https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.427



煤储层纳米孔隙结构及其瓦斯扩散特征

聂百胜^{1,2,5}, 伦嘉云^{1,2}, 王科迪^{1,2}, 申杰升^{1,2}, 琚宜文^{3,4,5}, 张 军^{1,2}, 陆卫东⁵

1.中国矿业大学共伴生能源精准开采北京市重点实验室,北京 100083

2.中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室,北京 100083
3.中国科学院计算地球动力学重点实验室,北京 100049

4.中国科学院大学地球科学学院,北京 100049

5.新疆工程学院安全工程系,新疆乌鲁木齐 830023

摘要:研究煤复杂发育的孔隙结构对揭示煤层气体赋存机理及扩散运移规律有重要意义.为了研究煤的纳米孔隙结构,利用 SEM、液氮吸附、小角X射线研究了不同煤阶煤的纳米孔隙在形式和分布上的非均匀性.实验煤样煤基质中的孔呈多峰分布, 且孔径范围主要集中在 2~10 nm.煤样低温液氮吸附实验测得煤样的吸附量为 3.676 cm³/g,煤样的比表面积为 1.416 m²/g. 以最可几孔径作为研究对象,在实验压力范围内,吸附压力越大,最可几孔径变大的越多;瓦斯气体在纳米级孔隙结构中的扩 散模式以过渡型扩散为主,微孔更发达的煤样中,扩散更接近 Knudsen 型扩散,中孔更发达的煤样中,扩散更接近 Fick 型扩 散;Knudsen 数与温度呈负相关关系,温度高于 250 K 后,Knudsen 数趋于稳定,与压强呈正相关关系,压强越大,扩散越容易. 关键词:孔隙结构;扩散方式;Knudsen 数;小角 X 射线散射.

中图分类号: P618 **文章编号:** 1000-2383(2018)05-1755-08

收稿日期:2017-10-27

Characteristics of Nanometer Pore Structure in Coal Reservoir

Nie Baisheng^{1,2,5}, Lun Jiayun^{1,2}, Wang Kedi^{1,2}, Shen Jiesheng^{1,2}, Ju Yiwen^{3,4,5}, Zhang Jun^{1,2}, Lu Weidong⁵

1.Beijing Key Laboratory for Precise Mining of Intergrown Energy and Resources, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China 2.State Key Laboratory of Coal Resource and Safe Mining, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

2.State Key Laboratory of Coat Resource and Safe Mining, China Chibershy of Mining C. Lethnology, Derfing 190

3. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

5. Department of Safety Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, China

Abstract: In order to study the characteristics of nanometer pore structure of coal, the heterogeneous structures of nano pores of different rank coals were investigated by using SEM, liquid nitrogen adsorption and small angle X ray. It is found that the mesopore shows the multimodal division, mainly concentrated in the 2-10 aperture and nm. The adsorption capacity of coal low-temperature nitrogen adsorption experiments of coal samples is $3.676 \text{ cm}^3/\text{g}$, and coal sample surface area is $1.416 \text{ m}^2/\text{g}$. By analyzing the most probable aperture, the range of experimental pressure can be found out, and the most probable pore size will be increased with the adsorbent pressure. Gas diffusion model in most nanoscale pore structure model prefers coals mainly concentrated on transitional diffusion. In more developed microporous coal samples (anthracite), the diffusion type is closer to the Knudsen diffusion. In much less developed coal samples, the main diffusion type is closer to Fick diffusion. The Knudsen number is negatively related to temperature, and Knudsen number tends to be stable when the temperature is higher than

E-mail: bshnie@163.com, juyw03@163.com

基金项目:"十三五"国家重点研发专项(No.2016YFC0600708);国家自然科学基金项目(No.51374216);国家科技重大专项(No.2011ZX05066-003);中国科学院战略性先导科技专项(No.XDA05030100);中央高校基本科研业务费资助项目(No.2009KZ03).

作者简介:聂百胜(1973一),男,教授,博士生导师,主要从事煤矿安全方面的研究工作.ORCID: 0000-0003-3575-5801.

250 K, which is positively correlated with the pressure. The diffusion will be easier with the increase of pressure. **Key words:** pore structure; diffusion model; Knudsen number; small-angle x-ray scattering.

0 引言

煤具有复杂发育的孔隙结构,内部具有丰富多 样的孔隙结构与孔隙形态,形成大量纵横交错的网 络结构(聂百胜等,2015).对煤孔隙类型按照成因、 固气作用和工业应用等不同角度进行了分类,将煤 孔隙分为原生孔、变质孔、外生孔和矿物质孔便是从 成因角度划分的(张慧, 2001).陈萍等按照煤的孔 隙开放程度及形状特征将孔隙形态分为3类:两端 开口圆筒形孔及四边开放的平行板状孔;一端封闭 的圆筒形孔、平行板状孔、楔形孔和锥形孔;墨水瓶 形孔(陈萍和唐修义,2001).在煤孔隙孔径结构分类 方面,应用较多的有 B.B.霍多特分类和国际纯粹与 应用化学协会(IUPAC)分类,其中 B. B.霍多特分 类是将孔径在1000 nm 以上称为大孔,100~ 1000 nm之间称为中孔,10~100 nm 之间称为过渡 孔以及 10 nm 以下称为微孔, IUPAC 则将孔径小于 2 nm 的孔定义为微孔,大于 50 nm 的孔为大孔,2~ 50 nm 之间的孔为介孔.

利用 CO2 吸附法、低温液氮吸附法、压汞法、 SEM、TEM 等方法对煤的不同尺度孔隙的测试方 法如图1所示,对于研究煤的孔隙结构而言,这些方 法都具有其独特的技术优势,但也存在技术缺陷. SEM、TEM 通过对煤样切片进行高分辨率扫描、拍 摄,可以直观呈现煤体微观孔隙结构的形态特征,适 合于煤体孔隙结构的宏观定性分析,但只能进行局 部观察分析,不能整体反映煤粒孔隙特征,且观测的 微观程度较低.压汞法更适用于测试分析煤体孔隙 中的大孔结构,这是因为汞较难进入微孔和过渡孔 中,因此无法真实反映微孔和介孔性质.低温液氮吸 附法的有效孔径测试范围主要集中在介孔范围内,能 较好测试介孔性质,但难以准确反映微孔和大孔的结 构性质.相关研究表明,煤体中含有许多封闭孔结构, 尤其在突出煤体中含量更多,封闭孔会增加煤体孔隙 比表面积(Alexeev et al., 1999),研究封闭孔信息也十 分必要,但仅用以上常规测试方法都无法获取封闭孔 定量信息,小角 X 射线(SAXS)散射是通过 X 射线穿 透测试样品从而全面获取包括封闭孔在内的试样的 孔隙结构参数,该技术目前被广泛应用于纳米材料、 多孔材料、高聚物等物质的纳米级孔隙结构研究领 域.SAXS 在煤体孔隙结构研究中具有很大优势,可以





弥补常规孔隙测试方法的技术局限性,同时与这些常规方法相结合对煤体全孔径孔隙结构进行测试和分析,可以更全面地研究煤的孔隙结构特征.

通常煤层瓦斯气体以游离态和吸附态 2 种方式 存在于煤的孔隙结构中(Li et al., 2003).通常煤样 有不同的微孔结构特征,如不同的孔隙率、孔径分布 和比表面积等.这些孔隙参数都对瓦斯吸附和扩散 有显著的影响,研究煤的微纳米孔隙结构特征是揭 示煤层气体赋存富集机理与扩散运移规律的基础 (Kang et al., 2016). 聂百胜和段三明(1998) 根据分 子热力学和表面物理化学的理论,对矿井瓦斯气体 在煤表面的吸附本质进行了分析,研究表明煤对甲 烷的吸附以伦敦色散力、德拜诱导力为主.含瓦斯煤 不仅具有复杂的孔隙结构,其表面分子结构及煤大 分子结构也对煤层气赋存具有显著影响,煤中瓦斯 和煤分子的相互作用对煤与瓦斯的吸附扩散起着重 要作用.何学秋和聂百胜(2001)分析了孔隙气体在 煤体中的扩散模式和微观机理,得出在煤体中存在 菲克型扩散、诺森扩散、过渡型扩散、表面扩散和晶 体扩散几种扩散模式,并根据分子运动论,从微观上 讨论了压强和温度对甲烷分子平均自由程的影响规 律.杨永飞等(2016)研究分析了页岩基质微观孔隙 结构,提出了利用局部叠加法来表征页岩孔隙结构 特征,王朋飞等(2017)通过扫描电子显微镜、纳米 CT 和气体吸附实验等方法对渝东北地区下寒武统 牛蹄塘组页岩微纳米孔隙结构进行了定量表征.Lu et al.(2017)运用沉积学、煤岩显微组分、地层学来 构建了新的沉积模型以揭示煤岩微观特征.

煤作为多孔材料,其多孔特性是在复杂的地质条

件下形成的,含有大量的孔隙,煤体内的孔隙结构十 分复杂,其大小尺寸跨度大,纵横交错,从纳米级开始 呈复杂的孔隙网络.在这种孔隙结构形成的网中,存 在着以甲烷为主的气体,通常这些气体有 2 种存在状态,即吸附态和游离态(Liu and Wilcox,2012).煤的孔 隙-裂隙系统不仅为煤层气提供了足够的吸附空间, 同时也是煤层气的渗流通道(Lastoskie *et al.*, 1993).

煤体中孔隙特征直接关系着瓦斯气体的吸附、 解吸扩散和渗流特性,大量研究表明煤体中的微孔 隙及其变形与瓦斯储运关系密切,以往对煤孔隙特 征和变形的测试和分析大多为宏观研究.本文通过 结合常规测试方法和 SAXS 这种新技术手段全面 研究含瓦斯煤的孔隙结构特征,尤其是纳米孔隙结 构,来揭示煤储层纳米孔隙结构及其瓦斯扩散特征.

1 煤储层纳米孔隙结构实验

1.1 煤样采取及制备

实验所用煤样共 5 种,分别采取自润宏矿石炭 系太原组 3 # 煤层、常村矿石炭系本溪组 3 # 煤层、 东曲矿石炭系太原组 9 # 煤层、官地矿石炭系太原 组 3 # 煤层及沁水煤田凤凰山矿石炭系山西组 9 # 煤层.这 5 种煤样埋深均在 - 700 m 左右,处于高煤 阶煤层中,属于原生结构煤层,煤岩成分、结构、构造 都清晰可辨.笔者将这些煤样均制备成 60~80 目实 验用煤,其煤质工业分析结果见表 1.

1.2 基于低温液氮吸附纳米孔隙结构特征

低温液氮吸附实验依据 GB/T19587-2004 进行,

所用实验设备是美国 Quantachrome Autosorb-iQ 全 自动比表面和孔径分布分析仪,低温液氮实验所测试 的煤样孔径范围为 3~300 nm.根据配套软件上的设 置,测量煤样的低温液氮的吸附和脱附量,并绘制出 实验煤样的吸附和脱附曲线.通过吸附曲线与脱附曲 线,可以判断出煤样内部的孔隙形态,通过对吸附曲 线和脱附曲线具体数据的处理,可以得出煤样的多点 BET、单点 BET、孔容、孔径分布和比表面等参数.

取5个煤样在403.15 K 温度下真空脱气 10 h, 然后再进行低温液氮吸附解吸实验,选取 39 个压力 点,每个实验煤样的测试量均为2g左右,在液氮饱 和温度(77 K)下,测试了这5种煤样对氮气的吸附 性能,并以此为依据计算出煤样的纳米级孔容、孔隙 率、比表面积、孔径分布情况.实验直观曲线为吸附和 脱附线,吸附线是指氮气的压力由0增至最大,脱附 线是指氮气的压力由最大减小至 0.整个吸附解吸过 程中会有一部分氮气残留在煤样中,但这并不影响煤 样孔隙参数的测定.吸附量是指随着压力增大,煤样 中氮气含量的增加量(换算为标准状态下的体积),脱 附量是指随着氮气压力降低,煤样中氮气含量降低量 (换算为标准状态下的体积).低温氮气吸附实验共得 到5个煤样的低温液氮等温吸附曲线,实验结果如图 2a~2e 所示.可能由于1#煤样的干基灰分比例较大, 造成其低温液氮吸附解吸曲线在低压区没有重合.不 同煤样的孔隙结构参数,包括比表面积和孔容情况、 分布、微孔平均孔径及吸附能,结果如表2所示.

1.3 扫描电子显微镜实验

扫描电子显微镜可以直观地表现出煤样表面的

表 1 实验煤样煤质分析结果

煤样编号	采样地点	水分含量(%)	干基挥发分(%)	干基灰分(%)	固定碳(%)
1#	润宏 3♯	2.015	12.510	16.965	73.615
2 #	常村 3♯	0.730	14.670	6.180	78.580
3 #	东曲9♯	0.460	16.450	7.900	75.310
4 #	官地3♯	0.820	13.310	11.050	75.480
5 #	凤凰山9#	0.915	14.550	7.265	77.600

Table 1 Coal quality analysis data of experimental coal samples

表 2 煤样比表面积和孔容及其比例、吸附能

Table 2 Specific surface area & pore volume, size distribution and adsorption energy of coal samples

煤样	孔容	比表面积	N2 吸附量	各孔径段孔容比(%)		各孔径段比表面积比(%)		微孔平均	吸附能		
编号	$(mL \cdot g^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(mL \cdot g^{-1})$	$<\!10~nm$	$10\!\sim\!30~\mathrm{nm}$	>30 nm	${<}10~{\rm nm}$	$10\!\sim\!30~\mathrm{nm}$	>30 nm	孔径(nm)	(kJ/mol)
1#	0.002	1.810	1.335	3.830	35.970	60.200	91.940	7.100	0.960	2.389	10.883
2 #	0.002	0.580	1.083	3.520	20.930	75.500	89.640	7.390	2.970	2.759	9.425
3 #	0.006	2.260	3.962	8.700	23.000	68.300	85.320	10.940	3.740	3.134	8.296
4 #	0.002	0.790	1.145	3.620	18.180	78.200	86.660	9.270	4.070	2.677	9.713
5#	0.002	0.620	1.580	1.540	20.190	78.270	79.890	14.230	5.880	2.209	11.770



图 2 不同煤样的低温液氮等温吸附解吸曲线 Fig.2 Adsorption/desorption isotherms of different coal samples





微观孔隙结构等信息.实验采用 JSM(5600lv)型扫 描电镜,放大倍数可以达到 100 000 倍.制备好的试 验样品(长度和宽度都不小于 2 cm,底部尽量平整 以方便固定)放在托盘内,并且固定夹紧,如图 3 所 示.SEM 可以放大物体 100 000 倍.扫描电镜的应用 可以帮助我们更好地理解固体表面的微观形貌(Nie *et al.*, 2016).如图 3 所示,所有煤样的图像放大 35 000 倍.不同变质程度煤的孔隙结构变化很大,反映 了煤表面的非均质性.煤样 1 有极发育的通道状、瓶 状孔隙结构和煤表面的柱状孔隙(图 3a).煤样 1 也 观察到极度发育的众多瓶状孔隙(图 3c),很好地解 释在图 2a 的较大的迟滞回线,作为微孔和微裂隙的 连接结构,微裂缝在煤层气渗流起重要作用.此外, 样品 2、4(图 3b,3d)中很少发现开孔,这很好地解释 了图 2 中样品 2、4 较小的滞回线.扫描电镜观察结 果与 2.2 节液氮吸附等温线的分析十分吻合.从液氮 吸附的等温线推断煤样的孔隙形貌被 SEM 图像证 实,如图 3 所示.煤样 3 表面具有高度的异质性,含有 大量不同的孔隙结构,如楔形孔、狭缝形孔、圆锥孔、 圆柱孔等.对凤凰山矿实验煤样来说,相对其他煤样, 表面相对平整,存在表面粗糙的区域,未发现较为明 显的层裂纹理结构,孔隙数量较多.

1.4 基于小角 X 射线散射纳米孔隙结构特征 1.4.1 小角 X 射线散射方法 小角 X 射线散射是

一种现代物理中常用的结构分析方法,在照射穿过 存在纳米尺度 1~100 nm 之间的电子密度不均匀 区的样品时,孔隙与煤体之间电子云密度不同,在原 光束方向上,发生小角度的散射(Li et al.,2014). 我们所用的北京同步辐射装置(BSRF)实验系统如 图 4 所示.实验数据处理所用的软件为中科院高能 物理研究所自主编制的专用程序(Li,2013).

为了用小角 X 射线测试煤体吸附气体的过程 中煤体孔隙的结构,我们制作了特殊的吸附装置(图 5).孔隙率在小角 X 射线散射理论中,即为散射体体 积分数,是用来表示实验样品中可以对 X 射线造成 散射的散射体的体积分数.对于实验煤样来说,能够 对 X 射线形成散射的散射体即为煤样中的孔隙结 构,因此散射体体积分数即为孔隙率.

实物如图 5 所示,图中编号 1 所示旋钮为高低 调节旋钮,通过调节旋钮 1 可以控制编号 3 的吸附 室的高低;编号 2 所示旋钮为固定旋钮,作用是通过 调节旋钮的松紧,调节设备升高杆是否卡死;编号 3 所示即为设备的主体部分吸附室,用来放置煤样及 完成煤样对气体的吸附.

1.4.2 小角散射计算结果与分析 为了得到更加 准确的煤孔隙分布特征,假设煤中孔隙形状为高径 比为 0.1 的圆柱,计算大淑村矿煤样的孔径分布,结 果如图 6 所示,为了对小角 X 射线散射计算的结果 准确性进行对比,图中包含了液氮吸附测试的孔径 分布结果.

低温液氮吸附所测煤孔隙分布特征呈现双峰 状,1~25 nm 各孔径段孔隙均有分布,小于 10 nm 的孔数量较多,较发育,第 1 个峰值对应孔径为 1.5 nm,第 2 个峰值对应孔径为 3.8 nm,说明该孔径段 的孔数量最多.该分布曲线在 20 nm 以后便趋于平 缓,孔隙类型主要为微孔和 20 nm 以下的介孔.这是 由于随着煤样变质程度的进一步加大,胶质和沥青 质充填作用减弱,煤体逐渐变得致密,介孔、大孔数 量逐渐减少,相反微孔、介孔数量持续增多.

SAXS 中圆柱对应的孔隙分布曲线为双峰曲 线,1~27 nm 各孔径段孔隙均有分布,第1个峰值 对应孔径为4~9 nm,第2个峰值对应孔径为10~ 21 nm,说明该孔径段的孔数量最多.该分布曲线在 27 nm以后便趋于平缓,说明孔隙孔形主要为微孔 和27 nm 以下介孔.球和椭球为单峰曲线,8~40 nm 各孔径段孔隙均有分布,峰值对应孔径为16~ 23 nm,说明该孔径段的孔数量最多.该分布曲线总 体在40 nm 以后便趋于平缓,说明孔隙孔形主要为



图 4 小角 X 射线散射试验站简图 Fig.4 The system diagram of test station



图 5 吸附设备实物图 Fig.5 The design of adsorption equipment



Fig.6 Pore size distribution of Dashucun coal sample

微孔和 40 nm 以下介孔.综合峰值所对应孔径大小 与孔径分布趋势,与大淑村煤样低温液氮吸附结果 最为吻合的是 SAXS 中高径比为 0.1 的圆柱.

2 纳米孔隙特征与瓦斯扩散特征

2.1 不同孔隙结构煤的扩散模式

根据分子运动论的观点,气体分子扩散的本质 是气体分子不规则热运动的结果.可以用表示孔隙 直径与分子平均自由程相对大小的 Knudsen 数 K_n 将气体分子的扩散分为 Fick 型扩散、Knudsen 型扩 散和过渡型扩散.式(1)和式(2)为 Knudsen 数





的计算方法:

$$K_n = \frac{d}{\lambda} , \qquad (1)$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_0^2 p} , \qquad (2)$$



气体分子平均自由程;k为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K;T为绝对温度,K; d_0 为分子有效直径, 0.38 nm;p为气体的压强,MPa.

将式(2)带入式(1),得到:

$$K_{n} = \frac{\sqrt{2} \pi d d_{0}^{2} p}{kT} \,. \tag{3}$$

聂百胜等(2015)研究了瓦斯气体在煤微孔隙中 的扩散,认为当 $K_n \ge 10$ 时,瓦斯气体在较大孔隙中 服从 Fick 型扩散;当 $K_n \le 0.1$ 时,扩散服从 Knudsen型扩散;当 $0.1 < K_n < 10$ 时,扩散模式为过 渡型扩散,如图7所示.

2.2 不同条件下煤样 Knudsen 数计算及扩散模式

根据上述公式、实验条件及液氮孔隙测试结果, 笔者分别计算不同温度和压力条件下煤样的 Knudsen 数,见图 8.同一温度条件下,Knudsen 数随孔径 的变化率与气体压强呈正相关,压强越大,Knudsen 数随孔径的变化率越大;同一压强条件下,Knudsen 数随孔径变化率与温度呈负相关,即温度越高,



Fig.8 The change of Knudsen number with pore diameter in different pressures and temperatures





Knudsen 数 随 孔 径 变 化 越 不 明 显. 取 压 强 为 0.52 MPa,温度为 298 K,计算 $K_n = 0.1$ 和 10 时的 孔径,结果:d < 1.23 nm时,瓦斯扩散模式为 Knudsen 型扩散;d > 123.30 nm 时,瓦斯扩散模式为 Fick 型扩散;介于两者之间时为过渡型扩散.5 种煤 样的扩散方式均以过渡型扩散为主.3 # 煤样纳米级 孔容最大,微孔所占孔容比相对最高,扩散方式更接 近 Knudsen 型扩散;4 # 煤样和 5 # 煤样大于 30 nm 孔的孔容比相对最高,扩散方式更接近 Fick 型扩散;1 # 煤样和 2 # 煤样的扩散模式介于两者之间.

取孔隙直径 10 nm 的孔做代表,做 Knudsen 数 和温度 T、压强 p 的关系曲线,如图 9 所示.由图 9a 得,在气体压强一定的情况下,Knudsen 数整体上随 着温度的升高降低,在温度低于 250 K 的时候,图 9a 中曲线斜率变化较大,受温度影响非常明显;温 度高于 250 K 后,图 9a 中曲线趋于平缓, Knudsen 数受温度的影响降低,Knudsen 数慢慢趋于稳定,实 际矿井内,含瓦斯煤体温度整体处于 250 K 以上的 温度范围内,因此实际情况中,Knudsen 数受温度影 响不大,即温度对瓦斯气体的扩散模式影响不大.由 图 9b 得,在气体温度一定的情况下,Knudsen 数与 压强呈线性关系,随压强增大而增大,瓦斯气体的扩 散模式依次会经过 Knudsen 型扩散、过渡型扩散和 Fick型扩散,即压强越大,越有利于瓦斯气体的扩 散,这与图2中各煤样的等温解吸曲线相一致;变质 程度越高,煤体内微孔越发达,瓦斯扩散模式向 Knudsen 型扩散偏移,不利于瓦斯气体扩散.

3 结论

(1)利用液氮吸附试验、SEM 测试和小角 X 射 线实验测试了煤中的纳米孔隙分布特征.笔者发现 低温液氮吸附所测煤孔隙分布特征呈现双峰,1~ 25 nm各孔径段孔隙均有分布,小于 10 nm 的孔数 量较多.SAXS 中圆柱对应的孔隙分布曲线为双峰 曲线,1~27 nm 各孔径段孔隙均有分布.SEM 图像 证实了液氮吸附的等温线所推断的煤样孔隙形貌, SEM 图像显示:煤样 3 表面高度的异质性,含有大 量不同的孔隙结构,如楔形孔、狭缝形孔、圆锥孔、 圆柱孔等.

(2)采用 Knudsen 数 K_n 将瓦斯气体分子在煤 样纳米孔隙结构的扩散分为 Fick 型扩散、Knudsen 型扩散和过渡型扩散,并分析了温度和压力对扩散 类型的影响规律.笔者发现压强越大,越有利于瓦斯 气体的扩散;变质程度越高,煤体内微孔越发达,瓦 斯扩散模式向 Knudsen 型扩散偏移,不利于瓦斯 气体扩散.

(3)针对实际煤样的瓦斯解吸扩散实验结果,笔 者分析了在不同压力和温度条件下,3种扩散类型 的适用的孔径区域.

致谢:感谢中科院高能物理研究所对本项目在 设备和处理软件方面的支持;感谢李志宏研究员对 本项目的指导;感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改 建议和意见!

References

- Alexeev, A.D., Vasilenko, T.A., Ulyanova, E.V., 1999.Closed Porosity in Possil Coals. *Fuel*, 78(6):635-638.
- Chen, P., Tang, X. Y., 2001. The Research on the Adsorption of Nitrogen in Low Temperature and Micro-Pore Properties in Coal. *Journal of China Coal Society*, 26(5): 552-556 (in Chinese with English abstract).
- He, X. Q., Nie, B. S., 2001. Diffusion Mechanism of Porous Gases in Coal Seams. Journal of China University of Mining & Technology, 30(1):1-4 (in Chinese with English abstract).

Kang, Y.L., Huang, F.S., You, L.J., et al., 2016. Impact of

Fracturing Fluid on Multiscale Mass Transport in Coalbed Methane Reservoirs. *International Journal of Coal Geology*, 154-155:123-135.

- Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N., 1993. Pore Size Heterogeneity and the Carbon Slit Pore: A Density Functional Theory Model. *Langmuir*, 9(10):2693-2702.
- Li, H. Y., Ogawa, Y., Shimada, S., 2003. Mechanism of Methane Flow through Sheared Coals and Its Role on Methane Recovery. *Fuel*, 82(10):1271-1279.
- Li,Z.,2013. A Program for SAXS Data Processing and Analysis. *Chinese Physics C*,37(10):112-117.
- Li,Z.,Wu,Z.,Mo,G.,et al.,2014.Small Angle X-Ray Scattering Station at Beijing Synchrotron Radiation Facility. *Instru*mentation Science and Technology, 42(2):128-141.
- Liu, Y., Wilcox, J., 2012. Molecular Simulation of CO₂ Adsorption in Micro- and Mesoporous Carbons with Surface Heterogeneity. *International Journal of Coal Geology*, 104:83-95.
- Lu, J., Shao, L. Y., Yang, M, F., et al., 2017. Depositional Model for Peat Swamp and Coal Facies Evolution Using Sedimentology, Coal Macerals, Geochemistry and Sequence Stratigraphy. *Journal of Earth Science*, 28(6): 1163-1177.
- Nie, B.S., Duan, S. M., 1998. The Adsorption Essence of Gas on Coal Surface. *Journal of Taiyuan University of Technolo*gy, 29(4):417-421 (in Chinese with English abstract).
- Nie, B.S., Liu, X.F., Guo, J.H., et al., 2015. Effect of Moisture on Gas Desorption and Diffusion in Coal Mass. Journal of China University of Mining & Technology, 44(5): 781-787 (in Chinese with English abstract).

Nie, B.S., Liu, X.F., Yuan, S.F., et al., 2016. Sorption Chara-

teristics of Methane among Various Rank Coals: Impact of Moisture. *Adsorption*, 22(3):315-325.

- Wang, P.F., Jiang, Z.X., Li, Z., et al., 2017. Micro-Nano Pore Structure Characteristics in the Lower Cambrian Niutitang Shale, Northeast Chongqing. *Earth Science*, 42(7): 1147 - 1156 (in Chinese with English abstract). https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.093
- Yang, Y.F., Wang, C.C., Yao, J., et al., 2016. A New Method for Microscopic Pore Structure Analysis in Shale Matrix. *Earth Science*, 41(6): 1067-1073 (in Chinese with English abstract). https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.088
- Zhang, H., 2001. Genetical Type of Proes in Coal Reservoir and its Research Significance. *Journal of China Coal Society*, 26(1):40-44 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈萍, 唐修义, 2001. 低温氦吸附法与煤中微孔隙特征的研究. 煤炭学报, 26(5): 552-556.
- 何学秋,聂百胜,2001.孔隙气体在煤层中扩散的机理.中国矿 业大学学报,30(1):1-4.
- 聂百胜,段三明,1998.煤吸附瓦斯的本质.太原理工大学学报,29(4):417-421.
- 聂百胜,柳先锋,郭建华,等,2015.水分对煤体瓦斯解吸扩散 的影响.中国矿业大学学报,44(5):781-787.
- 王朋飞,姜振学,李卓,等,2017.渝东北下寒武统牛蹄塘组页 岩微纳米孔隙结构特征.地球科学,42(7):1147-1156.
- 杨永飞,王晨晨,姚军,等,2016.页岩基质微观孔隙结构分析 新方法.地球科学,41(6):1067-1073.
- 张慧,2001.煤孔隙的成因类型及其研究.煤炭学报,26(1): 40-44.