

基于液氮吸附法对煤的孔隙特征研究与应用

蔺亚兵^{1,2}, 贾雪梅³, 马东民⁴

(1. 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室 陕西 西安 710054; 2. 陕西煤田地质勘查研究院有限公司 陕西 西安 710054;
3. 陕西能源职业技术学院 陕西 咸阳 712000; 4. 西安科技大学 地质与环境学院 陕西 西安 710054)

摘要: 为了探讨煤微孔隙孔径分布特征和孔结构特征, 结合不同变质程度煤及不同煤体结构煤的液氮吸附试验结果, 对煤的孔隙特征和液氮吸附—脱附曲线特征进行了分类研究, 并将分类结果与煤储层评价结合进行了综合研究。研究结果表明: 煤的液氮吸附曲线属于 BET 分类方案的 II 型吸附等温线。依煤的孔径特征将液氮吸附曲线划分为 3 类: 以微孔为主的 A1 类; 以微孔和小孔为主的 A2 类; 以微孔、小孔、中孔为主的 A3 类。同时, 据煤的孔隙类型将煤的液氮脱附回线划分为 3 类: D1 型以一端开口的孔为主; D2 型以孔径小于 4 nm 的一端开口孔为主, 大于 4 nm 以两端开口的孔和墨水瓶孔为主, 同时含有少量的一端开口的孔; D3 型主要为狭窄的缝形孔。在煤层气勘探开发有利区预测时应该首选 A2D3 型煤储层, 在煤层气含量相同的情况下应该首选 A3D3 型煤储层。

关键词: 煤体; 煤层气; 孔隙特征; 液氮吸附; 脱附回线; 煤储层

中图分类号: TE122

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2016)03-0135-06

Study and application of coal pore features based on liquid nitrogen adsorption method

Lin Yabing^{1,2}, Jia Xuemei³, Ma Dongmin⁴

(1. MLR Key Lab of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Coalfield Geological Survey Institute Company Limited, Xi'an 710054, China; 3. Shanxi Energy Institute, Xi'an 712000, China; 4. School of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to discuss the pore diameter distribution and pore structure features of the micropore in the coal, in combination with the liquid nitrogen adsorption experiment results with different metamorphic coal and different coal structure coal, a classification study was conducted on the coal pore features and the liquid nitrogen adsorption-desorption curve features and a comprehensive study was conducted on the combination of the classification results and the coal reservoir evaluation. The study results showed that the liquid nitrogen adsorption curve of the coal belonged to the II mode adsorption isotherm of the BET classification plan. According to the pore diameter features of the coal, the liquid nitrogen adsorption curves could be divided to three types. The micropore would be A1 type mainly, the micropore and small pore would be A2 type mainly and the micropore, small pore and medium pore would be A3 type mainly. Meanwhile according to the pore type of the coal, the liquid nitrogen desorption loop could be divided to three types. D1 type would mainly be a pore with one end open. D2 type with a pore diameter less than 4 nm would be a pore with one end open mainly and the pore with a diameter over 4 nm and with two end open and inkbottle type pore mainly and meanwhile would be some pore with one end open. D3 type mainly would be a narrow slot pore. In the prediction of the coalbed methane exploration and development favorable zone, the A2D3 type coal reservoir should be firstly selected. Under the same coalbed methane content, the A3D3 type coal reservoir should be firstly selected.

Key words: coal mass; coalbed methane; pore features; liquid nitrogen adsorption; desorption loop; coal reservoir

收稿日期: 2015-10-15; 责任编辑: 曾康生 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2016.03.026

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2011ZX05034-003); 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室自主培育资助项目(ZP2013-3)

作者简介: 蔺亚兵(1985—), 男, 陕西宝鸡人, 工程师, 硕士。Tel: 029-86681267, E-mail: lybebm@126.com

引用格式: 蔺亚兵, 贾雪梅, 马东民. 基于液氮吸附法对煤的孔隙特征研究与应用[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(3): 135-140.

Lin Yabing, Jia Xuemei, Ma Dongmin. Study and application of coal pore features based on liquid nitrogen adsorption method[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(3): 135-140.

0 引言

煤层气主要以吸附态赋存于煤储层的孔隙当中,因此煤的孔隙特征是影响煤层气吸附-解吸、扩散和渗流特性的重要因素^[1-3]。研究结果表明随着煤阶增高,微孔比例也逐渐增大。低中阶煤中孔隙以小孔和微孔为主,高阶煤主要以微孔为主^[4-5]。现阶段液氮吸附法是研究煤微孔隙结构特征的经典方法^[6-9]。国内学者基于液氮吸附试验对煤的孔隙特征研究做了大量工作。陈萍等^[10]根据不同矿区的24个煤样液氮脱附回线所对应的孔型划分为3种类型,即开放型透气性孔、一端封闭的不透气性类孔和细颈瓶形孔。胡宝林等^[11]对鄂尔多斯盆地34组煤样试验结果与前者相似。降文萍等^[12]根据脱附回线特征将不同煤体结构煤样低温液氮吸附-脱附等温线也划分为3个类型,并将造煤的孔隙划分为4类:两端开口的孔,一端开口的孔,墨水瓶形孔和狭缝形孔。这些分类方法各有优点,笔者对近年来大量的试验结果进行分析后,发现存在3个问题:①分类结果各异且没有根据孔隙分布特征对液氮吸附等温线特征进行分类;②前人所测的试验样品由于数量有限缺少高煤阶煤的吸附-脱附曲线类型;③将液氮吸附-脱附曲线类型没有与煤储层评价相结合。基于此,笔者在总结前人研究成果的基础上,通过对国内大量不同变质程度和不同结构煤

体煤岩样品的氮吸附试验测试结果和吸附-脱附曲线特征的总结分析,提出煤液氮吸附等温线的类型和脱附回线类型,并将分类结果与煤储层评价结合进行综合研究。

1 煤的液氮吸附等温线类型

1.1 煤的液氮吸附曲线划分

根据吸附等温线的特征吸附科学中将吸附等温线划分为5种类型(BET分类方案)如图1所示,每种类型反映了不同吸附剂的表面性质、孔分布特征及吸附质与吸附剂相互作用力^[13]。大量的试验结果表明煤低温液氮吸附曲线呈倒S型,属于BET分类方案II型曲线。此类吸附曲线的明显特征是相对压力 P/P_0 小于0.1时,吸附曲线有一个急剧上升的过程,这是氮气分子在超微孔中的毛细充填以及在较大孔壁上的单分子层吸附过程,也是II类曲线和III类曲线区别的重要特征。当相对压力 P/P_0 在0.1~0.3时,曲线上升变缓,是由于超微孔逐渐填满,氮气分子开始在较大孔壁上发生多层吸附。当相对压力 P/P_0 在0.3~0.8时,曲线上升较为缓慢,此阶段是在较大孔壁上的多分子层吸附过程。当相对压力 P/P_0 为0.9~1.0时,吸附曲线开始急剧上升,这主要是由于氮气分子在中孔和大孔中发生了毛细凝聚而出现的孔容积充填。

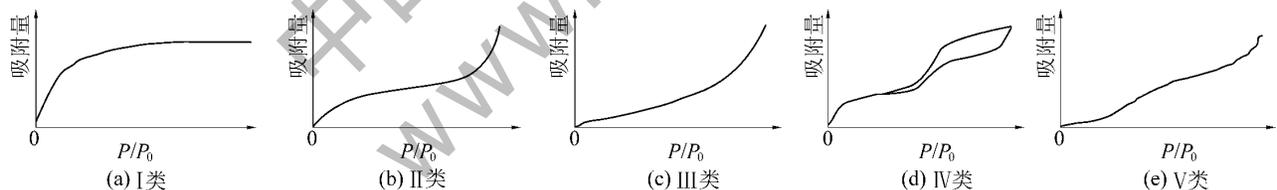


图1 等温线类型

Fig. 1 Isotherm types

1.2 煤的各类液氮吸附曲线分析

液氮吸附试验测定孔径分布的依据是毛细凝聚原理,吸附剂的吸附量与其表面微孔的尺寸相关^[14]。根据Kelvin公式计算可推断出相对压力对应大小的孔径。由于不同变质阶段和不同煤体结构煤的孔隙大小分布各异,因此根据不同相对压力之间的吸附量差值大小,即可求得对应孔径区间的占比,吸附量差值越大对应孔径的孔占比越大,反之吸附量差值越小对应孔径的孔占比越小。由于液氮吸附测得孔径范围通常为0.35~500 nm,根据霍多特

孔隙十进制分类系统^[15],此法测得孔类型主要包括微孔、小孔、中孔(微孔孔径<10 nm,10 nm<小孔孔径<100 nm,100 nm<中孔孔径<1 000 nm)。

为了使研究具有系统性,笔者在前期研究的基础上,采集了国内具有煤层气开发潜力地区的不同变质程度和不同变质成因的煤岩样品31件,同时还收集参考了不同结构煤岩样品的现有测试结果10件(主要为淮南煤田气-焦煤),共计41件。由于文章篇幅有限,笔者选取了各煤阶中有代表性的9组煤样,煤阶由低至高依次列于表1,测试结果如图2所示。

表1 试验样品采集信息
Table 1 Experimental samples collected information

煤种	地区	含煤地层	煤层层号
长焰煤	辽宁铁法侏罗纪煤田	阜新组	大兴煤矿2号煤层
	陕北侏罗纪煤田	延安组	神木龙华煤矿3号煤层
	陕西黄陇侏罗纪煤田	延安组	铜川矿区陈家山煤矿4 ⁻² 号煤层
弱黏煤	陕西黄陇侏罗纪煤田	延安组	黄陵二矿2号煤层
焦-瘦煤	山西河东石炭二叠纪煤田	山西组	柳林金家庄煤矿3号煤层
	陕西渭北石炭二叠纪煤田	山西组	象山煤矿3号煤层
	山西沁水煤田	山西组	寺河煤矿3号煤层(多热源叠加深程变质作用类型)
无烟煤	宁夏汝箕沟煤田	延安组	汝箕沟煤矿2号煤层(区域岩浆热变质作用类型)
	湖南冷水江矿区	测水组	冷水江煤矿3号煤层(深成变质作用类型)

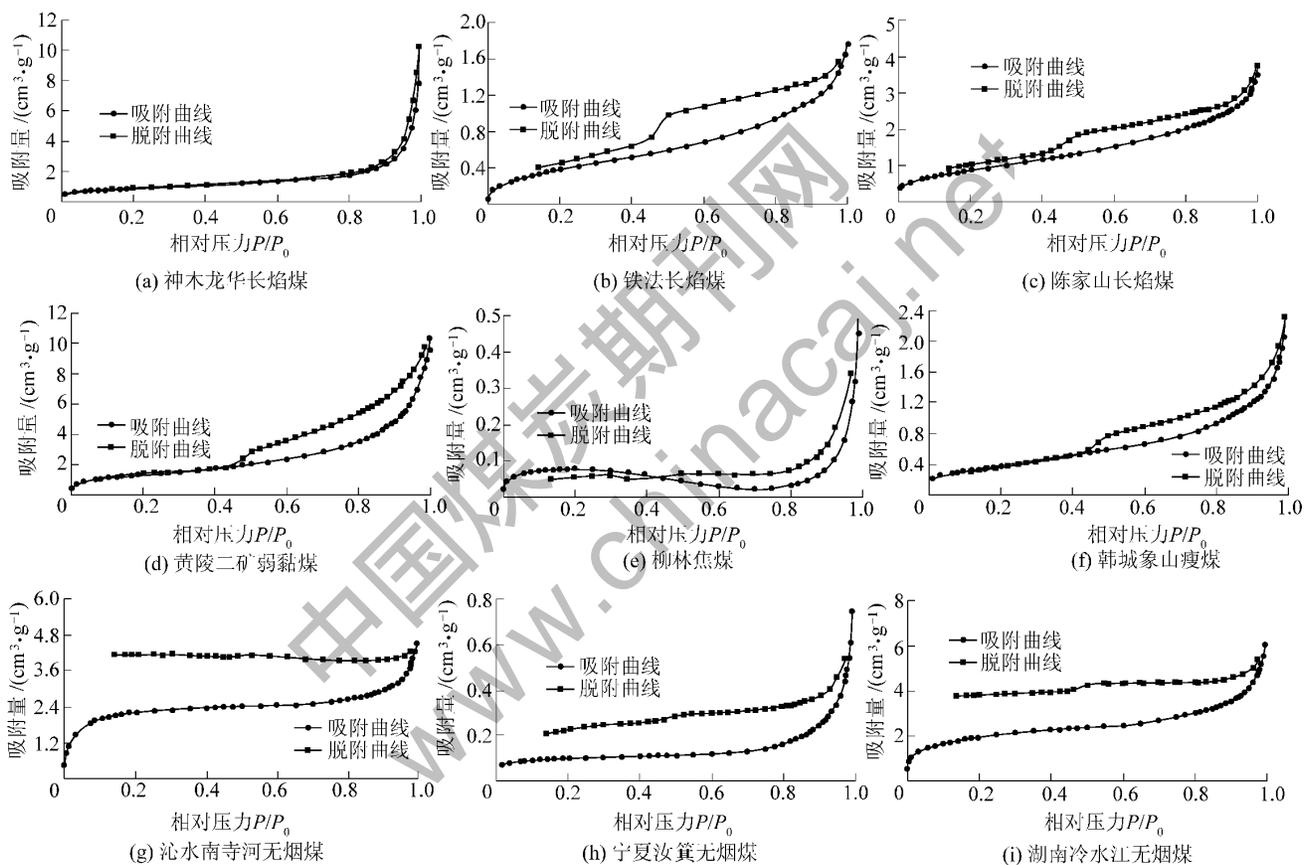


图2 不同煤体结构和不同煤阶煤液氮吸附曲线

Fig. 2 Types of extraction-isotherm of different coal body structure and rank coals

由图2可以看出,不同煤样的吸附-脱附回线形态各异,为了归类研究煤孔隙分布特征,将煤液氮吸附等温线划分为3类(图3)。
①A1型(图3a):其特点是相对压力在0.1之前吸附曲线急剧上升且相对幅度较大,在0.1~0.8间上升较为平缓,而在0.8~1.0间又急剧上升。此类吸附曲线主要以微孔为主,含有少量小孔、中孔,多在无烟煤的液氮吸附曲线中出现(图2g、图2h、图2i)。
②A2型(图3b):其特点是相对压力在0.1之前吸附曲线急剧上升,但上升幅

度中等,0.1~0.8间缓慢上升,0.8~1.0之间又有急剧上升。此类吸附曲线主要以微孔、小孔为主,含有少量中孔,多在中阶煤出现(图2d、图2f)。
③A3型(图3c):其特点是相对压力在0.1之前吸附曲线急剧上升,但上升幅度很小,0.1~0.8间上升较为平缓,0.8~0.9间急剧上升,且上升幅度很大。此类曲线主要以微孔、小孔、中孔为主,多出现在低阶煤中。通过以上分类,可以看出3种吸附曲线类型与煤变质程度具有较大的相关性,不同煤阶表现出的孔隙结构特征

是煤化作用的直接结果,而煤孔径分布特征与煤变质

成因类型关系不是很大。

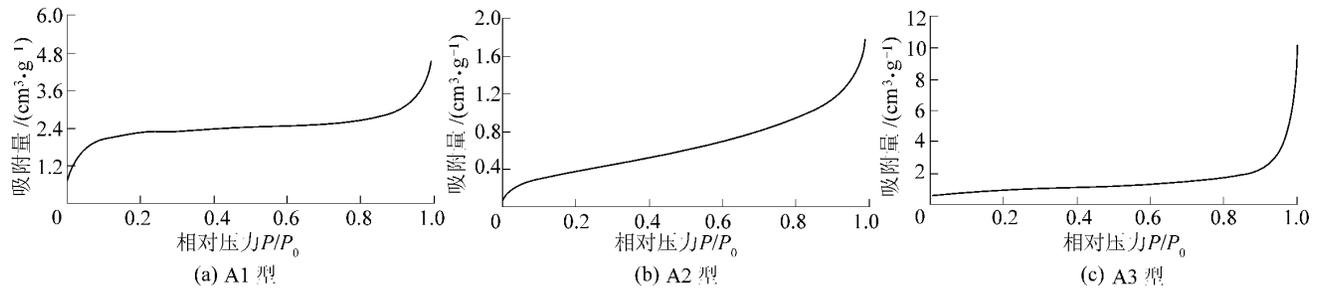


图3 煤液氮吸附曲线类型

Fig. 3 Types of extraction-isotherm of coal samples

2 煤的液氮脱附回线分类

由于毛细凝聚现象,若凝聚与蒸发时的相对压力不同,液氮吸附曲线和脱附曲线便会形成脱附回线,脱附回线的形状可以反映一定孔形结构的特征及对吸附起主要作用的孔径分布^[16]。通常能产生吸附回线的孔主要是两端开口的筒状孔、狭缝形孔和墨水瓶孔,其中墨水瓶孔回线形态具有一个急剧下降的拐点。煤的孔隙的形态很多,为了便于分析它们对吸附回线的贡献,将煤的孔隙划分为4类:一端开口的孔(一端开口的筒状孔、一端开口的楔形孔以及一端开口的锥形孔),两端开口的筒状孔,墨水瓶形孔和狭缝形孔。国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)推荐将迟滞回线划分为4类^[17],煤液氮吸附回线主要与其H3型和H4型相似。本次划分以不同的回线类型反映不同孔形结构的分布为依据,在参考国内大量的煤液氮吸附试验结果和现有划分类型基础上,按照上面提到的孔隙分类方案将煤液氮脱附回线类型划分为3类:

1) D1型回线(图4a):相对压力为0.9~1.0脱附曲线急剧下滑,之后曲线下降很平缓直至相对压

力为0.1,没有出现闭合点,拐点不明显。笔者研究发现D1型回线多出现在无烟煤样品中(本次9个无烟煤样品全属于此类型),究其原因主要是因为随着煤变质程度的提高,到无烟煤阶段煤缩合环显著增大,侧链和官能团减少,煤分子的定向排列和各向异性显著提高,出现层间微裂隙,逐渐趋向石墨的片层结构,形成了无烟煤主要以狭缝形孔为主含少量两端开口孔的孔隙特征^[18]。笔者认为无烟煤易吸附,难解吸跟无烟煤狭缝形微孔隙结构具有一定关系。

2) D2型回线(图4b):相对压力在0.9~1.0之间脱附曲线急剧下滑,脱附曲线和吸附曲线较接近,之后脱附曲线和吸附曲线差距越来越大,在相对压力0.5左右,脱附曲线在拐点处急剧下滑,直至与吸附曲线接近或者重合,回线整体形状呈“大刀型”。根据Kelvin公式,相对压力为0.5时,对应孔径约为4 nm,在相对压力较高处出现脱附回线,较低处接近或者重合,说明D2型回线的煤中小于4 nm的孔主要以一端开口的孔为主,大于4 nm的孔则主要以两端开口的孔和墨水瓶孔为主,同时含有少量的一端开口的孔。

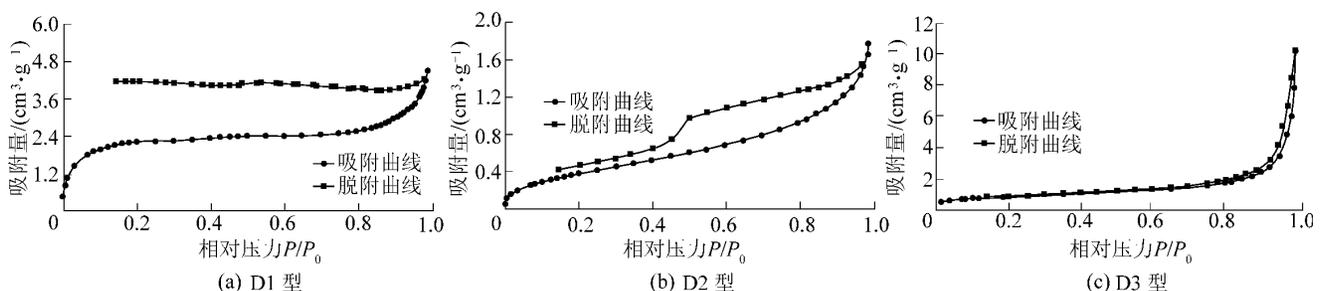


图4 煤的低温液氮吸附回线类型

Fig. 4 Types of extraction-isotherm of coal

3) D3型回线(图4c):吸附曲线和脱附曲线接近或者重合,反映的煤孔隙结构以一端开口的孔为

主,含有少量两端开口形孔,且孔隙整体连通性较好。

3 煤的液氮吸附—脱附曲线分类在煤储层评价中的意义

不同的吸附—脱附曲线反映了一定的孔形特征、比表面积特征及孔容积特征。为了研究孔径分布对比表面积和孔容的贡献,分别绘制了比表面积与孔径分布关系图(图 5a)和孔容与孔径分布关系图(图 5b),比表面积选用的是 BET 模型,孔容选择的是 BJH 模型,A1、A2、A3 型吸附曲线分别对应为沁水南无烟煤样、铁法长焰煤样和神木长焰煤样。图 5a 表明微孔对比表面积贡献起主要作用,孔径越小贡献越多,由 A1 型到 A3 型微孔对比表面积贡献占比降低。图 5b 表明小孔、中孔对孔容的贡献起主要作用,孔径越大贡献越多。傅雪海等^[19]对煤孔隙进行分形研究,结果表明小于 65 nm 的孔隙构成煤层气的吸附和扩散场所,大于 65 nm 的孔隙构成煤层气的渗流通道。可见 A1 型煤储层对煤层气吸附最有利,其次是 A2、A3 型再次之,而 A3 型小孔和中孔所占比例较大,孔容大,便于煤层气解吸后的扩散和渗流,其次是 A2、A1 型再次之。综合分析认为,A2 型煤储层有利于煤层气吸附,且利于解吸后的扩散和渗流。

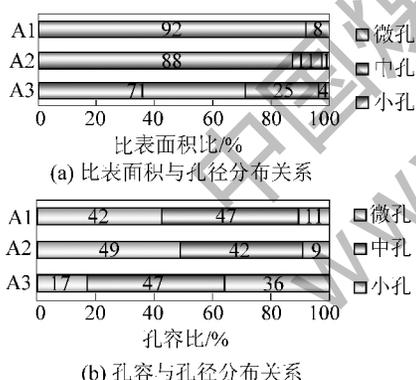


图 5 不同型吸附曲线比表面积、孔容与孔径分布关系

Fig. 5 Relationships of surface area, pore volume and pore size distribution of different type adsorption curves

煤层气解吸和扩散不仅跟孔径分布有关还与孔隙的孔形态和连通性有关^[20-22]。以 D1 型脱附回线为代表的狭缝型孔吸附能力强,透气能力差,不利于煤层气解吸和扩散。D2 型孔隙结构复杂,虽然甲烷不能在墨水瓶形孔和两端开口孔发生毛细凝聚,但是煤储层属弱含水层,水蒸气在这些孔隙中易发生凝聚,而阻碍煤层气的解吸,但相对好于 D1 型。D3 型一端开口的孔隙不仅利于煤层气的解吸而且连通性好,对煤层气开采最有利。结合吸附曲线类型和

脱附曲线类型分析表明,A2D3 型煤储层不仅有利于煤层气吸附而且利于煤层气解吸后的扩散和渗流,在煤层气勘探开发有利区预测时应该首选该类储层。在煤层气含量相同的情况下应该首选 A3D3 型煤储层。

4 结 论

1) 煤低温液氮吸附曲线呈倒 S 型,属于 BET 分类方案 II 型曲线。

2) 根据煤的孔径分布特征将煤的液氮吸附曲线划分为 3 个类型:A1 类以微孔为主要型,多出现在高阶煤中;A2 类以微孔和小孔为主要型,多出现在中阶煤中;A3 类以微孔、小孔、中孔为主要型,多出现在低阶煤中。液氮吸附曲线类型与煤阶相关性较强,其主要原因是煤化作用的结果。

3) 根据不同煤的孔隙类型在脱附曲线上的反映,将煤液氮脱附回线类型分为 3 种类型:D1 型孔隙系统主要以狭缝形孔构成,同时含少量两端开口的孔,此种脱附回线在无烟煤中出现较多;D2 型孔隙系统属复杂孔隙系统,以 4 nm 为界,小于 4 nm 的孔主要以一端开口的孔为主,大于 4 nm 的孔则主要以两端开口的孔和墨水瓶孔为主,同时含有少量的一端开口的孔;D3 型煤孔隙系统主要以一端开口的孔构成。

4) 在煤层气勘探开发有利区预测时应该首选 A2D3 型煤储层,在煤层气含量相同的情况下应该首选 A3D3 型煤储层。

参考文献 (References):

[1] 钟玲文.煤的吸附性能及影响因素[J].地球科学,2004,29(3):327-334.
Zhong Lingwen. Adsorptive capacity of coals and its affecting factors [J]. Earth Science, 2004, 29(3): 327-334.

[2] 霍永忠.煤储层的气体解吸特性研究[J].天然气工业,2004,24(5):24-26.
Huo Yongzhong. Research on the features of gas desorption in coal reservoir [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(5): 24-26.

[3] 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.

[4] 马东民,马薇,蒯亚兵.煤层气解吸滞后特征分析[J].煤炭学报,2012,37(11):1885-1889.
Ma Dongmin, Ma Wei, Lin Yabing. Desorption hysteresis character-

- istics of CBM[J].Journal of China Coal Society ,2012 ,37(11) : 1885-1889.
- [5] 唐书恒 蔡超 朱宝存 等.煤变质程度对煤储层物性的控制作用[J].天然气工业 ,2008 ,32(2) : 30-33.
Tang Shuheng ,Cai Chao ,Zhu Baocun *et al.*Control effect of coal metamorphic degree on physical properties of coal reservoirs [J]. Nature Gas Industry ,2008 ,32 (2) : 30-33.
- [6] 姚艳斌 刘大锰.煤储层孔隙系统发育特征与煤层气可采性研究[J].煤炭科学技术 ,2006 ,34(3) : 64-68.
Yao Yanbin ,Liu Dameng.Developing features of fissure system in henan coal reserves seams and research on mining of coal bed methane [J].Coal Science and Technology ,2006 ,34(3) : 64-68.
- [7] 陈尚斌 朱炎铭 王红岩 等.川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J].煤炭学报 ,2012 ,37(3) : 438-444.
Chen Shangbin ,Zhu Yanming ,Wang Hongyan ,*et al.* Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin [J].Journal of China Coal Society ,2012 ,37 (3) : 438-444.
- [8] 孟宪明.煤孔隙结构和煤对气体吸附特性研究[D].青岛: 山东科技大学 ,2007.
- [9] Kadlec O.The history and present state of Dubinin's Theory of adsorption of vapours and gases on microporous solids [J].Adsorption Science and Technology ,2001 ,19(1) : 1-28.
- [10] 陈萍 唐修义.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.
- [11] 胡宝林 车遥 杨起 等.鄂尔多斯盆地煤储层低温氮等温吸附特征分析[J].煤田地质与勘探 ,2003 ,32(2) : 20-23.
Hu Baoling ,Che Yao ,Yang Qi *et al.*Analyses on cryogenic nitrogen isothermal adsorption characteristics of coal reservoirs in Ordos Basin [J].Coal Geology and Exploration ,2003 ,32 (2) : 20-23.
- [12] 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) : 609-613.
Jiang Wenping ,Song Xiaozhong ,Zhong Lingwen.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) : 609-613.
- [13] 近藤精一 石川达雄 安部郁夫.吸附科学[M].李国希 译.北京: 化学工业出版社 ,2007.
- [14] 格雷格 S J 辛.吸附 K S W.比表面与孔隙率[M].高敬琮 译.北京: 化学工业出版社 ,1989.
- [15] 霍多特 B B.煤与瓦斯突出[M].宋士钊 王佑安 译.北京: 中国工业出版社 ,1966.
- [16] J H de Boer.The shape of capillaries [C]//Everett D H ,Stone F S.The Structure and Properties of Porous Materials.London: Butterworth ,1958.
- [17] Sing K S W ,Everett D H ,Haul R A W *et al.*Reporting physisorption data for gas /solid systems with special reference to determination of surface area and porosity [J].Pure and Applied Chem. 1985 ,57(4) : 603-615.
- [18] 简亚兵 贾雪梅 马东民.不同变质成因无烟煤孔隙特征及其对瓦斯突出的影响[J].煤炭工程 ,2013(5) : 99-102.
Lin Yabing ,Jia Xuemei ,Ma Dongmin.Study on the pore properties of different metamorphic causes anthracite body structure coals and the effects on gas outburst based. [J].Coal Engineering , 2013(5) : 99-102.
- [19] 傅雪海 秦勇 张万红 等.基于煤层气运移的煤孔隙分形分类及自然分类研究[J].科学通报 ,2005 ,50(S1) : 51-55.
Fu Xuehai ,Qin Yong ,Zhang Wanhong *et al.*Fractal classification and natural classification of coal pore structure based on migration of coalbed methane [J].Chinese Science Bulletin ,2005 ,50 (S1) : 51-55.
- [20] Ma Dongmin ,Lin Yabing.Experimental study on effects of CBM temperature-rising desorption [J].International Journal of Coal Science & Technology ,2012 ,18(4) : 350-354.
- [21] 李前贵 康毅力 罗平亚.煤层甲烷解吸-扩散-渗流过程的影响因素分析[J].煤田地质与勘探 ,2003 ,31(4) : 26-29.
Li Qiangui ,Kang Yili ,Luo Pingya.Analysis of the factors affecting processes of CBM desorption ,diffusion and percolation [J].Coal Geology and Exploration ,2003 ,31(4) : 26-29.
- [22] 张松航 唐书恒 汤达祯 等.鄂尔多斯盆地东缘煤储层渗流孔隙分形特征[J].中国矿业大学学报 ,2009 ,38(5) : 713-718.
Zhang Songhang ,Tang Shuheng ,Tang Dazhen *et al.*Fractal characteristics of coal reservoir seepage pore East Margin of Ordos Basin [J].Journal of China University of Mining and Technology , 2009 ,38(5) : 713-718.