



Joachim Tillich (Autor)

**Entwicklung und Anwendung von Gradienten-NMR
Methoden zum Studium von Transport und Struktur
in porösen Systemen**

Joachim Tillich

**Entwicklung und Anwendung von
Gradienten-NMR-Methoden zum Studium
von Transport und Struktur
in porösen Systemen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3193>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Transportprozesse durch poröse Systeme sind in unserem Alltag bereits soweit etabliert, daß sie kaum noch als hoch komplexe Vorgänge wahrgenommen werden. Vom Aufbrühen einer Tasse Kaffee über die Grundwasserfiltration bis hin zur Förderung des Erdöls sind konvektive und diffusive Transportprozesse in porösen Medien an unserem Leben unmittelbar oder zumindest mittelbar beteiligt. Der lebende Organismus selbst ist im Prinzip ein poröses System, welches nur über den darin stattfindenden Stofftransport funktioniert.

Dennoch sind die strukturellen Eigenschaften dieser Systeme und die Details der darin stattfindenden Transportprozesse meist noch unerforscht. Als Grund hierfür ist die schwierige Beschreibung und Untersuchung der Struktur poröser Systeme aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Beschaffenheit zu nennen. Zudem können ihre Strukturmerkmale in einem Skalenbereich von wenigen Nanometern bis zu mehreren Metern liegen.

Komplexe poröse Medien werden daher meist nur durch ihre makroskopischen Eigenschaften wie Porosität oder Permeabilität charakterisiert. Hierfür muß ihre innere Struktur nicht bekannt sein. Deren Kenntnis ist hingegen zum Verständnis der darin stattfindenden Transportprozesse bei vielen Anwendungen unerlässlich. In der Verfahrenstechnik werden poröse Materialien z. B. in der heterogenen Katalyse eingesetzt. Die Katalysatoren liegen hier als poröser Feststoff, als Schüttung oder in Kombination beider Formen vor. Um einen hohen Stoffumsatz zu erzielen, muß der Katalysator möglichst effektiv durchströmt werden. In diesem Bereich sind Defizite in der Modellierung und somit in der Auslegung von Reaktoren zu verzeichnen.

Aber auch für Trennaufgaben kommen Schüttungen oder poröse Feststoffe zum Einsatz. Man denke an Rektifizierkolonnen, Chromatographiesäulen, Sandfilter in der Wasseraufbereitung oder hochporöse Faserfilter zur Luftreinigung.

Den weitaus größten Anteil an porösen Materialien findet man auf unserer Erde in Form zerklüfteter Gesteine oder Sedimente. Poröse Gesteine dienen beispielsweise als Reservoirs für Trinkwasser (Aquifere) oder Erdöl sowie zur Nutzung von Erdwärme. Um die darin enthaltenen Fluide zu fördern oder zu befördern, ist ein konvektiver Stofftransport durch das Gestein notwendig. Strukturelle Eigenschaften des Gesteins entscheiden jedoch, ob bestimmte Vorhaben möglich und wirtschaftlich sind.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die Untersuchung des Fluidtransports durch poröse Systeme und die Charakterisierung dieser Systeme über die Transportprozesse. Ein Fluidmolekül kann dabei gleichsam als Sonde für die Geometrie seiner Umgebung dienen. Um Informationen über die Bewegungen der Sonden zu erhalten, wird die magnetische Kernspinresonanzspektroskopie, kurz NMR (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance), eingesetzt. Sie wurde um 1950 von Felix Bloch¹ [1] und Edward M. Purcell¹ [2] unabhängig voneinander entwickelt und ist unterdessen in allen Bereichen der naturwissenschaftlichen und medizinischen Forschung nicht mehr wegzudenken.

Ein enormer Vorteil der NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung der Transportprozesse in porösen Medien liegt in der Tatsache, daß es sich um eine *nicht-invasive*, kontaktfreie Methode handelt. Damit ist es beispielsweise möglich, eine Strömung innerhalb eines porösen Mediums zu beobachten, ohne sie durch den Meßvorgang zu beeinflussen [3]. Ein weiterer wichtiger Vorteil der NMR ist ihre Unabhängigkeit von den optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Objektes, so daß auch optisch nicht-transparente Materialien untersucht werden können.

Der diffusive oder konvektive Transport eines Fluids wird mit der NMR meßbar, indem die beobachtungszeitabhängige Ortsänderung eines Fluidmoleküls durch Markierung eines Kernspins an diesem Molekül mittels gepulster magnetischer Feldgradienten erfaßt wird [4–7]. NMR-Methoden, die auf diesem Prinzip beruhen, werden daher **P**ulsed **F**ield **G**radient (PFG) NMR-Methoden genannt. Dabei sind diffusive und konvektive Transportprozesse durch ihre unterschiedliche Auswirkung auf das NMR-Signal unterscheidbar. Dies begründet die Unterteilung der vorliegenden Arbeit in zwei Blöcke, die jeweils die Ergebnisse aus Selbstdiffusions- und Strömungsmessungen beinhalten.

Die zeitabhängige Beobachtung des Selbstdiffusionsprozesses in beschränkten Geometrien wurde bereits sehr früh dazu benutzt, Rückschlüsse auf die beschränkende Geometrie zu ziehen [8–14]. Die Anwendung dieser NMR-Methode auf poröse Systeme liefert z. B. Werte für die innere Oberfläche dieser Systeme sowie die Tortuosität, ein Maß für die Verlängerung des Transportweges in ungeordneten Systemen. Bisher fehlen allerdings begleitende Messungen, welche die Richtigkeit bzw. Zuverlässigkeit der aus dem Selbstdiffusionsprozeß erhalte-

¹gemeinsamer Nobelpreis in Physik 1952

nen Größen zeigt. Darüberhinaus vermögen die bestehenden Theorien vor allem bei porösen Gesteinen nicht alle beobachtungszeitabhängigen Selbstdiffusionsmessungen zufriedenstellend zu beschreiben.

In der vorliegenden Arbeit werden NMR-Messungen an Sandsteinen des Rät aus dem Norddeutschen Becken vorgestellt. Diese Sandsteine sind zur Nutzung der Erdwärme von besonderem Interesse und wurden daher mit petrophysikalischen Methoden eingehend studiert. Die Meßergebnisse verschiedener Methoden können somit verglichen werden und erlauben die Berechnung weiterer charakteristischer Größen der Sandsteine. Als Beispiel ist die fraktale Dimension zu nennen, die aus Meßergebnissen verschiedener Methoden mit unterschiedlicher räumlicher Auflösung berechnet werden kann.

Die NMR-Messungen an diesen Sandsteinen sollen auch klären, ob ein von Dr. H. Pape an der RWTH Aachen entwickeltes neues Modell [15, 16] die beobachtungszeitabhängige Selbstdiffusion in porösen Gesteinen besser beschreiben kann als die bisherige Theorie.

Die bildgebende NMR (auch **M**agnetic **R**esonance **I**maging, MRI oder NMR-Tomographie genannt), seit etwa 1973 in der Medizin etabliert, wird erstaunlicherweise erst seit ungefähr einem Jahrzehnt zur Untersuchung poröser Systeme in den Ingenieurwissenschaften angewandt. In dieser Arbeit soll im Rahmen einer Methodenentwicklung eine Kombination des herkömmlichen NMR-Bildgebungsverfahrens mit der PFG-NMR-Methode erfolgen. Bei dieser neuen Methode soll an einer Modellschüttung erstmals gezeigt werden, wie poröse Strukturen, die deutlich kleiner als die räumliche Auflösung der MRI sind, *lokal* mit PFG-NMR-Techniken charakterisiert werden können.

Die Charakterisierung poröser Medien über die NMR-Beobachtung des konvektiven Stofftransports ist im Vergleich zu den beobachtungszeitabhängigen Selbstdiffusionsmessungen noch vergleichsweise neu. Das Hauptinteresse auf diesem Gebiet liegt derzeit in der Visualisierung der Strömung durch ein poröses Medium mit MRI [17] sowie in der Untersuchung von Dispersionsprozessen mit PFG-NMR-Methoden [18–21].

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher auch der konvektive Stofftransport zur Charakterisierung poröser Systeme herangezogen werden. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Möglichkeit, über die Strömungsgeschwindigkeit die Längenskala, auf der die Struktur eines porösen Mediums erfaßt werden soll, einzustellen. Dies

eröffnet die Möglichkeit, wesentlich größere Strukturen zu untersuchen.

Ein ähnliches Verfahren wird bei der in unserem Labor entwickelten elektrophoretischen NMR (ENMR) angewandt [22–24]. Auch bei dieser Methode kann durch Variation des elektrischen Feldes die Beweglichkeit und damit die Reichweite der Sonde, in diesem Fall Ionen, eingestellt werden. Dabei zeigte sich in porösen Systemen eine der zeitabhängigen Selbstdiffusion analoge Beobachtungszeitabhängigkeit der Ionen-Driftgeschwindigkeit und damit der gemessenen Ionen-Beweglichkeit.

Eine Charakterisierung durchströmter regelmäßiger Kugelschüttungen wurde erstmals 1996 in einem „flow-diffraction“-Experiment von J. D. Seymour und P. T. Callaghan [25] auf der Basis des sogenannten *q-space-imaging* [26] durchgeführt. Diese Experimente führen zu einem Beugungsmuster des NMR-Signals, das dem der quasielastischen Neutronenstreuung analog ist [27, 28].

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit sich mit dieser etwas komplexeren PFG-NMR-Methode auch durchströmte polydisperse Systeme charakterisieren lassen.

In Anlehnung an die Beobachtungszeitabhängigkeit der Selbstdiffusion und Ionen-Beweglichkeit in porösen Medien soll erstmals untersucht werden, ob die mit PFG-NMR-Messungen ermittelte mittlere Geschwindigkeit in einem stationär durchströmten porösen System ebenfalls eine Beobachtungszeitabhängigkeit zeigt [29].

Ein besonderes Interesse gilt den aus NMR-Messungen ermittelten charakteristischen Längen für Transportprozesse in einem porösen System. Hier gilt es zu erfahren, wie groß die absoluten und die auf bekannte Kugel- oder Porendurchmesser des porösen Systems normierten charakteristischen Längen sind.