

基于压汞法无烟煤孔隙结构的粒度效应

陈义林^{1,2}, 秦 勇^{1,2}, 田 华³, 唐家祥^{1,2}

(1. 中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008;

2. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:不同粒度对压汞法孔隙结构测定结果的影响称为粒度效应,其可影响煤孔径分布的测定。结合粒度测试和扫描电镜观察等方法,通过开展 2 组无烟煤 5 个不同粒度系列的压汞实验,分析不同粒度孔隙结构的差异。结果显示:①随着粒度变小,总孔容增量不断增大,中—大孔的孔容和孔比表面积增量最显著,孔容和孔比表面积的展布特征由单峰态变为双峰态;②随着粒度变小,退汞率显著降低。研究认为,煤颗粒的大孔增量并非真实存在的煤中孔隙,主要为颗粒间空隙所贡献。粒度变小导致孤立形式的封闭胞腔孔和气孔得到有效释放。煤颗粒退汞结束后大部分水银仍滞留于颗粒间空隙,由此造成低退汞率的假象,煤颗粒的退汞率不能指示孔隙连通性。当煤粒径大于 3mm 时,基于压汞法孔隙结构的粒度效应才可忽略不计。

关键词:压汞法;无烟煤;孔隙结构;粒度效应

中图分类号:TE122.2

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2015)09-1629-11

引用格式:Chen Yilin, Qin Yong, Tian Hua, *et al.* Particle size effect of pore structure of anthracite by mercury porosimetry[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(9): 1629-1639. [陈义林, 秦勇, 田华, 等. 基于压汞法无烟煤孔隙结构的粒度效应[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(9): 1629-1639.]

0 引言

压汞法是分析和表征固体材料孔隙结构的一种重要技术,因其原理简单、试验速度快和测量孔隙半径范围宽等优点而得到广泛的应用。自 1954 年 Zwietering 等^[1]首次把压汞法用于煤孔隙结构研究以来,细小颗粒的煤和水泥等材料在压汞实验过程中存在颗粒间空隙的现象引起了许多研究者的广泛关注^[2-16]。煤颗粒压汞法低压阶段的孔容为颗粒间空隙和煤中大孔的叠加结果,不能代表其真实的孔径分布。国内外相关文献中煤样压汞法的制样粒径大小不一,主要可分为 $\geq 10\text{mm}$ ^[17-21]、 $1\sim 5\text{mm}$ ^[22-29]和 $\leq 0.6\text{mm}$ ^[3,7,11-12,22,30-32]这 3 类粒径范畴。所谓的粒度效应,指不同粒度对压汞法孔隙结构测定结果

的影响。那么,无烟煤压汞法的粒度效应是否显著?目前关于压汞法不同粒度煤颗粒孔隙结构的系统性研究鲜见报道。忽视煤颗粒的粒度效应,压汞法的分析结果不可靠甚至可能造成解释的错误。鉴于此,通过开展不同粒度无烟煤颗粒的压汞实验,以期详细探讨孔隙结构的粒度效应。

1 样品与实验方法

本文煤样采自贵州省西部织纳煤田,含煤地层为上二叠统龙潭组。2 件煤样分别采自七公里矿 16 号煤层和永兴矿 23 号煤层,均为原生结构无烟煤,镜质组反射率在 3.00%~3.19%之间,镜质组含量在 80%以上。煤样工业分析、最大镜质组反射率测定和显微煤岩组分鉴定等实验均在中国矿业大学煤

收稿日期:2014-10-27;修回日期:2015-04-01.

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(编号:U1361207);国家科技重大专项资助项目(编号:2011ZX05034);江苏高校优势学科建设工程资助项目;中国石油勘探开发研究院院级项目(编号:2012Y-062);国家重大科学仪器设备开发专项(编号:2013YQ17046305)联合资助。

作者简介:陈义林(1985-),男,福建云霄人,讲师,博士,主要从事煤层气地质研究. E-mail:1chenyilin2@163.com.

层气资源与成藏过程教育部重点实验室进行,测定仪器型号分别为 SDTGA-5000 工业分析仪和 Axio Imager M1m 显微分光光度计。煤样工业分析按照国标 GB/T212-91 开展,显微煤岩组分的定量统计按照国标 GB/T8899-1998 进行。无烟煤显微组分划分按照《中国高煤级煤显微组分划分命名方案》^[23],测试结果见表 1。粒径测试实验在中国矿业大学化工学院采用 LS100Q 型激光粒度分析仪进行分析,粒径测试范围为 0.375~948.3 μm 。

表 1 煤样的基本性质

Table 1 Basic properties of coal samples

序号	采样位置	样品编号	采样层位	$R_{O,max}/\%$	工业分析/ $\%$			煤岩显微组成/ $\%$			
					A_d	V_{daf}	M_{ad}	镜质组	惰质组	壳质组	矿物
1	七公里矿	QGL	16号煤	3.00	7.06	6.28	1.67	82.71	13.18	2.15	1.96
2	永兴矿	YX	23号煤	3.19	10.69	6.10	1.86	84.72	10.62	2.16	2.50

压汞实验在中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室进行。采用美国麦克公司 AutoPore IV 9510 型全自动压汞仪,仪器的压力范围为 0.1~60 000psia(即 0.000 7~414MPa),测量的孔径范围为 3.0nm~1000 μm 。在不影响测试精度的前提下,本文将初始进汞压力调至 20psia(0.14MPa),以确保实验的顺利开展。上机前将样品置于烘箱中,在 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下恒温干燥 24h,然后装入仪器进行测试。压汞仪的工作流程为:膨胀计中装样→抽真空→注汞→低压测孔→高压测孔→输出分析成果。最后,在中国矿业大学现代分析与计算中心通过环境扫描电子显微镜(FEI QuantaTM 250)观察煤岩的显微孔隙特征。

2 结果

2.1 粒径分布

通过表 2 和图 1 所示,七公里矿的 40~50 目、90~100 目、140~200 目和 >200 目这 4 个不同粒度系列的平均粒径分别为 681.2 μm 、257.7 μm 、133.5 μm 和 47.2 μm ;永兴矿的 40~50 目、90~100 目、140~200 目和 >200 目这 4 个不同粒度系列的平均粒径分别为 682.1 μm 、263.8 μm 、137.7 μm 和 54.1 μm 。目级越大,煤粒度越小。

2.2 孔容的变化

孔径结构划分采用霍多特方案^[33],将煤中孔隙划分为大孔(直径>1 000nm)、中孔(1 000nm \geq 直径>100nm)、过渡孔(100nm \geq 直径>10nm)和微孔(直径 \leq 10nm)这 4 种类型。如图 2、图 3 和表 3 所

煤颗粒制样过程为:实验前将大块煤样按不同采样位置分为 2 组,每组取样品 200g,统一破碎为 2~3cm 大小的块状,然后分别将 2 组样品再各自均分为 5 份,并对其编号。将 4 份煤样粉碎过筛,筛分成 40~50 目、90~100 目、140~200 目和 >200 目这 4 个不同的粒度系列。考虑到在筛分过程中不同粒度的煤岩显微组分存在差异,粒度越小镜质组含量越高^[12]。挑选的 2 件煤样均为以镜质组为主的光亮型煤,可避免粒度大小对煤岩显微组分的影响。

示,在微孔和过渡孔的径级,2 件煤样的 5 个不同粒度系列的孔容相差不大;随着粒度的减小(目数的增大),中一大孔含量急剧增加。随着粒度减小,阶段孔容展布逐渐由“单峰态”变化为“双峰态”特征,孔隙结构分布不均匀。总孔容随着平均粒径的减少而逐级递增,尤其是 140~200 目和 >200 目这 2 种煤颗粒,总孔容增加显著,大孔和中孔占总孔容量的 51.04%~95.91%。以 >200 目颗粒为例,2 件样品的总孔容分别为 0.457 9cm³/g 和 0.404 9cm³/g,原煤总孔容仅为 0.024 6cm³/g 和 0.033 8cm³/g,增加幅度达 10 多倍,这种情况极少遇到。

表 2 不同粒级煤颗粒的粒径分布

Table 2 Particle size distribution of coal powder

样品编号	目级范围/目	平均粒径/ μm	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
QGL1	40~50	681.2	484.0	884.8
QGL2	90~100	257.7	189.9	342.3
QGL3	140~200	133.5	86.4	191.5
QGL4	>200	47.2	8.1	101.1
YX1	40~50	682.1	482.2	885.4
YX2	90~100	263.8	196.1	356.6
YX3	140~200	137.7	90.6	194.0
YX4	>200	54.1	12.0	108.2

2.3 孔比表面积的变化

如图 4 和表 4 所示,在微孔和过渡孔范围,2 件煤样的 5 个不同颗粒系列的孔比表面积差别不大。随着粒度减小,中一大孔的孔比表面积急剧递增,尤其是 140~200 目和 >200 目这 2 种煤颗粒的孔比表

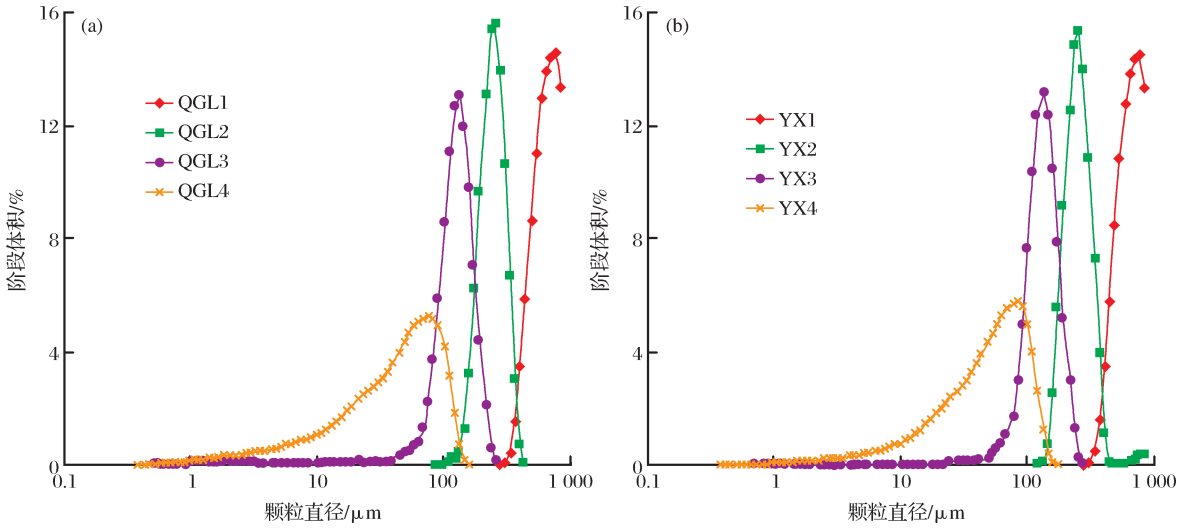


图 1 不同粒级煤颗粒的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of coal powder

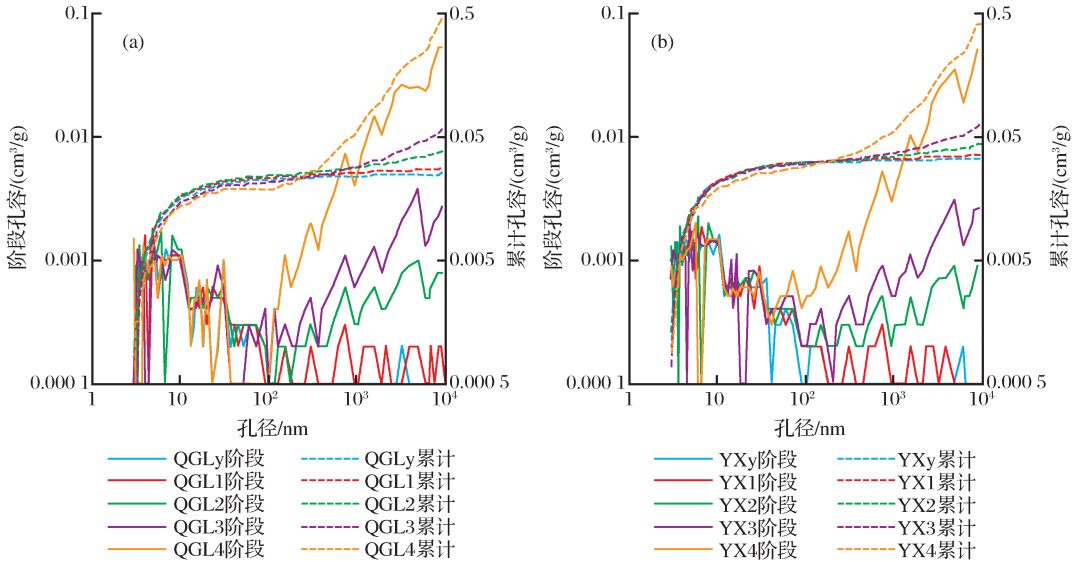


图 2 不同粒级煤颗粒的孔容—孔径分布曲线

Fig. 2 Pore volume distribution of coal powder

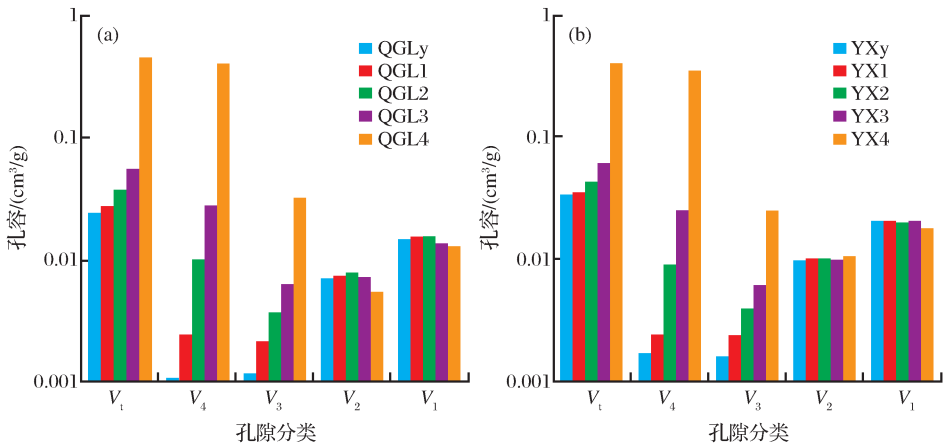


图 3 不同粒级煤颗粒的孔容分布直方图

Fig. 3 Pore volume histogram of coal powder

表 3 不同粒级煤颗粒的孔容分布

Table 3 Pore volume of coal powder

样品编号	孔容/(cm ³ /g)				孔容比/%				
	V ₁	V ₄	V ₃	V ₂	V ₁	V ₄ /V _t	V ₃ /V _t	V ₂ /V _t	V ₁ /V _t
QGLy	0.024 6	0.001 1	0.001 2	0.007 2	0.015 1	4.47	4.88	29.27	61.38
QGL1	0.027 9	0.002 5	0.002 2	0.007 5	0.015 7	8.96	7.89	26.88	56.27
QGL2	0.038 1	0.010 4	0.003 8	0.008 0	0.015 9	27.30	9.97	21.00	41.73
QGL3	0.056 4	0.028 5	0.006 5	0.007 4	0.014 0	50.53	11.52	13.12	24.82
QGL4	0.457 9	0.406 5	0.032 7	0.005 6	0.013 1	88.77	7.14	1.22	2.86
YXy	0.033 8	0.001 7	0.001 6	0.009 8	0.020 7	5.03	4.73	28.99	61.24
YX1	0.035 4	0.002 3	0.002 4	0.010 0	0.020 7	6.50	6.78	28.25	58.47
YX2	0.043 4	0.009 0	0.004 0	0.010 2	0.020 2	20.74	9.22	23.50	46.54
YX3	0.062 1	0.025 5	0.006 2	0.010 0	0.020 4	41.06	9.98	16.10	32.85
YX4	0.404 9	0.351 1	0.025 2	0.010 6	0.018 0	86.71	6.22	2.62	4.45

注:V₁=3~10nm;V₂=10~100nm;V₃=100~1 000nm;V₄=1 000~10 000nm;V_t=V₁+V₂+V₃+V₄+V₅

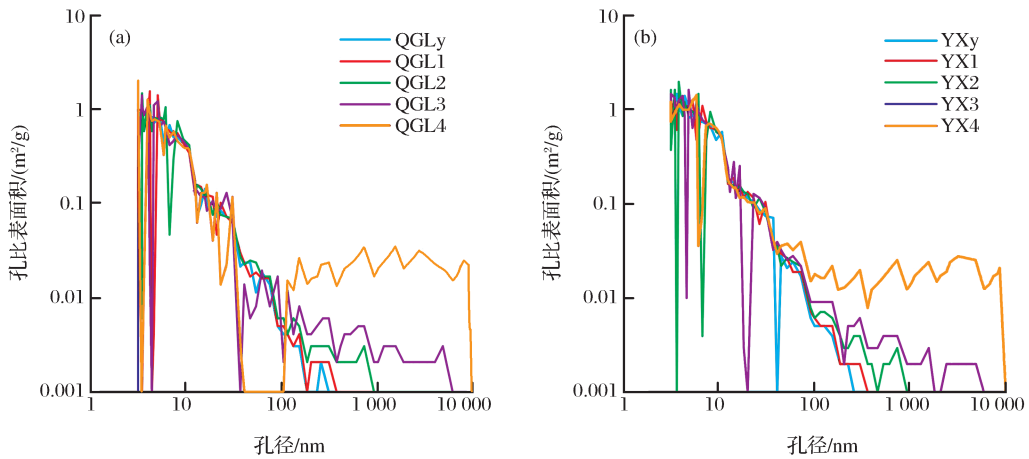


图 4 不同粒级煤颗粒的孔比表面积—孔径分布曲线

Fig. 4 Pore surface area distribution of coal powder

表 4 不同粒级煤颗粒的孔比表面积分布

Table 4 Pore surface area of coal powder

样品编号	孔比表面积/(m ² /g)				孔比表面积比/%				
	S ₁	S ₄	S ₃	S ₂	S ₁	S ₄ /S _t	S ₃ /S _t	S ₂ /S _t	S ₁ /S _t
QGLy	13.915	0.002	0.023	1.476	12.414	0.01	0.17	10.61	89.21
QGL1	14.460	0.003	0.032	1.530	12.895	0.02	0.22	10.58	89.18
QGL2	14.763	0.013	0.050	1.623	13.077	0.09	0.34	10.99	88.58
QGL3	12.646	0.032	0.076	1.514	11.024	0.25	0.60	11.97	87.17
QGL4	12.384	0.392	0.296	1.364	10.332	3.17	2.39	11.01	83.43
YXy	19.362	0.002	0.031	2.040	17.289	0.01	0.16	10.54	89.29
YX1	19.093	0.004	0.038	2.004	17.047	0.02	0.20	10.50	89.28
YX2	18.751	0.011	0.057	2.032	16.651	0.06	0.30	10.84	88.80
YX3	18.621	0.027	0.080	2.023	16.491	0.14	0.43	10.86	88.56
YX4	17.312	0.325	0.255	2.009	14.723	1.88	1.47	11.60	85.05

注:S₁=3~10nm;S₂=10~100nm;S₃=100~1 000nm;S₄=1 000~10 000nm;S_t=S₁+S₂+S₃+S₄+S₅

面积增加最为显著;随着粒度变小,阶段孔比表面积展布也逐渐由“单峰态”变化为“双峰态”特征

(图 4)。与之相对应,随着粒度减小,大孔、中孔和过渡孔的孔比表面积比值均不断增大,而微孔的孔

比表面积比值则呈递减趋势。

2.4 进—退汞曲线的变化

如图5所示,2件煤样5个不同粒度系列的进汞—退汞曲线特征截然不同。随着粒度的变小,退汞率不断降低。例如,七公里矿煤样的2~3cm、40~50目、90~100目、140~200目和>200目这5个不同粒度系列的退汞率分别为91.78%、81.19%、

60.24%、37.20%和9.62%;永兴矿煤样的2~3cm、40~50目、90~100目、140~200目和>200目这5个不同粒度系列的退汞率分别为92.02%、85.57%、68.73%、48.20%和9.98%。尤其是>200目的煤颗粒,其退汞率极低。与此对应,随着粒度的变小,含汞饱和度的中值压力逐渐降低,揭示了平均孔径总体增大的趋势。

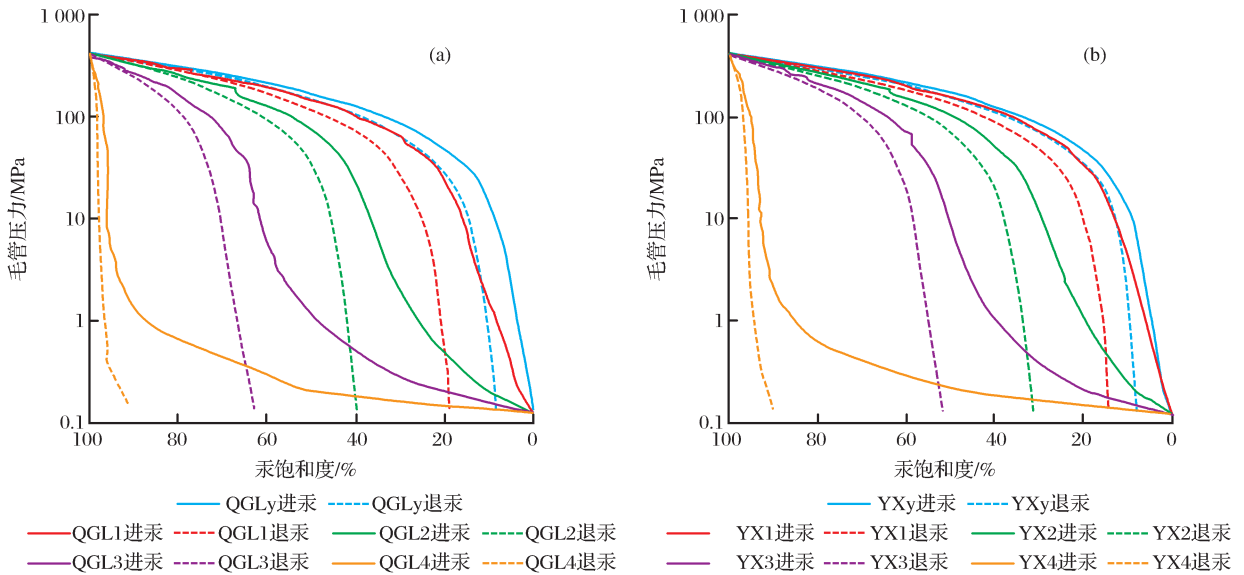


图5 不同粒级煤颗粒的进—退汞曲线

Fig. 5 Mercury intrusion-extrusion curves of coal powder

3 讨论

煤颗粒注汞时,液态的水银在负压状态下进入膨胀计,首先充填于膨胀计与岩心形成的外围空间。由于水银表面张力大,水银不能填满颗粒间空隙[图6(a)],这与罗蛰潭等^[34]提出的储集岩“水银封闭间隙”(指残留在岩样粗糙表面和外包非润湿性水银之间的孔隙体积)在成因上相同。注汞断开后,随着外围压力的升高,水银将会先占据颗粒间空隙和煤中部分大孔,当施加足够大压力时水银充满颗粒间空隙。压力继续增高,水银才被挤入煤岩孔隙中[图6(b)]。基于电容法原理的压汞仪,随着膨胀计汞界面升降,仪器将汞界面高度变化转变为电容量的变化,测出电容减小量就可测出压汞体积,从而绘出孔径分布曲线。

孔隙结构“双峰态”向来都是作为一种岩性特征进行研究,是岩石中孔隙结构突然变化的结果^[35]。由图2和图4已知,随着粒度的变小,大孔—中孔的孔容急剧增加,煤颗粒的孔隙结构表现为“双峰态”特征。煤的孔径分布与其热演化程度密切相关,无烟煤

的大孔体积很低^[4,36-37]。煤颗粒大量新增的大孔并非无烟煤中真实存在的孔隙,主要为颗粒间空隙。

使用煤颗粒开展实验导致在低压条件下压汞仪无法区分颗粒间空隙与粒内孔,处理压汞实验数据时必须完全消除颗粒间空隙的影响。研究颗粒间空隙填充时,前人^[3,8-9,12]假设粉末颗粒为相同粒径尺寸的光滑球体。Smith等^[8-9]根据球体随机堆积的模型,计算出颗粒间空隙充满水银的压力和颗粒直径的数学公式为: $P \approx 200\delta/R$ 。 P 为颗粒间空隙充满水银时的外围压力(Pa); R 为颗粒直径(mm); δ 为水银表面张力,为 4.85×10^{-1} N/m(即485Pa·mm)。代入上述公式可得 $P \approx 9.7 \times 10^4/R$ 。针对40~50目、90~100目和140~200目这3种不同粒度分析,分别以50目(0.30mm)、100目(0.15mm)和200目(0.074mm)为最小粒径,计算出水银填满这3类不同粒径颗粒间空隙的最大外围压力分别为 3.27×10^5 Pa、 6.47×10^5 Pa和 1.31×10^6 Pa。然而,如图7所示,在大于最大外围压力的范畴,煤颗粒与原煤的阶段孔容差值随粒度的变小仍呈递增趋势。由此推知,这部分孔容并非颗粒间空隙所贡献,而为煤

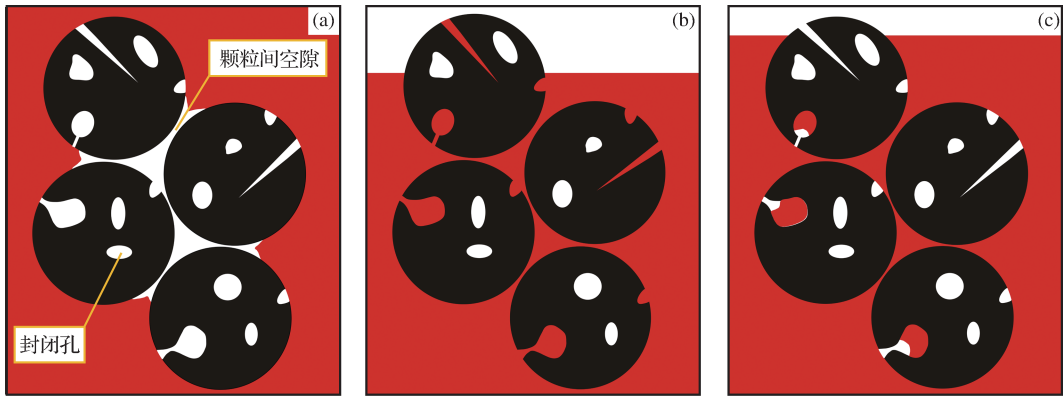


图 6 煤颗粒压汞实验过程水银赋存的示意

Fig. 6 Mercury occurrence in coal powder during mercury porosimetry process

(a)煤颗粒负压注汞后;(b)煤颗粒高压进汞;(c)煤颗粒退汞结束;红色为水银;黑色为煤基质;白色为孔隙

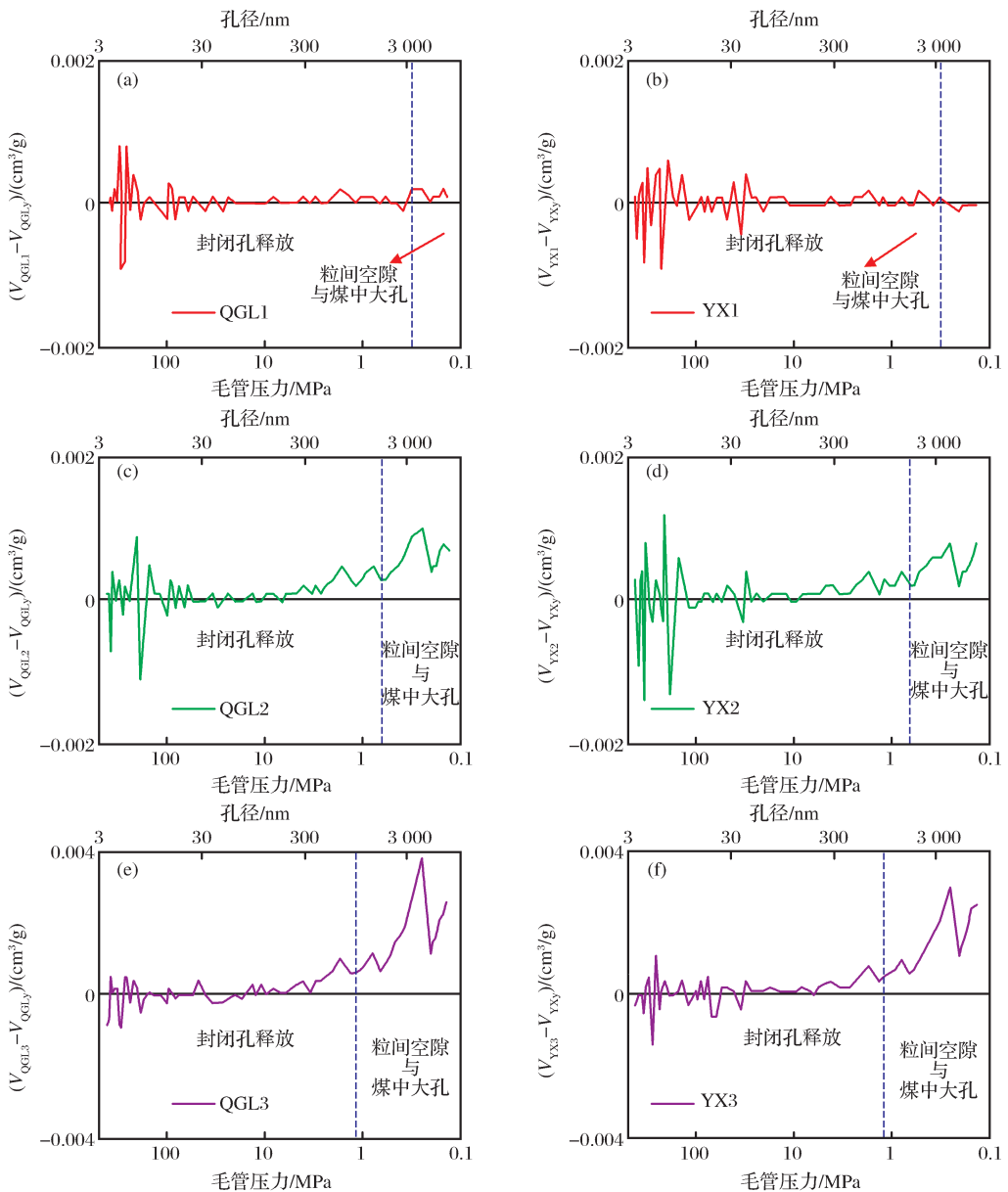


图 7 不同粒级煤颗粒与原煤的阶段孔容差值

Fig. 7 Pore volume difference between coal powder and raw coal

颗粒内部孤立的封闭孔所释放。

煤中孔隙包括开放孔和封闭孔(死孔),开放孔在煤的低变质阶段保存较多。经历了煤化作用、构造作用和黏土等无机矿物充填后,原生孔逐渐发生变形、缩小乃至闭合。以“孤立”形式产出的封闭孔一般占总孔容的60%以上,在高煤级阶段随煤化程度的增高而急剧增加,在无烟煤可达80%以上^[38]。理论上,水银流体无法进入封闭孔。煤颗粒的粒径越小,对于相同质量的煤颗粒表面裸露的面积越大,这样可使更多孤立态的封闭孔释放出来与外界水银相通,封闭孔转化为气体、液体能自由进入的有效孔隙。如图8(a)所示,胞腔孔仅局限于一个方向发育,相互之间往往因连通性差而成孤立单元。在煤粉碎震动过程中,堵塞于胞腔孔的黏土等矿物不断脱落,致使原本处于封闭或者半封闭的胞腔孔有可能被打开,从而改变煤的孔隙结构。如图8(b)所示,在扫描电镜图片中还可可见圆形至椭圆形状的气孔,排列无序且主要以孤立的形式存在。气孔是煤化作用过程中成气作用结果的产物与痕迹^[39],是有机质原地成烃的空间证据。随着煤层气在煤岩内部的聚集,气孔由小变大。黔西织纳煤田龙潭组煤层在深成变质的基础上叠加了岩浆热变质作用,气孔特别发育。此外,如表1所示,研究区2件煤样含有以黏土为主的少量矿物组,含量分别为1.96%和2.50%。吉利明等^[40]研究表明随粒度减小黏土矿物颗粒内部孔隙更多地暴露出来。归纳而言,煤岩

粉碎过程中的真实孔容增量主要归因于胞腔孔和气孔这2类有机封闭孔的释放,当然还包括少量无机矿物的粒内孔。与此相应,国内不少学者^[40-42]开展煤岩气体吸附实验,发现粒径越小单位质量煤颗粒的吸附量越大。粒度减小导致甲烷吸附能力的增强不仅是颗粒外表面积的增加所引起,可能主要还与煤岩内部封闭微孔隙的释放有关。

压汞曲线滞后的现象由Ritter等^[43]首次发现,而后许多学者对此进行过深入的研究,分别提出接触角的改变、“墨水瓶孔”和孔隙连通模型等学说或假说进行解释^[6,13]。压汞曲线的形态是孔隙结构最直观的反映。一般而言,退汞效率越高指示孔隙系统的连通性越好。如图9所示,2组煤样的退汞率和总孔容却呈现了负相关的幂函数关系,相关性 R^2 高达0.99。开放孔体积增加,孔隙连通性理应越好,图9为何呈现与常规相矛盾的异常现象?如上文所述,煤粒径越小,退汞滞后现象越显著。煤颗粒粉碎越充分,不排除少量封闭的“墨水瓶孔”得到释放的可能性,但这并非高煤级煤颗粒退汞滞后的主要原因。煤颗粒的总孔容以颗粒间空隙为主,煤颗粒退汞结束后大量水银仍滞留于颗粒间空隙。煤粒径越小的颗粒间空隙越多,因此退汞率与总孔容呈现了负相关性的特征。简而言之,煤颗粒退汞结束后大部分水银仍滞留于颗粒间空隙,造成低退汞率的假象。鉴于压汞法粒度效应的客观存在,笔者认为煤颗粒的退汞率不适用于指示孔隙连通性。

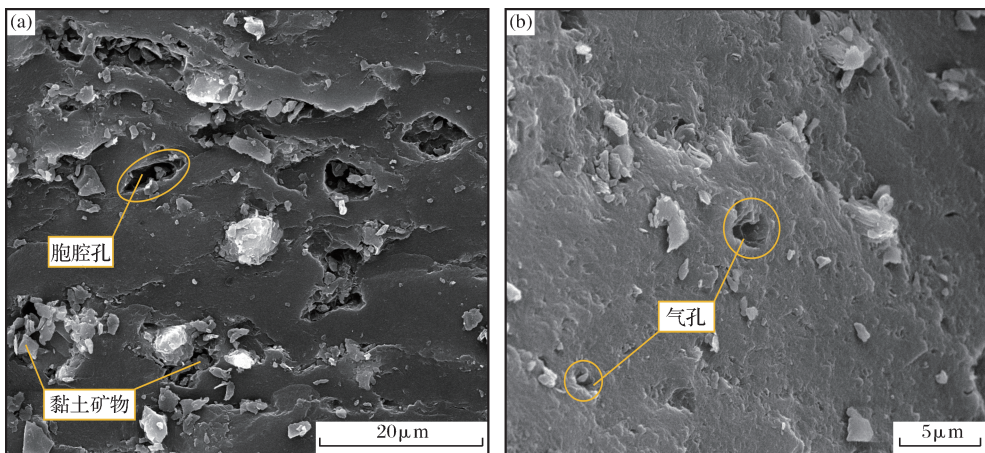


图8 煤岩孔隙扫描电镜照片

Fig. 8 SEM images of pores in coal

由图10所示,孔隙度与平均煤粒径呈现了2段式幂函数负相关性,退汞率与平均粒径则呈现2段式函数正相关性。当粒径小于 $300\mu\text{m}$ 时,孔隙度显著剧增且退汞率显著降低;当粒径大于 $3000\mu\text{m}$

时,孔隙度和退汞率变化均不明显。据此揭示当煤粒径大于 $3000\mu\text{m}$ 时,基于压汞法孔隙结构的粒度效应才可大致忽略不计。本文实验为今后煤样压汞法的制样粒径要求提供了参考依据。

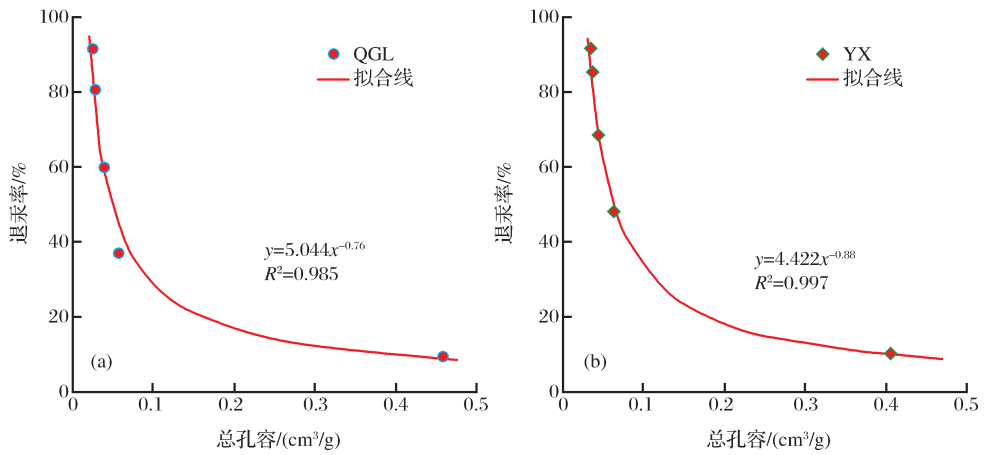


图9 总孔容和退汞率的关系

Fig. 9 Relationship between total pore volume and mercury extrusion efficiency

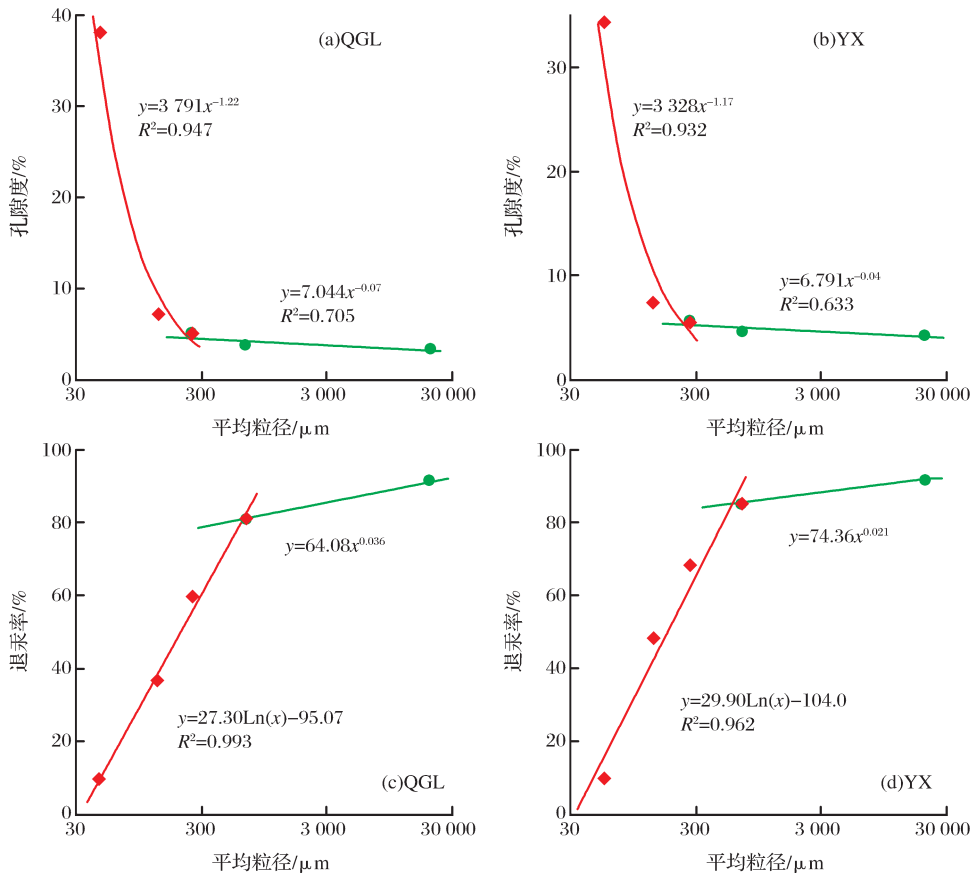


图10 孔隙度和退汞率的2段式特征

Fig. 10 Two-stage characteristics of porosity and mercury extrusion efficiency

值得强调的是,粒度差异也是不同煤体结构煤的一个典型特征,如糜棱煤的主要粒径在1mm以下^[44]。许多研究者^[16,19,24,32,45-52]通过压汞法发现,突出煤和糜棱煤的总孔容普遍高于原生结构煤,尤其是孔径大于100nm的中孔一大孔,同时糜棱煤的退汞滞后现象显著,这可能主要与粉末状糜棱煤含有大量的颗粒间空隙有关。根据本文研究可知,忽

略了糜棱煤压汞法的粒度效应,将糜棱煤的中孔一大孔增量完全归结于构造应力对孔隙结构的改造结果有待商榷。综上所述,重视粒度效应对于准确认识构造煤真实的孔径分布具有重要的意义。

4 结论

(1)为了对比研究不同粒度煤孔隙结构的差异

性,本文详细开展2组无烟煤的2~3cm、40~50目、90~100目、140~200目和>200目这5个不同粒度系列的压汞实验。不同粒度煤颗粒的孔隙结构差异显著。总孔容随着平均粒径的减小而逐级递增,孔容和孔比面积的展布特征逐渐由“单峰态”变化为“双峰态”。煤颗粒微孔—过渡孔的孔容和孔比表面积变化不大,中孔—大孔的孔容和孔比表面积显著增加。煤颗粒的大孔增量并非无烟煤中真实存在孔隙,主要为颗粒间空隙所贡献。在消除颗粒间空隙影响的基础上,发现煤颗粒越小导致孤立的封闭胞腔孔和气孔有效释放。

(2)不同粒径煤的进—退汞曲线特征截然不同。随着粒径减小,退汞率显著降低。煤颗粒退汞结束后大部分水银仍滞留于颗粒间空隙,造成低退汞率的假象。由于压汞法粒度效应的客观存在,煤颗粒的退汞率不适用于指示孔隙连通性。只有当煤粒径大于3mm时,基于压汞法孔隙结构的粒度效应才可忽略不计。

致谢:感谢中国矿业大学化工学院吴国光教授和孟献梁副教授在粒径测试实验中提供的大量帮助,样品制样过程中得到师庆民硕士、赵龙硕士和刘东海硕士的热情帮助,在此一并致以衷心的感谢!

参考文献(References):

- [1] Zwietering P, Van Krevelen D W. Chemical structure and properties of coal [V-Pore structure][J]. *Fuel*, 1954, 33(3): 331-337.
- [2] Mayer R P, Stowe R A. Mercury porosimetry: Filling of toroidal void volume following breakthrough between packed spheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, 70(12): 3867-3873.
- [3] Toda Y, Toyoda S. Application of mercury porosimetry to coal [J]. *Fuel*, 1972, 51(3): 199-201.
- [4] Gan H, Nandi S P, Walker Jr P L. Nature of the porosity in American coals[J]. *Fuel*, 1972, 51(4): 272-277.
- [5] Bager D H, Sellevold E J. Mercury porosimetry of hardened cement paste: The influence of particle size[J]. *Cement and Concrete Research*, 1975, 5(2): 171-177.
- [6] Van Brakel J, Modry S, Svata M. Mercury porosimetry: State of the art[J]. *Powder Technology*, 1981, 29(1): 1-12.
- [7] Ng S H, Fung D P C, Kim S D. Some physical properties of Canadian coals and their effects on coal reactivity[J]. *Fuel*, 1984, 63(11): 1564-1569.
- [8] Smith D M, Stermer D L. Mercury porosimetry: Theoretical and experimental characterization of random microsphere packings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 111(1): 160-168.
- [9] Smith D M, Schentrup S. Mercury porosimetry of fine particles: Particle interaction and compression effects[J]. *Powder Technology*, 1987, 49(3): 241-247.
- [10] Deevi S C, Suuberg E M. Physical changes accompanying drying of western US lignites[J]. *Fuel*, 1987, 66(4): 454-460.
- [11] Friesen W I, Oguniola O I. Mercury porosimetry of upgraded western Canadian coals[J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 604-609.
- [12] Stanmore B R, He Y, White E T, *et al.* Porosity and water retention in coarse coking coal[J]. *Fuel*, 1997, 76(3): 215-222.
- [13] León y León C A. New perspectives in mercury porosimetry [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 76-77: 341-372.
- [14] Mattsson S, Nyström C. The use of mercury porosimetry in assessing the effect of different binders on the pore structure and bonding properties of tablets [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2001, 52(2): 237-247.
- [15] Liu Changjiang. Experimental Research on Structure Evolution and Element Migration of Coal Reservoir Associated with CO₂ Geological Storage [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2010: 34-55. [刘长江. CO₂地质储存煤储层结构演化与元素迁移的模拟实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2010: 34-55.]
- [16] Chen Yilin. Abnormal Concentration and Origin of Heavy Hydrocarbon in Anthracite Based on Refined Desorption Process [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014: 115-125. [陈义林. 基于精细解吸过程的无烟煤重烃浓度异常及其成因探讨[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014: 115-125.]
- [17] Deevi S C, Suuberg E M. Physical changes accompanying drying of western US lignites[J]. *Fuel*, 1987, 66(4): 454-460.
- [18] Zhang Xinmin, Zhang Su'an, Zhong Lingwen, *et al.* Coalbed Methane in China[M]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1991: 1-40. [张新民, 张遂安, 钟玲文, 等. 中国的煤层甲烷[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991: 1-40.]
- [19] Wu Jun, Jin Kuili, Tong Youde, *et al.* Theory of coal pores and its application in evaluation of gas outburst proneness and gas drainage[J]. *Journal of China Coal Society*, 1991, 16(3): 86-95. [吴俊, 金奎励, 童有德, 等. 煤孔隙理论及在瓦斯突出和抽放评价中的应用[J]. *煤炭学报*, 1991, 16(3): 86-95.]
- [20] Wang Yi, Zhao Yangsheng, Feng Zengzhao. Study of evolution characteristics of pore structure during flame coal pyrolysis [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2010, 29(9): 1859-1866. [王毅, 赵阳升, 冯增朝. 长焰煤热解过程中孔隙结构演化特征研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2010, 29(9): 1859-1866.]
- [21] Meng Qiaorong, Zhao Yangsheng, Hu Yaoqing, *et al.* Experimental study on pore structure and pore shape of coking coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(3): 487-490. [孟巧荣, 赵阳升, 胡耀青, 等. 焦煤孔隙结构形态的实验研究[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(3): 487-490.]
- [22] Friesen W I, Mikula R J. Mercury porosimetry of coals: Pore

- volume distribution and compressibility[J]. *Fuel*, 1988, 67(11):1516-1520.
- [23] Qin Yong. Micropetrology and Structural Evolution of High-bank Coals in P. R. China[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1994; 12. [秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994; 12.]
- [24] Fu Xuehai, Qin Yong, Wei Chongtao. Coalbed Methane Geology[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2007; 41. [傅雪海, 秦勇, 韦重韬. 煤层气地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2007; 41.]
- [25] Liu Gaofeng, Zhang Ziwu, Zhang Xiaodong, *et al.* Pore distribution regularity and absorption-desorption characteristics of gas coal and coking coal[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2009, 28(8): 1587-1592. [刘高峰, 张子戌, 张小东, 等. 气肥煤与焦煤的孔隙分布规律及其吸附-解吸特征[J]. *岩石力学与工程学报*, 2009, 28(8): 1587-1592.]
- [26] Zhou Longgang, Wu Caifang. Pore characteristics of the main coal seams in Bide-Santang Basin in western Guizhou Province [J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(11): 1878-1884. [周龙刚, 吴财芳. 黔西比德—三塘盆地主采煤层孔隙特征[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(11): 1878-1884.]
- [27] Huang Zhenkai, Chen Jianping, Wang Yijun, *et al.* Pore distribution of source rocks as revealed by gas adsorption and mercury injection methods; A case study on the first member of the cretaceous Qingshankou Formation in the Songliao Basin[J]. *Geological Review*, 2013, 59(3): 587-595. [黄振凯, 陈建平, 王义军, 等. 利用气体吸附法和压汞法研究烃源岩孔隙分布特征——以松辽盆地白垩系青山口组一段为例[J]. *地质论评*, 2013, 59(3): 587-595.]
- [28] Tian Hua, Zhang Shuichang, Liu Shaobo, *et al.* Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(3): 419-427. [田华, 张水昌, 柳少波, 等. 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.]
- [29] Xia Daping, Guo Hongyu, Ma Junqiang, *et al.* Impact of biogenic methane metabolism on pore structure of coals[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(7): 1097-1102. [夏大平, 郭红玉, 马俊强, 等. 生物甲烷代谢对煤孔隙结构的影响[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(7): 1097-1102.]
- [30] Zhang S, Tang S, Tang D, *et al.* The characteristics of coal reservoir pores and coal facies in Liulin district, Hedong coal field of China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(2): 117-127.
- [31] Zhang Xiaodong, Sang Shuxun, Qin Yong, *et al.* Isotherm adsorption of coal samples with different grain size[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2005, 34(4): 427-432. [张晓东, 桑树勋, 秦勇, 等. 不同粒度的煤样等温吸附研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2005, 34(4): 427-432.]
- [32] Zhang Xiaodong, Miao Shulei, Wang Bo, *et al.* Pores response of structural difference of coal body and its influence mechanism[J]. *Journal of Henan Polytechnic University: Natural Science*, 2013, 32(2): 125-130. [张小东, 苗书雷, 王勃, 等. 煤体结构差异的孔隙响应及其控制机理[J]. *河南理工大学学报: 自然科学版*, 2013, 32(2): 125-130.]
- [33] Ходот В В. Coal and Gas Outburst[M]. Song Shizhao, Wang You'an, translation. Beijing: China Industry Press, 1966; 27-30. [霍多特 В В. 煤与瓦斯突出[M]. 宋士钊, 王佑安, 译. 北京: 中国工业出版社, 1966; 27-30.]
- [34] Luo Zhetan, Wang Yuncheng. Pore Structure of Oil and Gas Reservoir[M]. Beijing: Science Press, 1986; 138. [罗蛰潭, 王允诚. 油气储集层的孔隙结构[M]. 北京: 科学出版社, 1986; 138.]
- [35] Yuan Haihan, Zhao Yuping, Yuan Ye. An analysis on "double hump distribution of intrusive" mercury curve[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1999, 20(4): 61-68. [原海涵, 赵玉萍, 原野. 压汞曲线“双峰态”性质的分析[J]. *石油学报*, 1999, 20(4): 61-68.]
- [36] Lü Zhifan, Zhang Xinmin, Zhong Lingwen, *et al.* The pore features of lump coal and its influence factors[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1991, 20(3): 45-54. [吕志发, 张新民, 钟铃文, 等. 块煤的孔隙特征及其影响因素[J]. *中国矿业大学学报*, 1991, 20(3): 45-54.]
- [37] Tang Shuheng, Cai Chao, Zhu Baocun, *et al.* Control effect of coal metamorphic degree on physical properties of coal reservoirs[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(12): 30-33. [唐书恒, 蔡超, 朱宝存, 等. 煤变质程度对煤储层物性的控制作用[J]. *天然气工业*, 2008, 28(12): 30-33.]
- [38] Alexeev A D, Vasilenko T A, Ulyanova E V. Closed porosity in fossil coals[J]. *Fuel*, 1999, 78(6): 635-638.
- [39] Dai Jinxing, Qi Houfa. Gas pores in coal measures and their significance in gas exploration[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1982, 27(5): 298-301. [戴金星, 戚厚发. 我国煤中发现的气孔及其在天然气勘探上的意义[J]. *科学通报*, 1982, 27(5): 298-301.]
- [40] Ji Liming, Luo Peng. Effect of sample size on volumetric determination of methane adsorption in clay minerals[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(3): 535-540. [吉利明, 罗鹏. 样品粒度对黏土矿物甲烷吸附容量测定的影响[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(3): 535-540.]
- [41] Zhang Tianjun, Xu Hongjie, Li Shugang, *et al.* The effect of particle size on adsorption of methane on coal[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition*, 2009, 24(1): 9-12. [张天军, 许鸿杰, 李树刚, 等. 粒径大小对煤吸附甲烷的影响[J]. *湖南科技大学学报: 自然科学版*, 2009, 24(1): 9-12.]
- [42] Zhang Zhenbin, Qiu Xiaolong, Yuan Yueqin, *et al.* Experimental study on methane adsorption of coal bed from Sihe mine in Qinshui Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2014, 36(5): 656-658. [张振兵, 邱小龙, 袁月琴, 等. 沁水盆地寺河煤矿煤岩吸附甲烷规律实验研究[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(5): 656-658.]
- [43] Ritter H L, Drake L C. Pore-size distribution in porous mate-

- rials. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1945, 17(12):782-786.
- [44] Han Dexin, Ren Deyi, Wang Yanbin, *et al.* Coal Petrology of China[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1995:391-398. [韩德馨, 任德贻, 王延斌, 等. 中国煤岩学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995:391-398.]
- [45] Wang You'an, Yang Sijing. Some characteristics of coal seams with hazard of outburst[J]. *Journal of China Coal Society*, 1980, 5(1):47-53. [王佑安, 杨思敬. 煤和瓦斯突出危险煤层的某些特征[J]. 煤炭学报, 1980, 5(1):47-53.]
- [46] Liu Changhong. Experimental study on pore structural characteristics of coal[J]. *Coal Mine Safety*, 1993(8):1-5. [刘常洪. 煤孔结构特征的试验研究[J]. 煤矿安全, 1993(8):1-5.]
- [47] Yao Duoxi, Lü Jin. Study on porosity of coal from the Xieyi mine, Huainan[J]. *Coal Geology of China*, 1996, 8(4):31-33. [姚多喜, 吕劲. 淮南谢一矿煤的孔隙性研究[J]. 中国煤田地质, 1996, 8(4):31-33.]
- [48] Zhang Jing, Yu Bing, Tang Jiaxiang. Pore structure of coal seams with proneness of outburst[J]. *Coal Geology of China*, 1996, 8(2):71-74. [张井, 于冰, 唐家祥. 瓦斯突出煤层的孔隙结构研究[J]. 中国煤田地质, 1996, 8(2):71-74.]
- [49] Li H, Ogawa Y, Shimada S. Mechanism of methane flow through sheared coals and its role on methane recovery[J]. *Fuel*, 2003, 82(10):1271-1279.
- [50] Hu Guangqing, Jiang Bo, Chen Fei, *et al.* Study on different type structure coal features and gas outburst control[J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 40(2):111-115. [胡广青, 姜波, 陈飞, 等. 不同类型构造煤特性及其对瓦斯突出的控制研究[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(2):111-115.]
- [51] Li Ming, Jiang Bo, Lan Fenguan, *et al.* Pore structures and structural control of coals with different degrees of deformation from western Guizhou and eastern Yunnan[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2012, 18(3):533-538. [李明, 姜波, 兰凤娟, 等. 黔西—滇东地区不同变形程度煤的孔隙结构及其构造控制效应[J]. 高校地质学报, 2012, 18(3):533-538.]
- [52] Zhang Xiaodong, Liu Hao, Liu Yanhao, *et al.* Adsorption response of different coal body structures and its influence mechanism[J]. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 2009, 34(5):848-854. [张小东, 刘浩, 刘炎昊, 等. 煤体结构差异的吸附响应及其控制机理[J]. 中国地质大学学报:地球科学, 2009, 34(5):848-854.]

Particle Size Effect of Pore Structure of Anthracite by Mercury Porosimetry

CHEN Yi-lin^{1,2}, QIN Yong^{1,2}, TIAN Hua³, TANG Jia-xiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Process of the Ministry of Education (China University of Mining and Technology), Xuzhou 221008, China; 2. School of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: Particle size effect, which is the influence of coal particle size on the mercury porosimetry measurement of coal powder, may lead to incorrect interpretation. It's necessary to pay attention to particle size effect for recognizing the pore structure of coal. Mercury porosimetry experiment was conducted with two groups of anthracite in five different particle sizes, which were 2-3cm, 40-50 mesh, 90-100 mesh, 140-200 mesh and >200 mesh respectively, combined with particle size measurement and SEM observation. With the decrease of particle size, the total pore volume increases, especially the increment of pore volume and specific surface area between mesopore and macropore. The pore size distribution and specific surface area distribution change from unimodal distribution to double hump distribution. The increased macropore volume is not interior pores. With the decrease of particle size, mercury extrusion efficiency significantly reduces. The smaller the coal samples were crushed, the more closed pores were released. Most mercury is stranded in interparticle voids of coal powder after mercury withdrawal, which leads to the incorrect appearance of low extrusion efficiency, and can't indicate the connection of pores. When coal particle size is bigger than 3mm, particle size effect of pore structure by mercury porosimetry can be neglected.

Key words: Mercury porosimetry; Anthracite; Pore structure; Particle size effect