



## 不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义

张昆 孟召平 金毅 王保玉

### 引用本文：

张昆, 孟召平, 金毅, 等. 不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(10): 198–206.  
ZHANG Kun, MENG Zhaoping, JIN Yi. Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(10): 198–206.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1867>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 不同变质程度煤孔隙结构分形特征对瓦斯吸附性影响

Fractal characteristics of pore structure of coal with different metamorphic degrees and its effect on gas adsorption characteristics  
煤炭科学技术. 2020, 48(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c30988c8-404a-42aa-9840-047813302665>

##### 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-ccb2e21ec5ad>

##### 黔西地区龙潭组煤系泥页岩孔隙结构及分形特征研究

Study on pore structure and fractal characteristics of shale from coal measures of Longtan Formation in western Guizhou  
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 184–190 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/bcf0148f-3a81-441f-b9e2-c6865bb9677c>

##### 黔西突出煤的微观孔隙分形特征及其对渗透率的影响

Micro-pore fractal characteristics of outburst coal in Western Guizhou and its influence on permeability  
煤炭科学技术. 2021, 49(3): 118–122 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2021.03.015>

##### 煤岩孔隙结构分形特征及渗透率模型研究

Study on fractal characteristics of coal and rock pore fissure structure and permeability model  
煤炭科学技术. 2021, 49(2): 226–231 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2021.02.026>

##### 乌鲁木齐河东矿区煤储层渗流孔隙分形特征研究

Study on fractal characteristics of seepage pores of coal reservoirs in Hedong Mining Area of Urumqi  
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 175–183 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b08661e6-b517-4489-8ba5-7340d8b31d31>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

张昆, 孟召平, 金毅, 等. 不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(10): 198-206.

ZHANG Kun, MENG Zhaoping, JIN Yi, et al. Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(10): 198-206.

## 不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义

张昆<sup>1</sup>, 孟召平<sup>2</sup>, 金毅<sup>1</sup>, 王保玉<sup>1</sup>

(1. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454003; 2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 煤层气的赋存和产出与煤储层孔隙系统的发育程度有关, 原生结构煤层受到破坏变形后其孔隙结构特征将发生明显的变化, 从而影响煤层气的吸附/解吸和扩散过程。通过对沁水盆地赵庄井田3号煤层不同煤体结构样品进行低温液氮、低压二氧化碳吸附分析和等温吸附试验, 分析了不同破坏强度煤的孔隙结构和吸附性变化规律; 应用试验数据和数值分形模型, 揭示了不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其对煤中甲烷吸附、扩散的影响。结果表明: 随着煤体结构破坏强度的增大, 煤的比表面积和孔隙容积均增大, 50~300 nm的孔隙所占比例逐渐降低, 2~50 nm的微孔和中孔以及小于2 nm的超微孔增加, 超微孔为煤中主要吸附孔, 孔径主要分布在0.45~0.65 nm和0.80~1.0 nm。N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的吸附量随煤体结构破坏程度的增大而增加, 吸附性由大到小顺序为原生结构>糜棱结构>碎粒结构>碎裂结构。微孔、中孔和大孔孔隙结构分形维数表明, 构造变形后的煤孔隙结构将被简单化, 破坏程度较强的煤具有较粗糙的孔隙表面(对应较高的D<sub>1</sub>)和较为均质的孔径分布(对应较低的D<sub>2</sub>); 而超微孔分形维数D<sub>m</sub>随着煤体结构破坏强度的增加逐渐增大, 且与Langmuir V<sub>L</sub>和对应的比表面积呈正相关性, 说明煤表面粗糙度增大导致比表面积增大, 为煤中气体吸附提供了较多的具有高吸附势的吸附点位, 吸附性增强。有效扩散系数、孔容与分形维数D<sub>1</sub>呈正相关性, 与D<sub>2</sub>成负相关性, 表明原生结构煤孔隙结构被破坏后连通性变好, 孔隙容积增大, 气体进出效率提升, 扩散效率增大。

**关键词:** 煤体结构; 孔隙结构; 分形模型; 分形维数; 煤层气

**中图分类号:** TD712; P168      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2023)10-0198-09

### Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance

ZHANG Kun<sup>1</sup>, MENG Zhaoping<sup>2</sup>, JIN Yi<sup>1</sup>, WANG Baoyu<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The occurrence and production of coalbed methane is related to the development degree of pore system in coal reservoirs. The pore structure characteristics of original structural coal seam will change significantly after damage and deformation, thus affecting the adsorption/desorption and diffusion process of coalbed methane. Through the low-temperature liquid N<sub>2</sub> and low-pressure CO<sub>2</sub> adsorption analysis and isothermal adsorption experiments on coal with different structures from the No. 3 coal seam in Zhaozhuang coalfield in Qinshui Basin, the variation laws of pore structure and adsorption of coals with various destructive strengths were analyzed. Applying experimental data and numerical fractal modeling, the pore fractal characteristics of coal with different structures and their effects on methane adsorption and diffusion in coal were revealed. The results shown that with the increase of the destructive intensity of coal structures, the specific surface area and pore volume of coal increased, the proportion of 50-300 nm pores gradually decreased, the micropores and mesopores of 2-50 nm and ultra-micropores of less than 2 nm increased. As the main adsorption pores in coal, the ultra-micropores size

收稿日期: 2022-11-09      责任编辑: 宫在芹      DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1867

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42202208, 42172190, 41972175)

作者简介: 张昆(1990—), 男, 河南济源人, 讲师, 博士。E-mail: zk708@hpu.edu.cn

was mainly distributed in 0.45-0.65 nm and 0.80-1.0 nm. The adsorption amount of  $N_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$  increased with the increasing destructive degree of coal structure. The order of adsorption capacity from large to small was: intact coal > mylonitic coal > granulated coal > cataclastic coal. The fractal dimensions of the micro-, meso- and macro-porous structures indicated that the pore structure of tectonically deformed coals will be simplified. Coal with a higher damage intensity had a rougher pore surface (corresponding to a higher  $D_1$ ) and a more homogeneous pore size distribution (corresponding to a lower  $D_2$ ). The fractal dimension of ultra-microporous ( $D_m$ ) gradually increased with the increasing structural destruction intensity of coal, and was positively correlated with Langmuir constant ( $V_L$ ) and the corresponding specific surface area, indicating that the increase of coal surface roughness led to the increase of specific surface area, which provided more adsorption points with high adsorption potential for gas adsorption and enhanced the adsorption capacity of coal. The effective diffusion coefficient and pore volume were positively correlated with the fractal dimensions  $D_1$  and negatively correlated with  $D_2$ , which indicated better pore connectivity, increased pore volume, improved gas inlet and outlet efficiency, and enhanced gas diffusion efficiency of destroyed intact coal.

**Key words:** coal structures; pore structures; fractal model; fractal dimension; coalbed methane

## 0 引言

原生结构煤受构造应力破坏后,形成不同破坏程度的煤体结构,不同煤体结构煤的孔隙结构有明显差异性。孔隙内表面是吸附气存在的主要空间,研究不同煤体结构煤的孔隙结构、形态和连通性特征,有助于了解煤破坏变形后储层气体的吸附/解吸、扩散等运移规律的差异机理。目前对于多孔介质结构的研究方法主要有射线法和流体注入数据分析法。其中射线法包含光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、核磁共振、CT扫描和小角X射线法;流体注入分析法目前常用的有压汞法、低温液氮吸附分析、低压二氧化碳吸附分析等<sup>[1-2]</sup>。流体注入法中常用的是低温液氮和低压二氧化碳分析,利用高压和低压下气体在不同孔径内充填和吸附方式的差异而表现出来的不同形态的吸附-脱附曲线,从而推测煤中孔隙分布特征,并根据压力和吸附数据结合数值模型计算出多孔介质孔径、比表面积和孔隙容积等特征<sup>[3-4]</sup>。低温液氮吸附分析测试孔径变化范围为1.7~300 nm<sup>[5]</sup>,而由于 $CO_2$ 分子直径相对较小,常用来表征小于2 nm孔隙的孔径分布、比表面积和孔隙容积特性<sup>[6]</sup>。图像观测法和流体注入分析法常被用来研究煤中孔隙结构特征,与原生结构煤相比,经过破坏变形后的煤孔隙结构各向异性增强,构造变形会促进煤中大孔隙向小孔隙的尺度转化。例如,王佑安等<sup>[7]</sup>通过压汞法对比了不同井田不同演化程度的构造变形煤样,发现煤破坏变形过程中微孔并未受到改变,中孔和过渡孔显著增加;但是JU等<sup>[8]</sup>认为构造应力会破坏直径小于2 nm的微孔。随着煤破坏变形的增强,2~10 nm和10~20 nm孔径所占的比例随着破坏强度的增加而增加<sup>[9]</sup>。王涛等<sup>[10]</sup>研究液氮吸附分析对构造煤孔结构影响时发现5 nm以下的孔受影响较弱,5~10 nm孔隙显著增加。孟召平等<sup>[11]</sup>研究发现

随着煤体结构破坏程度的增高,孔容和比表面积也相应增大,孔容主要由中孔贡献,比表面积主要由微孔贡献。分形维数可精细化定量表征煤孔隙结构的复杂性行为<sup>[12]</sup>,部分学者通过建立煤孔隙分形维数与变质程度、煤岩煤质和吸附能力等之间的定量关系以解释不同煤储层的物性特征及其演化机理<sup>[13-15]</sup>。降文萍等<sup>[16]</sup>研究发现孔隙结构分形维数随着煤破碎程度的增强而增大,解释了煤中孔隙系统非均质性强、连通性差的原因。金毅等<sup>[17]</sup>基于压汞法对比了煤样受压前后基质孔隙的非均质性变化及分形特征。

目前对孔径分类方法有2种:一种是基于IUPAC提出的分类方法,它将孔隙分为微孔(<2 nm)、中孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)<sup>[18]</sup>。HODOT在1966年提出了另一种广泛使用的方法,将孔径分为微孔(<10 nm)、过渡孔(10~100 nm)、中孔(100~1 000 nm)和大孔(>1 000 nm)<sup>[19]</sup>。对于HODOT分类,一些学者研究发现煤中小于10 nm的微孔的孔径分布差异性较大,研究表明,小于2 nm的孔隙对于比表面积和孔容的贡献是2~50 nm的数百倍<sup>[20]</sup>,说明煤中大量微孔分布于小于2 nm范围,将小于2 nm的孔隙划分到小于10 nm的微孔范围是不合理的,需要单独分类。小于2 nm的孔隙是煤层气主要的吸附孔,决定着甲烷的吸附量。IUPAC虽然将小于2 nm的孔隙单独划分为微孔,但是与原生结构煤相比,对构造煤的中孔(IUPAC)孔容贡献主要是来自于2~10 nm的孔隙,构造变形会将更多的10~50 nm的孔隙破坏到10 nm以下<sup>[9]</sup>。因此,研究煤岩变形过程中孔隙在2 nm以下和2~10 nm的变化就显得非常重要。由于构造煤小于2 nm孔隙结构测量困难,现有可靠的测量数据极少。对于不同煤体结构煤孔隙结构的演化规律及分形特征的研究也相对较少。因此,基于低压二氧化碳和低温液氮吸附数据,分析不同

煤体结构煤孔隙结构的演化及其分形特征,揭示了煤破坏变形后孔隙结构的分形规律,进一步探讨了分形维数与煤中甲烷吸附-扩散的关系,为构造煤区瓦斯防治和煤层气高效开发提供理论支撑。

## 1 试验方法和计算模型

### 1.1 样品及预处理

不同煤体结构煤样品来自于沁水盆地赵庄井田,目标煤层为二叠系下统山西组3号煤层。煤岩类型以半亮煤、光亮煤为主,不同煤体结构样品断口明显,断裂面较为平整且无拉伸或压扭现象,样品仍保持了相当的硬度,为脆性变形煤。煤体结构包含原生结构、碎裂结构、碎粒结构和糜棱结构。随着煤破坏程度增强,煤中层理结构消失,破碎煤岩颗粒和变形孔-裂隙增多(图1)。煤样的基础数据见表1,不同煤体结构之间煤岩煤质及变质程度的差异性较小。在对不同煤体结构样品进行宏观和微观观察后,将样品粉碎并研磨至40~60目(0.250~0.425 mm),测试样品质量在2~3 g。在液氮沸点温度(101.3 kPa,

77.35 K)下,以低温液氮为吸附质,用ASAP 2020孔隙率分析仪测定大于2 nm的孔隙结构特征,如比表面积、孔容和孔径分布。进行吸附分析前,将样品在110 °C真空下脱气24 h,以除去样品中吸附的挥发性物质。随后将样品放入分析仪并设定测试压力,仪器软件将根据多个压力点下的吸附-解吸量,通过经典的计算模型,如BET和BJH计算比表面积和孔隙容积。由于N<sub>2</sub>的动力学直径较大,以及与孔壁的四极矩作用,N<sub>2</sub>很难进入小于2 nm的微孔<sup>[21]</sup>,氮气的测试孔径通常分布在1.7~300 nm。而CO<sub>2</sub>具有较小的分子动力学直径(0.33 nm)和较高的饱和蒸气压(237 K时为3.5 MPa),可用于计算小于2 nm的超微孔孔径。低压二氧化碳测试试验样品和制备过程与氮气吸附试验相似,但孔径分布和孔隙体积的计算参数模型是通过DFT理论模型计算,该模型考虑了表面粗糙度和各向异性对超微孔的影响。另取样品研磨至60~80目(0.178~0.250 mm),质量100 g左右,通过容积法进行甲烷的等温吸附试验,试验温度为35 °C,压力范围为1~8 MPa。

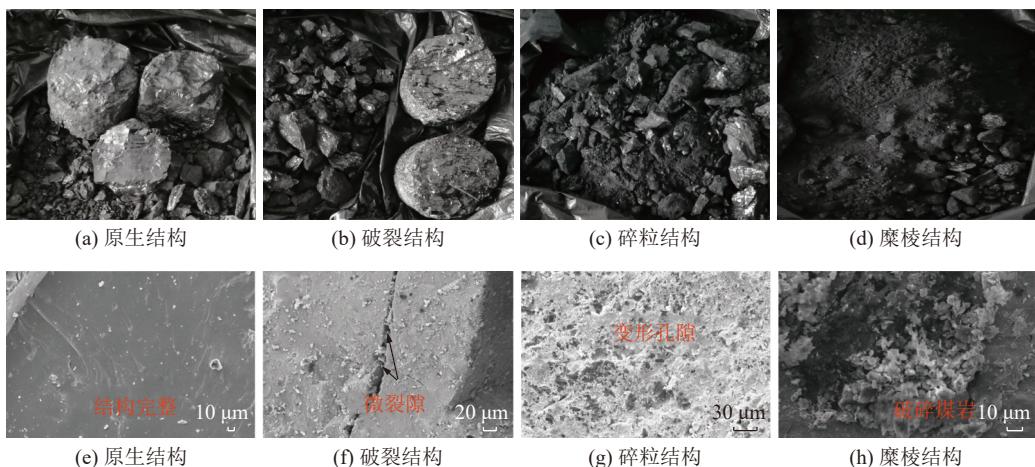


图1 不同煤体结构宏观和微观煤岩

Fig.1 Macroscopic and microscopic coal petrography of different coal structures

表1 样品工业分析及显微组分

Table 1 Proximate analysis of samples and macerals of coal structures

样品	R <sub>d</sub> /%	工业分析/%			镜质组体 积分数/%	惰质组体 积分数/%
		M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>		
原生结构	2.23	0.98	14.22	11.71	65.80	33.77
碎裂结构	2.50	1.07	13.14	10.57	65.93	34.07
碎粒结构	2.48	0.90	12.14	9.17	72.07	27.93
糜棱结构	2.43	0.96	12.47	11.87	63.84	35.91

### 1.2 分形模型

分形行为可定量表征多孔介质孔隙结构的复杂程度,它的实质是吸附剂通过吸附不同分子直径的气体,再结合数值模型测量不同尺度下多孔介质吸附量,然后依据吸附量与压力之间的拟合关系求取分形参数以定量表征孔隙结构的不规则度。CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>由于分子直径的差异,可以进入不同孔隙空间,通常依据CO<sub>2</sub>吸附行为表征小于2 nm的孔隙结构分形特征,N<sub>2</sub>则表征大于2 nm的孔隙分形特征。WANG等<sup>[22]</sup>通过分析CO<sub>2</sub>吸附量和相对压力

$(\mu=P/P_0)$ 之间的关系,提出超微孔的表面分形规律可通过下式表征:

$$\ln A(\mu) = C + D_m \ln B(\mu) \quad (1)$$

式中:  $D_m$  为超微孔表面分形维数;  $C$  为常数项;  $A(\mu) = \frac{-\int_{N(\mu)}^{N_{\max}} \ln(\mu) dN(\mu)}{r(\mu)^2}$ ,  $B(\mu) = \frac{(N_{\max} - N(\mu))^{\frac{1}{3}}}{r(\mu)}$ , 其中  $N_{\max}$  为最大相对压力下吸附量,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $N(\mu)$  为相对压力  $\mu$  时的吸附量,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; 不同压力阶段  $\text{CO}_2$  覆盖的孔隙空间不同, 测得的平均孔径  $r$  与相对压力  $\mu$  之间函数关系可用开尔文公式表征:

$$r = \frac{2\sigma v}{RT(-\ln \mu)} \quad (2)$$

式中:  $\sigma$  为表面张力;  $v$  为摩尔体积,  $22.4 \text{ L/mol}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ;  $T$  为绝对温度,  $\text{K}$ 。

依据低温液氮吸附数据计算的分形维数被证明是表征多孔介质中孔隙几何结构的有效方法, 通过定量定义分形维数  $D_1$  和  $D_2$  来表征孔隙表面粗糙度和孔隙结构各向异性特征<sup>[14]</sup>。根据 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型, 基于液氮吸附数据, 可通过以下方法计算分形维数  $D$ :

$$\ln \frac{V}{V_0} = C + A \ln \left[ \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (3)$$

式中:  $V/V_0$  为平衡压力  $P$  下的相对吸附量;  $C$  为  $\ln V/V_0$  随  $\ln(\ln(P_0/P))$  函数变化关系投影图中  $y$  的截距;  $A$  为用于计算分形维数  $D$  的幂律指数;  $P_0$  为饱和压力,  $\text{MPa}$ 。通过拟合数据的斜率, 通常有 2 种方法用于测量煤中孔隙结构分形维数  $D$ :

$$D = A + 3 \quad (4)$$

$$D = 3A + 3 \quad (5)$$

由于式(5)计算的分形维数  $D$  值一般小于 2, 这偏离了煤孔隙结构的定义<sup>[23]</sup>。本次采用方程(4)来表征大于  $2 \text{ nm}$  的孔隙的分形维数, 该值通常介于  $2 \sim 3$ 。

### 1.3 扩散模型

通过不同煤体结构煤样等温吸附试验数据中甲烷解吸动力学数据随时间和空间变化关系, 结合非稳态菲克第二扩散定律(式(6)), 从而定性和定量表征不同煤体结构的扩散性能:

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

式中:  $r$  为扩散半径,  $\text{mm}$ ;  $C$  为吸附质浓度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $D$  为扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $t$  为时间,  $\text{s}$ 。理想条件下数值模型式(6)的解析解可表示为

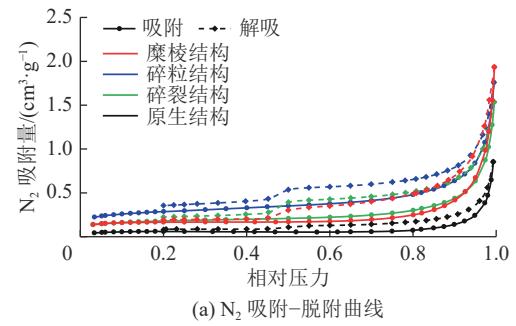
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{Dn^2\pi^2 t}{r^2} \right) \quad (7)$$

式中:  $M_t$  为在时间  $t$  内扩散气体的总量,  $\text{cm}^3$ ;  $M_\infty$  为无限时间内的总解吸气体量,  $\text{cm}^3$ ;  $r$  为扩散路径长度,  $\text{mm}$ ;  $D$  为扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ 。其中, 扩散路径( $r$ )通常表征煤粒半径, 但是根据等温吸附试验规范, 煤样经过破碎后, 其半径难以估算, 通常取其等效半径  $r=0.1075 \text{ mm}$ 。但是不同煤体结构的煤粒半径分布不均, 用等效半径计算存在误差。因此, 此次论文中用有效扩散系数表征煤体结构扩散性能, 即  $D_e=D/r^2$ ,  $\text{s}^{-1}$ , 忽略等效半径的计算影响, 提高表征准确性。

## 2 试验结果和分析

### 2.1 液氮和二氧化碳测试结果

通过  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  吸附分析可测量煤中不同尺度孔隙结构分布特征。不同煤体结构的液氮吸附-脱附曲线显示出相似的形态(图 2a), 对应于 IUPAC 多孔固体分类的 IV 型等温线和  $\text{H}_3$  型滞后环<sup>[24]</sup>。图中明显的滞后回线说明在低压区( $P/P_0 < 0.2$ )、中压区( $P/P_0 = 0.2 \sim 0.9$ )和高压区( $P/P_0 > 0.9$ ), 孔隙中对于  $\text{N}_2$  的吸附与脱附过程是不同的。图 2 显示  $\text{N}_2$  的吸附量随煤破坏程度的增强而增大, 糜棱结构煤对  $\text{N}_2$  的吸附量最大( $1.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), 其次是碎粒结构( $1.76 \text{ cm}^3/\text{g}$ )、碎裂结构( $1.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ )和原生结构( $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。煤中气体主要吸附于孔隙内表面, 经过破坏变形后的煤体结构比表面积增大(表 2), 吸附能力增强。



(a)  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

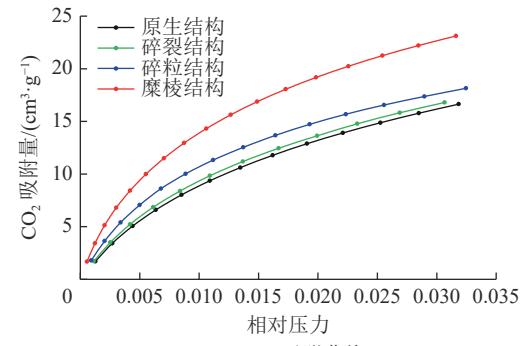


图 2 不同煤体结构  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  吸附-脱附曲线

Fig.2 Adsorption-desorption curves of  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  analysis

表2 液氮、二氧化碳及等温吸附实验测试结果

Table 2 Results of low temperature nitrogen, pressure carbon dioxide and isothermal adsorption experiment

样品	平均孔径/nm	BET比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> 测试孔径/nm	DFT比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	DFT孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Langmuir吸附量/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Langmuir压力/MPa
原生结构	24.671	0.2141	0.0011	0.524~1.083	58.086	0.0196	32.26	1.64
碎裂结构	14.972	0.3251	0.0013	0.524~1.083	61.838	0.0208	34.48	1.62
碎粒结构	21.049	0.5683	0.0024	0.507~1.101	78.433	0.0267	34.72	1.56
糜棱结构	10.791	1.5716	0.0030	0.489~1.083	105.808	0.0340	36.50	1.65

由于N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>吸附试验在测试温度、分子动能、分子直径和测试机理等方面存在差异性,因此CO<sub>2</sub>可以比N<sub>2</sub>进入更小的孔隙(<2 nm)空间。图2b显示4种煤体结构CO<sub>2</sub>吸附等温线属于IUPAC分类的I型<sup>[24]</sup>。吸附等温线均随相对压力的增大而增大,且对于CO<sub>2</sub>的吸附量整体上随着煤体结构破坏程度的增强而增大。不同煤体结构的超微孔比表面积和孔容均随着煤破坏程度的增强而逐渐增大,变化范围58.086~105.808 m<sup>2</sup>/g和为0.0196~0.0340 cm<sup>3</sup>/g(表2)。超微孔在构造煤中的分布差异性较大,特别是糜棱结构煤超微孔贡献的容积和比表面积几乎是原生结构的2倍。表2中糜棱结构煤的测试超微孔孔径范围在0.489~1.083 nm,大于原生结构煤0.524~1.083 nm的范围,破坏变形越强烈的煤超微孔孔径分布要相对较小。

## 2.2 不同煤体结构孔隙结构分布

### 2.2.1 微孔、中孔和大孔分布

微孔(2~10 nm)、中孔(10~100 nm)和大孔(>100 nm)对于孔容和比表面积的贡献率在不同煤体结构之间存在着显著差异,如图3a和图3b所示。随着煤体结构破坏程度增强,大孔贡献的孔容和比表面积比例降低,微孔和中孔(10~50 nm)比例增加,说明大孔和部分中孔(50~100 nm)被破坏成中孔(10~50 nm)和微孔。不同煤体结构的总BET比表面积主要由微孔(2~10 nm)和中孔(10~100 nm)贡献,平均百分比为88.96%,尤其糜棱结构煤在2~10 nm范围内增长率最大,说明构造变形严重影响了2~10 nm的孔隙分布。图4为阶段比表面积随孔径变化,在10~300 nm范围内,四种煤体结构阶段比表面积与煤的破碎程度呈正相关性,在2~10 nm范围内,碎粒结构和糜棱结构孔隙复杂性增强,对比表面积贡献率提升。综合分析随着煤体结构破坏程度增加,孔容和比表面积均增加,以50 nm为分界点,对于孔容的贡献主要是分布于50~300 nm的孔,而对于比表面积则是分布于2~50 nm的孔。构造应力破坏了煤中大孔,形成了相对较多的小孔,导致大

孔贡献率逐渐降低,而微孔和中孔(10~50 nm)的贡献比例逐渐增加。

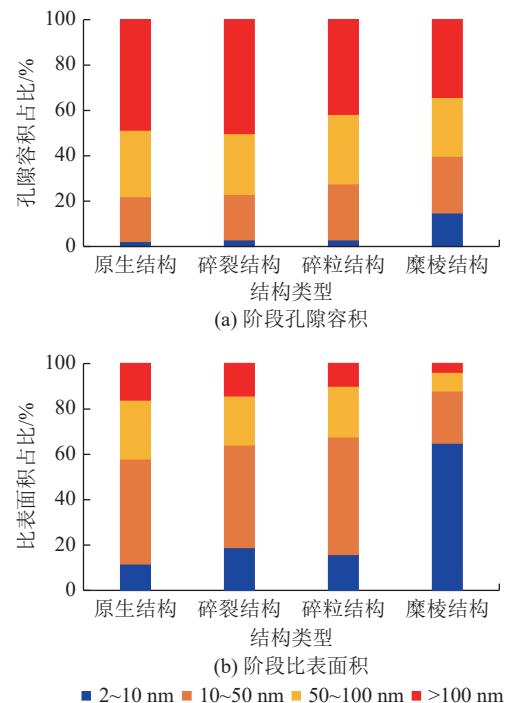


图3 不同煤体结构阶段孔径贡献孔容和比表面积百分比

Fig.3 Differential pore volume and specific surface area contribution versus pore sizes

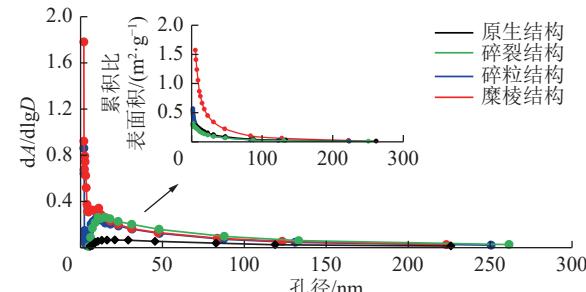


图4 不同煤体结构阶段比表面积随孔径分布

Fig.4 Specific surface area of coal structures versus pore sizes

### 2.2.2 超微孔分布

图5为不同煤体结构的超微孔孔径分布与阶段比表面积的关系,可将超微孔孔径分布划分为R<sub>1</sub>(0.45~0.65 nm)、R<sub>2</sub>(0.65~0.8 nm)和R<sub>3</sub>(0.8~1.0 nm)

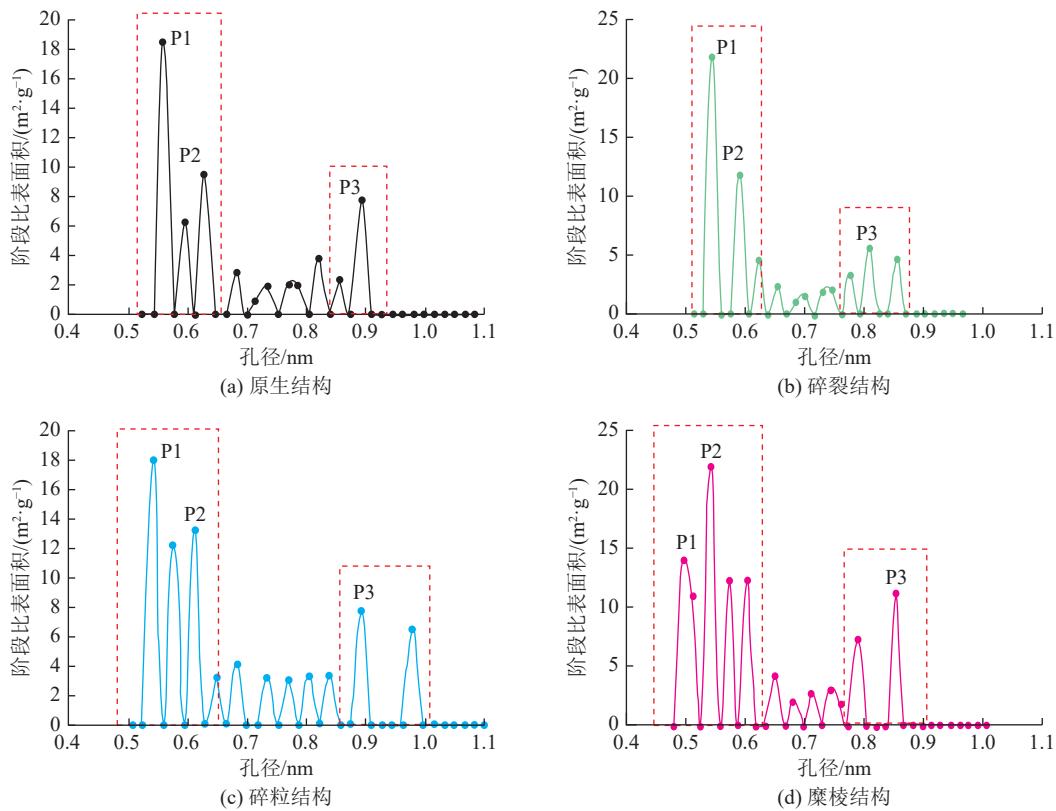


图 5 不同煤体结构超微孔阶段比表面积随孔径分布变化

Fig.5 Differential ultra-micropore specific surface area versus pore size of coal structures

3个孔径分布区间(表3),其中对不同煤体结构超微孔比表面积贡献较大的孔径峰值(P1, P2 和 P3)分布均位于这3个区间内,峰值1和2分布在 $R_1$ ,峰值3位于 $R_3$ ,不同煤体结构中的超微孔主要分布在0.45~0.65 nm 和 0.80~1.0 nm。但是CO<sub>2</sub>测试结果显示不同煤体结构煤的超微孔孔径分布区间的范围以及各分布区间对应的累积比表面积值有显著差异。首先,随着煤破坏强度的增加,超微孔孔径变化范围越来越大,如碎裂结构煤的测试超微孔孔径介于0.54~0.93 nm 之间,而在糜棱结构煤中,探测孔径甚至小于0.5 nm,变化范围为0.49~0.93 nm。此外, $R_1$ 和 $R_3$ 区间对应的累积比表面积值随煤破碎程度的增加而增加,这些都表明原生结构煤在破坏过程中新形成的超微孔增多,特别是分布在0.65 nm 以

下的超微孔所占比例较高,贡献的比表面积值较大,例如, $R_1$ 区间内糜棱结构煤的累积比表面积为72.12 m<sup>2</sup>/g,是其它煤体结构的2倍左右。

### 2.3 不同煤体结构孔隙的分形规律

图6为不同煤体结构基于液氮和FHH模型的分形曲线,图中显示在 $\ln(\ln(P_0/P)) = -0.5$ 处有2个明显的线性分界段。通过曲线拟合得到了在相对压力建区间0~0.5和0.5~1内的分形维数 $D_1$ 和 $D_2$ ,由于吸附机理和测试方法的不同,它们分别代表了煤中大于2 nm 的孔表面粗糙度和孔隙结构的分形特征。研究发现,在较低压力下, $D_1$ 表征了微孔中气体分子与孔表面之间范德华力的作用,但随着压力增大,孔隙表面吸附多层气体分子,由于大量吸附质多层覆盖,表面光滑性增大,此外由于中孔和大孔的毛

表 3 不同煤体结构超微孔分布区间及对应的累积比表面积值

Table 3 Distribution of ultra-micropore and cumulative SSAs in different intervals

样品	孔径 $R_1$		孔径 $R_2$		孔径 $R_3$	
	区间/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	区间/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	区间/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
原生结构	0.54~0.65	34.36	0.66~0.80	9.60	0.80~0.91	14.12
碎裂结构	0.54~0.63	33.88	0.63~0.80	13.99	0.80~0.93	13.96
碎粒结构	0.52~0.63	43.77	0.63~0.86	20.38	0.87~0.99	14.28
糜棱结构	0.49~0.65	72.12	0.66~0.82	15.11	0.82~0.93	18.57

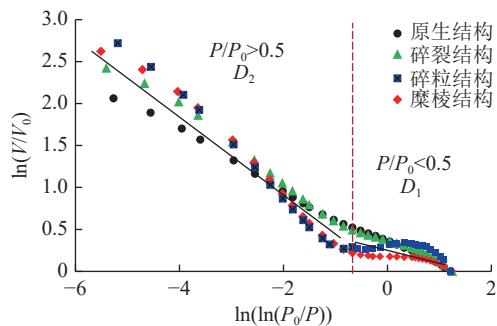


图6 不同煤体结构大于2 nm 孔隙分形曲线

Fig.6 Fractal analysis of coal structures based on  $N_2$  isotherms  
细凝聚作用,  $D_1$  不能反映孔结构特性, 而与表面粗糙度有关, 而分形维数  $D_2$  与孔结构均质性相关<sup>[25]</sup>。 $D_1$  值越大, 煤的表面越粗糙,  $D_2$  值越小, 煤的孔隙结构分布越均匀, 复杂程度越低。不同煤体结构计算的  $D_1$  和  $D_2$  见表 4,  $D_1$  和  $D_2$  的值都介于 2~3。 $D_1$  的变化范围为 2.729 1~2.921, 随着煤体结构破坏强度的

增大而增大, 说明构造煤孔隙表面在破坏过程中变的比原生结构煤更不规则、更粗糙。 $D_2$  由 2.633 6 下降到 2.407 7, 整体上  $D_2$  值随煤体结构破坏程度的增加呈降低趋势, 但  $D_2$  最低的是碎粒结构煤, 这可能与数据拟合度较低有关( $R^2=0.250$ )。 $D_2$  值越大表明原生结构煤的孔隙结构越复杂, 而经历构造变形后的煤孔隙结构将被简单化, 孔径分布变窄。上述分析表明, 构造破坏严重的煤表面粗糙度加剧, 但孔隙结构非均质性逐渐减小。

依据  $CO_2$  吸附量和相对压力的数据拟合关系, 图 7 得到了不同煤体结构超微孔表面分形维数  $D_m$ , 从原生结构煤到糜棱结构煤, 超微孔分形维数  $D_m$  变化从 2.403 3~2.424 9(表 4), 呈现上升的趋势, 随着煤体结构破坏程度的增加, 超微孔界面几何结构复杂性增强, 这一定程度上影响了不同煤体结构煤的吸附性。

表 4 基于液氮和二氧化碳吸附数据计算的分形维数  
Table 4 Fractal dimension ( $D_1$ ,  $D_2$  and  $D_m$ ) based adsorption analysis calculation

样品	$P/P_0 < 0.5$	$P/P_0 > 0.5$	$D_1$	$D_2$	$D_m$
原生结构	$y = -0.2709x + 0.364$	$y = -0.3554x + 0.2532$	2.729 1	2.633 6	2.403 3
碎裂结构	$y = -0.2399x + 0.3691$	$y = -0.4413x + 0.173$	2.760 1	2.558 7	2.407 1
碎粒结构	$y = -0.079x + 0.2946$	$y = -0.5923x - 0.2843$	2.921	2.407 7	2.409 6
糜棱结构	$y = -0.0832x + 0.1773$	$y = -0.5487x - 0.1847$	2.916 8	2.451 3	2.424 9

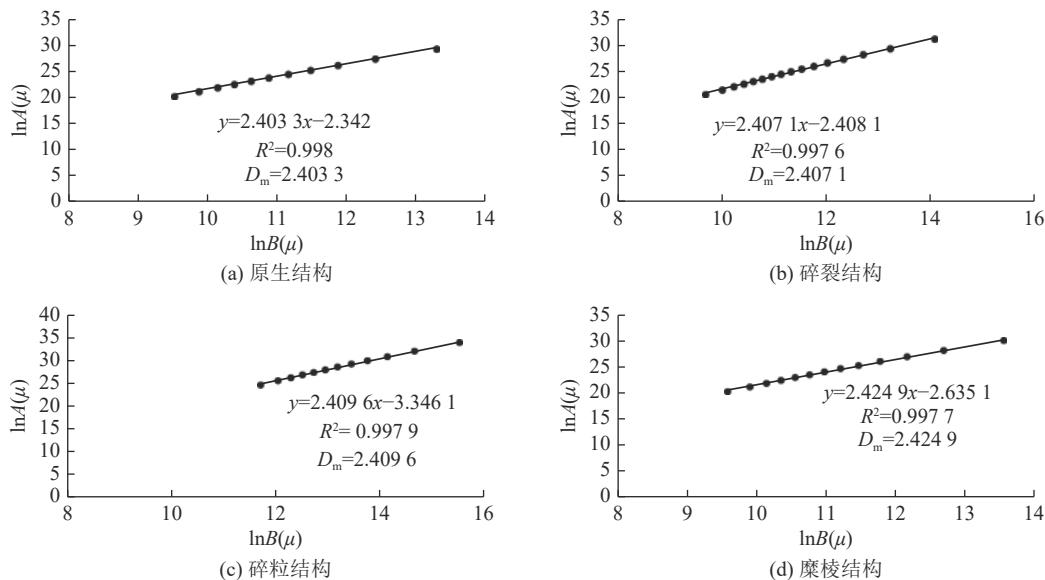


图7 不同煤体结构小于2 nm 孔隙分形曲线  
Fig.7 Fractal curves of pores with different coal structures less than 2 nm

## 2.4 孔隙分形特征对煤中甲烷吸附、扩散影响

甲烷主要吸附在煤基质孔隙的内表面, 尤其是超微孔、微孔和中孔为煤中甲烷提供了主要吸附空间。不同的煤体结构之间, 不同孔径贡献的吸附比

表面积分布会有明显的变化, 一定程度上会影响不同煤体结构储层吸附能力。超微孔贡献的比表面积值要远大于微孔、中孔和大孔, 为煤中的主要的吸附孔。超微孔分形维数  $D_m$  与 Langmuir  $V_L$  呈正相关性,

相关系数为 0.8225(图 8a), 即  $D_m$  越大, 吸附性越强。超微孔分形维数  $D_m$  与孔隙表面结构有关, 随着煤体结构破坏程度增强, 超微孔分形维数  $D_m$  增大, 构造煤孔隙表面粗糙性增强, 煤中可提供的吸附点位增加, 吸附能力提升。超微孔分形维数  $D_m$  也与小于 2 nm 的孔隙贡献的比表面积值呈正相关性(图 8a), 相关系数为 0.9563, 进一步说明超微孔分形维数  $D_m$  可定量表征煤中内表面积的几何特征。

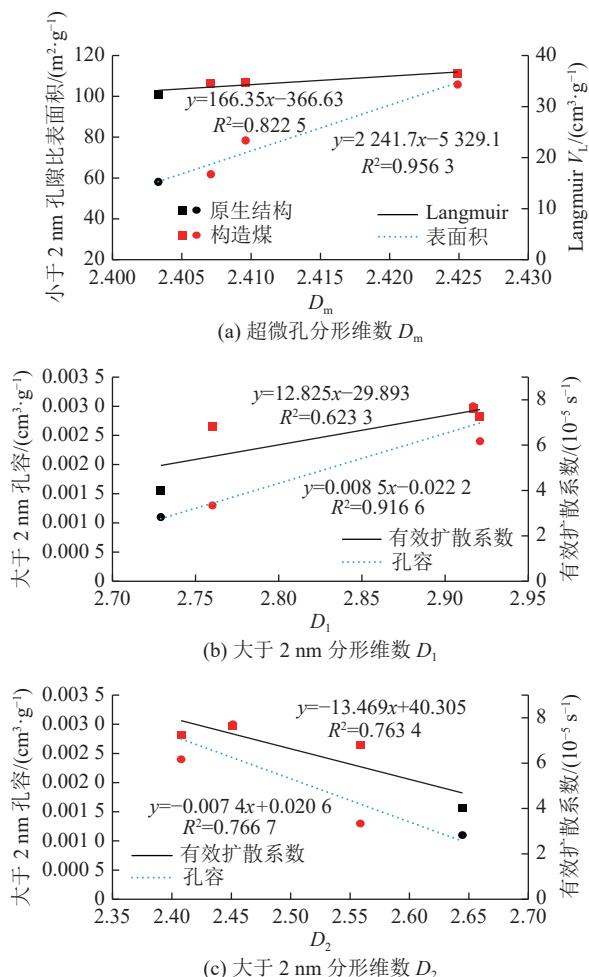


图 8 分形维数与 Langmuir  $V_L$ 、扩散系数、比表面积和孔容关系

Fig.8 Relationships between fractal dimensions and Langmuir  $V_L$ , diffusion coefficient, specific surface area and pore volume

煤储层压力降低至临界解吸压力之下, 煤中气体发生解吸, 并立即进入扩散阶段。微孔和中孔作为扩散过程的主要空间, 影响着煤中气体的扩散行为<sup>[26]</sup>。不同煤体结构孔隙结构分形维数与有效扩散系数关系如图 8b、图 8c, 图中显示分形维数  $D_1$  与有效扩散系数呈正相关性, 相关系数分别为 0.6233, 而分形维数  $D_2$  与有效扩散系数呈负相关性, 相关系数为 0.7634。分形维数  $D_1$  增大, 表征煤中微孔和超微

孔贡献的吸附比表面积增加, 破坏较严重的煤体结构中可吸附的气体量增加, 一旦发生解吸, 煤中气体解吸量较高, 扩散空间内气体浓度差相对较高, 扩散速率较快。此外, 分形维数  $D_1$  与孔容呈正相关性, 相关系数为 0.9166。由于煤中气体总是选择从阻力最小的空间发生迁移, 构造煤破坏变形后, 不同尺度孔隙空间的孔容均增大, 扩散阻力降低, 扩散系数增大。分形维数  $D_2$  与孔容呈负相关性, 即分形维数  $D_2$  增大, 煤中孔隙结构复杂性增强, 连通性变差, 降低了气体进出孔隙的效率。随着煤体结构破坏强度的增大, 分形维数  $D_2$  降低, 煤中孔隙将被简单化且连互通, 孔隙容积增大, 气体扩散效率增高, 有效扩散系数增大。

### 3 结 论

1)  $N_2$  和  $CO_2$  的吸附试验分析可以相对较完整地表征不同煤体结构不同尺度下的孔隙结构特征。煤的孔隙容积主要由中孔(50~100 nm)和大孔(>100 nm)贡献, 对比表面积的贡献则主要是超微孔(<2 nm)、微孔(2~10 nm)和中孔(10~50 nm)。

2) 随着煤体结构破坏强度的增加, 50~300 nm 的孔隙所占比例逐渐减小, 2~50 nm 的微孔、中孔和小于 2 nm 的超微孔增加, 超微孔主要分布在 0.45~0.65 nm 和 0.80~1.0 nm。

3)  $N_2$  和  $CO_2$  的吸附量随煤体结构破坏程度的增大而增加, 吸附由大到小顺序为: 糜棱结构煤>碎粒结构煤>碎裂结构煤>原生结构煤。

4)  $D_1$  和  $D_2$  分别表征大于 2 nm 孔隙表面和结构分形维数,  $D_m$  表征小于 2 nm 孔隙界面分形维数; 随着煤体结构破坏程度的增加,  $D_1$  增大,  $D_2$  降低,  $D_m$  增大, 原生结构煤经历构造变形后的孔隙结构将被简单化, 孔隙表面粗糙度增强。 $D_m$  与 Langmuir  $V_L$  和对应的表面积呈正相关性, 煤中吸附孔主要由超微孔贡献; 有效扩散系数、孔容与分形维数  $D_1$  呈正相关性, 与  $D_2$  成负相关性, 表明经历构造破坏后煤孔隙结构连通性好, 孔隙容积大, 气体进出效率高, 扩散效率增大。

### 参考文献(References):

- [1] YAN J, MENG Z, ZHANG K, et al. Pore distribution characteristics of various rank coals matrix and their influences on gas adsorption[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 189: 107041.
- [2] 杨明, 柳磊, 刘佳佳, 等. 中阶煤孔隙结构的氮吸附-压汞-核磁共振联合表征研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 67-74.

YANG Ming, LIU Lei, LIU Jiajia, *et al.* Study on joint characterization of pore structure of middle-rank coal by nitrogen adsorption-mercury intrusion-NMR[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(5): 67–74.

[3] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309–319.

[4] LI X, KANG Y, HAGHIGHI M. Investigation of Pore Size Distributions of Coals with Different Structures by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)[J]. *Measurement*, 2018, 116: 122–128.

[5] NIE B, LIU X, YANG L, *et al.* Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy[J]. *Fuel*, 2015, 158: 908–917.

[6] WEI M, ZHANG L, XIONG Y, *et al.* Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory by a combination of  $N_2$  and  $CO_2$  adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 227: 88–94.

[7] 王佑安, 杨思敬. 煤和瓦斯突出危险煤层的某些特征[J]. *煤炭学报*, 1980, 1(6): 47–53.

WANG Youan, YANG Sijing. Some characteristics of coal seams with hazard of outburst[J]. *Journal of China Coal Society*, 1980, 1(6): 47–53.

[8] JU Y, W, LI X, S. New research progress on the ultrastructure of tectonically deformed coals[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19: 1455–1466.

[9] YU S, BO J, MING L, *et al.* A review on pore-fractures in tectonically deformed coals[J]. *Fuel*, 2020, 278: 118248.

[10] 王涛, 黄文涛. 江西省新华煤矿软分层煤层的孔隙结构特征[J]. *中国煤田地质*, 1994, 6(4): 57–59.

WANG Tao, HUANG Wentao. Pore structure characteristics of soft stratified coal seam in Xinhua coal mine, Jiangxi Province[J]. *Coal Geology of China*, 1994, 6(4): 57–59.

[11] 孟召平, 刘珊珊, 王保玉, 等. 不同煤体结构煤的吸附性能及其孔隙结构特征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8): 1865–1870.

MENG Zhaoping, LIU Shanshan, WANG Baoyu, *et al.* Adsorption capacity and its pore structure of coals with different coal body structure[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(8): 1865–1870.

[12] 金毅, 权伟哲, 秦建辉, 等. 孔隙-孔喉分形多孔介质复杂类型组结构模式表征[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(5): 1845–1854.

JIN Yi, QUAN Weizhe, QIN Jianhui, *et al.* Quantitative characterization of complex assembly in fractal pore-throat porous media[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(5): 1845–1854.

[13] 傅雪海, 秦勇, 张万红, 等. 基于煤层气运移的煤孔隙分形分类及自然分类研究[J]. *科学通报*, 2005, 50(S1): 51–55.

FU Xuehai, QIN Yong, ZHANG Wanhong, *et al.* Fractal classification and natural classification of coal pores based on coalbed gas migration[J]. *Science China Press*, 2005, 50(S1): 51–55.

[14] 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.

[15] 杨师宇, 姚艳斌, 魏韧, 等. 乌鲁木齐河东矿区煤储层渗流孔隙分形特征研究[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(8): 175–183.

YANG Shiyu, YAO Yanbin, WEI Ren, *et al.* Study on fractal characteristics of seepage pores of coal reservoirs in Hedong Mining Area of Urumqi[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(8): 175–183.

[16] 降文萍, 宋孝忠, 钟玲文. 基于低温液氮实验的不同煤体结构煤的孔隙特征及其对瓦斯突出影响[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(4): 609–614.

JIANG Wenping, SONG Xiaozhong, ZHONG Lingwen. Research on the pore properties of different coal body structure coals and the effects on gas outburst based on the low-temperature nitrogen adsorption method[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(4): 609–614.

[17] 金毅, 赵梦余, 刘顺喜, 等. 基于压汞法的煤基质压缩对孔隙分形特征的影响[J]. *中国煤炭*, 2018, 44(8): 103–109.

JIN Yi, ZHAO Mengyu, LIU Shunxi, *et al.* Study on the effect of coal matrix compression on fractal characteristics of pore structures by mercury intrusion method[J]. *China Coal*, 2018, 44(8): 103–109.

[18] EVERETT D H. Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units, appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 31(4): 577–638.

[19] HODOT B B. Outburst of coal and coalbed gas (Chinese Translation)[M]. Beijing: China Industry Press, 1966: 10–50.

[20] HOU S, WANG X, WANG X, *et al.* Pore structure characterization of low volatile bituminous coals with different particle size and tectonic deformation using low pressure gas adsorption[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 183: 1–13.

[21] VISHNYAKOV A, RAVIKOVITCH PI, NEIMARK A. Molecular level models for  $CO_2$  sorption in nanopores[J]. *Langmuir*, 1999, 15(25): 8736–8742.

[22] WANG F, LI S. Determination of the surface fractal dimension for porous media by capillary condensation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(5): 1598–1602.

[23] PFEIFER P, AVNIR D. Chemistry nonintegral dimensions between two and three[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(7): 3369–3558.

[24] SING K S. IUPAC Recommendations 1984: reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985: 603–619.

[25] JIN Y, ZHAO M, ZHENG J, *et al.* Characterizing the complexity assembly of pore structure in a coal matrix: principle, methodology, and modeling application[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2020, 125(12): e2020JB020110.

[26] 孟召平, 张昆, 沈振. 构造煤与原生结构煤中甲烷扩散性能差异性分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(3): 102–109.

MENG Zhaoping, ZHANG Kun, SHEN Zhen. Difference analysis of methane diffusion properties between tectonic coal and primary coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(3): 102–109.