https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.195



基于扫描电镜、孔隙-裂隙分析系统和 气体吸附的煤孔隙结构联合表征

李祥春1,高佳星1*,张 爽1,李 毅1,王梦娅1,陆卫东2

中国矿业大学应急管理与安全工程学院,北京 100089
 新疆工程学院安全科学与工程学院,新疆乌鲁木齐 830023

摘 要:为了定量表征煤的孔隙结构,研究煤孔隙特征与吸附性能的内在联系,采用低温液氮吸附法(LP-N₂GA)、CO₂吸附法、扫描电镜(SEM)和孔隙-裂隙分析系统(PCAS)对6种不同变质程度煤样进行孔隙相关分析.煤样孔隙分布相似时,煤样对N₂和CO₂的吸附能力、孔隙率的近似概率密度和孔隙面积(中孔)与煤的挥发分呈负相关,煤样孔隙的分形维数与煤的挥发分呈正相关.煤样的孔隙分布差异较大时,煤样对N₂和CO₂的最大吸附容量与孔隙分布有关.建立了煤纳米孔结构的联合表征模式,该表征模式能够更有效地研究和分析煤中的孔隙,包括孔隙数目、孔隙面积、孔隙周长、平均形状因子、孔隙率、分形维数和孔径分布,将SEM-PCAS与气体吸附方法相结合对煤的孔隙结构进行定量联合表征的模式是可行的.
 关键词:联合表征;煤孔隙率;孔隙结构;孔隙裂缝分析系统;孔径分布;油气地质.
 中图分类号:P618 文章编号: 1000-2383(2022)05-1876-14 收稿日期;2021-12-02

Combined Characterization of Scanning Electron Microscopy, Pore and Crack Analysis System, and Gas Adsorption on Pore Structure of Coal with Different Volatilization

Li Xiangchun¹, Gao Jiaxing^{1*}, Zhang Shuang¹, Li Yi¹, Wang Mengya¹, Lu Weidong²

- School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Ming and Technology, Beijing 100089, China
- 2. School of Safety Science and Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830023, China

Abstract: The coal nanopore structure's common characterization pattern is established by the LP-N₂GA method, CO_2 adsorption method, SEM-PCAS, and the pore characteristics of six coals with different metamorphic degrees are analyzed. The characterization model enables us to study and analyze the pores in coal more effectively, including pore number, pore area, pore perimeter, average shape factor, porosity, fractal dimension, and pore size distribution. When the pore distribution of coal samples is similar, the adsorption capacity of coal for N₂ and CO₂, the approximate probability density of porosity and

* 通讯作者:高佳星, E-mail:18234089357@163.com

基金项目:国家重点研究发展计划项目(No.2018YFC0808301);北京市自然科学基金项目(No.8192036);中央高校基本科研业务费专项基金项目(No.2009QZ09).

作者简介:李祥春(1979—),男,教授,博士生导师. ORCID: 0000-0003-0737-1608. E-mail:chinalixc123@163.com

引用格式:李祥春,高佳星,张爽,李毅,王梦娅,陆卫东,2022.基于扫描电镜、孔隙-裂隙分析系统和气体吸附的煤孔隙结构联合表征.地球科学,47(5):1876-1889.

Citation: Li Xiangchun, Gao Jiaxing, Zhang Shuang, Li Yi, Wang Mengya, Lu Weidong, 2022. Combined Characterization of Scanning Electron Microscopy, Pore and Crack Analysis System, and Gas Adsorption on Pore Structure of Coal with Different Volatilization. *Earth Science*, 47(5): 1876–1889.

pore area (mesopore) of coal samples are negatively correlated with the volatile matter of coal, and the fractal dimension of the pore of coal samples is positively correlated with the volatile matter of coal. When the pore distribution of coal samples is quite different, the maximum adsorption capacity of N_2 and CO_2 is related to the pore distribution. The combination of SEM-PCAS and gas adsorption technology facilitates the understanding of the pore characteristics of coal. The research results have specific guiding significance for coal mine gas control.

Key words: combined characterization; coal porosity; pore structure; pore and crack analysis system; pore size distribution; petroleum geology.

0 引言

煤的孔隙率和比表面积是影响煤层气吸附、解吸和扩散的关键因素,也是研究煤在各种制备和利用过程中的重要指标(Mastalerz et al., 2012;孟召平等, 2015; Zla et al., 2017; 王秀娟等, 2021).煤孔隙结构的定量表征是研究煤的孔隙率和流体的扩散或渗流过程的基础(Okolo et al., 2015).近几十年,学者们从不同的角度对煤的复杂孔隙结构进行了深入的研究, 使用的方法大体可以分为3类.

第一类是利用显微成像技术对煤的孔隙结构进 行显微观察(唐旭和李金华, 2021).例如, Nie et al. (2015)利用 SEM 分析了不同煤质与孔隙结构的关 系.康志勤等(2018)利用显微CT和扫描电镜分别分 析了煤样的孔隙、裂隙结构和显微构造.李伟等 (2014)利用显微CT三维空间分析技术研究不同煤体 结构煤的孔隙连通性和渗透能力的差异性.李明等 (2017)利用聚焦离子束(FIB-SEM)研究了不同尺 度的烟煤和无烟煤的三维孔隙-裂隙网络结构.Pan et al. (2015)利用原子力显微镜(AFM)分析了不同 含煤构造煤的孔隙结构和分布.李明等(2017)进行 了显微组分鉴定和工业分析实验,分析了构造煤中 矿物质对孔隙结构的影响.Liu et al. (2019b)利用原 子力显微镜(AFM)研究了煤和含煤页岩样品的纳 米孔特征和表面粗糙度.李祥春等(2018)建立了 煤的微观结构与电学参数之间的关系.Liu et al. (2019a)分析了AFM实验的有效性和局限性,建立 了煤纳米孔参数与煤阶之间的关系.该方法在多 孔介质孔隙定量分析中具有很好的应用前景.

第二类是用压汞法(MIP)、低温液氮吸附法和CO2吸附法分析煤的孔隙结构和孔径分布(Adeyilola et al.,2022).例如,林海飞等(2016)对低阶煤样进行了低温氮吸附和瓦斯等温吸附试验,解释了孔隙结构与瓦斯吸附性能的关系.Mahamud et al. (2019)利用低温液氮吸附和CO2吸附方法研究了煤在炼焦过程中的孔隙变化和结构特征.

李祥春等(2019)利用 CO₂吸附法和低温液氮吸附 法研究了不同煤阶煤样的孔隙结构.李阳等 (2019)利用压汞法、低温 N₂吸附法及 CO₂吸附法 3种方法分别测试了构造煤的孔隙分布特征,继 而总结了其不同尺度孔隙结构的演化规律.

第三类是利用非破坏性物理技术研究煤的晶体结构、孔隙结构、孔隙类型和孔隙率.例如,任会康等(2017)基于核磁共振技术分析了低阶煤储层的孔隙特征,有效地提高了煤层气的开采效率. Xin et al. (2020)利用一种改进的核磁共振方法精确测量了低阶煤的孔隙率,这为区分煤储层中的连通孔和封闭孔提供了一种新的方法.Zhou et al. (2017)通过显微光度计、MIP和NMR研究了不同类型煤的孔径分布、孔隙率和渗透率之间的关系.柳先锋等(2018)对不同软硬煤样进行了红外傅里叶光谱(FTIR)实验,研究了煤样微结构.宋晓夏等(2014)利用小角X射线散射(SAXS)技术对不同类型构造煤进行低温氮吸附实验,分析了其孔径、孔体积等微观参数的变化规律.

这些广泛使用的方法或多或少都存在一些局 限性,由于图像分辨率的原因,X-CT无法显示煤 中小于 150 nm 的孔隙(Wang et al., 2016);由于 成像范围的限制,SEM只显示煤样的一部分(Lei et al., 1994), MIP 无法测量孔径小于 3 nm 的孔隙 (Zou et al., 2013),氮气吸附法的测试值相对较小 (Okolo et al., 2015),不同方法实验条件的不一致 也会造成很大的误差.因此,学者们尝试综合运用 多种方法对煤的孔隙结构进行定量表征研究.例 如,谢松彬等(2015)设计了低温液氮吸附试验与低 场核磁共振试验,综合分析了中高阶煤样的微小孔 孔隙结构. 宋党育等(2018)结合CT扫描技术与压 汞实验结果,对煤中孔裂隙进行了精细定量表 征. 聂百胜等(2018)对煤样进行 SEM、小角 X 射 线散射和液氮吸附测试,研究了煤的孔隙结构对 煤层气体的赋存机理和扩散运移规律的影响.

本文拟用扫描电镜、孔隙裂隙分析系统和气体 吸附手段对煤的孔隙结构进行联合表征,作为一种 可靠有效的煤岩孔隙-裂隙显微成像技术,SEM广泛 应用于煤岩孔隙-裂隙结构的定量表征(杨峰等, 2014: 田华等, 2016: Pan et al., 2017: 闫高原等, 2018).但是由于煤的不均质性和复杂性,单凭人眼 的观察很难对孔隙进行全面的分析和比较.孔隙-裂隙分析系统(PCAS)是用于识别和定量分析孔 隙系统和裂缝系统的专用软件, PCAS已成功应 用于岩土孔隙裂缝、页岩孔隙裂缝的定量识别和 结构分析(刘春等, 2018; 闫高原等, 2018; 崔靖 俞等, 2019).因此利用 SEM-PCAS 可以较好地在 二维视角对煤的孔隙结构进行表征分析并且减 少由人眼带来的误差. 低温液氮吸附法和 CO, 吸 附法在分析煤的孔隙结构分析方面已经被广泛 地应用,这2种方法对煤孔隙结构的表征更多地 体现在三维方面.因此利用 SEM-PCAS 方法并 结合 LP-N₂GA 法和 CO₂吸附法对煤孔 隙进行联 合表征,得到的分析结果会更加全面和可靠,研 究成果对进一步认识煤的孔隙结构特征,揭示煤 孔隙特征与吸附性能的内在联系具有重要意义.

实验方法及结果 1

1.1 样品制备及实验方法

3

4

5

6

低挥发性烟煤

低挥发性烟煤

中挥发性烟煤

高挥发性烟煤

实验煤样分别来自不同煤质的6个煤矿, 按照挥发分的大小升序标号为1~6.根据国家 标准 GB/T212-2008,采用 SDLA618 工业分析仪 测定 60~80 目干煤样中水分(M_{ad})、灰分(A_{ad})、 挥发分(V_{daf})和固定碳(FC_{ad})的含量,测试煤样 的基本信息如表1所示.

LP-N₂GA实验:采用美国 Quantachrome Autosorb-6B/3B 全自动比表面积和孔径分布仪,参照

表1 测试煤样的基本信息

Necessary information on the tested coal samples Table 1 煤样工业分析 样品 煤阶 $M_{\rm ad}$ $V_{\rm daf}$ FC_{ad} $A_{\rm ad}$ 编号 $(\frac{0}{0})$ $(\frac{0}{0})$ $(\frac{0}{0})$ (%)1 无烟煤 1.5128.36 7 70 62.98 2 低挥发性烟煤 1.83 16.61 11.29 70.78

0.66

0.66

0.81

4.77

SY/T6154-1995标准进行实验.将重量为1~2g的 煤样在393.15 K下真空脱气约12 h.在吸附温度为 77.35 K、吸附压力为101.3 kPa的条件下,经过约3 h 的分析,得到了相对压力(气体压力P/饱和蒸汽压 P₀)为0.010~0.995的LT-N₂GA实验数据.CO₂吸附 实验:利用全自动 CO2 气体吸附仪,在 273.15 K 下吸附CO₂,测定不同煤样的孔结构参数,采用 气体吸附静态容积法测试孔径范围为 0.3~ 1.5 nm 的微孔. 扫描电镜实验:将测试煤样制成 长、宽、高分别为1 cm×1 cm×1 cm 的煤块,进 行喷金处理,然后将煤块底部固定在托盘上,并 保持试样表面水平.根据实验要求,对试验煤样 进行不同倍率的扫描,得到相应的扫描图像.

1.2 实验结果

1.2.1 LP-N,GA实验结果 根据吸附-解吸等温线 的滞后环类型, Deboer将孔隙划分为圆柱形(A)、狭 缝形(B)、楔形(C,D)和墨水瓶形(E),如图1所示.6 个煤样的LP-N₂GA吸附-解吸等温线如图2所示.

当吸附压力达到最大值时,6号煤样的氮气 吸附量最大,5号煤样的氮气吸附量最少.除2号 和4号煤样,其他煤样均表现出明显的滞后现象 $(P/P_0 > 0.5)$. 从滞后环的形状来看,样品1、2、4 和5的吸附/脱附等温线均为C型,较小的滞后环 表明这几种煤样的孔隙率较低,存在楔形半封 闭孔隙.样品3的吸附/脱附等温线为A型,表 明该煤样有大量的圆柱形状孔隙(Cai et al., 2013). 样品 6 的吸附/脱附等温线为 E 型,表明 存在较多的墨水瓶形孔隙.样品3和样品6的滞 后环较大,表明这2种煤样的孔隙率相对较大.

由LP-N₂GA法得到6种煤样的孔隙分布如图3 所示.LP-N,GA实验中密度泛函理论(DFT)测得的 孔径范围为1.7~78 nm, Dubinin-Astakhov(D-A)法 测得的孔径范围为1.7~5.98 nm.图3中大图和小 图分别代表中孔和微孔的孔径分布.6个煤样的 微孔尺寸分布相似,主要集中在2~3 nm 左右,相 比之下,6个煤样的中孔分布有所不同.样品1和 样品2的孔径分布较为相似,其中样品2的最大 孔径约为15nm,且孔容大于样品1;样品3、4和 5的孔径分布较为相似,最大孔径约为10 nm;样 品 6 的 孔 径 分 布 则 主 要 集 中 在 5~20 nm 范 围 内.

从LP-N₂GA法得到6种煤样的孔径分布中发 现3、4和5号煤样的孔径分布具有高度相似性.可 以看到微孔的孔容是中孔孔容的好几倍,这说明煤

14.24

8.20

14.9

3.30

11.73

18.57

28.05

32.24

73.54

72.74

56.59

60.81

1879



Fig. 3 Pore size distribution of the samples (LP-N₂GA)



的微孔孔隙是吸附氮气的主要场所,这与前人的研究成果是一致的.同时可看到虽然4号煤样在2nm处有较多的孔隙分布,但是3号煤样的不同孔径孔隙的分布更为广泛,而5号煤样与3号煤样微孔分布相似,但范围稍窄.如果将孔径分布曲线进行积分,很容易发现3号煤样的孔容最大,4号次之,5号煤样最小.而对比3种煤样的N2吸附量,发现它们之间的大小关系与微孔孔径分布一致,这说明微孔孔隙的分布深刻影响着煤样的吸附量.

1.2.2 CO₂吸附实验结果 图 4 显示了 6 种不同 变质程度煤样的 CO₂吸附等温线,其中样品 3 的 CO₂吸附量最大,样品 5 的吸附量最小,样品 2 的 吸附量与样品 5 的吸附量基本相等.

6种煤样对 CO₂和 N₂的最大吸附量如图 5 所 示,除煤样 6 外,其他煤样的 CO₂吸附量都比 N₂吸附 量大得多.这表明煤对 CO₂的吸附能力通常大于 N₂. CO₂和 N₂在煤中的吸附量和挥发分非线性相关,但 在一定范围内,吸附量随挥发分的增加而减小.从 理论上讲,煤对 CO₂和 N₂的吸附能力随煤阶的增加 而增大,但煤阶的划分并不完全依赖于挥发分.从 CO₂吸附法得到 6 种煤样的孔径分布中可以发现 3、 4和5号煤样的孔径分布同样具有高度相似性.比较 1~3 nm 范围内的孔径分布,3和4号煤样的孔径分 布几乎重合,5号煤样明显小于 3、4号煤样的孔径分 布几乎重合,5号煤样明显小于 3、4号煤样的孔径分 有几乎重合,5号煤样.综合来看,3种煤样的孔 径分布、孔容大小与 CO₂吸附量之间有密切联系.

利用 CO₂吸附法得到6种煤样的孔隙分布 如图6所示.CO₂吸附实验中DFT 法测得的孔



图 5 六种煤样 CO₂和 N₂的最大吸附量

Fig. 5 Maximum adsorption volumes of CO_2 and N_2 for six coal samples

径范围为 $0.35\sim1.47$ nm, D-A 法可测量的孔径 范围为 $0.35\sim5.5$ nm.6 种煤样的 D-A 孔隙分布 较为相似,主要集中在 $1\sim3$ nm 左右, DFT 孔隙 分布也较为相似,主要集中在 $0.6\sim0.9$ nm 左右. 当孔径较小时,无论是 LP-N₂GA 法还是 CO₂吸 附法,不同煤样的孔径分布都是相似的.

1.2.3 PCAS分析结果 利用 PCAS 对 SEM 图像 进行分析,设置单位半径和最小分析面积(像素). 本文的单位半径为1像素,最小分析面积为5像 素.本文煤中孔隙的分类分为3类:微孔(孔径小 于 2 nm)、中孔(2~50 nm)和大孔(直径大于 50 nm).煤中的孔隙是三维结构且极不规则,然而 利用扫描电镜只能获得煤的二维图像.按孔径大 小对煤样扫描电镜图像中的孔隙进行分类极为不 便,因此,本文利用孔隙面积对孔隙进行分类.假 设在扫描电镜图像上,煤样中孔隙显示为最大横 截面积对应的圆孔,则可将孔隙分为:微孔(面积 小于 3.14 nm²)、中孔(面积为 3.14~1 962.5 nm²) 和大孔(面积大于 1 962.5 nm²).因此,使用 PCAS 进行孔隙分析,只能识别中孔和大孔,因为放大 3 万倍的 SEM 图像,微孔也很难用肉眼分辨.

(1) 孔隙的定性描述.1号煤样表面含有高岭 石、方解石、石英等多种矿物晶体颗粒,晶间孔和溶 蚀孔较多,主要分布在矿物晶体周围.溶蚀孔是煤 中的可溶性矿物在含水溶液的长期作用下溶解形 成的,因此,溶蚀孔的发育程度可以反映煤层中流 水的活动性.镶嵌矿物表面有少量煤屑,故屑间孔







图 7 1号煤样 SEM 原始图像和 PCAS 处理后图像 Fig. 7 No.1 coal sample SEM original image and PCAS processed image



图 8 2号煤样 SEM 原始图像和 PCAS 处理后图像 Fig. 8 No.2 coal sample SEM original image and PCAS processed image

较少,矿物表面有一些长短线摩擦孔和少量 孔隙.各种孔隙的出现,特别是晶间孔和溶蚀 孔,大大增加了煤样的孔隙率(图7).

2号煤样表面嵌有大颗粒高岭石,存在较大 孔隙面积的晶间孔.这些矿物表面还埋藏着大 量的煤屑,存在大量的屑间孔和碎粒孔.晶间 孔主要分布在矿物晶体周围,屑间孔主要分布 在嵌在矿物晶体表面的煤屑之间.晶间孔之间 具有功能连通性,增加了煤的孔隙率(图8).

3 号煤样表面有大量碎屑分布.与4 号煤 样相比,3 号煤样表面碎屑体积较小,形状以 圆形为主,因此煤样表面碎屑间孔数量较 多.无碎屑的煤表面分布着许多槽状和三角 形状的摩擦孔.碎粒孔是由更坚硬的结构通 过破坏煤而形成的,这些颗粒主要存在于构 造摩擦面,呈磨圆、近圆形(图9).

4号煤样表面存在大量碎屑,分布分散,形状复杂,呈角状、亚角状、条状和圆形,这使4号煤样屑间 孔分布广泛.屑间孔是在成岩和变质初期通过发生 固结、脱水等物理变化形成的.它们只在废墟周围 发育,范围有限,而且只在很小的范围内相连.煤表 面还存在凹槽状摩擦孔和少量气孔(图 10).

5号煤样表面分散有少量碎屑,碎屑沉积物之间 的间隙构成屑间孔.在煤体表面可以发现许多摩擦 孔隙,具有较大的摩擦位移量,如折线、凹槽等,且煤 体表面具有一定的起伏,也有少量的气孔(图 11).



图 9 3号煤样 SEM 原始图像和 PCAS 处理后图像 Fig. 9 No.3 coal sample SEM original image and PCAS processed image



图 10 4号煤样 SEM 原始图像和 PCAS 处理后图像 Fig. 10 No.4 coal sample SEM original image and PCAS processed image







图 12 6号煤样 SEM 原始图像和 PCAS 处理后图像 Fig. 12 No.6 coal sample SEM original image and PCAS processed image

结合6号煤样3万倍扫描电镜图像的原始图像、 阈值处理后的图像和孔隙标记图像,对煤样孔隙类 型进行分析,可以看出6号煤样表面比较平坦,碎屑 较少,碎屑体与煤面形成屑间孔,有少量的气孔和摩 擦孔.气孔是煤层气在煤变质过程中气体产生并累 积形成的,具有良好的连通性.摩擦孔隙是煤体表面 在压力或剪应力作用下产生摩擦或滑动形成的孔隙,局限于二维结构面,空间连通性差(图 12).

(2) 孔隙的定量描述.PCAS可以识别扫描电
 镜图像中的每个孔隙(≥5个像素),并获得每个孔
 隙的参数,如孔隙面积、周长、形状因子和分形维数
 等.煤储层孔隙结构复杂,引入形状因子表征孔隙

| Table 2 | | Necessary information on test coal samples | | | | | |
|---------|----------|--|-------|------------|------------|-------|--|
| 样品 | 孔隙 | 平均面 | 平均周 | 平均形 | 分形 | 孔隙率 | |
| 编号 | 数 | 积/像素 | 长/像素 | 状因子 | 维数 | (%) | |
| 1 | 1 382 | 109.12 | 33.73 | 0.588 1 | 1.308 9 | 13.13 | |
| 2 | 493 | 170.81 | 46.55 | 0.589 1 | 1.296 2 | 7.33 | |
| 3 | 1 391 | 63.71 | 31.27 | 0.584 5 | 1.288 3 | 7.71 | |
| 4 | $1\ 266$ | 40.74 | 27.31 | 0.603 7 | 1.344 1 | 4.49 | |
| 5 | 343 | 44.79 | 33.75 | $0.577\ 1$ | 1.407 0 | 1.34 | |
| 6 | 958 | 51.43 | 30.93 | 0.606 8 | $1.277\ 4$ | 4.29 | |

表 2 测试煤样的基本信息

形态.形状因子通常用来描述物体的形态特征,它指的是同一物体的周长与相同面积圆的周长之比,即相同体积球体的表面积/粒子的实际表面积.如果形状因子值为1,则对象为圆形,这意味着物体边缘的复杂性随着形状因数的减小而增加.同时,还可以获取扫描电镜图像中的孔隙数量和孔隙率.经过PCAS处理,6个煤样的孔隙数据如表2所示.

PCAS 还可以分析 SEM 图像中孔径和形状系数的分布,并通过概率分布指数揭示孔隙形状的变化情况.利用 PCAS 对 6个煤样进行分析,孔隙信息如图 13 所示.

根据孔隙面积的概率密度函数,可以计算出 指定孔隙面积内孔隙的分布概率.根据本文的孔 隙分类原则,只有中孔和大孔能够被识别,大孔 和中孔的临界面积约为145个像素.6个煤样孔隙 面积的近似概率密度函数如图14所示,其形状 系数随孔隙面积变化的近似函数如图15所示.

2 分析与讨论

本文利用 LP-N₂GA 法和 CO₂ 吸附法对 6 个不同挥发分的煤样进行分析,并对煤样的扫描电镜原始图像进行分析以及运用 PCAS 进行分析.利用 LP-N₂GA 法得到 6 个煤样的最大 N₂ 吸附量关系为(按煤样编号排序,以下同理):6>2>3>1>4>5;利用 CO₂ 吸附法得到煤样的最大 CO₂ 吸附容量关系为 3>1>6>4>2>5;利用 PCAS 法得到煤样孔隙率关系为 1>3>2>4>6>5.利用 LP-N₂GA 法分别得到 1.7~78 nm 和 1.7~5.98 nm 范围内的孔径分布情况,利用 CO₂ 吸附法分别得到 0.35~1.47 nm 和 0.35~3.5 nm 范围内的孔径分布情况.PCAS 主要识别孔径大于 2 nm 的孔隙,得到孔隙面积的近似概率密度函数.

这 3 种方法得到的实验结果看起来并不相同,但是仔细分析 3 种方法得出的结论,可以发现一些相同之处.3 种方法中,煤样 3、4、5 的结果是一致的(表 3):在 LP-N₂GA 法和 CO₂吸附法中,3 种煤样对 N₂和 CO₂的最大吸附容量的关系为:3>4>5,PCAS 法中,3 种煤样的孔隙率关系为:3>4>5,分形维数关系为:3<4<5,3 种煤样的孔隙面积(中孔)的近似概率密度的关系为:3>4>5,挥发分的关系为:3<4<5.

为什么会出现这样的现象呢,在对比分析了6 种煤样在LP-N₂GA法和CO₂吸附法下的孔径部分 特征后我们发现,这3种煤样的孔径分布具有高度 一致性,即它们的内在孔隙结构非常相似.就本文 的研究结果来看,使用本文所构建的联合表征体系









| 表 3 3、4、5 号 煤 样 的 实 验 结 果 | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------------------------|------|---------|---------|--|--|--|--|
| Table 3Experimental results of 3, 4 and 5 coal samples | | | | | | | | | |
| 样品 | N ₂ 的最大吸附量 | CO ₂ 的最大吸附量 | 孔隙率 | 分形 | 中孔面积的近似 | | | | |
| 编号 | $(cm^3/g, @STP)$ | $(cm^3/g, @STP)$ $(cm^3/g, @STP)$ | | 维数 | 概率密度 | | | | |
| 3 | 2.877 6 | 22.346 4 | 7.71 | 1.288 3 | 0.958 8 | | | | |
| $_4$ $V_{\rm daf}$ | 1.648 3 | 12.888 0 | 4.49 | 1.344 1 | 0.936 5 | | | | |
| 5 V | 1.266 3 | 8.705 2 | 1.34 | 1.407 0 | 0.826 7 | | | | |

来定量对比分析煤的孔隙结构有一个前提—— 被表征煤样需要有较为相似的孔径分布和孔隙 结构.除此之外,由于联合表征模式是将二维与 三维的孔隙表征模式相结合得到,在二维方面体 现的是部分表征,在三维方面则体现的是整体表 征,这也可能是本文联合表征模式在其他3种煤 样上没有得到一致性结论的原因.但是该联合表 征方法在3种孔径分布和孔隙结构具有高度相 似性的煤样上得到了一致性结论,这说明本文的 研究结论并不是没有意义的,在具有相似孔隙结 构的煤样应用本文中的联合表征模式定量研究 煤的孔隙结构可能会得到较为准确的结论.

通过以上分析,我们发现在一定挥发分范围 内,煤样对N2和CO2的吸附能力随挥发分的增加而 降低,煤样孔隙率和近似概率密度随挥发分的增加 而减小,煤样孔隙的分形维数随挥发分的增加而增 大.在一定的挥发范围内,随着挥发分的增加,煤样 的变质程度降低,比表面积减小(Nie et al., 2015), 孔隙率减小,因此煤样对N₂和CO₂的吸附能力降 低.PCAS计算的分形维数是基于二维平面的,因 此,分形维数在1~2.分形维数越大,煤样孔隙结构 越复杂,分布越不均匀.随着煤样挥发分的增加,煤 样内部的孔隙结构变得更加复杂,分布更加不均 匀,分形维数也随之增大.由于扫描电镜图像分辨 率的限制,PCAS很难识别微孔.所有煤样孔隙面积 (中孔)的近似概率密度均大于0.8,在本文的孔隙分 布中,中孔大小为2~50 nm,煤的吸附能力主要依 赖于在此孔径范围内孔隙.结合LP-N₂GA法中给出 的孔径分布结果,可以发现孔隙面积(中孔)的近似 概率密度大小与孔容大小有较好的一致性.

综上所述,SEM-PCAS法结合LP-N₂GA法和 CO₂吸附法对煤孔隙进行联合表征是分析煤孔隙结 构的有效手段.它可以对不同煤样的孔隙进行充分 地研究,得到孔径、形状因子、分析维数、孔隙面积 的近似概率密度等参数,从而研究煤样的整体孔径 分布.研究煤体孔隙结构特征有助于研究煤层气的 吸附-解吸和扩散规律(Wang et al., 2016, 2020; Dai et al., 2019; Lin et al., 2021),从而为瓦斯抽放 提供理论依据,制定更加科学合理的瓦斯抽放方案. 因此,研究成果对于加强煤矿瓦斯治理,保障煤矿 安全生产,减少温室气体排放具有重要意义.

3 结论

本文采用 LP-N₂GA 法、CO₂ 吸附法和 SEM-PCAS法,建立了煤纳米孔结构的联合表征模式,并 对不同变质程度的煤进行了表征.这些结果表明, 煤的孔隙结构的差异会影响瓦斯的吸附、储存和渗 流特性.主要结论如下:

(1)煤样孔径分布相似时将 SEM-PCAS 与传统的气体吸附相结合对煤孔隙进行联合表征是分析煤孔隙结构的有效手段,能够对煤样孔隙进行充分的研究和全面的分析.

(2)煤样孔径分布相似时,煤样对 N₂和 CO₂的 吸附能力、煤样孔隙率和孔隙面积(中孔)的近似概 率密度与煤的挥发分负相关,煤样孔隙的分形维数 与煤的挥发分正相关.

(3)当煤样孔隙分布差异较大时,煤对 N₂和 CO₂的最大吸附量与孔径分布和孔隙结构有关.

References

- Adeyilola, A., Nordeng, S., Hu, Q., 2022. Porosity and Pore Networks in Tight Dolostone-Mudstone Reservoirs: Insights from the Devonian Three Forks Formation, Williston Basin, USA. *Journal of Earth Science*, 33(2): 462-481. https://doi.org/10.1007/s12583-021-1458-3
- Cai, Y., Liu, D., Pan, Z., et al., 2013. Pore Structure and Its Impact on CH₄ Adsorption Capacity and Flow Capability of Bituminous and Subbituminous Coals from Northeast China. *Fuel*, 103: 258-268. https://doi.org/ 10.1016/j.fuel.2012.06.055

- Cui, J.Y., Zhang, W.Y., Xie, B.L., et al., 2019. Collapsibility and Microscopic Mechanism of Intact Loess at Different Depths in Xining Area. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 41(S2): 249-252 (in Chinese with English abstract).
- Dai, L., Sun, H., Zhao, B., et al., 2019. Experimental Study of the Impact of Gas Adsorption on Coal and Gas Outburst Dynamic Effects. *Process Safety and Environmental Protection*, 128: 158–166. https://doi. org/ 10.1016/j.psep.2019.05.020
- Kang, Z. Q., Li, X., Li, W., et al., 2018. Experimental Investigation of Methane Adsorption/Desorption Behavior in Coals with Different Coal-Body Structure and Its Revelation. *Journal of China Coal Society*, 43(5): 1400– 1407 (in Chinese with English abstract).
- Lei, H., Cody, G.D., Hatcher, P.G., et al., 1994. Imaging the Microstructure of Low Rank Coals. *Fuel*, 73(2): 199-203. https://doi. org/10.1016/0016 - 2361(94) 90114-7
- Li, M., Jiang, B., Qin, Y., et al., 2017. Analysis of Mineral Effect on Coal Pore Structure of Tectonically Deformed Coal. *Journal of China Coal Society*, 42(3): 726-731 (in Chinese with English abstract).
- Li, W., Yao, H. F., Liu, H. F., et al., 2014. Advanced Characterization of Three - Dimensional Pores in Coals with Different Coal-Body Structure by Micro-CT. *Journal of China Coal Society*, 39(6):1127-1132 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. C., Li, Z. B., Zhang, L., et al., 2019. Pore Strucure Characterization of Various Rank Coal and Its Effect on Gas Desorption and Diffusion. *Journal of China Coal Society*, 44(S1): 142-156 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. C., Lu, W. D., Meng, Y. Y., et al., 2018. Effects of Microscopic Pore Structure and Coal Composition on Coal Resistivity. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 35(1): 221-228 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Zhang, Y. G., Zhang, L., et al., 2019. Characterization on Pore Structure of Tectonic Coals Based on the Method of Mercury Intrusion, Carbon Dioxide Adsorption and Nitrogen Adsorption. *Journal of China Coal Society*, 44(4):1188-1196 (in Chinese with English abstract).
- Lin, H. F., Wei, W. B., Li, S. G., et al., 2016. Experiment Study on Pore Structure of Low Rank Coal Affected to Gas Adsorption Features. *Coal Science* and *Technology*, 44(6): 127-133 (in Chinese with English abstract).

- Lin, J., Ren, T., Cheng, Y., et al., 2021. Laboratory Quantification of Coal Permeability Reduction Effect during Carbon Dioxide Injection Process. *Process Safety and Environmental Protection*, 148:36-38. https://doi.org/ 148.10.1016/j.psep.2021.01.038
- Liu, C., Xu, Q., Shi, B., et al., 2018. Digital Image Recognition Method of Rock Particle and Pore System and Its Application. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 40(5):925-931 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X. F., Song, D. Z., He, X. Q., et al., 2018. Effect of Microstructure on Methane Adsorption Characteristics of Soft and Hard Coal. Journal of China University of Mining & Technology, 47(1):155-161 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X., Song, D., He, X., et al., 2019a. Nanopore Structure of Deep-Burial Coals Explored by AFM. *Fuel*, 246: 9-17. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.090
- Liu, X. F., Nie, B. S., Wang, W. X., et al., 2019b. The Use of AFM in Quantitative Analysis of Pore Characteristics in Coal and Coal-Bearing Shale. *Marine and Petroleum Geology*, 105: 331-337. https://doi. org/ 10.1016/j.marpetgeo.2019.04.021
- Mahamud, M. M., Menéndez, J. M., Álvarez, A., et al., 2019. Fractal Analysis of CO₂ and N₂ Adsorption Data to Assess Textural Changes during Char Gasification. *Fuel Processing Technology*, 189:15-27. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2019.02.019
- Mastalerz, M., He, L. L., Melnichenko, Y. B., et al., 2012. Porosity of Coal and Shale: Insights from Gas Adsorption and SANS/USANS Techniques. *Energy & Fuels*, 26(Jul./Aug.): 5109-5120.
- Meng, Z.P., Liu, S.S., Wang, B.Y., et al., 2015. Adsorption Capacity and Its Pore Structure of Coals with Different Coal Body Structure. *Journal of China Coal Society*, 40(8): 1865-1870 (in Chinese with English abstract).
- Nie, B., Yang, L., Meng, J., et al., 2015. Pore Structure Characterization of Different Rank Coals Using Gas Adsorption and Scanning Electron Microscopy. *Fuel*, 158: 908-917. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050
- Nie, B.S., Lun, J.Y., Wang, K.D., et al., 2018. Characteristics of Nanometer Pore Structure in Coal Reservoir. *Earth Science*, 43(5): 1755-1762 (in Chinese with English abstract).
- Okolo, G. N., Everson, R. C., Neomagus, H. W., et al., 2015. Comparing the Porosity and Surface Areas of Coal as Measured by Gas Adsorption, Mercury Intrusion and SAXS Techniques. *Fuel*, 141: 293-304. https://doi.

org/10.1016/j.fuel.2014.10.046

- Pan, J., Peng, C., Wan, X., et al., 2017. Pore Structure Characteristics of Coal-Bearing Organic Shale in Yuzhou Coalfield, China Using Low Pressure N₂ Adsorption and FESEM Methods. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 153: 234-243. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.03.043
- Pan, J., Zhu, H., Hou, Q., et al., 2015. Macromolecular and Pore Structures of Chinese Tectonically Deformed Coal Studied by Atomic Force Microscopy. *Fuel*, 139: 94-101. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.039
- Ren, H.K., Wang, A.M., Li, C.F., et al., 2017. Study on Porosity Characteristics of Low-Rank Coal Reservoirs Based on Nuclear Magnetic Resonance Technology. *Coal Science and Technology*, 45(4): 143-148 (in Chinese with English abstract).
- Song, D.Y., He, K.K., Ji, X.F., et al., 2018. Fine Characterization of Pores and Fractures in Coal Based on a CT Scan. *Natural Gas Industry*, 38(3): 41-49 (in Chinese with English abstract).
- Song, X.X., Tang, Y.G., Li, W., et al., 2014. Pore Structure in Tectonically Deformed Coals by Small Angle X-Ray Scattering. *Journal of China Coal Society*, 39(4): 719-724 (in Chinese with English abstract).
- Tang, X., Li, J. H., 2021. Transmission Electron Microscopy: New Advances and Applications for Earth and Planetary Sciences. *Earth Science*, 46(4): 1374-1415 (in Chinese with English abstract).
- Tian, H., Zhang, S. C., Liu, S. B., et al., 2016. The Dual Influence of Shale Composition and Pore Size on Adsorption Gas Storage Mechanism of Organic-Rich Shale. *Natural Gas Geoscience*, 27(3): 494-502 (in Chinese with English abstract).
- Wang, K., Lou, Z., Guan, L. H., et al., 2020. Experimental Study on the Performance of Drilling Fluid for Coal Seam Methane Drainage Boreholes. *Process Safety and Environmental Protection*, 138(Prepublish): 246-255.
- Wang, X. J., Jin, J. P., Guo, Y. Q., et al., 2021. The Characteristics of Gas Hydrate Accumulation and Quantitative Estimation in the North Slope of South China Sea. *Earth Science*, 46(3):1038–1057 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Pu, J., Wang, L., et al., 2016. Characterization of Typical 3D Pore Networks of Jiulaodong Formation Shale Using Nano-Transmission X-Ray Microscopy. *Fu-el*, 170: 84-91. https://doi. org/10.1016/j. fuel.2015.11.086
- Xie, S.B., Yao, Y.B., Chen, J.Y., et al., 2015. Research of

Micro - Pore Structure in Coal Reservoir Using Low -Field NMR. *Journal of China Coal Society*, 40(S1): 170-176 (in Chinese with English abstract).

- Xin, F., Xu, H., Tang, D., et al., 2020. An Improved Method to Determine Accurate Porosity of Low-Rank Coals by Nuclear Magnetic Resonance. *Fuel Processing Technology*, 205: 106435. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106435.
- Yan, G. Y., Wei, C. T., Song, Y., et al., 2018. Quantitative Characterization of Shale Pore Structure Based on Ar-SEM and PCAS. *Earth Science*, 43(5):1602-1610 (in Chinese with English abstract).
- Yang, F., Ning, Z. F., Wang, Q., et al., 2014. Fractal Characteristics of Nanopore in Shales. *Natural Gas Geoscience*, 25(4): 618-623 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S., Liu, D., Cai, Y., et al., 2017. Effects of the Coalification Jump on the Petrophysical Properties of Lignite, Subbituminous and High - Volatile Bituminous Coals. *Fuel*, 199(1): 219-228. https://doi. org/ 10.1016/j.fuel.2017.02.092.
- Zla, B., Dl, A., Yc, A., et al., 2017. Multi-Scale Quantitative Characterization of 3-D Pore-Fracture Networks in Bituminous and Anthracite Coals Using FIB-SEM Tomography and X-Ray μ-CT Science Direct. *Fuel*, 209: 43-53. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.088
- Zou, M. J., Wei, C. T., Zhang, M., et al., 2013. Classifying Coal Pores and Estimating Reservoir Parameters by Nuclear Magnetic Resonance and Mercury Intrusion Porosimetry. *Energy Fuels*, 27(7): 3699-3708. https:// doi.org/10.1021/ef400421u

附中文参考文献

- 崔靖俞,张吾渝,解邦龙,等,2019.西宁地区不同深度原状 黄土湿陷性及微观机理研究.岩土工程学报,41(S2): 249-252.
- 康志勤,李翔,李伟,等,2018. 煤体结构与甲烷吸附/解吸规
 律相关性实验研究及启示. 煤炭学报,43(5): 1400-1407.
- 李明,姜波,秦勇,等,2017.构造煤中矿物质对孔隙结构的 影响研究.煤炭学报,42(3):726-731.
- 李伟,要惠芳,刘鸿福,等,2014. 基于显微 CT 的不同煤体结构煤三维孔隙精细表征.煤炭学报,39(6):1127-1132.
- 李祥春,李忠备,张良,等,2019. 不同煤阶煤样孔隙结构表 征及其对瓦斯解吸扩散的影响.煤炭学报,44(S1): 142-156.
- 李祥春,陆卫东,孟洋洋,等,2018. 微观孔隙结构和煤的成 分对煤样电阻率的影响.采矿与安全工程学报,35(1):

221 - 228.

- 李阳,张玉贵,张浪,等,2019. 基于压汞,低温 N₂吸附和 CO₂ 吸附的构造煤孔隙结构表征. 煤炭学报,44(4): 1188-1196.
- 林海飞, 蔚文斌, 李树刚, 等, 2016. 低阶煤孔隙结构对瓦斯 吸附特性影响的试验研究. 煤炭科学技术, 44(6): 127-133.
- 刘春,许强,施斌,等,2018. 岩石颗粒与孔隙系统数字图像 识别方法及应用. 岩土工程学报,40(5):925-931.
- 柳先锋,宋大钊,何学秋,等,2018. 微结构对软硬煤瓦斯吸 附特性的影响.中国矿业大学学报,47(1):155-161.
- 孟召平,刘珊珊,王保玉,等,2015.不同煤体结构煤的吸附 性能及其孔隙结构特征.煤炭学报,40(8):1865-1870.
- 聂百胜, 伦嘉云, 王科迪, 等, 2018. 煤储层纳米孔隙结构及 其瓦斯扩散特征. 地球科学, 43(5): 1755-1762.
- 任会康,王安民,李昌峰,等,2017.基于核磁共振技术的低 阶煤储层孔隙特征研究.煤炭科学技术,45(4): 143-148.

- 宋党育,何凯凯,吉小峰,等,2018.基于CT扫描的煤中孔裂隙精细表征.天然气工业,38(3):41-49.
- 宋晓夏,唐跃刚,李伟,等,2014.基于小角X射线散射构造 煤孔隙结构的研究.煤炭学报,39(4):719-724.
- 唐旭,李金华,2021.透射电子显微镜技术新进展及其在地 球和行星科学研究中的应用.地球科学,46(4): 1374-1415.
- 田华,张水昌,柳少波,等,2016. 富有机质页岩成分与孔隙 结构对吸附气赋存的控制作用.天然气地球科学,27 (3):494-502.
- 王秀娟,靳佳澎,郭依群,等,2021.南海北部天然气水合物富 集特征及定量评价.地球科学,46(3):1038-1057.
- 谢松彬,姚艳斌,陈基瑜,等,2015.煤储层微小孔孔隙结构 的低场核磁共振研究.煤炭学报,40(S1):170-176.
- 闫高原,韦重韬,宋昱,等,2018. 基于 Ar-SEM 及 PCAS 页岩 孔隙结构定量表征.地球科学,43(5):1602-1610.
- 杨峰,宁正福,王庆,等,2014.页岩纳米孔隙分形特征.天然 气地球科学,25(4):618-623.