

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  $\tau$  и с задержкой эхо-сигнала  $2\tau$ .

Когда в качестве сорбата применяют воду, заключенную в поровом пространстве, измеряют зависимость амплитуды спин-эхо сигнала ЯМР ядер водорода от времени задержки  $\tau$ . 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;  $\lambda$  – 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  $\rho$  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  $\rho S$ . При этом принимается, что  $\rho$  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,  $\rho_w$  – плотность сорбата. Выражение в скобках является тангенсом угла зависимости  $T_2 = T_2(w)$  и позволяет вычислить произведение поверхности пор  $S$  и  $\rho$ . 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  $\rho$ , требующие одновременного использования методик ЯМР, сорбционных методов или методов малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяний [3,6,7]. Получаемые при этом величины  $\rho$  для исследуемых сорбентов находятся в интервале  $\rho < 100 \text{ } \mu\text{m/s}$ , 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  $\rho$  [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  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона,  $D$  – коэффициент самодиффузии,  $\tau$  – 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 ( $90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ$ ) 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  $\xi$  границы области фрактальности, то минимальный масштаб  $L_{cg}$ , на котором релаксируют спины в пространстве пор, связан с временем релаксации равенством [10]:

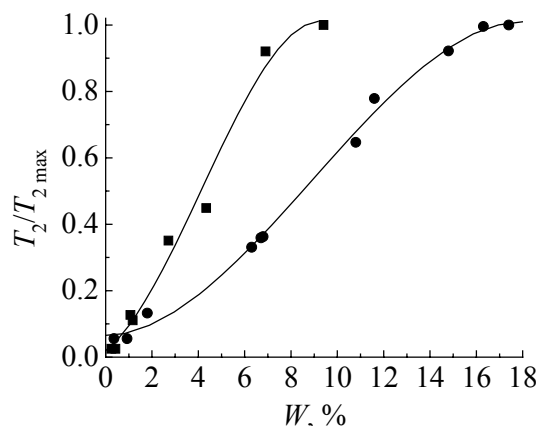
$$T_{2,\text{short}} = L_{cg}^2 / D_0, \quad (11)$$

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  $\lambda$ ,



**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  $650 \text{ nm}$  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;  $\tau$  – время задержки между  $90^\circ$  и  $180^\circ$  импульсами. Аппроксимация кривой релаксации двумя экспонентами осуществлялась методом наименьших квадра-

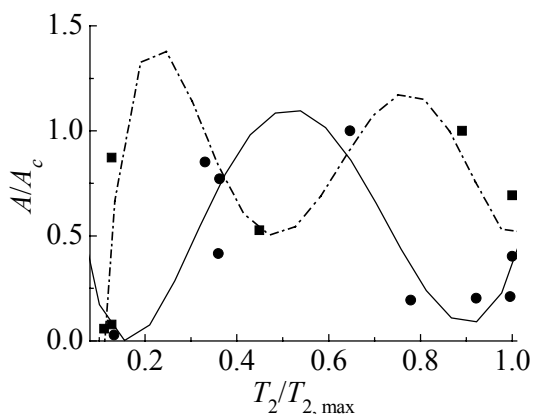


Рис. 2. Относительное распределение времени спин-спиновой релаксации для протонов воды в поровом пространстве углей: ● – антрацит, ■ – уголь марки Д

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  $D_0 = 2.15 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/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  $\tau_c$  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,  $\eta$  – вязкость,  $k$  – постоянная Больцмана.

Для двухатомной молекулы [16]:

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

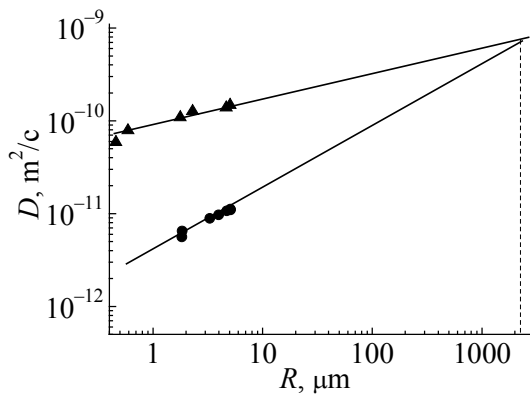
где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона;  $r$  – расстояние между ближайшими протонами в молекуле. Тогда для коэффициента диффузии  $D_r$  можно получить выражение

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

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  $T_{2,coal} = 37$   $\mu$ s, для антрацита  $T_{2,coal} = 58$   $\mu$ 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  $\pi$ -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  $\lambda$ : 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  $\mu s$ ) и антрацита (2.31 ms) получаем из (19) соответственно  $L_{int} = 5.1$  и 9.6  $\mu m$ . 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  $\mu\text{m}$ .

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  $\rho$  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