

不同煤级煤孔隙分形特征对甲烷吸附特性的影响研究

顺布尔

内蒙古科技大学矿业与煤炭学院

DOI:10.12238/gmsm.v8i1.2137

[摘要] 针对煤化作用引发的孔隙非均质性对甲烷赋存-运移行为调控机制不清的问题,采用低温液氮吸附实验测定了四种不同煤级煤样的孔隙结构;基于分形理论对孔隙结构进行量化表征,并结合等温吸附实验,研究不同煤级煤孔隙分形特征对甲烷吸附的影响机制。结果表明:微孔对孔容、比表面积的贡献最大,微孔为主要吸附孔,对 CH_4 吸附能力起主导作用,BJG无烟煤对 CH_4 吸附能力最强;随着煤级升高,煤表面粗糙度增大,孔隙结构趋于简单化,非均质性逐渐减弱。分形维数 D_1 与微孔比表面积、Langmuir体积(V_L)呈显著正相关,煤孔隙表面粗糙度的增加致使微孔贡献更多比表面积,显著增强了煤对 CH_4 的吸附能力。

[关键词] 不同煤级煤; 孔隙结构; 分形特征; 甲烷吸附

中图分类号: P641.4+61 **文献标识码:** A

Research on the Influence of Pore Fractal Characteristics of Coal of Different Coal Grades on Methane Adsorption Properties

Buer Shun

School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology

[Abstract] Aiming at the problem that the pore heterogeneity caused by coalification has an unclear regulatory mechanism on the occurrence and migration behavior of methane, the pore structures of four coal samples of different coal grades were determined by low-temperature liquid nitrogen adsorption experiments. Based on the fractal theory, the pore structure was quantitatively characterized, and combined with the isothermal adsorption experiment, the influence mechanism of the pore fractal characteristics of coal of different coal grades on methane adsorption was studied. The results show that micropores contribute the most to pore volume and specific surface area. Micropores are the main adsorption pores and play a leading role in the adsorption capacity of CH_4 . BJG anthracite has the strongest adsorption capacity for CH_4 . With the increase of coal grade, the surface roughness of coal increases, the pore structure tends to simplify, and the heterogeneity gradually weakens. The fractal dimension D_1 is significantly positively correlated with the specific surface area of micropores and the Langmuir volume (V_L). The increase in the surface roughness of coal pores causes micropores to contribute more specific surface area, significantly enhancing the adsorption capacity of coal for CH_4 .

[Key words] Coal of different grades; Pore structure; Fractal feature; Methane adsorption

引言

煤作为典型双重孔隙介质,具有显著的非均质性,其纳米-微米级孔隙网络构成甲烷赋存与运移的跨尺度通道^[1]。分形几何作为一种新型几何方法,可以精确地对煤的孔隙结构及形态进行量化分析,揭示了煤的复杂性、突变性以及其表面不规则性^[2]。李钊^[3]等发现基于低温液氮测试的煤孔隙在一定尺度范围内存在明显的分形特征。王军^[4]基于低温氮吸附法发现煤表面分形特征影响着瓦斯吸附性能,分形维数与瓦斯吸附性能呈正相关。

尽管学者们已对不同煤级煤与分形特征及瓦斯吸附性能做了大量研究,但对不同煤级煤的孔隙结构特征与分形特征间的关联性研究相对较少,因此,选取四种不同煤级煤样进行低温液氮吸附实验,基于分形维数对煤孔隙结构进行量化表征,探讨煤的孔隙分形非均质性对 CH_4 吸附特性的影响机制,将会为煤矿瓦斯灾害防治与煤层气开发提供重要的理论依据。

1 实验与方法

1.1 煤样制备与表征

实验煤样分别采自雁南煤矿的褐煤、梅花井煤矿的不粘煤、

红阳煤矿的瘦煤、白茆沟煤矿的无烟煤。将现场采集的煤样分别装入密封袋中,经过粉碎、筛分和干燥处理,进行工业分析测试,测试结果见表1。

表1 煤样的工业分析结果

煤样	工业分析/%			
YN褐煤	21.65	8.05	45.89	35.98
MHJ不粘煤	8.69	5.59	31.35	58.35
HY瘦煤	1.3	34.51	31.0	71.34
BJG无烟煤	1.05	12.34	6.85	80.76

1.2 低温液氮吸附实验

采用ASAP2460型比表面及孔隙率分析仪对4种煤样的孔隙结构进行检测,选取制备好的0.18~0.25nm颗粒煤样,对煤样进行称重、装样、脱气等预处理工作,开始进行实验。

1.3 等温吸附实验

采用HCA型高压容量法瓦斯吸附装置进行等温吸附实验。实验温度为30℃,进行干燥处理与气密性检测,并记录各平衡压力下的甲烷吸附量。

2 结果与分析

2.1 孔隙结构特征

低温液氮吸附-脱附曲线如图1所示。4种煤样的吸附-脱附曲线形态具有相似性的形状,符合国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类标准中II型和IV(a)型曲线的复合特征^[5]。在相对压力(P/P_0)小于0.4的低压区,随着压力升高,吸附量呈现渐进式增长;当相对压力(P/P_0)趋近于0.4临界值时,由于孔隙内发生毛细凝聚效应,吸附曲线出现显著突增并伴随明显的滞后环现象。

根据IUPAC滞后环分类体系^[5],图1(b-c)的滞后环形态主要表现为H3型特征,兼具H4型部分特征,具体而言:图1(b)在 $P/P_0 < 0.8$ 区间内未形成明显滞后环,吸附-脱附曲线呈渐进收敛趋势,表明该煤样孔隙系统存在大量楔形孔隙及一端封闭的圆柱孔;图1(c)在 $P/P_0 = 0.4$ 处出现闭合型滞后环,揭示过渡孔体系中存在典型的“墨水瓶”状孔隙结构及狭窄孔喉特征;高压区($P/P_0 > 0.9$)吸附量显著增加的现象,证实介孔体系中存在以平行板状孔隙为主的毛细凝聚效应。图1(d)中,吸附-脱附曲线形成的滞后环存在不闭合现象,表明孔隙开放程度较高,说明在氮气吸附过程中,孔隙结构发生了显著的吸附膨胀作用。图1(a)的曲线形态呈现典型H2型滞后环特征:在低压区($P/P_0 < 0.1$),氮气分子通过毛细作用在微孔内完成单层吸附;脱附曲线在特征压力点($P/P_0 = 0.5$)出现显著滞后分离现象,表明煤体孔隙系统主要由细颈瓶状孔和墨水瓶状孔构成。

根据IUPAC孔隙分类方法^[5],将煤中孔隙分为:微孔(<2nm)、介孔(2~50nm)、大孔(>50nm)。不同煤级煤样的孔径分布特征如图2所示,基于HK/SF模型分析,YN褐煤呈现双峰分布特征,峰值分别位于0.94nm和1.62nm附近,分别为0.007cm³/g, 0.007cm³/g。图2(b-d)三种煤样均呈现单峰分布特征,峰值分别为0.00531

cm³/g, 0.0047cm³/g, 0.0055cm³/g。YN褐煤的峰值最大,表明其微孔发育程度更高。YN褐煤因变质程度低保留更多的植物组织孔,导致双峰微孔分布,而中高煤阶煤在煤化过程中胶质体充填孔隙,形成单峰分布^[6]。

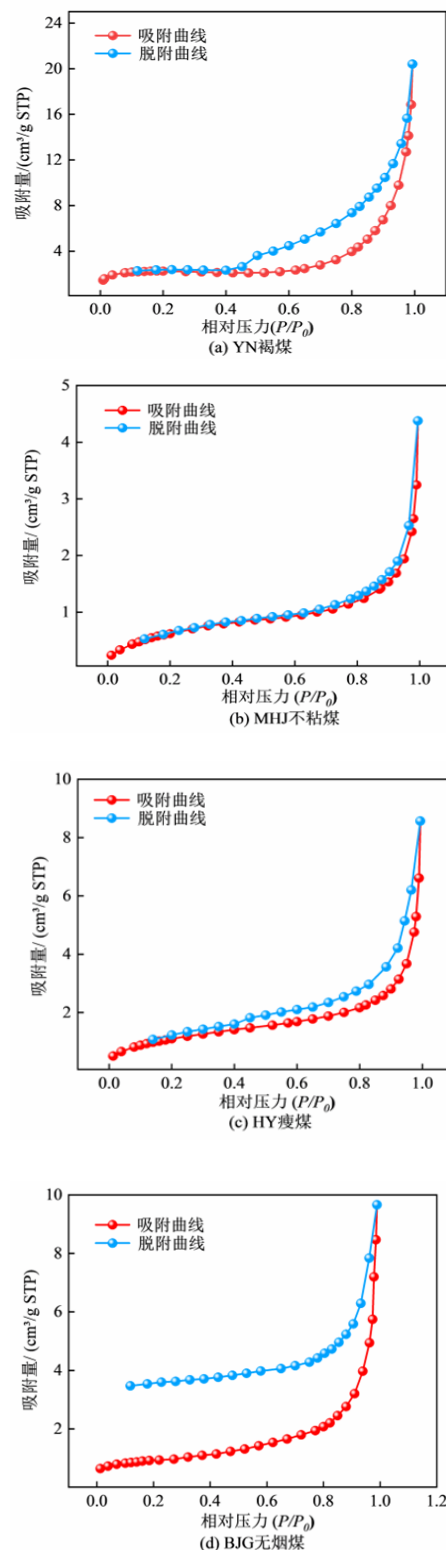


图1 不同煤级煤样的N₂吸附-脱附曲线

根据BJH模型进行分析,介孔主要分布在2~10nm范围内,孔径分布峰值集中3.02~5.13nm之间。具体而言,四种煤样峰值分别为0.0087cm³/g,0.0083cm³/g,0.0068cm³/g,0.0028cm³/g,YN褐煤的峰值最大,表明其介孔发育程度更高。在15~100nm范围内,孔径分布总体呈下降趋势,说明煤中微孔和介孔占主导地位。

不同煤级煤样的孔隙结构参数见表2。煤级与微孔孔容、微孔比表面积呈正相关,证实了微孔孔隙的发育程度与煤化作用密切相关。微孔对孔容的平均贡献值为64.5%,对孔比表面积贡献平均值为97.4%,其为煤中气体提供了大量吸附位点,是煤中最主要的吸附孔;介孔对孔容的平均贡献值为24.4%,介孔主要为气体运移提供通道,对吸附容量的贡献有限;大孔对孔容的平均贡献值为11%,大孔主要提高孔隙连通性,对吸附容量的贡献最小。阶段孔容表现为:微孔>介孔>大孔,阶段孔比表面积表现为:微孔>介孔>大孔。

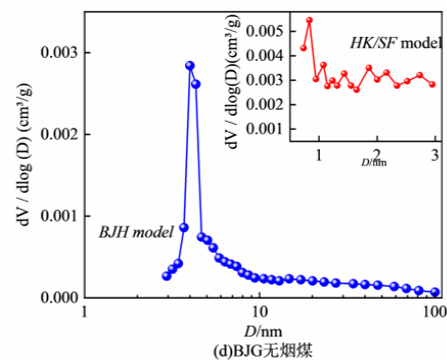


图2 不同煤级煤样的孔径分布曲线

表2 煤样的孔隙结构参数

煤样	孔容(cm³/g)				比表面积(m²/g)			
	微孔	介孔	大孔	总孔	BET	微孔	介孔	总孔
YN 褐煤	0.0324	0.0376	0.0132	0.0832	2.552	83.71	3.47	87.34
MHJ 不粘煤	0.0353	0.0128	0.0069	0.055	3.327	102.73	3.08	105.92
HY 瘦煤	0.0421	0.0098	0.0054	0.0573	4.176	133.81	2.63	136.51
BJG 无烟煤	0.0547	0.0082	0.0043	0.0672	6.873	165.19	2.16	167.38

2.2 甲烷吸附特性研究

将实验数据采用经典Langmuir模型^[7]进行拟合,CH₄等温拟合曲线如图3,拟合结果见表3。

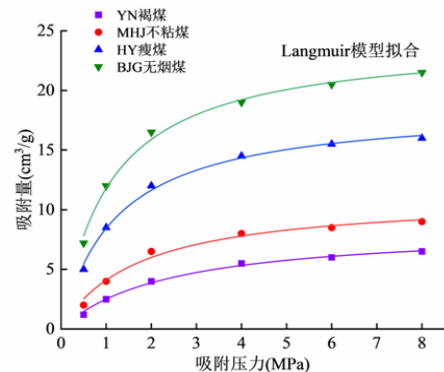


图3 等温吸附拟合曲线

表3 Langmuir模型拟合结果

煤样	Langmuir模型		
	V_L (cm³/g)	P_0 (MPa)	R^2
YN 褐煤	16.5	2.8	0.995
MHJ 不粘煤	18.0	2.5	0.997
HY 瘦煤	20.5	2.2	0.994
BJG 无烟煤	22.0	2.0	0.996

由表3可知,Langmuir体积(V_L)通常表征CH₄的吸附能力(CH₄最大吸附量),煤样的CH₄最大甲烷吸附量介于16.5cm³/g~22.0 cm³/g,不同煤级煤对CH₄的吸附能力依次排序为:BJG无烟煤>HY瘦煤>MHJ不粘煤>YN褐煤,BJG无烟煤对CH₄的吸附能力最强。

2.3 孔隙分形特征

基于液氮吸附实验数据,采用FHH模型^[8]来计算煤的分形维数D,其表达式为:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)=A+(D-3)\ln\left[\ln\frac{P_0}{P}\right]$$
 (1)

式中: V/V₀为平衡压力下的相对气体吸附量, cm³/g; P₀为气体的饱和蒸汽压, MPa; P为气体的平衡压力, MPa; A为常数; D为分形维数.利用拟合数据的斜率,可采用两种主要计算方法来确定孔隙结构的分形维数:

$$D_s=D_1=3-k_1$$
 (2)

$$D_p=D_2=3-k_2$$
 (3)

式中, D_s和D_p分别表示表面分形维数和孔隙结构分形维数, k₁和k₂为拟合斜率.

分形维数拟合曲线如图4所示,分形维数计算结果见表4.以相对压力P/P₀<0.5得到表面分形维数D₁, D₁值介于2.288~2.468,表征煤孔隙表面粗糙度,气体吸附行为受气-固分子间的范德华力主导.以相对压力P/P₀>0.5得到孔隙结构分形维数D₂, D₂值介于2.558~2.705,表征煤孔隙结构的复杂性.随着相对压力升高,毛细管凝聚效应逐渐取代范德华力成为主导地位.分形维数D₁和分形维数D₂随煤级升高呈现分异演化特征: D₁与煤级呈正相关,表明煤表面粗糙度随煤化作用的增强而显著增大,煤表面粗糙化导致芳香层片缩聚导致有机质收缩,形成纳米级裂隙,增加吸附位点密度,甲烷吸附能力增强. D₂与煤级呈负相关,表明随着煤级升高,大孔和介孔逐渐闭合,孔径分布向微孔集中,孔隙结构复杂性降低,非均质性逐渐减弱.上述分析表明, B J G无烟煤的煤表面粗糙度最大,其吸附甲烷气体的能力最强,非均质性相对较弱.

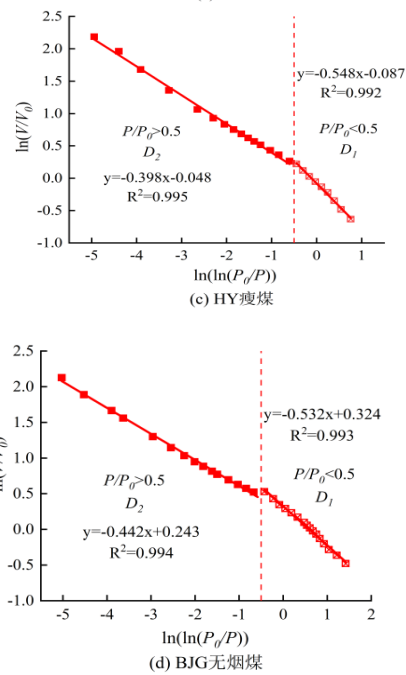
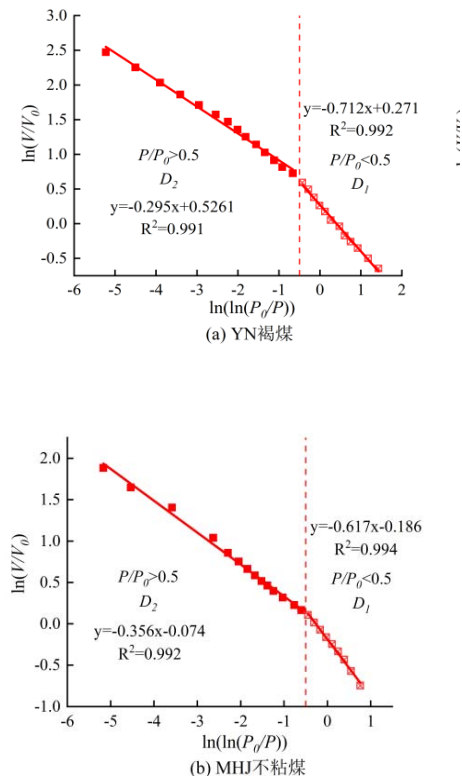


图4 不同煤级煤样的分形维数

表4 分形维数计算结果

煤样	$P/P_0<0.5$	$P/P_0>0.5$	D_1	D_2	R_1^2	R_2^2
YN褐煤	$y=-0.712x+0.271$	$y=-0.295x+0.526$	2.288	2.705	0.992	0.991
MHJ不粘煤	$y=-0.671x-0.186$	$y=-0.356x-0.074$	2.329	2.644	0.994	0.992
HY瘦煤	$y=-0.548x-0.087$	$y=-0.398x-0.048$	2.452	2.602	0.992	0.995
BJG无烟煤	$y=-0.532x+0.324$	$y=-0.442x+0.243$	2.468	2.558	0.993	0.994

2.4孔隙分形特征对甲烷吸附特性影响研究

由图5可知,分形维数D₁与微孔比表面积及Langmuir体积(V_L)之间呈显著正相关,相关性系数分别为0.872、0.946.这种关联源于D₁与微孔主导比表面积的内在联系,孔隙表面粗糙度的增加致使微孔贡献比表面积增大,从而显著增强煤对CH₄吸附能力.

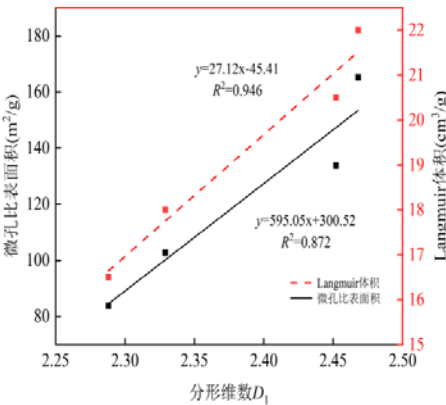


图5 基于分形理论的孔隙结构参数协同作用机制

3 结论

(1)微孔对孔容、比表面积贡献最大,平均贡献值分别为64.5%、97.4%,微孔是煤中最主要的吸附孔。阶段孔容表现为:微孔>介孔>大孔,阶段孔比表面积表现为:微孔>介孔>大孔。

(2)分形维数 D_1 与煤级呈正相关,煤表面粗糙度随煤化作用的增强而显著增大, D_2 与煤级呈负相关,随着煤级升高,孔径分布向微孔集中,孔隙结构趋于简单化,非均质性逐渐减弱。

(3)甲烷吸附能力排序为:BJG无烟煤>HY瘦煤>MHJ不粘煤>YN褐煤。分形维数 D_1 与微孔比表面积、Langmuir体积(V_L)呈显著正相关,煤孔隙表面粗糙度的增加致使微孔贡献更多比表面积,从而显著增强煤对 CH_4 吸附能力。

[参考文献]

[1]杨明,柳磊,张学博,等.不同阶煤孔隙结构与流体特性的核磁共振试验研究[J].中国安全科学学报,2021,31(1):81-88.

[2]孙勇,翟成,丛钰洲,等.温度冲击效应诱导干热岩孔裂隙结构演化及损伤破坏机制[J].煤炭学报,2024,49(12):4855-4872.

[3]李钊,倪冠华,杨威,等.不同冲击倾向性煤体孔隙结构及瓦斯吸附特征研究[J].煤炭科学技术,2024,52(S2):56-70.

[4]王军,煤体表面分形对瓦斯吸附影响[J].煤矿开采,2017,22(3):9-11.

[5]THOMMES M,CYCHOSZ K A.Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges[J].Adsorption-Journal of the International Adsorption Society,2014,20(2/3):233-250.

[6]魏鑫鹏.煤基吸附剂的制备及其多环芳烃吸附性能强化与机理研究[D].中国矿业大学,2023.

[7]LI Yunbo, LIU Wen, SONG Dangu, et al. Full-scale pore characteristics in coal and their influence on the capacity of coalbed methane[J].Environmental Science and Pollution Research,2023,30(28):72187-72206.

[8]WANG F, CHENG Y, LU S, et al. Influence of coalification on the pore characteristics of middle high rank coal[J]. Energy Fuels,2014,28(9):5729-5736.

作者简介:

顺布尔(1999--),男,蒙古族,内蒙古包头人,研究生,研究方向:矿山井下防灭火及煤层气开采方向。