



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2403734

引用格式: 王志强, 刘会虎, 范正谱, 等. 基于压汞法和低温液氮法孔隙分析的两淮煤孔隙结构及分形特征[J]. 科学技术与工程, 2025, 25(10): 4058-4066.

Wang Zhiqiang, Liu Huihu, Fan Zhengpu, et al. Pore structure and fractal characteristics of two huai coals based on pore analysis by mercury intrusion method and low temperature liquid nitrogen method[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(10): 4058-4066.

矿冶工程

基于压汞法和低温液氮法孔隙分析的两淮煤孔隙结构及分形特征

王志强¹, 刘会虎^{1*}, 范正谱¹, 丁海², 徐宏杰¹

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 232001; 2. 安徽省煤田地质局勘查研究院, 合肥 230088)

摘要 为了对比分析两淮煤的孔隙结构特征的差异,以淮南矿区刘庄矿 13 煤和淮北矿区祁东矿 7 煤为研究对象,运用压汞法和低温液氮吸附法对其孔隙结构进行分析,采用分形理论对其孔隙结构进行了分形研究,对比分析了淮南淮北煤孔隙结构的差异。压汞结果表明,刘庄 13 煤总孔容和总比表面积分别为 3.488 mL/g、0.020 m²/g,祁东 7 煤为 4.926 mL/g 和 0.027 m²/g,祁东煤样孔容均更大。二者孔容均大孔孔容最大,中孔最小。低温液氮吸附结果表明,刘庄 13 煤微孔比表面积比为 76.25%,微孔最为发育。祁东 7 煤小孔比表面积比为 79.79%,小孔最为发育。分形分析表明两者均有分形特征,通过压汞孔隙数据分形,刘庄 13 煤和祁东七煤孔径大于 100 nm 的孔隙分形维数分别为 2.805 6 和 2.756 7,通过对低温液氮吸附孔隙数据分形,刘庄 13 煤和祁东七煤孔径小于 100 nm 的孔隙分形维数分别为 2.727 5 和 2.037 2,均处于 2~3 范围内。表明刘庄 13 煤孔隙结构更为复杂和不均匀,尤其在小孔和微孔范围内分形维数差异更大。可能与显微组分和矿物含量的差异有关,其中镜质组是煤中主要的气孔发育成分,含量与孔隙分形维数成正相关。壳质组和惰质组不是气孔发育的主要成分,两者含量与孔隙分形维数成负相关。矿物分布不均可能增加了煤孔隙结构的不均匀性和复杂性,因此两淮煤样中各矿物含量与分形维数均变为正相关。

关键词 压汞法; 低温液氮吸附法; 孔隙特征; 分形维数

中图分类号 TD712; 文献标志码 A

Pore Structure and Fractal Characteristics of Two Huai Coals Based on Pore Analysis by Mercury Intrusion Method and Low Temperature Liquid Nitrogen Method

WANG Zhi-qiang¹, LIU Hui-hu^{1*}, FAN Zheng-pu¹, DING Hai², XU Hong-jie¹

(1. Earth and Environment College, Anhui Science and Technology University, Huainan 232001, China;

2. Research Institute of Anhui Provincial Coalfield Geology Bureau, Hefei 230088, China)

[Abstract] To compare and analyze the differences in pore structure characteristics of coal from Huainan and Huaibei, this study focuses on No. 13 coal from Liuzhuang Mine in Huainan mining area and No. 7 coal from Qidong Mine in Huaibei mining area. Using mercury intrusion porosimetry and low-temperature nitrogen adsorption methods, the pore structures were analyzed, and fractal theory was applied to study the fractal characteristics of the pore structures. The differences in pore structures between Huainan and Huaibei coals were compared and analyzed. The mercury intrusion results show that the total pore volume and specific surface area of No. 13 coal from Liuzhuang are 3.488 mL/g and 0.02 m²/g, respectively, while those of No. 7 coal from Qidong was 4.926 mL/g and 0.027 m²/g, respectively, with Qidong coal having a larger pore volume. Both coals show the largest pore volume in macropores and the smallest in mesopores. Low-temperature nitrogen adsorption results indicate that the specific surface area ratio of micropores in No. 13 coal from Liuzhuang is 76.25%, showing the most developed micropores. The specific surface area ratio of small pores in No. 7

收稿日期: 2024-05-20; 修订日期: 2025-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(42277483); 安徽省重大基础研究资助项目(2023z04020001); 安徽省自然资源厅公益性地质项目(2023-g-1-212021-g-2-14)

第一作者: 王志强(1999—),男,汉族,江西余人,硕士研究生。研究方向:非常规天然气地质与勘探开发。E-mail:329057796@qq.com。

*通信作者: 刘会虎(1978—),男,汉族,江西都昌人,博士,教授。研究方向:非常规天然气地质与勘探开发。E-mail:xixiinformation@163.com。

coal from Qidong is 79.79%, showing the most developed small pores. Fractal analysis demonstrate that both coals exhibited fractal characteristics. From mercury intrusion data, the fractal dimensions of pores larger than 100 nm for No. 13 coal from Liuzhuang and No. 7 coal from Qidong are 2.805 6 and 2.756 7, respectively. From low-temperature nitrogen adsorption data, the fractal dimensions of pores smaller than 100 nm for No. 13 coal from Liuzhuang and No. 7 coal from Qidong are 2.727 5 and 2.037 2, respectively, all within the range of 2 to 3. This indicates that the pore structure of No. 13 coal from Liuzhuang is more complex and heterogeneous, especially in the range of small pores and micropores, where the fractal dimension differences are more significant. This may be related to differences in maceral composition and mineral content, where vitrinite is the main component for pore development in coal and shows a positive correlation with pore fractal dimensions. Exinite and inertinite are not primary components for pore development and show a negative correlation with pore fractal dimensions. Uneven mineral distribution may increase the heterogeneity and complexity of the coal pore structure, thus showing a positive correlation between mineral content and fractal dimensions in the two types of Huainan and Huaibei coal samples.

[**Keywords**] mercury intrusion method; low-temperature liquid nitrogen adsorption method; pore characteristics; fractal dimension

煤炭作为一种重要的化石燃料和化工原料^[1],其孔隙结构特征对其燃烧效率、气体吸附能力、以及煤层气的开采具有决定性影响。煤的孔隙结构是指煤中存在的微观和宏观孔隙,包括孔隙的大小、形状、分布以及它们的连通性,这些特性共同决定了煤的物理和化学性质^[2]。随着能源需求的增加和环境保护的重视,对煤炭资源的有效利用和清洁高效的开发需求日益提高。在这一背景下,深入研究煤的孔隙结构成为科研和工业应用的重要领域。煤的孔隙结构不仅影响其作为能源的燃烧特性,还直接关系到煤层气的赋存状态和提取效率,以及 CO₂ 的地质封存潜力^[3-4]。

近年来,中外学者在煤的孔隙结构研究方面取得了显著进展。例如,国外研究者通过 X 射线显微断层扫描技术和场发射扫描电镜技术等新型表征手段^[5-6],能够更为精细地揭示煤的微观孔隙结构及其演化特征。此外,国外团队还在利用核磁共振技术分析煤层气赋存状态方面有了新的发现,为煤层气的高效开发提供了新的思路。与此同时,国内研究者在结合压汞法、低温液氮吸附法、小角 X 射线散射等多种方法来表征煤的多尺度孔隙结构方面也取得了显著进展^[7-9],这些方法的联合应用能够更全面地揭示煤的孔隙特征及其对煤层气吸附和运移特性的影响。

然而,每种方法都有其局限性^[10],对煤样孔隙结构的全面理解要求这些方法的综合应用^[11-15]。目前,对两淮煤样孔隙结构的研究主要集中在探索其微观孔隙特征及其对煤的吸附、渗透等性质的影响,分形研究相对匮乏。通过分形研究两淮煤的孔隙结构,有助于深入理解其复杂的孔隙网络及其与煤储层特性之间的关联。通过结合压汞实验和低温液氮实验,计算孔隙的分形维数,可以更全面地揭示淮北煤的孔隙特征,为其勘探开发提供重要参考。选取刘庄矿 13 煤和祁东矿 7 煤作为研究对象,采用压汞法和低温液氮吸附法对煤样的孔隙特征

进行表征,通过分析孔径分布、孔容及比表面积等参数,基于分形理论计算孔隙的分形维数^[16-17],揭示两煤样在不同矿区条件下的微观孔隙结构差异及其成因,为深入理解煤层气赋存和运移特性提供了新视角,有助于指导煤层气资源的高效开发和利用。

1 试验材料与方法

1.1 样品及基本物性测试

分析的煤样分别采自刘庄矿 13 煤和祁东矿 7 煤。分析工作遵循了 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率测定方法》、GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》以及 GB/T 8899—2013《煤的显微组分和矿物测定方法》的规范标准。依据这些规范,对每个煤样进行了镜质体反射率、工业分析和煤岩显微组分的测定。煤样的工业分析和显微组分及镜质体反射率的测定结果详细记录于“表 1 煤质分析及镜质组反射率测定结果表”。压汞实验按照 GB/T 21650.1—2008《压汞法和气体吸附法评价材料的孔径分布和孔隙率-第 1 部分:压汞法》进行高压压汞实验,测试下限为 5 nm。低温液氮吸附实验依据国家标准 GB/T 19587—2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》完成。

孔隙分类采用 B. B. 霍多特的十进制孔径结构分类系统^[18-19],即孔径小于 10 nm 为微孔;10 ~ 100 nm 为小孔;100 ~ 1 000 nm 为中孔;大于 1 000 nm 为大孔。

表 1 煤质分析及镜质组反射率测定结果表
Table 1 Coal quality analysis and vitrinite reflectance measurement results

煤样	空气干燥 基水分/%	空气干燥 基灰分/%	空气干燥 基挥发 分/%	真相对 密度/ (g·cm ⁻³)	镜质组反 射率/%
刘庄 13 煤	1.25	19.6	31.14	1.36	0.725 2
祁东 7 煤	0.88	11.02	34	1.45	0.755 8

1.2 试验基本原理

压汞法基于一个基本的物理原理:非湿润性的汞在外加压力的作用下,能够侵入材料的孔隙中,而侵入的程度取决于所施加的压力大小。在压汞测试过程中,首先需要将煤样放入一个密封的容器中,然后向容器内注入汞。由于汞具有较高的表面张力和非湿润性,它不会自发地渗入煤样的孔隙中,除非施加外部压力。试验的初始阶段,汞仅覆盖样品的外表面。随着压力逐渐增加,汞开始侵入样品的较大孔隙。这些孔隙的尺寸和压力成反比,即施加的压力越大,能够侵入的孔隙尺寸就越小^[20]。此过程可由 Washburn 方程描述,该方程建立了压力与孔径大小之间的关系。Washburn 方程表达式为

$$r = -\frac{2\sigma\cos\theta}{P} \quad (1)$$

式(1)中: r 为毛细孔的孔径; σ 为汞的表面张力; θ 为汞与毛细管表面的接触角; P 为外加压力。

通过这个方程,可以根据施加的压力计算出毛细孔的孔径大小。

低温液氮吸附法,也称为氮气吸附法,是一种广泛用于分析固体材料特别是多孔材料的孔隙结构和比表面积的技术。在固体表面,氮分子通过范德华力(弱的物理吸引力)被吸附。这种吸附作用是可逆的,意味着吸附的氮可以在减少外部压力后被释放。低温液氮吸附法基于 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 理论,这是解释多层吸附现象的一个经典模型。BET 理论假设第一层氮分子在固体面形成单分子层后,更多的氮分子可以在已形成的吸附层之上继续吸附,形成多个分子层。

通过分析在不同压力下吸附的氮气体量,可以计算出材料的比表面积和孔径分布。吸附等温线通常包括吸附分支和脱附分支,揭示了孔隙的大小和形态。在较低压力下,氮气主要填充小孔(微孔和小孔),而在接近饱和压力时,氮气则填充大孔(中孔和大孔)。

1.3 煤孔隙分形理论

煤是一种多孔介质,其孔隙结构具有复杂性和多样性,对煤中气体吸附、运移等具有重要影响。分形维数作为一种定量参数,可描述煤孔隙结构的不规则性和复杂程度。一般而言,较高的分形维数表明孔隙结构更为复杂,表面更加粗糙,具有更多的细微结构和更大的空间分布范围。较低的分形维数则表明孔隙结构相对简单,表面相对光滑,具有较少的细微结构和较小的空间分布范围。因此,

通过分形维数的大小可以对孔隙结构的复杂性和异质性进行定量描述。

压汞法在进汞过程遵循非润湿毛细原理,通过 Washburn 方程来表达进汞平衡时的关系。为了进一步分析孔隙结构的复杂性,利用 Menger 海绵模型来建立多孔介质中的分形特征方程。根据这个模型,压汞过程中汞体积变化率与分形维数之间存在以下关系^[21-22],即

$$\lg\left(\frac{dV}{dp}\right) \propto (D-4)\lg p \quad (2)$$

$$K = D - 4 \quad (3)$$

式中: p 为压力; V 为对应汞体积; D 为孔隙结构的分形维数,它表示孔隙结构的复杂程度和自相似性; K 为拟合直线斜率。

液氮吸附法采用 FHH 理论模型进行计算,利用气体吸附等温线计算固体分形维数^[23-24],计算公式为

$$\ln V = K \ln\left(\ln \frac{p_0}{p_e}\right) + C \quad (4)$$

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

式中: V 为平衡压力下的吸附量; p_0 为气体饱和蒸气压; p_e 为平衡压力; K 为拟合直线的斜率; C 为常数; D 为分形维数。

2 结果与分析

2.1 压汞孔隙结构分析

为分析刘庄矿 13 煤(LZ 样)和祁东矿 7 煤(QD 样)的两种煤样的压汞孔隙结构差异。图 1 和图 2 为绘制刘庄矿 13 煤和祁东矿 7 煤的进退汞曲线及煤孔容与孔径分布关系。从图 1 和图 2 可知,两种煤样中大孔和微孔的孔容增量最高,小孔次之,而中孔的发展相对较差。此外,结合表 2 和表 3 中统计的孔容及其百分比,同样揭示了刘庄矿 13 煤和祁东矿 7 煤中中孔的相对缺乏。其中,两个煤样的退汞曲线在退汞过程中一开始均出现了上升,可能是压汞过程使得孔隙产生了变形,导致原本开放的孔闭合,退汞时闭合的孔重新开放,导致退汞曲线在最开始出现上升。

在对祁东矿 7 煤和刘庄矿 13 煤的孔隙结构进行分析时,发现两种煤样表现出一定的差异。祁东煤样具有较为优越的孔隙结构,其各类孔隙连续发育良好,显示出较小的排驱压力和较大的孔喉直径,这有利于流体的迁移。相反,刘庄煤样的孔隙结构相对较差,其排驱压力较高,孔喉直径平均值较小,特别是在大孔的发育上显得不足。

压汞试验的结果进一步揭示了这两种煤样孔

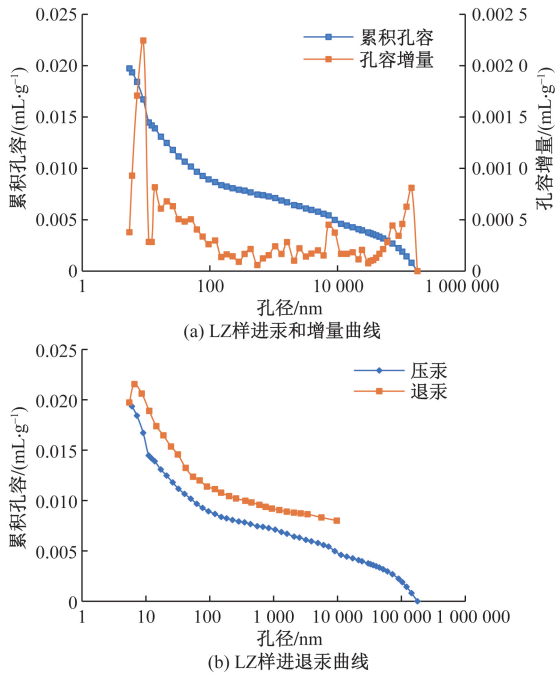


图1 刘庄矿13煤孔隙与孔径分布关系及进退汞曲线
Fig. 1 Relationship between pore volume and pore size distribution and mercury intrusion-extrusion curves of No. 13 coal from Liuzhuang Mine

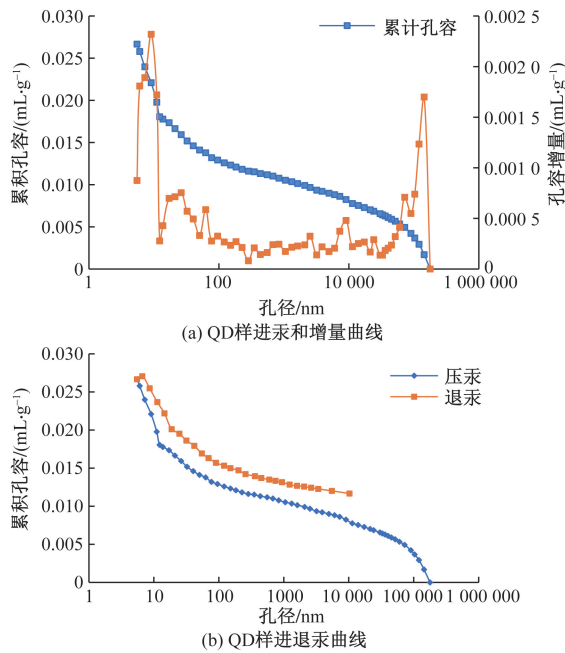


图2 祁东矿7煤孔隙与孔径分布关系及进退汞曲线
Fig. 2 Relationship between pore volume and pore size distribution and mercury intrusion-extrusion curves of No. 7 coal from Qidong Mine

隙结构的性质。压汞曲线显示出刘庄煤样在10 MPa以下的压力时进汞速度较慢;而当压力超过10 MPa时,进汞速度显著增快,表明其具有更高的排驱压力,且微孔和中孔的比例较高,而大孔较少

且不发育。此外,刘庄煤样在低压阶段的汞侵入主要发生在较大的孔隙中,随着压力的增大,汞逐渐侵入更小的孔隙。这一阶段的多个峰值表明,随着压力的增加,初期无法侵入的较小孔隙开始被汞填充,这些小孔和微孔的高含量导致汞的侵入量迅速增加。高退汞效率暗示着孔隙和喉道尺寸的均匀性。

表2和表3可以看出,祁东矿7煤在中孔、小孔及微孔的比表面积普遍高于刘庄矿13煤。数据表明,祁东7煤中微孔、小孔的发育程度显著优于刘庄矿13煤。从孔容量对比来看,刘庄13煤的孔容整体低于祁东7煤,这主要是因为祁东矿7煤在微孔和大孔的孔容高于刘庄矿13煤。

表2 刘庄矿13煤中不同孔径孔容、比表面积及其含量
Table 2 Pore volume, specific surface area, and content by pore size in liu zhuang Mine 13 coal

指标	微孔	小孔	中孔	大孔	总和
孔容/ (mL·g ⁻¹)	0.005	0.006	0.002	0.007	0.020
孔容比/%	26.663	29.403	7.881	36.053	—
比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	2.553	0.908	0.024	0.004	3.488
比表面 积比/%	73.190	26.023	0.683	0.105	—

表3 祁东矿7煤中不同孔径孔容、比表面积及其含量
Table 3 pore volume, specific surface area, and content by pore size in Qidong Mine 7 coal

指标	微孔	小孔	中孔	大孔	总和
孔容/ (mL·g ⁻¹)	0.009	0.005	0.002	0.011	0.027
孔容比/%	32.303	20.464	7.752	39.481	—
比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	3.546	1.345	0.030	0.004	4.926
比表面 积比/%	71.999	27.314	0.605	0.083	—

2.2 低温液氮吸附孔隙结构分析

图3为刘庄矿13煤和祁东矿7煤的低温液氮孔径分布图,由图3可以看出,低温液氮孔径增加量主要集中在小孔段(10~100 nm)。刘庄矿13煤和祁东矿7煤的微小孔发育程度如表4和表5所示。

由表4可以看出,刘庄矿13煤小孔孔容含量最高,所占比例高达60.27%,其次为中孔,微孔所占比例最低;从比表面积看,微孔比表面积最高,所占比例为76.25%,其次为小孔,中孔最低。从刘庄矿13煤的低温液氮分析结果不难发现,煤中微孔有最

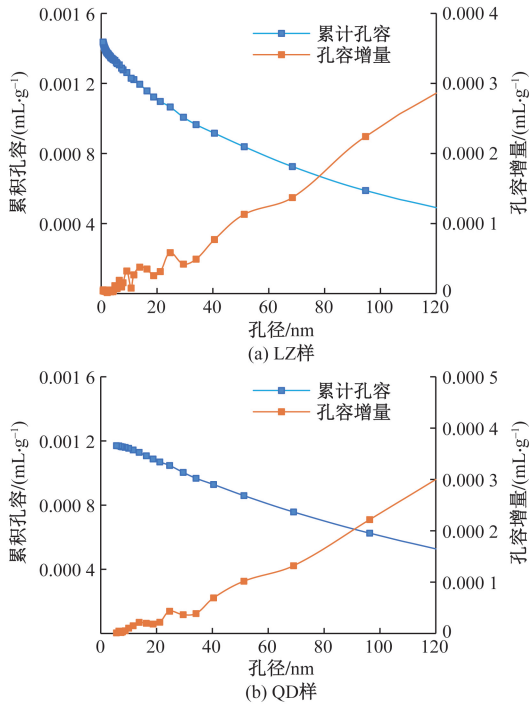


图3 刘庄矿13煤和祁东矿7煤低温液氮孔径分布
Fig. 3 Low-temperature nitrogen pore size distribution of No. 13 coal from Liuzhuang mine and No. 7 coal from Qidong Mine

表4 刘庄矿13煤低温液氮孔径中不同孔径孔容、比表面积及其含量

Table 4 Pore volume, specific surface area, and content by pore size in Liuzhuang Mine 13 Coal using low-temperature nitrogen adsorption

指标	微孔	小孔	中孔	总和
孔容/(mL·g ⁻¹)	0.000 2	0.000 9	0.000 4	0.001 4
孔容比/%	14.37	60.27	25.36	—
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	0.344 4	0.097 9	0.009 4	0.451 6
比表面积比/%	76.25	21.67	2.08	—

低的孔容比,比表面积比却最高,所以微孔在数量上远超小孔和中孔,发育程度最高。其次为小孔,中孔发育最不理想。

由表5可以看出,祁东矿7煤小孔孔容含量最高,所占比例高达64.14%,其次为中孔,微小所占比例最低;从比表面积看,小孔比表面积最高,所占比例为79.79%,其次为中孔,微孔最低,从祁东7煤的低温液氮分析初测结果不难发现,煤中小孔最为发育(在数量上),其次为中孔,微孔最差。对比分析表4和表5,两淮地区煤的微小孔发育差异较大。

2.3 孔隙分形特征分析

2.3.1 压汞孔隙分形特征

根据式(2),如图4绘制了lg(dV/dp)与lgp的

表5 祁东矿7煤低温液氮孔径中不同孔径孔容、比表面积及其含量

Table 5 Pore volume, specific surface area, and content by pore size in Qidong mine 7 coal using low-temperature nitrogen adsorption

指标	微孔	小孔	中孔	总和
孔容/(mL·g ⁻¹)	0.000 0	0.000 8	0.000 4	0.001 171
孔容比/%	1.377 1	64.141 8	34.481 0	—
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	0.008 8	0.076 7	0.010 7	0.096 178
比表面积比/%	9.101 1	79.787 5	11.111 4	—

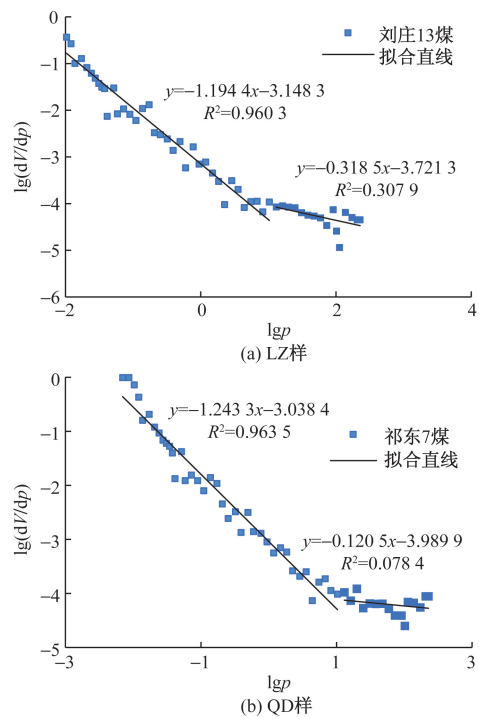


图4 刘庄矿13煤和祁东矿7煤压汞实验数据拟合结果
Fig. 4 Fitting results of mercury intrusion experiment data for Liuzhuang Mine 13 Coal and Qidong Mine 7 coal

散点图。以孔径100 nm为分界点,将lg(dV/dp)与lgp之间的关系可以大致划分为两个阶段。

根据式(3)和拟合直线斜率求得刘庄矿13煤(LZ煤样)和祁东矿7煤(QD煤样)的分形维数如表6所示。综合两组煤样数据不难发现,在孔径大于100 nm时,lg(dV/dp)与lgp间的拟合具有R²均大于0.96,两者具有很高的线性关系,而孔径小于100 nm时,R²较小甚至低于0.1,线性关系不明显甚至无明显线性关系。分形维数越接近2孔隙越光滑,等于3表示孔隙被填充,所以煤孔隙的分形维数一般要满足在2~3。孔径大于100 nm的LZ煤样和QD煤样分形维数为2.8056和2.7567,表明煤储层大孔中孔孔隙存在分形特征。而孔径小于100 nm

表6 压汞实验孔隙分形维数

Table 6 Fractal dimension of pores in mercury injection experiments

编号	Y_1	D_1	R_1^2	Y_2	D_2	R_2^2
LZ	$y = -1.1944x - 3.1483$	2.8056	0.9603	$y = -0.3185x - 3.7213$	3.6815	0.3079
QD	$y = -1.2433x - 3.0384$	2.7567	0.9635	$y = -0.1205x - 3.9899$	3.8795	0.0784

注: Y_1 、 D_1 、 R_1^2 分别为孔径大于100 nm时的拟合直线、分形维数、决定系数; Y_2 、 D_2 、 R_2^2 分别为孔径小于100 nm时的拟合直线、分形维数、决定系数。

时,LZ煤样和QD煤样分形维数为3.6815和3.8795,综合 R^2 数值,压汞法对于孔径小于100 nm的分形维数计算结果并不可靠。

2.3.2 低温液氮吸附孔隙分形特征

根据式(4)绘制了LZ煤样和QD煤样的 $\ln V$ 与 $\ln[\ln(p_0/p)]$ 的散点图(图5),并对其进行了拟合。低温液氮吸附法拟合的数据为孔径小于100 nm的微孔和小孔。由图5可以发现,数据点分布和拟合直线如图5所示。

在低温液氮吸附试验中,通过数据拟合LZ和QD两种煤样的低温液氮吸附试验数据,再根据式(5)得到低温液氮吸附实验孔隙分形维数如表7所示。结果显示,LZ煤样的线性方程为 $y = -0.2725x - 1.3572$,对应的分形维数为2.7275,相关系数达到了0.9603,煤孔隙结构具有非常典型的分形特征。同样,在QD煤样中,线性方程为 $y = -0.9628x - 3.0384$,其分形维数为2.0372,而相关系数更是高达0.9923。QD样本的高相关系数表明压力与孔隙结构变化之间有极强的线性关联。这两组数据中的高相关系数进一步验证了低温液氮吸附法在评估煤样中微孔和小孔孔隙结构方面的可靠性和精确性。

2.3.3 孔隙分形特征的综合分析

压汞法作为一种传统的孔隙结构分析工具,在分析大于100 nm孔径的大孔和中孔分形特征时表现出较高的可靠性和精确度。此方法依赖于汞在施加外部压力下侵入固体材料孔隙的能力来测定孔径大小和孔隙分布。然而,当孔径小于100 nm时,尤其是在微孔范围内,压汞法的表现则较为受限。刘庄13煤和祁东7煤通过压汞法计算分形维数时,对孔径大于100 nm的大孔、中孔具有较好的拟合结果,但对于孔径小于100 nm的小孔、微孔,拟合效果较差。

对此,低温液氮吸附法提供了一个有力的补充。该方法基于物理吸附原理,适用于分析微孔及小孔的孔径和比表面积。低温液氮吸附法在极低温度下进行,利用氮气作为吸附剂,可以有效测量微孔内的吸附现象。这一方法不仅能补充压汞法的不足,还能提供孔径分布的连续性和整体性,从而获得更为全面的孔隙结构信息。低温液氮吸附法

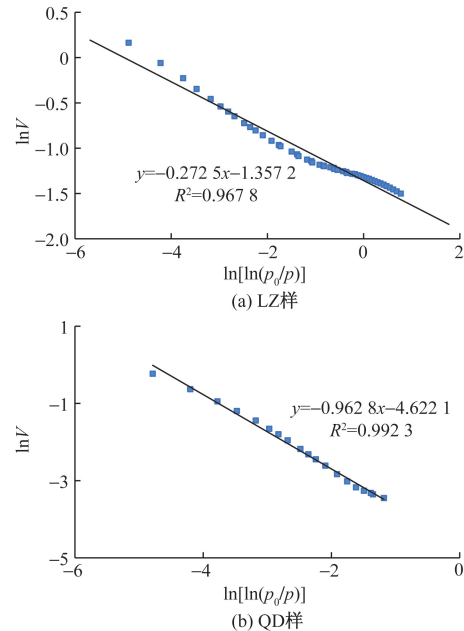


图5 刘庄矿13煤和祁东矿7煤低温液氮吸附试验数据拟合结果

Fig. 5 Fitting results of low-temperature nitrogen adsorption test data for Liuzhuang Mine 13 coal and Qidong Mine 7 Coal

表7 低温液氮吸附实验孔隙分形维数表

Table 7 Pore fractal dimension table for low-temperature liquid nitrogen adsorption experiments

编号	Y_3	D_3	R_3^2
LZ	$y = -0.2725x - 1.3572$	2.7275	0.9603
QD	$y = -0.9628x - 3.0384$	2.0372	0.9923

注: Y_3 、 D_3 、 R_3^2 分别为低温液氮吸附实验孔隙的拟合直线、分形维数、决定系数。

计算刘庄13煤和祁东7煤100 nm以下的小孔、微孔分形维数时,具有极高的拟合优度。基于此,分析刘庄13煤和祁东7煤的孔隙分形特征时,大孔和中孔基于压汞法的数据结果,小孔和微孔基于低温液氮吸附法的数据结果。则刘庄13煤和祁东7煤的分形维数为可表示为,大孔和中孔分别为2.8056和2.7567,小孔和微孔分别为2.7275和2.0372。

通过煤样分形维数对比可以发现刘庄13煤的分形维数较祁东7煤高,特别是在小孔、微孔段的差异尤为明显,表明刘庄13煤的孔隙结构更为粗糙复杂。同一煤样不同孔径的分形维数对比可以发现,

大孔和中孔的分形维数均大于小孔和微孔的分形维数,表明两个煤样都大体呈现出随孔径减小,孔隙复杂性降低的趋势。

2.4 两淮煤的孔隙结构的影响因素分析

刘庄13煤和祁东7煤样品的镜质组反射率分别为0.725 2%、0.755 8%,总体差距不大,淮北样品略高,两淮孔隙结构差异受煤变质程度影响可能性较低。为了寻找分形维数和煤组成的规律,以分形维数和矿物、显微组分含量绘制线性图,如图6所示。

根据图6可以发现,两淮煤样有机组分和矿物的含量差异较大。且有机组分和中大孔发育程度及分形维数均负相关,矿物含量与不同类型孔分形维数成正相关,表明矿物的充填影响到孔隙的形态,进而影响到孔隙的分形维数。同时由图6可知,LZ样煤中矿物含量高于QD样,其分形维数更大,孔隙结构更为复杂。可以大致推断,两淮煤的孔隙结构由于显微组分和矿物含量的差异,造成淮北煤

样相比与淮南煤样微孔、小孔发育程度更高,且孔隙粗糙程度更低。其中,去矿物基显微组分含量中镜质组含量和分形维数正相关,与有机组分和分形维数关系相反。图6表明,即使有机组分与孔隙的分形呈负相关,但有机组分中镜质组为显微组分的主要组成部分,其为煤中气孔发育的主要煤岩成分,进而表现出镜质组含量与孔隙分形维数成正相关。惰质组不是气孔发育的主要煤岩成分,表现出惰质组含量与孔隙分形维数成负相关。壳质组由坚硬的植物部分组成,致密、孔隙少且简单,因此壳质组含量与孔隙分形维数呈负相关。矿物对煤的分形结构影响大致分为两个方面:一方面矿物可能填充孔隙,使煤的孔隙结构简单致密;另一方面矿物在煤中往往分布不均,增加煤体的异质性,从而使孔隙结构更为复杂。从图6可知,两淮煤样中矿物相对含量和分形维数均表现为正相关,表明矿物在煤中分布不均增加了煤孔隙结构的不均匀性和复杂程度。

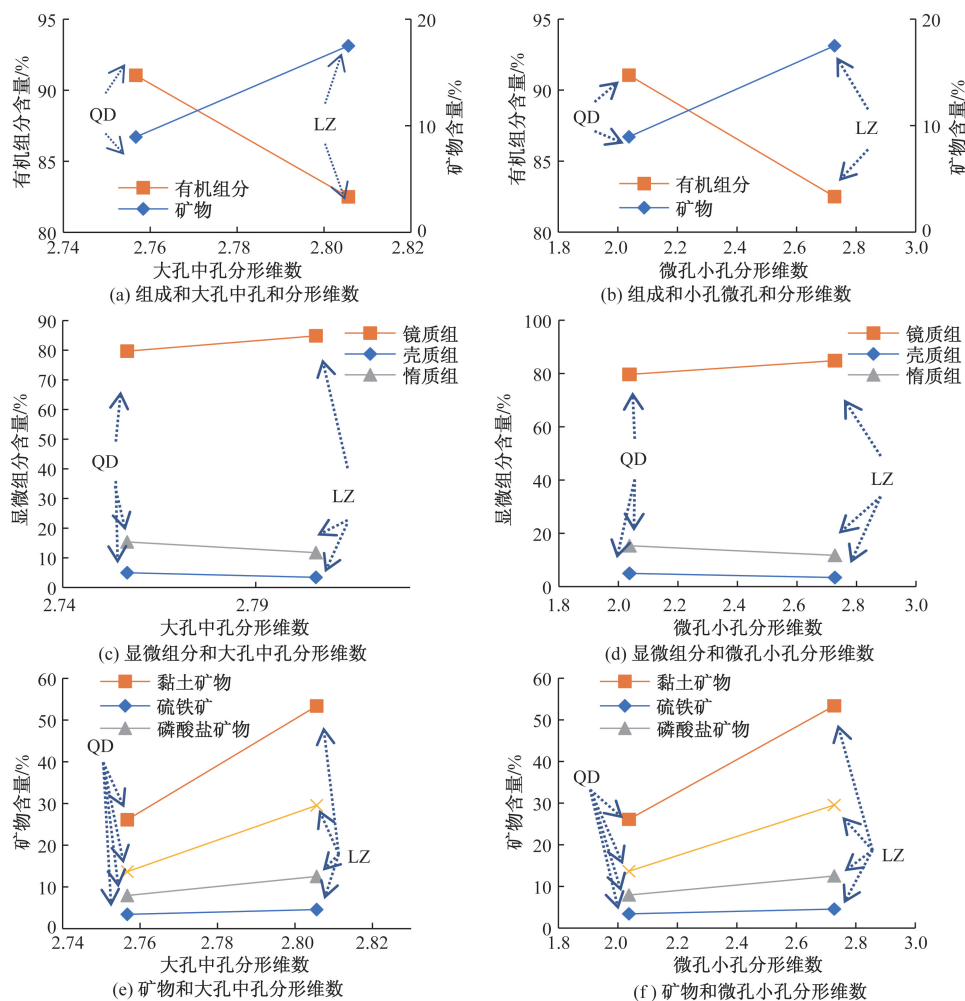


图6 煤的显微组分及矿物和分形维数关系图

Fig. 6 Relationship between micro-components, minerals, and fractal dimension of coal

3 结论

(1) 压汞试验表明, 刘庄 13 煤总孔容和总比表面积分别为 3.488 mL/g、0.020 m²/g, 祁东 7 煤为 4.926 mL/g 和 0.027 m²/g, 祁东煤样均更大。刘庄样品孔容比例关系为大孔 > 小孔 > 微孔 > 中孔, 祁东样品孔容比例关系为大孔 > 微孔 > 小孔 > 中孔, 中孔都相对缺乏。低温液氮吸附试验表明, 刘庄 13 煤微孔比表面积比为 76.25%, 微孔最为发育。祁东 7 煤小孔比表面积比为 79.79%, 小孔最为发育。

(2) 两淮煤孔隙均具有分形特征, 孔径 > 100 nm 时, 刘庄矿 13 煤和祁东矿 7 煤的分形维数分别为 2.805 6 和 2.756 7, 均具有较高的结构复杂性。在 < 100 nm 的小孔和微孔范围内, 分形维数降低至 2.727 5 和 2.037 2。刘庄 13 煤和祁东 7 煤孔隙结构的粗糙和不均匀性随着孔径的减小而减少的趋势, 且总体上刘庄矿 13 煤的孔隙较祁东矿 7 煤更为复杂, 孔隙更不均匀。

(3) 两淮煤的孔隙结构存在一定差异, 其受煤变质程度概率性较低, 可能与其显微组分和矿物含量的差异有关。其中, 镜质组是煤中主要的气孔发育成分, 含量与孔隙分形维数成正相关。惰质组不是气孔发育的主要成分, 其含量与孔隙分形维数成负相关。壳质组由致密、孔隙少的坚硬植物部分组成, 因此其含量与孔隙分形维数也成负相关。两淮煤样中各矿物含量与分形维数关系一致, 均为正相关, 可能为煤中矿物分布不均增加了煤孔隙结构的不均匀性和复杂性。

参 考 文 献

[1] 袁亮. 我国煤矿安全发展战略研究[J]. 中国煤炭, 2021, 47(6): 1-6.
Yuan Liang. Research on the development strategy of coal mine safety in China[J]. China Coal, 2021, 47(6): 1-6.

[2] 张盛诚, 何榕. 煤粉颗粒热解时的膨胀与其物理化学性质的关系[J]. 动力工程学报, 2016, 36(12): 951-957.
Zhang Shengcheng, He Rong. Relationship between expansion during thermal decomposition of coal powder particles and their physicochemical properties[J]. Journal of Power Engineering, 2016, 36(12): 951-957.

[3] 吕文玉, 吕超, 张文忠, 等. 木里地区煤系天然气水合物储层中 CO₂ 封存试验研究[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(6): 40-49.
Lü Wenyu, Lü Chao, Zhang Wenzhong, et al. Experimental study on CO₂ storage in coalbed methane hydrate reservoirs in Muli Area[J]. Coal Geology & Exploration, 2016, 51(6): 40-49.

[4] Liu C, Sang S, Fan X, et al. Influences of pressures and temperatures on pore structures of different rank coals during CO₂ geological storage process[J]. Fuel (Guildford), 2020, 259: 116273.

[5] Wang Y, Miller J D. Current developments and applications of micro-CT for the 3D analysis of multiphase mineral systems in geometa-

llurgy[J]. Earth-Science Reviews, 2020, 211. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103406.

[6] Xiang J, Zhu Y, Wang Y, et al. Structural deformation and its pore-fracture system response of the Wufeng-Longmaxi shale in the Northeast Chongqing Area, using FE-SEM, gas adsorption, and SAXS[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 209. DOI: 10.1016/J.PETROL.2021.109877.

[7] 陈煜朋, 姜文忠, 秦玉金, 等. 煤的孔隙分布特征研究理论与方法综述[J]. 煤矿安全, 2021, 52(3): 190-196.
Chen Yupeng, Jiang Wenzhong, Qin Yujin, et al. Review of theoretical and methodological research on pore distribution characteristics of coal[J]. Coal Mine Safety, 2021, 52(3): 190-196.

[8] 申艳军, 王旭, 赵春虎, 等. 榆神府矿区富油煤多尺度孔隙结构特征[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(3): 33-41.
Shen Yanjun, Wang Xu, Zhao Chunhu, et al. Multi-scale pore structure characteristics of rich oil coal in Yushenfu mining area[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(3): 33-41.

[9] 李小彦, 邵玉宝, 朱裕振, 等. 基于低温液氮吸附法的煤岩孔隙分形特征[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(1): 65-70.
Li Xiaoyan, Shao Yubao, Zhu Yuzhen, et al. Fractal characteristics of coal rock pores based on low-temperature nitrogen adsorption method[J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(1): 65-70.

[10] 刘金立, 余杰, 李利, 等. 煤储层核磁共振测量参数优化与孔隙分布精细描述[J]. 测井技术, 2022, 46(2): 229-235.
Liu Jinli, Yu Jie, Li Li, et al. Optimization of nuclear magnetic resonance measurement parameters and fine description of pore distribution in coal reservoirs[J]. Well Logging Technology, 2022, 46(2): 229-235.

[11] 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 the combined characterization of nitrogen adsorption, mercury intrusion, and nuclear magnetic resonance of pore structure in medium-rank coal[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(5): 67-74.

[12] 林华颖, 田世祥, 焦安军, 等. 贵州黔北地区构造煤与原生结构煤孔隙特征及分形[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(33): 14451-14458.
Lin Huaying, Tian Shixiang, Jiao Anjun, et al. Pore characteristics and fractal analysis of tectonically deformed coal and primary structure coal in Northern Guizhou, China[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(33): 14451-14458.

[13] 江泽标, 彭鑫, 韦善阳, 等. 基于氮吸附、压汞联合试验的 CO₂ 致裂对煤岩孔隙的影响[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(1): 101-108.
Jiang Zebiao, Peng Xin, Wei Shanyang, et al. Influence of CO₂ fracturing on coal-rock pores based on nitrogen adsorption and mercury intrusion joint test[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(1): 101-108.

[14] 戚灵灵, 周晓庆, 彭信山, 等. 基于低温氮吸附和压汞法的焦煤孔隙结构研究[J]. 煤矿安全, 2022, 53(7): 1-6, 13.
Qi Lingling, Zhou Xiaqing, Peng Xinshan, et al. Study on pore structure of coking coal based on low-temperature nitrogen adsorption and mercury intrusion[J]. Coal Mine Safety, 2022, 53(7): 1-6, 13.

- [15] Liu J, Zhou Z, Chen G, et al. The multi-scale pore structure of superfine pulverized coal. Part 2. mesopore and closed pore morphology[J]. Fuel (Guildford), 2024, 362. DOI: 10.1016/J.FUEL.2024.130868.
- [16] 林华颖, 田世祥, 焦安军, 等. 贵州黔北地区构造煤与原生结构煤孔隙特征及分形[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(33): 14451-14458.
Lin Huaying, Tian Shixiang, Jiao Anjun, et al. Pore characteristics and fractal analysis of tectonic coal and primary structure coal in Northern Guizhou, China[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(33): 14451-14458.
- [17] 张贝贝, 沈军平, 金超, 等. 九龙矿构造煤压力作用下孔隙结构及分形变化特征[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(35): 14955-14963.
Zhang Beibei, Shen Junping, Jin Chao, et al. Pore structure and fractal variation characteristics of tectonically deformed coal under pressure in the Jiulong Mine[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(35): 14955-14963.
- [18] 程远平, 胡彪. 基于煤中甲烷赋存和运移特性的新孔隙分类方法[J]. 煤炭学报, 2023, 48(1): 212-225.
Cheng Yuanping, Hu Biao. A new pore classification method based on methane occurrence and migration characteristics in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(1): 212-225.
- [19] B. B. 霍多特著, 宋士钊, 王佑安. 煤与瓦斯突出[M]. 北京: 中国工业出版社, 1966.
Khodot B B, Song Shizhao, Wang Youan. Coal and gas outburst [M]. Beijing: China Industry Press, 1966.
- [20] 刘长江, 桑树勋, 张琨, 等. 压汞法研究煤孔隙的适用性与局限性探讨[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(3): 11-15.
Liu Changjiang, Sang Shuxun, Zhang Kun, et al. Study on the applicability and limitations of mercury intrusion method in coal pore research[J]. Laboratory Research and Exploration, 2019, 38(3): 11-15.
- [21] 高尚, 王亮, 高杰, 等. 基于分形理论的不同变质程度硬煤孔隙结构试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(8): 93-100.
Gao Shang, Wang Liang, Gao Jie, et al. Experimental study on pore structure of hard coal with different metamorphic degrees based on fractal theory[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(8): 93-100.
- [22] 王斌, 刘学, 涂琦, 等. 构造煤孔隙结构特征及其对瓦斯抽采的影响[J]. 采矿技术, 2023, 23(5): 163-170.
Wang Bin, Liu Xue, Tu Qi, et al. Characteristics of structural coal pores and their impact on gas extraction[J]. Mining Technology, 2023, 23(5): 163-170.
- [23] Li Z, Ren T, Li X, et al. Multi-scale pore fractal characteristics of differently ranked coal and its impact on gas adsorption[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(4): 389-401.
- [24] Zhang J, Xiao X, Wang J, et al. Pore structure and fractal characteristics of coal-bearing Cretaceous Nenjiang shales from Songliao Basin, Northeast China[J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2024, 9(3): 197-208.