

赵迪斐,郭英海,毛潇潇,等. 基于压汞、氮气吸附与 FE-SEM 的无烟煤微纳米孔特征[J]. 煤炭学报,2017,42(6):1517-1526. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.9906

Zhao Difei, Guo Yinghai, Mao Xiaoxiao, et al. Characteristics of macro-nanopores in anthracite coal based on mercury injection, nitrogen adsorption and FE-SEM[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(6): 1517-1526. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2016.9906

## 基于压汞、氮气吸附与 FE-SEM 的无烟煤微纳米孔特征

赵迪斐<sup>1,2</sup>, 郭英海<sup>1,2</sup>, 毛潇潇<sup>1</sup>, 卢晨刚<sup>1</sup>, 李 咪<sup>1</sup>, 钱福常<sup>1,2</sup>

(1. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 2. 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)

**摘要:**煤微纳米孔隙结构特征是揭示煤层气体赋存富集机理与扩散运移规律的基础。以阳泉矿区新景矿样品为例,利用氩离子抛光-场发射扫描电镜对纳米级孔隙形貌直观观测,结合低温氮吸附实验、高压压汞实验对微孔隙结构进行定量表征,以研究无烟煤微纳米级孔隙的发育特征。结果表明:煤储层纳米孔广泛发育,形貌特征复杂,类型包括植物细胞结构残余孔、镜质体基质气孔、有机显微组分间孔、黏土矿物孔隙、石英粒内孔、组分间孔、微裂隙等,与微米级孔隙共同构成完整的煤孔隙系统;煤样孔隙主体处于纳米量级,平均孔径约为 39.31 nm,80% 以上储集空间分布于 100 nm 以下,集中在 10~40 nm;纳米孔分形维数介于 2.72~2.90,显示较强的非均质性。储集空间的定量表征显示储层纳米级孔隙极为发育,炭质纳米孔是纳米孔中绝对优势的发育类型,微米级孔隙有一定发育程度,微裂隙发育较差。这样的孔隙结构特征是造成无烟煤吸附能力强而渗透能力较差的重要原因。

**关键词:**无烟煤;纳米孔;孔隙类型;孔隙特征;孔径分布

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)06-1517-10

## Characteristics of macro-nanopores in anthracite coal based on mercury injection, nitrogen adsorption and FE-SEM

ZHAO Di-fei<sup>1,2</sup>, GUO Ying-hai<sup>1,2</sup>, MAO Xiao-xiao<sup>1</sup>, LU Chen-gang<sup>1</sup>, LI Mi<sup>1</sup>, QIAN Fu-chang<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Key Laboratory of Coal-Bed Methane Resources and Reservoir Formation Process of Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** The structure characteristics of coal micro/nano pore are the foundation for revealing the enrichment mechanism and the rule of diffusion and migration of gas in coal. Characteristics of anthracite samples from Xinjing coal mine in Yangquan were fully studied based on various experimental techniques including argon ion polishing-field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), low temperature nitrogen adsorption and high pressure mercury injection in this paper. The results show that pores in nanoscale with the complex morphology of tested samples are widely developed. As determined through the direct observation with FE-SEM, phytical cell residual pore, vitrinite matrix pore, junction formed by ultramicroscopic maceral, clay mineral pore, quartz intragranular pore, pore between components and micro-fractures were identified, which then constituted the coal interconnected pore system. The main reservoir space is in nanometer scale with an average pore diameter of 39.31 nm, more than 80% of the reservoir space is under 100 nm and concentrated in 10-40 nm range. The fractal dimension of nanopores is between 2.72-2.90, indicating

收稿日期:2016-06-09 修回日期:2017-02-07 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214702);山西省煤基重点科技攻关资助项目(MQ201402);煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室(中国矿业大学)开放基金资助项目(2015-007)

作者简介:赵迪斐(1991—),男,山东淄博人,博士研究生。E-mail:diffidiffi@126.com。通讯作者:郭英海(1963—),男,河北威县人,教授,博士生导师。E-mail:guoyh@cumt.edu.cn

distinct heterogeneity characteristics. The quantitative characterization showed that the nanopores developed well and the carbonaceous nanopore take an absolute advantage among all kinds of pore types, the macropores and mesopores have a certain degree while the microfissure is not, which brings about the high adsorption ability and poor penetration ability of coal reservoir.

**Key words:** anthracite coal; nanopores; pore types; pore characteristics; diameter distribution

作为我国重要的非常规能源,煤层气资源的研究与开发在我国获得了很大的进展<sup>[1-2]</sup>。与常规天然气储层不同,高煤阶煤层气储层孔隙主要发育在纳米级别<sup>[3]</sup>,储集空间以煤基质表面分子之间的缺陷空间(固溶态)和发育在纳米级别的微小孔隙(吸附态)为主<sup>[4-5]</sup>,识别与观测具有一定难度。微纳米孔的研究具有重要意义,以微纳米孔为主的无烟煤储层中甲烷含量往往较高,常成为易突出煤层<sup>[6-7]</sup>,无烟煤孔隙结构特征是揭示煤层气体赋存富集机理与扩散运移规律的基础,既制约着煤层含气量,也影响储层可开采性,揭示微纳米孔隙在孔径分布、形貌、类型、连通性等方面的发育特征有助于加深对煤微观储集空间的理解,对矿井瓦斯防治、煤层气资源评价与开发均有重要意义<sup>[8-10]</sup>,也可以为解决高煤阶煤层气产能瓶颈问题的提供理论依据<sup>[11]</sup>。

微纳米孔隙是煤储层微观结构的研究的核心内容之一。对煤微孔隙的高分辨率观察和定量分析可以为煤中微孔隙的成因、孔隙结构的几何学研究 and 吸附气体机理提供重要的参考资料<sup>[3]</sup>。目前,已有国内外学者展开了煤微纳米级孔隙的相关研究,宋晓夏(2013)、杨宇(2013)等分别基于低温氮吸附、高压压汞实验数据对煤微纳米级孔隙建立分形模型,探讨孔隙的非均质特征<sup>[12-13]</sup>; 据宜文、A. P. Radlinski 分别通过小角度 X 射线散射与小角度中子散射对煤微孔在变质环境中的显微变形过程、微孔隙分布及其表面特征进行了研究<sup>[14-15]</sup>; 范佳俊等利用低温氮气吸附等实验手段对不同煤储层条件下煤岩微孔结构进行了研究<sup>[16]</sup>; Mahnaz Firouzi, Haipeng Wang 通过应用核磁共振及计算机断层扫描建立煤微纳米孔隙结构模型,并进行了气态

分子模拟<sup>[17-18]</sup>。前人对煤储层孔隙的研究主要是通过高压压汞或气体吸附法等测试技术探究其孔隙结构参数,或通过定性观测手段研究观测孔隙的形貌特征,由于样品表面制备条件的限制,观测仪器分辨率也难以达到纳米级别,往往使煤纳米孔隙的研究无法兼顾定性描述与定量分析。对样品进行氩离子抛光处理后应用场发射扫描电镜(FESEM)对孔隙进行观测,观测尺度可以达到 10 nm 的级别,但煤储层有机质含量高,抛光表面更软,抛光时表面容易受到破坏而造成抛光困难,故目前此种实验手段尚少见煤微纳米孔的研究。笔者采用这一手段,成功观测 4 块无烟煤样品的微纳米孔微观形貌,进而结合液氮吸附与高压压汞实验,探讨了无烟煤样品的微纳米级孔隙发育特征。

## 1 样品与测试条件

### 1.1 实验样品

无烟煤样品采自阳泉矿区新景矿。测试样品均属于无烟煤,样品 X113, X132, X183 为太原组煤样,样品  $R_o$  值分别为 2.49%, 3.05%, 2.79%, X189 为山西组煤样,  $R_o$  值为 3.41%, 故样品  $R_o$  值均在 2% 以上,平均约 2.98%, 显示较高的成熟度,样品挥发分含量普遍低于 5%,平均约 3.43%,属于典型的无烟煤;固定碳含量较一般无烟煤低,在 72.68% ~ 93.45%,平均为 82.79%;煤岩显微组分以镜质组为主,含量在 90% 以上,含有少量惰质体组分。样品的显微组分与工业分析结果见表 1。

测试样品均进行了高压压汞、低温氮吸附测试,并选取新鲜面进行氩离子抛光,利用高分辨率场发射扫描电镜进行观测。

表 1 测试样品的工业分析与镜质组反射率

Table 1 Proximate analysis and vitrinite reflectance of test samples

样品编号	地层	密度/( $g \cdot cm^{-3}$ )	$R_o$ /%	镜质组含量/%	工业分析		
					灰分/%	挥发分/%	固定碳/%
X113	太原组	2.19	2.49	93	8.99	3.75	86.34
X132	太原组	2.20	3.05	94	11.10	2.39	84.95
X183	太原组	2.25	2.79	92	16.70	5.48	77.06
X189	山西组	2.25	3.41	96	22.80	2.99	73.17

## 1.2 测试条件

高压压汞实验使用仪器为 Micromeritics Instrument 公司 AutoPore IV 9500 V1.09 压汞测试仪,测定下限为 5 nm,测试采用计算机程控点式测量,测试前对样品进行 24 h 烘干处理。低温氮吸附实验仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪,最小可分辨相对压力( $p/p_0$ ): $2.6 \times 10^{-7}$ ( $N_2$ );测试比表面 $\geq 0.0005 \text{ m}^2/\text{g}$ ;测试孔径范围为 0.35 ~ 500 nm;测试孔体积 $< 0.0001 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。测试需进行脱气处理,脱气温度为 97.0 °C,脱气时间 5 h,样品质量在 0.3377 ~ 0.6782 g,仪器原理为等温物理吸附静态容积法。

场发射扫描电镜观测使用仪器为美国 FEI 公司 Helios Nanolab 600i 聚焦离子电子双束显微镜和日本日立高新 S-4700 冷场发射扫描电子显微镜,观测前采用氩离子抛光技术处理煤样表面,每个样品获得约  $2 \text{ mm}^2$  的微观观测面积。

笔者所采用的孔隙孔径划分按照霍多特的分类方案<sup>[19]</sup>,即:将直径大于 1 000 nm 的孔隙划分为大孔,将直径介于 1 000 nm 与 100 nm 的孔隙划分为中孔,将直径介于 100 nm 与 10 nm 之间的孔隙划分为小孔,将孔径小于 10 nm 的孔隙划分为微孔。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 高压压汞

高压压汞可以反映样品的孔径分布特征,是获取样品孔喉参数的重要手段<sup>[20]</sup>,汞液在高压下突破煤储层样品的毛管压力,从而描述孔隙微观结构。在较高的压力下,由于煤体结构较软及汞液的高压破坏作用会产生一定的人为储集空间增量,如压力形成的微裂缝、汞液压力所造成的孔隙增大与孔表面破坏等,使煤储层微观孔隙结构遭到破坏,小孔径孔隙测试结果的准确性受到影响,但压汞法可以连续衡量测试样品自纳米级孔隙到微孔、中孔再到大孔、微裂隙的完整储集空间特征,低压下大孔径孔隙测试结果的准确性可信度较高,具有一定的应用价值。对所取样品进行高压压汞测试,需要注意的是,取样前后储层条件发生了一定的变化,地层条件下的高压、高温变成常温、常压,煤体取样后释放了压力,温度降低,样品体积、密度、孔渗特性发生一定程度的变化,节理、(微)裂缝等的发育程度也稍增强。实验获取了测试样品的进汞-退汞曲线(图 1)和孔径分布曲线(图 2),测试结果显示,测试煤样的排驱压力极高,平均约为 96 MPa,远大于常规储层,对应的最大连通孔喉半径平均值约 77 nm,最高驱替压力达到 412 MPa,可描述

孔隙分布最小半径为 5 nm,进汞量自微孔至大孔均有分布,分布较为广泛,进汞量中 81.7% 集中在 5 ~ 43 nm 的孔径范围,反映煤样的孔隙分布较为集中,孔喉发育细小。孔径中值半径为 7.4 ~ 9.6 nm,平均孔隙半径为 7.1 ~ 8.3 nm,2 者较为接近。平均进汞饱和度在 80% 左右,退汞效率在 75% ~ 85%,退汞效率受控于储层的微观结构特征,测试样品较为发育的纳米级孔喉是影响退汞效率的主要因素,导致汞液不能完全退出。据孔径分布曲线可知,测试样品微孔、小孔极为发育,中孔、大孔发育程度相对较低,这样的孔隙结构有利于气体的储集而不利于在储层内的渗流,需要采用人为手段提高煤储层的渗流能力。

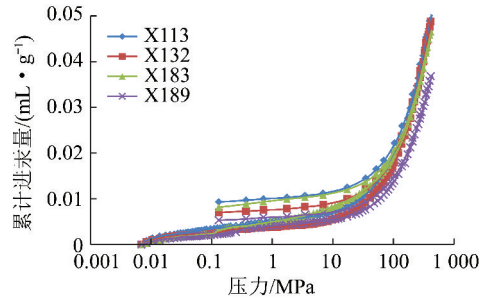


图 1 煤样进汞-退汞曲线

Fig. 1 Mercury intrusion and extrusion curves of coal samples

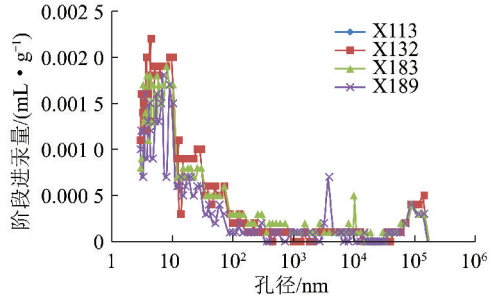


图 2 阶段进汞量与孔径关系

Fig. 2 Relationship between mercury immersion quantity and pore size distribution

### 2.2 低温氮吸附实验

据高压压汞实验可知,测试样品孔隙主要发育在纳米级别,但高压下煤储层基质孔隙易受到破坏,孔隙表征准确程度较低,而低温氮气吸附对孔隙无破坏作用,尤其对纳米级孔隙具有极好的表征作用<sup>[13]</sup>。高压压汞与氮气吸附在煤孔隙结构表征中各具优势,前者可以测定全尺度的孔隙(吸附孔-渗流孔)分布特征,但由于压力破坏作用,对 50 nm 以下的孔隙表征准确性降低,而低温氮气吸附对 50 nm 以下孔隙(吸附孔)表征更准确,还可以通过回滞环特征等反映孔隙结构形态,2 者在孔隙表征中具有互补性。基于实验数据,应用 Brunauer, Emmett, Teller 所推导的 BET 方程计算测试样品比表面积,应用 BJH 法计

算样品孔径分布,实验结果显示,煤样的比表面积平均值约为  $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔隙体积为  $0.000683 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径约为  $39.31 \text{ nm}$ (表2)。样品孔径分布的主体在  $100 \text{ nm}$  以下,  $10 \sim 40 \text{ nm}$  区间占据孔径分布的主体(图3)。

表2 液氮吸附样品的孔容、孔比表面积及平均孔径

Table 2 Pore volume, pore surface area and average diameter data of samples using  $\text{N}_2$  adsorption

样品编号	孔比表面积增量/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
X113	0.067 9	0.000 581	41.075 2
X132	0.117 9	0.000 499	38.775 8
X183	0.178 1	0.001 119	35.703 8
X189	0.080 5	0.000 533	41.684 8

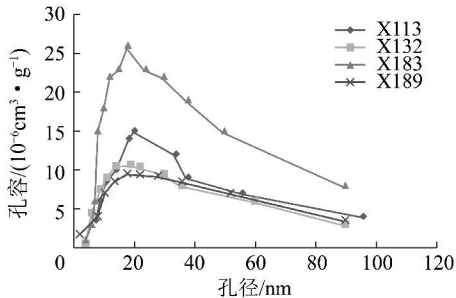


图3 无烟煤样品氮气吸附法孔径分布曲线

Fig. 3 Diameter distribution of anthracite coal samples from nitrogen adsorption

图4为测试煤样的氮气吸附和解吸等温线,据吸附等温线可知,各样品吸附等温线整体呈反S型,在低压阶段( $0 < p/p_0 < 0.10$ )上升较为缓慢,曲线略向上凸,对应液氮在煤样品表面的单分子层吸附及微孔填充阶段;在中等压力范围内( $0.10 < p/p_0 < 0.65$ ),吸附等温线出现负线性的一段,对应为多分子层吸附阶段;随后,等温吸附线出现拐点,拐点后较高压力范围内( $0.65 < p/p_0 < 1$ )吸附量急剧上升,直至相对压力接近1也未出现吸附饱和,对应样品的毛细孔凝聚阶段。

各样品吸附线与解吸脱附线均不完全重合,形成吸附回线。吸附回线的形貌可以反映孔隙的形态特征<sup>[19]</sup>,根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)的回线分类<sup>[22]</sup>,研究样品的吸附回线与类型C最为接近,但不完全相同,而是兼具各类型吸附回线的特征(图5),说明煤样品内圆锥状孔隙具有一定发育程度,同时含有圆柱状、裂缝状和墨水瓶状孔隙,孔隙形貌特征较为复杂。

### 2.3 场发射扫描电镜

目前,虽然通过低温氮吸附等实验手段已经证实

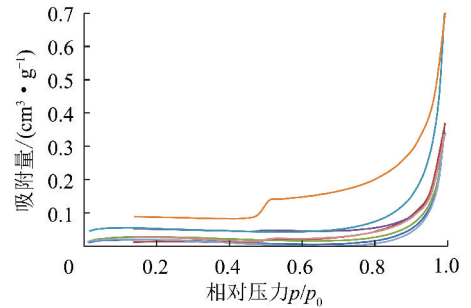


图4 无烟煤样品吸附解吸曲线

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherm of anthracite coal samples

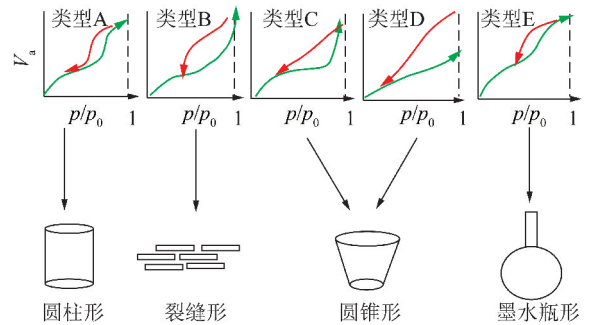


图5 吸附回线与孔隙形态的对应关系

Fig. 5 Relationship between hysteresis loop and the pore's morphology

煤孔径主要分布在纳米阶段,但由于样品制备困难及扫描电镜分辨率限制等问题,对纳米级孔隙的直接观测还未能很好实现,煤储层孔隙形貌特征的研究还处于微米阶段<sup>[23-24]</sup>,观测结果无法与液氮吸附等定量实验所获得的纳米孔发育特征结合对比。笔者在煤储层纳米级孔隙的研究中引入氩离子抛光-场发射扫描电镜的实验手段,实验前对样品表面进行氩离子抛光处理,从而获得超高质量的样品表面,可以极大的提高观测精度,同时避免机械抛光在样品表面所形成的“假孔隙”现象。

对无烟煤样品的观测显示,样品大孔、中孔发育较少,主要包括丝质体胞腔孔和镜质组气孔;纳米孔发育,微孔、小孔发育数量众多,纳米孔的主要类型包括有机显微组分间孔、植物胞腔结构残余孔、颗粒矿物粒内纳米孔、黏土矿物孔、组分间孔和微裂隙等。纳米尺度下辨别孔隙类型具有一定难度,需要结合孔隙形貌特征、发育尺度、孔隙所依附的物质成分、图像灰度等信息,颗粒矿物纳米孔主要是发育在石英等颗粒矿物内,可以与煤基质很好的区分;黏土矿物孔的发育与黏土矿物相关,可以通过能谱和图像灰度进行区分;组分间孔发育在不同物质成分的接触位置可较好区分;有机质孔发育在显微有机组分中或显微组分之间,植物胞腔结构残余孔具有残留的组织结构,显

微组分间发育的孔隙多具一定几何形态,常呈三角状或似三角状,其分布往往沿着显微有机组分的边缘,呈串珠状分布。

### 2.3.1 煤基质纳米孔

镜质体组分内观测到大量孔隙,主要包括纳米级的植物细胞结构残留孔、有机显微组分间孔和微米级的煤基质气孔(图 6)。植物细胞结构残留孔可以分辨出植物体微结构,孔隙形态受其影响,分布相对分散,发育的空间位置不处于显微组分之间,孔径相差较大,其在煤基质的发育显示出较强的非均质性,孔隙发育形态不规则,常为非规则几何状,截面形态包括似圆状、似椭圆状、似三角状、不规则状等(图 6(a))。观测显示,碳质纳米孔中有相当数量的孔隙为有机显微组分间孔,发育在有机质团块及有机质颗粒间,受有机质形貌不规则性控制,其截面形貌以似三角状、三角状、多边形状、狭缝状为主,一般具有几何形状形貌,孔隙内壁起伏,形态复杂,能为煤储层提供大量的比表面积,与植物细胞结构残留孔相比边缘较圆滑,常常呈串珠状分布或围绕可识别的有机质显微组分发育,如图 6(b),(c),(d)所示。图 6(b)中 a 位置处的孔隙发育于 3 个有机显微组分之间,在孔隙内部可以观测到有机组分的外壁特征;图 6(c)中 a 位置处发育典型的串珠状孔隙,疑为有机显微组分间孔;图 6(d)中 a 位置处可见组分接触微缝及组分间孔,接触缝下部的孔隙为典型的似三角状孔隙,b 位置处发育典型的串珠状有机显微组分间孔,表面金膜也在组分接触缝位置形成一条色度较亮的条带。

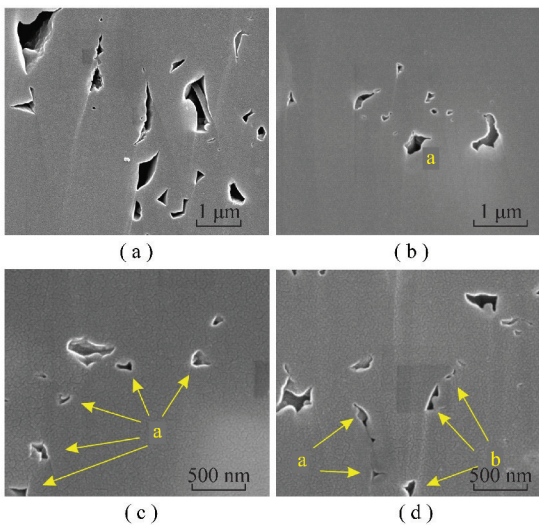


图 6 炭质纳米孔的形貌特征

Fig. 6 Morphological characteristics of carbonaceous nanopores

对镜质体基质纳米孔的发育孔径区间进行统计,统计结果显示,基质纳米孔的发育区间介于 10 nm ~ 10 μm,但主要发育区间集中在 25 ~ 100 nm,以 30 ~

80 nm 区间最为发育,发育数量众多,占 10 ~ 200 nm 间孔隙发育数量的 96% 以上。镜质体基质纳米孔发育数量多,孔径小,可以提供巨大的比表面积和一定的游离气储集空间,是煤层气吸附储存的主要储集空间。

部分切面孔隙可以观测到孔隙内壁的形貌特征,如图 7 所示。两图中标定孔隙的粒径均在 500 nm 左右,可以观测到孔隙内壁并非平滑,而是呈现出凹凸不平的形貌特征,在其他直径较大的纳米孔中这种现象也较为普遍。随着孔隙直径的减小,孔隙的比表面积逐渐增大,纳米孔的大量发育提供了巨大的比表面积,这些较大直径孔隙内壁凹凸不平的形貌特征则进一步增大了储层比表面积。

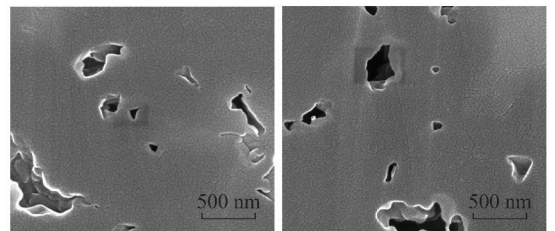


图 7 纳米孔内壁的形貌特征

Fig. 7 Morphological characteristics of nanopores' pore wall

### 2.3.2 矿物粒内孔

观测样品中发育有少量的颗粒矿物纳米孔,以石英粒内孔为主要类型(图 8(a))。石英粒内孔孔径较小,往往呈圆状,由于石英粒内孔与外界联通差,对煤储层孔隙系统贡献微弱。

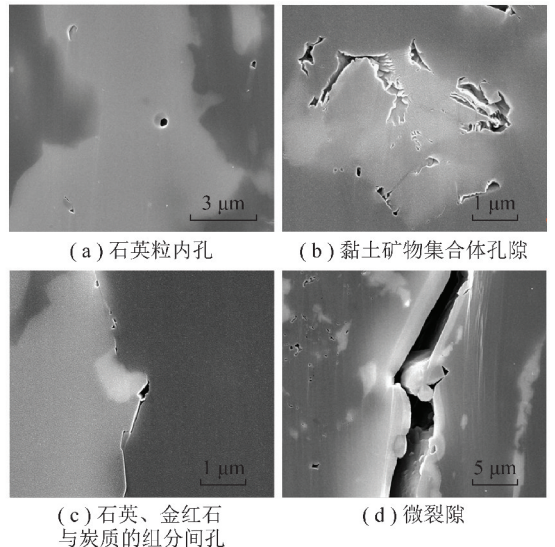


图 8 煤储层样品的典型矿物组分孔隙、黏土矿物孔隙、组分间孔隙、微裂隙

Fig. 8 Typical examples of mineralogical pore, clay mineral pore, junction formed by components and micro-fracture

### 2.3.3 黏土矿物孔隙

黏土矿物孔隙发育于黏土矿物集合体内部或

周缘(图8(b))。黏土矿物集合体内部孔隙发育孔径介于20~1 000 nm,发育数量相对较少,主要包括黏土矿物集合体内部的空腔和黏土矿物的片间孔隙,形态一般呈片层状或不规则状,图8(b)中即可观测到黏土矿物片层间孔隙;集合体周缘往往被炭质包裹,接触部位的孔隙常呈似三角状或裂隙状,在图8(b)黏土矿物集合体下部可以观测到典型的此种孔隙。

### 2.3.4 组分间孔

除了在煤基质内大量发育的纳米孔和少量的矿物组分孔隙之外,还观察到组分间孔发育,主要发育在有机质团块或无机质颗粒之间(图8(c))。这些接触孔隙一般粒径较小,形貌往往呈平板状、似三角状或狭缝状,但延伸范围较小。这些组分间孔隙发育于煤基质组分或与矿物组分之间,处于煤体微观结构的力学薄弱面上,在煤层气开发时容易受到人为因素的影响而扩张成为微裂隙,从而成为煤层气渗流的微观通道。

### 2.3.5 微裂隙

观测样品纳米-微米级微裂隙发育较差,煤基质整体较为致密,几乎难以观测到延伸较好的微裂隙,无法形成微裂隙网络。观测样品中发育的少数微裂

隙一般处于在不同组分之间,如石英与煤基质的接触部位(图8(d))。

煤储层受到应力作用易发育毫米级的割理与裂隙,但原生纳米-微米级微裂隙却极少发育。纳米-微米级的微裂隙可以提供由纳米孔渗流至裂隙、割理的通道,可以对煤层气的渗流运移起到桥梁作用。

## 3 讨 论

### 3.1 无烟煤纳米孔的成因分类

大量的定量测试显示,高煤阶煤的主要储集空间处于纳米级别<sup>[25-29]</sup>。但是在储层孔隙的识别、观测研究中,纳米级孔隙仍然缺少类型识别成果、形貌特征成果与纳米级分类方案,目前,微米级孔隙已经得到了充分的观测认识,但目前所认识的微米级孔隙与实验所识别的纳米级孔隙有较大的差异。基于本文测试样品所识别出的纳米级储集空间类型,依据孔隙的成因、发育的物质成分与位置,对无烟煤纳米级孔隙进行了分类,并对各类孔隙的发育特征进行了总结(表3)。在本文样品的纳米尺度观测中,炭质纳米孔隙大量发育,黏土矿物孔、组分间孔有一定发育程度,而次生孔隙、晶间孔、原生粒间孔发育极少或不发育。

表3 无烟煤纳米级孔隙的成因分类

Table 3 Systemic classification of nanopores in anthracite coal

孔隙类型	发育特征
炭质纳米孔	具植物体微结构,形貌特征复杂,发育相对独立,连通性较差
颗粒矿物孔	在有机显微组分间发育,常呈串珠状产出,截面为三角状等形貌
黏土矿物孔	发育在煤基质颗粒矿物中,数量较少,连通性差
组分间孔	发育数量与煤基质中黏土矿物含量相关,形貌特征常为片状
微裂隙	发育于有机、无机组分间的力学接触薄弱面,形貌常呈似三角状或狭缝状
	发育数量少,发育长度在微米级别,张开间距在纳米-微米级别

前人对煤孔隙的分类其实主要是对微米级孔隙的分类,比较典型的微米级孔隙分类方案如张慧等的成因分类方案,将储层孔隙分为气孔、残余植物组织孔隙、次生孔隙、晶间孔和原生粒间孔(表2),认为气孔是煤化作用过程中气体生成与逸出留下的痕迹,外形多为浑圆状,孔隙大小在 $10^3$  nm左右,残留植物组织孔介于 $10^2 \sim 10^3$  nm,次生孔隙、晶间孔、原生粒间孔孔径分布和形态特征差异较大<sup>[23]</sup>。在本文样品的观测中,这些微米级别的孔隙也有发育(图9),主要发育的微米级储集空间类型包括:发育孔径具有差异的气孔(图9(a),(b))、残余植物组织孔隙(图9(c))、胞腔结构孔(图9(d))、碎粒孔(图9(e))、高岭石晶间孔(图9(f))、割理(图9(g))及裂隙(图

9(h))等。这些微米级孔隙、裂隙与纳米级孔隙共同构成了完整的煤储层微观储集空间。

### 3.2 纳米级孔隙发育的非均质性特征

储层孔隙的微观非均质性特征可以影响微观储集类型、分布特征、气体赋存方式以及气体释放能力等储层物性参数<sup>[30]</sup>,煤储层非均质性特征也获得了越来越多的重视<sup>[31-32]</sup>。观测显示,样品纳米孔发育的非均质性特征较强,主要包括以下几个方面:①孔隙形貌特征复杂,空间形态与产出状态差异较大;②纳米孔发育的孔径大小差异也较为显著;③纳米孔的发育分布不均一,纳米孔往往集中在储层基质的某些部位集中发育,如有机质显微组分间、矿物组分周缘等;④在煤体的不同部位纳米

级孔隙的发育程度有一定差异。研究表明,储层非均质程度可以用分形维数表征<sup>[33]</sup>,利用测试样品吸附孔阶段的液氮吸附数据建立 FHH 分形模型,测试样品纳米孔分维值介于 2.72~2.90(表 4),除 4 个抛光样品外,其余煤样的分形特征也相类似,分

维值主要介于 2.70~2.95,仅有极个别样品分维值处于 2.7 以下。在分形几何模型中,分维值越接近于 3,表明样品的孔隙空间结构越复杂,微观非均质性越强,故测试样品均具有较强的非均质性特征。

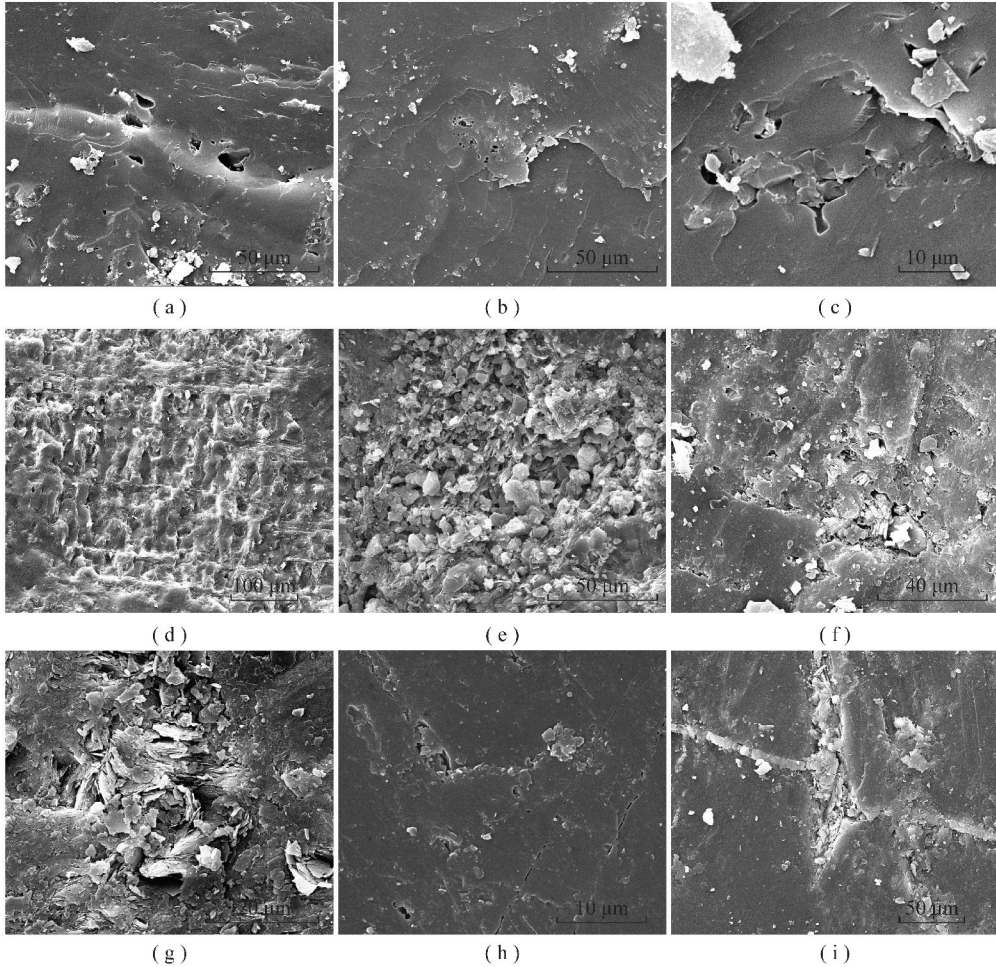


图9 观测样品中发育的微米级储集空间

Fig. 9 Reservoir spaces in micro-scale of samples

表4 纳米孔分形分维特征

Table 4 Fractal characteristics of nanopores

样品编号	分形分维值
X1	2.81
X2	2.71
X3	2.85
X4	2.90

### 3.3 纳米级储集空间的定量表征

纳米级储集空间的定量表征是非常规油气地质研究的热点和难点之一。为定量研究纳米级孔隙的类型与分布特征,选取 120 张纳米孔的场发射扫描电镜观测图片进行孔径定量统计,统计孔隙计 1 048 个,包括炭质纳米孔、黏土矿物孔隙、组间孔和微裂隙,石英粒内孔等储集意义小,不做统计。统计结果

显示:1 048 个纳米级孔隙中,有机显微组分发育的纳米孔数量为 997 个,黏土矿物孔隙数量为 24,组间孔数量为 23 个,并发育微裂隙 4 条(图 10)。炭质纳米孔在储层纳米级孔隙中占据了绝对优势,可以为储层提供一定的储集空间和巨大的比表面积。微裂隙发育程度低,在页岩气的勘探实践中微裂隙被认为具有重要意义,尤其是改善储层的渗流特性<sup>[30,34]</sup>。

对 427 个炭质纳米孔隙进行了孔径发育区间的测量,结果显示 10~100 nm 区间的孔隙发育数量最多,所占比例达到 81.14%;100~500 nm 区间孔隙占总比例的 13.80%,500~1 000 nm 仅占 5.08%,1 000 nm 以上的孔隙仅占 1.69%。对 10 处矿物孔隙进行统计,其主要发育区间在 200~500 nm,最大孔径可达 1 000 nm 以上。对 23 处组间孔进行孔

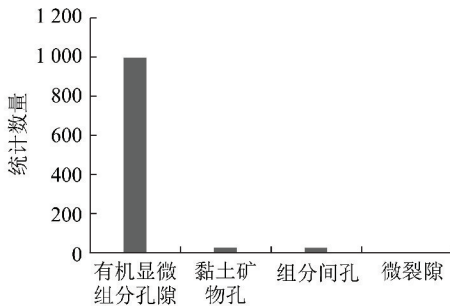


图10 纳米级孔隙的发育数量特征

Fig. 10 Number features of nanoscale pores

径统计,孔隙孔径发育区间差异较大,各区间内均有一定发育程度,多呈裂隙状或多边形状,有一定延伸范围。总的来说,测试样品纳米孔以炭质纳米孔占据绝对优势,孔隙集中发育在100 nm以下(图11),与压汞、低温氮气吸附所获得的定量实验测试结果具有一致性。基于氩离子抛光-场发射扫描电镜图像的定量表征具有常规定量测试不具有的独特优势,即可以获取各类不同成因孔隙的发育数量、比例、孔径分布等,进而与常规定量测试结果进行对比,从而评价各类孔隙对储层孔隙系统的贡献程度。除识别储层孔隙类型、定量评价储层孔隙的孔径分布、比表面积分布特征外,储层储集空间的发育连续性也具有重要意义<sup>[35]</sup>。氩离子抛光-场发射扫描电镜图像对二维孔隙连通状况具有一定的表达能力,但存在局限性,不能完全纳米孔的空间分布特征。利用氩离子多次连续抛光,运用数字图像处理对所获得的图像进行三维重构,可以形成一套研究煤储层孔隙系统有效方法。

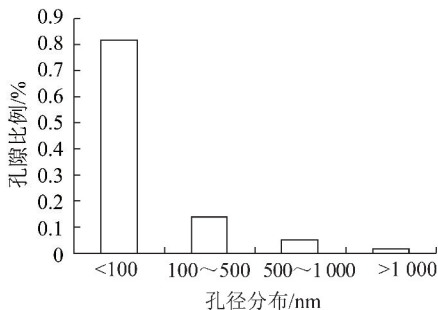


图11 基于场发射电镜的孔隙孔径定量统计

Fig. 11 Quantitative statistics of the pore diameter based on field emission electron microscopy

傅雪海等认为煤储层系统是由宏观裂隙、显微裂隙和孔隙构成的三元结构系统<sup>[36]</sup>,并对应了3级渗流场,即宏观裂隙系统对应紊流场、显微裂隙系统对应渗流场、煤基质块(孔隙)系统对应扩散场<sup>[11]</sup>,煤层气的运移受制于发育最差的渗流场。微孔、小孔、中孔、大孔和微裂隙的发育程度对储层渗

流能力的影响不一,微孔、小孔可以提供吸附储集空间,中孔、大孔提供自吸附表面至微裂隙、宏观裂隙的运移通道,各阶段孔隙连续而稳定的发育有利于煤层气的扩散运移。本文所测试的无烟煤样品纳米孔发育,微孔、小孔占据绝对优势,所占总孔容平均比例大于80%,中孔、大孔有稳定的发育程度,所占比例较低,中孔所占总孔容比例介于3%~7%,平均比例约5%,大孔介于5%~20%,平均约10%,在比表面积的贡献程度上,微孔、小孔更是占据绝对优势(图12)。纳米孔发育,但微裂隙发育较差,加之煤体本身较强的非均质性,是造成储层具有较好的吸附储集能力而渗流能力不佳的主要原因。对储层储集空间、运移通道进行纳米级别的研究,可以为解决高煤级煤层气产能瓶颈问题<sup>[11]</sup>提供基础支撑。

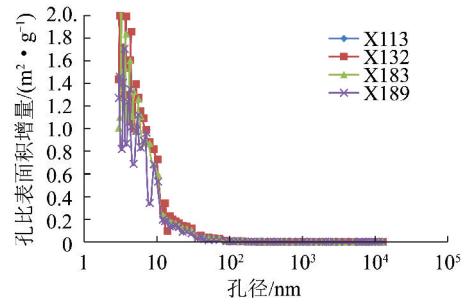


图12 比表面积增量

Fig. 12 Increment of specific surface area

## 4 结 论

(1) 联用压汞、氮气吸附表征无烟煤样微纳米级孔隙,无烟煤样品主要储集空间发育在在纳米尺度,孔喉细小,孔隙分布集中在微孔、小孔,中孔、大孔较少,10 nm~40 nm区间的孔隙占据100 nm以下储集空间的主体;煤样比表面积平均值约为 $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔隙体积为 $0.000683 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径约为39.31 nm,纳米孔形貌复杂,发育有圆锥状、圆柱状、裂缝状和墨水瓶状等多种形态。

(2) 纳米尺度孔隙类型复杂,包括植物胞腔结构残余孔、有机显微组分间孔、颗粒矿物粒内纳米孔、黏土矿物孔、组分间孔和微裂隙等,与微米级孔隙共同构成完整的微观储集空间;纳米级孔隙的分形分维值介于2.72~2.90,示较强的非均质性。

(3) 炭质纳米孔在储层纳米级孔隙中占据了绝对优势,主要孔径范围介于10~100 nm,占炭质纳米孔发育总数的比例达81.14%;微裂隙等发育程度较低,加之储层较强的非均质性,可能导致煤储层吸附能力强而渗透能力较差。



## 参考文献 (References):

- [1] 秦勇,袁亮,胡千庭,等.我国煤层气勘探与开发技术现状及发展方向[J].煤炭科学技术,2012,40(10):1-6.  
Qin Yong, Yuan Liang, Hu Qianting, et al. Status and development orientation of coal bed methane exploration and development technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10):1-6.
- [2] 范俊佳, 琚宜文, 侯泉林, 等. 不同变质变形煤储层孔隙特征与煤层气可采性[J]. 地学前缘, 2010, 17(5):325-335.  
Fan Junjia, Ju Yiwen, Hou Quanlin, et al. Pore structure characteristics of different metamorphic-deformed coal reservoirs and its restriction on recovery of coalbed methane[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(5):325-335.
- [3] 姚素平, 焦堃, 李苗春, 等. 煤和干酪根纳米结构的研究进展[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4):367-378.  
Yao Suping, Jiao Kun, Li Miaochun, et al. Advances in research of coal and kerogen nanostructure[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(4):367-378.
- [4] 艾鲁尼. 煤矿瓦斯动力学现象的预测和预防[M]. 唐修义, 宋德淑, 王荣龙, 译. 北京:煤炭工业出版社, 1992.
- [5] 赵志根, 唐修义. 低温氮吸附法测试煤中微孔隙及其意义[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 17(5):28-30.  
Zhao Zhigen, Tang Xiuyi. Study of micropore in coal by low-temperature nitrogen adsorption method and its significance[J]. Coal Geology & Exploration, 2001, 17(5):28-30.
- [6] 李希建, 林柏泉, 施天虎. 贵州典型矿区突出煤孔隙结构及其吸附特性实验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2013, 30(3):415-420.  
Li Xijian, Lin Baiquan, Shi Tianhu. Experimental study on pore structures of outburst coal and its adsorption properties at typical mining fields in Guizhou Province[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2013, 30(3):415-420.
- [7] 王楠, 邹旭, 武晋帆, 等. 煤与瓦斯突出的影响因素及其预防措施[J]. 煤炭技术, 2011, 30(8):119-120.  
Wang Nan, Zou Xu, Wu Jinfan, et al. Influential factors and preventive measures of coal and gas outburst[J]. Coal Technology, 2011, 30(8):119-120.
- [8] 吴俊, 金奎勋, 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.  
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.
- [9] 杜玉娥. 煤的孔隙特征对煤层气解吸的影响[D]. 西安:西安科技大学, 2010.  
Gu Yu'e. The affect about pore characteristics of coal to the coalbed methane desorption[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2010.
- [10] 蒯亚兵, 贾雪梅, 马东民. 不同变质成因无烟煤孔隙特征及其对瓦斯突出的影响[J]. 煤炭工程, 2013, 45(5):99-102.  
Lin Yabing, Jia Xuemei, Ma Dongmin. Crack features of different metamorphogenic anthracite and affected to gas outburst[J]. Coal Engineering, 2013, 45(5):99-102.
- [11] 傅雪海, 秦勇, 姜波, 等. 高煤级煤储层煤层气产能“瓶颈”问题研究[J]. 地质论评, 2004, 50(5):507-513.  
Fu Xuehai, Qin Yong, Jiang Bo, et al. Study on the “bottle-neck” problem of coalbed methane productivity of high-rank coal reservoirs[J]. Geological Review, 2004, 50(5):507-513.
- [12] 宋晓夏, 唐跃刚, 李伟, 等. 中梁山南矿构造煤吸附孔分形特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(1):134-139.  
Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Advanced characterization of seepage pores in deformed coals based on micro-CT[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1):134-139.
- [13] 杨宇, 孙哈森, 彭小东, 等. 煤层气储层孔隙结构分形特征定量研究[J]. 特种油气藏, 2013, 20(1):31-33, 88, 152.  
Yang Yu, Sun Hansen, Peng Xiaodong, et al. Quantitative study on fractal characteristics of the structure of CBM reservoir[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(1):31-33, 88, 152.
- [14] 琚宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 煤岩结构纳米级变形与变质变形环境的关系[J]. 科学通报, 2005, 50(17):90-98.  
Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. Relationship between nanoscale deformation of coal structure and metamorphic deformed environments[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(17):90-98.
- [15] 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.
- [16] 范俊佳, 琚宜文, 柳少波, 等. 不同煤储层条件下煤岩微孔结构及其对煤层气开发的启示[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3):441-447.  
Fan Junjia, Ju Yiwen, Liu Shaobo, et al. Micropore structure of coals under different reservoir conditions and its implication for coalbed methane development[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3):441-447.
- [17] Mahnaz Firouzi, Erik C Rupp, Corey W Liu, et al. Molecular simulation and experimental characterization of thenanoporous structures of coal and gas shale[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121:123-128.
- [18] Wang H, Yang Y, Yang J, et al. Evaluation of Multiple-scale 3D Characterization for Coal physical structure with DCM Method and Synchrotron X-Ray CT[J]. The Scientific World Journal, 2015.
- [19] Huoduote B B. Coal and gas outburst mechanism[M]. Song S Z, Wang Y A, Tran. Beijing:China Industry Press, 1966.
- [20] 沈平平. 油水在多孔介质中的运动理论和实践[M]. 北京:石油工业出版社, 2000.  
Shen Pingping. Flow and transport of oil and water in porous media: the theory and practice[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000.
- [21] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(3):450-455.  
Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detang, et al. Pore structure of shales from high pressure mercury injection and nitrogen adsorption method[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(3):450-455.
- [22] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3):438-

444.  
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.
- [23] 张慧. 煤孔隙的成因类型及其研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(1): 40-44.  
Zhang Hui. Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance [J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(1): 40-44.
- [24] 宋晓夏, 唐跃刚, 李伟, 等. 基于显微 CT 的构造煤渗流孔精细表征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3): 435-440.  
Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Advanced characterization of seepage pores in deformed coals based on micro-CT[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3): 435-440.
- [25] 杨高峰. 不同煤阶煤储层物性特征研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2013.  
Yang Gaofeng. An research on the physical properties of different rank coal reservoirs [D]. Huinan: Anhui University of Science & Technology, 2013.
- [26] 郭乐乐, 汤达祯, 许浩, 等. 黔西滇东地区不同煤阶煤储层物性特征分析[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(8): 99-103.  
Guo Lele, Tang Dazhen, Xu Hao, et al. Analysis on physical property features of different coal rank coal reservoirs in Western Guizhou and Eastern Yunnan Area[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(8): 99-103.
- [27] 桑树勋, 朱炎铭, 张时音, 等. 煤吸附气体的固气作用机理(I)——煤孔隙结构与固气作用[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 13-15, 205.  
Sang Shuxun, Zhu Yanming, Zhang Shiyin, et al. Solid-gas interaction mechanism of coal-adsorbed gas(I)—Coal pore structure and solid-gas interaction[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 13-15, 205.
- [28] 陈洪伟. 平顶山煤田煤储层特征研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2012.  
Chen Hongwei. Study coal reservoir characteristics in Pingdingshan coalfield [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2012.
- [29] 李松, 汤达祯, 许浩, 等. 贵州省织金、纳雍地区煤储层物性特征研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(6): 951-958.  
Li Song, Tang Dazhen, Xu Hao, et al. Characteristics of coal reservoirs in Zhijin and Nayong regions, Guizhou Province, China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(6): 951-958.
- [30] 郭英海, 赵迪斐. 微观尺度海相页岩储层微观非均质性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(2): 300-307.  
Guo Yinghai, Zhao Difei. Analysis of micro-scale heterogeneity characteristics in marine shale gas reservoir [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(2): 300-307.
- [31] 秦勇, 傅雪海, 叶建平, 等. 中国煤储层岩石物理学因素控气特征及机理[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 21-26.  
Qin Yong, Fu Xuehai, Ye Jianping, et al. Geological controls and their mechanisms of coal-reservoir petrography and physics of coalbed methane occurrence in China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1999, 28(1): 21-26.
- [32] 张尚虎, 汤达祯, 王明寿. 沁水盆地煤储层孔隙差异发育主控因素[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 37-40, 207-208.  
Zhang Shanghu, Tang Dazhen, Wang Mingshou. Main control factor affecting pore differential development of the coal reservoirs in Qinshui Basin [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 37-40, 207-208.
- [33] 赵迪斐, 郭英海, 解德录, 等. 基于低温氮吸附实验的页岩储层孔隙分形特征[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(6): 100-108, 11-12.  
Zhao Difei, Guo Yinghai, Xie Delu, et al. Fractal characteristics of shale reservoir pores based on nitrogen adsorption [J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2014, 38(6): 100-108, 11-12.
- [34] 刘树根, 马文辛, Luba Jansa, 等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报, 2011, 27(8): 2239-2252.  
Liu Shugen, Ma Wenxin, Luba Jansa, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan basin, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8): 2239-2252.
- [35] 张松航, 唐书恒, 汤达祯, 等. 鄂尔多斯盆地东缘煤储层渗流孔隙分形特征[J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(5): 713-718.  
Zhang Songhang, Tang Shuheng, Tang Dazhen, et al. Fractal characteristics of coal reservoir seepage pore, East Margin of Ordos Basin [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2009, 38(5): 713-718.
- [36] 傅雪海. 多相介质煤岩体(煤储层)物性的物理模拟与数值模拟[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2001.  
Fu Xuehai. Physical modeling and numerical simulation of multi-phase media physical properties of coal and rock [D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2001.