

文章编号: 1673-9469 (2019) 01-0064-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2019.01.014

基于液氮吸附实验的煤层夹矸孔隙结构特征研究

颜志丰¹, 许健¹, 辛雨萌¹

(河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 煤层夹矸存在孔隙, 具有吸附气体的能力。为研究沁水盆地新景矿煤层夹矸孔隙特征, 选择8#煤层夹矸和15#煤层夹矸进行液氮静态吸附法实验研究。根据实验结果对新景煤矿8#煤层夹矸和15#煤层夹矸孔隙结构特征中的比表面积、孔径、孔径占比进行分析。结果表明: 新景8#煤层夹矸主要以微孔和小孔为主, 微孔和小孔占总孔比的92%以上, 新景15#煤层夹矸主要由微孔、小孔和中孔为主, 微孔、小孔占67%, 中孔占到32%左右。微孔、小孔孔径大小与比表面积和吸附量有较强的相关性。

关键词: 新景煤层夹矸; 孔径占比; 孔径; 比表面积

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Study on Pore Structure Characteristics of Gangue in Coal Seam Based on Liquid Nitrogen Adsorption Experiment

YAN Zhifeng¹, XU Jian¹, XIN Yumeng¹

(College of Geosciences and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei, 056038, China)

Abstract: There are pores in the gangue of coal seam, and it has the ability of adsorbing gas. In order to study the pore characteristics of coalbed gangue in Xinjing Coal Mine of Qinshui Basin, the experimental study on static adsorption of liquid nitrogen was carried out by selecting gangue from seam 8# and gangue from seam 15#. According to the experimental results, the specific surface area, pore diameter ratio and aperture in the pore structure characteristics of gangue in No. 8# coal seam and No. 15# coal seam in Xinjing Coal Mine are analyzed. The results show that the gangue in Xinjing 8# coal seam is mainly composed of micropores and small holes, which account for more than 92% of the total holes. The gangue of Xinjing 15# coal seam is mainly composed of micro hole, small hole and middle hole. The proportion of micro hole and small hole is 67%, and that of middle hole is about 32%. The size of micropore and pore size has a strong correlation with the specific surface area and adsorption capacity.

Key words: Xinjing coal gangue; aperture ratio; aperture; specific surface area

氮气气体吸附法是测试材料纳米级孔和比表面积的有效方法^[1-3], 根据调整相对压力点的选取范围, 当相对压力在 $P/P_0=0.05 \sim 0.2$ 下(P 为平衡吸附气压, P_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸气压)计算材料比表面积相关系数高、数据准确^[4]。根据吸附理论, 煤层夹矸的孔径、孔容、比表面积对煤层夹矸吸附气体具有影响。但对不同煤层的夹矸以前没有详细研究, 本文对沁水盆地新景8#煤层夹矸和新景15#

煤层夹矸通过液氮吸附实验来研究不同煤层夹矸的孔隙特征。研究吸附量、比表面积与孔径这三种因素是否有关联, 对以后煤层夹矸研究有指导的意义。

1 实验部分

1.1 实验材料以及仪器

实验中使用的材料是沁水盆地新景煤矿15#煤

收稿日期: 2018-10-24

特约专稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41772159); 河南省矿产资源绿色高效开采与综合利用重点实验室开放基金资助项目(S201604)

作者简介: 颜志丰(1969-), 男, 河北邯郸人, 博士, 研究生导师, 研究方向为煤层气和页岩气等非常规天然气地质。

层夹矸 (样品编号: P1、P2、P3) 以及新景 8[#] 煤层夹矸 (样品编号: Y1、Y2、Y3), 分别对矸石样品进行粉碎, 然后经过筛分, 选择 60 ~ 80 目 (0.180 ~ 0.250 mm) 样品进行液氮吸附实验。

实验采用美国 TriStar II 3020 液氮吸附型全自动比表面积及物理吸附分析仪, 该仪器借助气体吸附原理 (典型为氮气), 可用于确定比表面积、孔体积、孔径、孔分布、等温吸附和脱附的分析。此仪器采用“静态容量法”等温吸附的原理, 配备有液氮液面保持装置 (即液氮等温夹) 以确保分析的准确性, 还配有一个分析站和两个脱气站, 脱气站和分析站各配有独立的真空系统。其中, 脱气站为一个双级机械泵, 分析站配有一个双级机械泵和一个分子涡轮泵。机械泵可选择无油泵, 脱气站和分析站均为全自动操作。比表面积测定的下限为 0.000 5 m²/g, 无上限, 孔径分析范围为 0.35 ~ 500.00 nm, 微孔区段的分辨率为 0.02 nm, 孔体积最小检测为 0.000 1 mm³/g。

1.2 实验条件的设定

实验脱气温度选择 100℃, 脱气时间选择 6 个小时, 烘干煤样时间是 2 个小时, 烘干温度设置为 110℃, 如表 1、表 2。

2 实验方法

该实验采取的煤样是沁水盆地新景 8[#] 煤层夹矸和新景 15[#] 煤层夹矸。将实验样品破碎到 60-80 目 (0.18 ~ 0.25 mm), 将样品放进烘干箱进行真空烘干, 将烘干后的煤样放入 TriStar II 3020 液氮吸附

型全自动比表面积及物理吸附分析仪, 每件试样取质量 2 ~ 3 g, 利用“静态容量法”对试样进行吸附实验, 吸附介质为纯度 99.999% 的氮, 温度为液氮温度, 将样品加温真空脱气后放在盛有液氮的杜瓦瓶中, 实验开始后系统则按照预先设定的压力进行吸附实验, 从而获取不同压力下的氮气吸附量, 根据液氮吸附实验数据, 仪器所带软件自动按照 BET(Brunauer, EmmettTeller) 多分子层吸附公式计算试样的比表面积, 再利用 BJH(Barret, Joyner and Halenda) 模型计算煤样的孔径和孔径占比分布。孔隙类型分类方案较多, 本文参考赵升^[5] 分类方案, 将孔隙类型分为微孔、小孔、中孔、大孔 (微孔孔径 < 10 nm, 10 nm < 小孔孔径 < 100 nm, 100 nm < 中孔孔径 < 1 000 nm, 1 000 nm < 大孔孔径)。

3 实验结果与讨论

3.1 液氮吸附曲线分析

图 1 是实验所用两种煤样, 其粒度在 60 ~ 80 目之间的液氮吸附实验结果: 在吸附平衡时, 新景 8[#] 煤层夹矸氮气吸附量为 0.464 58 ~ 0.466 84 mmol/g, 新景 15[#] 煤层夹矸氮气吸附量为 0.075 42 ~ 0.076 53 mmol/g。新景 8[#] 煤层夹矸曲线特点是在相对压力 0.1 之前吸附曲线急剧上升, 上升幅度中等, 其斜率为 0.590 6; 相对压力在 0.1 ~ 0.8 之间时缓慢上升, 其斜率为 0.212 9; 0.8 ~ 1.0 之间时又急剧上升, 其斜率为 0.869 7。如图 2 依据孔隙特征将液氮吸附曲线划分为三类: 以微孔为主的 A1 类; 以微孔和小孔为主的 A2 类; 以微孔、小孔和中孔为

表 1 新景 8[#] 煤层夹矸实验条件

Tab.1 Experimental conditions of gangue in Xinjing 8[#] coal seam

样品	空管质量 /g	样品 + 空管质量 /g	脱气后样品 + 空管质量 /g	实验条件	吸附热
Y1	33.626 5	34.745 1	34.733 7	脱气时间 6 小时、脱气温度 100℃、烘干 2 小时温度为 110℃	155.745 54
Y2	33.085 4	34.507	34.494 5		149.882 101
Y3	33.558 4	35.153	35.139 5		157.605 695

表 2 新景 15[#] 煤层夹矸实验条件

Tab.2 Experimental conditions of gangue in Xinjing 15[#] coal seam

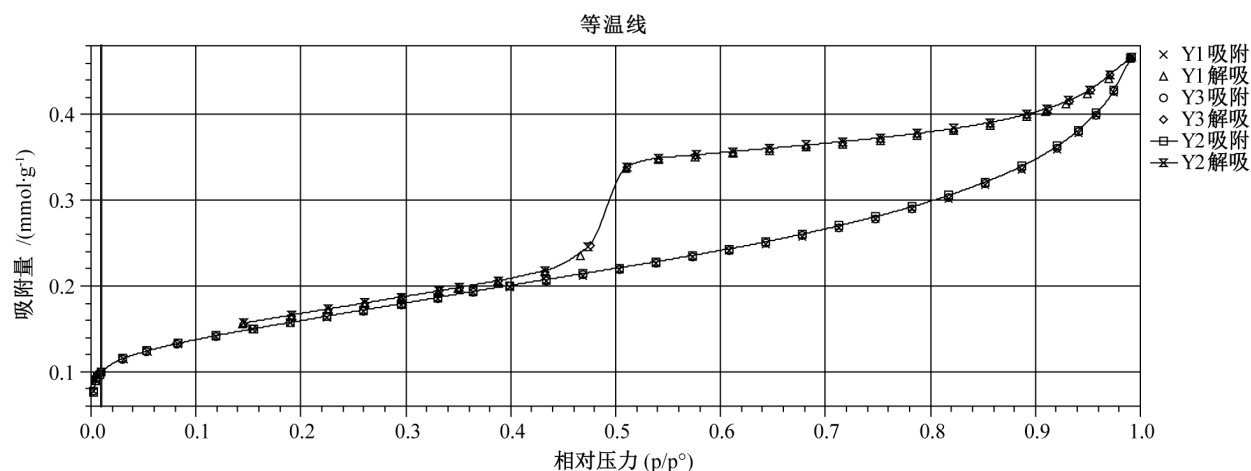
样品	空管质量 /g	样品 + 空管质量 /g	脱气后样品 + 空管质量 /g	实验条件	吸附热
P1	33.621	34.705 3	34.700 7	脱气时间 6 小时、脱气温度 100℃、烘干 2 小时温度为 110℃	85.441 283
P2	33.082 1	34.224 8	34.22		64.426 426
P3	33.556 1	34.779 2	34.774 7		19.901 272

主的A3类。该类曲线主要是以微孔、小孔为主,含有少量中孔,该图形属于A2类;新景15[#]煤层夹矸在相对压力小于0.1之前,其吸附曲线急剧上升,但上升的幅度较小,其斜率为0.041 2;0.1~0.8之间上升幅度较为平缓,其斜率为0.016 1;0.8~0.9之间其吸附量急剧上升,其幅度大,其斜率为0.271 9。而该类曲线主要是以微孔、小孔、中孔为主要吸附场所,该图形属于A3类。相对压力 P/P_0 小于0.1时,氮气分子在超微孔中的毛细填充以及

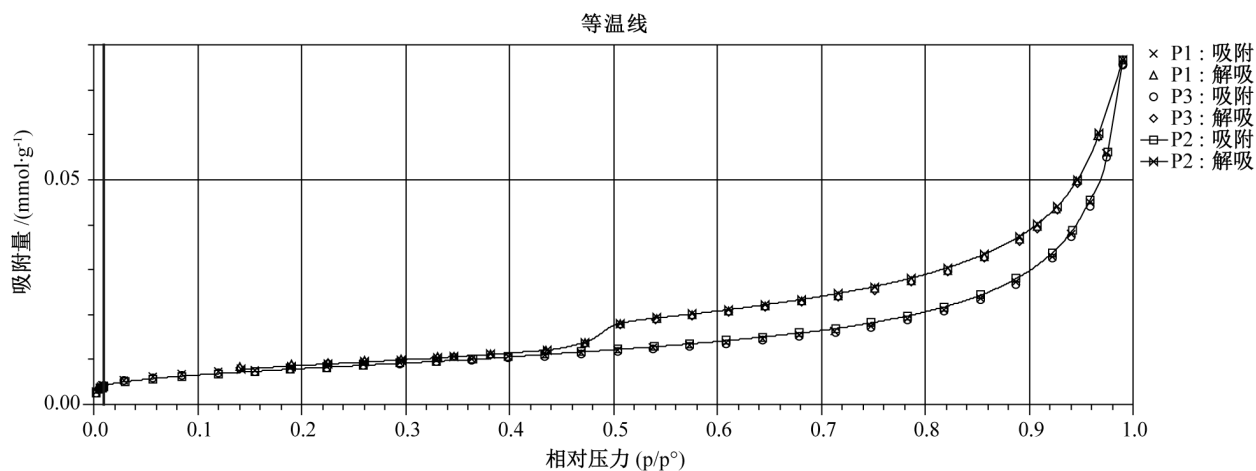
在较大孔壁上的单分子层吸附过程,0.1~0.8时,超微分孔逐渐填满氮分子在较大孔壁(小孔)上多分子层吸附过程,当相对压力 P/P_0 为0.9~1.0时,这主要是由于氮气分子在中孔和大孔中发生毛细凝聚而出现的孔容积充填^[6]。

3.2 煤层夹矸的比表面积

根据图1Y1、Y2、Y3煤层夹矸吸附曲线重合,其比表面积相差不大。同样P1、P2、P3煤层夹矸



(a) 新景8[#]煤层夹矸60~80目低温液氮吸附解吸过程



(b) 新景15[#]煤层夹矸60~80目低温液氮吸附解吸过程

图1 煤样低温液氮吸附实验的结果

Fig. 1 Result of low temperature liquid nitrogen adsorption experiment of coal sample

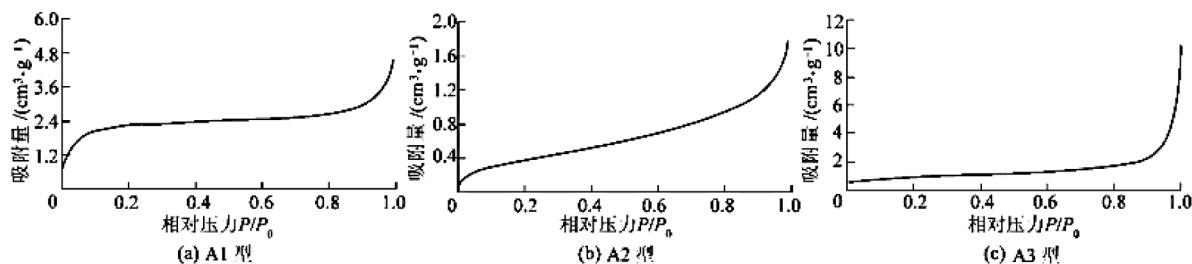


图2 煤液氮吸附曲线类型

Fig. 2 Types of adsorption curves of coal liquid nitrogen

吸附曲线也重合,比表面积相差也不大。取 P1、Y1 煤样作为代表煤样,根据式子 (1)(2) 将相对压力 p/P_0 作为 X 轴, $1/[V(P_0/p-1)]$ 作为 Y 轴,其截距为 $1/V_m C$,斜率为 $C-1/V_m C$ 计算结果如表 3。通过式子计算样品的单层饱和量 V_m 通过式子 (3) 计算得到新景 8[#] 煤层夹矸煤样 60 ~ 80 目的比表面积为 $0.564-0.572 \text{ m}^2/\text{g}$,新景 15[#] 煤层夹矸 60 ~ 80 目比表面积为 $0.0219-0.0298 \text{ m}^2/\text{g}$ 。从表 3 看新景 8[#] 煤层夹矸和新景 15[#] 煤层夹矸表面积相差较大,两种

煤样比表面积的顺序是新景 8[#] 煤层夹矸 > 新景 15[#] 煤层夹矸^[7]。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

将 (1) 式化简得

$$\frac{1}{\left[V\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

式中: P_0 —吸附温度下吸附质的饱和蒸气压, KPa;

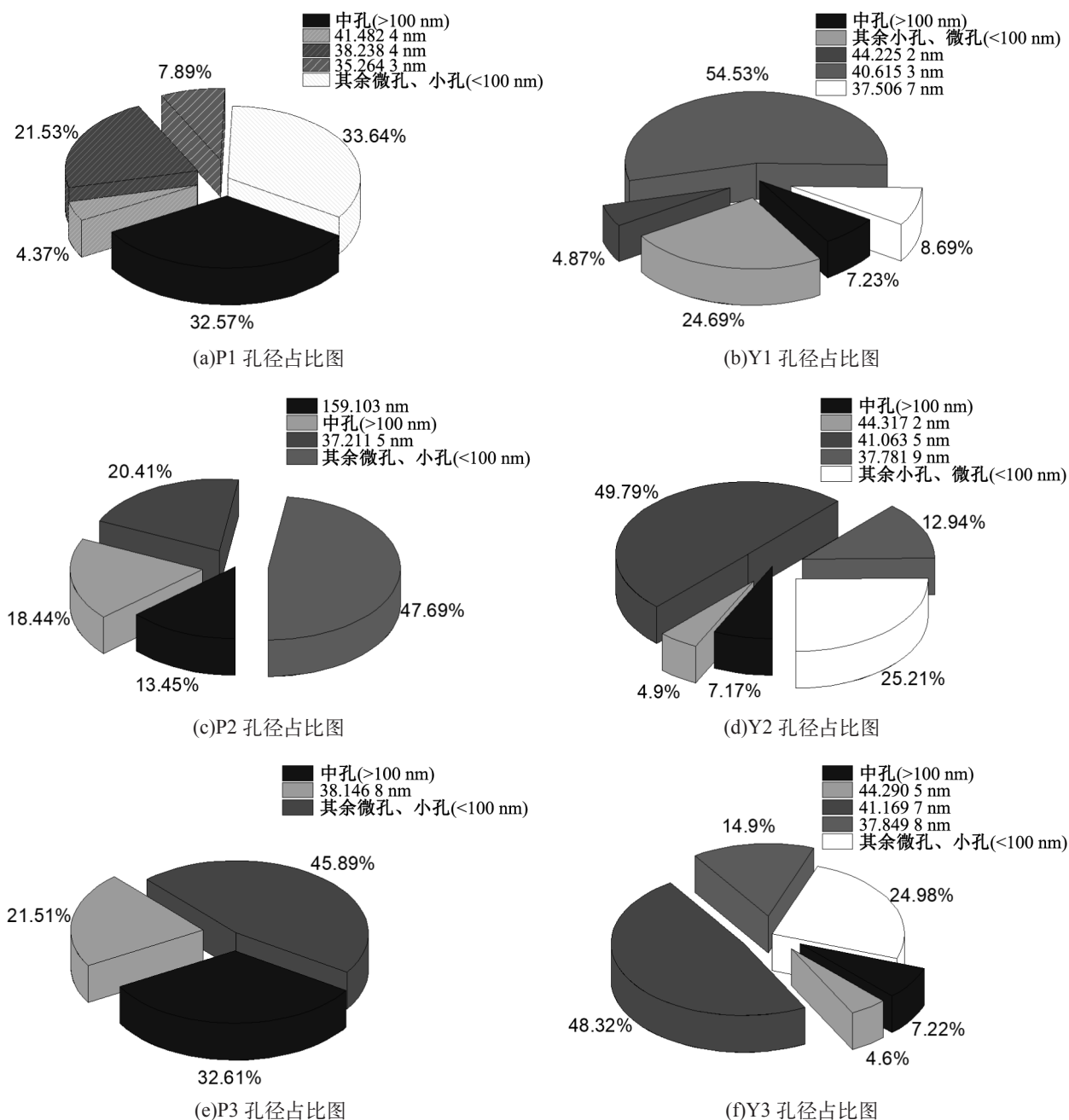


图 3 六种煤样孔径所占比例图

Fig. 3 The proportion of pore diameters of six coal samples

P -平衡吸附气压力, KPa; V_m -单分子层饱和吸附量, mmol/g; V -总吸附量, mmol/g; C -BET 方程常数。

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} \quad (3)$$

$$S_g = A_m \times N_A \times \frac{V_m}{22414} \times \frac{10^{-18} m^2}{g} \quad (4)$$

式中: S_g -比表面积, m^2/g ; A_m -每一个吸附分子的平均截面积, $0.162\ 0\ nm^2$; N_A -阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} 。

表3 煤样比表面积

Tab. 3 Specific surface area of coal sample

煤样	$1/CV_m$	$C-1/CV_m$	$S_g/(m^2 \cdot g^{-1})$
P1	1.70	143.60	0.029 8
P2	2.30	145.84	0.029 2
P3	1.86	147.12	0.021 9
Y1	0.049	7.62	0.564
Y2	0.051	7.56	0.572
Y3	0.049	7.60	0.568

3.3 孔径占比

孔径和孔容、比表面积呈近似正弦函数变化, 随着孔径增大对比表面积的贡献逐渐减小, 微孔对比表面积的贡献最大, 小孔次之。随着孔径增大对孔容的贡献逐渐增大, 小孔对孔容的贡献最大, 微孔次之^[8]。根据试验得出的数据做如图3, 为煤层夹矸各孔径占比, 实验煤样 Y1 中, 平均孔径为 40.06 nm, 占总孔径的 55.3%; 44.2 nm 占 4.94%; 37.5 nm 占 8.81%。微孔、小孔 ($< 100\ nm$) 占总孔径 92.92%; 煤样 Y2 中, 平均孔径为 41.1 nm 占 49.79%, 44.3 nm 占 4.9%, 37.8 nm 占 12.94%。微孔、小孔占总孔径 92.79%; 煤样 Y3 中, 41.2 nm 占 48.32%, 44.3 nm 占 4.6%, 37.8 nm 占 14.9%。微孔、小孔占 92.82%。微孔、小孔总占比均超过 92% 并且在 40 nm 左右孔径占比最大。

新景 8[#] 煤层夹矸主要以微孔和小孔为主。实验煤样 P1 中, 除 38.2 nm 孔径占总孔径的 21.53%, 其它孔径占比相差不大, 如 41.5 nm 占 4.37%、35.3 nm 占 7.89%。微孔、小孔 ($< 100\ nm$) 占总孔径 67.43%; 中孔 ($> 100\ nm$) 占 32.57%; P2 中, 如 37.2 nm 占 20.41%, 159.1 nm 占 13.45%, 微孔、小孔占总孔径的 68.11%, 中孔占 31.89%; P3 样品中, 微孔、小孔占 67.39%, 中孔占 32.61%。新景 15[#] 煤层夹矸, 微孔、小孔占 67%, 中孔占到 32% 左右, 以微孔、小孔、中孔为主。

4 结论

1) 在新景煤矿 8[#] 和 15[#] 煤层夹矸中, 吸附特征有许多区别: 吸附量 8[#] 煤层夹矸是 0.464 58 ~ 0.466 84 mmol/g、15[#] 煤层夹矸是 0.075 42 ~ 0.076 53 mmol/g, 吸附量 8[#] 煤层夹矸 $>$ 15[#] 煤层夹矸; 吸附曲线特征中 8[#] 煤层夹矸的吸附曲线属于 A2 型吸附曲线; 15[#] 煤层夹矸的吸附曲线属于 A3 型; 孔隙结构中 8[#] 煤层夹矸孔隙结构由微孔和小孔为主; 15[#] 煤层夹矸孔隙结构由微孔、小孔和中孔为主。

2) 比表面积特征是 8[#] 煤层夹矸的比表面积 $>$ 15[#] 煤层夹矸的比表面积, 并且 8[#] 煤层夹矸中微孔和小孔占总孔比的 92% 以上, 15[#] 煤层夹矸中微孔和小孔只占 67%, 而中孔占到 32%。8[#]、15[#] 反映出微孔、小孔和中孔的占比与比表面积大小有较强的相关性 (微孔、小孔占比越大其吸附量和比表面积就越大)。

参考文献:

- [1] 杨侃, 陆现彩, 刘显东, 等. 基于探针气体吸附等温线的矿物材料表征技术: II. 多孔材料的孔隙结构 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006(4): 362-368.
- [2] 谢晓永, 唐洪明, 王春华, 等. 氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔径分布中的对比 [J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 100-102.
- [3] 田华, 张永昌, 柳少波, 张洪. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征 [J]. 石油学报, 2012, 33(3): 419-427.
- [4] 祝武权, 汤达祯, 喻廷旭, 等. 页岩氮气吸附 BET 比表面积测定误差校正方法 [J]. 科学技术与工程, 2015(29): 29-32.
- [5] 赵升, 邵龙义, 侯海海, 等. 安鹤煤田二₁ 煤孔隙结构特征及煤层气可采性 [J]. 中国煤炭地质, 2018, 30(5): 28-34.
- [6] 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.
- [7] 严康, 韦乐乐, 马东民, 曹石榴. 彬长矿区煤岩孔隙特征的实验研究 [J]. 煤炭技术, 2015, 34(10): 98-100.
- [8] 孟召平, 刘珊珊, 王保玉, 等. 不同煤体结构煤的吸附性能及其孔隙结构特征 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1865-1870.

(责任编辑 李新)