

淮北煤田临涣矿区煤的孔隙结构分析

未子林^{1*}, 魏强^{1,2#}, 柳振宇¹, 赵孔雨¹, 夏胡斌¹

¹宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

²合肥综合性国家科学中心能源研究院, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年2月20日; 录用日期: 2024年3月20日; 发布日期: 2024年3月29日

摘要

为分析淮北煤田临涣矿区煤样的孔隙结构, 以淮北煤田临涣矿区煤为研究对象, 结合低温 N_2 吸附实验和数理统计方法, 分析了煤的孔隙结构及分形特征, 讨论了孔隙结构参数与分形维数的关系。结果表明: 煤的低温 N_2 等温曲线与IUPAC分类的IV型接近, 回滞环近似H3和H4型, 主要为平板状和狭缝型孔隙。煤的孔容介于 $0.06\sim 0.45\text{ cm}^3/100\text{ g}$ (平均值: $0.15\text{ cm}^3/100\text{ g}$), 比表面积介于 $0.19\sim 2.25\text{ m}^2/\text{g}$ (平均值: $0.68\text{ m}^2/\text{g}$)。分形维数 D_1 介于 $2.328\sim 2.7122$ (平均值: 2.534), 分形维数 D_2 介于 $2.432\sim 2.5933$ (平均值: 2.531), 反映了孔隙结构的非均质性程度较高。由分形维数和孔容和比表面积的关系知: 煤样分形维数 D_1 与孔容和比表面积之间没有关系; 分形维数 D_2 与孔容和比表面积均存在弱正相关关系。

关键词

孔隙结构, 孔容, 比表面积, 分形维数, 淮北煤田

Pore Structure Analysis of Coals in Linhuan Mining Area of the Huaibei Coalfield

Zilin Wei^{1*}, Qiang Wei^{1,2#}, Zhenyu Liu¹, Kongyu Zhao¹, Hubin Xia¹

¹School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

²Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei Anhui

Received: Feb. 20th, 2024; accepted: Mar. 20th, 2024; published: Mar. 29th, 2024

Abstract

In order to analyze the pore structure of coal samples in Linhuan mining area of Huaibei coal field, taking the coals in Linhuan Mining Area of the Huaibei Coalfield as the research objects, combined

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 未子林, 魏强, 柳振宇, 赵孔雨, 夏胡斌. 淮北煤田临涣矿区煤的孔隙结构分析[J]. 自然科学, 2024, 12(2): 358-364. DOI: 10.12677/ojns.2024.122042

with the low temperature N_2 adsorption experiment and mathematical statistics, the pore structure and fractal characteristics of coals were analyzed, and the relationship between pore structure parameters and fractal dimension was discussed. Result shows that the isothermal curve is close to the type IV of IUPAC classification, and the adsorption hysteresis loop is similar to H3 and H4, which are flat and slit pores. The pore volume of coal in the Linhuan Mining Area is $0.06\sim 0.45\text{ cm}^3/100\text{ g}$ (Avg value: $0.15\text{ cm}^3/100\text{ g}$), and the specific surface area is $0.19\sim 2.25\text{ m}^2/\text{g}$ (Avg value: $0.68\text{ m}^2/\text{g}$). The fractal dimension D_1 is $2.328\sim 2.7122$ (Avg value: 2.534), and the fractal dimension D_2 is $2.432\sim 2.5933$ (Avg value: 2.531), which reflects the high degree of heterogeneity of pore structure. There is no relationship between the fractal dimension D_1 of coal samples and the pore volume and specific surface area. There is a weak positive correlation between fractal dimension D_2 and pore volume and specific surface area.

Keywords

Pore Structure, Pore Volume, Specific surface Area, Fractal Dimension, the HuaiBei Coalfield

Copyright © 2024 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

煤是一种具有复杂孔隙的介质，孔隙结构特征对煤层气的赋存、扩散、渗流及产出具有重要的控制作用。表征煤孔隙结构技术和方法较多[1]其中低温液氮吸附法是分析吸附孔孔隙特性的有效方法，其主要用于测定煤的孔隙形态、孔隙结构、孔隙连通性等特征。相较其他方法，低温氮气法能够通过吸附回线反映介孔(2~50 nm)结构形态[2] [3] [4] [5]。本文基于前人研究，分析了分形维数与孔隙结构参数的关系。

2. 地质背景

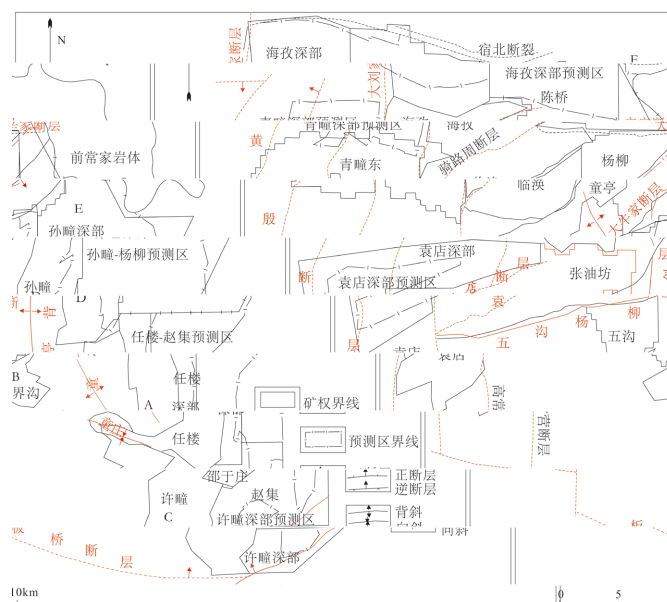


Figure 1. Location and structure map of Linhuan Mining Area

图 1. 临涣矿区位置及构造图

安徽省煤炭资源主要分布在两淮煤田, 淮北煤田位于华北板块东南缘, 处于徐宿弧形推覆构造带前缘和外缘带, 淮北煤田所处构造位置特殊, 在地质历史时期地层遭受多期的构造变形, 因此形成了形态复杂的构造系统。煤层为 1~11 等多个煤组, 赋存于三叠纪煤系中。

临涣矿区位于淮北煤田南部, 东界以南坪断层与宿州市矿区相接, 西界以大刘家断层与涡阳矿区为邻。地跨宿州市、濉溪、涡阳、蒙城等县, 东西长 50 公里, 南北宽约 30 公里, 面积约为 1500 平方公里。矿区外侧, 西及西南部有零星的震旦、寒武纪地层出露, 区内均为厚 260~400 m 的新生界松散层所覆盖, 经钻探揭露, 石炭-二叠系为该区含煤地层。其中二叠系有 11 个煤层(组), 共含煤 9~25 层, 总厚 10~23 m。其中, 可采煤 6~9 层, 总厚度 9~14 m。区内有童亭背斜、五沟向斜、韩村单斜和袁店单斜等, 断裂较发育, 地层倾角 10°~20°, 局部达 25°~46°。矿区构造及样品采集位置如图 1 所示[6]。

3. 样品与实验

样品带回实验室后, 依据相关标准, 采用比表面积分析仪(Microseritics Gemini VII 2390)进行氮气(N₂)吸附分析。首先对样品进行粉碎, 筛选出粒径在 40~60 目(0.25~0.45 mm)区间内的样品, 然后在 110℃ 下干燥 12 h, 以除去吸附的水分, 接着在 0~0.995 的压力下对符合标准的样品进行低温氮气实验; 根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET)模型来获得比表面积[7]。再使用 Frenkel-Halesy-Hill (FHH)模型计算样品分形维数。计算公式为[8]:

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

式中, V 是平衡压力下的吸附体积, cm³/g; V_m 是平衡压力下的单层覆盖体积, cm³/g; A 是根据 $\ln(\ln(P_0/P))$ 与 $\ln(V/V_m)$ 的关系图进行直线拟合所得的值; P 是吸附过程中的平衡压力, MPa; P_0 是吸附过程中的饱和压力, MPa; C 是常数。

4. 介孔结构参数特征

4.1. 吸脱附曲线

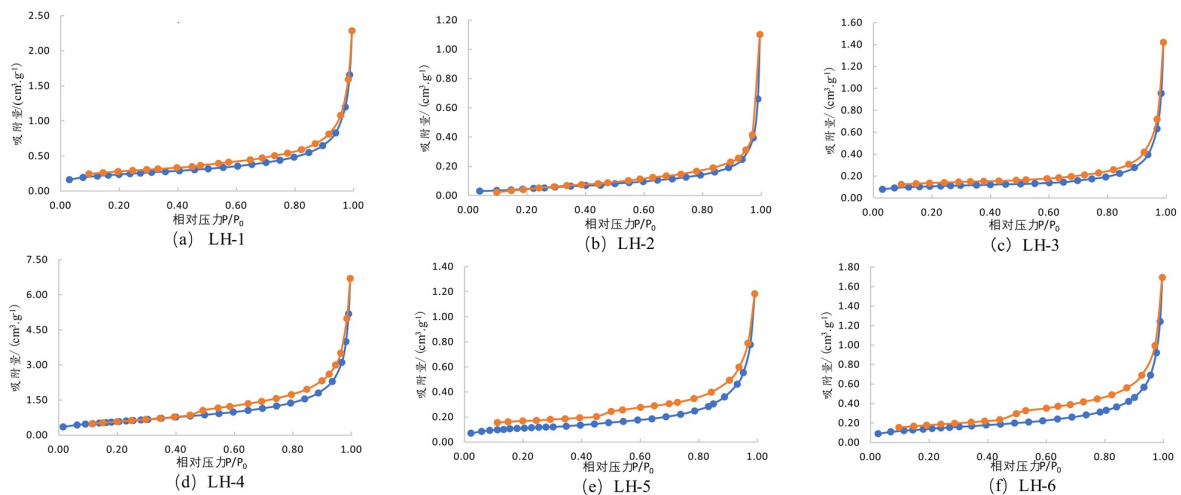


Figure 2. Nitrogen adsorption-desorption curve of coal samples in Linhuan Mining Area

图 2. 临涣矿区煤样氮气吸脱附曲线

样品的氮气吸附等温曲线总体呈反“S”型, 其与国际理论与应用化学联合会(IUPAC) [9]分类方案等

温吸附线分类标准的IV型最为接近, 具有吸附台阶, 本次研究所选取的煤样的低温氮气吸/脱附曲线如图2所示。根据 IUPAC 对回滞环的分类[10][11], 研究区样品的吸附回滞环近似 H3、H4 型, 样品 LH-1, LH-2 和 LH-3 符合 H3 型回滞环类型, H3 回滞环吸附量与压力呈正相关关系, 但在较高的相对压力下吸附曲线并未显示最大吸附量, 指示这类孔隙具有相当强的吸附能力, 孔隙形态呈平板状。样品 LH-4, LH-5 和 LH-6 符合 H4 回滞环类型, H4 型回滞环狭窄细长, 孔隙连通性不佳, 孔隙形态为楔形。吸脱附曲线揭示了煤样孔隙以平板状和狭缝型孔隙为主。

4.2. 孔容和比表面积

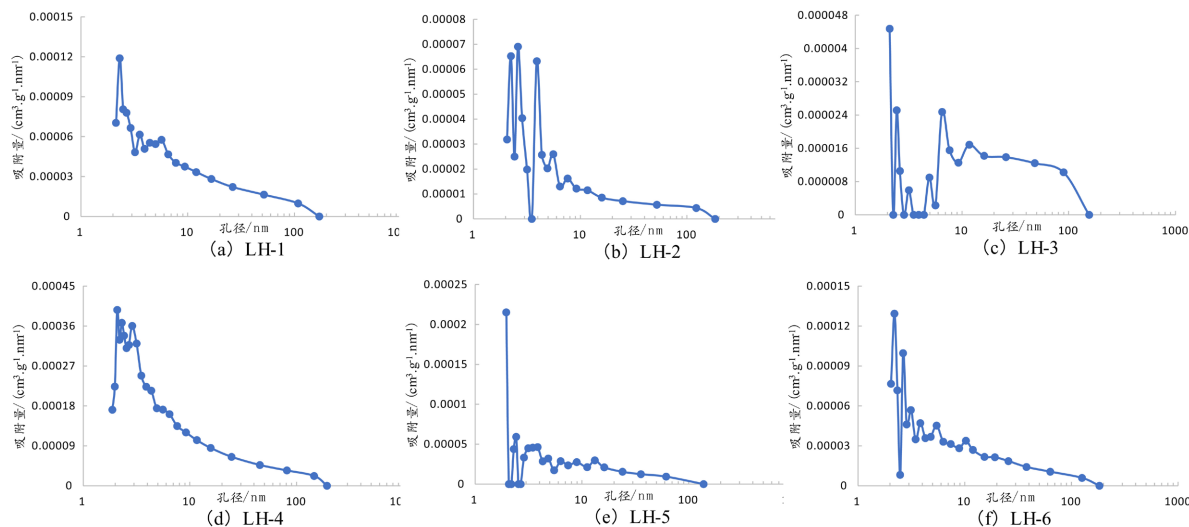


Figure 3. The pore size distribution curve of coal samples in Linhuan Mining Area

图3. 临涣矿区煤样孔径分布曲线

Table 1. Data of pore size and specific surface area of coal samples in Linhuan Mining Area

表1. 临涣矿区煤样孔径和比表面积数据

样品编号	孔容/($\text{cm}^3 \cdot 100\text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LH-1	0.16	0.60
LH-2	0.06	0.25
LH-3	0.08	0.19
LH-4	0.45	2.25
LH-5	0.08	0.36
LH-6	0.10	0.43

BET 多分子模型是测定多孔固体比表面积的经典方法。故而, 本文孔隙结构参数均采用 BJH 模型得到。基于孔容随孔径分布曲线显示; 如图3所示。可将样品分为2类。第一类如煤样 LH-1 和 LH-4, 孔容最可几孔径分布曲线呈现一个主峰和两个次峰, 其中主峰分布在 2~3 nm 之间, 两个次峰分布在 3~6 nm 之间。其余样品为第二类存在一个主峰和多个次峰, 这一类的煤样主峰也在 2~3 nm 之间, 临涣矿区煤样孔径分布曲线如图3所示。

样品的结构参数如表1所示。由数据可知样品孔容大小介于数值 0.06~0.45 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 之间, 平均孔容大小为 0.15 $\text{cm}^3/100\text{g}$, BET 比表面积介于 0.19~2.25 m^2/g , 平均大小为 0.68 m^2/g , 对比发现样品 LH-5

和 LH-6 孔容和比表面积大小在数值上较为接近。煤样 LH-4 在所有样品中具有最大的介孔结构参数。

5. 孔隙分形维数特征

煤样分形维数拟合如图 4 所示。图 4 中的数据点以相对压力 0.5 为界划分出 2 个部分。依据 Wei 等[12] 可计算出此分界点所对应的孔径大约为 4 nm。由图 4 分析可知，样品的氮气吸附体积与相对压力的双对数曲线相关性均较好。

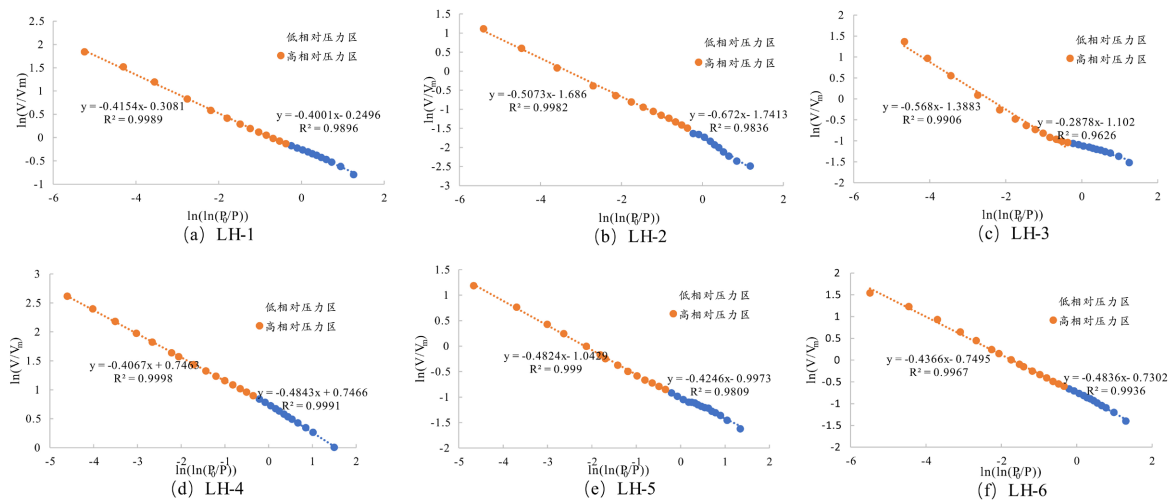


Figure 4. Fractal dimension fitting diagram of coal samples in Linhuan Mining Area

图 4. 临涣矿区煤样分形维数拟合图

煤样分形维数如表 2 所示。样品 LH-1, LH-2, LH-4, LH-6 参数 D_2 大于 D_1 说明孔隙内部结构复杂程度大于孔隙表面。对比发现，样品 LH-3 和 LH-5，参数 D_2 小于 D_1 。上述证据表明，煤样孔隙内部结构复杂程度小于孔隙表面。

Table 2. Pore fractal dimension of coal samples in Linhuan Mining Area

表 2. 临涣矿区煤样孔隙分形维数

样品编号	P/P ₀ : (0~0.5)			P/P ₀ : (0.5~1)		
	A_1	$D_1 = 3 + A_1$	R^2	A_2	$D_2 = 3 + A_2$	R^2
LH-1	-0.4001	2.5559	0.9896	-0.4154	2.5846	0.9989
LH-2	-0.6720	2.3280	0.9836	-0.5073	2.4927	0.9982
LH-3	-0.2878	2.7122	0.9626	-0.5680	2.4320	0.9906
LH-4	-0.4843	2.5157	0.9998	-0.4067	2.5933	0.9994
LH-5	-0.4246	2.5754	0.9809	-0.4824	2.5176	0.9990
LH-6	-0.4836	2.5164	0.9936	-0.4366	2.5634	0.9967

6. 分形维数与孔隙结构参数的关系

分形维数与孔隙结构关系拟合如图 5 所示。从图 5 可知，分形维数 D_1 与孔容和比表面积之间没有关系，分形维数 D_2 与孔容和比表面积存在较弱的正相关关系。

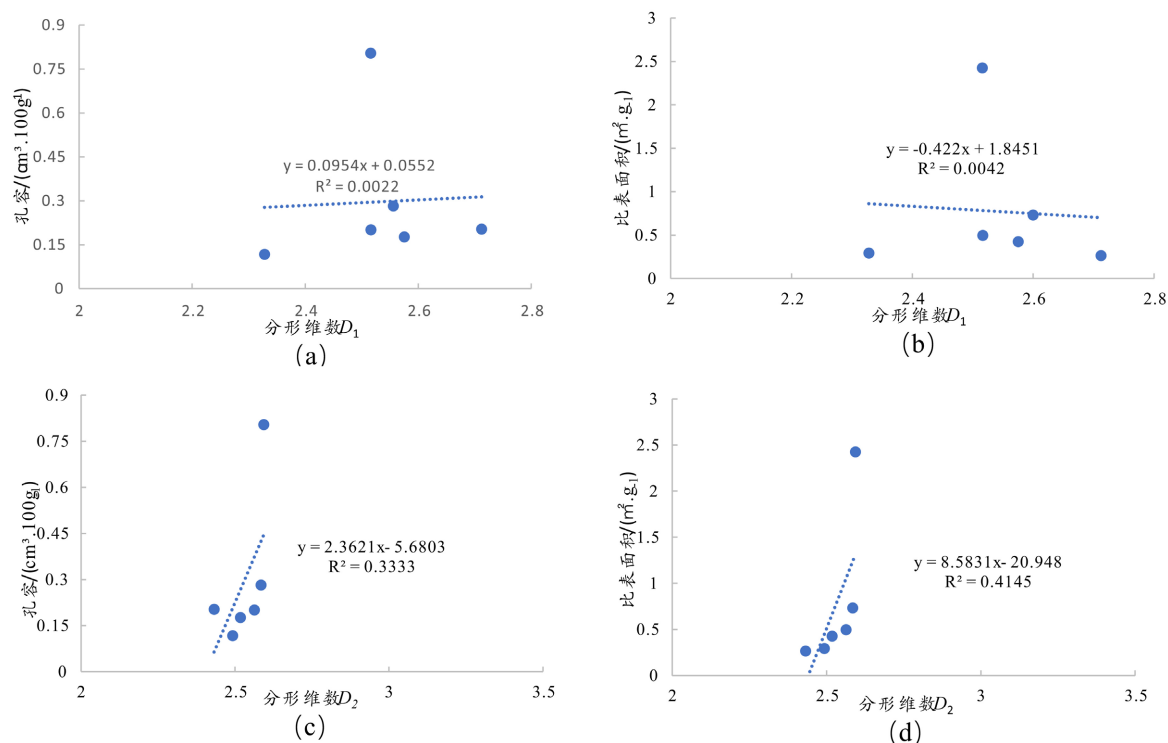


Figure 5. Fitting the relationship between fractal dimension and pore structure

图 5. 分形维数与孔隙结构关系拟合

7. 结论

1) 淮北煤田临涣矿区煤样孔容值介于 0.06~0.45 cm³/100 g (平均值: 0.15 cm³/100 g), 比表面积介于 0.19~2.25 m²/g (平均值: 0.68 m²/g)。分形维数 D_1 介于 2.328~2.7122, 分形维数 D_2 介于 2.432~2.5933, 反映了临涣矿区孔隙结构的非均质性程度较高。

2) 由分形维数和孔容和比表面积的关系知: 分形维数 D_1 与孔容和比表面积之间没有关系; 分形维数 D_2 与孔容和比表面积均存在弱正相关关系。

基金项目

安徽高校协同创新项目(GXXT-2021-018); 宿州学院第十七届大学生科研立项(YBXM23-028, ZCXM23-008); 安徽省省级大学生创新创业训练计划项目(S202310379184); 宿州学院博士后科研启动基金(2022BSH001); 安徽宿南碎裂煤水文特征与含气潜力分析项目(2023xhx013); 淮北煤田宿州矿区煤层气地质特征及成藏条件研究(HKLPGE-202304)。

参考文献

- [1] 赵迪斐, 郭英海, 毛潇潇, 等. 基于压汞、氮气吸附与 FE-SEM 的无烟煤微纳米孔特征[J]. 煤炭学报, 2017, 42(6): 1517-1526.
- [2] 杨宇, 孙晗森, 彭小东, 等. 煤层气储层孔隙结构分形特征定量研究[J]. 特种油气藏, 2013, 20(1): 31-33.
- [3] 赵爱红, 廖毅, 唐修义, 等. 煤的孔隙结构分形定量研究[J]. 煤炭学报, 1998, 23(4): 439-442.
- [4] 高为, 易同生, 金军, 等. 黔西地区煤样孔隙综合分形特征及对孔渗性的影响[J]. 煤炭学报, 2017, 42(5): 1258-1265.
- [5] 张岩, 刘金城, 徐浩, 等. 陆相与过渡相煤系页岩孔隙结构及分形特征对比——以鄂尔多斯盆地东北缘延安组

- 与太原组为例[J]. 石油学报, 2017, 38(9): 1036-1046.
- [6] 魏振岱. 安徽省煤炭资源赋存规律与找煤预测[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 122-124.
- [7] 舒建生, 贾建称, 王跃忠, 等. 地质构造复杂程度定量化评价: 以涡北煤矿为例[J]. 煤田地质与勘探, 2010, 38(6): 22-26.
- [8] Crutis, M.E., Sondergeld, C.H., Ambrose, R.J., *et al.* (2012) Microstructural Investigation of Gas Shales in Two and Three Dimensions Using Nanometer-Scale Resolution Imaging. *AAPG Bulletin*, **96**, 665-677.
<https://doi.org/10.1306/08151110188>
- [9] 赵文智, 沈安江, 胡素云, 等. 中国碳酸盐岩储集层大型化发育的地质条件与分布特征[J]. 石油勘探与开发, 2012, 9(1): 1-12.
- [10] 肖磊, 李卓, 杨有东, 等. 渝东南下志留统龙马溪组不同岩相页岩的孔隙结构与分形特征[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(2): 512-521.
- [11] 李鹏, 闫长辉, 田园媛, 等. 基于等温吸附曲线形态研究泥页岩孔隙结构特[J]. 科技资讯, 2015, 13(18): 240-241.
- [12] Wei, Q., Li, X.Q., Zhang, J.Z., *et al.* (2019) Full Size Pore Structure Characterization of Deep-Buried Coals and Its Impact on Methane Adsorption Capacity: A Case Study of the Shihezi Formation Coals from the Panji Deep Area in Huainan Coalfield, Southern North China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **173**, 975-989.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.10.100>