

基于核磁共振弛豫谱的煤储层岩石物理与流体表征

姚艳斌, 刘大锰

(中国地质大学(北京) 能源学院 北京 100083)

摘要: 为了揭示与煤层气高效开发中储层多相流作用等科学问题, 需要探索一种针对性的煤储层特性无损分析新技术。从理论和技术2个角度讨论了核磁共振弛豫时间分析技术在煤储层岩石物理及流体分析中的应用, 研究建立了基于低场核磁共振的煤的孔隙度、渗透率、孔隙结构、润湿性、甲烷等温吸附曲线的精细定量综合表征技术体系; 论证了采用核磁共振弛豫分析来有效识别煤中“多态甲烷”(游离态、吸附态和孔束缚态)和“多态水”(表面吸附态、孔内毛管束缚态和自由态水)的理论与方法; 提出了注CO₂置换煤层流体效率的理论评价模型。为进一步开展煤层气开发过程中气、水多相介质相互作用与储层综合动态研究提供了技术保障。

关键词: 煤层气; 煤储层; 储层物性; 低场核磁共振; 横向弛豫时间

中图分类号: P618.104 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2016)06-0014-09

Petrophysics and fluid properties characterizations of coalbed methane reservoir by using NMR relaxation time analysis

Yao Yanbin, Liu Dameng

(School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to disclose the key scientific issues relating to reservoir fluid interactions during the production of coalbed methane, it is necessary to develop a new special and non-destructive methodology for analyzing coal reservoir properties. This authors from theoretical and technical aspects reviewed the current state of the art in the petrophysics and fluid properties evaluation of coalbed methane reservoir by using NMR relaxation time analysis. Three major achievements were obtained. Firstly, several models and methodology were built for quantitative characterization of coal porosity, permeability, pore size distribution, wettability and methane isothermal adsorption curve of coal. Secondly, the theoretical basics and applications for quantitative identification of multi-phase (bulk-coal adsorbed- and porous medium confined-) methane and multi-phase (bulk-capillary- and adsorbed-) moistures in coals were verified. Lastly, a quantified model to evaluate the efficiency of water replacement by CO₂ injection was provided. The above achievements can provide certainly supports for the further researches of the potential interaction mechanisms and multiple geological effects resulting from the interactions of multi-phased gas and water during gas production.

Key words: coalbed methane; coal reservoir; reservoir physical properties; low-field NMR; transverse relaxation time

0 引言

我国自2003年开始煤层气地面井商业性生产, 2015年煤层气地面产量44.3亿m³, 年动用量仅占我国煤层气总资源量的1/10 000, 仅完成国家“十二五”规划年产目标的28%, 我国的煤层气产业发

展已进入关键的“瓶颈”期。要突破该“瓶颈”, 需要充分认识煤储层的特殊性和复杂性, 特别是需要深入探索并重新认识复杂煤储层中多相流体的相互作用及其产出机理等内在科学问题, 通过提高理论认识和技术水平来促进我国煤层气产业发展。

煤层气产出过程的实质即储层中多相态流体的

收稿日期: 2016-04-18; 责任编辑: 曾康生 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.06.003

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41472137); 全国优秀博士学位论文作者专项资助项目(201253)

作者简介: 姚艳斌(1978—), 男, 河北邯郸人, 教授, 博士生导师。Tel: 13466390066, E-mail: yyb@cugb.edu.cn

引用格式: 姚艳斌, 刘大锰. 基于核磁共振弛豫谱的煤储层岩石物理与流体表征[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(6): 14-22.

Yao Yanbin, Liu Dameng. Petrophysics and fluid properties characterizations of coalbed methane reservoir by using NMR relaxation time analysis [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(6): 14-22.

复杂作用过程,即游离态、吸附态、孔束缚态、水溶态甲烷(简称多态甲烷)的作用与变化;自由态、毛管束缚态、表面吸附态水等(简称多态水)的作用与变化;注入增产中涉及的不同状态的 CO_2 、 N_2 气体及其他增产液的物理化学过程。深入认识多相态流体的作用过程对于阐明煤层气多级联动高效产出规律^[1]、揭示深煤层多场作用下的开发效率问题^[2]、研发新的流体注入增产策略等都具有重要意义。

虽然,前人已采用理论、试验和数值模拟等方法对煤层气的吸附/解吸、扩散、渗流等开展了系统的研究工作^[3-12]。然而,这些研究或侧重于煤层气产出过程的某个作用的详细研究,或侧重于某个或多个作用的结果分析;而缺少对多种作用的联动与耦合分析,特别是对多种流体的作用过程的细节研究较少。究其原因,主要是目前还没有形成一种成熟的无损动态检测技术,以实现煤储层中多相态变化和作用过程的定量分析。因此,探寻这样一种新技术,将是打开煤层气高效开发难题的“金钥匙”。

低场核磁共振弛豫时间(谱)分析技术,通过对岩石中含氢流体(^1H 核)的弛豫时间测量来定量分析其孔隙结构及流体充填特征^[13]。该方法具有快速、无损、可连续探测、探测信息丰富等优点,在最近10年中已被成功应用于油气储集岩的孔、渗、饱、润湿性和驱替等研究^[13-16]。基于笔者近10年来在该领域的探索性研究工作,总结了低场核磁共振弛豫时间分析技术在煤储层孔隙度、渗透率、孔隙结构表征,在煤中的多态甲烷识别及甲烷吸附能力定量,以及在 CO_2 注入煤层永久封存应用等方面所取得的成果,探讨了该技术在煤储层相关研究中应用的优势及存在的问题,并对相关方向的研究发展趋势进行了初步展望预测。

1 煤储层三相介质系统与低场核磁共振

原位煤储层通常是由气、水、煤组成的三相介质系统,其中煤又可看成是由煤基质块和宏观裂隙、显微裂隙、大孔隙、微孔隙等组成的多元结构系统^[3]。为简便起见,将煤储层系统定义为,是由煤骨架、孔裂隙、储层流体组成的固-液-气三相综合系统(图1)。在煤储层系统中存在多相流体的多种作用过程,主要有煤的吸附/解吸作用、煤的气/水润湿性作用、煤储层中气/水的扩散与渗流等。因此,可将煤层气产出的实质定义为,在压力场(或应力场)、温度场、化学场变化环境下,气、水多相流体在煤储

层孔裂隙系统中的作用过程(图1)。

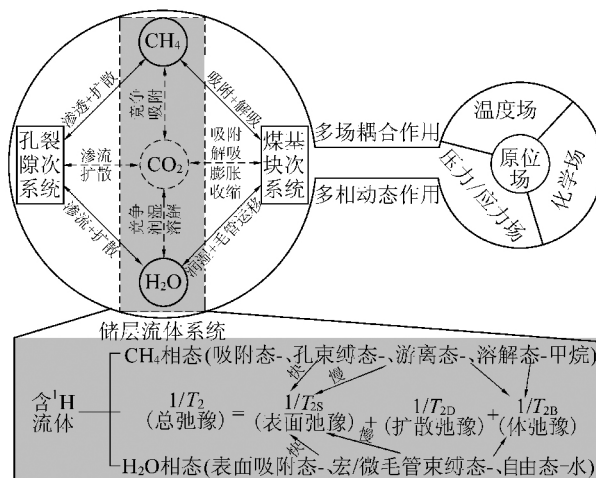


图1 煤储层三相介质系统与核磁共振弛豫时间分析

Fig. 1 Coal-matrix pore-fractures and fluid system of coal reservoir and NMR relaxation time analysis

核磁共振弛豫时间分析技术是低场核磁共振工业应用中最重要的一项技术,所研究对象是原子核(如氢核)在不同共振频率下发生的弛豫行为。在煤储层中,氢核存在于煤基块骨架和储层流体中,在这2种环境下氢核的核磁共振特性有很大差别。研究中通过选择适当的测量参数,可观测仅来自孔隙流体而与煤基块骨架无关的信号^[13]。通过对煤储层流体系统中的自旋氢核 ^1H (如甲烷和水中的氢核)在均匀分布的静磁场及射频场的作用下的核磁共振弛豫行为的检测,可实现对煤储层物性及其他流体特性的定量表征,原理与流程如图1所示。

一般通过测量 ^1H 的横向弛豫时间 T_2 来分析含氢流体在多孔介质中弛豫行为。岩石孔隙中的流体具有3种横向弛豫机制,分别为自由弛豫时间 T_{2B} 、表面弛豫时间 T_{2S} 、扩散弛豫时间 T_{2D} ,总的弛豫时间 T_2 可以概括为下式^[13-14]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1)$$

式(1)中,自由弛豫时间代表流体固有的弛豫特性,是由流体的物理特性(如黏度和化学成分)决定的,纯流体在均匀场中以体弛豫作用为主。

表面弛豫时间代表来自岩石颗粒表面对流体的弛豫作用,与孔隙比表面有关,孔隙比表面越大则表面弛豫越强,反之,孔隙比表面越小表面弛豫越弱^[13]。在快扩散条件下,表面弛豫的主要贡献项为

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2)$$

其中: ρ_2 为表面弛豫率(或表面弛豫强度),它的大小与岩石孔隙表面及胶结物的性质有关; S 为样品孔隙表面积; V 为样品孔隙流体体积; S/V 反映孔隙尺寸情况。例如,单球形孔隙中, $S/V = 3/r$, r 为单球孔隙的半径。

梯度磁场中,由于分子的扩散引起磁化矢量额外的衰减,用扩散弛豫来表示。对 CPMG 脉冲序列,扩散弛豫时间表达式为

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{1}{12} (\gamma G T_E)^2 D \quad (3)$$

其中 γ 为核磁旋比; G 为磁场梯度; T_E 为回波间隔; D 为流体的扩散系数。核磁共振 T_2 测量一般采用较低的磁场梯度和较低的回波间隔,即 GT_E 值极小。在快扩散条件下,采用 CPMG 脉冲序列测量获得的 T_2 可不考虑扩散弛豫的影响,此时式(1)右边的扩散弛豫项可忽略,即孔隙流体中的弛豫主要受表面弛豫和自由弛豫控制^[13-14]。

基于低场核磁共振煤储层系统研究的实质是:利用气、水在煤孔裂隙中的表面弛豫特征和自由弛豫特征来分析多相流体在煤储层中的赋存状态,揭示煤储层与流体间微观相互作用机制,并探讨储层中的各种综合动态地质效应。整个研究的基本思路与解决方案是:在含水系统中,可根据煤孔裂隙系统中水的表面弛豫和自由弛豫特征来定量分析不同状态水分的含量,来求取煤的束缚水孔隙度、有效孔隙度和孔径分布等信息,并进而通过不同状态水的转化来分析煤中水的运移规律;同理,在含甲烷系统中,不仅可定量求取吸附态甲烷含量(即煤的甲烷吸附能力),还可定量分析不同状态甲烷在煤中的赋存和运移规律,如图 1 所示。

2 煤储层的岩石物理特征

2.1 煤的孔隙度测定

煤是一种由有机组分和少量无机矿物组成的多孔有机岩。煤中的有机质和大部分矿物(除少量海相成因煤)都不含磁性或仅具有弱磁性,不会产生额外磁场,这为流体核磁共振测量提供了先天条件。

低场核磁共振弛豫谱技术测量煤的孔隙度的基本依据是:针对 100% 饱和水煤样进行测量时所获得的宏观磁化矢量与煤的含水量成正比。首先,开展标定试验,建立核磁信号幅度与样品含水量的刻度关系;然后,采用 CPMG 脉冲序列开展饱和含水煤样的核磁共振试验;最后,将采集到的自旋回波串

对应零时刻的信号强度刻度为煤的 NMR 孔隙度^[17]。该方法实质上是对样品中含氢的水分子的测量,因此其物理意义上与传统的饱和水称重法获得的孔隙度类似。

低场核磁共振煤的孔隙度测定的有效性已被前人的诸多研究所证实。如文献[18]通过对系列样品的核磁法孔隙度、CT 扫描孔隙度和氦气测孔隙度的两两对比发现,虽然针对同一个煤样 3 种方法得到的孔隙度结果存在一定的偏差,但是针对系列煤样 3 种方法获得的结果具有高度的线性相关性。然而,该方法也存在 2 个方面的技术缺陷:①该方法以水分子为媒介进行测量,因此对于部分非亲水性煤样的适应性较差,会低估煤的孔隙度;②常规的弛豫谱法仅能探测移动的氢核,因此无法测定封闭孔的孔隙度。

为了弥补核磁法在煤的封闭孔分析方面的不足,文献[19]提出了一种新的弛豫谱分析方法—核磁共振冻融测孔法。这种方法利用核磁共振弛豫谱技术测试液体在孔中的相变过程,并通过 Gibbs-Thomson 方程来表征多孔材料孔径分布。该方法可探测 2 nm ~ 1 μm 孔径测试范围孔隙,其测试原理为:孔隙中液体的冰点随着孔隙尺寸的缩小而降低,其降低值与孔径大小成反比。研究表明,核磁共振冻融测孔法在测量煤中微孔和小孔(包括封闭孔)信息方面相比液氮吸附法和传统核磁测孔法具有显著的优势^[19]。

2.2 煤的孔径分布分析

在核磁共振测量中,由于弛豫机制和弛豫速度的差异,不同大小孔隙中的水将有不同的弛豫速度,通过一定的观测模式和数据处理方法可以把吸附水、毛管束缚水、可动水等各部分区分开。正如式(2)所表示的,储层流体的弛豫时间直接与其所在的孔隙结构(S/V)有关:当孔隙越小时,其比表面积越大,孔隙表面与水的作用越强,使得其中水弛豫速率越快,弛豫时间越短。若假设煤样为单一形状孔隙,式(2)可写为

$$\frac{1}{T_2} = F_s \frac{\rho_2}{r_c} \quad (4)$$

其中 F_s 为孔隙形状因子,球状孔隙 $F_s = 3$,柱状孔隙 $F_s = 2$; r_c 为孔隙半径。

可将式(4)进一步简化为

$$r_c = C T_2 \quad (5)$$

式中: $C = F_s \rho_2$ 称为孔隙转换系数。

由式(4)和式(5)可知,只要确定了表面弛豫率

ρ_2 或转换系数 C , 便可将煤中孔隙流体的 T_2 谱分布转化为孔径分布。因此, 求取 ρ_2 或 C 值是评价煤的孔径分布的关键。

研究一般假设同一煤阶、具有相似组成的煤具有固定的 ρ_2 和 C 。文献[20-22]采用“饱和-离心谱联测实验”来求取 C 。该方法包括饱和水 T_2 谱测试、样品离心试验和束缚水 T_2 谱测试 3 个过程。首先, 根据饱和水 T_2 谱和离心后的 T_2 谱得到煤样的全孔径分布和束缚水孔径分布, 通过二者对比获得可动流体孔隙度和束缚水孔隙度的 T_2 截止值; 然后, 根据 T_2 截止值与离心半径的对应关系求取 C ; 最后, 根据求得的 C 和式(5)得到煤的孔径分布^[21]。研究发现, 在煤的典型 T_2 谱上, 弛豫时间在 0.5 ~ 2.5 ms、20 ~ 50 ms 和大于 100 ms 时分别对应于煤中的微小孔、中大孔和裂隙信息, T_2 谱的谱峰越大则该类孔/裂隙越发育。文献[23]提出了一种基于液氮吸附实验的 ρ_2 值求取方法。由于水在煤中最快的弛豫组分的弛豫时间与样品的实际表面积相对应, 按照式(2)根据饱和样品试验左边第 1 个 T_2 谱峰幅度和吸附试验获得的比表面积间的相关关系求得 ρ_2 。中煤阶煤和高煤阶煤的表面弛豫率分别为 1.18×10^{-8} 、 0.54×10^{-8} m/ms^[23]。

基于低场核磁共振的孔径分析技术在分析煤这种易碎、力学强度低、压缩性强的岩石中具有一定优势^[22], 但同时也存在一定的局限性。一方面, 该技术在分析煤样时, 假设煤的表面弛豫率和形状因子为常量, 而事实上, 这 2 个参数很有可能是随着煤岩组成和孔隙表面不同而变化的变量。因此对于特定的煤样, 还需要进一步进行分类和细致研究, 获取不同煤级和不同煤岩组成的煤的表面弛豫率, 并建立系统的低场核磁共振孔径分析方法。另一方面, 若煤中含有顺磁性矿物, 会造成煤基块骨架磁化率与孔隙流体磁化率的不同, 形成岩石内部磁场梯度, 影响煤的孔径分布测量结果。

2.3 煤岩渗透率

煤的孔隙发育特征是决定渗透率好坏的关键。低场核磁共振方法可有效划分煤中的束缚水孔隙度和可动流体孔隙度, 并进而评价煤岩渗透率^[18]。目前, 广泛应用于常规油气储集岩渗透率的计算模型主要有 Timur-Coates 模型和 SDR 模型 2 种^[13-14]:

$$K_{TC} = a\phi^m \left(\frac{FFV}{BFV} \right)^n \quad (6)$$

$$K_{SDR} = a\phi^m (T_{2gm}^b)^n \quad (7)$$

式中: K_{TC} 和 K_{SDR} 分别为 Timur-Coates 模型渗透率和 SDR 模型渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; ϕ 为核磁总孔隙度, %; FFV 和 BFV 分别为可动流体饱和度和束缚流体饱和度, $FFV + BFV = 100\%$; a 、 b 、 m 、 n 均为待定系数; T_{2gm} 为 T_2 分布的几何平均值, 其物理意义是

$$T_{2gm} = \exp \left[\sum \frac{\ln(T_{2i}) A_i}{A_{total}} \right] \quad (8)$$

其中, A_i 为第 i 个弛豫分量 T_{2i} 对应的信号幅度, A_{total} 为样品 T_2 谱总幅度。

上述 2 个模型是应用于常规油气储层测井评价中的成熟模型。其中, Timur-Coates 模型需要区分岩石中可动流体和束缚流体的含量, 一般取固定的 T_2 截止值来确定。如国际上通用的砂岩和碳酸盐岩的 T_2 截止值分别为 33、92 ms。目前, 针对煤的 T_2 截止值的研究较少, 一般认为, 由于煤的孔隙结构极其复杂, 因此其 T_2 截止值难准确确定^[21]。相比较, SDR 模型的优点是不受束缚水的影响、计算简便; 缺点是当岩石孔隙中含有烃时, T_{2gm} 会发生变化, 因此该模型仅适合于不含烃类的岩石渗透率计算。

文献[24]根据块煤样中不同状态水在的运移规律, 对 Timur-Coates 模型和 SDR 模型进行了修正, 提出了适用于煤的新模型, 如式(9)和式(10)所示为

$$K_{TC} = 0.05 (T_{2gm-b})^{0.235} \left(\frac{FFV}{BFV} \right)^{3.365} \quad (9)$$

$$K_{SDR} = 0.022 4 (T_{2gm-b})^{0.182} (T_{2gm-a})^{1.534} \quad (10)$$

其中 T_{2gm-a} 和 T_{2gm-b} 分别为 100% 饱和煤样的 T_2 几何平均值和束缚水煤样的 T_2 几何平均值。试验结果证明 2 个模型均具有较高的拟合度, 其中 SDR 模型的拟合效果更高, 拟合度为 0.98, 残差平方和为 0.002, 标准偏差为 0.019, 因此认为式(10)的模型是适用于煤的核磁渗透率测量的有效模型^[24]。

由式(9)和式(10)可知, 该模型实质上是基于煤孔隙中水的分布状态提出的。由于煤饱和水的过程就是水渗透进入孔隙的过程, 所以煤孔隙中水的分布状态代表着其渗透性能的好坏, 从而使得渗透率与 T_{2gm-a} 和 T_{2gm-b} 之间有很好的相关性。该研究提出的新模型需要的模型参数较少、渗透率计算较简便, 因此在实验室岩心分析及其他与渗流有关的研究中具有重要价值。然而, 目前提出的渗透率模型大都是基于经验认识, 通过试验数据拟合获得的, 且渗透率模型中所取用的参数大都没有考虑其实际物理意义。因此, 进一步评价和筛选合理的渗透率

模型参数(如孔隙形状因子、孔隙弯曲度、孔隙分形维数等),建立一套具有广适性的煤储层核磁共振渗透率模型,将是今后的主要研究方向之一。

3 煤中多态水的赋存与运移规律

在煤的复杂孔—裂隙系统中,水以不同的形式赋存其中,具有复杂的运移规律。前人已经系统总结了多态水在煤中的赋存特征,并对煤吸附水的作用机理与主控因素进行了一定的探讨,个别研究者开展了水在煤中的扩散规律的研究^[8-9,25];然而,这些研究大多侧重于单态水分析,而有关多态水的研究相对较少。

低场核磁共振弛豫谱技术为分析煤中多态水及其变化研究提供了技术可能性。文献[26]标定了煤中各级别孔隙与“三态水”分布的对应关系,并建立了一种基于低场核磁共振的煤中不同状态水分的测定方法:煤中吸附水、毛细管水和自由水的谱峰分别分布于0.1~1.0 ms,100 ms左右和大于100 ms这3个弛豫时间段,谱峰的大小和形态决定了“三态”水的分布。文献[24]采用该方法对系列不同煤阶的块煤样在自然蒸发过程中多态水的变化规律进行了研究,总结了多态水在煤中的扩散和渗流规律。

如图2a所示,蒸发经历3个过程:前1 h内为中—大

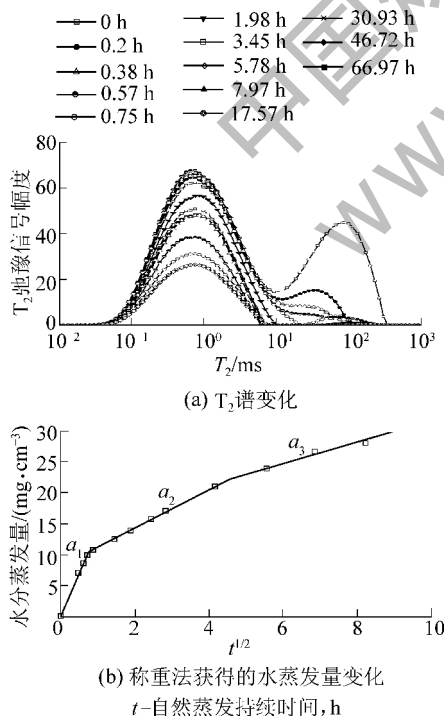


图2 含水煤样在自然蒸发过程中水分的变化

Fig. 2 Released moisture content versus time for spontaneous evaporation experiments of coal

孔孔隙内的宏毛管水的散失,表现为图中前4个 T_2 谱右峰逐级减小而左峰不变;1~24 h内发现图中的 T_2 谱右峰消失、左峰开始迅速减少,说明小—中孔孔隙内的微毛管水开始蒸发;而24 h之后,煤样的 T_2 谱保持不变,说明煤样已达到平衡水状态,此时煤中的水分主要为微—小孔内的吸附水。由图2b可知,宏毛管水、微毛管水和吸附水经历了3个扩散过程,其扩散系数对应为图2b中3个线段的斜率(a_1 、 a_2 、 a_3)。也就是,水分在煤中的蒸发扩散从大孔开始,依次经历自由水扩散、大毛管束缚水扩散和微毛管束缚水扩散3个过程。此外,通过对多个煤样的分析发现,煤中宏毛管水与微毛管水的扩散速率主要与样品的孔隙度与孔隙结构有关,而自由水扩散与孔隙发育几乎没有相关关系^[24]。

值得指出的是,上述研究仅是核磁共振弛豫时间分析煤中水运移的一个典型的实例。事实上,低场核磁共振弛豫时间分析技术可实现对原位煤储层中温度场、应力场、化学场变化的定量模拟分析,可定量分析该变化过程中涉及的流体流动机理等复杂地质和工程问题,这些内容将在今后的研究成果中展示。

4 煤的气、水润湿性及影响因素

4.1 煤的水润湿性定量

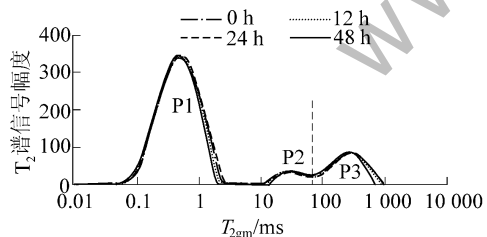
润湿性是决定多相流体在孔隙介质中的微观分布状态及流动特征的重要参数之一。前人多从煤炭转化这一研究角度,分析了粉煤与水接触角的大小及影响因素,但少有对块煤样润湿性的研究报道。由于煤的组成特点和内部结构具有高度非均质性(导致孔隙介质中的多相流动是极度非均一的),因此一些常规油气储层中应用较广的润湿性研究方法都很难适用于煤。近年来虽有少数学者开始探索应用低场核磁共振技术来表征常规储集岩的润湿性,但将低场核磁共振应用于煤的气、水润湿性分析的研究却非常少。

文献[27]基于系列低场核磁共振试验,提出了一种利用低场核磁共振弛豫谱数据评价煤润湿性的方法。研究发现,对于强水湿性煤,其 T_2 弛豫谱仅存在吸附态水峰与颗粒间水峰2个峰值,而弱水湿性煤粉则存在自由态水、颗粒间水和吸附态水峰3个峰值;煤的水湿性越强,其颗粒间水峰和自由态水峰弛豫时间越短,并随着润湿时间的增加弛豫逐渐变快。进一步定量研究发现,型煤样测得的接触角

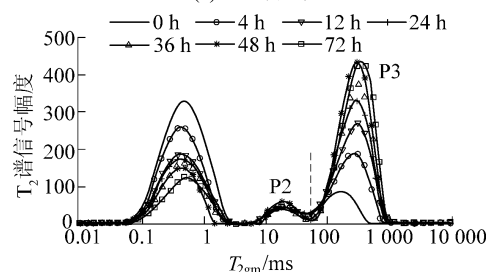
θ 与煤样滴水 48 h 测得的自由态水和毛管束缚水水峰的加权平均值 (T_{2gm}) 呈正相关关系^[27]。从原理上解释造成这种现象的主要原因是, 水对煤的润湿过程就是水渗透进入孔隙的过程, 所以煤孔隙中水的分布状态(用 T_{2gm} 大小表示) 代表着其润湿性的好坏。如果经润湿处理后煤样的核磁共振结果表现为较小的 T_{2gm} 值, 则说明其 T_2 谱中由自由态水和毛管束缚水水峰的主体峰值偏左, 代表水分更容易进入煤的微小孔隙; 此时测量得到的接触角也越小, 代表润湿性越强。相反, 如果较大的 T_{2gm} 值, 意味着大部分水分很难进入煤的微小孔而大都滞留在中大孔内, 即煤的润湿性弱, 相应的接触角也越大。文献[27]根据上述规律建立了基于低场核磁共振的煤的接触角计算模型: 即 $\theta = 18.35 \ln T_{2gm} - 50.4$ ($R^2 = 0.94$)。该模型系可应用于煤的水润湿性的定量、半定量评价。与常规方法相比该方法具有快速、操作简便、主观因素影响小、现场实用性强等特点, 因此该方法具有重要的实用价值。

4.2 煤的水润湿性的影响因素

煤的水润湿性特征受多种因素影响, 主要有煤本身的性质特点及环境因素 2 个方面。文献[28]利用低场核磁共振试验研究了不同性质气体 (CO_2 和 He) 对煤的水润湿性的影响。如图 3 所示, 同一个水饱和煤样, 在相同的注入温度和压力下, 当注入氦气时饱和水的 T_2 谱几乎没有任何变化(图 3a), 说明注入氦气对煤的水润湿性没有影响; 相比较, 当注入二氧化碳气体时, 吸附水的谱峰(P1) 明显减小,



(a) 注入氦气



(b) 注入二氧化碳

图3 饱和水煤样注入氦气、二氧化碳后 T_2 谱变化

Fig.3 T_2 spectra of coal after injections of Helium gas and CO_2

而自由水的谱峰(P2) 明显增大, 说明部分水从煤的孔隙系统中被注入的二氧化碳气体置换出来了(图 3b)。也就是说, 水润湿煤样中注入二氧化碳能抑制煤样吸水, 从而改变煤对水的润湿性, 而注入氦气不会改变煤的水润湿性。研究也发现, 注入二氧化碳对煤的润湿性的改变效应主要发生在注入后的 36 h 内, 之后影响效应变缓(图 3b)。

进一步分析发现, 造成这种现象的原因是: CO_2 对煤具有较强的吸附能力, 从而会改变煤表面的性质, 减弱煤-水间的相互吸引力, 导致煤和水的接触角变大, 从而降低煤的亲水性。不同性质的气体对煤的水润湿性改变的程度不同, 主要是因为煤对不同气体的吸附能力不同造成的。以二氧化碳气体为例, 煤的吸附能力越高对应的置换水的质量越高, 二者呈线性的相关关系^[28](图 4)。

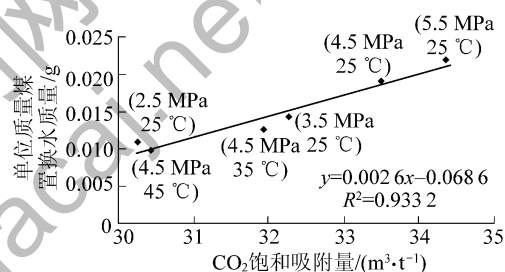


图4 煤样的二氧化碳饱和和吸附量与注入二氧化碳 72 h 后置换的水体积的关系

Fig.4 Relationship between CO_2 adsorption volume and the final replaced water mass after 72 hours of CO_2 injection

此外, 通过对其他煤样的类似试验研究发现, 注入 CO_2 对煤的润湿性的影响还与煤的物质组成、注入的温度和压力等有关^[28]。一般, 煤中的矿物含量越高(尤其是黏土类矿物含量越高)、孔隙度和渗透率越低、注入温度越高、注入压力越低, 则注入 CO_2 对水的置换量越小。根据上述规律, 建立了注入 CO_2 对煤中水置换效率的定量评价方程为

$$M_w = c \frac{V_L P e^{n\Delta T}}{P_L + P} - d \quad (11)$$

$$n = 0.02 / (0.993 + 0.070P)$$

其中 M_w 为每克煤的最大水置换量 g; V_L 和 P_L 分别为煤对二氧化碳吸附的兰氏体积和兰氏压力, m^3/t 、MPa; P 为气体注入压力, MPa; ΔT 为 CO_2 注入温度与煤样原始温度之差, $^{\circ}C$; c 和 d 为置换效率系数, 其大小与煤的吸附性、煤岩组成、孔隙性等有关。

式(11)可应用于对煤储层注入 CO_2 后水的置换效率进行评价, 因此在注气提高煤层采收率和煤

层注 CO_2 深埋效果评价方面具有重要意义。上述研究表明,利用低场核磁共振弛豫谱技术不仅可定量分析煤中水的状态变化规律,还可进一步应用于煤层气开发过程中的相关流体作用研究。

5 多态甲烷识别与甲烷吸附能力分析

煤储层的典型特点之一是,煤层气呈游离态、吸附态、孔束缚态和水溶态等多种状态赋存。多态甲烷的相互转化不仅存在于煤层气的富集成藏过程中,而且存在于煤层气的解吸-扩散-渗流过程,因此具有重要研究意义。

目前,研究煤的吸附的试验方法主要有体积法和重量法 2 种。这 2 种方法通过对煤样吸附体积与质量来确定煤的甲烷吸附量。然而,由于体积与质量受计量装置及环境的影响较大,这大幅限制了这些方法的测量精度。更为重要的是,该方法无法定量分析煤中的多态甲烷。为此,文献[29-30]将常规的等温吸附装置与低场核磁共振装置联合,搭建了一套可同时进行常规甲烷等温吸附和基于核磁共振的吸附测定的试验装置,利用该装置实现了对煤中多态甲烷的识别和对煤的甲烷吸附量的测定。

与常规方法不同的是,该方法直接检测甲烷中的氢核在煤孔隙中的弛豫行为来区分不同状态的甲烷。试验结果表明,随着气体压力增高,纯甲烷的 T_2 谱幅度呈线性增加。利用该线性关系可刻度不同压力下甲烷核磁信号所对应的甲烷物质的量,并进而求取吸附态甲烷的质量或体积^[30]。文献[30]对不同煤样在吸附过程中各个吸附压力下的 T_2 谱进行了测量,如图 5 所示。未吸附的干燥无烟煤煤样的核磁信号非常小可以忽略,但随甲烷气体压力的增高(即含氢浓度增高),煤样吸附甲烷后的核磁共振 T_2 谱呈现 3 个不同的峰值,即 P1、P2 和 P3。其中, P3 峰在吸附压力大于 3 MPa 出现,位于 240 ~ 2 000 ms,该峰随着吸附压力增高向右移动,这些特征与纯甲烷在不同压力下的 T_2 谱变化完全一致,因此该峰代表了吸附试验中煤的颗粒表面与吸附罐容器之间的自由态甲烷,其弛豫特征是自由弛豫,即式(1)的右边第一项。P1(< 7 ms)和 P2 峰(7 ~ 240 ms)见于 0 ~ 6 MPa 的吸附压力下,这 2 个谱峰的位置不随气体压力的变化而变化,但在较高的压力段 P1 峰随压力增高变化逐渐滞缓。为了进一步定量区分 3 个峰值,将图 5 中 P1、P2 和 P3 3 个峰的 T_2 谱幅度提取出来,并分析了 3 个峰值随吸附压力的变

化规律^[30],如图 6 所示。P1 和 P2 均随着压力增高而增高,但是,与 P2 的线性变化规律相比,P1 的变化规律与 Langmuir 变化趋势非常相似。由此,可推断 P1 和 P2 代表了呈吸附态甲烷和孔束缚态甲烷,它们的弛豫作用主要与煤与甲烷分子间的作用有关,均属于表面弛豫的范畴。根据式(2)可知,甲烷在较小孔隙内的弛豫较快,因此可确认 P1 代表在更小孔隙内存在的吸附态甲烷,而 P2 代表孔束缚态甲烷。图 6 也表明,甲烷在低压下首先会进入煤

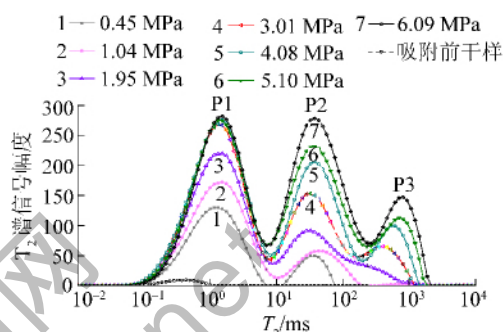


图 5 不同压力下某无烟煤中甲烷的核磁共振 T_2 谱分布

Fig. 5 T_2 spectra for adsorbed methane at different pressures for an anthracite coal

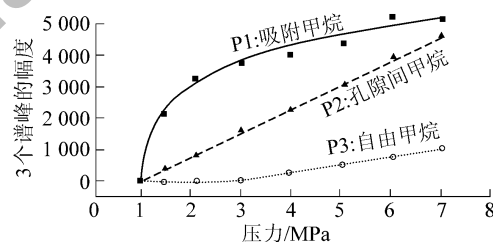


图 6 不同压力下吸附态、孔束缚态和自由态甲烷的 T_2 谱幅度变化

Fig. 6 Relationships between methane pressures and amplitudes of T_2 spectra for coal adsorbed methane

中孔隙,当进入量达到一定程度时才以游离态甲烷的形式存在,这与常规油气储层中天然气的赋存方式是完全不同的。造成这种现象的主要原因是煤对甲烷具有极强的吸附能力。

上述分析可知,煤中吸附态甲烷的 T_2 谱峰幅度与吸附压力遵循 Langmuir 关系。因此,根据自由态甲烷与压力建立的刻度关系可将吸附甲烷的谱峰幅度转换为单位质量煤的甲烷吸附体积,如图 7 所示,2 条等温吸附曲线是采用平行试验装置分别由低场核磁共振弛豫谱方法和常规体积法获得的^[30]。与常规方法相比,2 种方法获得的结果高度一致,主要表现在:等温吸附曲线形态一致、各压力下吸附量的

绝对误差为 $\pm 2 \text{ m}^3/\text{t}$, 计算得到的 Langmuir 体积的绝对误差 $< 0.38 \text{ m}^3/\text{t}$ 。

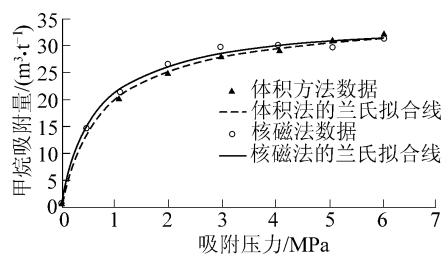


图7 常规体积法与核磁法获得的甲烷等温吸附曲线对比

Fig. 7 Comparison of isothermal adsorption curves measured using Volumetric Method and NMR Method

低场核磁共振弛豫谱技术为煤的甲烷吸附量测定和煤中多态甲烷的定量表征提供了一种全新的技术思路。然而,与其他方法类似,该方法也存在一定的技术缺陷可能引起测试结果的不确定性。首先,目前采用的核磁共振测量的半回波间隔一般为 0.15 ms 左右,这意味着部分弛豫时间小于 0.1 ms 的吸附态的甲烷不能够由现有谱仪测到,将会低估甲烷吸附量。其次,部分含铁磁性矿物的煤会影响测量磁场的均匀性,引起较强的扩散弛豫,这会增加实验结果解释的难度。最后,甲烷的吸附过程是一定温度和压力下的动态平衡过程,这意味着在测试的过程中多相态甲烷间不断发生着分子交换与相态转化行为。甚至在某些孔隙结构复杂的煤样中,会发现吸附态甲烷和孔束缚态甲烷并没有如图7所示的明显界限,这进一步增加了区分多态甲烷相对含量的难度。诚然,上述技术缺陷是不可避免的,但是鉴于该方法是首次针对甲烷中氢核的直接检测,因此通过提高仪器测量精度和建立科学的测量方法,有望获得比常规方法更值得信赖的测量结果。整体上,该方法在一定程度上弥补了常规体积法测量的不足;同时,该方法具有即时、可连续测量的特点,也为研究煤中多态甲烷的动态变化过程提供了技术可能。

6 结语与展望

煤储层是由煤基块骨架、孔裂隙、储层流体组成的固-液-气三相综合系统,采用低场核磁共振弛豫时间方法对储层流中自旋氢核 ^1H (如甲烷和水中的氢核)弛豫机制的分析,可实现对煤储层岩石物理及孔隙流体的精细定量表征,目前已取得的应用

有:①建立了孔隙度、渗透率和孔隙结构的半定量-一定的评价方法;②建立了煤储层中游离态、吸附态和孔束缚态甲烷(多态甲烷)的定量识别的技术,提出了一种新的甲烷等温吸附容量测试方法;③建立了煤储层中表面吸附态、孔内毛管束缚态和自由态水(多态水)的定量识别的技术;④基于对煤储层注 CO_2 后“多态水”的动态变化过程模拟,提出了 CO_2 注入置换煤中水的定量化理论模型。将基于低场核磁共振的多态甲烷分析和多态水分析相结合,可为原位煤储层中的煤层气吸附、解吸、扩散、渗流过程中各种综合动态地质效应研究提供技术保障,因此该成果具较高应用价值和发展前景。

鉴于现有研究中存在的诸多的局限性,后续将重点针对煤、气、水综合系统和多相流作用进行理论攻关研究;同时,在技术层面重点开展3个方面研究:①拓展二维NMR在煤储层气、水定量识别和流体相互作用机理研究中的应用;②重视脉冲梯度场在分析多态甲烷扩散和流体交换中的应用;③深入分析相关技术在复杂测量环境下的适应性,探索它们在现场测试、录井和测井应用的可能性。通过理论和技术攻关,完善基于低场核磁共振的煤储层岩石物理及流体综合分析技术体系,为我国煤层气的合理高效开发提供理论依据及技术支撑。

参考文献(References):

- [1] 秦勇,汤达祯,刘大锰,等.煤储层开发动态地质评价理论与技术进展[J].煤炭科学技术,2014,42(1):80-88.
Qin Yong, Tang Dazhen, Liu Dameng, et al. Geological evaluation theory and technology progress of coal reservoir dynamics during coalbed methane drainage [J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(1): 80-88.
- [2] 秦勇,申建.论深部煤层气基本地质问题[J].石油学报,2016,37(1):125-136.
Qin Yong, Shen Jian. On the fundamental issues of deep coalbed methane geology [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(1): 125-136.
- [3] 傅雪海,秦勇.多相介质煤层气储层渗透率预测理论与方法[M].徐州:中国矿业大学出版社,2003.
- [4] 傅雪海,秦勇,韦重韬,等.QNDN1井煤层气排采的流体效应分析[J].天然气工业,2010,30(6):48-51.
Fu Xuehai, Qin Yong, Wei Chongtao, et al. An analysis of fluid effect during coalbed methane drainage in Well QNDN1 [J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(6): 48-51.
- [5] 李相方,蒲云超,孙长宇,等.煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J].石油学报,2014,35(6):1113-1129.
Li Xiangfang, Pu Yunchao, Sun Changyu, et al. Recognition of ab-

- sorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir[J]. *Acta Petrolei Sinica* 2014, 35(6): 1113–1129.
- [6] 何学秋, 聂百胜. 孔隙气体在煤层中扩散的机理[J]. 中国矿业大学学报 2001, 30(1): 1–4.
He Xueqiu, Nie Baisheng. Diffusion Mechanism of Porous Gases in Coal Seams[J]. *Journal of China University of Mining and Technology* 2001, 30(1): 1–4.
- [7] 张群, 桑树勋. 煤层吸附特征及储气机理[M]. 北京: 科学出版社 2013.
- [8] 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 等. 煤吸附气体的固气作用机理(II): 煤吸附气体的物理过程与理论模型[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 16–18.
Sang Shuxun, Zhu Yanming, Zhang Jing *et al.* Soil–Gas interaction mechanism of coal–absorbed gas(II): physical process and theoretical model of coal–absorbed gas[J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25(1): 16–18.
- [9] 聂百胜, 柳先锋, 郭建华, 等. 水分对煤体瓦斯解吸扩散的影响[J]. 中国矿业大学学报 2015, 44(5): 781–787.
Nie Baisheng, Liu Xianfeng, Guo Jianhua *et al.* Effect of moisture on gas desorption and diffusion in coal mass[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2015, 44(5): 781–787.
- [10] 汤达祯, 赵俊龙, 许浩, 等. 中–高煤阶煤层气系统物质能量动态平衡机制[J]. 煤炭学报 2015, 40(1): 40–48.
Tang Dazhen, Zhao Junlong, Xu Hao *et al.* Material and energy dynamic balance mechanism in middle–high rank coalbed methane (CBM) systems[J]. *Journal of China Coal Society* 2015, 40(1): 40–48.
- [11] 孟召平, 侯泉林. 高煤级煤储层渗透性与应力耦合模型及控制机理[J]. 地球物理学报 2013, 56(2): 667–675.
Meng Zhaoping, Hou Quanlin. Coupling model of stress–dependent permeability in high–rank coal reservoir and its control mechanism[J]. *Chinese Journal of Geophysics* 2013, 56(2): 667–675.
- [12] 石军太, 李相方, 徐兵祥, 等. 煤层气解吸扩散渗流模型研究进展[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学 2013, 43(12): 1548–1557.
Shi Juntao, Li Xiangfang, Xu Bingxiang *et al.* Review on desorption–diffusion–flow model of coalbed methane[J]. *Sci Sinica: Phys Mech Astron* 2013, 43(12): 1548–1557.
- [13] Coates G R, Xiao L Z, Prammer M G. NMR Logging Principles and Applications [M]. Houston: Gulf Professional Publishing, 1999.
- [14] 肖立志, 陆大卫, 柴细元, 等. 核磁共振测井资料解释与应用导论[M]. 北京: 石油工业出版社 2001.
- [15] Song Y Q, Ryu S, Sen P N. Determining multiple length scales in rocks[J]. *Nature* 2000, 406(6): 178–181.
- [16] Mitchell J, Gladden L F, Chandrasekera T C *et al.* Low–field permanent magnets for industrial process and quality control[J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 2014, 76: 1–60.
- [17] 姚艳斌, 刘俊刚, 刘大锰, 等. 一种测量煤芯孔隙度的方法: 中国, 201210495595.3 [P]. 2015–05–20.
- [18] 姚艳斌, 刘大锰. 煤储层精细定量表征与综合评价模型[M]. 北京: 地质出版社 2013.
- [19] 郭威, 姚艳斌, 刘大锰, 等. 基于核磁共振技术的煤的孔隙测试研究[J]. 石油与天然气地质 2016, 37(1): 141–148.
Guo Wei, Yao Yanbin, Liu Dameng *et al.* Research on measurement of pores in coals with NMRC Technique[J]. *Oil & Gas Geology* 2016, 37(1): 141–148.
- [20] Yao Y B, Liu D M, Cai Y D *et al.* Advanced characterization of pores and fractures in coals by nuclear magnetic resonance and X–ray computed tomography[J]. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(6): 854–862.
- [21] Yao Y B, Liu D M, Che Y *et al.* Petrophysical characterization of coals by low–field nuclear magnetic resonance (NMR) [J]. *Fuel* 2010, 89: 1371–1380.
- [22] Yao Y B, Liu D M. Comparison of low–field NMR and mercury intrusion porosimetry in characterizing pore size distributions of coals [J]. *Fuel* 2012, 95(5): 152–158.
- [23] 谢松彬, 姚艳斌, 陈基瑜, 等. 煤储层微小孔隙结构的低场核磁共振研究[J]. 煤炭学报 2015, 40(S1): 170–176.
Xie Songbin, Yao Yanbin, Chen Jiyu *et al.* Research of micro–pore structure in coal reservoir using low–field NMR[J]. *Journal of China Coal Society* 2015, 40(S1): 170–176.
- [24] Yao Y B, Liu D M, Liu J G *et al.* Assessing the water migration and permeability of large intact bituminous and anthracite coals using NMR relaxation spectrometry [J]. *Transport in Porous Media* 2015, 107: 527–542.
- [25] 桑树勋, 朱炎铭, 张井, 等. 液态水影响煤吸附甲烷的实验研究: 以沁水盆地南部煤储层为例[J]. 科学通报, 2005, 50(S1): 70–75.
Sang Shuxun, Zhu Yanming, Zhang Jing *et al.* Experimental study on the effect of liquid water on the adsorption of methane from coal: taking Qinshui Basin in southern coal reservoir layer as an example[J]. *Chinese Science Bulletin* 2005, 50(S1): 70–75.
- [26] 姚艳斌, 刘俊刚, 刘大锰, 等. 一种测量煤中不同状态水分含量的方法: 中国, 201210395274.6 [P]. 2016–02–03.
- [27] 孙晓晓, 姚艳斌, 陈基瑜, 等. 基于低场核磁共振的煤润湿性分析[J]. 现代地质 2015, 29(1): 190–197.
Sun Xiaoxiao, Yao Yanbin, Chen Jiyu *et al.* Determination of coal wettability by using low–field nuclear magnetic resonance[J]. *Geoscience* 2015, 29(1): 190–197.
- [28] Sun X X, Yao Y B, Liu D M *et al.* Interactions and exchange of CO₂ and H₂O in coals: an investigation by low–field NMR relaxation[J]. *Scientific Reports* 2016(6): 1–9.
- [29] 姚艳斌, 刘大锰, 谢松彬, 一种采用低场核磁共振进行煤样甲烷吸附量测量的方法: 中国, 201310395279.3 [P]. 2015–11–11.
- [30] Yao Y B, Liu D M, Xie S B. Quantitative characterization of methane adsorption on coal using a low–field NMR relaxation method [J]. *International Journal of Coal Geology* 2014, 131: 32–40.