На правах рукописи

Кишенков Олег Викторович

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА НА РЕЛАКСАЦИЮ ПРОТОННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПОРОВЫХ ЖИДКОСТЯХ

01.04.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный — 2015

Работа выполнена в Московском физико-техническом институте (государственном университете)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Максимычев Александр Витальевич.

Официальные оппоненты:

1. Иванов Виктор Владимирович, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, Роснано, метрологический центр, генеральный директор.
2. Тимошенко Виктор Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, ЦКП, директор.

Ведущая организация Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Защита состоится 22 декабря 2015 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 520.009.05 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте http://www.nrcki.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук Серик В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Использование ЯМР для анализа геометрических характеристик порового пространства и суспензий представляет интерес для нефтегазодобывающей промышленности. Нефть добывается главным образом из коллекторов осадочных горных пород, размер пор в которых составляет от 100 нм до 100 мкм, асфальтеновая нефть представляет собой суспензию асфальтеновых частиц, размером до 1 мкм.

Основу большинства методов ЯМР, предназначенных для определения геометрии пористых сред и свойств суспензий, составляет явление спада протонной намагниченности жидкой фазы. Процесс, определяющий спад протонной намагниченности жидкой фазы, определяется условиями проведения эксперимента.

1. При применении релаксационного метода, используемого для получения распределений пор по размерам пористых сред, релаксация протонной намагниченности жидкости связывается с примесными парамагнитными центрами, расположенными на поверхности гранул. Предполагается, что скорость $1/\boldsymbol{T_S}$ поперечной поверхностной релаксации порового флюида пропорциональна отношению площади $\boldsymbol{S}$ поверхности поры к её объёму[1] $\boldsymbol{V}$:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T_S}} = \rho \frac{\boldsymbol{S}}{\boldsymbol{V}}, \qquad (1)$$

   В настоящее время используемый в соотношении параметр ρ рассматривается как феноменологический и определяется отдельно для каждого сочетания жидкости и материала гранул.
2. Измерение скорости спада свободной индукции может быть использовано для измерения количества жидкости в образце. Условия проведения эксперимента можно выбрать так, что спад протонной намагниченности жидкости происходит преимущественно из-за неоднородности внутреннего магнитного поля, которая обусловлена разностью магнитных восприимчивостей жидкой и твёрдой фазы. Связь неоднородности магнитного поля с размером и формой гранул на данный момент детально не изучена.
3. Геометрические характеристики пористых сред могут быть определены методом диффузионного затухания во внутреннем поле (ДЗВП, англ. Decay due to Diffusion in Internal Field, DDIF)[2]. В

[1] Kleinberg R.L. Nuclear Magnetic Resonance // Methods in the Physics of porous media. — 1999. — V. 35. P. 340.

[2] Song, Y.-Q. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. // Concepts Magn. Reson. — 2003. V. 18A: P. 97–110.

условиях использования этого метода спад протонной намагниченности поровой жидкости происходит в основном из-за диффузии протонов в неоднородном магнитном поле, а время диффузионного затухания связано с размером поры соотношением

$$\tau = \frac{\boldsymbol{d}^2}{\pi^2 \boldsymbol{D}},$$

где $\boldsymbol{d}$ — размер поры, $\boldsymbol{D}$ — коэффициент самодиффузии жидкости. Оставался без рассмотрения вопрос влияния поверхностного парамагнетизма на время диффузионного затухания протонной намагниченности поровой жидкости. К тому же не исследовалось влияние внешней неоднородности постоянного магнитного поля на возможность измерения времени диффузионного затухания.

Таким образом, построение простой физической модели спада протонной намагниченности жидкой фазы двухфазной системы является актуальной задачей. Модель должна отражать связь времени спада протонной намагниченности жидкой фазы со свойствами поверхности твёрдой фазы, а также с объёмной долей твёрдой фазы. Вместе с тем, представляется важным рассмотрение влияния поверхностных парамагнитных центров на время диффузионного затухания протонной намагниченности поровой жидкости и влияния аппаратной неоднородности постоянного магнитного поля на возможность измерения такого времени.

Цель и задачи диссертационной работы

Основной целью работы является выяснения механизма спада протонной намагниченности жидкости в условиях применения методов, используемых для изучения геометрии пористого пространства силикатов.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Измерение времён поперечной релаксации протонов воды и декана, заполняющих пространство между плотноупакованными частицами из стекла, песчаника и полистирола.
2. Исследование зависимости парамагнитных свойств поверхности частиц от размера частиц и от присутствия на их поверхности $CuSO_4$.
3. Исследование зависимости скорости спада протонной намагниченности воды от объёмной доли ξ твёрдой фазы в широком диапазоне изменения объёмной доли твёрдой фазы.
4. Исследование влияния парамагнитных свойств поверхности гранул на геометрические параметры плотноупакованной гранулярной пористой среды, получаемые методом ДЗВП.

5. Исследование особенностей самодиффузии жидкости в присутствии твёрдой фазой, образованной пористой средой.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Поверхностная релаксация намагниченности протонов воды и декана в силикатных пористых средах обусловлена главным образом дефектами в структуре SiO_2 на поверхности гранул.
2. В системе, состоящей из твёрдой силикатной и жидкой водной фаз, зависимость скорости спада протонной намагниченности, обусловленной неоднородностью магнитного поля, от объёмной доли ξ твёрдой фазы имеет вид $1/\boldsymbol{T}_2^* \sim \xi^{0,5}$ в широком диапазоне изменения параметра ξ от 10^{-4} до 1.
3. Поверхностные парамагнитные центры не оказывают влияния на время диффузионного затухания протонной намагниченности поровой жидкости, заполняющей плотноупакованные силикатные микрогранулы.
4. Сформулированы требования к аппаратной однородности постоянного магнитного поля, используемого для измерения размера пор методом ДЗВП.
5. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что в пористой среде с размером пор меньше 10 мкм перенос вещества в жидкой фазе осуществляется в режиме супердиффузии.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что взаимодействие протонов жидкости с дефектами в структуре SiO_2 является основным механизмом поверхностной релаксации жидкости, заполняющей силикатные пористые среды.
2. Разработана физическая модель поперечной поверхностной релаксации протонной намагниченности поровой жидкости, описывающая наблюдаемую в эксперименте линейную зависимость скорости $1/\boldsymbol{T}_{2\boldsymbol{S}}$ релаксации от обратного калибра $1/\boldsymbol{d}$ пор.
3. Экспериментально обнаружено и теоретически обосновано, что зависимость скорости спада протонной намагниченности от объёмной доли ξ твёрдой фазы имеет вид $1/\boldsymbol{T}_2^* \sim \xi^{0,5}$ для заполненных водой пористых сред и суспензий в диапазоне изменения объёмной доли твёрдой фазы от 10^{-4} до 1.
4. Показано, что для измерения методом ДЗВП размера пор в пористой среде, образованной плотно упакованными стеклянными микрогранулами и заполненной жидкостью, необходим спектрометр ЯМР, относительная неоднородность постоянного магнитного поля которого не превышает $\alpha=\Delta\boldsymbol{B}/\boldsymbol{B}_0 \sim 10^{-7}$.

5. Впервые установлено, что для воды и углеводорода, заполняющих силикатную пористую среду, на временах меньше 10 мс имеет место отклонение диффузии от режима Фика.

Практическая значимость

Установленный факт существенного повышения скорости поверхностной релаксации поровой жидкости вследствие влияния поверхностных парамагнитных центров в структуре SiO_2 с ненасыщенными связями может быть использован для разработки метода дифференциации силикатных и карбонатных пористых сред.

Обнаруженная зависимость времени спада протонной намагниченности жидкости в присутствии твёрдых силикатных гранул от объёмной доли твёрдой фазы допускает возможность разработки метода, пригодного для измерения объёмной доли асфальтеновых частиц в асфальтеновой нефти при известной разности магнитных восприимчивостей жидкой и твёрдой фазы. Кроме того, может быть создан метод измерения разницы магнитных восприимчивостей жидкой и твёрдой фазы суспензии при известной объёмной доле твёрдой фазы.

Метод ДЗВП является инструментом, пригодным для получения распределения пор по размерам пористых сред, независимо от химических свойств поверхности гранул.

Сформулированные требования к аппаратной однородности постоянного магнитного поля спектрометра позволяют гарантированно выбрать инструмент, пригодный для исследования распределения пор по размерам методом ДЗВП.

Отклонение от диффузии Фика следует учитывать при анализе экспериментальных данных ЯМР в пористых средах.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2011, 2012, 2013, 2014), Школе молодых учёных «Ядерный магнитный резонанс и магнитные явления в химической и биологической физике» (Новосибирск, 2012), международной конференции «Петрофизическое моделирование осадочных пород» (Петергоф, 2012), 12-й конференции «Ядерный магнитный резонанс в пористых средах» (Веллингтон, 2014), Школе европейского общества ЯМР «Ампер» (Закопане, 2014).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы три статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и тезисы шести докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 179 страниц, 44 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 103 наименования.

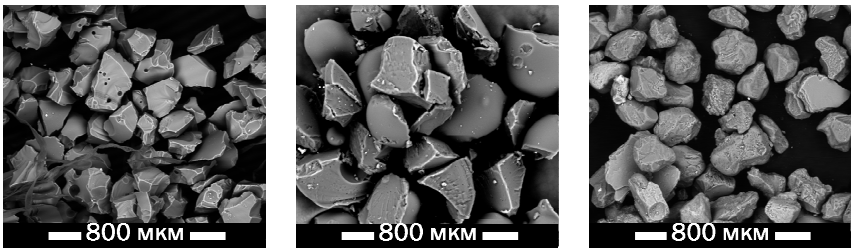
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы и выбор объектов и методов исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе («ЯМР в гетерогенных смесях, содержащих твёрдую гранулярную фазу») представлен литературный обзор исследований ЯМР в подобных системах. Приведены основы методов анализа суспензий и пористых сред с помощью ЯМР, обсуждаются теоретические и экспериментальные результаты работ, посвящённых изучению спада протонной намагниченности жидкостей в гетерогенных смесях, содержащих твёрдую гранулярную фазу.

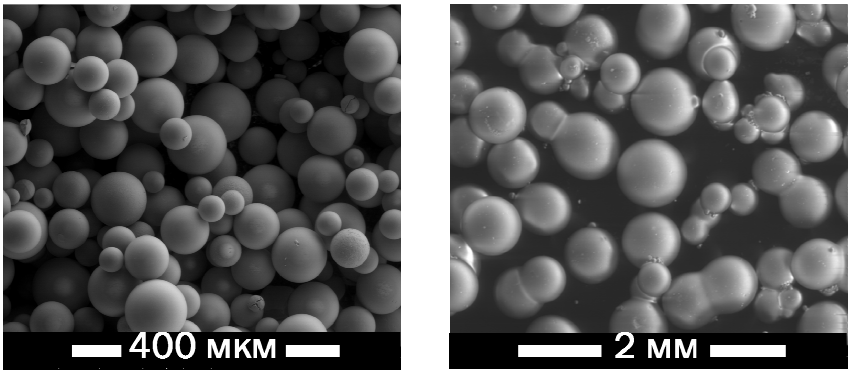
Во второй главе («Объекты и методы») приводится описание объектов исследования, методов подготовки образцов, а также используемых в работе экспериментальных методов анализа.

В качестве объектов, образующих пористые среды, выбраны частицы стекла, полистирола, кварцевого песка, а также микрошары из стекла и полистирола, в качестве жидкой фазы — вода и декан (Рисунки 1, 2).



а) б) в)

Рисунок 1 Микрочастицы неправильной формы из а) стекла, б) полистирола, в) кварцевого песка.



а) б)

Рисунок 2 Микрошары из а) стекла, б) полистирола.

В работе использовались образцы трёх типов:

1. Суспензии стеклянных микрочастиц в воде.
2. Заполненные жидкостью плотноупакованные пористые среды, образованные микрогранулами стекла, полистирола и кварцевого песка.
3. Пористые среды, образованные стеклянными микрошарами, поверхность которых модифицирована парамагнитным сульфатом меди.

Перед измерениями частицы обрабатывались 1 М раствором HCl в ультразвуковой ванне в течение одного часа для удаления поверхностных загрязнений. Образцы приготовлены засыпанием частиц в жидкость. Химическая чистота воды и декана, использованных в качестве жидкой фазы, подтверждена методами ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C.

Для измерения времён $\boldsymbol{T}_2$ поперечной релаксации протонной намагниченности использовался релаксометр Bruker Minispec, работающий на частоте ^{1}H 20 МГц с ампулами диаметром 10 мм, а также спектрометр Varian Inova 500, работающий на частоте ^{1}H 500 МГц с ампулами диаметром 5 мм. Для измерения времён $\boldsymbol{T}_2^*$ спада протонной намагниченности из-за неоднородности магнитного поля, а также времён диффузионного затухания использовался указанный спектрометр.

Определение времён $\boldsymbol{T}_2^*$ спада протонной намагниченности из-за неоднородности магнитного поля производилось с использованием Фурье-преобразования зависимостей протонной намагниченности от времени, полученных методом спада свободной индукции сигнала (ССИ). Определение спектров времён $\boldsymbol{T}_2$ поперечной релаксации протонов жидкостей производилось с использованием метода Карра—Парселла—Мейбума—Гилла (КПМГ), а также обратного преобразования Лапласа,

которое применялось к зависимостям амплитуды протонной намагниченности от времени. Спектры времён диффузионного затухания определялись с использованием импульсной последовательности стимулированного эха, опорной импульсной последовательности ($\pi/2$—t_e—π—t_e—$\pi/2$—t_d—$\pi/2$) и обратного преобразования Лапласа. Здесь t_e и t_d — временные промежутки между импульсами.

Регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнялась с использованием ЭПР-спектрометра Bruker ESP 300. Измерения производились на частоте ν=9,41 ГГц при комнатной температуре.

Изображения исследуемых гранулярных образцов созданы с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI). Элементный состав поверхности гранул получен методом электронно-зондового микроанализа на установке Quanta 200 (FEI). Характеристическое излучение атомов на поверхности образцов возбуждалось электронным пучком с энергией 0,2–3 кэВ. Площадь анализируемой поверхности составляет ~1 мкм.

Измерение удельной поверхности образцов выполнено с использованием установки SORBI-MS методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Третья глава («Поверхностная релаксация») посвящена трём темам:

1. Доказательство определяющей роли поверхностных парамагнитных центров со свободными связями в структуре SiO_2 в поверхностной релаксации жидкостей, заполняющих силикатные пористые среды.
2. Определение коэффициента пропорциональности между размером гранул и калибром пор для пористой среды, образованной плотно упакованными гранулами неправильной геометрической формы.
3. Экспериментальное обнаружение и теоретическое описание зависимости скорости поверхностной релаксации от обратного калибра пор.

Скорость релаксации жидкости, заполняющей поровое пространство, превосходит скорость релаксации свободной жидкости. Согласно используемому в настоящее время феноменологическому подходу выделяют приповерхностный слой жидкости толщины b, скорость релаксации $1/T_S$ протонов жидкости в котором существенно превышает скорость $1/T_V$ релаксации протонов жидкости в объёме поры[3].

[3] Allen S.G., Stephenson P.C.L., Strange J.H. Morphology of porous media studied by Nuclear Magnetic Resonance // Journal of Chemical Physics. — 1997, — V. 106. — N. 18. — P. 7802.

При быстром диффузионном обмене между поверхностной и объёмной фазами ($\tau_D << T$, τ_D — характерное время диффузионного обмена) наблюдаемая скорость релаксации представляет собой взвешенную сумму скоростей поверхностной и объёмной релаксации:

$$\frac{1}{T} = \left(1 - \frac{bS}{V}\right)\frac{1}{T_V} + \frac{bS}{V}\frac{1}{T_S}, \qquad (2)$$

где S — площадь поверхности поры, V — объём поры, $T_S << T_V$. Введение коэффициента релаксации ρ, калибра d пор позволяет переписать выражение (2) в виде:

$$\frac{1}{T_S} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} = \frac{\rho}{d}. \qquad (3)$$

Коэффициент пропорциональности между размером W частиц и калибром d пор зависит от формы частиц (для сферических частицы размер W равен диаметру частицы). Известно значение коэффициента пропорциональности, соответствующее плотной упаковке шарообразных частиц:

$$d = \frac{V_{Pore}}{S_{Pore}} = \frac{\sqrt{2} - \pi/3}{\pi} W \approx 0{,}12W\,. \qquad (4)$$

Получены спектры времен релаксации воды и декана, заполняющих поровое пространство, образуемое плотно упакованными микрочастицами (Рисунок 3).

Наличие нескольких пиков в спектре, соответствующем стеклянным микрочастицам связано со сложной геометрией порового пространства. Для анализа использовались времена, соответствующие пикам с максимальной амплитудой.

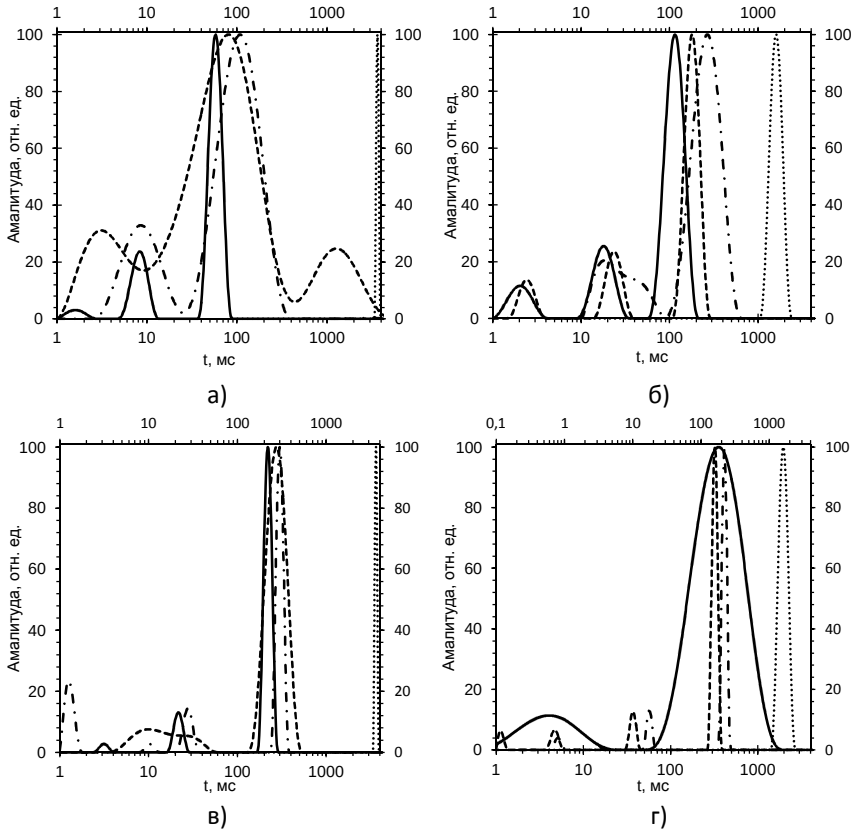


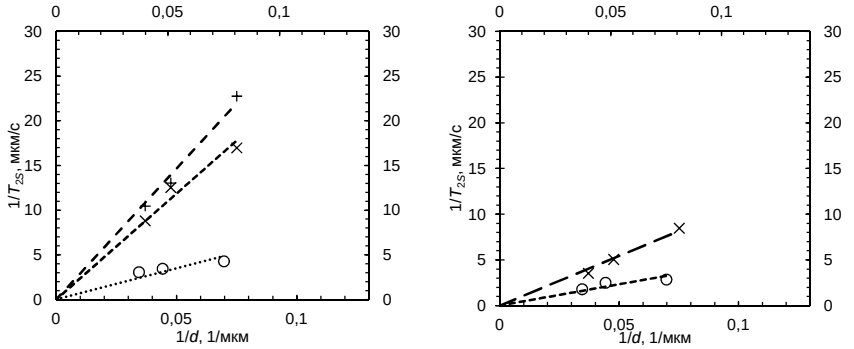
Рисунок 3 Спектры времён $\boldsymbol{T}_2$ поперечной релаксации а), в) воды; б), г) декана, заполняющих плотноупакованную гранулярную пористую среду, образованную а), б) стеклянными; в), г) полистирольными микрочастицами диаметра 110 мкм (——), 175 мкм (------), 225 мкм (- · - · -), а также в свободном состоянии (·····).

Измеренные времена релаксации интерпретированы с использованием выражения (3). Обратные калибры пор образцов вычислены с использованием выражения (4). Коэффициенты поверхностной релаксации ρ определены как угловые коэффициенты линейных функций, полученных в результате аппроксимации экспериментальной зависимости $1/\boldsymbol{T}_S(1/\boldsymbol{d})$. (Рисунок 4).

Отношения коэффициентов релаксации жидкостей, заполняющих стеклянные и полистирольные пористые среды, составляют:

Вода $\rho_{Polystyrene}/\rho_{Silicates}=0{,}25\pm0{,}10$

Декан $\rho_{Polystyrene}/\rho_{Silicates}=0{,}36\pm0{,}41$



а) б)

Рисунок 4 Зависимости скорости $1/\boldsymbol{T_{2S}}$ поперечной поверхностной релаксации поровых а) воды, б) декана от обратного калибра $\boldsymbol{d}$ пористых сред, образованных стеклянными (×), песчаными (+) и полистирольными (○) частицами неправильной формы.

В результате исследования парамагнитных свойств гранул, установлено, что в спектрах ЭПР полистирольных микрошаров отсутствует сигнал, а в спектре ЭПР стеклянных микрошаров присутствуют два сигнала (Рисунок 5):

1. Сигнал примесных ионов Fe^{3+} с $\boldsymbol{g}$-фактором[4] 4,27.
2. Сигнал дефектов кристаллической структуры SiO_2 с $\boldsymbol{g}$-фактором в области[5] 2.

В результате количественной обработки спектров ЭПР стеклянных микрошаров показано, что дефекты в структуре SiO_2 составляют 1–10 % от числа поверхностных молекул SiO_2, примесные центры — 0,01% от числа поверхностных молекул SiO_2 (на 2-3 порядка меньше). Элементный анализ свидетельствует об отсутствии на поверхности полистирола элементов, способных образовать парамагнитные ионы.

[4] Castner, T.Jr., Newell G.S, Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass // The Journal of Chemical Physics. — 1960. — V. 32. — P. 688.

[5] Holzenkampfer E., Richter F.-W., Stuke F., Voget-Grote U. lectron Spin Resonance and hopping conductivity of a-SiO_x // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1979. — V. 32. — P. 327-338.

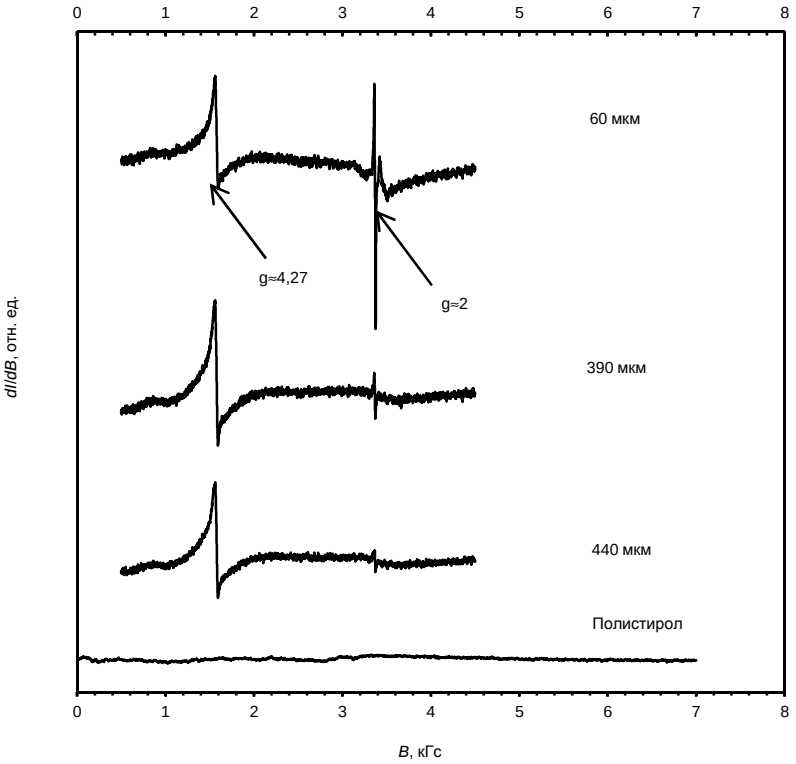


Рисунок 5 Спектры ЭПР стеклянных микрошаров, различного диаметра (диаметр указан на рисунке) и полистирольных микрошаров.

Полученные экспериментальные результаты использованы для доказательства определяющей роли парамагнитных центров со свободными связями в структуре SiO_2 в поверхностной релаксации жидкостей, заполняющих силикатные пористые среды.

Превосходство коэффициентов релаксации на границе жидкость-стекло $\rho_{Silicates}$ над коэффициентами релаксации на границе жидкость-полистирол $\rho_{Polystyrene}$, а также данные об отсутствии на поверхности полистирола парамагнитных центров подтверждают существенную роль поверхностных парамагнитных центров в поверхностной релаксации жидкостей, заполняющих силикатные пористые среды. Вместе с тем, данные о преобладании парамагнитных центров со свободными связями в структуре SiO_2 на поверхности стекла свидетельствует об определяющей

роли центров данного типа в поверхностной релаксации жидкостей, заполняющих силикатные пористые среды.

По данным спектра времён релаксации для кварцевого песка и значения удельной поверхности песка, измеренной методом БЭТ, вычислен коэффициент пропорциональности для частиц неправильной формы, который существенно меньше, чем для микрошаров:

Микрошары	$\alpha_{Sphere} = 0,12$
Частицы неправильной геометрической формы	$\alpha_{Irregular} = 0,009 \pm 0,004$

Предложено объяснение отставания коэффициента $\alpha_{Irregular}$ от коэффициента α_{Sphere}. Плотность упаковки не зависит от формы частиц, а поверхность зубчатых частиц неправильной формы значительно больше, чем поверхность гладких шаров.

Экспериментальные результаты рассмотрены в рамках простой модели поверхностной релаксации. Основные утверждения модели состоят в следующем.

1. Угловое рассогласование между разными протонами по углу прецессии приобретается из-за взаимодействия протонов с поверхностными парамагнитными центрами, которое возникает при адсорбции молекул жидкости на поверхности на время τ_A.
2. Движение протонов носит диффузионный характер.
3. После десорбции протон совершает значительное количество посадок на ту же стенку.

В предположении о том, что поперечная релаксация соответствует равенству рассогласования по углу прецессии протонов единице, выражение для скорости поперечной релаксации имеет следующий вид:

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{fD}{bd}\left(\frac{\tau_A \gamma \mu_e}{b^3}\right)^2. \qquad (5)$$

Здесь f — доля парамагнитных центров в общем количестве поверхностных молекул, D — коэффициент самодиффузии поровой жидкости, b — толщина приповерхностного слоя, τ_A — время адсорбции молекулы на поверхности, γ — гиромагнитное отношение, μ_e — магнетон Бора.

Выражение (5) согласуется с полученной в результате аппроксимации экспериментальных данных линейной зависимостью (Рисунок 4) скорости релаксации $1/T_S$ от обратного калибра пор $1/d$. Теоретические значения коэффициентов релаксации воды и декана

соответствует экспериментальным значениям по порядку величины (Таблица 2).

Таблица 2 Теоретические и экспериментальные значения коэффициентов релаксации воды и декана.

	ρ_2^{Theory}, мкм/с	$\rho_2^{Experiment}$, мкм/с
H_2O	80	35±12 (стекло); 35±15 (песок)
$C_{10}H_{22}$	20	28±14

В **четвёртой главе («Спад протонной намагниченности, обусловленный неоднородностью магнитного поля»)** приведены результаты измерений скоростей спада протонной намагниченности из-за неоднородности магнитного поля внутри жидкой фазы гетерогенных смесей с объёмной долей ξ твёрдой фазы от 10^{-4} до 1, а также предложена модель суспензии частиц в магнитном поле, пригодная для описания указанных результатов.

Измеряемая методом спада свободной индукции скорость $1/\boldsymbol{T}_2^*$ релаксации намагниченности определяется неоднородностью $\Delta\boldsymbol{B}_0$ постоянного магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$,:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_2^*} \approx \gamma \frac{\Delta \boldsymbol{B}_0}{2} . \qquad (6)$$

Измерены скорости спада намагниченности из-за неоднородности магнитного поля заполненных водой пористых сред и суспензий в широком диапазоне объёмной доли твёрдой фазы от 10^{-4} до 1. Экспериментальная зависимость скорости $1/\boldsymbol{T}_2^*$ спада намагниченности от объёмной доли ξ твёрдой фазы наилучшим образом аппроксимируется прямой линией в координатах ($\xi^{0,5}$; $1/\boldsymbol{T}_2^*$) (Рисунок 6). Определённый как угловой коэффициент полученной линейной функции коэффициент пропорциональности между корнем $\xi^{0,5}$ из объёмной доли твёрдой фазы и скоростью $1/\boldsymbol{T}_2^*$ релаксации составляет $(1{,}8\pm0{,}25)\cdot10^3$ с$^{-1}$.

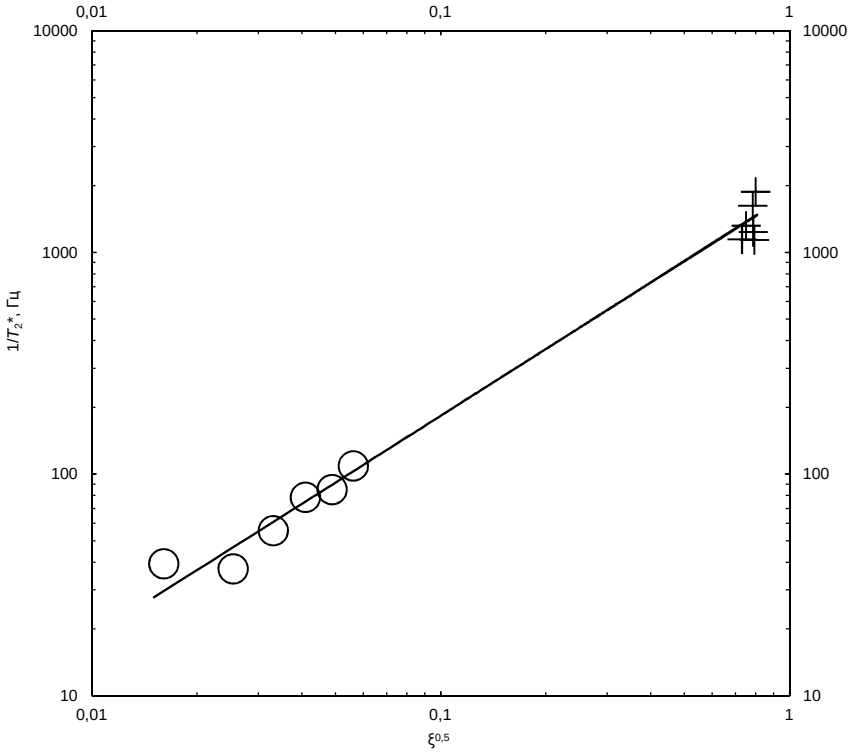


Рисунок 6 Экспериментальная зависимость скорости $1/\boldsymbol{T}_2^*$ спада протонной намагниченности жидкой фазы гетерогенных смесей от объёмной доли $\xi^{0,5}$ твёрдой фазы.

Экспериментальные данные интерпретированы с использованием простой модели спада намагниченности в суспензии шарообразных частиц в жидкости. В основе модели лежит разница $\Delta\chi$ магнитных восприимчивостей жидкости и частиц. Среднеквадратическое отклонение индукции магнитного поля оценивается в предположении, что ***i***-я частица создает добавочное магнитное поле $\boldsymbol{B_i}$–$\boldsymbol{B}_0$ в шаровом слое, объём которого $\boldsymbol{V_i}$ равен объёму частицы. Скорость спада намагниченности из-за неоднородности магнитного поля пропорциональна корню из объёмной доли твёрдой фазы:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_2^*} \sim \Delta\boldsymbol{B}_0 = \sqrt{\frac{1}{\boldsymbol{V}}\sum_{\boldsymbol{i}}\left(\boldsymbol{B_i}-\boldsymbol{B}_0\right)^2\boldsymbol{V_i}} = \sqrt{\xi\left(\boldsymbol{B}_1-\boldsymbol{B}_0\right)^2}\,, \qquad (7)$$

где

$$\xi = \frac{1}{\boldsymbol{V}} \sum_{i} \boldsymbol{V_i}$$

— объёмная доля твёрдой фазы, суммирование производится по всем частицам. Соотношение (7) качественно соответствует экспериментальной зависимости. Более точный расчет дает численное значение коэффициента пропорциональности:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_2^*} = \frac{8\pi^2}{3}\sqrt{\frac{2}{5}}\left|\Delta\chi\right|\nu_0\sqrt{\xi_C} = \boldsymbol{a}\sqrt{\xi_C}\ , \quad \boldsymbol{a} = \frac{8\pi^2}{3}\sqrt{\frac{2}{5}}\left|\Delta\chi\right|\nu_0\,, \qquad (8)$$

где ν_0 — частота ЯМР. Теоретические и экспериментальные значения коэффициентов пропорциональности удовлетворительно согласуются (Таблица 3).

Таблица 3 Коэффициент пропорциональности между корнем из объёмной доли твёрдой фазы пористой среды и скоростью релаксации поровой жидкости из-за неоднородности магнитного поля.

	$\boldsymbol{a}^{Theory}$, $с^{-1}$	$\boldsymbol{a}^{Experiment}$, $с^{-1}$
Стекло	$(2{,}33\pm0{,}05)\cdot10^3$	$(1{,}8\pm 0{,}25)\cdot10^3$
Полистирол	$(5{,}42\pm0{,}05)\cdot10^2$	$(2{,}32\pm0{,}15)\cdot10^2$

Предложенная модель может быть использована для разработки следующих методов:

1. Метод измерения объёмной доли частиц суспензии, например, такой как асфальтеновая нефть, при известной разности магнитных восприимчивостей жидкой и твёрдой фазы.
2. Метод измерения разницы магнитной восприимчивостей жидкой и твёрдой фазы суспензии при известной объёмной доле частиц.

В **пятой главе («Диффузионное затухание протонной намагниченности во внутреннем поле»)** описано исследование влияния поверхностных парамагнитных центров на время диффузионного затухания протонной намагниченности поровой жидкости.

При анализе результатов использования метода ДЗВП в качестве главного фактора спада протонной намагниченности поровой жидкости рассматривается диффузия протонов в неоднородном внутреннем магнитном поле. Внутренняя неоднородность магнитного поля возникает из-за разности магнитных восприимчивостей твёрдой и жидкой фаз.

Время τ диффузионного затухания связывается с размером $\boldsymbol{d}$ пор соотношением:

$$\tau \approx \frac{d^2}{D}, \qquad (9)$$

где D — коэффициент самодиффузии молекул жидкой фазы.

Получены спектры времён диффузионного затухания декана, заполняющего пористую среду, образованную стеклянными шарами диметра 60 мкм с исходной поверхностью, а также с поверхностью, модифицированной парамагнитным сульфатом меди. (Рисунок 7). Обнаружено совпадение спектров.

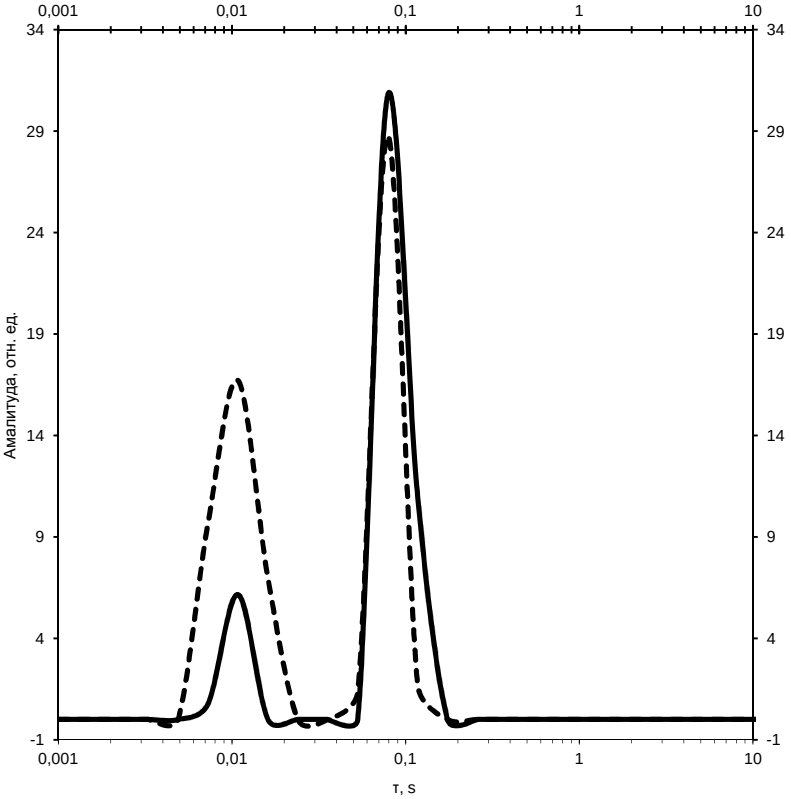


Рисунок 7 Спектры времён диффузионного затухания декана, заполняющего пористую среду, образованную плотно упакованными стеклянными шарами диаметра 60 мкм с исходной (——) и модифицированной (- - - - -) поверхностью.

В результате исследования парамагнитных свойств поверхности микрошаров двух типов установлено, что в спектрах ЭПР микрошаров с

поверхностью, модифицированной сульфатом меди, присутствует дополнительный пик сульфата меди с параметром g в диапазоне[6,7] от 2,08 до 2,2 (Рисунок 8).

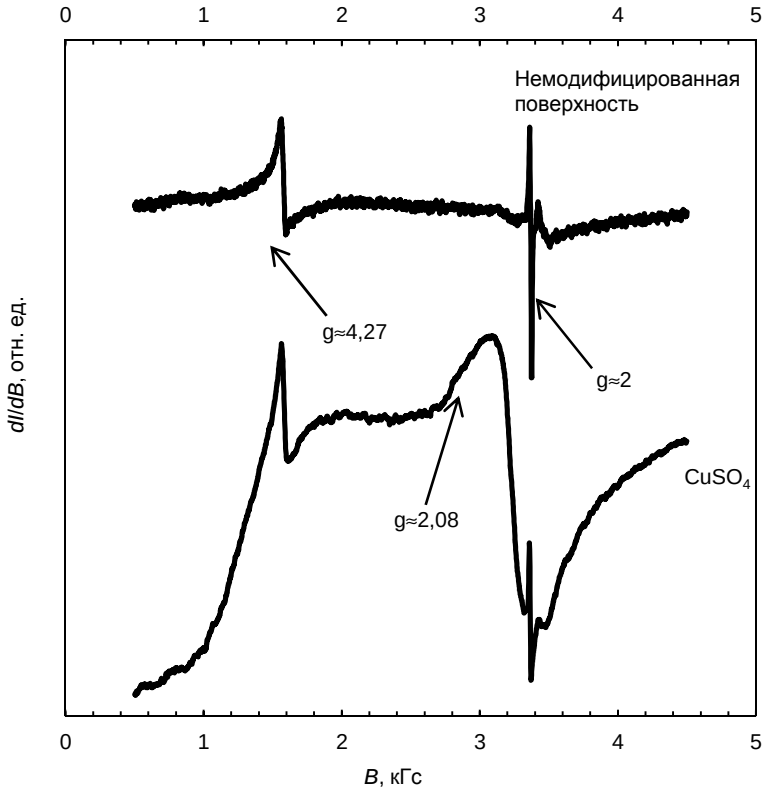


Рисунок 8 Спектры ЭПР стеклянных шаров диаметра 60 мкм с исходной поверхностью и поверхностью, модифицированной сульфатом меди.

Для доказательства независимости спектров времён диффузионного затухания поровой жидкости, определяемых методом ДЗВП, от

[6] Fujimori Y., Sato T., Hayata T., Nagao T., Nakayama M., Nakayama T., Sugamata R., Suzuki K. Novel antiviral characteristics of nanosized copper (I) iodide particles showing inactivation activity against 2009 pandemic H1N1 influenza virus // Applied and Enviromental Microbiology. — 2012. V. 78. — N. 4. — P. 951-955.

[7] Tani A., Ueno T., Yamanaka C., Katsura M., Ikeya M. Construction of imaging system for wide-field-range ESR spectra using localized microwave field and its case study of crystal orientation in suspension of copper sulfate pentahydrate ($CuSO_4.5H_2O$) // Applied Radiation and Isotopes. — 2005. V. 62. — N. 2. — P. 343-8.

парамагнитных свойств поверхности пористой среды использованы полученные экспериментальные результаты. Так, присутствие дополнительного пика в спектре ЭПР микрошаров с модифицированной поверхностью подтверждает успешность повышения концентрации поверхностных парамагнитных центров посредством нанесения на поверхность микрошаров сульфата меди. Идентичность спектров времён диффузионного затухания воды, заполняющей пористую среду, образованную исходными шарами и шарами с модифицированной поверхностью свидетельствует о независимости спектров времён диффузионного затухания от парамагнитных свойств поверхности пористой среды.

Информация о геометрии порового пространства, получаемая релаксационным методом и методом ДЗВП различается. Результатом применения релаксационного метода является распределение пор по калибру, при использовании метода ДЗВП — распределение пор по их эффективному линейному размеру. Сопоставление результатов аттестации пористой среды обоими методами позволяет более детально описывать структуру порового пространства.

Вместе с тем, если релаксационный метод чувствителен к парамагнитным свойствам поверхности гранул, то метод ДЗВП позволяет определять распределение пор по размерам вне зависимости от парамагнитных свойств поверхности гранул.

Спектры времён диффузионного затухания (Рисунок 7) получены с использованием спектрометра Varian, работающего на частоте ЯМР протонов ν_0=500 МГц и обладающего относительной неоднородностью постоянного магнитного поля $\Delta \boldsymbol{B}_0/\boldsymbol{B}_0=1{,}26\cdot 10^{-7}$. В результате применения импульсных последовательностей стимулированное эхо и опорной импульсной последовательности с использованием релаксометра Bruker, работающего на частоте ЯМР протонов ν_0=500 МГц и обладающего относительной неоднородностью постоянного магнитного поля $\Delta \boldsymbol{B}_0/\boldsymbol{B}_0=1{,}17\cdot 10^{-4}$ получены совпадающие кинетические кривые. Это делает невозможным определение спектров времён диффузионного затухания с использованием указанного релаксометра.

Для описания обнаруженного различия в пригодности двух установок предложена формулировка требования к постоянному магнитному полю при использовании метода ДЗВП. Известно, что в условиях использования метода ДЗВП разность индукции магнитного поля между различными порами не превышает разности индукции магнитного поля в пределах одной поры[8]. Сделано предположение о том, что разность индукции магнитного поля между различными порами

[8] Song Y.–Q. P. 99.

определяется аппаратной неоднородностью ΔB_{App} магнитного поля. В этом предположении условие принимает вид:

$$\Delta \boldsymbol{B}_{App} < \Delta \boldsymbol{B}_{Pore} . \quad (10)$$

Разность индукции магнитного поля ΔB_{Pore} в пределах поры плотной упаковки шаров определяется добавочным магнитным полем $\boldsymbol{B}_1 - \boldsymbol{B}_0$, возникающим из-за разности $\Delta\chi$ магнитных восприимчивостей твёрдой и жидкой фаз[9]:

$$\Delta \boldsymbol{B}_{Pore} = \boldsymbol{B}_1 - \boldsymbol{B}_0 \approx \Delta\chi \boldsymbol{B}_0 ,$$

где $\boldsymbol{B}_0$ — среднее значение индукции магнитного поля в образце, $\boldsymbol{B}_1$ — индукция магнитного поля на поверхности шара, $\Delta\chi$ — разница магнитных восприимчивостей твёрдой и жидкой фаз образца. В таком случае условие (10) принимает вид:

$$\frac{\Delta \boldsymbol{B}_{App}}{\boldsymbol{B}_0} < \Delta\chi . \quad (11)$$

Произведена проверка соответствия спектрометра и релаксометра предложенному требованию (11). В экспериментальных условиях $\Delta\chi = \chi_{Glass} - \chi_{Water} = 10^{-6} - 0{,}79 \cdot 10^{-6} = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$, где χ_{Glass}, χ_{Water} — магнитные восприимчивости стекла и воды соответственно. В результате проверки с установлено следующее:

1. Спектрометр Varian Inova $\Delta B_{App}/B_0 = 1{,}26 \cdot 10^{-7} < \Delta\chi = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$. Установка удовлетворяет требованию.
2. Релаксометр Bruker Minispec. $\Delta B_{App}/B_0 = 1{,}17 \cdot 10^{-4} \gg \Delta\chi = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$. Установка не удовлетворяет требованию.

Таким образом, показано, что предложенная формулировка требования к однородности магнитного поля пригодна для выбора установки, используемой в методе ДЗВП.

Шестая глава («Аномальная диффузия») нацелена на описание отклонения переноса молекул поровой жидкости от режима Фика. Импульсная последовательность может быть выбрана таким образом, что скорость $1/\boldsymbol{T}_2$ поперечной релаксации протонной намагниченности поровой жидкости имеет существенный вклад $1/\boldsymbol{T}_{2D}$, обусловленный процессами диффузионного переноса вещества:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_2} = \frac{1}{\boldsymbol{T}_{2R}} + \frac{1}{\boldsymbol{T}_{2D}} , \quad (12)$$

где $1/\boldsymbol{T}_{2R}$ — скорость релаксации, обусловленная другими процессами.

Показано, что выражение диффузионного вклада в скорость релаксации зависит от режима переноса молекул жидкости и имеет вид:

[9] Song Y.–Q. P. 98.

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_{2\boldsymbol{D}}} = \frac{\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{eff}}}{\alpha+1}\gamma^{\alpha}\boldsymbol{G}^{\alpha}\tau^{\alpha}, \qquad (13)$$

где $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{eff}}$ — эффективный коэффициент самодиффузии поровой жидкости, γ — гиромагнитное отношение протона, $\boldsymbol{G}$ — градиент постоянного магнитного поля, τ — промежуток между импульсами в последовательности КПМГ, α — параметр диффузии. В случае диффузии Фика параметр α=2, $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{eff}}$ — обыкновенный коэффициент диффузии, и формула (13) переходит в известную формулу:

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}_{2\boldsymbol{D}}} = \frac{1}{3}\boldsymbol{D}\gamma^{2}\boldsymbol{G}^{2}\tau^{2}, \qquad (14)$$

Параметр α входит в выражение расстояния, на которое смещается молекула в соответствующем режиме диффузии (α<2 — т. н. супердиффузия):

$$\boldsymbol{r} \propto \boldsymbol{t}^{1/\alpha}, \qquad (15)$$

В результате использования метода КПМГ измерены скорости $1/\boldsymbol{T}_2$ поперечной релаксации свободной воды, а также воды и декана, заполняющих пористую среду, образованную плотно упакованными стеклянными шарами диаметра 60 мкм. В случае свободной воды экспериментальные результаты наилучшим образом аппроксимируются прямой линией в координатах (τ^2; $1/\boldsymbol{T}_2$), в случае поровой воды и порового декана — в координатах (τ; $1/\boldsymbol{T}_2$) (Рисунок 9).

Таким образом, с учётом формул (12), (13) подтверждено, что формула (14) пригодна для выражения диффузионного вклада в скорость релаксации свободной жидкости. Кроме того, показано, что формула (13) с α=1 пригодна для выражения диффузионного вклада в скорость релаксации протонной намагниченности поровой жидкости, заполняющей пористую среду, образованную стеклянными микрошарами диаметра 60 мкм, и, следовательно, перенос молекул такой жидкости осуществляется в режиме сверхдиффузии.

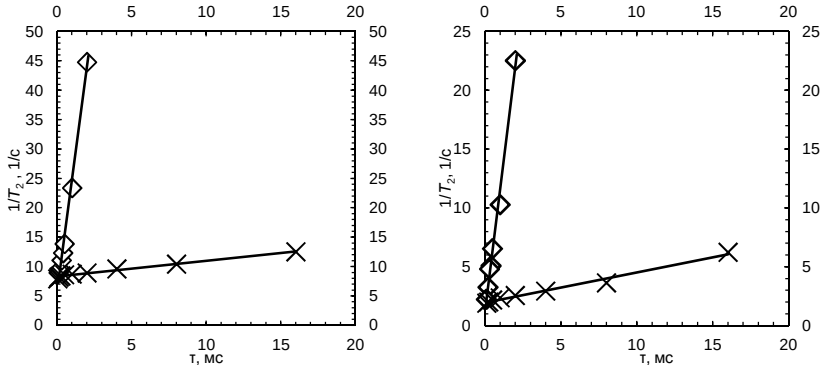


Рисунок 9 Измеренные скорости $1/T_2$ поперечной релаксации протонной намагниченности, а) воды, б) декана, заполняющих плотноупакованную гранулярную пористую среду, образованную стеклянными шариками, диаметром 57 мкм, полученные на приборах с частотой ЯМР протонов протонов 500 (◇) и 20 Мгц (×).

Полученные результаты рассмотрены в рамках модели, основанной на следующих положениях:

1. Частицы диффундируют в полупространстве с коэффициентом самодиффузии $\boldsymbol{D}$.
2. При каждом соударении с поверхностью частица адсорбируется на ней с вероятностью $\boldsymbol{p_A}$.
3. На поверхности частица находится в течение времени τ_A, не перемещаясь по ней.

Показано, что в интервале времени:

$$\boldsymbol{t} < \boldsymbol{t}_0 = \frac{(\gamma\tau_A)^2}{\boldsymbol{D}},$$

частица распространятся по поверхности путём прыжков, и среднее значение её смещения $\boldsymbol{q}$ по поверхности подчиняется закону:

$$\boldsymbol{q} \sim \frac{\boldsymbol{Dt}}{\gamma\tau_A},$$

где, $\gamma = \boldsymbol{p_A V}/4$, $\boldsymbol{V}$ — скорость теплового движения частиц.

Произведены численные оценки, с учётом значений параметров, характерных для проведённых экспериментов: $\boldsymbol{p_A} \sim 1$, $\tau_A \sim 10^{-8}$, $\boldsymbol{V} \sim 3\cdot 10^4$ см/с. Режим супердиффузии осуществляется при временах $\boldsymbol{t} < \boldsymbol{t}_0 \sim 0{,}01$ с, при которых частица большую часть времени находится вблизи поверхности. При временах $\boldsymbol{t} > \boldsymbol{t}_0$ она отрывается от поверхности и находится в

свободном объёме, то есть осуществляется обычная диффузия. В режиме супердиффузии частица продвигается вдоль поверхности на расстояние

$$q_0 \sim \frac{5Dt_0}{\gamma\tau_A} \sim 10\text{мкм},$$

которое сравнимо с поперечным размером ~6 мкм, характерным для пор, образуемых плотноупакованными шарами, диаметром d=60 мкм. Таким образом, в эксперименте реализуется условие $t<t_0$, при котором диффузия замедляется из-за адсорбции (Рисунок 9).

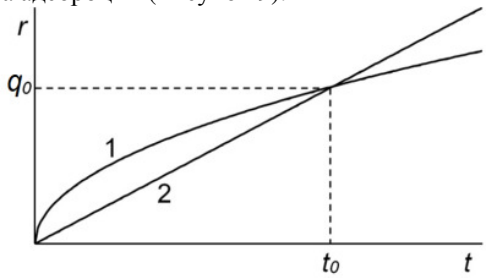


Рисунок 9 Зависимость величины r смещения частицы от времени t при обыкновенной диффузии (1) и в пористой среде с размером пор, меньше q_0 (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы работы состоят в следующем**:**

1. Установлено, что взаимодействие протонов жидкости с дефектами в структуре SiO_2 является основным механизмом поперечной поверхностной релаксации протонов жидкости, заполняющей гранулярные силикатные пористые среды.
2. Разработана простая физическая модель поперечной поверхностной релаксации, отражающая наблюдаемую в эксперименте связь скорости поперечной поверхностной релаксации $1/T_{2S}$ с обратным калибром пор $1/d$.
3. Показано, что скорость $1/T_2^*$ спада протонной намагниченности жидкой фазы двухфазной системы, содержащей твёрдую гранулярную силикатную фазу, связана с объёмной долей ξ твёрдой фазы соотношением $1/T_2^* \sim \xi^{0,5}$ в широком диапазоне изменения параметра ξ от 10^{-4} до 1.
4. Обнаружено, что модификация поверхности стеклянных гранул путём нанесения парамагнитных частиц $CuSO_4$ не оказывает существенного влияния на время диффузионного затухания протонной

намагниченности воды, заполняющей поровое пространство, образуемое силикатными микрогранулами.

5. Получение распределения пор по размерам методом ДЗВП возможно, если аппаратная относительная неоднородность постоянного магнитного поля спектрометра ЯМР не превышает $\alpha \sim 10^{-7}$.
6. Установлено, что диффузионное движение молекул в жидкости, заполняющей пористую среду, на временах меньше 10 мс носит нефиковский характер (супердиффузия) вследствие многократного возвращения молекулы жидкости на поверхность после десорбции.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Меньшиков Л. И., Максимычев А. В., Александров Д. А. // Труды МФТИ. — 2015. — Т. 7. — № 1 (25). — С. 174–182.
2. Perepukhov A, Kishenkov O., Maximychev A., Gudenko S., Menshikov L., Alexandrov D. Paramagnetic mechanism of NMR relaxation of fluids in silicates. // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. N. 205. — P. 7–10.
3. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Гуденко С. В., Максимычев А. В., Александров Д. А., Меньшиков Л. И., Ткаченко С. И. Особенности протонной ЯМР-релаксации углеводородов и воды в поровом пространстве силикатов. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 5. — С. 30–40.
4. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Гуденко С. В., Максимычев А. В., Меньшиков Л. И., Александров Д. А., Коростылёв Е. В. Исследование порового пространства силикатов и протонной релаксации флюида магнитно-резонансными методами. // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 3. С. 154–163.
5. Кишенков О. В., Перепухов А. М., Максимычев А. В. Исследование характеристик модельных пористых сред методами ЯМР. // Труды 54-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2011 г, С. 179–180.
6. Kishenkov O. V., Perepukhov A. M., Maximychev A. V., Alexandrov D. A. The Use of Nuclear Magnetic Relaxation for the Determination of Internal Geometry of Porous Media. // Magnetic Resonance And Magnetic Phenomena In Chemical And Biological Physics. The School for Young Scientists. Novosibirsk, Russia. 2012, — P. 49.
7. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Максимычев А. В., Гуденко С. В. Исследование механизма ядерной магнитной релаксации порового флюида. // Труды 55-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2012 г., С.119–120.

8. Кишенков О. В., Перепухов А. М., Максимычев А. В., Александров Д. А. Релаксация флюидов в пористых средах в режиме быстрого диффузионного обмена. // Труды 55-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2012 г, С. 121–122.
9. Кишенков О. В., Перепухов А. М., Максимычев А. В., Александров Д. А. Измерения удельной поверхности силикатных пористых сред методом ЯМР-релаксации. // Труды 56-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2013 г, С. 38–39.
10. Кишенков О. В., Меньшиков Л. И., Максимычев А. В., Перепухов А. М., Александров Д. А. Влияние внутреннего градиента магнитного поля в пористых средах на скорость спада свободной индукции. // Труды 57-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2014 г.
11. Перепухов А. М., Кишенков О. В., Меньшиков Л. И., Максимычев А. В., Александров Д. А. Анализ размеров пор в силикатных пористых средах методами диффузионного затухания во внутреннем поле и ЯМР-релаксации. // Труды 57-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2014 г.