

低阶煤吸附孔特征及分形表征

周三栋¹,刘大锰¹,蔡益栋¹,姚艳斌¹,焦永艳²,任世君³

[1. 中国地质大学(北京) 能源学院,北京 100083; 2. 中地宝联(北京)国土资源勘查技术有限公司,北京 100193;
3. 中国石油 青海油田公司 采油三厂,青海 816400]

摘要: 采集8个具代表性的不同宏观煤岩类型的低阶煤岩进行了低温液氮吸附和甲烷等温吸附实验,探讨了低阶煤的吸附孔特征,确定了适合低阶煤吸附孔隙分形模型及分形维数与孔结构、吸附性能的关联性。由此将低阶煤的吸/脱附曲线划为四类并对应4种孔隙,光亮型煤中主要为一端封闭的锥形孔,半亮型煤中主要为墨水瓶状孔,半暗型煤包含了开放型的圆筒状孔和一端封闭的尖劈形孔,暗淡型煤则以开放型的圆筒状孔为主。结果表明,FHH模型相对BET模型分形较符合低阶煤孔隙特征;FHH中不同宏观煤岩类型在相对压力0~0.5和0.5~1.0吸附特征各异得到分维数 D_{21} 和 D_{22} ,其中 D_{21} 表征煤吸附孔表面粗糙度而 D_{22} 表征吸附孔结构不规则性; D_{21} 越高,孔比表面积越大, D_{22} 越高,平均孔径越小,微孔含量越高,孔隙非均质性越强; D_{21} 较 D_{22} 对低阶煤的吸附性能控制作用大,表现为高 D_{21} 低 D_{22} 时,吸附能力最大,累计比表面积分维数增高,吸附能力增大。因此,低阶煤的吸附过程随压力增大为单分子层过渡到多分子层吸附为主。

关键词: 比表面积;FHH模型;低温液氮吸附;分形维数;孔结构;低阶煤

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

Characterization and fractal nature of adsorption pores in low rank coal

Zhou Sandong¹, Liu Dameng¹, Cai Yidong¹, Yao Yanbin¹, Jiao Yongyan², Ren Shijun³

[1. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Zhong Di Bao Lian (Beijing) Land & Resource Exploration Technology Co., Ltd., Beijing 100193, China;
3. No. 3 Oil Extraction Factory, Qinghai Oil Field Company, PetroChina, Qinghai 816400, China]

Abstract: We collected 8 kinds of low rank coal (LRC) with distinguished macrolithotypes, carried out some experiments like the low-temperature liquid nitrogen adsorption and isothermal methane adsorption, discussed the LRC adsorption pore characteristics, and established the relationship between fractal model suitable for LRC adsorption pores and fractal dimension with pore structures and adsorption capacities. From this, the LRC adsorption/desorption curves are divided into four categories with 4 corresponding pore types: taper-shaped pores with one end closed being dominant in bright coal, ink-bottle-shaped pores dominating semi-bright coal, open-cylindric pores and wedge-shaped ones occurring in semidull coal, and open-cylindric pores being predominant in dull coal. Results show that (1) compared with the BET model, the FHH model is more appropriate for the characterization of LRC pores in respect of fractal nature; (2) the various macrolithotypes in FHH model show different adsorption characteristics at relative pressure 0~0.5 and 0.5~1.0 and have fractal dimensions D_{21} and D_{22} respectively, with D_{21} representing the surface roughness of adsorption pores and D_{22} the irregularity of the pore structures. As D_{21} gets bigger, the pore specific surface area increases, whereas the bigger D_{22} gets, the smaller the average pore size becomes, the higher the micropore content is, and the larger the pore heterogeneity is; (3) D_{21} is more effective than D_{22} in controlling the adsorption capacity of LRC. When the coal is characterized by high D_{21} and low D_{22} , the adsorption capacity is the strongest, and the adsorption capacity enlarges as the fractal dimension of cumulative specific surface area increases. The LRC adsorption process subsequently shows transition from predominance of monomolecular layer adsorption to predominance of polymolecular layer adsorption with increasing pressure.

收稿日期:2017-04-15;修订日期:2018-02-20。

第一作者简介:周三栋(1991—),男,博士研究生,煤储层物性。E-mail:sandongzhou@163.com。

通讯作者简介:刘大锰(1965—),男,教授、博士生导师,煤层气地质与开发。E-mail:Email: dmliu@cugb.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41772160;41602170);国家科技重大专项(2016ZX05043-001);中央高校基本科研业务专项基金项目(2652017302)。

Key words: specific surface area, FHH model, low-temperature liquid nitrogen adsorption, fractal dimension, pore structure, LRC

低阶煤是指最大镜质体反射率($R_{o,m}$)小于0.65%的煤岩,其中长焰煤是指最大镜质体反射率($R_{o,m}$)在0.50%~0.65%的高挥发分低煤级烟煤^[1-2]。我国低阶煤主要分布于西北的准噶尔盆地、吐哈盆地、塔里木盆地等侏罗纪含煤地层中,以及鄂尔多斯盆地东北部晚石炭世和早二叠世含煤地层中^[3-4]。全国2 000 m以浅低阶煤煤层气资源量为 $4.30 \times 10^{12} \text{ m}^3$,其中淮南煤田为 $5 473.14 \times 10^8 \text{ m}^3$,准东煤田 $742.50 \times 10^8 \text{ m}^3$,鄂尔多斯保德区块 $1.36 \times 10^8 \text{ m}^3$,且近年来我国在山西保德、新疆阜康等地低阶煤煤层气开发中取得了较大的突破。准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地低阶煤煤层气资源丰富,勘探开发潜力巨大,但低阶煤煤层气储层物性(尤其是吸附孔的特性)仍不明朗。前人结合煤体形变、实验温度、煤样粒度等研究表明,煤的煤级、煤质、煤岩组分对煤吸附能力影响较大,但在煤岩组分对煤的吸附能力影响上存在较大的分歧,一般认为富镜质组的亮煤具有较高的吸附能力^[5],Chalmers和Bustin^[6]则认为不同煤级煤储层吸附能力规律不一致,Bustin和Clarkson^[7]认为煤的吸附能力与煤的组分特征不存在显著相关关系。Galimov^[8]认为腐殖型有机质在低成熟度($R_{o,m} = 0.5\% \sim 0.7\%$,大致相当于长焰煤阶段)下足已产生超大型气田的甲烷量,但低阶煤中不同宏观煤岩类型储层物性差异较大,因此探讨不同类型的低阶煤(本文以长焰煤中相同镜质体反射率煤岩为代表)的吸附孔隙特征,有助于理解由于煤岩类型引起的煤储层吸附性差异,为我国低阶煤煤层气的储层物性提供有用的信息。

1 样品采集与实验测试

研究样品采自准噶尔盆地和鄂尔多斯盆地保德区块的矿井工作面,样品涵括了光亮型煤、半亮型煤、半

暗型煤和暗淡型煤(表1),为了实现对不同宏观煤岩类型的孔隙和吸附能力的分析,设计并开展了I和II两个系列实验。系列I:将2~5 g粒径为0.18~0.25 mm的样品经过24 h干燥抽真空处理,以纯度大于99.99%氮气为吸附质,仪器为美国ASAP2020比表面孔径测定仪(设备最小可检测0.35 nm的孔隙数据并提供多种全面分析):在低温(-196 ℃)、低压(小于0.127 MPa)条件下测量平衡蒸汽压下煤样的氮气吸附量和脱附量,并根据BET(Brunauer-Emmett-Teller)多分子层吸附理论计算煤比表面积;应用BJH(Barrett-Johnner-Halenda)理论和Kelvin方程,得到煤孔径和孔隙体积分布。系列II:利用煤岩甲烷等温吸附实验探讨吸附能力,将100 g以上粒径0.18~0.25 mm煤粉样置于ISO-300气体自动化等温吸附解吸仪,并参考GB/T 19560—2004标准测试低阶煤吸附性能,并根据Langmuir方程计算兰氏体积和兰氏压力,分析分形维数与吸附能力的关联性。

2 实验结果与分析

2.1 低温氮实验结果

采用Hodot孔径分类方案^[9]:微孔(<10 nm)、小孔(10~100 nm)、中孔(100~1 000 nm)和大孔(>1 000 nm)。低阶煤中各种煤岩类型孔隙测试中孔径以小孔为主,且孔隙结构中以小中孔对总孔容和比表面积贡献最大(表2),吸附孔(微孔和小孔)特征对煤中气体的吸附、解吸和扩散性能影响大^[10-12]。由表2知,低阶煤中光亮型煤—半亮型煤—半暗型煤,孔隙结构变化规律明显,其中比表面积和总孔体积逐渐增大,微孔所占总孔体积比例由0.4%增大至29.1%,微孔所占比表面积比例由2.5%~73.0%,半亮型煤和半暗型煤中微孔对比表面积贡献大;小孔所占总孔体积比例基本为60%。

表1 低阶煤宏观煤岩类型和工业分析数据
Table 1 LRC macrolithotypes and its proximate analysis

样品编号	采样点	层位	$R_{o,m}/\%$	煤岩类型	^a 水分/%	^b 灰分/%	^c 挥发分/%	^a 固定碳/%
GL1	准噶尔盆地	J ₂ x	0.6	光亮型煤	3.13	6.89	33.73	56.25
GL2	准噶尔盆地	J ₂ x	0.6	光亮型煤	12.83	5.97	27.35	53.85
BL1	保德区块	P ₁ s	0.6	半亮型煤	2.64	13.62	30.39	53.35
BL2	保德区块	P ₁ s	0.6	光亮型煤	1.99	21.28	27.74	48.99
BA1	保德区块	P ₁ s	0.6	半暗型煤	2.48	15.13	32.69	49.70
BA2	保德区块	P ₁ s	0.6	光亮型煤	7.02	8.25	33.94	50.79
AD1	准噶尔盆地	J ₂ x	0.6	暗淡型煤	4.57	6.06	36.25	53.12
AD2	准噶尔盆地	J ₂ x	0.6	光亮型煤	3.50	2.66	29.06	64.78

注:J₂x为中侏罗统西山窑组;P₁s为下二叠统山西组。^a为空气干燥基;^b为干燥基;^c为干燥无灰基。

表2 低阶煤低温液氮吸附孔隙特征测试结果

Table 2 Test results for LRC pore characteristics by liquid nitrogen adsorption

样品编号	BET 比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	孔体积所占比例/%			比表面积比例/%		
				微孔	小孔	中孔	微孔	小孔	中孔
GL1	0.35	1.72	19.86	0.4	52.2	47.4	2.5	82.0	15.5
GL2	1.47	5.72	15.58	8.7	59.3	32.0	48.0	46.7	5.3
BL1	2.05	6.32	12.34	23.6	59.8	16.6	66.1	32.6	1.3
BL2	2.81	6.72	9.57	29.1	56.0	14.8	73.0	26.0	1.0
BA1	3.83	11.56	12.06	23.4	56.7	19.9	70.4	27.5	2.1
BA2	2.14	6.11	11.42	15.8	54.9	29.3	63.5	33.7	2.8
AD1	0.70	2.68	15.36	7.5	61.9	33.7	30.5	63.0	6.5
AD2	0.29	1.18	16.18	10.9	57.3	31.8	40.2	54.7	5.1

2.2 煤的孔隙类型

材料吸附与脱附曲线会出现重叠和分离两种现象,具体组合又可分为4种,表明了吸附剂不同的孔分布性质、表面性质和吸附质与吸附剂相互反应的特性,煤的多孔性和孔隙结构较特殊决定了其组合形式的复杂性和多样性。但可根据煤的吸附和脱附曲线特征来判断孔隙的形态和孔径分布,原因是同一孔径不同的结构发生凝聚和蒸发的相对压力不一定相同^[13]。前人分析低温液氮吸/脱附曲线和孔径分布将煤吸附孔(微小孔)分为4类^[13]:①细口广体的“细颈瓶”孔,具吸附回线且在相对压力为0.5有急剧下降的拐点(图1a);②开放透气型的平行板孔,具滞后回线但无①中拐点(图1b);③一端封闭的尖劈形孔和圆筒孔,吸附与脱附曲线重合(图1c);④透气性较好的锥形和双锥管状孔,吸/脱附曲线基本重合,且存在较小的滞后

环(图1d)。前两种吸附孔径分布以微孔发育为主,后两者小孔较发育^[14]。笔者将低阶煤的吸附孔的典型吸/脱附曲线类型分为四类(I, II, III和IV;图2),从而划分为4种吸附孔隙结构。

1) I类:光亮型煤为典型(图2a),吸附线表现为分段性变化。相对压力为0~0.9,几乎不上升,在较大孔壁上发生单分子层吸附,单分子排满后,吸附层加厚;相对压力为0.9~1.0,急剧上升,吸附层增多,在相应较大的孔里发生毛细凝聚。脱附线与吸附线重合,未出现滞后环。孔隙结构多为一端封闭的尖劈形孔和圆筒孔的小孔和微孔,该类型孔隙在发生凝聚和蒸发效应时,气相和液相界面均为相同的半球状弯月面,所以凝聚和蒸发效应作用于同一相对压力,故不形成滞后环。

2) II类:半亮型煤为典型(图2b),吸附线表现为先稳定上升,相对压力大于0.5后上升幅度增大,接近

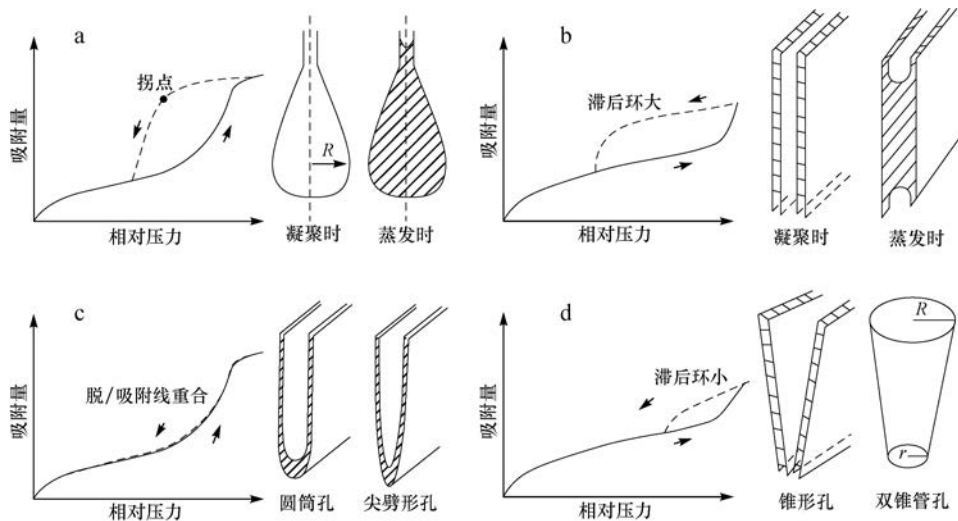


图1 煤中典型吸/脱附曲线和孔隙结构特征分类

Fig. 1 Classification of typical liquid nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore structures in LRC

a. 细颈瓶型孔; b. 平行板状孔; c. 一端封闭型孔; d. 开放透气型孔

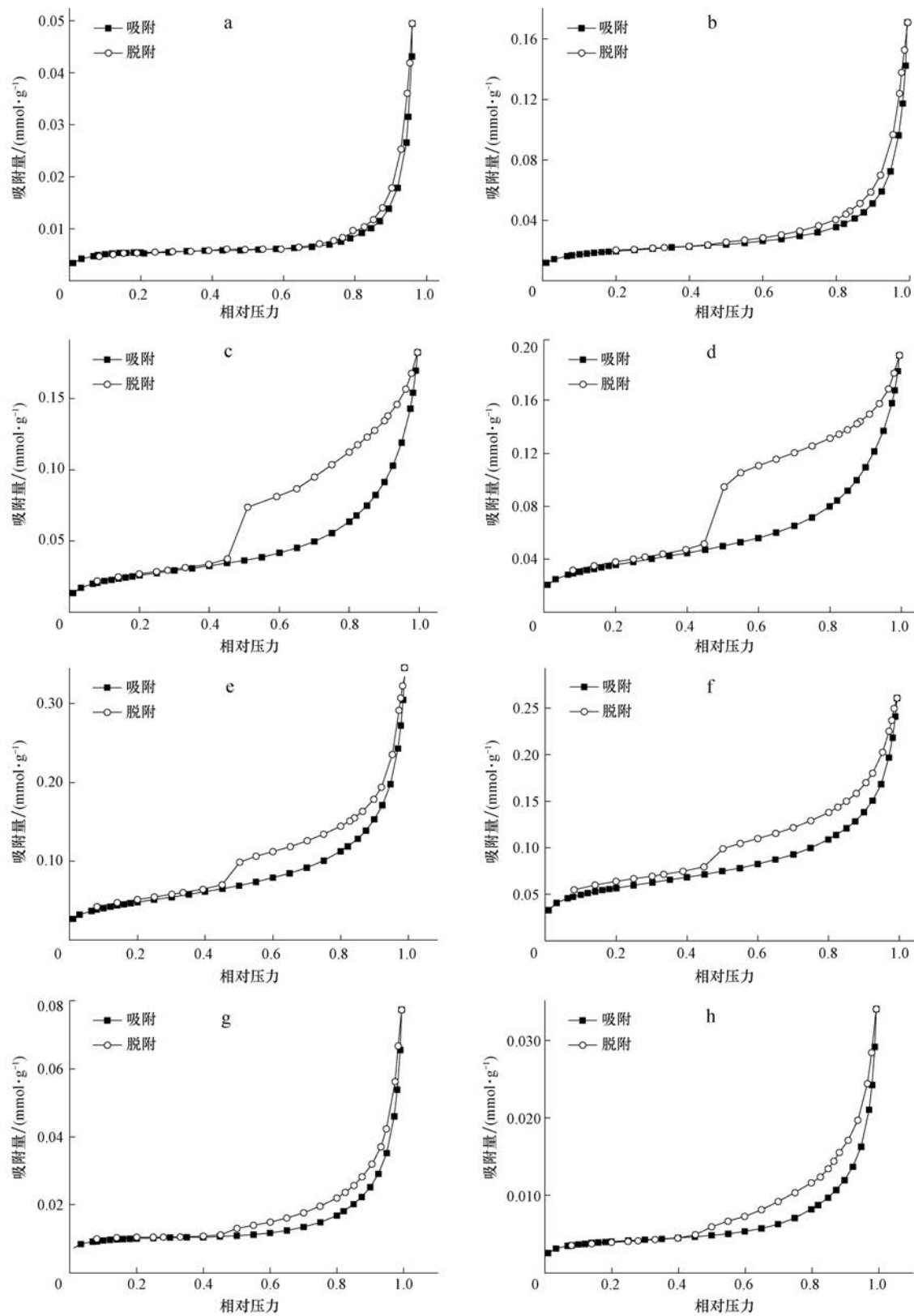


图2 低阶煤低温液氮吸附/脱附曲线特征

Fig. 2 Low-temperature liquid nitrogen adsorption /desorption isotherms in LRC

a. 样品 GL1; b. 样品 GL2; c. 样品 BL1; d. 样品 BL2; e. 样品 BA1; f. 样品 BA2; g. 样品 AD1; h. 样品 AD2

1 时发生毛细凝聚效应,吸附量急剧增大。脱附线发生明显的滞后环,这是由于孔隙间存在较明显的孔喉差异

造成的^[15],在相对压力为 0.5 时存在明显的拐点,氮气未发生蒸发效应。孔隙结构一般为墨水瓶状微孔,该类

型孔隙首先在瓶颈里凝聚,此时气液面为圆柱形(图1a),吸附量增大,最后瓶内充满凝聚液,当相对压力降低时,瓶颈里的凝聚液封住了瓶内,故不能发生蒸发效应,产生了滞后环,之后细颈才开始蒸发,此时气液面为半球形,瓶颈里液体蒸发完后,瓶中凝聚液急剧蒸发。

3) III类:半暗型煤为典型(图2c),吸附线表现为稳定上升,后半段幅度增大,由单分子层吸附变为多层吸附。脱附线在较低相对压力段,吸脱附基本重合,随着相对压力变化具滞后环,但没有II中的急剧下降段。孔隙为开放型的平板状微孔,并存在孔径更小的一端封闭的尖劈形或平行板超微孔(直径小于3 nm),该类型发生凝聚效应时气液面为平面,发生蒸发效应时气液面为圆柱形,故两者发生时相对压力不一致,从而产生吸附回线^[13]。由于存在各级孔径和形态的微孔,蒸发效应最先发生于较大的微孔,吸附量降低,脱附线下降幅度较大,当开放型的半径为1.38 nm以上孔隙中氮气凝聚液完全蒸发完,出现拐点(相对压力为0.5),脱附线急剧下降;最后一端封闭的微孔中凝聚液开始蒸发,该过程不产生滞后环。

4) IV类:暗淡型煤为典型(图2d),吸附线表现为阶段性变化。相对压力为0~0.9,几乎不上升,在超微孔中吸附氮气或较大孔壁上发生单分子层吸附,单分子排满后,吸附层加厚^[13];相对压力大于0.1后,直径小于0.86 nm的超微孔吸附满单层氮气分子(分子直径为0.304 nm),在较大孔的内表面出现多层排列,相对压力为0.9~1.0,急剧上升,吸附层增多,在相应较大的孔里发生毛细凝聚。孔隙结构为小孔和微孔为主,为两端开放型的锥形和双锥管状孔,该类型从微孔到小孔均为开放型(图1d),故能产生吸附回线,蒸发效应最先发生于较大的小孔,随相对压力减小,在微孔中的凝聚液开始蒸发,气液面由平面变为圆柱面,产生滞后环。

2.3 比表面积、孔体积与孔径关系

光亮型煤一般比表面积和孔体积都较小,比表面积通常小于 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积在 $5.7 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$,以小孔对比表面积和孔体积贡献较大(图3a),同时100~300 nm的中孔较发育,出现小孔、中孔孔体积的双峰,该类型煤的吸附和储集性能较弱,但有利于煤层气的扩散和运移。半亮型煤的比表面积($2 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积较大,而且平均孔径较小,比表面积的主要贡献主要来自微孔(图3b),孔体积则主要来自于小孔,该类型煤对煤层气的储存非常有利,但煤层气较难开采。半暗型煤比表面分布具3峰(图3c),具有不同形态的微孔,有利于煤层气的吸附、解吸和扩散。暗淡型煤比表

面积和孔体积主要来自小孔,比表面积较小($0.29 \sim 0.70 \text{ m}^2/\text{g}$),平均孔径较大。

2.4 孔隙分形特征

2.4.1 分形 BET 模型与 FHH 模型

国内外利用低温氮吸附计算煤的吸附孔的分形维数的主要方法有分形 BET 模型^[16-18]、分形 FHH (Frenkel-Halsey-Hill)模型^[19]和热力学模型^[16-17]等方法,目前大多采用 BET 模型和 FHH 模型,但不同煤阶的孔隙结构特征不一致,分形模型的合理性有待研究与验证,因此作者对低阶煤采用以上两种分形讨论。

低压气体吸附公式如下:

$$V = \frac{V_m C x}{1 - x} \left[\frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \right] \quad (1)$$

式中: V 为平衡压力 P (MPa)下吸附的气体分子体积, mL/g ; V_m 为单分子层吸附气体的体积, mL/g ; x 为 p/p_0 的比值(相对压力); p_0 为气体吸附的饱和蒸汽压,MPa; C 为常数; n 为吸附气体的分子层数。前人提出了多分子层的 BET 模型的分形维数 D_1 计算公式如下^[16]:

$$\begin{aligned} V/V_m &= \frac{C}{1 + (C-1)x} \sum_{n=1}^{\infty} n^{2-D_1} x^n \\ &= \frac{C}{1 + (C-1)x} (x + 2^2 - D_1 x^2 + 3^{2-D_1} x^3 + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

在低压下,只有单分子层或双分子层可以通过煤中孔隙,另外易知 x 小于1, D_1 在2~3,所以有

$$x > 2^{2-D_1} x^2 > 3^{2-D_1} x^3 \quad (3)$$

联立以上得,

$$V/V_m = \frac{C}{1 + (C-1)x} (x + 2^{2-D_1} x^2) \quad (4)$$

结合多参数优化算法,在 MATLAB 软件中使用最小二乘法可求出 V_m , C 和 D_1 ,结果如表3。该模型建立在煤对氮气的吸附主要受分子间的范德华力控制,本文 BET 模型分形结果在1.5~2.5,由文献[20]知煤中 BET 模型孔隙分形结果一般都在2~3,出现较大差异原因是该模型在 $p/p_0 < 0.1$ 时,氮气吸附主要充填在超微孔中或单层吸附于较大孔表面,当 $p/p_0 > 0.1$ 时,氮气吸附过渡为多层吸附,此时主导作用为气液界面的表面张力,而低阶煤中小孔含量高,孔径在0.43 nm的超微孔较少,故该模型不适用于低阶煤,探讨该分维数与吸附能力、孔隙结构之间关系意义不大。

分形 FHH 模型已在国内外众多文献中讨论与应用^[15,21-22],根据如下方程计算低阶煤的吸附孔分形维数:

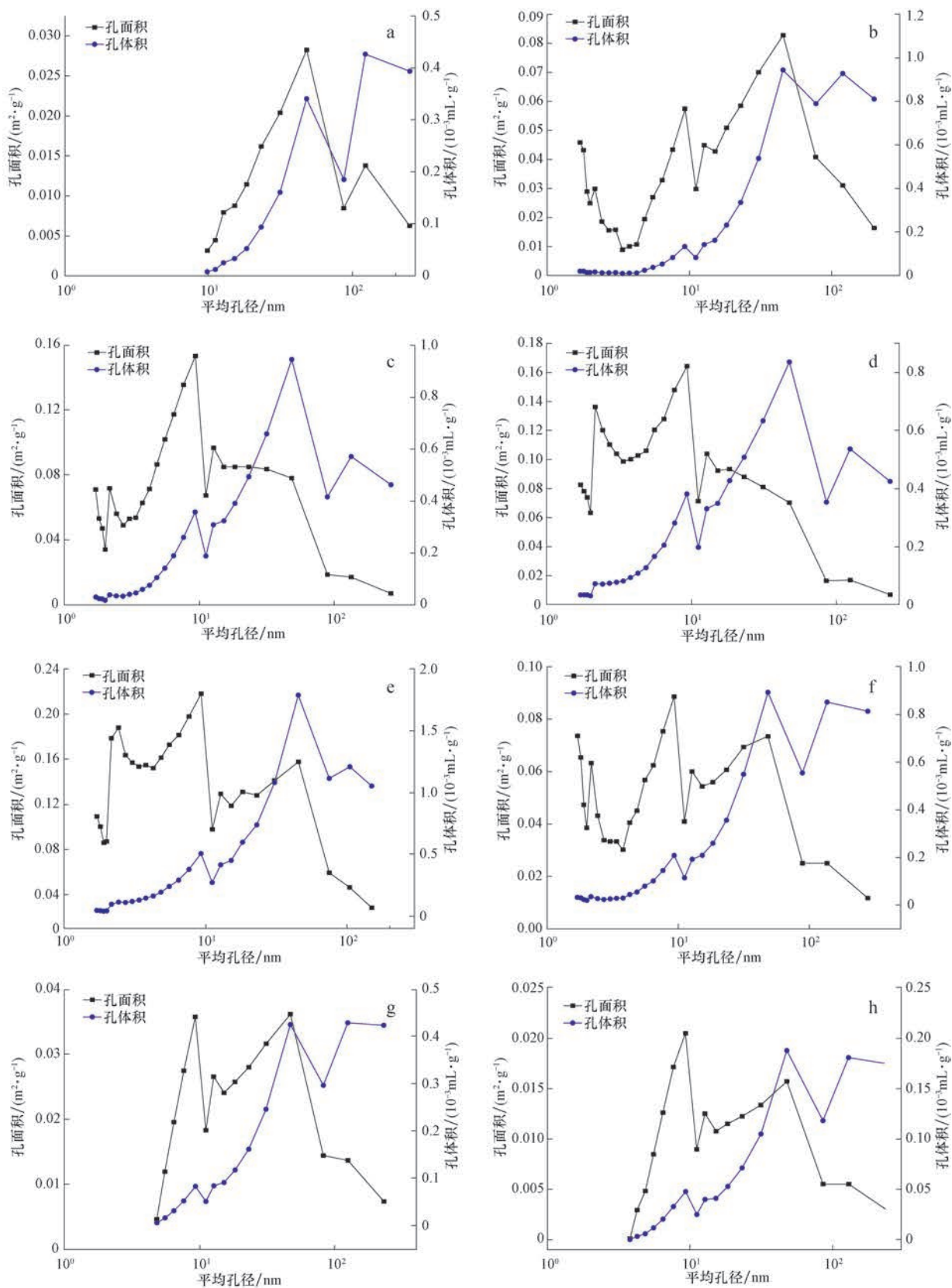


图3 低阶煤中孔面积和孔体积随平均孔径变化曲线

Fig. 3 Pore surface area and pore volume vs. average pore size in LRC

a. 样品 GL1; b. 样品 GL2; c. 样品 BL1; d. 样品 BL2; e. 样品 BA1; f. 样品 BA2;

g. 样品 AD1; h. 样品 AD2

表3 低阶煤 BET 和 FHH 模型分形结果

Table 3 Fractal dimensions of BET model and FHH model in LRC

样品编号	相对压力(p/p_0) = 0 ~ 0.5				相对压力(p/p_0) = 0.5 ~ 1.0				吸/脱附等温线类型*
	A_1	$^a D_{21} = 3 + A_1$	$^b D_1$	R_1^2	A_2	$^a D_{22} = 3 + A_2$	$^b D_1$	R_2^2	
GL1	0.45	2.55	1.65	0.982	-0.42	2.58	1.73	0.997	类型 B
GL2	0.34	2.66	1.98	0.944	-0.45	2.55	1.65	0.996	类型 B
BL1	0.50	2.50	1.51	0.974	-0.34	2.66	1.97	0.947	类型 A
BL2	0.46	2.55	1.64	0.989	-0.30	2.70	2.10	0.954	类型 A
BA1	0.49	2.51	1.53	0.992	-0.38	2.62	1.85	0.996	类型 A
BA2	0.35	2.65	1.95	0.955	-0.33	2.67	2.02	0.987	类型 A
AD1	0.19	2.82	2.45	0.816	-0.43	2.57	1.70	0.992	类型 A
AD2	0.29	2.71	2.12	0.922	-0.42	2.58	1.75	0.986	类型 A

注:a = FHH 模型;b = BET 模型。* 类型 A 为低温液氮吸/脱附曲线具滞后环;* 类型 B 为低温液氮吸/脱附曲线无滞后环。

$$\theta \propto [\ln(1/x)]^{-1/s} \quad (5)$$

$$\theta \propto [\ln(1/x)]^{-1/m}, m = s/3 - D_2 \quad (6)$$

$$\ln(V/V_m) = C + A \ln(-\ln x) \quad (7)$$

$$3(1 + A) \leq D_2 \leq 3 + A \quad (8)$$

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \beta} + \frac{(\beta - 1)p}{V_m \beta p_0} \quad (9)$$

$$n = \left(\frac{V}{V_m}\right)^{1/(3-D_2)} \quad (10)$$

式中:A 为常数,可通过吸附体积和相对压力倒数的对数线性关系的斜率求得。FHH 模型中的分形维数 D_2

由公式(6)~(10)求得,结果如图4和表3。分维数结果在2.5~2.8,变化范围较小,但相对中高煤阶分维数大^[15],表明低阶煤的孔表面和孔结构的非均质性较强,孔隙间连通性较差。但4种宏观煤岩类型非均质性没有明显的差异性规律,计算的分维数 D_{21} ($p/p_0 < 0.5$) 和 D_{22} ($p/p_0 > 0.5$) 也没有明显的相关性。

2.4.2 累计比表面积与孔体积分形

通过孔隙面积分维模型和孔隙体积分维模型分析

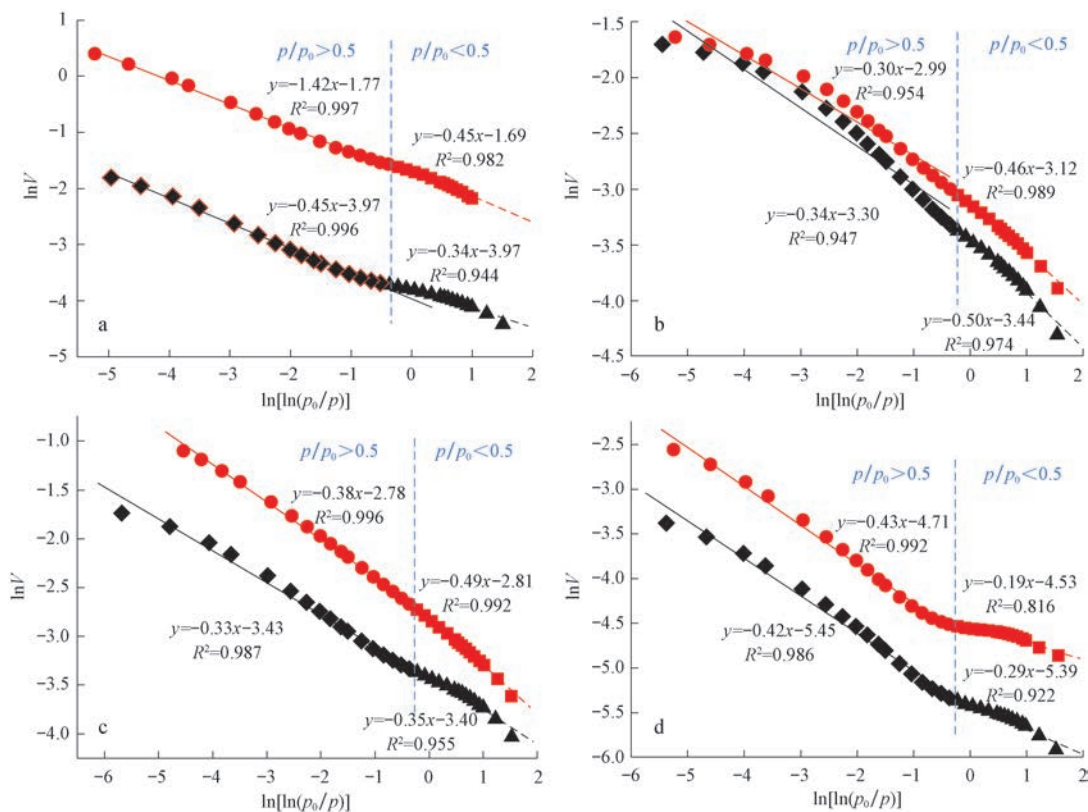


图4 低阶煤 FHH 模型分形维数计算

Fig. 4 The calculation of fractal dimensions by FHH model in LRC

a. 光亮型煤;b. 半亮型煤;c. 半暗型煤;d. 暗淡型煤

表4 低阶煤累计比表面和孔体积分形维数结果

Table 4 Fractal dimensions of total pore surface area and pore volume in LRC

样品编号	累计比表面与孔径 $y = \ln S, x = \ln r$	A_1	$D_s = 2 - A_1$	R_1^2	累计孔体积与孔径 $y = \ln V, x = \ln r$	A_2	$D_v = 3 - A_2$	R_2^2
GL1	$y = -1.978x - 1.431$	-1.978	3.978	0.992	$y = -1.172x - 8.628$	-1.172	4.172	0.979
GL2	$y = -1.753x - 0.983$	-1.753	3.753	0.976	$y = -0.949x - 8.204$	-0.949	3.949	0.946
BL1	$y = -2.225x + 0.607$	-2.225	4.225	0.979	$y = -1.391x - 6.825$	-1.391	4.391	0.960
BL2	$y = -2.326x + 1.019$	-2.326	4.326	0.988	$y = -1.461x - 6.533$	-1.461	4.461	0.975
BA1	$y = -2.065x + 1.015$	-2.065	4.065	0.996	$y = -1.195x - 6.503$	-1.195	4.195	0.986
BA2	$y = -2.081x - 0.018$	-2.081	4.081	0.986	$y = -1.229x - 7.469$	-1.229	4.229	0.969
AD1	$y = -2.126x - 0.463$	-2.126	4.126	0.990	$y = -1.294x - 7.823$	-1.294	4.294	0.984
AD2	$y = -2.143x - 1.275$	-2.143	4.143	0.987	$y = -0.577x - 3.845$	-0.577	3.577	0.946

表明,累计孔体积对数 $\ln V$ 、累计孔比表面积对数值 $\ln S$ 均与孔径对数值 $\ln r$ 具较好的相关性,相关系数一般在 0.92 以上(表4),说明低阶煤低温液氮测试的孔径段的孔隙具有明显的分形特征,参考前人孔隙分形方法^[14,23],根据以下方程计算累计孔比表面积分形维数 D_s 和累计孔体积分形维数 D_v :

$$\ln S(r) = \ln(S_0 K_s) + (2 - D_s) \ln r \quad (11)$$

$$\ln V(r) = \ln(V_0 K_v) + (3 - D_v) \ln r \quad (12)$$

式中:假设煤储层的孔隙为近似球形, $S(r)$ 为样品在度量区间内孔径大于 r (nm) 的总比表面积, m^2/g ; K_s 为常数; S_0 为样品总比表面积, m^2/g ; $V(r)$ 为半径不小于 r 的孔隙体积, mL/g ; K_v 为常数; V_0 为样品总孔体积, mL/g 。

尽管累计比表面积和孔体积分形结果均不在 2~3,而是在 3.5~4.5,但这与^[14,23]研究结果一致,整体表现为低阶煤中光亮型煤比表面积和孔体积分维数小,说明该类煤比表面积和孔体积特征较其他煤简单,这与该类型煤多为一端封闭的平行板状小孔有关。半亮型煤比表面积和孔体积分维数大,该类煤微孔表面较粗糙,能够较多的提供煤层气的吸附空间,孔结构复杂,利于凝集但难发生蒸发效应,这与前文中该煤主要以细颈瓶状的墨水瓶孔相一致。

3 煤岩类型对煤孔隙影响

宏观煤岩类型影响储层物性实质上是煤岩显微组分和无机矿物不均一分布而产生的,一般亮煤和镜煤中,镜质组含量较高,镜质组中原生植物细胞腔孔较发育,一般表现为墨水瓶孔或一端封闭的平行板孔^[5,24]。暗煤中惰质组含量较高,惰质组有丝质体、半丝质体和碎屑惰质体,亦有少量微粒体和粗粒体,在火焚丝质体中能观察到保存较好的胞腔和管胞,多为开放型的微小孔。图5a反映了比表面积和分形维数 D_{21} 和 D_{22} 的

关系, D_{21} 与比表面积呈现线性负相关性,低阶煤的比表面积越高, D_{21} 值越小; D_{22} 与比表面积呈对数函数分布,低阶煤的比表面积越高, D_{22} 值越高。图5b反映了平均孔径和分形维数 D_{21} 和 D_{22} 的关系, D_{21} 与平均孔径呈先增后减的趋势,原因可能是低阶煤中宏观煤岩类型微小孔的平均孔径基本都在 10~20 nm,小孔含量较高; D_{22} 与平均孔径呈明显的线性负相关性 ($R^2 = 0.75$),低阶煤中光亮型煤平均孔径较大, D_{22} 值较低,表明 D_{22} 可能代表了煤的孔隙结构分维数。图5c反映了孔体积和分形维数 D_{21} 和 D_{22} 的关系, D_{21} 与孔体积具微弱的负线性相关 ($R^2 = 0.32$),原因可能是该维数与比表面积相关,从而与总孔体积关联性较弱; D_{22} 与孔体积呈多项式分布 ($R^2 = 0.74$),表明 D_{22} 可能代表了煤的孔隙结构分维数。图5d反映了微孔含量和分形维数 D_{21} 和 D_{22} 的关系, D_{21} 与微孔含量呈现明显的负相关性 ($R^2 = 0.81$); D_{22} 与微孔含量呈明显的线性正相关性 ($R^2 = 0.78$)。由平均孔径和微孔含量均与 D_{22} 呈现线性相关,表明 D_{22} 代表了煤的孔隙结构分维数。一般地, D_{21} 表明煤中孔比表面分形维数, D_{22} 表明煤中孔结构分形维数^[25]。

低阶煤平衡水的兰氏体积变化范围是 13.24~30.31 m^3/t ,表现为半亮型煤较高,光亮型煤较低,这与前者含较多的墨水瓶微孔,而比表面较大的微孔提供了较多的煤层气吸附空间^[15]。甲烷等温吸附测试中的兰氏体积、分形维数 D_{21} 和 D_{22} 表现为多项式函数(图6a),且兰氏体积和 D_{22} 相关性较弱 ($R^2 = 0.33$),表明分形维数 D_{21} 对吸附性能作用较大, D_{22} 则影响不大。由累计比表面积分形维数 D_s 和兰氏体积的线性正相关可知,孔的比表面越粗糙,为甲烷提供的吸附位置越多,煤的吸附性能较强(图6b);累计孔体积分维数 D_v 和兰氏体积无明显相关性,这间接说明了低阶煤中吸附空间多位于微孔表面。前人研究表明^[22],孔表面越粗糙,分维数 D_{21} 越大,吸附性能越强;另外孔

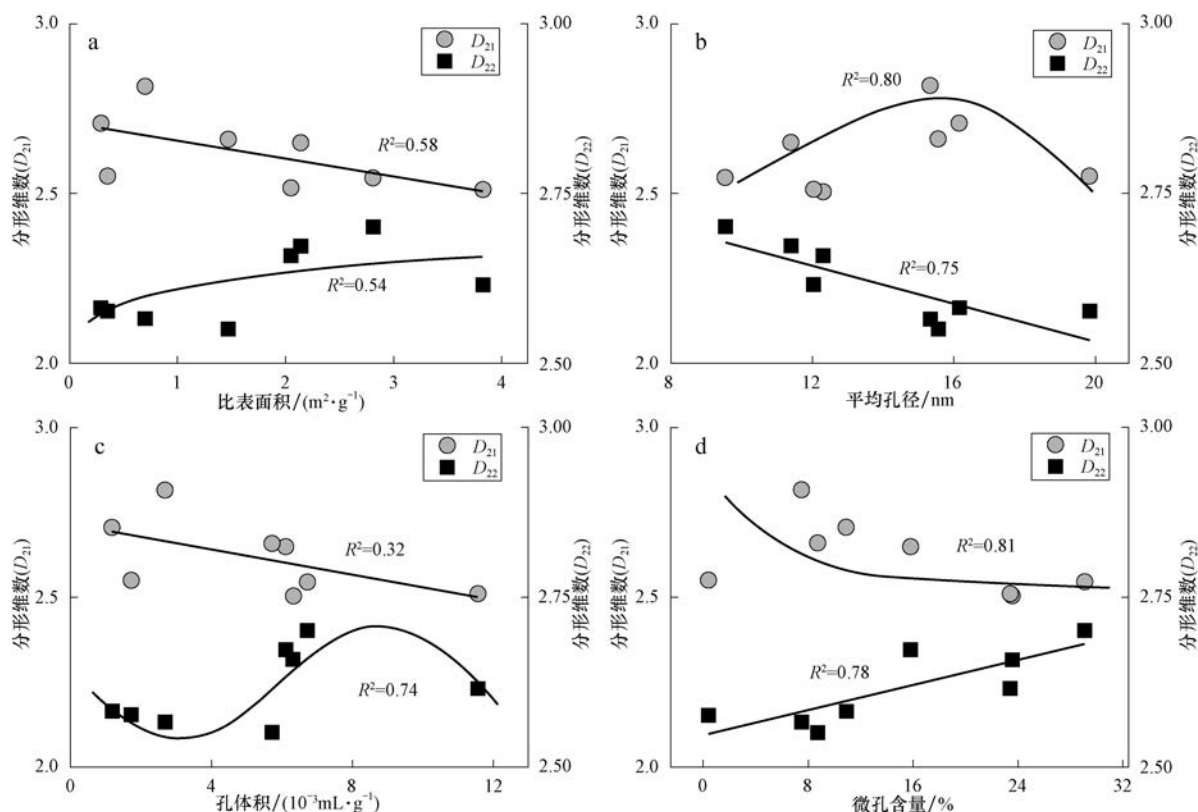


图5 FHH模型分形维数与低阶煤吸附孔隙结构关系

Fig. 5 Correlation of FHH model fractal dimension vs. adsorption pore structure in LRC

a. 分形维数与比表面积关系; b. 分形维数与平均孔径关系; c. 分形维数与孔体积关系; d. 分形维数与微孔含量关系

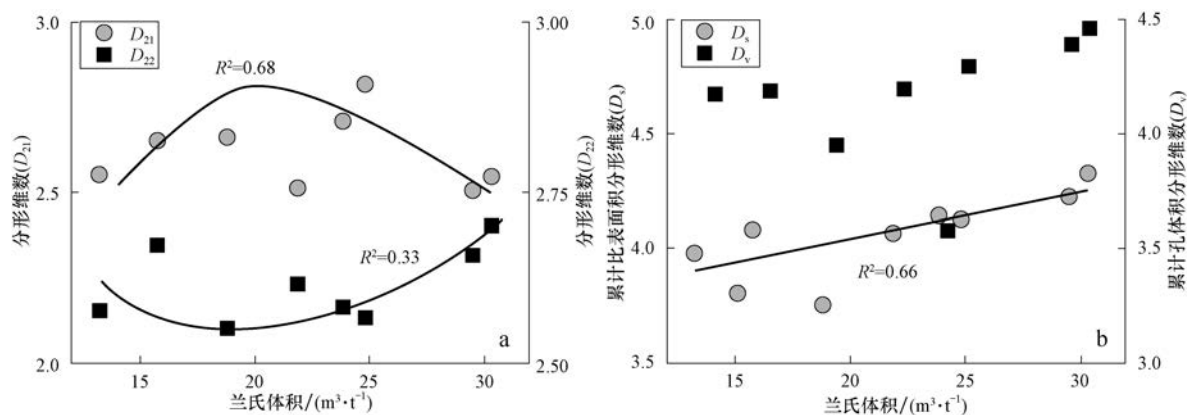


图6 分形维数与低阶煤甲烷吸附兰氏体积关系

Fig. 6 Fractal dimension vs. CH_4 adsorption Langmuir volume in LRC

a. 分形维数与兰氏体积关系; b. 累计比表面积和孔体积分形维数与兰氏体积关系

结构越不规则,分维数 D_{22} 越大,吸附能力越差,故具有较高 D_{21} 和较低 D_{22} 半亮型煤对甲烷吸附性能较好,较低 D_{21} 和较高 D_{22} 光亮型煤对甲烷吸附性能较差。

煤对氮气的高压吸附过程分为两个阶段:超微孔中或较大孔隙表面的单分子吸附过程和孔径较大内部的多分子层吸附过程^[26]。 D_{21} 反映了相对压力小于0.5过程中单分子吸附阶段,吸附能力来源于气液两

相界面间分子的范德华力,即氮气吸附早期阶段以孔表面吸附为主,分形维数 D_{21} 占主导地位(图7),由于孔隙差异性分布,不同宏观煤岩类型孔表面吸附量差异明显,半亮煤型煤和半暗型煤该过程吸附量较大。吸附压力逐渐增大,煤中微小孔多层吸附开始产生,分形维数 D_{22} 占主导地位(图7),吸附能力来源于气液两相间的表面张力,此过程受孔隙结构的不规则性影响大,最终形成凝聚液,吸附过程完成。

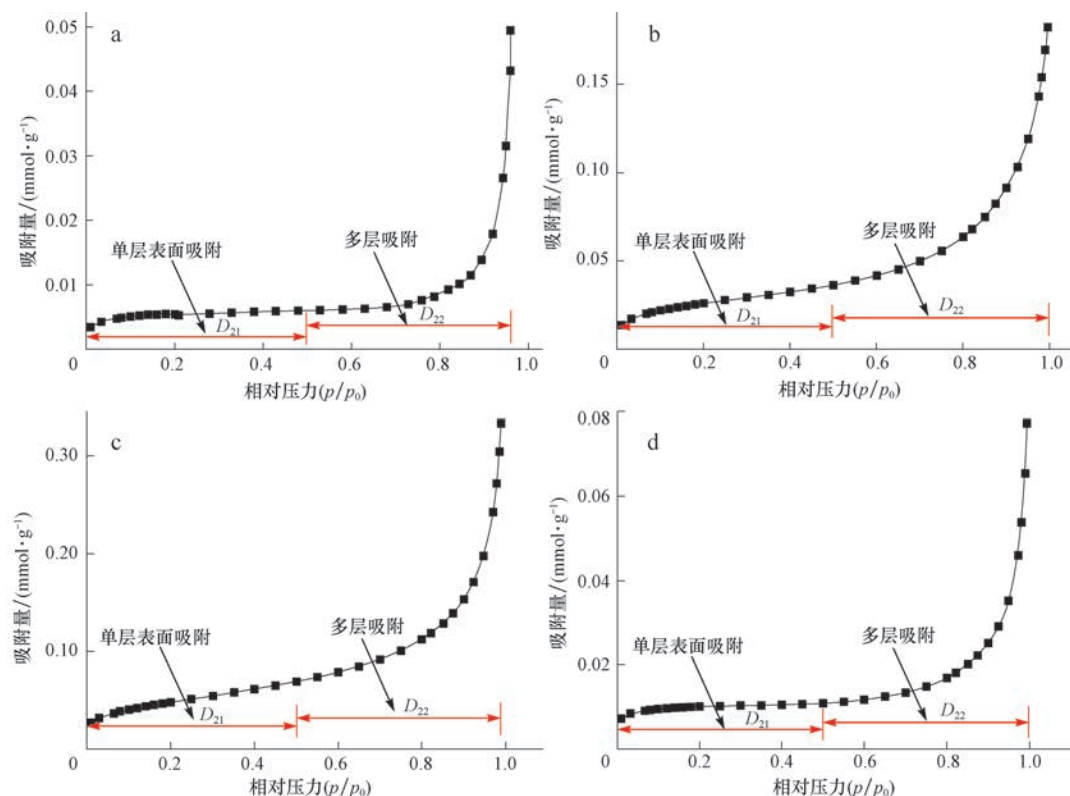


图7 低阶煤氮气吸附过程和分形维数主控阶段

Fig. 7 Chart showing adsorption process and the major fractal dimension in LRC

a. 光亮型煤; b. 半亮型煤; c. 半暗型煤; d. 暗淡型煤

4 结论

1) 低阶煤的吸/脱附曲线主要分为四类并对应4种孔隙。光亮型煤中主要为一端封闭的锥形、楔形或平行板状孔;半亮型煤中主要为墨水瓶状孔,这可能是该类型煤中煤层气突出的主要内因之一;半暗型煤包含了开放型的圆筒状、平板状孔和一端封闭的尖劈形孔;暗淡型煤则以开放型的圆筒状的微孔和小孔为主。

2) 以低温液氮吸附测试中相对压力 $0 \sim 0.5$ 和 $0.5 \sim 1.0$ 吸附特征各异得到分维数 D_{21} 和 D_{22} , 其中 D_{21} 表征煤吸附孔表面粗糙程度而 D_{22} 表征吸附孔结构复杂程度, 低阶煤中半亮型煤平均孔径较小, D_{22} 值较大, 孔喉越不规则, 孔隙连通性较差, 孔隙系统非均质性较强。

3) 分维数 D_{21} 和 D_{22} 都可以反映低阶煤的吸附性能, 但 D_{21} 控制作用较大, 呈现为较高 D_{21} 较低 D_{22} 的半亮型煤和半暗型煤吸附能力最强; 累计比表面积分维数愈高, 孔的比表面越粗糙, 非均一性程度高, 氮气的吸附位置愈多, 煤的吸附性能愈强。

参 考 文 献

- [1] 杨起, 刘大锰, 黄文辉, 等. 中国西北煤层气地质与资源综合评价 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 77-150.
Yang Qi, Liu Dameng, Huang Wenhui, et al. Coalbed methane geology and resources comprehensive evaluation in Northwest China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 77-150.
- [2] 简阔, 傅雪海, 王可新, 等. 中国长焰煤物性特征及其煤层气资源潜力 [J]. 地球科学进展, 2014, 29(9): 1065-1074.
Jian Kuo, Fu Xuehai, Wang Kexin, et al. Physical characteristics and CBM resources potential of long flame coal in China [J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(9): 1065-1074.
- [3] 韩德馨. 中国煤岩学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996: 5-60.
Han Dexin. Coal petrology of China [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1996: 5-60.
- [4] 李俊乾, 卢双舫, 薛海涛, 等. 张萍高阶煤层气储层非均质性及其定量评价—以沁水盆地南部郑庄区块为例 [J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 72-79.
Li Junqian, Lu Shuangfang, Xue Haitao, et al. Intra-stratal heterogeneity of high rank coalbed methane reservoirs and their quantitative evaluation: A case study from Zhengzhuang block in the southern Qinshui Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 72-79.
- [5] 喻廷旭, 汤达祯, 许浩, 等. 柳林矿区不同煤岩类型煤的孔隙特征 [J]. 煤炭科学技术, 2013, S2, 362-366.

- Yu Tingxu, Tang Dazhen, Xu Hao, et al. Pore characteristics of different coal types by Lustre in Liulin Mining area[J]. Coal Science and Technology, 2013, S2, 362 – 366.
- [6] Chalmers G R, Bustin R M. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 69(4): 288 – 304.
- [7] Bustin R M, Clarkson C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 38(1–2): 3 – 26.
- [8] Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rock[J]. Chemical Geology, 1988, 71(1): 77 – 95.
- [9] Hodot BB. Outburst of coal and coalbed Gas (Chinese translation) [M]. Beijing: China Industry Press, 1966, 310 – 318.
- [10] 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 Linwen. 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.
- [11] 范俊佳, 琚宜文, 侯泉林, 等. 不同变质变形煤储层孔隙特征与煤层气可采性[J]. 地学前缘, 2010, 17(5): 325 – 335.
- Fan Junjia, Ju Yiwen, Hou Quanlin, et al. Pore structure characteristics of different metamorphic-deformed coal reservoirs and its restriction on recovery of coalbed methane[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(5): 325 – 335.
- [12] 宋晓夏, 唐跃刚, 李伟, 等. 中梁山南矿构造煤吸附孔分形特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(1): 134 – 139.
- Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Fractal characteristics of adsorption pores of tectonic coal from Zhongliangshan southern coalmine[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1): 134 – 139.
- [13] 陈萍, 唐秀义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(5): 552 – 556.
- Chen Ping, Tang Xiuyi. The research on the adsorption of nitrogen in low temperature and micro-pore properties in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(5): 552 – 556.
- [14] 姚艳斌, 刘大锰, 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.
- Yao Yanbin, Liu Dameng, Huang Wenhui, et al. Research on the pore-fractures system properties of coalbed methane reservoirs and recovery in Huainan and Huaibei coal-fields[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(2): 163 – 168.
- [15] Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: an investigation on CH₄ adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1): 27 – 42.
- [16] Hu S, Sun X, Xiang J, et al. Correlation characteristics and simulations of the fractal structure of coal char[J]. Communications in Non-linear Science and Numerical Simulation, 2004, 9(3): 291 – 303.
- [17] Hu S, Li M, Xiang J, et al. Fractal characteristic of three Chinese coals[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1307 – 1313.
- [18] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚 [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 108 – 145.
- Yan Jimin, Zhang Qiyuan. Adsorption and condensation [M]. Beijing: Science Press, 1979: 108 – 145.
- [19] Lee G J, Pyun S I, Rhee C K. Characterisation of geometric and structural properties of pore surfaces of reactivated microporous carbons based upon image analysis and gas adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 93: 217 – 225.
- [20] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry nonintegral dimensions between two and three[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 79: 3369 – 3558.
- [21] Wee J H. Effect of cerium addition to Ni-Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 101: 322 – 328.
- [22] Zhang S H, Tang S H, Tang D Z, 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.
- [23] 童宏树, 胡宝林. 鄂尔多斯盆地煤储层低温氮吸附孔隙分形特征研究[J]. 煤炭技术, 2004, 23(7): 1 – 3.
- Tong Hongshu, Hu Baolin. Research on the fractal characteristics of pore of coal reservoirs tested with cryogenic nitrogen adsorption in the ordos basin[J]. Coal Technology, 2004, 23(7): 1 – 3.
- [24] 蔡益栋, 刘大锰, 姚艳斌, 等. 温度控制下的煤层气储层物性动态演化研究[J]. 地学前缘, 2014, 21(1): 240 – 248.
- Cai Yidong, Liu Dameng, Yao Yanbin, et al. The evolution of petrophysical properties of coalbed methane reservoirs under the heat treatment[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(1): 240 – 248.
- [25] 姚艳斌, 刘大锰. 煤储层精细定量表征与综合评价模型[M]. 北京: 地质出版社, 2013: 40 – 62.
- Yao Yanbin, Liu Dameng. Advanced quantitative characterization and comprehensive evaluation model of coalbed methane reservoirs[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013: 40 – 62.
- [26] Khalili NR, Pan M, Sandí G. Determination of fractal dimension of solid carbons from gas and liquid phase adsorption isotherms[J]. Carbon, 2000, 38(4): 573 – 588.

(编辑 张亚雄)