

# 淮北煤田煤中纳米孔隙结构特征分析

夏胡斌<sup>1</sup>, 魏强<sup>1,2\*</sup>, 石从秋<sup>1</sup>, 廖弦<sup>1</sup>, 未子林<sup>1</sup>, 闫旭畅<sup>1</sup>, 柳振宇<sup>1</sup>

<sup>1</sup>宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

<sup>2</sup>合肥综合性国家科学中心能源研究院, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年6月12日; 录用日期: 2023年7月15日; 发布日期: 2023年7月21日

## 摘要

为了解淮北煤田煤中纳米孔隙结构特征, 本文通过扫描电镜及低温液氮吸附实验, 对其孔隙结构特征进行了分析。结果表明: 煤的组织孔、角砾孔、张裂隙和剪裂隙均有发育, 并含有少量矿物质孔。煤中介孔(2~50 nm)平均比表面积为0.286 m<sup>2</sup>/g, 平均孔容为0.000306 cm<sup>3</sup>/g。孔径介于2~5 nm以狭窄缝隙形孔为主, 同时含有部分两端开口透气孔和少量狭窄墨水形孔; 孔径介于5~10 nm主要由长柱状和少量墨水形的孔组成; 孔径介于10~50 nm多为平行板状孔。孔隙分形维数 $D_1$ 介于2.3573~2.8809, 分形维数 $D_2$ 介于2.4708~2.8887, 表明其具有复杂的孔隙结构。

## 关键词

扫描电镜, 低温氮气吸附实验, 分形维数, 吸附回线, 孔隙结构

# Analysis of Nanopore Structure Characteristics in Coal from Huaibei Coalfield

Hubin Xia<sup>1</sup>, Qiang Wei<sup>1,2\*</sup>, Congqiu Shi<sup>1</sup>, Xian Liao<sup>1</sup>, Zilin Wei<sup>1</sup>, Xuchang Yan<sup>1</sup>, Zhenyu Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

<sup>2</sup>Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei Anhui

Received: Jun. 12<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 15<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 21<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

In order to understand the pore structure characteristics of the coal in Huaibei Coalfield, the pore

\*通讯作者。

文章引用: 夏胡斌, 魏强, 石从秋, 廖弦, 未子林, 闫旭畅, 柳振宇. 淮北煤田煤中纳米孔隙结构特征分析[J]. 自然科学, 2023, 11(4): 713-720. DOI: 10.12677/ojns.2023.114085

structure characteristics were analyzed by scanning electron microscopy and low-temperature liquid nitrogen adsorption experiment in this paper. The results show that the tissue holes, breccia holes, tensile cracks and shear cracks are developed and contain a few mineral holes. The average specific surface area of coal intermediate pores (2~50 nm) is 0.286 m<sup>2</sup>/g, and the average pore volume is 0.000306 cm<sup>3</sup>/g. The pore size of 2~5 nm is mainly a narrow slit hole, and contains some open-air holes at both ends and a few narrow ink bottle holes. The pore size of 5~10 nm is mainly composed of long columnar pores and a few ink bottle pores. The pore size of 10~50 nm is mostly parallel plates. The fractal dimension  $D_1$  is between 2.3573~2.8809, and the fractal dimension  $D_2$  is between 2.4708~2.8887, indicating that it has a complex pore structure.

## Keywords

SEM, Low-Temperature N<sub>2</sub> Adsorption Experiment, Fractal Dimension, Adsorption Loop, Pore Structure

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国煤层气资源丰富, 95%的资源分布在晋陕蒙、新疆、冀豫皖和云贵川渝等 4 个含气区。安徽省煤层气资源主要集中在两淮煤田, 但从各区块看, 空间上分布不均[1]。目前, 已形成了以煤矿瓦斯井下抽采为主、地面大口径钻孔联合井下抽采利用的开发格局。但从地面煤层气的勘查和开发现状来看, 总体上勘探的投入低, 煤层气勘查程度处于起步阶段[2]。

众多学者已对两淮煤田煤储层的定量表征开展过相关研究。姚艳斌等结合偏光显微镜、压汞及低温 N<sub>2</sub> 吸附等手段, 认为淮南煤中显微裂隙较发育, 且呈一端封闭的平行板状吸附孔发育[3]。魏强根据高压汞和低温 N<sub>2</sub> 吸附实验, 认为淮南潘集深部煤微孔和介孔所占比重较多, 大孔含量相对较少[4]。Wei 等认为, 潘集深部石盒子组煤孔隙结构以狭缝状和墨水瓶状的孔隙为主, 微孔提供了大部分的孔比表面积, 而孔隙体积主要由中孔和大孔贡献[5]。随着大孔孔容的增加, 孔隙度和渗透率随着增加[6]。目前, 基于淮北煤田煤中孔隙精细特征的研究资料相对较少, 前人对淮北煤田取样范围较为单一, 对淮北煤田纳米孔隙进行了大致的描述, 本文在前人的研究基础上扩大采样区范围, 增加了对淮北煤田纳米孔隙结构范围分类, 使获得的数据更为精确。

本文以淮北煤田煤样作为研究对象, 基于扫描电镜法进行定性分析, 再根据低温液氮吸附性实验对纳米孔隙结构特征进行定量分析。研究结果可对淮北煤田煤层气勘探提供参考和理论依据。

## 2. 区域地质背景

淮北煤田位于安徽省北部, 陇海铁路以南, 曹村和唐南集一线以西, 南抵唐南集和楚店集东西延长线, 西与河南省为界, 东西长约 140 km, 南北宽约 110 km。自北向南 - 自东向西主要有萧西复向斜、童亭背斜、南坪向斜、宿南背斜、宿南向斜、宿东向斜, 煤田面积约  $1.54 \times 10^4$  km<sup>2</sup>, 煤田内部划分为濉萧、宿县、临涣、涡阳 4 个矿区。

目前, 已知揭露地层有奥陶系、石炭系、二叠系、第三和第四系地层。由于淮北煤田的二叠系包含一套完整的浅水三角洲沉积构造序列, 所以二叠系地层为主要含煤地层[7]。

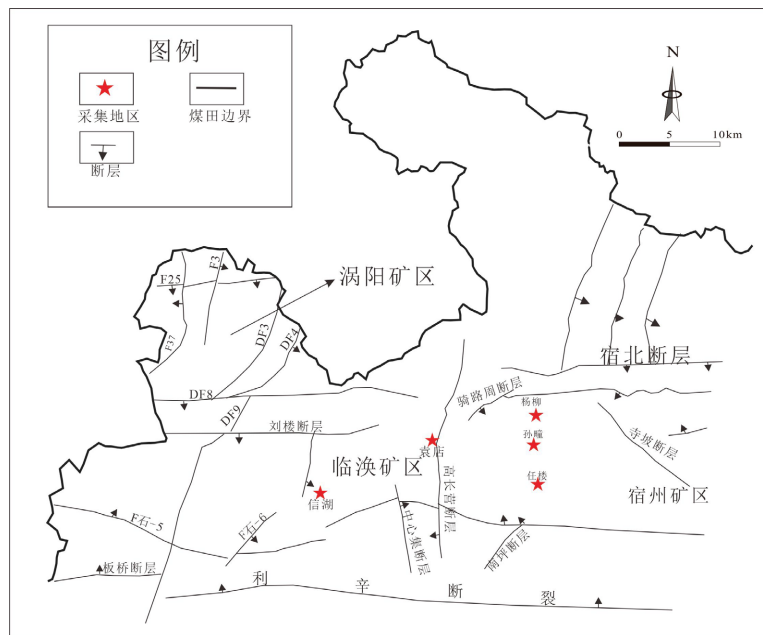


Figure 1. Regional geological background and coal sample collection map  
图 1. 区域地质背景及煤样采集图

### 3. 样品采集及分析方法

#### 3.1. 样品采集

本次研究所用煤样采自淮北煤田杨柳煤矿、袁店煤矿、孙疃煤矿、信湖煤矿和任楼煤矿(见图 1)。样品的采集充分考虑了地域分布、变质程度和主力煤层等因素。在样品采集的基础上,对各煤样进行 SEM 扫描电镜、低温液氮吸附性实验。

#### 3.2. 扫描电镜法

本文使用的扫描电镜的参数为最大分辨率  $< 1.0 \text{ nm}$ , 放大倍率为  $(1.2 - 10) \times 10^5$  倍, 根据中国石油和天然气行业标准 SY/T 5162-2014, 煤样在  $24^\circ\text{C}$  的温度下进行试验, 并且湿度保持在 35%。本次实验的加速电压设定在  $0.02 \sim 30 \text{ kV}$  范围内, 每个煤样大约随机选择 10~20 个点, 对其观察并选择最优质的图像进行分析。

#### 3.3. 低温 $\text{N}_2$ 吸附实验方法

根据中国国家标准 GB/T 19587-2004, 采用比表面积分析仪对各煤样的孔隙进行了低温  $\text{N}_2$  吸附实验。在测量前, 取每个煤样 1~2 g 用直径为 40~60 mm 的筛网筛选, 然后在真空烘箱中以  $90^\circ\text{C}$  的温度干燥 24 h, 以除去吸附在煤样中的水分和大气气体。为了提高检测精度和实际氮气吸附能力, 需要先将每个煤样的温度降低到与液氮相同的温度, 然后分别在 77 K 和 273 K 的温度下收集  $\text{N}_2$  吸附脱附测量数据, 并由仪器自动记录检测结果, 将检测结果带入到相应的公式进行计算, 得到对应的关系曲线图并进行分析。

### 4. 孔隙特征及分析

#### 4.1. SEM 下煤样孔裂隙的形貌特征

扫描电镜照片显示, 样品 ST-3 存在大量组织孔、碎粒孔(见图 2(a))、角砾孔(见图 2(b))、矿物质

孔(见图 2(c)), 其中组织孔孔径多为 5~50  $\mu\text{m}$ , 形状呈椭圆状、三角形状和不规则状。碎粒孔是煤受较严重的构造破坏产生而形成的碎粒之间的孔, 碎粒呈似圆状、条状或片状, 其孔径的大小为 0.5~5  $\mu\text{m}$ , 碎粒孔体积小, 易堵塞, 会影响煤层气发育和赋存。角砾孔孔径为 2~10  $\mu\text{m}$ , 角砾呈直边尖角状, 角砾孔发育较好, 并常有孔喉发育, 局部连通性好。同时, 角砾孔占优势, 对提高煤储层渗透率有利。在 RL-22-1 中发现大量缩聚裂隙(见图 2(d)), 孔径多为 0.5~1  $\mu\text{m}$ 。此外, 在 XH-3 中观察到张性裂隙(见图 2(e)), 并且在 XH-2 也发现有张性裂隙和剪性裂隙(见图 2(f))。孔径多介于 2~5  $\mu\text{m}$ , 呈线状、沟槽状, 具有方向性, 孔边缘为锯齿状, 使孔隙空间连通性差。另外, 发现部分张性裂隙和少量的碎粒孔。

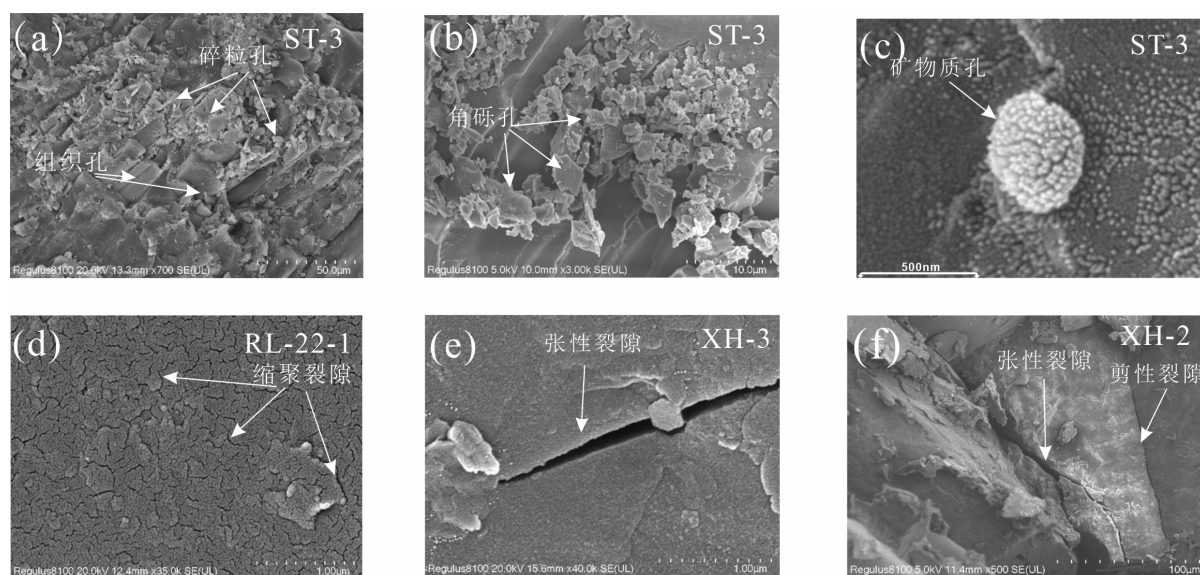


Figure 2. SEM images

图 2. SEM 图像

## 4.2. 低温 $\text{N}_2$ 吸附性实验

### 4.2.1. 平均孔容及比表面积

由煤样低温  $\text{N}_2$  实验测试结果(见表 1)可知: 孙疃煤矿样品的平均孔容为 0.00225  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均比表面积为 0.435  $\text{m}^2/\text{g}$ 。信湖煤矿样品的平均孔容为 0.0035  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 比表面积为 0.35  $\text{m}^2/\text{g}$ 。袁店煤矿样品孔容为 0.0028  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 比表面积为 0.22  $\text{m}^2/\text{g}$ 。杨柳煤矿样品孔容为 0.016  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 比表面积为 4.95  $\text{m}^2/\text{g}$ , 杨柳煤矿介孔提供孔容的能力远高于其他煤矿提供孔容的能力。通过低温液氮孔容比表面积曲线(见图 3), 可知孙疃、信湖、杨柳煤是由孔径 2~10 nm 的孔提供最大比表面积, 而袁店煤由孔径 10~50 nm 的孔提供最大比表面积。

Table 1. Test result of specific surface area and pore volume of low-temperature liquid nitrogen

表 1. 低温液氮比表面积及孔容测试结果

样品编号	ST-1	ST-2	XH-2	XH-3	YD-3	YL-1
介孔孔容( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.002	0.0025	0.002	0.005	0.0028	0.016
比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.49	0.38	0.33	0.37	0.22	4.95

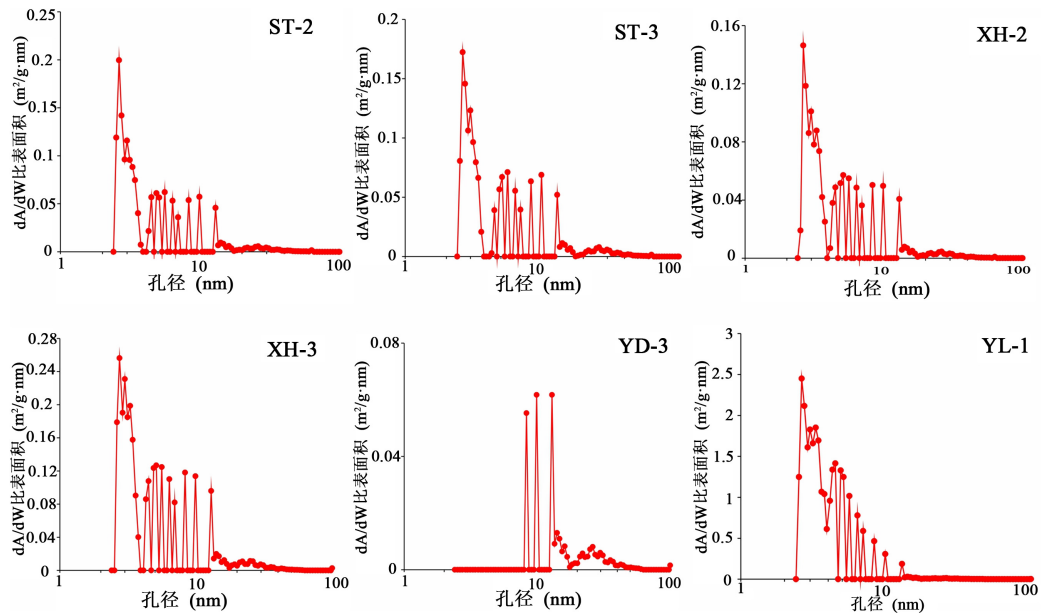


Figure 3. Low-temperature liquid nitrogen pore volume specific surface area diagrams

图 3. 低温液氮孔容比表面积曲线图

#### 4.2.2. 最可几孔容孔径分布

由煤样的孔容孔径分布(见图 4)可知: 孙疃和信湖煤矿样品的孔容孔径分布曲线具有相似特点: 孔容随孔径的增大而锐减, 主峰位于 2~5 nm 处; 孔径为 5~10 nm, 当孔径 > 50 nm 时, 对应的孔容极小, 说明孙疃煤矿和信湖煤矿孔隙以中孔为主, 大孔不太发育。而袁店和杨柳样品的孔容孔径分布与上述两种样品有一定的差异, 袁店煤样孔容随孔径的增大先增大而后缓慢减小, 主峰位于 5~10 nm, 孔径 5~50 nm, 当孔径 > 50 nm 时, 对应的孔容没有趋于零, 说明袁店矿区中孔发育而大孔较发育。杨柳煤矿与袁店煤矿孔容随孔径大小变化相似, 主峰位于 2~5 nm, 孔径 2~10 nm, 当孔径 > 10 nm 时, 对应的孔容趋于零, 说明杨柳矿区中孔发育, 大孔不发育。

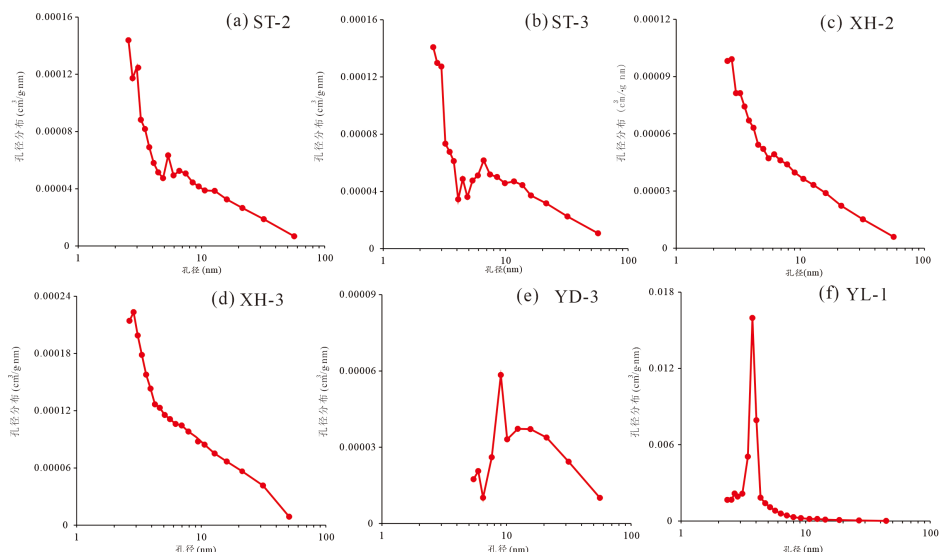


Figure 4. Pore volume aperture distribution diagrams

图 4. 孔容孔径分布图

### 4.2.3. 孔隙分形形态

IUPAC 提出了 6 种吸附/脱附滞后环类型[8], 通过与 IUPAC 吸脱附曲线类型对比, 可判断孙疃、信湖、袁店、杨柳矿区采集样品的低温液氮脱附滞后环类型都属于 H4 型, 煤样的孔隙形态(见图 5)由两种或多种组成: 当孔径为 2~5 nm 时, 以狭窄缝隙形孔为主, 同时含有部分两端开口透气孔和少量狭窄墨水形孔; 孔径为 5~10 nm 主要由长柱状、和少量墨水形孔组成; 孔径为 10~50 nm 主要为平行板状。

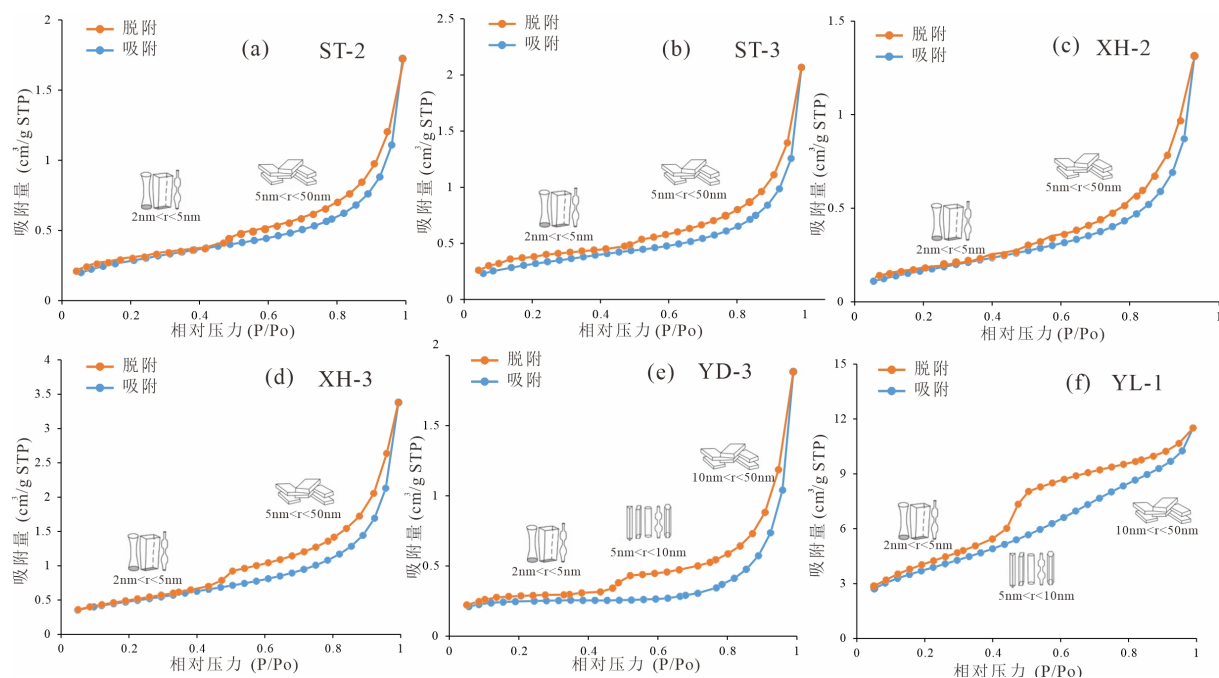


Figure 5. Low-temperature liquid nitrogen adsorption/desorption isotherm diagrams  
图 5. 低温液氮吸附/脱附等温线图

### 4.2.4. 孔隙分形特征

低温液氮吸附实验数据处理方式一般以分形维数计算模型为主, 如 BET 和 FHH 模型。其中, FHH 模型理论适用范围较广, 如下[9]:

$$\ln \frac{v}{v_0} = A \left[ \ln \left( \ln \frac{P_0}{P} \right) \right] + C \quad (1)$$

煤样孔隙分形维数的拟合过程和计算结果见表 2 和图 6, 以相对压力  $P/P_0 = 0.5$  为界,  $\ln(v/v_0)$  和  $\ln(\ln P/P_0)$  呈现两种不同的斜率, 各组的分形维数的拟合曲线的相关性系数  $R_2$  都大于 0.9, 最高达 0.999, 说明其拟合程度高, 表明淮北煤具有 2 种不同的孔隙分形特征。低压段 ( $P/P_0 < 0.5$ ) 相对应的孔径范围为 2~5 nm, 分形维数  $D_1$  为 2.3573~2.8809, 平均值为 2.5467; 高压段 ( $P/P_0 > 0.5$ ) 相对应的孔径范围为 5~50 nm, 分形维数  $D_2$  为 2.4708~2.8887, 平均值为 2.65265, 推断出淮北煤样孔径在 2~5 nm 和 5~50 nm 范围内有不同的孔隙分形特征, 并且在 5~50 nm 范围内可能还具有不同的孔隙分形特征。

相关学者认为, 低压段 ( $P/P_0 < 0.5$ ) 氮气分子吸附在煤颗粒表面的主要作用力为范德华力, 与孔隙表面粗糙程度相关, 因此  $D_1$  被称为孔隙表面分形维数; 高压段 ( $P/P_0 > 0.5$ ) 分界线左边的范德华力减弱, 毛细管力为氮气吸附的主要作用力, 与孔隙结构复杂程度有关, 因此  $D_2$  被称为孔隙结构分形维数[10]。观

察表 2 煤样的分形维数  $D_1$  大小关系为 XH-2 < ST-3 < ST-2 < YL-1 < XH-3 < YD-3, 其煤样的孔隙的表面粗糙程度逐渐增高。而本文煤样的分形维数  $D_2$  大小关系为 YD-3 < XH-2 < XH-3 < ST-3 < ST-2 < YL-1, 其孔隙结构复杂程度逐渐增高。并观察到  $D_2$  在同种矿区之间变化幅度不大, 表明同一煤矿孔隙结构复杂程度相似。

Table 2. Calculation result of fractal dimension of coal pores

表 2. 煤孔隙分形维数计算结果

样品编号	相对压力( $P/P_0$ ) < 0.5			相对压力( $P/P_0$ ) > 0.5			吸附回线类型
	$A_1$	$D_1$	$R_1^2$	$A_2$	$D_2$	$R_2^2$	
ST-2	-0.4925	2.5075	0.991	-0.3455	2.6545	0.9982	H4
ST-3	-0.5033	2.4967	0.9907	-0.354	2.646	0.9978	H4
XH-2	-0.6427	2.3573	0.9968	-0.3918	2.6082	0.9943	H4
XH-3	-0.4783	2.5217	0.9999	-0.3523	2.6477	0.9862	H4
YD-3	-0.1191	2.8809	0.8574	-0.5292	2.4708	0.991	H4
YL-1	-0.4839	2.5161	0.9995	-0.1113	2.8887	0.9539	H4

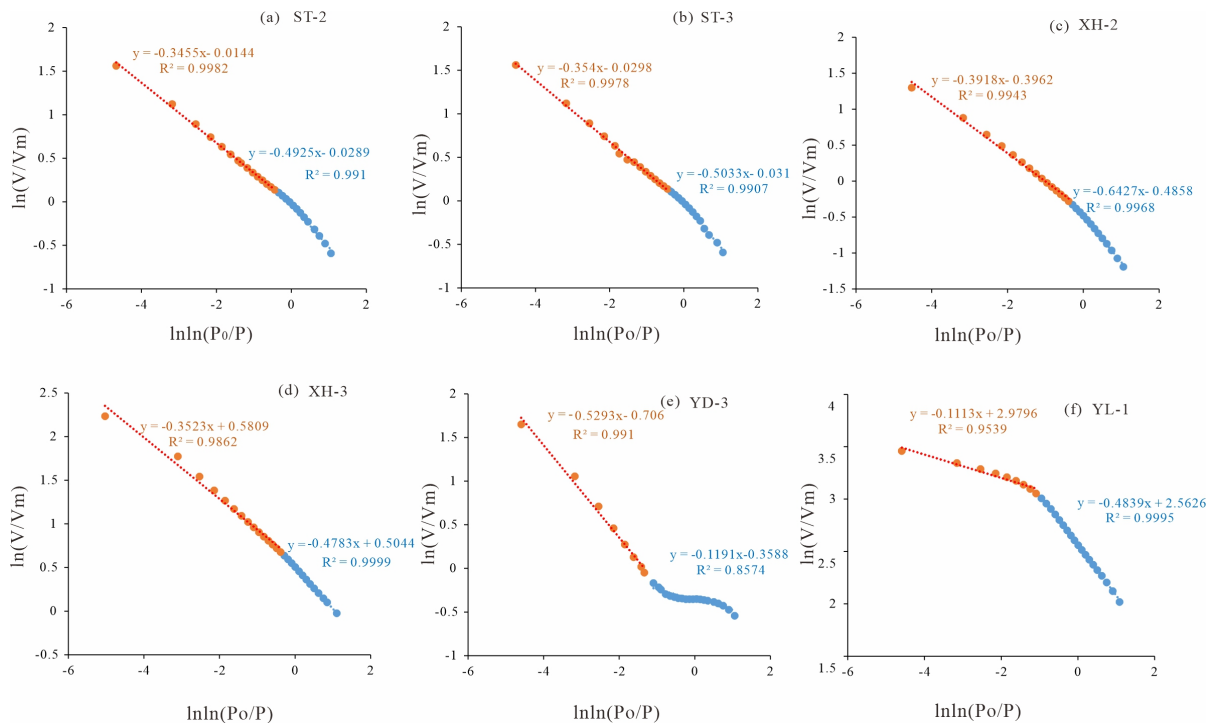


Figure 6. Pore fractal dimension diagrams

图 6. 孔隙分形维数图

## 5. 结论

1) SEM 结果显示, 淮北煤中富含组织孔和角砾孔, 偶见碎粒孔和矿物质孔。受构造作用影响, 煤中发育张性和剪切性裂隙, 表明淮北煤孔隙发育良好。

2) 低温  $N_2$  实验测试结果表明: 杨柳煤中介孔(2~50 nm)提供孔容的能力远大于其他煤中介孔提供孔容的能力; 孙疃、信湖、杨柳煤是由孔径 2~10 nm 的孔提供最大比表面积, 而袁店煤由孔径 10~50 nm 的孔提供最大比表面积。

3) 低温  $N_2$  脱附曲线为 H4 型曲线, 可将孔隙分为三种形态: 当孔径大小在 2~5 nm 时, 以狭窄缝隙形孔为主, 同时含有部分两端开口孔和少量墨水瓶形孔; 当孔径大小在 5~10 nm 时, 主要由柱状和少量墨水瓶状组成; 当孔径大小在 10~50 nm 时, 主要为平行板状孔。本文在前人提供的基础上, 增加了孔径在 5~10 nm 的孔隙结构, 精进了对淮北煤田纳米孔隙的结构划分。

4) 煤的分形维数  $D_1$  大小关系为  $XH-2 < ST-3 < ST-2 < YL-1 < XH-3 < YD-3$ , 其煤样的孔隙的表面粗糙程度逐渐增高。而分形维数  $D_2$  大小关系为  $YD-3 < XH-2 < XH-3 < ST-3 < ST-2 < YL-1$ , 其孔隙结构复杂程度逐渐增高, 表明了淮北煤田不同矿井其孔隙结构复杂程度都不相同, 单一分析不具普适性。

## 基金项目

安徽高校协同创新项目(GXXT-2021-018); 省级大学生创新创业训练计划项目(S202110379198, 深部低渗煤层气储层孔裂隙三维可视化表征); 宿州学院博士后科研启动基金(2022BSH001); 安徽省高校自然科学研究项目(KJ2021A1113)。

## 参考文献

- [1] 张文永, 朱文伟, 窦新钊, 等. 两淮煤田煤系天然气勘探开发研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(1): 245-251.
- [2] 窦新钊, 朱文伟, 俞显忠, 等. 安徽两淮地区煤层气勘探开发现状及建议[J]. 安徽地质, 2015, 25(2): 115-118.
- [3] 姚艳斌, 刘大猛, 黄文辉, 等. 两淮煤田煤储层孔-裂隙系统与煤层气产出性能研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(2): 163-168.
- [4] 魏强. 淮南潘集深部煤储层吸附解吸特征分析[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.
- [5] Wei, Q., Zheng, K.G., Hu, B.L., *et al.* (2021) Methane Adsorption Capacity of Deep-Buried Coals Based on Pore Structure in the Panji Deep Area of Huainan Coalfield, China. *Energy & Fuels*, **35**, 4775-4790. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03800>
- [6] Wei, Q., Li, X.Q., Hu, B.L., *et al.* (2019) Reservoir Characteristics and Coalbed Methane Resource Evaluation of Deep-Buried Coals: A Case Study of the No.13-1 Coal Seam from the Panji Deep Area in Huainan Coalfield, Southern North China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **179**, 867-884. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.100>
- [7] 宋立军, 李增学, 吴冲龙, 等. 安徽淮北煤田二叠系沉积环境与聚煤规律分析[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(5): 1-3.
- [8] Sing, K.S.W. (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [9] 王观宏, 冯睿智, 简阔, 等. 基于低温液氮吸附实验的沁南无烟煤孔隙结构特征[J]. 中国科技论文, 2022, 17(5): 488-494.
- [10] 黄婷, 刘正. 榆社-武乡区块煤储层孔隙结构特征及其影响因素分析[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(7): 227-233.