



中华人民共和国国家标准

GB/T 42035—2022

煤和岩石孔径分布的测定 核磁共振法

Determination of pore size distribution of coal and rock—Nuclear magnetic resonance

2022-10-12 发布

2022-10-12 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 核磁共振测量原理 2

5 试剂和材料 2

6 设备 2

7 样品要求 3

8 核磁共振 T_2 谱图测定 3

9 数据处理 5

10 质量要求 7

附录 A (资料性) T_2 特征参数及核磁孔隙度计算 8

附录 B (资料性) 核磁信号数据记录表 9

附录 C (资料性) 核磁数据拟合图 10

附录 D (资料性) 压汞数据记录表 11

附录 E (资料性) T_2-r 数据记录表 12

附录 F (资料性) 煤和岩石孔径分布结果图 13

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国煤炭工业协会提出。

本文件由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本文件起草单位：中联煤层气国家工程研究中心有限责任公司、中煤科工集团西安研究院有限公司、苏州纽迈分析仪器股份有限公司。

本文件主要起草人：胡雄、李晓明、张培河、成前辉、降文萍、朱学光、马良、杨培强、史美林、徐博瑞、袁朴、侯△靖、李春虎、魏振吉。

煤和岩石孔径分布的测定 核磁共振法

1 范围

本文件规定了用核磁共振法测定煤和岩石孔径分布的原理、试验步骤、计算公式、数据处理等。
本文件适用于中、高阶煤和砂岩孔径分布的测定,低阶煤、页岩参考使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 474 煤样的制备方法

GB/T 21650.1 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第1部分:压汞法

GB/T 23561.3—2009 煤和岩石物理力学性质测定方法 第3部分:煤和岩石块体密度测定方法

GB/T 29171—2012 岩石毛管压力曲线的测定

GB/T 29172—2012 岩心分析方法

SY/T 6490—2014 岩样核磁共振参数实验室测量规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

自由衰减信号 free induction decay

按正弦规律振荡,按指数规律衰减的核磁共振信号。

3.2

T_2 弛豫时间 T_2 time

描述核磁化强度横向分量恢复过程的时间常数。

注1:也称为横向弛豫时间或自旋弛豫时间。

注2:反映非平衡态磁化矢量水平分量衰减到零的过程,这种衰减来自邻核局部场及静磁场的不均匀性引起的散相。

3.3

T_2 截止值 T_2 cut off value

核磁 T_2 谱图上,可动流体和束缚流体弛豫时间的界限。

注:大于该弛豫时间时,孔隙流体称为可动流体;小于该弛豫时间时,孔隙流体称为束缚流体。

3.4

反演 inversion

由总体弛豫信号得到各个孔隙内流体弛豫信号的过程。

3.5

核磁共振 nuclear magnetic resonance; NMR

磁矩不为零的原子核,在外磁场作用下自旋能级发生塞曼分裂,共振吸收某一定频率的射频辐射的物理过程。

4 核磁共振测量原理

当岩心样品置于均匀静磁场时,岩心中流体富含的氢原子核与磁场之间发生相互作用,产生磁化矢量。此时在垂直于静磁场方向对岩心样品发射拉摩尔频率的射频脉冲就会产生核磁共振信号,核磁共振信号包含有频率、相位和振幅的信息,采集到的核磁信号通过反演可得到样品的 T_2 谱图, T_2 谱图与孔隙结构存在对应关系,因此可利用 T_2 谱图得到孔隙度、渗透率、可动流体饱和度、束缚流体饱和度、孔径分布等信息。

5 试剂和材料

- 5.1 标准油或植物油。
- 5.2 无水煤油。
- 5.3 去离子水或蒸馏水。
- 5.4 不同孔隙度标准样品(0.05% CuSO_4 溶液或陶瓷粉)。

6 设备

- 6.1 标准圆孔筛:筛孔尺寸 2 mm(10 目)、4 mm(5 目)。
- 6.2 鼓风干燥箱:满足(室温—250 °C)±1 °C 的使用要求。
- 6.3 游标卡尺:最小分度值 0.02 mm。
- 6.4 量角仪:分度值 2'。
- 6.5 离心机:转速 8 000 r/min 以上。
- 6.6 电子天平:感量 0.001 g。
- 6.7 核磁共振分析仪(见图 1),具备:

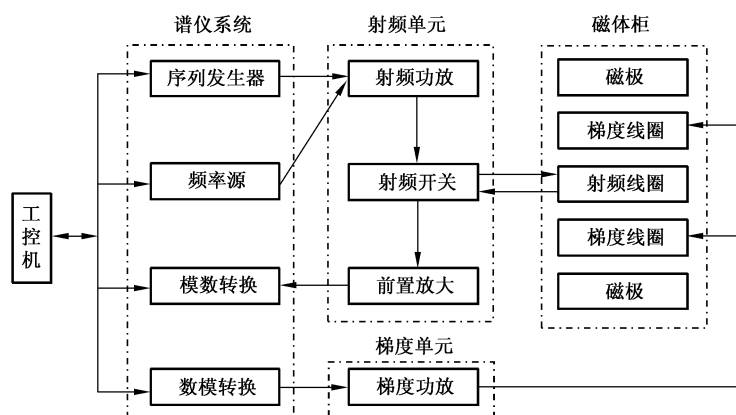


图 1 核磁共振分析仪硬件系统框图

- a) 稀土永磁体:磁场强度不大于 0.5 T,磁场均匀度不大于 100 ppm;
- b) 探头:内径不小于 25.4 mm;
- c) 温度控制模块:控制磁体温度可在 25 °C~35 °C 间设定,腔体控温精度为 ±0.2 °C;
- d) 射频场:脉冲频率范围 1 MHz~30 MHz;
- e) 工作环境:温度 15 °C~25 °C,湿度 50%~70%。

7 样品要求

7.1 样品含水状态

7.1.1 自然含水状态

试件制备后,室温下,放在底部都有水的干燥器内 1 d~2 d,以保持一定的温度,但试件不应接触水面。

7.1.2 干燥状态

岩石样品在 105 °C~110 °C 下干燥 24 h,煤样干燥按 GB/T 474 执行。

7.1.3 饱和状态

按 GB/T 23561.3—2009 中 3.3.2~3.3.6 进行水饱和处理。

7.2 脱水样品的制备

在温度为 15 °C~28 °C 的情况下,通过离心或驱替装置对岩样进行脱水处理,制作不同饱和度的脱水样品。

7.3 岩心制备

按 GB/T 29172—2012 中 4.5 执行。

7.4 煤心制备

沿层理方向钻取煤心,直径不小于 25.4 mm,煤心长度为直径 1.5 倍~2 倍。煤心两端不平行度应不大于 0.05 mm。煤心上下端直径偏差应不大于 0.3 mm。轴向偏差应不大于 0.25°。

7.5 碎屑样品制备

7.5.1 破碎

将自然干燥煤或岩石样品,采用机械破碎或人工破碎的方法将煤样破碎至 10 mm 以下。

7.5.2 过筛

用筛孔尺寸为 2 mm 和 4 mm 的组合筛进行筛分,过筛后将粒度在 2 mm~4 mm 之间的样品装入样品袋并保存在干燥器中待用。

注:样品测试优先选用岩心或煤心样品,当无法制备岩心样品时,用碎屑样品代替,成型后进行测试。

8 核磁共振 T_2 谱图测定

8.1 仪器调试

8.1.1 磁体恒温

开启磁体温控开关,按仪器要求设定磁体额定温度,当磁体温度达到设定值后应稳定 8 h 以上,以确保后续寻找中心频率等操作能正常进行。

8.1.2 寻找中心频率

确认射频主值 SF 无误和磁体温度达到规定温度后,在样品仓放入标准油样或不含杂质的植物油,或者放入信号强的样品。选择 FID 序列,采样参数设为:TD=1 024,TW=1 000 ms,SW=100 kHz,RG1=10,DRG1=3,PRG=3,进行单次采样,系统将自动寻找中心频率。正确找到中心频率的采样图上,信号的实部虚部光滑衰减,表示频率已找准,如实部虚部呈震荡趋势,表示中心频率有偏移,可适当调整采样参数。

8.1.3 找脉宽

在样品仓放入标准油样,寻找中心频率后,设置相应的参数 TD=1 024,TW=1 000 ms,SW=100 kHz,RG1=10,DRG1=3,RFD=0.08 ms。系统自动寻找 90°脉宽(P90)和 180°脉宽(P180),当寻找结果显示只含一个波峰和一个小谷,则表明设置参数的范围合理,否则应适当调整参数。当 90°脉宽大于 25 μ s,应减小脉冲宽度起始值;90°脉宽小于 5 μ s,应增大脉冲宽度起始值再重新进行寻找。

8.1.4 采样参数设置

FID 校准仪器后,选择 CPMG 序列进行样品检测。采样参数按照 SY/T 6490—2014 中表 1 执行。

8.1.5 标线建立

准备好已知孔隙度和体积的标样,数量不少于 3 个。将标样放入样品仓开始定标采集数据,循环此操作,直到把标样都测试完,并求出标定直线、直线斜率、截距和相关系数。对同类型岩心测量可以选用该定标样作为参考标样。

8.2 获取 T_2 谱图

8.2.1 样品前处理

将第 7 章中干燥的待测岩心或岩屑样品抽真空 12 h 以上,再将去离子水注入岩心加压饱和 18 h 以上,所加压力与岩心对应的地层压力相同。如岩心含高水敏矿物可应用无水煤油进行饱和。

8.2.2 样品信息录入

将饱和流体的样品取出后,用过滤纸将样品表面水吸干,直至表面无明显水迹为准,岩心样品用游标卡尺测出直径和长度,岩屑样品可通过排水法测总体积。在软件中输入样品基本信息,如尺寸、体积、井深等。

8.2.3 饱和样品测定

选择与待测样品孔隙度相近的的标线,将饱和样品放入样品仓,进行核磁信号测试,获得样品核磁多指数衰减信号。

8.2.4 离心力的确定

样品离心前应确定最佳离心力,离心机转速一般可设为 3 000 r/min~10 000 r/min,将饱和样品进行多次离心,离心力从 0.3 MPa 开始,每次增加 0.3 MPa,当与前次离心后样品含水饱和度相差小于 2% 时,即可认为此时的离心力为该批样品最佳离心力。离心力与转速的转换按 GB/T 29171—2012 中 4.4 执行。

8.2.5 离心样品测定

将离心后的样品再次放入样品仓,进行核磁信号测试,获得离心样品核磁自由衰减信号。

8.2.6 反演

通过反演软件,将获得的核磁自由衰减信号转换为 T_2 谱图, T_2 特征参数及核磁孔隙度计算见附录 A。

8.3 核磁 T_2 截止值(T_{2C})的确定

8.3.1 累积孔隙度法

根据脱去可动水后岩心 T_2 谱,计算累积孔隙度,再在完全饱和水岩心的 T_2 谱上找一点,使其左边累积孔隙度与脱去可动水后总累积孔隙度相等,该点对应的 T_2 值即为 T_2 截止值 T_{2C} 。

8.3.2 作图法

对离心前后的煤样分别作累计孔隙率曲线,从离心后的 T_2 谱累计孔隙率最大值作与 X 轴平行直线,与饱和水煤样累计孔隙率曲线交于一点,该点所对应的 T_2 值即为 T_2 截止值 T_{2C} 。

9 数据处理

9.1 孔隙半径(r)-弛豫时间(T_2)转换(间接法)

9.1.1 孔隙半径与 T_2 谱图的转换公式

由多孔介质中流体的核磁共振弛豫机制可知,在均匀磁场中测量岩石孔隙中流体的横向弛豫时间 T_2 可表示为式(1):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{D(\gamma GT_E)^2}{12} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- T_{2B} ——流体的体积弛豫时间,单位为毫秒(ms);
- ρ_2 ——岩石横向表面弛豫强度,单位为微米每毫秒($\mu\text{m/ms}$);
- S ——孔隙表面积,单位为平方微米(μm^2);
- V ——孔隙体积,单位为立方微米(μm^3);
- D ——扩散系数,单位为平方微米每毫秒($\mu\text{m}^2/\text{ms}$);
- G ——磁场梯度,单位为高斯每厘米(gauss/cm);
- T_E ——回波间隔,单位为毫秒(ms)。

因为 T_{2B} 的值通常在 2 s~3 s,远远大于流体在多孔介质中的横向弛豫时间 T_2 ,所以式(1)中的 $1/T_{2B}$ 项可以忽略不计,当磁场很均匀(对应 G 很小)且 T_E 较小时,式中第三项忽略。

式(1)可以简化为式(2):

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V} \dots\dots\dots (2)$$

从式(2)可看出,对于以粒间孔隙为主的岩石孔隙中流体的 T_2 值主要由岩性和孔隙比表面决定,表面与孔隙的形状因子和孔隙半径关系见式(3):

$$\frac{S}{V} = \frac{F_s}{r} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

F_s ——孔隙形状因子,无量纲(岩石中孔隙以球状为主时, $F_s=3$;岩石中孔隙以管柱状为主时, $F_s=2$);

r ——孔隙半径,单位为微米(μm)。

由式(2)、式(3)可得式(4)：

$$T_2 = \frac{r}{\rho_2 F_s} \quad \dots\dots\dots (4)$$

令 $C = \rho_2 F_s$ 则得式(5)：

$$r = CT_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

可见横向弛豫时间 T_2 与孔径 r 理论上呈线性正比关系,也可表示为幂指数形式,见式(6)：

$$r = CT_2^n \quad \dots\dots\dots (6)$$

当 $n=1$ 时,式(5)是式(6)的特例。

9.1.2 核磁信号累积曲线建立

将横向弛豫时间 T_2 与核磁信号强度按横向弛豫时间由大到小的顺序排列,并计算核磁信号强度累积百分数,数据记录表格的格式见附录 B,核磁数据拟合图见附录 C,并以核磁信号强度累积百分数为横坐标,横向弛豫时间 T_2 为纵坐标做图(见图 2)。

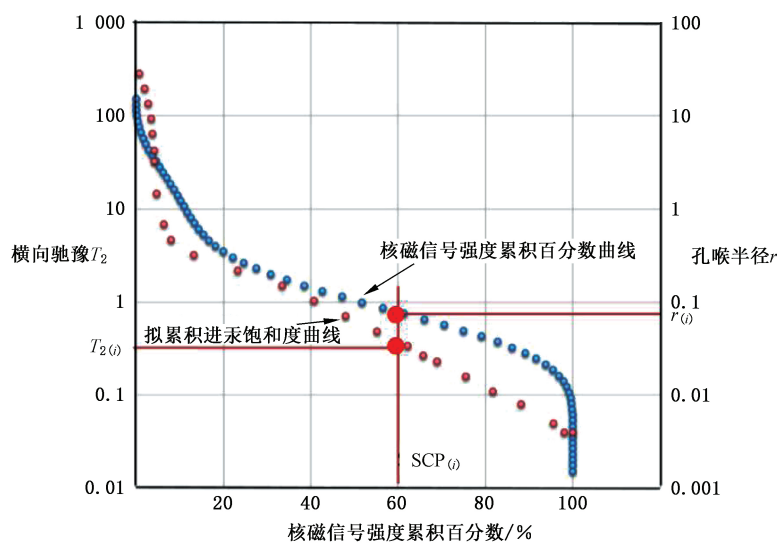


图 2 T_2 - r 转换关系图

9.1.3 进汞饱和度分量百分数曲线建立

将 8.2.5 中实验完成的样品烘干后按 GB/T 21650.1 进行压汞实验,获得进汞饱和度与孔喉半径数据,数据记录表格的格式见附录 D。再将进汞饱和度转换为进汞饱和度分量百分数 HgN ,见式(7)。 HgN 能够与核磁共振的信号强度累积百分数一致,达到 100%。以进汞饱和度分量百分数为横坐标,孔喉半径为纵坐标做图,见图 2。

$$HgN = \frac{Hg}{Hg(\max)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

HgN ——进汞饱和度分量百分数, %;

Hg ——进汞饱和度, %;

$Hg(\max)$ ——最大进汞饱和度，%。

9.1.4 T_2 与 r 转换

9.1.4.1 图 2 中核磁共振横向弛豫任意时刻 $T_{(2i)}$ 处对应的核磁信号强度累积百分数为 $SCP_{(i)}$ 。

9.1.4.2 以 $SCP_{(i)}$ 为标准对高压压汞曲线进行插值,得到与横向弛豫时间 $T_{(2i)}$ 对应的孔隙半径 $r_{(i)}$,数据记录表格的格式见附录 E。

9.1.4.3 选取插值得到的多组横向弛豫时间 $T_{(2i)}$ 与孔隙半径 $r_{(i)}$ 的值并进行分段拟合,求得横向弛豫时间与孔隙半径的关系,即可求得式(6)中的 C 和 n 的值。

9.1.4.4 利用得到的关系式计算与剩余 $T_{(2i)}$ 对应的 $r_{(i)}$ 。

9.1.4.5 将得到的所有 $r_{(i)}$ 为横坐标,孔径频率分布为纵坐标做图,得到孔径分布频率与孔径半径的关系图,孔径分布示意图见附录 F。

9.2 孔隙半径(r)-弛豫时间(T_2)转换(直接法)

当无压汞数据标定时,可应用该法,该法适合疏松样品的测定,依据 Washburn 方程,见式(8):

$$r_c = \frac{2\delta \cos\theta}{p_c} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- r_c ——与 p_c 对应的孔隙半径,单位为微米(μm);
- δ ——水和煤之间的表面张力,单位为牛每米(N/m),蒸馏水的表面张力为 0.076 N/m ;
- θ ——水分子与煤表面间的接触角,单位为度($^\circ$);
- p_c ——离心力,单位为兆帕(MPa)。

当离心力 p_c 确定后,将 p_c 代入式(8)计算得到 r_c ,第 i 个弛豫时间 $T_{2(i)}$ 所对应的孔径 $r_{(i)}$ 为式(9):

$$r_{(i)} = \frac{r_c T_{2(i)}}{T_{2C}} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

T_{2C} —— T_2 截止时间,单位为毫秒(ms)。

根据式(9)计算不同弛豫时间所对应的 $r_{(i)}$,再根据 $r_{(i)}$ 值统计不同孔径区间内的核磁信号幅度,建立孔径分布频率与孔径半径的关系图。孔径分布示意图见附录 F。

10 质量要求

10.1 标样相对不确定度

标准样品测量的核磁共振纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 ,其特征参数与标准谱特征参数的相对不确定度应小于 3%。

10.2 样品相对不确定度

所测煤和岩石样品的纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2 的重复性、再现性相对不确定度应小于 8%。

附录 A

(资料性)

 T_2 特征参数及核磁孔隙度计算A.1 T_2 谱分析的拟合模型

对测得的横向弛豫曲线作单指数、双指数以及多指数拟合。

单指数拟合的基本关系式见式(A.1):

$$A_1(t) = A_0 e^{-t/T_2} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

双指数拟合的基本关系式见式(A.2):

$$A_2(t) = A_a e^{-t/T_{2a}} + A_b e^{-t/T_{2b}} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

多指数拟合的基本关系式见式(A.3):

$$A_n(t) = \sum_{j=1}^N A_j e^{-t/T_{2j}} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

$A_1(t), A_2(t), A_n(t)$ ——核磁共振横向弛豫信号幅度;

A_0, A_a, A_b, A_j ——核磁共振横向弛豫曲线的拟合系数;

T_2 ——横向弛豫时间,单位为毫秒(ms);

N ——横向弛豫时间 T_2 的拟合分量数目;

T_{2a}, T_{2b}, T_{2j} ——横向弛豫时间 T_2 的拟合分量,单位为毫秒(ms)。

A.2 核磁孔隙度的计算

对洗油洗盐后,完全饱和实验室配置溶液的岩样测得的 T_2 谱,利用标准样品进行刻度,将核磁共振信号幅度转换成孔隙度,转换公式见式(A.4):

$$\Phi_{\text{nmr}} = \frac{F \times \sum_i m_i}{V} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

Φ_{nmr} ——核磁孔隙度,%;

F ——将核磁共振信号幅度转换成孔隙度的刻度因子;

m_i ——岩样第 i 个 T_2 分量的核磁共振 T_2 谱幅度;

V ——岩样的体积,单位为立方厘米(cm^3)。

刻度因子 F 的确定方式为:对已知孔隙体积的标准样品进行 T_2 测量(测量时设置的回波间隔 T_E 应与待测岩样一致),按式(A.5)计算刻度因子 F :

$$F = \frac{V_b}{M_b} \times \frac{S_b}{s} \times \frac{G_b}{g} \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

V_b ——标准样品孔隙体积,单位为立方厘米(cm^3);

M_b ——标准样品 T_2 谱的总幅度;

S_b ——标准样品核磁共振测量时的重复次数;

s ——岩样核磁共振测量时的重复次数;

G_b ——标准样品核磁共振测量时的增益;

g ——岩样核磁共振测量时的增益。

附 录 B
(资料性)
核磁信号数据记录表

表 B.1 给出了核磁信号数据记录表样式,记录内容包含但不限于表 B.1 中的内容。

表 B.1 核磁信号数据记录表

样品编号	T_2 截止值	岩性	样品尺寸 mm (□岩心□方形□岩屑)	核磁孔隙度 %	核磁渗透率 mD
实验数据					
序号	T_2 弛豫时间 ms (从大到小排列)	饱和样品孔隙度分量 %	饱和样品累积孔隙度分量 %	累积饱和孔隙度分量百分数 %	

制表人:
日 期:

审核人:
日 期:

附 录 C
(资料性)
核磁数据拟合图

图 C.1 给出了核磁数据拟合图。

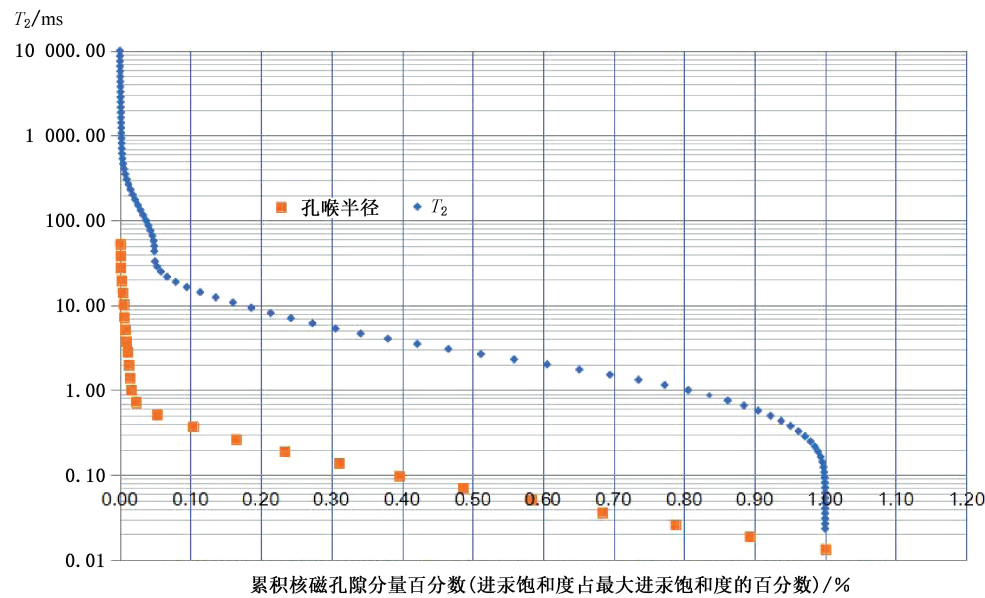


图 C.1 核磁数据拟合图

附 录 D
(资料性)
压汞数据记录表

表 D.1 给出了压汞数据记录表样式,记录内容包含但不限于表 D.1 中的内容。

表 D.1 压汞数据记录表

[illegible]

制表人：
日期：

审核人：
日期：

附 录 E
(资料性)
 T_2 - r 数据记录表

表 E.1 给出了 T_2 - r 数据记录表样式,记录内容包含但不限于表 E.1 中的内容。

表 E.1 T_2 - r 数据记录表[illegible]

制表人：
日期：

审核人：
日期：

附录 F
(资料性)
煤和岩石孔径分布结果图

图 F.1 给出了核磁共振孔径分布结果图。

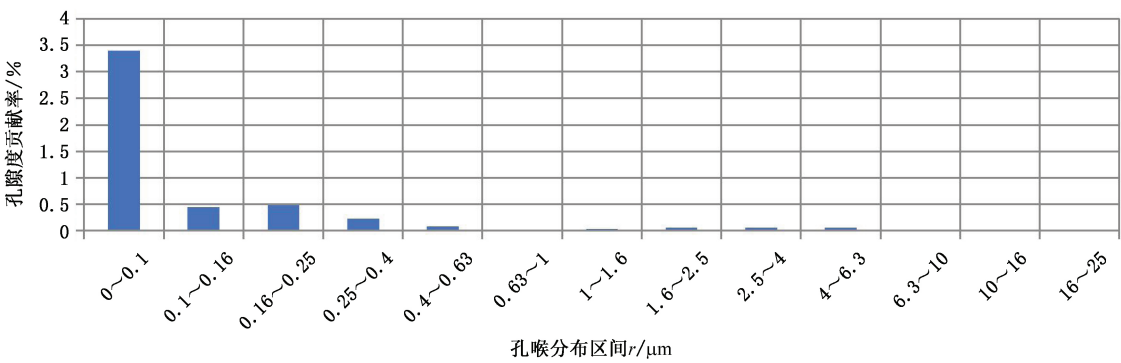


图 F.1 煤和岩石孔径分布结果图
