

И. М. Сердюк¹✉, Т. В. Шилова¹, Л. А. Рыбалкин¹, А. В. Азаров¹, Е. А. Пономарева¹

Исследование влияния свойств углей на параметры спектра ЯМР-релаксометрии

¹Институт физики горных процессов, г. Донецк, Российская Федерация
e-mail: ken04588@gmail.com

Аннотация. В работе представлено исследование влияние изменения свойств углей на спектры ядерно-магнитного резонанса. Актуальность исследования обусловлена необходимостью совершенствования неразрушающих методов анализа пористости и фильтрационных свойств углей, определяющих эффективность их добычи и переработки. В качестве объекта исследования использованы цилиндрические образцы угля марки ДГ, отобранные параллельно и перпендикулярно естественной слоистости. Измерения проводились на ЯМР-анализаторе с регистрацией кривых спада поперечной намагниченности и их преобразованием в T_2 -спектры распределения пор по размерам. Установлено, что наблюдаемое увеличение открытой пористости после воздействия методом георыхления связано преимущественно с изменением трещиноватости, а не с трансформацией порового пространства.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, уголь, пористость, T_2 -спектр

I. M. Serdyuk¹✉, T. V. Shilova¹, L. A. Rybalkin¹, A. V. Azarov¹, E. A. Ponomareva¹

Study of the Influence of coal properties on NMR relaxometry spectrum parameters

¹Institute of Physics of Mining Processes, Donetsk, Russian Federation
e-mail: ken04588@gmail.com

Abstract. The paper presents a study of the effect of changes in coal properties on nuclear magnetic resonance spectra. The relevance of the study is due to the need to improve non-destructive methods for analyzing the porosity and filtration properties of coal, which determine the efficiency of its extraction and processing. The study used cylindrical samples of DGH coal, which were selected parallel and perpendicular to the natural layering. The measurements were conducted using an NMR analyzer, which recorded the decay curves of transverse magnetization and converted them into T_2 spectra of pore size distribution. It has been established that the observed increase in open porosity after georoughing is mainly due to changes in fracturing rather than in pore space transformation.

Keywords: nuclear magnetic resonance, coal, porosity, T_2 spectrum

Введение

Актуальность исследования обусловлена необходимостью совершенствования методов неразрушающего контроля физико-химических и петрофизических свойств углей, которые определяют эффективность их добычи, обогащения, дегазации и термической переработки. Уголь представляет собой сложную гетерогенную систему, структурно-текстурные характеристики которой (пористость, удельная поверхность, распределение флюидов, минеральные включения) напрямую зависят от степени метаморфизма, петрографического состава и генетических условий формирования

[1, 2]. Традиционные методы исследования (ртутная порозиметрия, азотная адсорбция, электронная микроскопия) отличаются высокой точностью, но требуют длительного пробоподготовки, разрушения образцов и не позволяют оценить динамику флюидов в нативных условиях [3].

В последние десятилетия ядерный магнитный резонанс (ЯМР), в частности низкочастотная ЯМР-релаксометрия, зарекомендовал себя как эффективный инструмент для экспресс-анализа пористой среды горных пород и углей [4]. Параметры спектров релаксации (времена продольной релаксации, амплитудные распределения, форма и положение пиков) несут информацию о размерах пор, характере связи флюидов с поверхностью, содержании свободной и связанной воды, а также о взаимодействии метана с органической матрицей [5, 6]. Однако интерпретация ЯМР-данных для углей осложняется высокой вариабельностью их химического состава, наличием парамагнитных минеральных примесей и нелинейным характером релаксационных процессов в микропористой структуре [7].

Методы и материалы

Для проведения исследования были выбурены цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 60 мм из крупногабаритного угля марки ДГ. Испытуемые образцы угля были выбурены в двух направлениях: перпендикулярно естественной слоистости и вдоль напластования. Для сохранения целостности кернового материала была использована термоусадочная трубка, которая стягивала боковую поверхность. На образцах проводилось циклическое воздействие методом георыхления.

Пористость и трещиноватость угля исследовали методами ^1H ядерного магнитного резонанса (ЯМР-анализатор Micro12-040V, Niumag, Китай). Технические характеристики анализатора: индукция магнитного поля 0.28 Тл, рабочая частота 12 МГц, время между импульсами спиновых эхо 0.1 мс. В результате измерений получена релаксационная кривая спада поперечной намагниченности. Ее начальная амплитуда в полностью водонасыщенном образце пропорциональна общей пористости угля [8]. Релаксационную кривую преобразовывали в распределение амплитуд сигнала по временам поперечной релаксации (T_2 -спектр) [9]. Он связан с распределением пор по размерам [10]. В водонасыщенных породах зависит от соотношения площади поверхности и объема пор, поверхностной релаксационной активности, характеризующей влияние твердого скелета породы на скорость релаксации в прилегающей жидкости [11]:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S_p}{V_p}$$

Размеры пор рассчитываются исходя из упрощенных моделей порового пространства в виде сферических, цилиндрических или щелевидных пор [12].

Сравнение распределения пор по размерам в начале и в конце экспериментальной серии позволяет сделать оценку влияния изменения свойств углей на изменения спектров ЯМР – релаксометрии. Различным по размерам порам соответствуют

различные времена поперечной релаксации спектров на этом основывается интерпретация T_2 – спектров: для микропор время релаксации составляет < 2 мс, для мезопор от 2 до 200 мс, а для макропор это время > 200 мс [13]. Объем микропор в углях составляет 0.2 – 0.6 см³/г при удельной поверхности 400 – 1400 м²/г, объем мезопор – 0.04 – 0.20 см³/г, а их удельная поверхность – не более 100 м²/г. Макропоры обладают наименьшей удельной поверхностью (< 2 м²/г) [14]. Поскольку метод георыхления нацелен на стимулирование фильтрации, нас интересуют изменения T_2 -спектра в области времен поперечной релаксации $T_2 > 10$ мс, что соответствует мезопорам, начиная с которых в углях возможна медленная ламинарная фильтрация газа.

Результаты и обсуждения

Повышение фильтрационных свойств тестируемого угля после воздействия способствует более полному водонасыщению порового пространства. Это проявляется в T_2 -спектрах, примеры которых для водонасыщенных кернов до и после воздействия представлены на рисунках 1 и 2. В образце, выбуренном поперек напластования, воздействие привело к видимому увеличению амплитуд в интервалах от 0,5 до 1 мс и от 500 до 2000 мс (Рис. 1). Видно, что T_2 -спектр образца, выбуренного вдоль слоистости, после обработки жидким азотом почти не изменился (Рис. 2), а значит неизменно и распределение пор по размерам. Поскольку образцы из одного угля, то характер воздействия на уровне микропор не должен существенно различаться. Наблюдаемая разница спектров образца, выбуренном поперек напластования, объясняется разной степенью его водонасыщенности до и после обработки, если амплитуды спектров образца в интервале от 0,5 да 1 мс, отвечающем за микропоры, привести к одному уровню, то и в интервале от 500 до 2000 мс спектры сблизятся. Остающаяся разница незначительна.

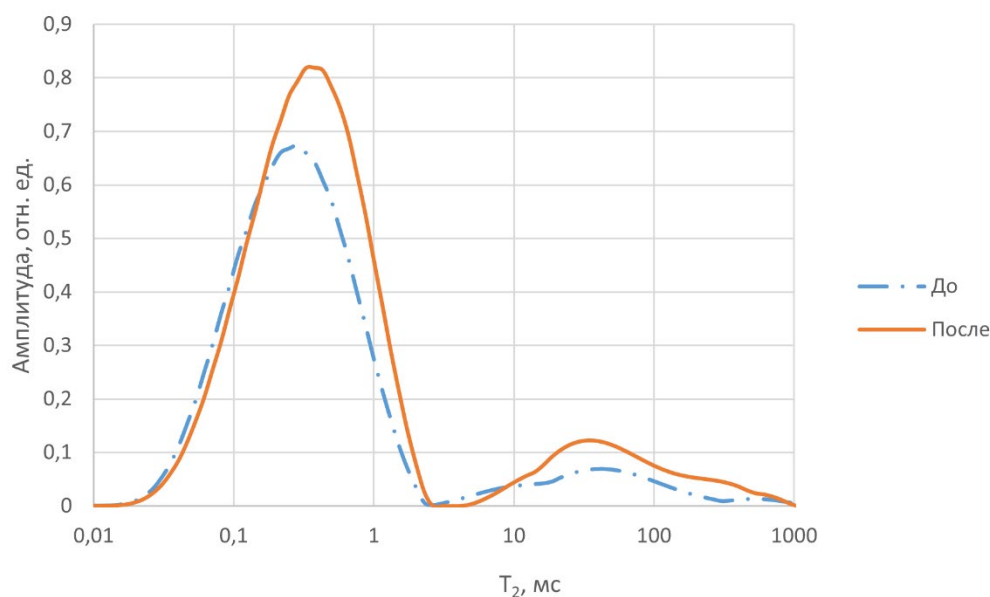


Рис. 1. Нормированные T_2 -спектры водонасыщенного образца, выбуренного поперек напластования, до и после воздействия

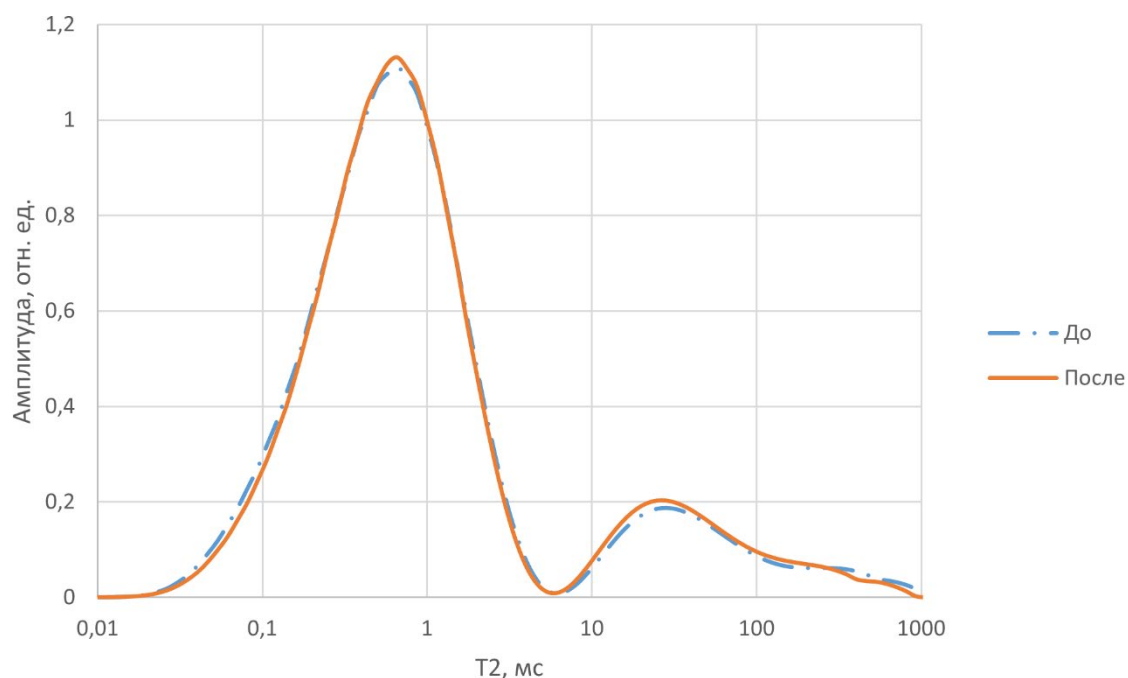


Рис. 2. Нормированные T₂-спектры водонасыщенного образца, выбуренного вдоль слоистости, до и после воздействия

Заключение

Проведенное исследование показало, что воздействие слабо влияет на распределение пор по размерам. Однако, с учетом того, что измерения проницаемость показали прирост по сравнению с начальными показателями, можно предположить о том, что изменение фильтрационных свойств углей связано с образованием новых микротрещин, что и отражается в T₂-спектрах в виде увеличения амплитуд.

Благодарности

Работа выполнена в рамках деятельности Молодежной лаборатории исследования электромагнитных свойств угля и горных пород ФГБНУ ИФГП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. DENG L. et al. NMR-based characterization of pore structure and nitrogen-water percolation in coal //Journal of China Coal Society. – 2019. – Т. 44. – №. S1. – С. 133-141.
2. Liu Z. et al. Application of nuclear magnetic resonance (NMR) in coalbed methane and shale reservoirs: A review //International Journal of Coal Geology. – 2020. – Т. 218. – С. 103261.
3. Coates, G. R., Xiao, L., Prammer, M. G. NMR Logging: Principles and Applications. Houston: Halliburton Energy Services, 1999. 234 p.
4. Шумская М. Й., Долманский Ю. К. Новые возможности метода ЯМР-релаксометрии при исследовании горных пород //Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2013. – Т. 2. – №. 2. – С. 14-17.
5. Yao Y. et al. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR) //Fuel. – 2010. – Т. 89. – №. 7. – С. 1371-1380.
6. Silletta E. V. et al. Comparison of experimental times in T1-D and D-T2 correlation experiments in single-sided NMR //Journal of Magnetic Resonance. – 2022. – Т. 334. – С. 107112.

7. Mavridis A., D'Agostino C. NMR Relaxation in Porous Media for Environmental Applications. – 2024.
8. Carr H. Y. and Purcell E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, Phys. Rev., 1954, Vol. 94. — P. 630 – 638.
9. Шумская М. И. Определение петрофизических параметров песчано-глинистых образцов керна и типизация пластовых флюидов методом ЯМР-релаксометрии. — Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2017. — 136 с.
10. Джафаров И. С., Сынгаевский П. Е., Хафизов С. Ф. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов. — М.: Химия, 2002. — 439 с.
11. Jiang M. et al. Pore-Size Distribution of Coal Characterized by NMR Relaxometry and Cryoporometry: M. Jiang et al //Transport in Porous Media. – 2026. – Т. 153. – №. 4. – С. 51.
12. Денисенко А. С. Петрофизическое обеспечение ядерно-магнитного каротажа при разведке нефтегазовых месторождений // Каротажник. – 2012. – Вып. 213. – № 3. – С. 66 – 82.
13. Jiang W., Zhou Y., Wu C., and Du M. Fractal characteristics and theirs influence on methane ad-sorption in high-rank coals with NMR, Frontiers Earth Sci., 2023, Vol. 10. — 1047557.
14. Gan H., Nandi S. P., Walker Jr P. L. Nature of the porosity in American coals //Fuel. – 1972. – Т. 51. – №. 4. – С. 272-277.

© И. М. Сердюк, Т. В. Шилова, Л. А. Рыбалкин, А. В. Азаров, Е. А. Понамарева, 2026