



老厂矿区煤储层孔隙结构特征及全尺度表征

胡彬彬 张晓阳 李康 张莎莎 吴财芳 张军建

引用本文:

胡彬彬, 张晓阳, 李康, 等. 老厂矿区煤储层孔隙结构特征及全尺度表征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(S2): 165–174.
HU Binbin, ZHANG Xiaoyang, LI Kang. Pore structure characteristics and full-scale characterization of coal reservoirs in the Laochang mining area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S2): 165–174.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2022-1743>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

构造煤孔隙结构多尺度分形表征及影响因素研究

Research on multi-scale fractal characteristics of pore structure in tectonic coal and analysis of its influence factors
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 164–174 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/f7106e8c-f30c-4839-b8b1-ccbae21ec5ad>

滇东老厂矿区煤层气储层地应力特征研究

Study on in-situ stress characteristics of coalbed methane reservoir in Laochang Mining Area, eastern Yunnan
煤炭科学技术. 2020, 48(6) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/f5888826-2f96-4e58-b2fc-a1607478f653>

基于深度学习的煤系页岩孔隙结构定量表征

Quantitative characterization of pore structure in coal measure shales based on deep learning
煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 183–190 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1597>

不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义

Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance
煤炭科学技术. 2023, 51(10): 198–206 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1867>

青海聚乎更矿区煤系页岩脆 / 韧性变形对孔隙结构的影响

Effects of brittle/ductile deformation of coal measure shale on pore structure in Juhugeng Mining Area, Qinghai
煤炭科学技术. 2022, 50(3): 193–200 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/92b0f723-720a-460e-a642-d839167572a0>

榆社 – 武乡区块煤储层孔隙结构特征及其影响因素

Analysis on pore structure characteristics and influencing factors of coal reservoir in Yushe–Wuxiang Block
煤炭科学技术. 2019(7) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b6e8bd51-7ea3-4ad9-85b5-ed6a81ff1155>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

胡彬彬, 张晓阳, 李康, 等. 老厂矿区煤储层孔隙结构特征及全尺度表征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(S2): 165–174.

HU Binbin, ZHANG Xiaoyang, LI Kang, *et al.* Pore structure characteristics and full-scale characterization of coal reservoirs in the Laochang mining area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S2): 165–174.

老厂矿区煤储层孔隙结构特征及全尺度表征

胡彬彬¹, 张晓阳^{1,2}, 李康¹, 张莎莎^{2,3}, 吴财芳², 张军建¹

(1. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008;

3. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要:我国煤储层存在“三高一低”的特点, 煤的孔隙结构特征是影响渗透率和排采难易程度及后续排采方式的重要因素。为了精确表征煤的全尺度孔径结构, 采用高压压汞、低温液氮及二氧化碳吸附3种方法, 在对高压压汞试验数据进行压缩性校正的基础上, 结合分形理论, 分析不同试验方法优势孔径表征区段, 实现对云南老厂矿区10组煤样的全尺度孔径联合表征。结果表明: 煤基质压缩系数在 $7.061\ 79 \times 10^{-11} \sim 1.235\ 31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, 校正后的累计进汞量比校正前的减少15.89%~27.82%, 平均为21.65%, 煤基质在注汞压力达到0.7 MPa时开始受到压缩, 注汞压力达到14.3 MPa时受到不可逆破坏。液氮吸附试验中阶段孔体积整体上随着孔径增大而逐渐增大, 微孔区段趋于稳定且吸附体积较小, 微孔吸附速率最快, 整体随着孔径增大, 速率减小, 吸附曲线类型为IV型, 迟滞环类型为H3、H4型。二氧化碳吸附试验阶段吸附体积曲线与微分曲线基本一致, 孔隙体积整体随着孔径的增大而减小。压汞分形曲线可划分为3段, 当 $\lg P_i > 1.1$ 时, 分维值达到最大, 煤基质受到不可逆的压缩破坏。低温液氮吸附分形曲线以相对压力 $P_i/P_s = 0.5$ 为界线, 表征2~5 nm孔径的分维值为1.93~2.92, 平均为2.57; 表征5~100 nm孔径的分维值为2.16~2.76, 平均为2.49, 微孔非均质性较强。综合3种试验结果, 以1.5和100 nm为拼接点, 煤样中以孔径0.41~0.86 nm间的微孔为主, 孔隙体积占比最大。

关键词:老厂矿区; 压缩性校正; 孔隙结构; 联合表征; 分维值

中图分类号: TD712

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)S2-0165-10

Pore structure characteristics and full-scale characterization of coal reservoirs in the Laochang mining area

HU Binbin¹, ZHANG Xiaoyang^{1,2}, LI Kang¹, ZHANG Shasha^{2,3}, WU Caifang², ZHANG Junjian¹

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. MOE Key Lab of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Process, Xuzhou 221008, China; 3. College of Safety and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Chinese coal reservoirs are characterized by “Three High and One Low”, and the pore structure of coal is an important factor affecting the permeability, the degree of drainage difficulty and the subsequent drainage mode. In order to accurately characterize the full scale pore size structure of coal, three methods of high pressure mercury injection, low temperature liquid nitrogen and carbon dioxide adsorption are used. Based on the compressibility correction of the high pressure mercury injection experimental data, combined with the fractal theory, the dominant pore size characterization sections of different experimental methods are analyzed, and the full scale joint characterization of 10 groups of coal samples in Yunnan Laochang mining area is realized. The results show that: The compression coefficient of coal matrix ranges from $7.061\ 79 \times 10^{-11}$ to $1.235\ 31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, and the cumulative mercury intake after correction is reduced by

收稿日期: 2022-10-21

责任编辑: 宫在芹

DOI: 10.12438/cst.2022-1743

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金资助项目(ZR2020QD040, ZR2021QD072); 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室开放基金资助项目(2021-003)

作者简介: 胡彬彬(1999—), 男, 四川南充人, 硕士研究生。E-mail: HuBinBin369369@163.com

通讯作者: 张晓阳(1991—), 男, 河南浉池人, 讲师, 硕士研究生导师, 博士。E-mail: zhanglsyr@cumt.edu.cn

15.89% ~ 27.82% compared with that before correction, with an average of 21.65%. The coal matrix begins to be compressed when the mercury injection pressure reaches 0.7 MPa. Irreversible damage occurs when the mercury injection pressure reaches 14.3 MPa. In the liquid nitrogen adsorption experiment, the pore volume increases gradually with the increase of the pore size on the whole, the pore area tends to be stable and the adsorption volume is small, and the pore adsorption rate is the fastest. The overall rate decreases with the increase of the pore size. The adsorption volume curve and differential curve of carbon dioxide adsorption experiment stage are basically consistent, and the pore volume decreases with the increase of pore size. The mercury injection fractal curve can be divided into three sections. When $\lg P_i > 1.1$, the fractal dimension reaches the maximum, and the coal matrix suffers irreversible compression failure. The low temperature liquid nitrogen adsorption fractal curve takes $P/P_g = 0.5$ as the boundary line. The fractal dimension of 2–5 nm pore size is between 1.93–2.92, with an average value of 2.57. The fractal dimension of 5–100 nm pore diameter is 2.16–2.76, with an average value of 2.49, indicating strong heterogeneity. Based on the three experimental results, with 1.5 nm and 100 nm as the splicing points, the coal samples are dominated by micropores with pore sizes ranging from 0.41 nm to 0.86 nm, with the largest proportion of pore volume.

Key words: laochang mining area; correction of compression; pore structure; joint characterization; fractal dimension value

0 引言

煤是一种天然的有机岩,具有复杂的孔隙结构,这些特性会影响煤层气在煤岩层中的吸附解吸、扩散、运移能力等^[1]。因此,了解煤的孔隙结构特征及其影响因素是开采煤及煤层气的基础性工作。煤孔隙结构特征主要是指孔隙和喉道的几何形状、大小、分布特征、连通性以及其体积在岩体总体积中的占比等,研究参数主要有孔隙度、孔体积、孔比表面积、孔径、孔喉半径等。目前,实验室表征煤孔隙结构的方法主要包括扫描电镜、高压压汞、低温液氮及二氧化碳吸附、核磁共振、小角中子散射、CT 扫描技术、X 射线衍射等。其中,高压压汞法、低温液氮吸附法和二氧化碳吸附法是较为基础、应用比较广泛且试验结果较具有代表性的方法^[2-5]。

由于煤孔隙结构的复杂性,以及各试验方法的局限性和表征尺度的差异,仅用单一试验方法不足以完全表征孔隙结构^[6-7]。因此,将不同试验方法相结合,分别表征部分优势孔径区段,进而拼接联合表征煤的全尺度孔隙结构特征,是一种行之有效的方法。不同学者利用不同测试方法的孔径测试范围,对煤岩及页岩孔隙结构测试数据进行拼接,对于不同尺度下的孔隙结构分形特征进行分析,并提出不同的孔径拼接点,实现对于不同尺度下孔隙结构特征的研究^[8-10]。但是,高压压汞和低温液氮吸附法的表征孔径范围存在重叠,如何准确选取 2 种试验方法的孔径数据进行拼接仍值得深入研究。同时,煤基质压缩效应在压汞试验中是一个不可忽略的因素,当煤孔隙被注入压力时,煤基质很容易发生形变甚至被破坏原本的结构,较高的注汞压力会使得煤基质被压缩,从而导致得到的视进汞量与真实进汞量存在一定的偏差。

鉴于此,笔者在对高压压汞导致的煤基质压缩

效应校正的基础上,利用高压压汞、低温液氮和二氧化碳吸附试验数据,探讨不同方法的优势表征区段,分析孔径分布分形特征,对云南老厂矿区煤样孔径分布进行全尺度表征,以期为后期煤层气勘探开发提供物性参数支撑。

1 研究区概况及试验样品

研究区老厂矿区位于多煤层发育的滇东地区,构造位置属于扬子准地台滇东台褶带曲靖台褶束与华南褶皱系滇东褶皱带罗平—师宗褶皱束的接触过渡区,以弥勒—师宗断裂为界,在师宗以北向东弯区拐向 NE,经罗平向 NE 延至黄泥河^[11]。矿区主要为晚二叠世含煤地层(上二叠世龙潭组和长兴组),煤层埋深 500 ~ 1 500 m,多在 1 000 m 以浅,含煤层数多,总厚度大,稳定煤层达 26 层、厚度达 40.75 m^[12]。此次研究采集了老厂矿区二叠系龙潭组和长兴组 2、3、7+8、9、13、16 号煤层共 6 层主采煤层 10 份样品(图 1)。为保证样品测试结果的准确可靠,采样点选择避开断裂带、风氧化带、岩浆岩接触带、自然烘烤变质带等非正常地带。对采集的试验样品进行了镜质体反射率(GB/T 6948—2008)、煤岩显微组分(GB/T 8899—2013)、工业分析(GB/T 212—2008)、真相对密度测试(GB/T 217—2008)等试验测试,获取了煤样的基础参数。各煤样宏观煤岩类型以半暗煤-半亮煤为主,主要呈块状构造,煤体结构以原生结构煤及碎裂煤为主,裂隙较为发育。有机显微组分以镜质组含量最高,质量分数最大(64.35% ~ 89.09%),惰质组次之(10.91% ~ 35.65%),壳质组含量极少。镜质组最大反射率介于 2.19% ~ 2.95%,平均 2.65%,煤岩热演化程度较高,主要为贫煤及无烟煤。无机矿物组分主要是氧化物类、碳酸盐类、硫化物类以及黏土矿物,其中以石英、方解石为主,黄铁矿、粘土矿物次之(表 1)。

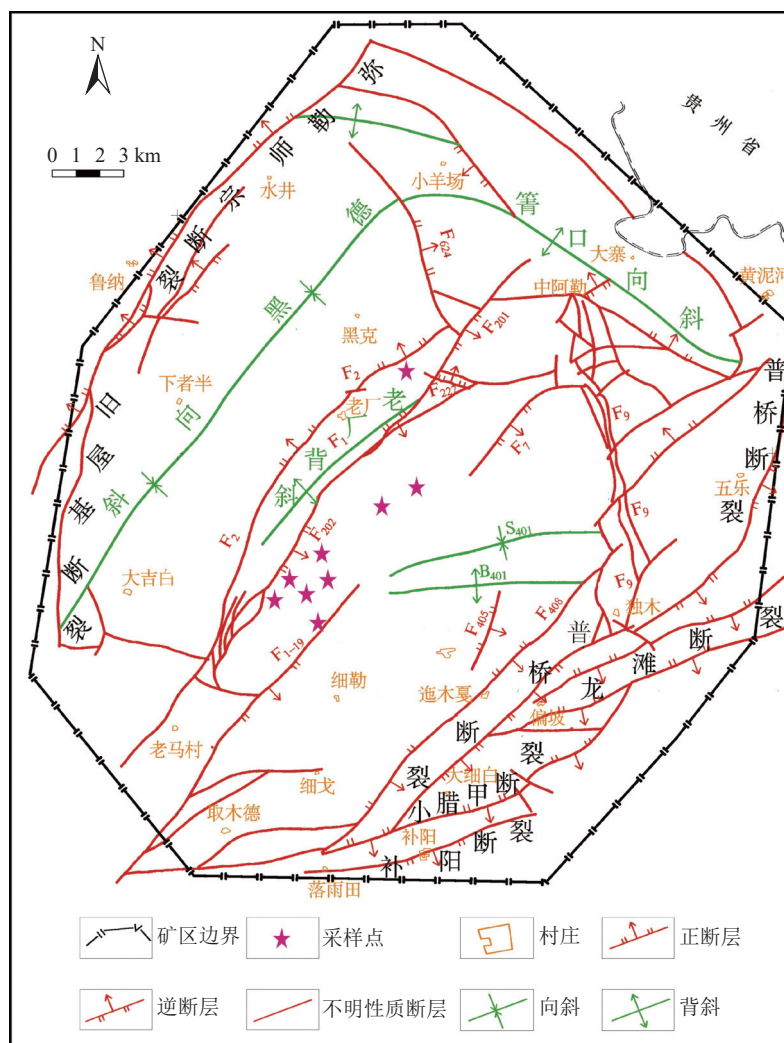


图1 研究区构造纲要及采样位置图(据文献[13]修改)

Fig.1 Structural outline and sampling location map of the study area (adapted from reference [13])

表 1 煤样基础参数质量分子数

Table 1 Basic parameters of coal samples

样品	煤层	镜质组反射率 $R_o, \max/\%$	去矿物基/%		水分 $M_{ad}/\%$	灰分 $A_d/\%$	挥发分 $V_{daf}/\%$	固定碳 $FC_d/\%$	含矿物基含量/%		真密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
			镜质组	惰质组					无机总量	有机总量	
1号	13	2.65	75.68	24.32	2.67	10.12	7.18	83.43	9.90	90.10	1.34
2号	7+8	2.3	89.09	10.91	2.61	8.23	7.68	84.73	12.88	87.12	1.33
3号	16	2.19	81.37	18.63	2.30	12.97	8.29	79.82	10.71	89.29	1.43
4号	2	2.72	86.67	13.33	2.54	13.55	9.26	78.45	11.59	88.41	1.41
5号	3	2.67	79.07	20.93	1.75	14.94	9.72	76.80	14.46	85.54	1.40
6号	3	2.53	88.83	11.17	1.98	21.39	16.79	65.41	19.64	80.36	1.48
7号	9	2.95	64.35	35.65	1.90	8.83	8.39	83.53	5.63	94.37	1.46
8号	8	2.84	77.73	22.27	1.80	8.34	7.98	84.35	5.35	94.65	1.38
9号	3	2.77	84.19	15.81	2.34	4.47	6.99	88.85	3.01	96.99	1.46
10号	9	2.83	80.04	19.96	2.30	5.42	8.56	86.49	3.43	96.57	1.46

2 试验测试及压汞数据校正

2.1 试验测试方法

高压压汞法是煤孔径分布的常用测试方法。其

基本原理是非润湿性的汞注入煤样时,要克服孔隙的毛细管阻力,因此每一进汞压力对应一定的毛细阻力^[14]。通过进汞压力与孔径函数关系可以获得有关孔隙大小、孔径分布等结构特征,从而用来表征煤

储层中气、液流体的渗流特征。本文压汞试验采用 Autopore 9500 压汞仪, 依照 GB/T 21650.1—2008 进行测试, 进汞压力范围 0.033 ~ 273.23 MPa, 测定下限孔隙直径为 7 nm。由于煤基质在高压下存在的压缩效应造成试验结果存在偏差, 为保证孔隙结构研究的准确性, 需对压汞试验数据进行压缩性校正。

低温液氮吸附试验可根据吸附脱附曲线及分形理论对煤孔隙结构定量表征, 本试验采用 TriStar II 3020 比表面与孔隙度分析仪对煤样进行低温液氮测试。分析气为氮气, 试验温度为 -195.850 °C, 测试过程依照标准 GBT 21650.3—2011 执行, 测试孔径区段一般在 1.5 ~ 100 nm。

二氧化碳吸附试验原理与低温液氮吸附试验基本相同, 采用 Autosorb-IQ 比表面积和微孔分析仪, 按照 GBT 21650.3—2011 进行测试, 测试孔径区段一般在 0.35 ~ 2 nm。低温液氮吸附试验与二氧化碳吸附试验对孔隙伤害很小, 且二者测试孔径区段基本没有重叠。

2.2 压汞基质压缩校正

煤基质压缩效应的基质压缩系数^[15-17]为:

$$K_c = dV_c / (V_c dP) \quad (1)$$

式中: K_c 为煤基质压缩系数, m^2/N ; V_c 为煤基质体积, 是煤样真密度数据的倒数, 由真密度数据获取, cm^3/g ; dV_c/dP 为单位压降条件下煤基质的体积变化量, $cm^3/(g \cdot MPa)$ 。压汞过程中, 进汞体积 ΔV_{obs} 、孔隙体积 ΔV_p 和煤基质压缩体积 ΔV_c 三者之间满足:

$$\Delta V_{obs} = \Delta V_p + \Delta V_c \quad (2)$$

压汞试验过程中, 随压力的增加, 进汞体积不断增大, 当压力大于 10 MPa 时, 基质压缩效应比较明显, 且累计进汞量与压力之间呈现很好的线性关系, 且 $\Delta V_{obs}/\Delta P$ 趋近于一个常数 α , 则 $\Delta V_c/\Delta P$ 可表示为:

$$\frac{\Delta V_c}{\Delta P} = \frac{\Delta V_{obs}}{\Delta P} - \frac{\Delta V_p}{\Delta P} \quad (3)$$

式中: ΔP 为注汞阶段最高注汞压力于最低注汞压力的差值, MPa; $\Delta V_c/\Delta P$ 为一定压力范围内, 单位压力下煤基质压缩体积的均值, 与注汞过程中压力变化无关, 此处可用 $\Delta V_c/\Delta P$ 代替 dV_c/dP 。则 K_c 可表示为:

$$K_c = \frac{1}{V_c} \left(\alpha - \frac{\Delta V_p}{\Delta P} \right) \quad (4)$$

假设在注汞过程中煤基质压缩系数保持不变, 煤样基质体积变化量为:

$$V_{c(P_i)} = V_c - \frac{\Delta V_p}{\Delta P} (P_i - P_0) \quad (5)$$

式中: $V_{c(P_i)}$ 为压力 P_i 下的煤基质体积, cm^3/g , 随注汞

压力增大因压缩效应而逐渐减小; i 为测试压力点序号; P_0 为测试起点压力值。

每个压力点 (P_i) 下煤样的孔隙填充量可表示为:

$$V_{P_i} = \Delta V_{obs(P_i)} - K_c \Delta V_{c(P_i)} (P_i - P_0) \quad (6)$$

式中: V_{P_i} 为压力 P_i 下的孔隙体积, cm^3/g ; $\Delta V_{obs(P_i)}$ 为压力 P_i 下的进汞体积, cm^3/g 。

根据式 (5) 和式 (6) 对压汞数据进行基质压缩校正。

2.3 分形维数计算

分形维数是表征非线性分布多孔介质的结构复杂程度的参数, 分形维数值越高说明孔隙非均质性越强, 整体结构分布越复杂。高压压汞数据的分形模型主要可分为热力学模型和几何分形模型, 其中几何分形模型中的 Menger 模型最为适用^[10,18]。根据 Menger 模型理论, dV_r 和 r 的关系可描述为:

$$\lg(dV_r) = (2 - Q_m) \lg r \quad (7)$$

式中: r 为进汞压力为 P_i 时汞可进入的最小孔隙半径, nm; Q_m 为体积分形维数, 无量纲。结合上式可得:

$$\lg(dV_{P_i}/dP_i) = (Q_m - 4) \lg P_i \quad (8)$$

式中: $Q_m = A + 4$, A 为式 (8) 的斜率, Q_m 越大, 孔隙非均质性越强。

由式 (8) 分别计算不同煤样的分维值, 各样品均以 $\lg P_i$ 为底, 以 $\lg P_i$ 对应孔径为 1 000、100、10 nm 为界将 $\lg(dV_{P_i}/dP_i)$ 和 $\lg P_i$ 的双对数曲线分为四段, 分别表征大孔、中孔、过渡孔、微孔孔径结构的分形维数。

低温液氮数据分形模型主要有热力学模型、BET 模型、FHH 模型, 其中 FHH 模型较为简便适用, 应用范围较广^[19], 该模型通过吸附量与相对压力的线性拟合得出分维值, 可以准确表征 2 ~ 100 nm 孔隙的非均质程度, 其公式如下:

$$\ln(V_j/V_m) = C + B \ln[\ln(P_s/P_j)] \quad (Q = B + 3) \quad (9)$$

式中: V_j 为平衡压力 P_j 所对应的吸附量, cm^3/g ; V_m 为液氮分子单分子层吸附体积, cm^3/g ; C 为常数; B 为幂律指数, 即 $\ln(V_j/V_m)$ 与 $\ln[\ln(P_s/P_j)]$ 的斜率; P_s 为饱和蒸汽压。

3 结果与分析

3.1 压缩校正结果

各煤样基质压缩系数在 $7.06179 \times 10^{-11} \sim 1.23531 \times 10^{-10} m^2/N$, 平均为 $1.04307 \times 10^{-10} m^2/N$ 。选取 1 号样品对高压压汞试验测得的注汞压力与视进汞量及

基质压缩校正后的关系进行说明,校正后曲线可以看出,当注汞压力小于 1 MPa 时,校正前后进汞量曲线近似重合,进汞量差别不大,说明这一阶段煤基质未受到明显压缩,压缩效应可以忽略,即视进汞量可视为真实进汞量。当注汞压力大于 1 MPa 时,校正后曲线趋于稳定,随着压力逐渐升高,校正前后曲线差别越来越大,说明这一阶段煤基质已经开始受到显著压缩甚至破坏(图 2)。

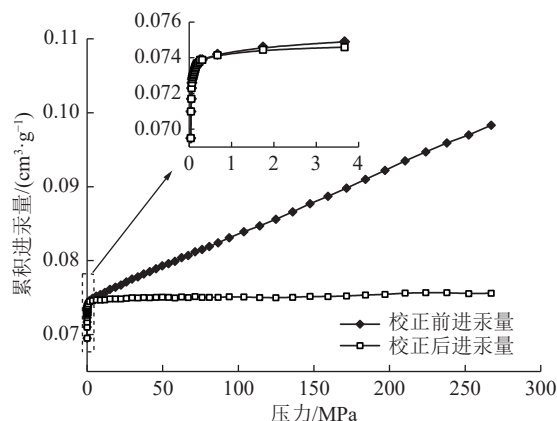


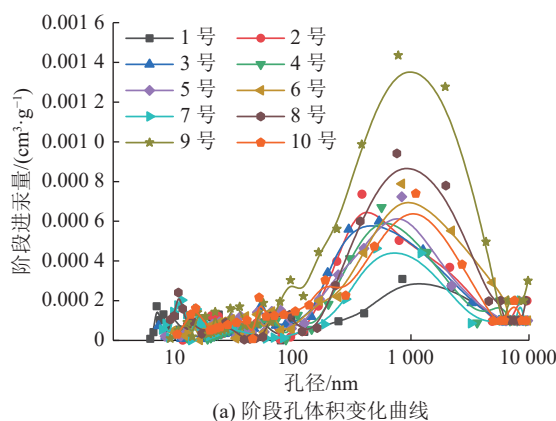
图 2 煤样压缩性校正前后曲线

Fig.2 Curve before and after coal samples compressibility correction

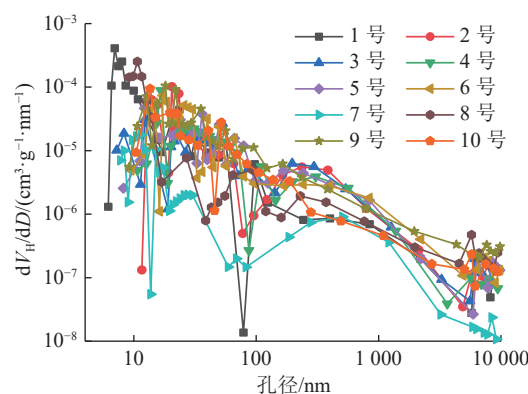
压汞测试校正结果显示,压汞总孔容在 0.066 5 ~ 0.105 9 cm³/g, 平均为 0.072 2 cm³/g, 测试孔径包括微孔(<10 nm)、过渡孔(10 ~ 100 nm)、中孔(100 ~ 1 000 nm)、大孔(>1 000 nm), 以试验最大注汞压力计,校正后注汞量比较校正前注汞量要减少 15.89% ~ 27.82%, 平均为 21.65%, 由此说明压缩校正的必要性。阶段孔体积中,微孔和过渡孔分布较少,中孔和大孔分布较多(图 3a), 由于测量孔径点的间隔差别较大,阶段体积无法准确表征各个点的孔体积填充速率,只能表征相邻两测试点间的累计孔体积,因此对原数据做微分处理,结果显示,汞填充速率以微孔阶段最快,整体随着孔径增大,汞填充速率逐渐降低,但因为微孔及过渡孔尺度较小,因而孔体积只占总体积的 36.21%, 大孔及中孔占总体积的 63.79%, 在孔径<100 nm 时,各样品填充速率存在较大的波动差异,不能看出孔径的具体分布特征,说明用压汞法表征微孔及过渡孔是不可靠的(图 3b)。

3.2 低温液氮吸附试验

低温液氮吸附试验可根据吸脱附曲线对煤孔隙结构定量表征,液氮脱吸附曲线的迟滞环不仅表征了孔隙的连通性,还在一定程度上表征了孔隙的组织结构特征,IUPAC 依据等温吸附曲线特征将其分



(a) 阶段孔体积变化曲线

注: D 为孔径, nm; V_H 为阶段进汞量, cm³/g。

(b) 孔体积变化率曲线

图 3 压缩校正后的孔体积分布特征

Fig.3 Compression corrected pore volume distribution characteristics

为 6 种类型, 10 组样本均属于 IV 型曲线, 是由介孔固体产生(2 ~ 50 nm), 主要为介孔毛细凝聚作用吸附氮气分子; 依据迟滞环特征将其划分为 4 种类型, 10 组煤岩样本均为 H3 或 H4 类型迟滞环, 孔隙形状主要为片状或层状的狭缝孔, 在相对压力较高的区域没有表现出吸附限制(图 4)^[20-22]。

低温液氮吸附试验中各煤样脱附率在 67.23% ~ 89.90%, 平均为 82.60%, 平均孔径在 7.18 ~ 21.59 nm, 平均为 13.91 nm, 单点比表面积在 0.140 9 ~ 0.531 7 m²/g, 平均为 0.257 8 m²/g(表 2); 阶段孔体积整体上随着孔径增大而逐渐上升, 上升速率较稳定, 微孔区段趋于稳定且吸附体积较小(图 5a), 液氮体积变化率在微孔阶段存在向上爬升和向下降低 2 种趋势, 整体上随着孔径增大, 吸附速率降低, 由于过渡孔尺度较大, 测得微孔阶段吸附体积仅占总体积的 6.79%, 过渡孔阶段吸附体积占总体积 93.21%(图 5b)。

3.3 二氧化碳吸附试验

二氧化碳吸附等温线与朗格缪尔吸附等温线近似, 由于二氧化碳的临界温度较高、压力较低、只能在相对压力 0 ~ 0.03 区间内吸附^[23], CO₂ 吸附量随相

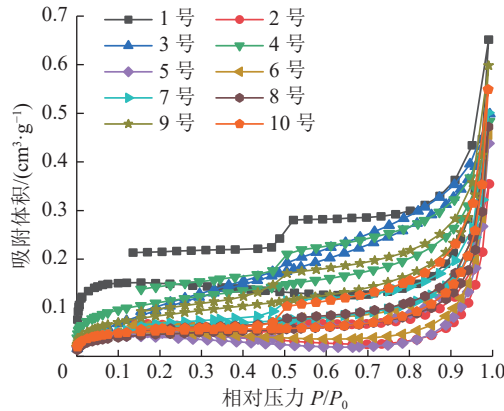


图 4 煤样的低温液氮解吸附等温曲线

Fig.4 Low-temperature nitrogen adsorption and desorption isotherms of coal samples

对压力增大逐渐增加,在低压区($P_j/P_s < 0.01$)表现为吸附优势区,此段区间内吸附速率较大,中高压区($P_j/P_s > 0.01$)吸附速率缓慢减小,10组煤干燥样品吸附曲线呈对数函数关系分布,二氧化碳最大吸附量介于 $6.8906 \sim 23.8821 \text{ cm}^3/\text{g}$ (图 6)。

低温二氧化碳吸附数据分析采用 DFT 模型,可以表征 $0.3 \sim 2.0 \text{ nm}$ 的微孔结构特征,试验在 273.15 K 温度下进行。当测试孔径间距大致相等时,其阶段吸附体积曲线与微分曲线基本一致,10组煤样孔径分布曲线近似,孔隙体积整体随着孔径增大而降低,该区段孔体积主要集中在 $0.41 \sim 0.86 \text{ nm}$,占最大孔隙 $59.48\% \sim 74.65\%$,平均为 68.50% ,之后随着孔径增大,孔体积变化率基本保持稳定(图 7)。

表 2 低温液氮吸附试验结果

Table 2 Experimental results of Low temperature nitrogen adsorption porosimetry

样品	BJH总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		单点比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	脱附率/%
		BET法	BJH法			
1号	0.799×10^{-3}	0.488 5	0.087	0.531 7	8.26	67.23
2号	0.485×10^{-3}	0.159 8	0.048	0.174 8	13.74	80.86
3号	0.719×10^{-3}	0.429 8	0.407	0.330 9	7.18	81.49
4号	0.637×10^{-3}	0.400 4	0.213	0.387 2	7.47	71.39
5号	0.630×10^{-3}	0.125 5	0.064	0.140 9	21.59	88.58
6号	0.648×10^{-3}	0.158 2	0.066	0.171 3	17.84	86.12
7号	0.715×10^{-3}	0.214 1	0.107	0.207 8	14.48	87.08
8号	0.684×10^{-3}	0.164 6	0.083	0.158 7	17.75	88.71
9号	0.848×10^{-3}	0.310 3	0.188	0.291 6	11.93	84.60
10号	0.795×10^{-3}	0.180 4	0.089	0.183 2	18.83	89.90

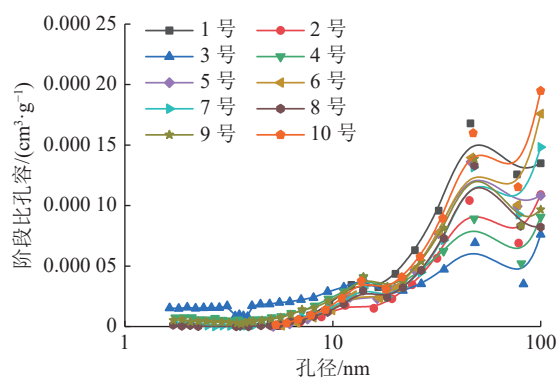
3.4 分形结果

压汞数据分形中,10组样本孔隙结构分形维数较相似,根据不同孔径尺度临界值以及分形走向转折点作为分形边界,分形维数差异较为明显的区段是以 $\lg P_i = -0.5$ 、 $\lg P_i = 1.1$ 为临界值的3段, $\lg P_i = -0.5$ 对应的孔径约为 $2\,000 \text{ nm}$,对应进汞压力为 0.70 MPa ; $\lg P_i = 1.1$ 时对应的孔径约为 100 nm ,对应进汞压力为 14.30 MPa (图 8)。当 $\lg P_i < -0.5$,即进汞压力 $< 0.7 \text{ MPa}$ 时,其分维值(斜率)最小,这期间基质压缩效应基本可以忽略,视进汞量可以视为真实进汞量;当 $-0.5 \lg P_i < 1.1$,即进汞压力为 $0.70 \sim 14.30 \text{ MPa}$ 时,这一阶段分维值有所增大,基质已经开始受到压缩;当 $\lg P_i > 1.1$ 时,分维值达到最大,这阶段基质已经受到不可逆的压缩破坏,导致孔隙结构变得复杂,这也是影响退汞迟滞环形状的原因之一。

低温液氮吸附试验的分形曲线以 $\ln[\ln(P_s/P_j)] = -0.33$ (对应相对压力为 0.5)为边界值,将分维曲线区分为高压区和低压区,并分别以 Q_1 、 Q_2 表示高压区分维值与低压区分维值, Q_1 主要表征 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 以下的孔径非均质程度, Q_2 主要表征 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 孔径的非均质程度(图 9)。高压区($P_j/P_s > 0.5$)分维值 Q_1 在 $1.93 \sim 2.92$,平均为 2.57 ;低压区($P_j/P_s < 0.5$)分维值 Q_2 在 $2.16 \sim 2.76$,平均为 2.49 ,整体表现为 $Q_1 > Q_2$,说明 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 孔径结构分布更为复杂,其非均质性要强于 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 孔径的非均质性(表 3、图 10)。

3.5 全尺度拼接

3种试验方法所能表征的孔径范围各不相同,二氧化碳吸附测试表征孔径为 $0.3 \sim 1.5 \text{ nm}$,低温液氮吸附测试表征孔径为 $1.5 \sim 100.0 \text{ nm}$,高压压汞测试范围为 $> 7 \text{ nm}$,低温液氮吸附与高压压汞孔径测试范



(a) 阶段孔体积变化曲线

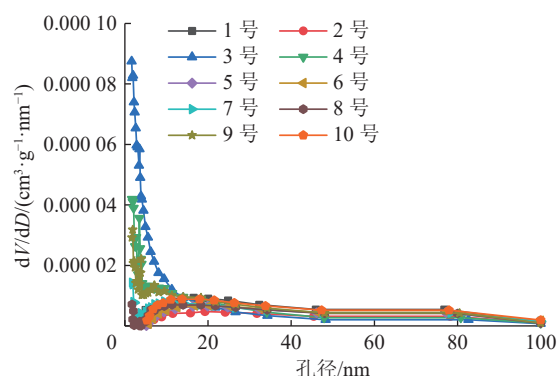
注: V_N 为阶段比孔容, cm^3/g
(b) 孔体积变化率曲线

图5 液氮吸附试验测得的孔径分布特征

Fig.5 Pore diameter distribution characteristics measured by nitrogen adsorption experiment

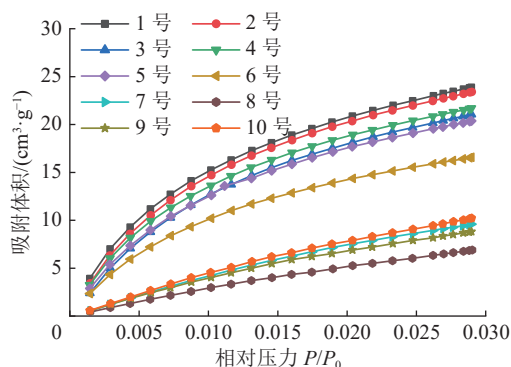
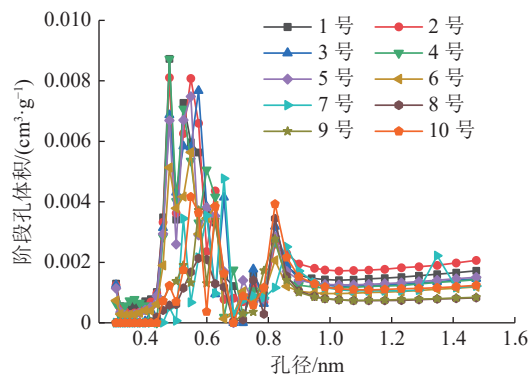


图6 煤样的二氧化碳等温吸附曲线

Fig.6 CO₂ isothermal adsorption curve of coal sample

围存在重叠。考虑到高压压汞数据在注汞压力>1 MPa 时即产生基质压缩效应,同时结合压汞数据分形特征的分段性, $\lg P_i=1.1$ 对应于孔径为 100 nm, 因此 1.5 ~ 100 nm 段选择低温液氮数据, 100 nm 以上选择校正后的压汞数据进行拼接。根据拼接后孔径全尺度表征曲线(图 11), 微孔占据绝对优势, 对孔体积贡献最多, 占比 67.95% ~ 97.25%, 平均为 89.62%; 其次为中孔占比 1.13% ~ 12.04%, 平均为 4.48%; 过渡孔占比 0.09% ~ 20.038, 平均为 2.95%; 大孔占比



(a) 阶段孔体积变化曲线

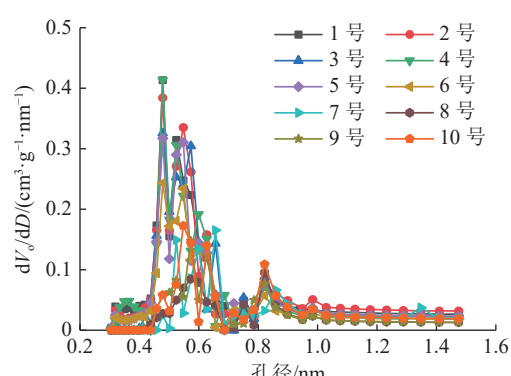
注: V_0 为阶段孔体积, cm^3/g
(b) 孔体积变化率曲线

图7 二氧化碳试验测得的孔径分布特征

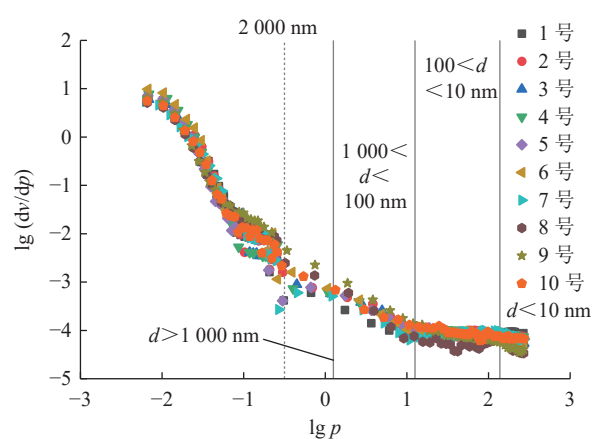
Fig.7 Pore diameter distribution characteristics measured by CO₂ experiment

图8 压汞试验测得的孔隙分形特征

Fig.8 Pore fractal characteristics measured by mercury pressure experiments

0.21% ~ 7.36%, 平均为 2.95%。孔隙含量关系为: 微孔>>中孔>过渡孔=大孔(表 4)。

图 11a 与图 11b 在微孔区段一致性较高, 当孔径>10 nm 时, 随着孔径增大, 阶段孔体积保持缓慢上升的趋势, 在 100 nm 处孔体积突兀下降, 然后继续上升; 而吸附变化率随着孔径增大, 整体保持下降的趋势, 在 100 nm 临界点不存在剧烈变化, 结合图 11a 与图

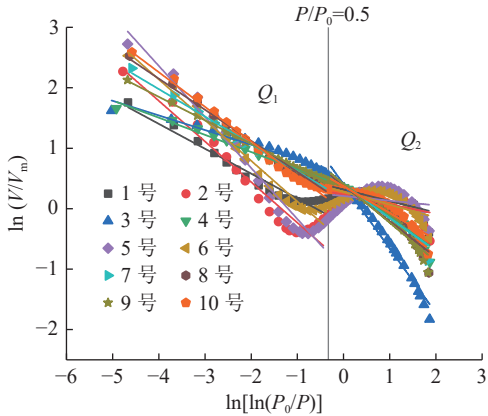


图 9 液氮吸附试验测得的孔隙分形特征
Fig.9 Pore fractal characteristics measured by nitrogen adsorption experiments

表 3 液氮吸附试验的分形拟合函数
Table 3 Fractal fitting function for low temperature nitrogen experiments

样品	高压区			低压区		
	拟合函数	Q_1	R^2	拟合函数	Q_2	R^2
1号	$y=-0.19x+0.32$	2.81	0.43	$y=-0.41x-0.24$	2.59	0.95
2号	$y=-0.16x+0.23$	2.84	0.18	$y=-0.67x-0.90$	2.33	0.94
3号	$y=-1.07x+0.40$	1.93	0.97	$y=-0.24x+0.57$	2.76	0.95
4号	$y=-0.55x+0.41$	2.45	0.93	$y=-0.28x+0.37$	2.72	0.99
5号	$y=-0.08x+0.21$	2.92	0.01	$y=-0.84x-1.02$	2.16	0.96
6号	$y=-0.21x+0.28$	2.79	0.40	$y=-0.67x-0.55$	2.33	0.97
7号	$y=-0.54x+0.39$	2.46	0.92	$y=-0.45x+0.16$	2.55	0.99
8号	$y=-0.59x+0.38$	2.41	0.90	$y=-0.51x+0.09$	2.49	0.99
9号	$y=-0.64x+0.41$	2.36	0.94	$y=-0.39x+0.29$	2.61	0.99
10号	$y=-0.44x+0.37$	2.56	0.83	$y=-0.57x-0.03$	2.43	0.99

表3中, $x=\ln(V_j/V_m)$, $y=\ln[\ln(P_s/P_j)]$ 。

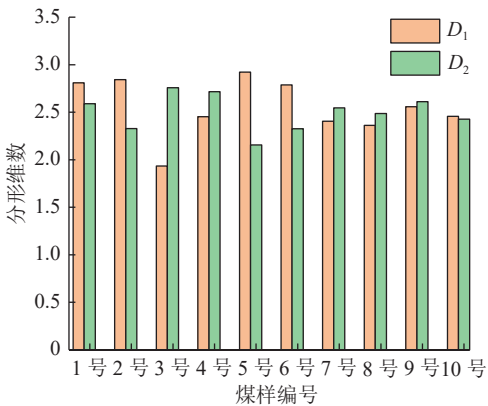
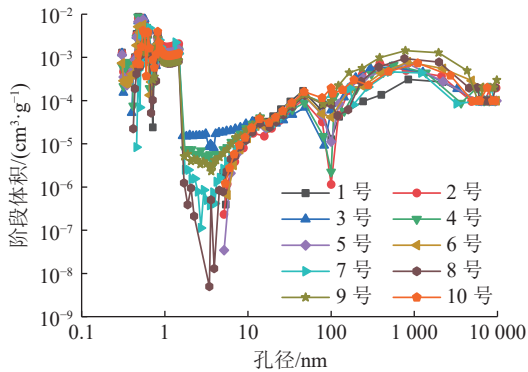
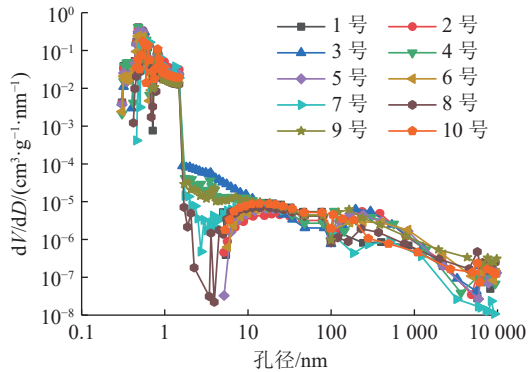


图 10 煤样的分形特征
Fig.10 Fractal characteristics of coal samples

11b 可知, 微孔区段吸附体积变化率最大, 且孔体积分布最多, 变化率其次是过渡孔较大, 但由于孔径尺



(a) 阶段孔体积变化曲线



注: V 为全尺度阶段体积, cm^3/g

(b) 孔体积变化率曲线

图 11 利用 3 种方法的全尺度孔径表征
Fig.11 Full scale pore distribution by using three methods

表 4 全尺度孔径的体积分布
Table 4 Volume distribution at full scale pore

煤样	不同尺度孔体积占比/%			
	微孔	过渡孔	中孔	大孔
1号	97.25	0.65	1.13	0.97
2号	95.44	0.34	2.82	1.40
3号	92.07	1.06	4.31	2.56
4号	91.71	0.47	2.68	5.14
5号	92.63	2.71	3.45	1.21
6号	93.90	1.01	2.86	2.23
7号	89.36	1.41	5.61	3.62
8号	67.95	20.38	6.87	4.80
9号	79.17	1.43	12.04	7.36
10号	96.67	0.09	3.03	0.21

度比中孔小, 因而孔体积分布略小于中孔, 大孔同理, 吸附体积变化率最小, 孔体积分布量与过渡孔相当。

4 结 论

1) 对于高压压汞数据进行压缩性校正, 煤基质压缩系数在 $7.06179 \times 10^{-11} \sim 1.23531 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, 平均为 $1.04307 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, 校正前后进汞量相差

15.89%~27.82%。当注汞压力 >0.7 MPa时,基质已经开始受到压缩,当注汞压力 >14.3 MPa时,煤岩结构非均质性进一步增强,基质受到破坏。

2)液氮吸附优势区段中(2~100 nm)微孔分布最多,随着孔径增大,对应孔体积减少。低温液氮吸附曲线为Ⅳ型,迟滞环类型为H3、H4型,孔隙结构为片状、层状的狭缝孔。FHH模型计算得出高压区($P_j/P_s>0.5$)分维值 D_1 在1.93~2.92,平均为2.57;低压区($P_j/P_s<0.5$)分维值 D_2 在2.16~2.76,平均为2.49,整体上 $D_1>D_2$,微孔的非均质程度强于过渡孔。

3)二氧化碳等温吸附曲线呈对数曲线关系,在低压区($P_j/P_s<0.01$)表现为吸附优势区,孔径分布以0.41~0.86 nm的孔隙占优,占最大孔容59.48%~74.65%。

4)总结3种试验方法的全尺度表征孔隙分布特征,结果以二氧化碳吸附法测得的孔径区段(0.3~1.5 nm)占孔体积最大,孔隙体积占比大小关系为:微孔 \gg 中孔 $>$ 过渡孔=大孔,有利于煤层气赋存,但不利于排采。

参考文献(References):

- [1] 傅雪海,许行行,王强,等.煤层气异常成分的界定、分布及其成因研究进展[J].煤炭科学技术,2023,51(1):343-352.
FU Xuehai, XU Hanghang, WANG Qiang, *et al.* Review of research on definition, distribution and causes of abnormal coalbed methane composition[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 343-352.
- [2] 李丹,苏现波.煤与煤层气资源开发全过程阶段划分及其开发效果评价[J].煤炭科学技术,2023,51(3):137-147.
LI Dan, SU Xianbo. Stage division and development effect evaluation of whole process of coal and coalbed methane resources development[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(3): 137-147.
- [3] ZHANG Songhang, TANG Shuheng, ZHANG Jingping, *et al.* Pore structure characteristics of China sapropelic coal and their development influence factors[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 53: 370-384.
- [4] ZHU Hongjian, JU Yiwen, LU Weidong, *et al.* The characteristics and evolution of micro-nano scale pores in shales and coals[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(9): 6124-6138.
- [5] ZHANG Shasha, WU Caifang, LIU Huan, *et al.* Comprehensive characteristics of pore structure and factors influencing micropore development in the Laochang mining area, eastern Yunnan, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 190: 107090.
- [6] SHI Xinghua, PAN Jienan, HOU Quanlin, *et al.* micrometer-scale fractures in coal related to coal rank based on micro-CT scanning and fractal theory[J]. Fuel, 2018, 212: 162-172.
- [7] CAI Tingting, FENG Zengchao, ZHOU Dong. multi-scale characteristics of coal structure by x-ray computed tomography (x-ray CT), scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosimetry (MIP)[J]. AIP Advances, 2018, 8(2): 025324.
- [8] 郝晋伟,李阳.构造煤孔隙结构多尺度分形表征及影响因素研究[J].煤炭科学技术,2020,48(8):164-174.
HAO Jinwei, LI Yang. Research on multi-scale fractal characteristics of pore structure in tectonic coal and analysis of its influence factors[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(8): 164-174.
- [9] 李腾飞,田辉,陈吉,等.低压气体吸附法在页岩孔径表征中的应用:以渝东南地区页岩样品为例[J].天然气地球科学,2015,26(9):1719-1728.
LI Tengfei, TIAN Hui, CHEN Ji, *et al.* The application of low pressure gas adsorption to the characterization of pore size distribution for shales: An example from southeastern Chongqing area[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1719-1728.
- [10] 卢杰林.不同煤阶煤孔隙结构特征及全孔径拼接表征[D].徐州:中国矿业大学,2021.
LU Jieli. Characteristics of pore structure and full aperture splicing of coal with different coal ranks[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [11] 吴财芳,王肖,刘小磊,等.滇东老厂矿区多煤层条件下地应力特征及其影响研究[J].煤炭科学技术,2019,47(1):118-124.
WU Caifang, WANG Xiao, LIU Xiaolei, *et al.* Study on geostress features and influences under multi-seam condition in Laochang mining area of East Yunnan[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(1): 118-124.
- [12] 邢亚楠,张松航,唐书恒,等.滇东老厂矿区煤层气储层地应力特征研究[J].煤炭科学技术,2020,48(6):199-206.
XING Yanan, ZHANG Songhang, TANG Shuheng, *et al.* Study on in-situ stress characteristics of coalbed methane reservoir in Laochang mining area, eastern Yunnan[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(6): 199-206.
- [13] 张莎莎.煤层气合采层间干扰机理及干扰程度判别模型——以老厂矿区雨汪区块为例[D].徐州:中国矿业大学,2022.
ZHANG Shasha. Mechanism of interlayer interference and identification model of interference degree in CBM coproduction: A case study of Yuwang block in Laochang mining area[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [14] YAO Yanbin, LIU Dameng. Comparison of low-field NMR and mercury intrusion porosimetry in characterizing pore size distributions of coals[J]. Fuel, 2012, 95: 152-158.
- [15] 韩贝贝,秦勇,张政,等.基于压汞试验的煤可压缩性研究及压缩量校正[J].煤炭科学技术,2015,43(3):68-72.
HAN Beibei, QIN Yong, ZHANG Zheng, *et al.* Study on coal compressibility and correction of compression amount based on compressibility of mercury injection test[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(3): 68-72.
- [16] 张晓阳.郑庄区块煤层气直井定量排采制度优化模型[D].徐州:中国矿业大学,2018.
ZHANG Xiaoyang. Optimization model of quantitative drainage system for CBM vertical wells in Zhengzhuang block[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.

- China University of Mining and Technology, 2018.
- [17] LI Yonghua, LU Gaoqing, VICTOR Rudolph. Compressibility and fractal dimension of fine coal particles in relation to pore structure characterisation using mercury porosimetry[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1999, 16(1): 25–31.
- [18] GAI Yidong, LIU Dameng, YAO Yanbin, *et al.* Fractal characteristics of coal pores based on classic geometry and thermodynamics models[J]. *Acta Geologica sinica*, 2011, 85(5): 1150–1162.
- [19] 宋 昱, 姜 波, 李凤丽, 等. 低-中煤级构造煤纳米孔分形模型适用性及分形特征[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1611–1622.
- SONG Yu, JIANG Bo, LI Fengli, *et al.* Applicability of fractal models and nanopores' fractal characteristics for low-middle rank tectonic deformed coals[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1611–1622.
- [20] 聂 雷. 煤中瓦斯吸附-解吸迟滞特征及其影响因素研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- NIE Lei. Study on characteristics and influencing factors of methane adsorption-desorption hysteresis[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [21] 郑 丽. 页岩标准等温吸附曲线的建立和应用 [D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- ZHENG Li. Establishment and application of shale standard adsorption isotherm[D]. Chengdu: University of Technology, 2016.
- [22] 李 鹏. 应用等温吸附曲线研究页岩孔隙结构特征 [D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- LI Peng. Applying adsorption isotherms to research characteristics of pore structure of shale[D]. Chengdu: University of Technology, 2016.
- [23] WANG Shufang, WANG dazhong, WANG yuman, *et al.* Sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale: a case study of the lower silurian longmaxi formation, Southern Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 28: 691–699.