

文章编号: 0253-9993(2013)01-0134-06

# 中梁山南矿构造煤吸附孔分形特征

宋晓夏<sup>1,2</sup> 唐跃刚<sup>1</sup> 李 伟<sup>2</sup> 王绍清<sup>1</sup> 杨明显<sup>3</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083; 2. 太原理工大学矿业工程学院,山西太原 030024; 3. 重庆地质矿产研究院,重庆 400042)

**摘 要:** 采集华蓥山煤田中梁山南矿 9 个有代表性的煤层样品进行低温氮吸附实验,分析构造煤吸附孔分形特征及分形维数与气体吸附能力的关系。低温氮吸附、解吸曲线表明不同变形序列构造煤在相对压力 0.5~1.0 范围内吸附特征各异。在此基础上,运用分形 FHH 方法得到构造煤分形维数  $D$ 。研究表明:分形维数  $D$  可以表征构造煤吸附孔孔径结构和孔表面的变化关系;分形维数越高,微孔含量越多,孔表面越不规则,孔隙结构非均质性越强;分形维数大小可反映煤的吸附能力,分形维数增高,吸附能力增强。因此,由构造变形增强引起的高分形维数和复杂的孔隙结构显示出更高的吸附能力。

**关键词:** 构造煤; 吸附孔; 分形特征; 低温液氮吸附; 分形维数

**中图分类号:** P618.11 **文献标志码:** A

## Fractal characteristics of adsorption pores of tectonic coal from Zhongliangshan southern coalmine

SONG Xiao-xia<sup>1,2</sup>, TANG Yue-gang<sup>1</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, WANG Shao-qing<sup>1</sup>, YANG Ming-xian<sup>3</sup>

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

**Abstract:** Nine standard coal samples from different coalbeds of Zhongliangshan southern coal mine in Huayingshan coalfield were tested using the low-temperature nitrogen adsorption method to study the fractal characteristics of adsorption pores (pore diameter <100 nanometers) and the relationship between fractal dimension and the gas adsorption capacity of tectonic coal. The results of both the low-temperature nitrogen adsorption and desorption show that different deformed coal has different adsorption characteristics under relative pressures between 0.5–1.0. Based on the results, the fractal dimension  $D$  of tectonic coal was studied using the fractal Frenkel-Halsey-Hill (FHH) method. The results demonstrate that the fractal dimension  $D$  can represent the variation characteristics of pore structure and pore surface area of tectonic coal. The higher fractal dimension  $D$ , the more micropores, the more irregular specific coal surface and the higher heterogeneity of pore structure. The gas storage capacity of coal can be represented by the fractal dimension  $D$  and the gas adsorption capacity of coal increases with the increasing of fractal dimension  $D$ . Therefore, the higher fractal dimension and the more homogeneous pore structure resulting from strong tectonic deformation indicate that the coal has a higher gas adsorption capacity.

**Key words:** tectonic coal; adsorption pore; fractal characteristics; low temperature liquid nitrogen adsorption; fractal dimension

煤作为一种复杂的多孔物质<sup>[1-2]</sup>,孔径大小分布广泛,其孔径分类方法因划分角度不同而异。依据煤层气的运移、储集特征可分为吸附孔( $d < 100$  nm)和

渗流孔( $d > 100$  nm)<sup>[3]</sup>。其中,吸附孔包括小孔( $10$  nm $<d < 100$  nm)和微孔( $d < 10$  nm),主要影响煤层气对气体的吸附、解吸和扩散能力,进而影响煤层气的

收稿日期:2012-11-19 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX05062-009)

作者简介:宋晓夏(1967—),男,山西原平人,博士研究生。Tel:0351-6014470, E-mail: songxiaoxia@tyut.edu.cn; 通讯作者:唐跃刚(1958—),男,教授,博士生导师。Tel:010-62339302, E-mail: tyg@vip.163.com

开采前景。

我国大多数含煤盆地活动性高, 结构复杂, 经历了不同期次构造作用的叠加改造<sup>[4-5]</sup>, 致使煤层结构遭受不同程度的变形, 从而形成不同类型的构造煤, 并由此导致煤储层物性发生重要改变。已有资料表明, 构造煤发育区常伴随着煤与瓦斯突出, 这与构造煤的孔隙结构有着密切关系<sup>[6]</sup>。

煤中吸附孔研究方法较多, 包括核磁共振 (NMR)、小角度 X 射线散射法 (SAXS)、高分辨率透射电镜法 (HRTEM) 和低温氮吸附法等<sup>[7-12]</sup>, 其中低温氮吸附法是最常用的方法。煤的孔隙结构不均一性较强, 孔径分布难以用传统的欧氏几何理论描述。Garbacz 等基于低温氮吸附法证明煤中微小孔符合分形理论<sup>[13-15]</sup>。虽然部分学者探讨了构造煤吸附孔变化特征<sup>[16-18]</sup>, 但对构造煤吸附孔分形特征及分形维数与构造煤吸附能力的关系研究较少。对此, 笔者根据样品低温氮吸附实验结果, 采用分形 FHH 模型研究了构造煤吸附孔分形特征, 并探讨了分形维数与孔隙参数及其吸附能力的关系, 这对煤层气的赋存及煤

矿瓦斯突出机理的研究具有一定的理论意义。

## 1 地质背景与样品特征

9 个煤样均采自重庆市中梁山南矿的二叠系龙潭组煤层。中梁山矿区位于华蓥山煤田观音峡背斜中段, 区内发育 NNE 向高角度逆断层, 煤层变形强烈, 构造煤普遍发育。据宜文等将构造煤分为 3 个变形系列和 10 类煤<sup>[19]</sup>, 依据该划分方案, 本文所涉及煤样属于脆性变形系列的碎裂煤和碎粒煤及脆韧性变形系列的鳞片煤 (图 1)。碎裂煤呈条带状结构, 宏观煤岩类型清晰可辨, 煤中发育垂直层面的裂隙, 手试强度较大, 可掰成小碎块 (图 1(a)); 碎粒煤的原生结构遭到破坏, 层理不明显, 煤中剪切裂隙密集发育, 方向不一, 裂隙面擦痕发育, 可形成光亮镜面, 手试强度低, 可捏成细小颗粒 (图 1(b)); 鳞片煤的原生结构遭受强烈破坏, 呈鳞片状结构, 为强烈劈理化煤, 断面常见微型褶曲, 细层面滑动痕迹明显, 表面常见擦痕及矿物薄膜, 煤的强度很低, 极易剥离, 用手轻捏即成粉末 (图 1(c))。

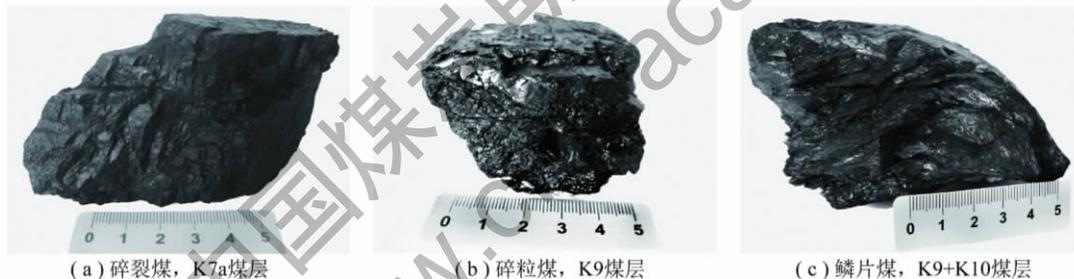


图 1 构造煤类型

Fig. 1 Types of tectonic coal

## 2 测试与实验方法

按照 GB/T/6948-2008 测定方法, 使用 Leica DM4500P 偏光显微镜测定了煤的镜质组随机反射率 (表 1)。按照 SY/T 6154-1995 测定方法, 在中国石油华北油田勘探开发研究院使用 TriStar II 3020 型仪器采用静态氮吸附容量法测定了煤的比表面和孔径分布, 所测孔径范围为 1.7~300 nm。

## 3 构造煤低温氮吸附曲线及孔径分布

根据煤的比表面和孔径分布测试结果, 构造煤低温氮吸附、解吸曲线可分为两种类型 (表 1)。脆性变形序列 (图 2(a)~(e)) 的主要特点是: 在整个相对压力段, 吸附、解吸分支基本保持平行而不存在明显的滞后环。脆韧性变形序列 (图 2(f)~(i)) 的主要特点是: 吸附、解吸分支在相对较低的压力 ( $p/p_0 < 0.5$ ) 时是可逆的, 而在相对较高压力 ( $p/p_0 > 0.5$ ) 下,

吸附、解吸分支存在明显的滞后环, 各个样品的滞后环均出现在相对压力 0.5 左右。吸附、解吸曲线间存在滞后环主要原因在于煤在吸附、解吸气体过程中, 微孔、小孔间孔隙形态及连通性存在明显的差异。滞后环尤以“瓶型孔”发育的煤中常见<sup>[20]</sup>。低温氮吸附回线中“滞后环”现象的出现表明煤在相对压力大于 0.5 时, 煤的吸附行为发生了明显的变化, 这与构造煤变形不一所导致的孔隙结构变化密切相关<sup>[16]</sup>。

由表 1 可知, 脆韧性变形煤相对于脆性变形煤而言, 孔比表面积显著增加, 平均孔直径减少了 0.60~5.43 nm; 中孔比例下降了 15.9%~29.3%; 小孔比例升高, 占吸附孔总体积的 52.7%~67.2%; 微孔含量增长了约 1 个数量级。可见, 煤变形程度增大, 孔隙结构发生了变化。中孔含量显著下降, 小孔含量稍有上升, 微孔含量大幅度增加。其中细颈瓶状孔的大量出现导致构造煤低温氮吸附回线在相对压力 0.5 左右出现突降型拐点, 表明煤对气体吸附的差异性。

表 1 构造煤低温氮吸附曲线类型及吸附孔隙参数

Table 1 Types of isothermal curves and adsorption pore structural parameters of tectonic coal by low-temperature nitrogen

煤层编号	镜质组反射率 $R_0 / \%$	构造煤 类型	构造变 形系列	平均孔直 径/nm	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	各孔径段孔体积比/ $\%$		
						100 ~ 300 nm	10 ~ 100 nm	<10 nm
K7a	1.56	碎裂		13.29	0.15	48.3	50.0	1.7
K7b	1.58	碎裂		11.37	0.27	49.1	49.7	1.2
K2	1.54	碎粒	脆性	11.60	0.28	47.5	50.2	2.3
K3	1.52	碎粒		11.75	0.16	49.4	49.6	1.0
K9	1.54	碎粒		10.27	0.14	43.4	55.1	1.5
K4	1.51	鳞片		9.36	0.46	27.5	57.5	15.0
K5	1.57	鳞片		7.86	1.51	22.9	52.7	24.4
K1	1.50	鳞片	脆韧性	10.61	1.92	24.6	58.0	17.4
K9+K10	1.59	鳞片		9.67	1.86	20.1	67.2	12.7

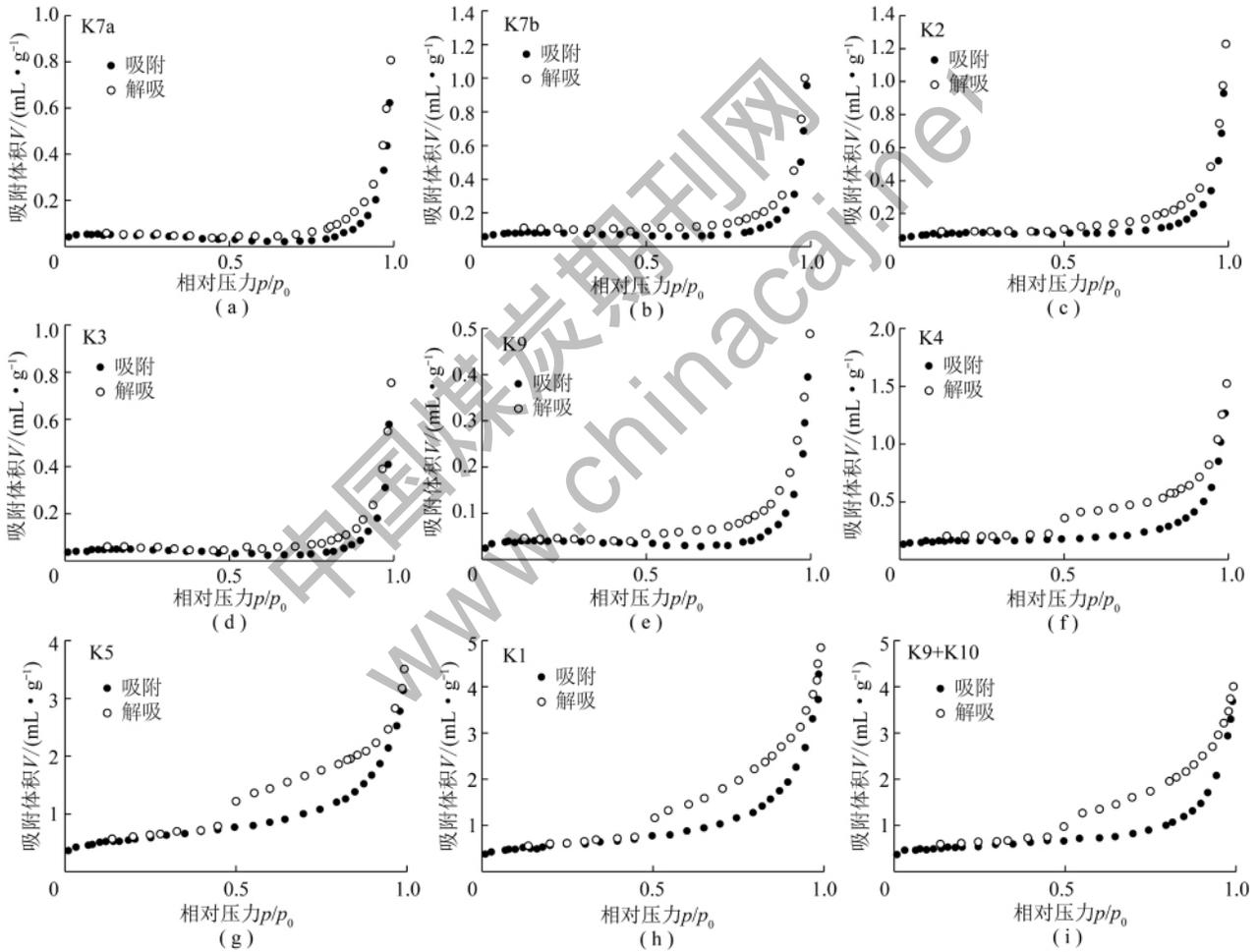


图 2 构造煤低温氮吸附、解吸曲线

Fig. 2 Adsorption/desorption isotherms of tectonic coal by low-temperature nitrogen

#### 4 构造煤吸附孔孔隙分形维数

煤的吸附孔分形维数计算方法较多,有分形 BET 模型、分形 Langmuir 模型、分形 FHH 模型<sup>[21-22]</sup>等,其中 FHH 模型应用较为广泛,其计算公式为

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \text{constant} + A \left[ \ln\left(\ln \frac{p_0}{p}\right) \right]$$

其中,  $V$  为平衡压力  $p$  下吸附的气体分子体积;  $V_0$  为单分子层吸附气体的体积;  $p_0$  为气体吸附的饱和蒸汽压;  $A$  为  $\ln V$  和  $\ln(\ln(p_0/p))$  的双对数曲线的斜率,取决于煤的吸附孔分形维数和吸附机制; constant 为常量。由于构造煤吸附、解吸曲线在相对压力位于 0.5 ~ 1.0 时出现差异,因此采用相对压力大于 0.5 的数值进行吸附孔分形维数的运算。

由于不同类型多孔介质的吸附行为具有很大的差异性,国内外学者<sup>[23-24]</sup>提出了“ $A = D - 3$ ”和“ $A = (D - 3) / 3$ ”两种不同的分形维数计算方法,但哪种方法更适用于煤的孔隙结构尚未达成共识。因此,本文分别用这两种方法进行计算(表 2)。采用公式“ $A = D - 3$ ”得出分形维数处于 2 ~ 3,符合孔隙体积分形特征;而采用公式“ $A = (D - 3) / 3$ ”计算结果大部分小于 2,脱离了孔隙系统分形的意义<sup>[25]</sup>。因此,以下分析采用公式“ $A = D - 3$ ”的计算结果。

从 9 个煤样的吸附孔分形计算图(图 3)可以看出,在相对压力  $p/p_0 > 0.5$  时,脆性变形、脆韧性变形系列双对数曲线呈现出不同的斜率,分形维数发生改变(表 2)。对比两种类型构造煤发现,脆韧性构造煤存在滞后环,其分形维数(图 3(f) ~ (i))较不存在滞后环的脆性构造煤大(图 3(a) ~ (e)),即构造变形

增强,煤吸附孔分形维数加大。

表 2 基于分形 FHH 模型的构造煤吸附孔分形维数  
Table 2 Pore fractal dimensions derived from fractal FHH model for tectonic coal

煤层	构造变形系列	相对压力 $p/p_0: 0.5 \sim 1.0$			
		$A$	$D = 3 + A$	$D = 3 + 3A$	$R^2$
K7a	脆性	-0.875	2.125	0.375	0.966
K7b		-0.733	2.267	0.801	0.978
K2		-0.649	2.351	1.053	0.987
K3		-0.821	2.179	0.537	0.969
K9		-0.681	2.319	0.957	0.969
K4	脆韧性	-0.514	2.486	1.458	0.992
K5		-0.333	2.667	2.001	0.973
K1		-0.417	2.583	1.749	0.975
K9+K10		-0.412	2.588	1.764	0.985

注:  $R$  为  $\ln V$  和  $\ln(\ln(p_0/p))$  双对数曲线的相关系数。

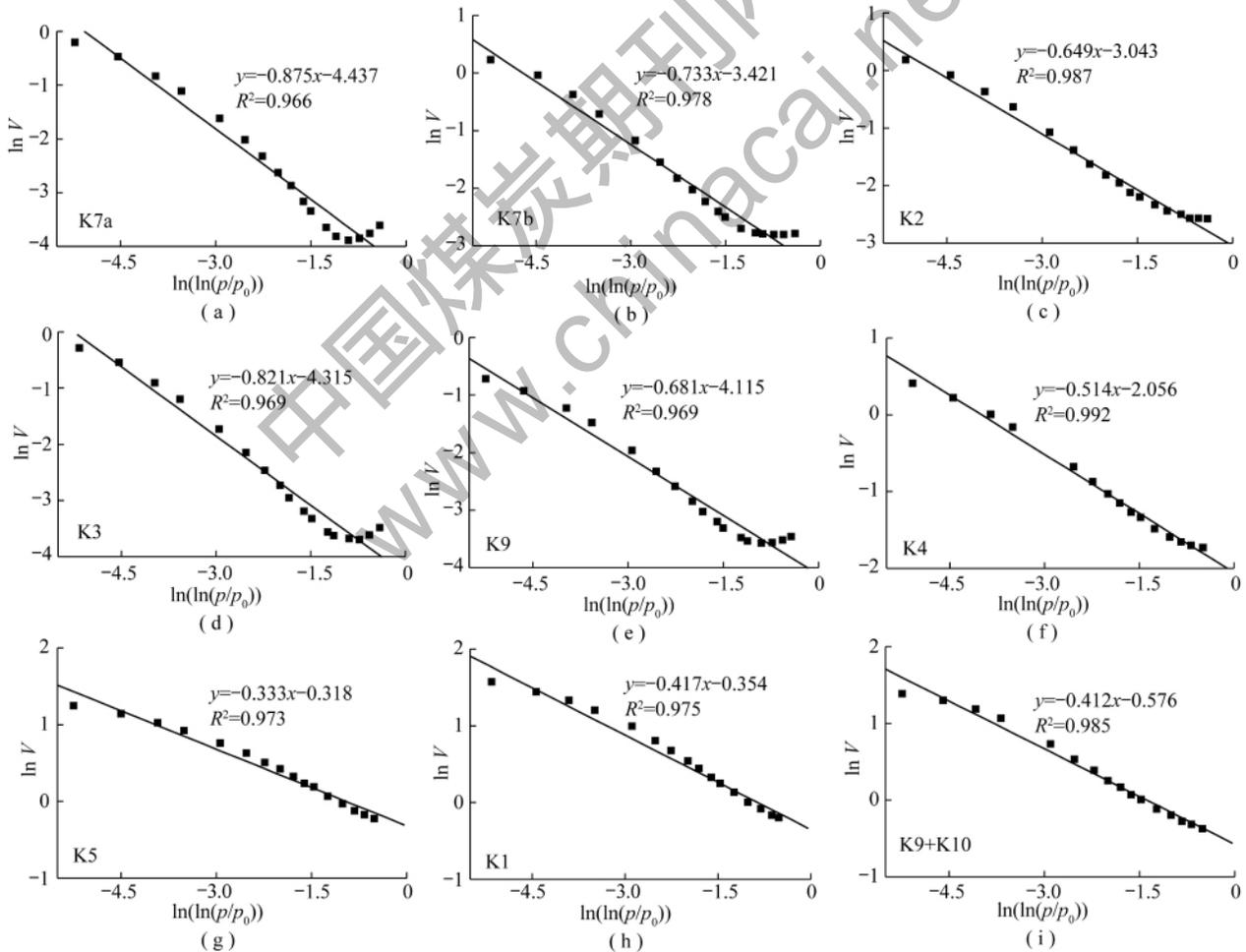


图 3 低温氮吸附体积与相对压力 ( $p/p_0 > 0.5$ ) 的双对数曲线

Fig. 3 Plots of  $\ln V$  vs.  $\ln(\ln(p_0/p))$  ( $p/p_0 > 0.5$ ) reconstructed from the  $N_2$  gas adsorption isotherms

4.1 煤分形维数与孔隙参数的关系

分形维数是煤孔隙参数的综合反映,体现了孔隙变化的复杂性及不均匀性,包含煤平均孔直径、孔比

表面积和微孔体积含量。

分形维数与煤平均孔直径关系如图 4(a) 所示。分形维数  $D$  与煤的平均孔直径呈线性负相关关系,

即平均孔直径越小,分形维数越高。分形维数与微孔体积含量呈指数型关系(图4(b))。以分形维数2.5为界,微孔含量在 $D < 2.5$ 时,变化不明显;当 $D > 2.5$ 时,微孔含量急剧升高,说明脆性变形系列对孔径分布的影响较小,而脆韧性变形序列引起孔径结构的重新匹配,微孔比例增加。分形维数与煤的比表面积关系(图4(c))及其与煤的微孔含量变化趋势一致。

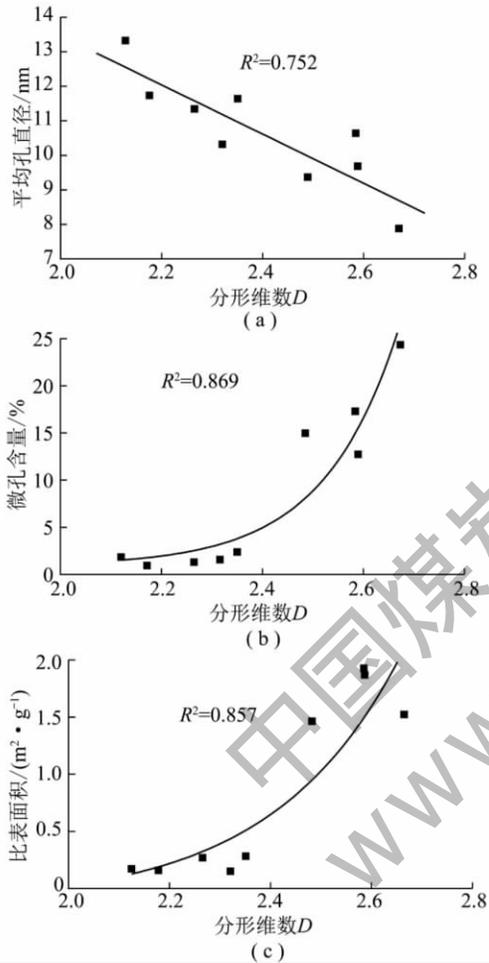


图4 分形维数与煤孔隙参数的关系  
Fig. 4 Relationships between the fractal dimension and pore parameters

分形维数与煤孔隙参数间的关系表明构造变形在由脆性序列转化为脆韧性变形序列的过程中,分形维数反映了煤孔径结构和孔表面的变化状况。分形维数较高的煤( $D > 2.5$ ),构造变形较强,孔隙形态较多,比表面积大,其中尤以一端封闭的细颈瓶型孔贡献最大,造成孔喉发育复杂,孔隙连通性变差,孔隙结构非均一性增强。综合分析,分形维数的大小既反映出煤吸附孔结构的变化特征,又反映了煤吸附孔表面的非均一性程度,最终反映出构造变形对吸附孔孔隙演化的控制作用。

## 4.2 煤分形维数与吸附能力的关系

煤的吸附能力受其物理、化学特性和温度、压力等外界条件所控制<sup>[26]</sup>。煤对气体的吸附大多为孔隙表面的吸附,而分形维数是孔表面不规则性或粗糙性的度量值<sup>[27]</sup>,因此分形维数大小可反映煤的吸附能力。煤分形维数与吸附能力的关系如图5所示。

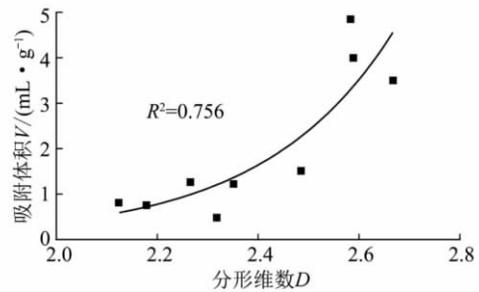


图5 分形维数与吸附孔吸附能力

Fig. 5 Relationships between the fractal dimension and adsorption capacity of adsorption pores

整体而言,煤的吸附能力随分形维数增高而增强,即脆韧性构造煤吸附能力高于脆性系列,这主要与构造变形造成孔隙系统的重新配置有关。微孔数量随构造变形程度加大而增加,加大了孔比表面积。同时,构造应力破坏了孔表面结构,导致吸附孔分形维数升高,增强了微孔表面粗糙度。微孔比表面积的增量和表面粗糙度的提升,提供了更多的吸附位,因此煤的吸附能力加强。

## 5 结 论

(1) 构造煤低温氮吸附曲线在相对压力 $p/p_0 > 0.5$ 时具有不同的特征。脆性变形煤吸附/解吸分支基本重合,脆韧性变形煤吸附/解吸曲线间存在明显的滞后环。

(2) 以低温氮吸附/解吸曲线相对压力0.5~1.0段数据为基础,根据分形FHH模型,采用 $A = D - 3$ 和 $A = (D - 3) / 3$ 两种计算方法得出构造煤吸附孔分形维数。对比发现,分形维数 $A = D - 3$ 较符合孔隙分形特征。

(3) 分形维数反映了构造煤孔径结构和孔表面的变化特征。分形维数越高,构造变形越强烈,孔表面积越大,微孔含量越多,孔隙结构非均一性越强。

(4) 分形维数大小可反映煤的吸附能力,分形维数增高,吸附能力增强。

## 参考文献:

- [1] Alexeev A D. Closed porosity in fossil coals [J]. Fuel, 1977, 78: 635-638.
- [2] Robert A Meyers. Coal structure [M]. London, New York: Academic

- Press, 1982.
- [3] 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. Pore system characteristics of coal reservoirs and their influence on recovering of coalbed methane in Henan coalfields[J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(3): 64-68.
- [4] 刘池洋, 赵重远, 杨兴科. 活动性强、深部作用活跃——中国沉积盆地的两个重要特点[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 1-6.  
Liu Chiyang, Zhao Zhongyuan, Yang Xingke. Strong activity and active deep action: two important features of Chinese sedimentary basins[J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(1): 1-6.
- [5] 雷崇利, 刘池洋. 含煤盆地煤储层后期改造形式及对煤层气选区影响——以华北克拉通选区为例[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(2): 20-22.  
Lei Chongli, Liu Chiyang. Reformed pattern of coal reservoirs in reformed coal basins and effect on favorable blocks of coalbed gas in the North China craton[J]. Coal Geology & Exploration, 2004, 32(2): 20-22.
- [6] Ju Y W, Li X S. New research progress on the ultrastructure of tectonically deformed coal[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19: 1455-1466.
- [7] Yao Yanbin, Liu Dameng, Cai Yidong, et al. Advanced characterization of pores and fractures in coals by nuclear magnetic resonance and X-ray computed tomography[J]. Science China Earth Sciences D, 2010, 53(6): 854-862.
- [8] Radlinski A P, Mastalerz M, Hinde A L, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 59: 245-271.
- [9] Radovic L R, Menon V C, Leon Y, Leon C A, et al. On the porous structure of coals: evidence for an interconnected but constricted micropore system and implications for coalbed methane recovery[J]. Adsorption, 1997(3): 221-232.
- [10] Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: an investigation on CH<sub>4</sub> adsorption capacity of coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73: 27-42.
- [11] Yao Y B, Liu D M. Comparison of low-field NMR and mercury intrusion porosimetry in characterizing pore size distributions of coals[J]. Fuel, 2012, 95: 152-158.
- [12] Cai Y D, Liu D M, Pan Z J, et al. Pore structure and its impact on CH<sub>4</sub> adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China[J]. Fuel, 2012, 103: 258-268.
- [13] Garbacz J K. Fractal description of partially mobile single gas adsorption on energetically homogeneous solid adsorbent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 143: 95-101.
- [14] Gauden P A, Terzyk A P, Rychlicki G. The new correlation between microporosity of strictly microporous activated carbons and fractal dimension on the basis of the Polanyi-Dubinin theory of adsorption[J]. Carbon, 2001, 39: 267-278.
- [15] Lee G J, Pyun S I, Rhee C K. Characterization 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.
- [16] Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. Nano-scale deformation of coal structure and the relation with the metamorphic and deformed environment[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(16): 1784-1795.
- [17] 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 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): 609-614.
- [18] Li Ming, Jiang Bo, Lin Shoufa. Tectonically deformed coal types and pore structures in Puhe and Shanchahe coal mines in western Guizhou[J]. Mining Science and Technology, 2011, 21: 353-357.
- [19] 琚宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构-成因新分类及其地质意义[J]. 煤炭学报, 2004, 29(5): 513-517.  
Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. The new structure-genetic classification system in tectonically deformed coals and its geological significance[J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(5): 513-517.
- [20] 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.
- [21] Xu L, Zhang D, Xian X. Fractal dimensions of coals and cokes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 190(1): 357-359.
- [22] Rigby S P. Predicting surface diffusivities of molecules from equilibrium adsorption isotherms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 262: 139-149.
- [23] Qi H, Ma J, Wong P Z. Adsorption isotherms of fractal surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 206: 401-407.
- [24] Pyun S I, Rhee C K. An investigation of fractal characteristics of mesoporous carbon electrodes with various pore structures[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4171-4180.
- [25] Pfeifer P, Avnir D. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79: 3369-3558.
- [26] 张群, 杨锡禄. 平衡水分条件下煤对甲烷的等温吸附特性研究[J]. 煤炭学报, 1999, 24(6): 556-570.  
Zhang Qun, Yang Xilu. Isothermal adsorption of coals on methane under equilibrium moisture[J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(6): 556-570.
- [27] 胡大为, 吴争鸣, 李凡, 等. 从煤的表面特性研究煤燃烧过程[J]. 煤炭转化, 1998, 21(3): 7-13.  
Wu Dawei, Wu Zhengming, Li Fan, et al. The study on the behavior of coal combustion from its surface structure[J]. Coal Conversation, 1998, 21(3): 7-13.