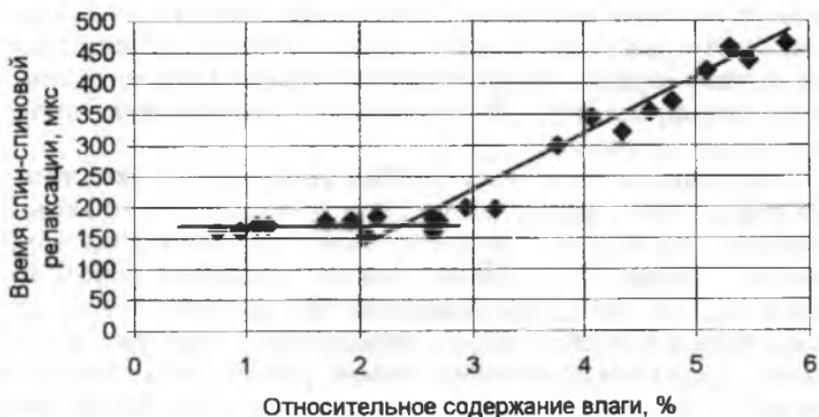


Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от относительной влажности для угля марки ПА.

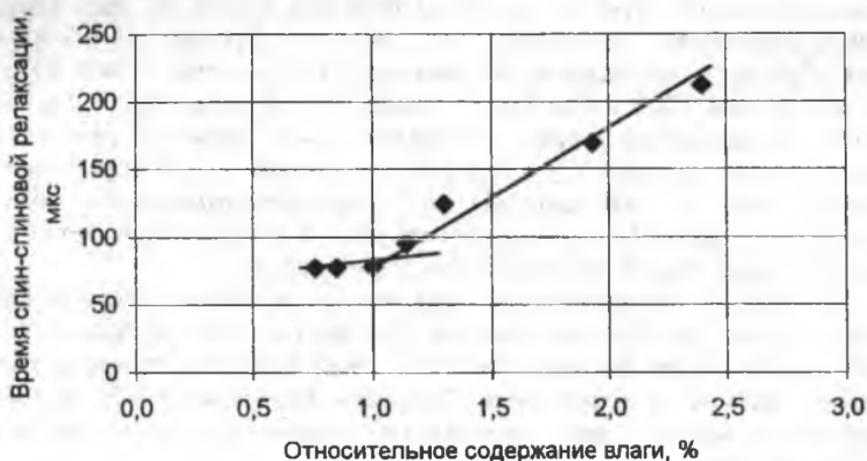


Рис. 3. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от относительной влажности для угля марки А.

На основании полученных результатов установлено:

- методика определения емкости условного монослоя используемая для модельных адсорбентов описанных в работах [5,6] применима для угольных образцов.

- определены времена спин-спиновой релаксации при достижении монослоя в образцах углей марок А, ПА, Д.
- определена емкость условного монослоя для исследуемых образцов углей.
- проведен анализ эффекта несохранения времени спин-спиновой релаксации протонов угольного вещества угля марки А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. - М.: Наука, 1986. - 172 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 407 с.
3. Касаточкин В.Н., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. - М.: Мир, 1986. - 306 с.
4. Тарасевич Ю.И., Рак В.С. Адсорбционные свойства природного пористого угля // Коллоидный журнал. - 1998. - № 1. - том 60. - С. 84-88.
5. F.D'Orazio, S.Bhattachariya and W.P.Halperin. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass // Phys. Rev. B 42, - 1990. - pp. 9810-9818.
6. Алексеев А.Д., Троицкий Г.А., Ульянова Е.В., Завражин В.В., Хмара В.М. Поперечная ЯМР релаксация в силикагелях // ФТВД - 1999. - №4. - т. 9, - С. 104-110.