

文章编号: 1671-251X(2024)07-0147-09

DOI: 10.13272/j.issn.1671-251x.2024040083

高阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附能力的影响

张黎明¹, 林健云¹, 司磊磊², 赵琼祥², 王沉¹, 武国鹏²

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州兴安煤业有限公司, 贵州 兴义 561504)

摘要: 孔隙结构对煤层吸附甲烷的能力有显著影响,但目前对高阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附能力的影响研究较少。以贵州兴安煤业有限公司糯东煤矿高阶煤样为研究对象,采用低温 N₂ 吸附和低温 CO₂ 吸附试验,结合分形理论研究了高阶煤吸附孔的孔隙结构特征,并通过高压等温甲烷吸附试验,分析了煤储层物性、孔隙结构特征和分形维数对甲烷吸附能力的影响。结果表明:① 高阶煤储层孔隙形态较为单一,多数为两端开放的平行板孔和狭缝型孔,微孔在煤的孔隙结构中占主导地位,其孔体积和孔比表面积占比均大于 98%,为气体的富集提供了空间。② 以不同孔径段的孔体积占比为权重计算高阶煤孔隙的综合分形维数,微孔分形维数在综合分形维数中占主导地位;煤样孔隙结构具有明显的分形特征,孔隙非均质性较强。③ Langmuir 模型能很好地描述高阶煤的吸附行为,煤储层物性、孔隙结构和分形维数对甲烷吸附能力影响显著,Langmuir 体积与最大镜质体反射率、镜质组含量、灰分含量和水分含量呈线性正相关关系,与惰质组含量呈线性负相关关系;Langmuir 体积与吸附孔的孔比表面积和孔体积均呈线性正相关关系,Langmuir 体积与分形维数呈弱线性关系。研究结果可为黔西南地区高阶煤层气勘探开发及煤矿瓦斯灾害防治提供理论指导。

关键词: 高阶煤; 吸附孔; 孔隙结构; 气体吸附; 孔径分布; 分形特征

中图分类号: TD712

文献标志码: A

Features of adsorption pore structure in high-rank coal and its influence on methane adsorption capability

ZHANG Liming¹, LIN Jianyun¹, SI Leilei², ZHAO Qiongxiang², WANG Chen¹, WU Guopeng²

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Xing'an Coal Industry Co., Ltd., Xingyi 561504, China)

Abstract: The pore structure has a significant impact on the capability of coal seams to adsorb methane. But there is currently limited research on the features of adsorption pore structure in high-rank coal and its influence on methane adsorption capability. Taking the high-rank coal samples from Nuodong Coal Mine of Guizhou Xing'an Coal Industry Co., Ltd. as the research object, low-temperature N₂ adsorption and low-temperature CO₂ adsorption experiments are conducted. Combined with fractal theory, this paper studies the pore structure features of high-rank coal adsorption pores. Through high-pressure isothermal methane adsorption experiments, the influence of coal reservoir properties, pore structure features, and fractal dimension on methane adsorption capability is analyzed. The results show the following points. ① The pore morphology of high-rank coal reservoirs is relatively simple, mostly consisting of parallel plate pores and narrow slit pores with open ends. Micro pores dominate the pore structure of coal, with pore volume and pore specific surface area accounting for more than 98%, providing space for gas enrichment. ② The method calculates the comprehensive fractal dimension of high-rank coal pores based on the proportion of pore volume in different aperture segments, with micropore fractal dimension dominating the comprehensive fractal dimension. The pore structure of coal samples

收稿日期: 2024-04-24; 修回日期: 2024-07-23; 责任编辑: 盛男。

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑(2023)一般482); 国家自然科学基金资助项目(52364010, 52174072)。

作者简介: 张黎明(1990—), 女, 四川巴中人, 实验师, 硕士, 主要研究方向为煤矿瓦斯灾害防治, E-mail: lmzhang1@gzu.edu.cn。

引用格式: 张黎明, 林健云, 司磊磊, 等. 高阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附能力的影响[J]. 工矿自动化, 2024, 50(7): 147-155.

ZHANG Liming, LIN Jianyun, SI Leilei, et al. Features of adsorption pore structure in high-rank coal and its influence on methane adsorption capability[J]. Journal of Mine Automation, 2024, 50(7): 147-155.



扫码移动阅读

has obvious fractal features and strong heterogeneity of pores. ③ The Langmuir model can describe the adsorption behavior of high-rank coal. The physical properties, pore structure, and fractal dimension of coal reservoirs have a significant impact on methane adsorption capability. Langmuir volume is linearly positively correlated with maximum vitrinite reflectance, vitrinite content, ash content, and moisture content. It is linearly negatively correlated with inertinite content. The Langmuir volume is linearly positively correlated with the pore specific surface area and pore volume of the adsorption pores. The Langmuir volume is weakly linearly correlated with the fractal dimension. The research results can provide theoretical guidance for the exploration and development of high-rank coalbed methane and the prevention and control of coal mine methane disasters in southwestern Guizhou.

Key words: high-rank coal; adsorption pore; pore structure; gas adsorption; pore size distribution; fractal features

0 引言

煤是一种复杂的多孔介质,具有高度发育的不同规模的孔隙和裂缝,煤中孔隙的发育和分布特征控制着煤层气的储集和富集,同时影响着甲烷的吸附、解吸、扩散和运移,以及煤层的渗透性^[1-3]。根据孔隙在甲烷储集、运移中的作用,一般认为孔径大于 100 nm 为渗流孔,孔径小于 100 nm 为吸附孔,而煤中甲烷的吸附行为主要发生在吸附孔中,其孔隙结构特征直接影响煤中甲烷的吸附能力^[4-6]。因此,研究吸附孔结构特征及其对甲烷吸附能力的影响,对煤层气勘探开发和煤矿瓦斯灾害防治具有重要意义。

张少锋等^[7]通过低温液氮吸附试验,结合 FHH (Frenkel-Halsey-Hill)模型研究了煤孔隙分形特征及其对瓦斯吸附特性的影响,结果表明煤孔隙分形维数越大,则吸附常数 a 越大,煤体瓦斯吸附能力越强,但分形维数对吸附常数 b 的影响较小。王俏等^[8]利用高温高压煤的吸附试验分析了深部煤层无烟煤的甲烷吸附特性,发现无烟煤中微孔孔隙结构比较发达,甲烷极限吸附量大。任少魁等^[9]通过低温液氮吸附试验测试了长焰煤、焦煤和无烟煤的孔隙结构,并结合甲烷等温吸附试验,分析了甲烷吸附特性的影响因素,结果表明煤样的微孔比表面积和孔容越大,煤的吸附能力越强。曾平等^[10]采用甲烷吸附装置研究了原生煤和构造煤对甲烷的吸附扩散特性,认为构造煤的极限甲烷吸附量是原生煤的 1.18 倍,且在相同吸附压力下构造煤的吸附能力强于原生煤。贾永勇等^[11]研究了不同煤阶煤体物质组成、孔隙结构等对甲烷吸附解吸特征的影响规律,结果表明煤体最大吸附量与镜质组反射率、镜质组含量呈正相关关系,与惰质组含量呈负相关关系。

诸多学者探讨了煤微观孔隙结构特征及其对甲烷吸附特性的影响,但对高阶煤吸附孔结构特征及

其对甲烷吸附能力的影响研究较少。本文以贵州兴安煤业有限公司糯东煤矿高阶煤样为研究对象,采用低温气体(N_2 和 CO_2)吸附试验研究高阶煤吸附孔孔隙发育和分布特征;并结合高压等温气体吸附试验,分析煤储层物性、孔隙结构特征和分形维数对甲烷吸附能力的影响。研究结果可为进一步认识高阶煤储层孔隙特征、煤层气勘探开发及煤矿瓦斯灾害防治提供理论依据。

1 煤样与试验

1.1 煤样采集

糯东煤矿处于贵州省黔西南布依族苗族自治州普安县境内,位于老鬼山背斜和鱼龙向斜之间,属老鬼山背斜南东翼或鱼龙向斜北西翼,总体呈单斜构造^[12]。主要含煤地层为龙潭组,平均厚度为 328.08 m,为海陆交互相沉积。糯东煤矿目前主要开采 20 号煤层,其顶底板主要为泥岩,透气性差,且受到地质构造运动和煤层埋深的多重作用,此区域的瓦斯含量高、压力大^[13]。本文试验所用煤样均来自糯东煤矿,采集位置为 12005 运输巷、12011 运输巷底抽巷、12005 掘进工作面,在这 3 处采集的煤样编号分别为糯东 1 号、糯东 2 号、糯东 3 号。

1.2 试验方法

糯东煤矿煤样的显微组分、工业分析及最大镜质体反射率($R_{o,max}$)按 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》进行测试,结果见表 1。最大镜质体反射率为 2.57%~2.68%;显微组分以镜质组为主,壳质组占比较少;水分含量为 0.58%~0.88%,灰分含量为 14.37%~28.83%,挥发分含量为 8.30%~11.81%,固定碳含量为 61.99%~77.79%;煤类以无烟煤和贫煤为主。

采用自动气体吸附分析仪 Autosorb SI,分别按

表1 煤样基础参数
Table 1 Basic parameters of coal samples

煤样	$R_{o,max}/\%$	镜质组/%	惰质组/%	壳质组/%	水分/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	煤类
糯东1号	2.57	87.00	12.80	0.20	0.64	14.74	8.30	77.60	无烟煤
糯东2号	2.68	93.00	6.80	0.20	0.88	28.83	11.81	61.99	贫煤
糯东3号	2.62	89.00	10.70	0.30	0.58	14.37	8.54	77.79	无烟煤

照 GB/T 21650.2—2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分: 气体吸附法分析介孔和大孔》和 GB/T 21650.3—2011《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分: 气体吸附法分析微孔》进行低温气体(N_2 和 CO_2) 吸附分析。低温 N_2 吸附根据 BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型计算出孔比表面积、BJH(Barret-Joyner-Halenda)模型计算孔体积, 低温 CO_2 吸附根据 NLDFT(Non-Local Density Functional Theory)模型计算孔体积和孔比表面积^[14-15]。

高压甲烷等温吸附试验采用磁悬浮天平重量法高压等温吸附仪, 按照国家能源行业标准 NB/T 10888—2021《煤的高压等温吸附试验方法——重量法》进行。试验使用 60~80 目煤样约 150 g, 试验的最大压力为 6.0 MPa, 温度为 30 ℃。

2 高阶煤吸附孔结构特征

2.1 孔径分布特征

2.1.1 低温 N_2 吸附试验结果分析

高阶煤样低温 N_2 吸附/解吸等温线如图 1 所示。可看出各煤样吸附/解吸等温线存在微小差异, 但整体呈反“S”型; 根据 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹与应用化学联合会)的分类^[16], 黔西南高阶煤样低温 N_2 吸附/解吸等温线类型属于 IV(a)和 II 型的组合; 煤样的吸附能力存在显著差异, 糯东 1 号煤样吸附量最大, 为 $1.661\text{ cm}^3/\text{g}$, 约为糯东 3 号煤样($0.837\text{ cm}^3/\text{g}$)的 2 倍; 根据 IUPAC 对滞后环的分类^[16], 3 种煤样符合 H3 型滞后环形态, 在中低相对压力处均缓慢变化, 高相对压力处吸附量迅速增大, 曲线顶点较为尖锐, 表明孔隙形态为两端开放的平行板孔和狭缝型孔; 此外,

在相对压力为 0.5 时解吸曲线有急剧下降的拐点, 说明煤储层发育一定数量的“墨水瓶”形孔。

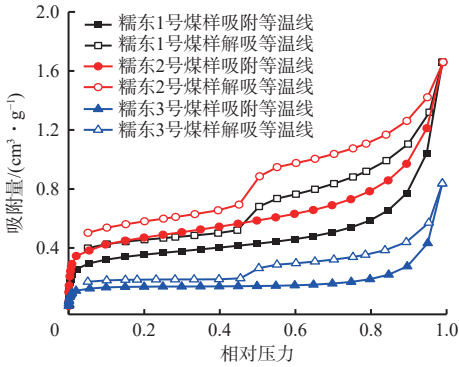


图1 低温 N_2 吸附/解吸等温线

Fig. 1 Low temperature N_2 adsorption/desorption isotherm

采用 BET 和 BJH 模型获得高阶煤孔比表面积分布特征和孔体积分布特征, 分别见表 2 和表 3。煤样的 BET 孔比表面积在 $0.534\sim1.695\text{ m}^2/\text{g}$ 之间, 差异较大; BJH 孔体积介于 $1.245\times10^{-3}\sim2.373\times10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径介于 $6.057\sim9.700\text{ nm}$, 属于微孔。研究区煤样存在微孔、小孔及中大孔, 但中大孔可以忽略不计, 其孔体积占比在 3% 以下、孔比表面积占比小于 0.20%; 微孔体积占比在 36.31%~59.14% 之间, 小孔占比为 38.08%~61.68%, 不同煤样间差异较大; 煤样吸附孔(微孔+小孔)孔比表面积占比均达 99% 以上, 说明黔西南高阶煤吸附孔对孔比表面积的贡献占绝对优势。

2.1.2 低温 CO_2 吸附试验结果分析

采用低温 CO_2 吸附试验获得的吸附等温线如图 2(a)所示。可看出黔西南高阶煤的低温 CO_2 吸附等温线均表现为 I 型, 没有饱和平台, 相对压力小于 0.030, 表明煤样中存在微孔。不同煤样对 CO_2 的吸附能力表现出不同的性质, 其中糯东 1 号煤样的吸

表2 低温 N_2 吸附试验煤样孔比表面积分布特征

Table 2 Distribution features of pore specific surface area of coal samples for low temperature N_2 adsorption experiment

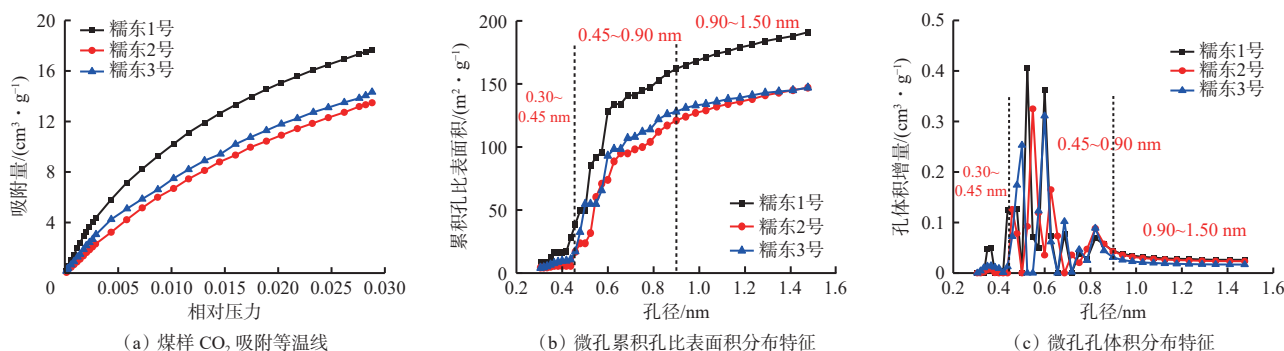
煤样	平均孔径/nm	BET孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)			孔比表面积占比/%		
			<10 nm	10~100 nm	>100 nm	<10 nm	10~100 nm	>100 nm
糯东1号	7.949	1.293	1.145	0.147	0.001	88.55	11.37	0.08
糯东2号	6.057	1.695	1.575	0.118	0.002	92.92	6.96	0.12
糯东3号	9.700	0.534	0.450	0.083	0.001	84.27	15.54	0.19

表 3 低温 N₂ 吸附试验煤样孔体积分布特征Table 3 Distribution features of pore volume of coal samples for low temperature N₂ adsorption experiment

煤样	BJH孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)			孔体积占比/%		
		<10 nm	10~100 nm	>100 nm	<10 nm	10~100 nm	>100 nm
糯东1号	2.373	1.208	1.132	0.033	50.91	47.70	1.39
糯东2号	2.232	1.320	0.850	0.062	59.14	38.08	2.78
糯东3号	1.245	0.452	0.768	0.025	36.31	61.68	2.01

附能力最大。当相对压力取 0.028 8 时, 高阶煤的 CO₂ 吸附量为 13.481~17.697 cm³/g。采用 NLDFT 模型分析微孔(<1.5 nm)的孔径分布特征, 累积孔比表面积分布特征和孔体积分布特征曲线分别如图 2(b)和图 2(c)所示。可看出, 累积孔比表面积和孔体积分布特征曲线分为 3 个阶段, 临界点分别为 0.45 nm 和 0.90 nm, 表明微孔分布呈分段分布和非均质性。黔西南高阶煤微孔的孔径分布具有多峰特

征, 主要微孔的宽度范围分别为 0.30~0.45 nm、0.45~0.90 nm 和 0.90~1.50 nm。第 2 阶段(0.45~0.90 nm)峰面积大, 为煤层气主要赋存空间。低温 CO₂ 吸附试验测定的孔隙结构参数见表 4, 孔比表面积介于 146.755~190.520 m²/g, 孔体积介于 48.145×10⁻³~61.900×10⁻³ cm³/g, 糯东 1—3 号煤样峰值点孔径分别为 0.524, 0.548, 0.599 nm。

图 2 不同煤样的低温 CO₂ 吸附试验结果及孔径分布特征Fig. 2 Low temperature CO₂ adsorption experiment results and pore size distribution features of different coal samples表 4 低温 CO₂ 吸附试验煤样孔隙结构参数Table 4 Pore structure parameters of coal samples for low temperature CO₂ adsorption experiment

煤样	孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	峰值点孔径/nm
糯东1号	190.520	61.900	0.524
糯东2号	146.755	51.415	0.548
糯东3号	146.943	48.145	0.599

2.1.3 吸附孔全孔径分布特征

综合低温 N₂ 吸附和低温 CO₂ 吸附试验结果, 对高阶煤吸附孔的孔隙结构参数进行分析, 见表 5。可

看出在 0.3~100 nm 孔径范围内, 吸附孔总孔体积为 49.365~64.240×10⁻³ cm³/g, 吸附孔总孔比表面积为 147.476~191.812 m²/g; 微孔在煤的孔隙结构中占主导地位, 微孔孔体积和孔比表面积占比均大于 98%。结果表明, 微孔具有最大的煤层气储存能力, 这与 Zhao Junlong 等^[17]的研究结果一致。

2.2 孔隙分形特征

分形理论被广泛用于描述不规则物体的形貌特征。分形维数通常为 2~3, 其中 2 代表孔隙表面光滑, 3 代表孔隙表面非常粗糙、非均质性强。利用 FHH 模型计算低温 N₂ 吸附试验中孔径小于 100 nm

表 5 不同煤样吸附孔的孔隙结构参数

Table 5 Pore structure parameters of adsorption pores of different coal samples

煤样	孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)			总孔体积/(10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹)	孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)			总孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
	0.3~1.5 nm	1.5~10 nm	10~100 nm		0.3~1.5 nm	1.5~10 nm	10~100 nm	
糯东1号	61.900	1.208	1.132	64.240	190.520	1.145	0.147	191.812
糯东2号	51.415	1.320	0.850	53.585	146.755	1.575	0.118	148.448
糯东3号	48.145	0.452	0.768	49.365	146.943	0.450	0.083	147.476

孔隙的分形维数,利用 V-S(Volume-Specific Surface Area)模型计算低温 CO₂ 吸附试验中孔径小于 1.5 nm 孔隙的分形维数^[6]。

2.2.1 基于 FHH 模型的孔隙分形维数

FHH 模型常用来表征煤孔隙结构的分形维数^[18]。

$$\ln(V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})) = A \ln(\ln(P_0/P)) + C \quad (1)$$

式中: V 为气体吸附量, cm^3/g ; A 为斜率, 与分形维数呈线性关系; P_0 为吸附饱和蒸气压, MPa; P 为平衡压力, MPa; C 为常数。

煤样 FHH 模型分形拟合结果如图 3 所示, 分形维数计算结果见表 6(第 i 个孔径段对应的分形维数 $D_i=A+3$ ^[19])。在 $P/P_0=0.7(\ln(\ln(P_0/P))=-1)$ 处进行分段拟合^[6], 除糯东 3 号煤样低相对压力段($P/P_0<0.7$)外, 其余相关系数 R^2 均达到 0.820 以上, 线性相关性较强。 $P/P_0<0.7$ 时分形维数 D_1 在 2.489~2.647 之间, 相关系数介于 0.676~0.876; $P/P_0>0.7$ 时分形维数

D_2 在 2.506~2.758 之间, 相关系数高, 均大于 0.980。同一煤样高相对压力段($P/P_0>0.7$)分形维数的相关系数均大于低相对压力段($P/P_0<0.7$)分形维数的相关系数, 说明 FHH 模型更适用于计算高相对压力段的分形维数, 这与 Yi Minghao 等^[20]和 Song Yu 等^[21]的研究结果一致。

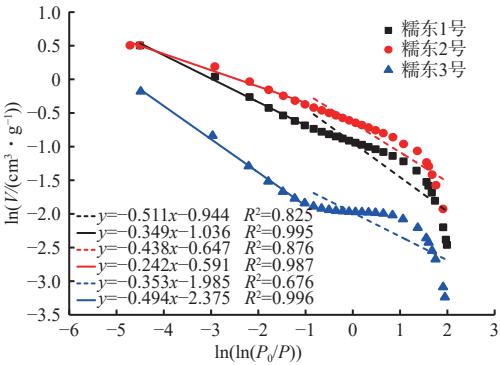


图3 FHH 模型分形拟合

Fig. 3 Fractal fitting of frenkel halsey hill(FHH) model

表6 不同煤样的分形维数

Table 6 Fractal dimension of different coal samples

煤样	10~100 nm孔径段(低温N ₂ 吸附)		1.5~10 nm孔径段(低温N ₂ 吸附)		0.3~1.5 nm孔径段(低温CO ₂ 吸附)		综合分形维数 D_z
	D_1	R^2	D_2	R^2	D_3	R^2	
糯东1号	2.489	0.825	2.651	0.995	2.453	0.998	2.457
糯东2号	2.562	0.876	2.758	0.987	2.476	0.999	2.483
糯东3号	2.647	0.676	2.506	0.996	2.492	0.999	2.494

2.2.2 基于 V-S 模型的孔隙分形维数

煤中微孔的分形特征对甲烷的吸附能力起着至关重要的作用, 利用 V-S 模型分析煤微孔的分形特征^[6]。

$$\ln(V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})) = (3/D_3) \ln(S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})) + C \quad (2)$$

式中 S 为低温 CO₂ 试验得到的孔比表面积, m^2/g 。

基于低温 CO₂ 吸附试验的 V-S 模型分形拟合结果如图 4 所示, 可看出孔体积对数($\ln(V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}))$)和孔比表面积对数($\ln(S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}))$)呈较强的线性关系, 相关系数 R^2 不小于 0.998。低温 CO₂ 试验得到的分形维数 D_3 计算结果见表 6, 可看出所有煤样的分形维数 D_3 在 2.453~2.492 之间, 这与 Song Yu 等^[21]的研究结果一致。

2.2.3 吸附孔综合分形维数

低温 N₂ 和 CO₂ 吸附试验得到的分形维数反映了不同孔径段的物性, 但不能完全反映煤储层的非均质性。因此, 本文以不同孔径段的孔体积占比为权重, 将不同孔径段的分形维数进行加权相加, 计算煤的综合分形维数。

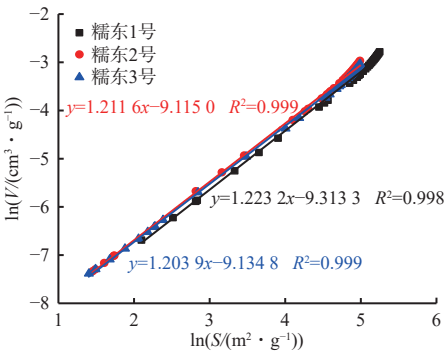


图4 V-S 模型分形拟合

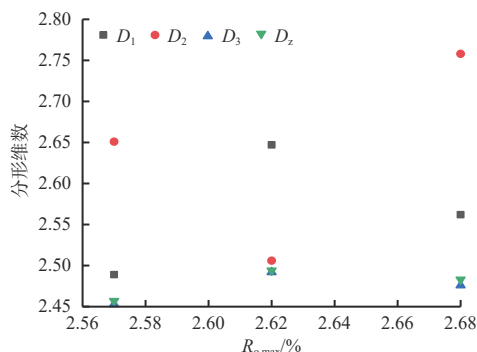
Fig. 4 Fractal fitting of V-S model

$$D_z = \sum_i D_i \phi_i \quad (3)$$

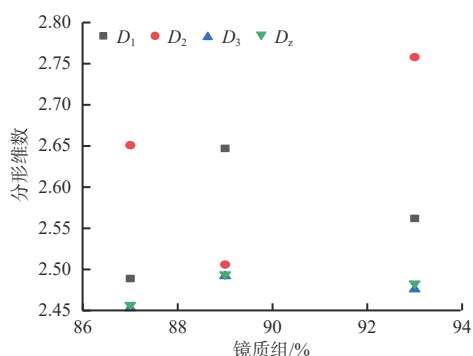
式中: D_z 为煤的综合分形维数; ϕ_i 为第 i 个孔径段对应的孔体积占比, %。

根据式(3)计算不同煤样的综合分形维数 D_z , 结果见表 6。可看出黔西南高阶煤孔隙的综合分形维数 D_z 为 2.457~2.494, 分形特征明显, 煤样孔隙非均质性较强。分形维数与最大镜质体反射率、显微组分的关系如图 5 所示。可看出微孔分形维数 D_3 在综合分形维数 D_z 中占主导地位; D_1 , D_3 及 D_z 随 $R_{0,\max}$

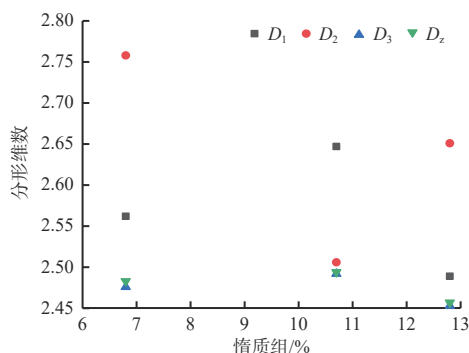
的增大呈先增后减的规律, D_2 随 $R_{o,max}$ 的增大呈先减后增的规律; 分形维数与显微组分的关系和分形维数与 $R_{o,max}$ 的关系相同。



(a) 分形维数与 $R_{o,max}$ 的关系



(b) 分形维数与镜质组的关系



(c) 分形维数与惰质组的关系

图 5 分形维数与最大镜质体反射率、显微组分的关系

Fig. 5 Relationship between fractal dimension and the maximum vitrinite reflectance or maceral

3 高阶煤甲烷吸附特性

3.1 甲烷吸附试验结果

通过高压等温甲烷吸附试验了解甲烷在孔隙表面的吸附能力。高压甲烷吸附等温线如图 6 所示, 根据等温线形状可分为第 I 类。根据吸附机理, I 类曲线主要描述微孔单层吸附, 可用 Langmuir 模型进行拟合^[2,15]。

Langmuir 模型为

$$V = \frac{P}{P + P_L} V_L \quad (4)$$

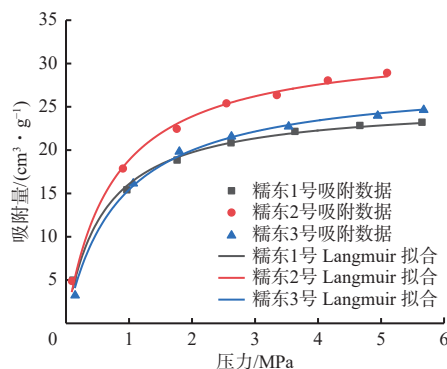


图 6 甲烷吸附等温线

Fig. 6 Methane adsorption isotherm

式中: P_L 为 Langmuir 压力, 对应气体吸附量为 Langmuir 体积一半时的 Langmuir 压力, MPa; V_L 为 Langmuir 体积, cm^3/g 。

采用 Langmuir 模型的甲烷吸附拟合结果见表 7。可看出拟合程度较高(相关系数 R^2 大于 0.990), 表明 Langmuir 模型能很好地描述高阶煤的吸附行为; Langmuir 体积 V_L 为 $25.534 \sim 32.314 \text{ cm}^3/\text{g}$, Langmuir 压力 P_L 为 $1.198 \sim 1.703 \text{ MPa}$; 糯东 1 号煤样的 V_L 最低, 但 P_L 最高, 说明其对气体的吸附能力最弱, 在低压条件下很难吸附气体; 糯东 2 号煤样的 V_L 最高, 说明其对气体的吸附能力最强。

表 7 甲烷吸附拟合结果

Table 7 Fitting results of methane adsorption

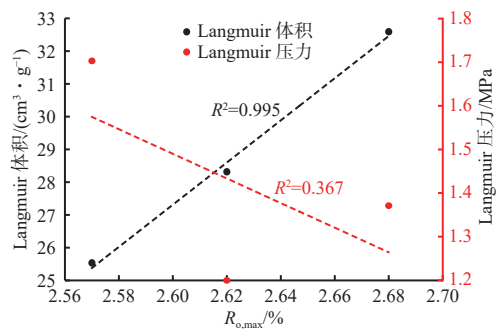
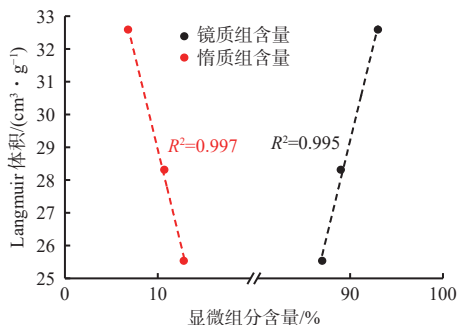
煤样	$R_{o,max}/\%$	$V_L/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P_L/MPa	R^2
糯东1号	2.57	25.534	1.703	0.995
糯东2号	2.68	32.590	1.371	0.994
糯东3号	2.62	28.314	1.198	0.996

3.2 煤储层物性对甲烷吸附性能的影响

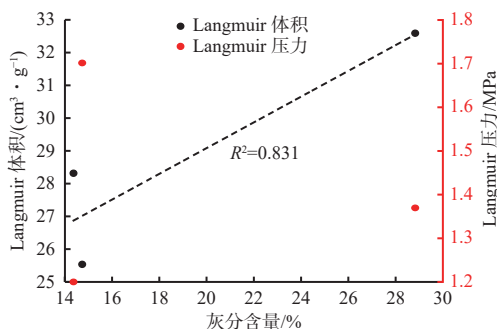
$R_{o,max}$ 、显微组分含量、灰分含量和水分含量等煤储层物性对甲烷吸附的影响如图 7 所示。可看出 Langmuir 体积与 $R_{o,max}$ 、镜质组含量、灰分含量和水分含量呈线性正相关关系, 其中与 $R_{o,max}$ 和镜质组含量的相关系数最高, 达 0.990 以上, 表明甲烷吸附量主要来自有机质孔隙; 但 Langmuir 体积与惰质组含量呈线性负相关关系, 相关系数为 0.997; Langmuir 压力与 $R_{o,max}$ 、灰分含量和水分含量无明显线性相关性。

3.3 吸附孔结构特征对甲烷吸附性能的影响

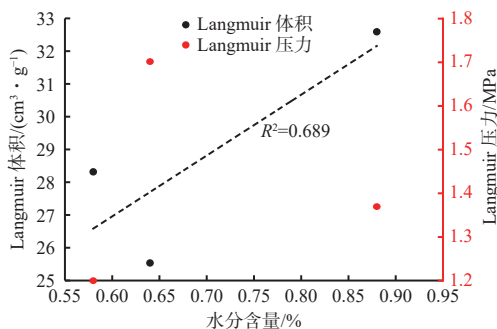
为了明确甲烷吸附能力与孔隙结构的相关关系, 绘制了甲烷吸附特征参数与吸附孔平均孔径、孔比表面积和孔体积的关系, 如图 8 所示。从图 8(a) 可看出, Langmuir 体积与吸附孔平均孔径呈弱线性负相关关系, Langmuir 压力与吸附孔平均孔径无明显

(a) 甲烷吸附性能与 $R_{o,max}$ 的关系

(b) 甲烷吸附性能与显微组分的关系



(c) 甲烷吸附性能与灰分的关系



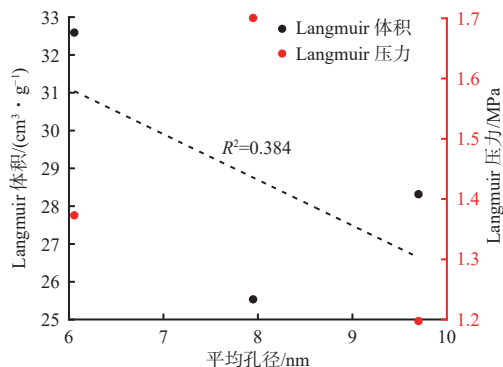
(d) 甲烷吸附性能与水分的关系

图7 甲烷吸附性能与煤储层物性的关系

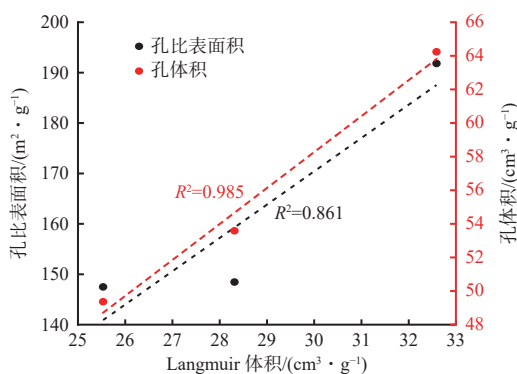
Fig. 7 Relationship between methane adsorption performance and physical properties of coal reservoirs

显线性相关性。吸附孔平均孔径越大, 孔隙结构复杂程度越低, 孔隙壁间的相互作用能就越小, 吸附孔对甲烷的吸附能力越小。从图8(b)可看出, 吸附孔的孔比表面积和孔体积与Langmuir体积均呈线性正相关关系, 表明煤中吸附孔对甲烷的原生储气空间有贡献。结合吸附孔孔径分布特征可知, 微孔在高

阶煤的吸附孔孔隙结构中占主导地位, 因此, 煤中吸附孔的发育规模和分布特征显著影响着甲烷的吸附和运移能力。



(a) 甲烷吸附性能与平均孔径的关系



(b) 孔比表面积和孔体积与Langmuir体积的关系

图8 甲烷吸附性能与吸附孔结构特征的关系

Fig. 8 Relationship between methane adsorption performance and pore structure features

3.4 分形维数对甲烷吸附量的影响

孔隙结构的分形维数反映了煤体中双重孔隙系统的复杂性, 对气体吸附能力有显著影响。甲烷吸附性能与分形维数的关系如图9所示。可看出 V_L 与不同分形维数呈弱线性关系, 相关系数较小; V_L 随综合分形维数 D_z 的变化规律与 V_L 随综合分形维数 D_3 的变化规律相似, 说明微孔发育形态直接影响气体吸附能力; 分形维数 D_1 , D_3 , D_z 与 P_L 呈线性负相关关系, 随着 D_1 , D_3 , D_z 的增大, P_L 减小, 表明非均质性越强的吸附孔与甲烷之间可能存在更强的吸附作用, 即在低压条件下, 气体更容易吸附。

4 结论

1) 低温 N_2 吸附试验结果表明, 黔西南高阶煤储层孔隙形态较为单一, 滞后环与 H3 型相似, 多数为两端开放的平行板孔和狭缝型孔, 也发育一定数量的“墨水瓶”形孔; BET 孔比表面积介于 $0.534 \sim 1.695 \text{ m}^2/\text{g}$, BJH 孔体积介于 $1.245 \times 10^{-3} \sim 2.373 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径介于 $6.057 \sim 9.700 \text{ nm}$, 属于微

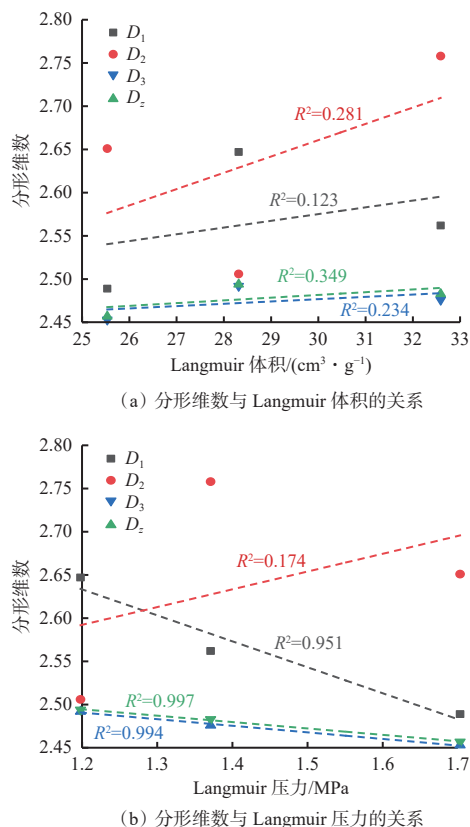


图9 甲烷吸附性能与分形维数的关系

Fig. 9 Relationship between methane adsorption performance and fractal dimension

孔; 吸附孔(微孔+小孔)孔比表面积占比均达 99% 以上, 对孔比表面积贡献占绝对优势。

2) 低温 CO_2 吸附试验结果表明, 煤中含有大量微孔结构, 基于 NLDFT 模型可知微孔的孔径分布具有多峰特征。综合低温 N_2 吸附和低温 CO_2 吸附试验结果可知, 微孔在煤的孔隙结构中占主导地位, 微孔孔体积和孔比表面积占比均大于 98%。

3) 基于低温 N_2 吸附试验数据的 FHH 模型得到的分形维数 D_1 在 2.489~2.647 之间, 分形维数 D_2 在 2.506~2.758 之间; 基于低温 CO_2 吸附试验数据的 V-S 模型得到的微孔分形维数 D_3 在 2.453~2.492 之间; 黔西南高阶煤孔隙的综合分形维数 D_z 为 2.457~2.494, 分形特征明显, 煤样孔隙非均质性较强; 微孔分形维数 D_3 在综合分形维数 D_z 中占主导地位。

4) Langmuir 模型能很好地描述高阶煤的吸附行为, Langmuir 体积与最大镜质体反射率、镜质组含量、灰分含量和水分含量呈线性正相关关系, 与惰质组含量呈线性负相关关系, 但 Langmuir 压力与最大镜质体反射率、灰分含量和水分含量无明显线性相关性; 甲烷吸附性能与吸附孔平均孔径相关性较弱或无明显相关性, 吸附孔的孔比表面积和孔体积与

Langmuir 体积均呈线性正相关关系; Langmuir 体积与不同分形维数呈弱线性关系; 综合运用低温 N_2 吸附和低温 CO_2 吸附试验可以更准确地表征煤储层的孔隙结构和吸附能力, 煤中吸附孔的发育规模和分布特征显著影响着甲烷的吸附和运移能力。

参考文献(References):

- [1] 徐林, 袁梅, 杨萌萌, 等. 贵州省突出煤层孔隙分形特征研究[J]. 工矿自动化, 2017, 43(4): 32-36.
XU Lin, YUAN Mei, YANG Mengmeng, et al. Research on pore fractal characteristics of outburst coal seam in Guizhou Province[J]. Industry and Mine Automation, 2017, 43(4): 32-36.
- [2] LIU Xiaolei, WEI Jianping, WEI Guoying, et al. Combined control of fluid adsorption capacity and initial permeability on coal permeability[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2022, 9(1). DOI: 10.1007/s40789-022-00545-6.
- [3] 贾男. 煤孔隙结构对瓦斯解吸-扩散-渗流过程的影响[J]. 工矿自动化, 2024, 50(3): 122-130.
JIA Nan. The influence of coal pore structure on gas desorption-diffusion-seepage process[J]. Journal of Mine Automation, 2024, 50(3): 122-130.
- [4] 桑树勋, 韩思杰, 刘世奇, 等. 高煤阶煤层气富集机理的深化研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 388-403.
SANG Shuxun, HAN Sijie, LIU Shiqi, et al. Comprehensive study on the enrichment mechanism of coalbed methane in high rank coal reservoirs[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 388-403.
- [5] 刘纪坤, 任棒, 王翠霞. 考虑煤基质压缩效应的煤全孔径分布特征研究[J]. 工矿自动化, 2022, 48(2): 125-130.
LIU Jikun, REN Bang, WANG Cuixia. Study on coal full pore aperture distribution characteristics considering coal matrix compression effect[J]. Industry and Mine Automation, 2022, 48(2): 125-130.
- [6] 李树刚, 周雨璇, 胡彪, 等. 低阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附性能影响[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(2): 127-136.
LI Shugang, ZHOU Yuxuan, HU Biao, et al. Structural characteristics of adsorption pores in low-rank coals and their effects on methane adsorption performance[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(2): 127-136.
- [7] 张少锋, 李雅阁, 秦兴林. 沁水盆地煤储层孔隙分形特征及其对瓦斯吸附的影响[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(3): 163-167.
ZHANG Shaofeng, LI Yage, QIN Xinglin. Pore fractal characteristic of coal reservoirs in Qinshui Basin and its influence on methane adsorption property[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(3): 163-167.
- [8] 王俏, 王兆丰, 代菊花, 等. 深部煤层无烟煤甲烷吸附

- 特性研究[J]. 煤矿安全, 2021, 52(6): 28-33.
- WANG Qiao, WANG Zhaofeng, DAI Juhua, et al. Study on methane adsorption characteristics of anthracite in deep coal seam[J]. Safety in Coal Mines, 2021, 52(6): 28-33.
- [9] 任少魁, 秦玉金, 贾宗凯, 等. 不同煤阶煤孔隙结构分形表征及其对甲烷吸附特性的影响[J]. 煤矿安全, 2023, 54(5): 175-181.
- REN Shaokui, QIN Yujin, JIA Zongkai, et al. Fractal characterization of pore structure of coal with different ranks and its effect on methane adsorption characteristics[J]. Safety in Coal Mines, 2023, 54(5): 175-181.
- [10] 曾平, 张东明, 严先华, 等. 原生煤和构造煤对甲烷的吸附扩散特性研究[J]. 矿业安全与环保, 2023, 50(4): 36-41.
- ZENG Ping, ZHANG Dongming, YAN Xianhua, et al. Study on gas adsorption and diffusion characteristics of intact coal and tectonic coal[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2023, 50(4): 36-41.
- [11] 贾永勇, 程媛圆, 殷紫好. 不同煤阶煤体甲烷吸附特性的对比分析[J]. 陕西煤炭, 2023, 42(3): 37-42.
- JIA Yongyong, CHENG Yuanyuan, YIN Ziyu. Comparative analysis of methane adsorption characteristics of different coal ranks coal body[J]. Shaanxi Coal, 2023, 42(3): 37-42.
- [12] 吴旭坤. 构造应力区松软围岩巷道控制技术研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- WU Xukun. Study on roadway control technology of soft surrounding rock in structural stress zone[D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.
- [13] 翦非帆. 无烟煤孔隙结构对甲烷吸附解吸特征的影响研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- JIAN Feifan. Effect of pore structure of anthracite on adsorption and desorption characteristics of methane[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [14] 张鹏, 张欣, 王昆. 基于低温氮吸附法的商丘地区高阶煤孔隙特征研究[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(11): 39-45.
- ZHANG Peng, ZHANG Xin, WANG Kun. Study on pore characteristics of high rank coal in Shangqiu area based on low-temperature nitrogen adsorption method[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(11): 39-45.
- [15] LI Yunbo, LIU Wen, SONG Dangyu, et al. Full-scale pore characteristics in coal and their influence on the adsorption capacity of coalbed methane[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(28): 72187-72206.
- [16] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [17] ZHAO Junlong, XU Hao, TANG Dazhen, et al. A comparative evaluation of coal specific surface area by CO₂ and N₂ adsorption and its influence on CH₄ adsorption capacity at different pore sizes[J]. Fuel, 2016, 183: 420-431.
- [18] ZHANG Songhang, TANG Shuheng, TANG Dazhen, et al. Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: problems and effects[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 21: 929-939.
- [19] WANG Zhenyang, CHENG Yuanping, QI Yuxiao, et al. Experimental study of pore structure and fractal characteristics of pulverized intact coal and tectonic coal by low temperature nitrogen adsorption[J]. Powder Technology, 2019, 350: 15-25.
- [20] YI Minghao, CHENG Yuanping, WANG Chenghao, et al. Effects of composition changes of coal treated with hydrochloric acid on pore structure and fractal characteristics[J]. Fuel, 2021, 294. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120506.
- [21] SONG Yu, JIANG Bo, LI Fengli, et al. Structure and fractal characteristic of micro- and meso-pores in low, middle-rank tectonic deformed coals by CO₂ and N₂ adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 253: 191-202.