

CO₂ 致裂对原煤吸附特性和分形特征的影响

陈思粮¹, 江泽标^{1,2*}, 扶祥祥¹, 权西平¹, 杨希法¹, 莫桥顺¹

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为了探究二氧化碳致裂对原煤吸附特性的影响, 对原煤和致裂煤进行扫描电镜实验、压汞实验和液氮吸附实验。结果表明: 原煤表面裂隙较少, 致裂煤表面分布大量的微裂隙并贯穿整个煤体; 原煤和致裂煤的进汞退汞曲线都存在滞后环, 且致裂煤进汞退汞曲线的滞后环远大于原煤进汞退汞曲线的滞后环, 当压力大于 1.1 MPa 时, 原煤的进汞退汞曲线位于致裂煤的进汞退汞曲线的下方, 并且曲线之间的差距随着压力的增加越来越明显; 致裂煤的吸附脱附体积远高于原煤的吸附脱附体积, 致裂煤的脱附曲线在相对压力接近 0.95 时的下降速度要快于原煤; 原煤的分形维数大于致裂煤的分形维数, 因此致裂对煤层孔隙发育为大孔、增加孔隙体积具有促进作用, 致裂使煤内部连通性和煤层的透气性增强, 便于瓦斯的解吸与运移。该研究可为煤层气的抽采以及预防煤与瓦斯突出提供参考。

关键词: 二氧化碳致裂; 吸附特性; 孔隙结构特征; 分形特征; 不同压力

中图分类号: X936

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2024)03-0064-06

Influence of CO₂ Cracking on Adsorption Characteristics and Fractal Characteristics of Raw Coal

CHEN Siliang¹, JIANG Zebiao^{1,2}, FU Xiangxiang¹, QUAN Xiping¹, YANG Xifa¹, MO Qiaoshun¹

(1. School of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: To investigate the influence of carbon dioxide cracking on the adsorption characteristics of raw coal, scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP), and liquid nitrogen adsorption experiments are conducted on both untreated and fractured coal samples. The outcomes reveal a notable disparity in surface morphology: the raw coal exhibits a scarcity of fractures, whereas the fractured coal surface is pervaded by an extensive network of microfractures traversing the entire coal matrix. Analysis of the mercury intrusion-extrusion curves for both coal types indicates the presence of hysteresis loops, with the hysteresis loop of the fractured coal significantly larger than that of the raw coal. Notably, above a pressure threshold of 1.1 MPa, the mercury intrusion-extrusion curves of raw coal consistently resides beneath those of the fractured coal, and the disparity between the curves intensifies with increasing pressure. Furthermore, the adsorption-desorption volume of the fractured coal far exceeds that of the raw coal, with the desorption curve of the fractured coal demonstrating a steeper decline approaching a relative pressure of 0.95, indicative of enhanced gas release kinetics. Intriguingly, the fractal dimension calculations consistently yields lower values for the fractured coal compared to the raw coal, suggesting that fracturing promotes the development of macropores and augments pore volume within the coal seams. This enhancement in pore connectivity and permeability within the fractured coal facilitates the desorption and migration of gas, particularly methane, which holds significant implications for the enhancement of coalbed methane extraction and the mitigation of coal and gas outbursts.

收稿日期: 2022-11-09

基金项目: 贵州省科技厅资助项目(黔科合支撑[2020]4Y050)

* 通信作者, E-mail: 327552007@qq.com

Hence, this study provides valuable insights and serves as a reference for optimizing coalbed methane recovery strategies and enhancing mine safety.

Keywords: carbon dioxide cracking; adsorption characteristics; pore structure characteristics; fractal feature; different pressure

随着对煤炭资源需求的增加,煤矿开采深度也逐渐增加,这导致煤与瓦斯突出的危险性以及煤层气的抽采难度增大^[1].大量的研究成果发现,致裂煤和原煤的吸附特性和孔隙结构特征等有很大差异^[2-5],因此,运用理论与实验相结合的方法对原煤和致裂煤的吸附特性进行研究非常有意义.

目前,对煤吸附特性的研究成果丰硕.薛海腾等^[6]采用压汞实验与分形理论相结合的方法探究不同水分和挥发分下含瓦斯煤的吸附特性;蒋静宇等^[7]采用 N₂/CO₂ 吸附法和小角 X 射线散射(SAXS)表征手段对低阶煤的瓦斯吸附放散特性进行研究,得出低阶煤具有较强的吸附和放散特性;胡鑫等^[8]发现热解煤微分形维数受微孔影响最大,受温度影响反而不大;龚凯等^[9]利用自主研发的高压注水煤层吸附解吸设备,发现煤样的解吸特性随注水压力的增大而减小;许江等^[10]采用热压型煤成型实验装置探究温度对二次炭化型煤吸附特性的影响,发现煤的最大吸附量随着炭化温度的升高出现先增加后减小的趋势;严敏等^[11]利用阿伦尼乌斯修正式计算不同温度下的瓦斯解吸活化能,研究发现随着温度的升高,煤体瓦斯吸附量反而降低;姚壮壮^[12]利用煤粒瓦斯解吸实验平台,采用控制变量法分析煤粒在不同条件下的瓦斯解吸时变规律,得出温度越高,煤粒瓦斯的解吸量也越大;张遵国等^[13]开展了不同含水率的软煤吸附解析实验,发现随着软煤含水率的增加,软煤的塑性变形能力增强,解析能力也显著增强;马东民等^[14]对长焰煤、焦煤、无烟煤这3种煤样进行吸附解吸实验,得出甲烷吸附量与瓦斯压力的比值和压力的对数呈线性关系,压力越小,煤样的解吸率越高.

现有学者的研究主要从单一煤样的角度进行分析,尽管已有大量研究聚焦于原煤的吸附特性,但针对原煤与致裂煤(如经水力压裂、二氧化碳致裂等处理后的煤样)之间吸附特性的对比分析相对较少,因此有必要系统性地对比原煤与致裂煤的吸附特性,深入分析致裂过程对煤孔隙结构及分形维数的影响,进而揭示致裂煤吸附特性的内在机制.

1 样品采集及实验方法

1.1 实验样品采集及制样

本次实验所选煤样采自贵州水城县河边煤矿,将煤样通过破碎机破碎和振筛机筛选,得到不同粒径的煤样.取粒径为 0.15 mm 以下的原煤 200~300 g 用于工业分析,为得到更加可靠的结果,将所取煤样分为 2 组(编号为 1 和 2)进行测试,最后取实验结果的平均值,原煤煤样工业分析结果如表 1 所示;取致裂前后粒径为 0.5~1.0 mm 的煤样用于压汞实验;选取致裂前后粒径为 0.20~0.25 mm 的煤样用于低温液氮吸附实验;选取致裂前后的煤样进行压片,将煤样压成直径为 1.0 cm,厚小于 0.5 cm 的原片用于电镜扫描实验.所取煤样均使用保鲜膜进行包装,以保持其原始状态,随后立即送往实验室进行实验分析.

表 1 原煤煤样实验分析结果

序号	Mad	Ad	Vdaf	Fcad	%
1	1.89	14.85	15.32	67.94	
2	1.78	14.65	15.46	68.11	
平均值	1.84	14.75	15.39	68.02	

1.2 测试技术及分析方法

1.2.1 扫描电子显微镜实验(SEM)

使用 ZEISS SIGMA 扫描电子显微镜对致裂煤和原煤的微观表面结构进行对比观测,实验煤样的微观表面结构如图 1 所示.

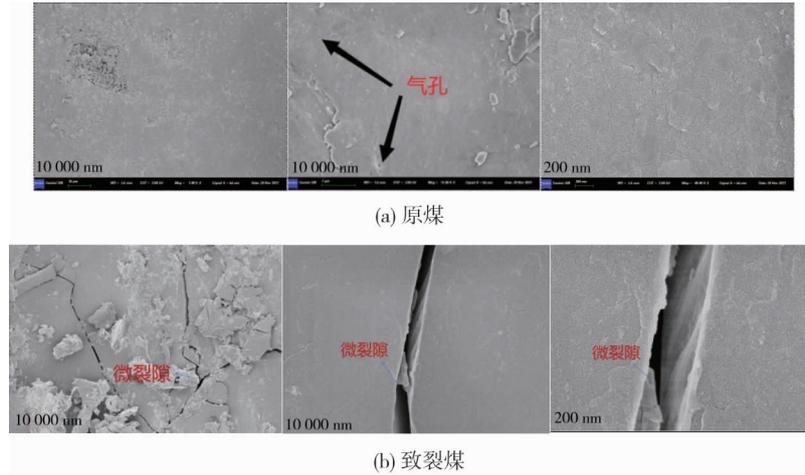


图 1 煤样微观表面结构

从图 1 可以看出:原煤表面分散少量的粒状颗粒、裂隙和气孔,其孔隙连通性能较差;致裂煤表面分散有大量的块状煤屑,也分布大量的微裂隙并贯穿整个煤体,这在很大程度上增加了煤层的渗透率和连通性。

1.2.2 压汞实验(MIP)

为探究原煤和致裂煤的孔隙形状和孔径分布,对原煤和致裂煤进行压汞实验,利用 Auto pore IV9510 压汞仪测量其孔隙结构.MIP 理论基础是基于 Washburn 方程:

$$P_{\text{Hg}} = \frac{-2\sigma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

式中: P_{Hg} 为进汞压力,MPa; σ 为汞的表面张力,J/m; θ 为汞与孔隙的接触角,(°); r 为孔隙半径,nm.

1.2.3 液氮吸附实验

采用美国麦克公司的 ASAP2020 型仪器对原煤和致裂煤进行液氮吸附实验,基于氮气的等温吸附曲线计算煤体孔隙比表面积和孔径分布.

1.2.4 分形模型

1) Menger 海绵模型

Washburn^[15]运用 Menger 海绵模型的理论思想,经过一系列的运算推导得到孔隙结构分形维数的计算式:

$$\ln \frac{dV}{dP_{\text{Hg}}} = A_1 \ln P_{\text{Hg}} + C; \quad (2)$$

$$D_1 = 4 + A_1. \quad (3)$$

式中: V 为孔隙体积,mL; C 为待定常量; A_1 为以 $\ln(dV/dP_{\text{Hg}})$ 与 $\ln P_{\text{Hg}}$ 做双对数曲线的斜率; D_1 为 Menger 模型分形维数.

2) 液氮吸附法分子模型

Pfeifer 等^[16]在 1989 年基于 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型提出的分形维数计算式为

$$\ln V = A_2 \ln \left(\ln \frac{P_0}{P} \right) + k; \quad (4)$$

$$D_2 = 3 + A_2. \quad (5)$$

式中: P_0 和 P 分别为饱和蒸汽压力和试验平衡压力,MPa; k 为待定常量; A_2 为以 $\ln V$ 和 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 在双对数坐标下的斜率,其大小与分形维数和吸附机理有关; D_2 为 FHH 模型分形维数.

2 实验结果与孔径分布表征分析

2.1 压汞实验结果及分析

孔隙分为 4 种类型,分别是微孔(<10 nm)、小孔(10~100 nm)、中孔(100~1 000 nm)和大孔(>1 000 nm)^[17].根据煤样的进汞退汞曲线,当进汞曲线和退汞曲线之间存在滞后环时,表明煤中主要有开放型孔隙;当进

汞曲线和退汞曲线之间没有滞后环时,表明煤中主要有半开放型孔隙;当进汞曲线向上凹陷,退汞曲线有下降趋势时,表明煤中存在墨水瓶型的孔隙^[18]。

本次实验中煤样的进汞退汞曲线如图2所示,原煤和致裂煤进汞退汞曲线都存在滞后环,且致裂煤的滞后环远大于原煤的滞后环,表明原煤和致裂煤都存在大量开放型孔隙,但是原煤存在较多的封闭型孔隙。从图2上看,当压力大于1.1 MPa时,原煤的进汞、退汞曲线分别位于致裂煤进汞、退汞曲线之下,并且曲线之间差距随着压力的增加越来越明显。说明在致裂作用下,煤内部孔隙进一步扩展发育为大孔,大孔数量增加,总的孔隙体积增大,进而煤内部连通性增强。

2.2 液氮吸附实验结果及分析

实验结果如图3所示,在相对压力小于0.05的情况下,所有煤样的吸附量均快速增加,在相对压力大于0.45后,出现了滞后回线。通过大量的研究,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将滞后环分为H1, H2, H3, H4这4种类型(图4)。对比观察图3和图4,可以确定煤样液氮吸附脱附曲线是H2和H3这2种滞后环类型的组合,其中致裂煤的液氮吸附脱附曲线与H2一致,原煤的液氮吸附脱附曲线是H2和H3的组合。当相对压力接近0.50时,原煤和致裂煤脱附曲线都出现明显的拐点,超过拐点后,原煤脱附曲线随着相对压力的增加而上升,最后与吸附曲线相接近,而致裂煤脱附曲线的变化趋势陡然上升,说明煤样的脱附能力都急剧增加。从图3还可以看出致裂煤的吸附脱附体积远高于原煤的吸附脱附体积,说明在致裂的作用下煤原有的孔隙结构发生改变,部分微小孔变为中大孔,煤的孔容增大,吸附量也增大。在相对压力接近0.95时,致裂煤的脱附曲线的上升速度要快于原煤,表明致裂煤的大孔数量要远多于原煤,并且连通性更好。综上分析可知,该实验结果与压汞实验的结果相吻合。

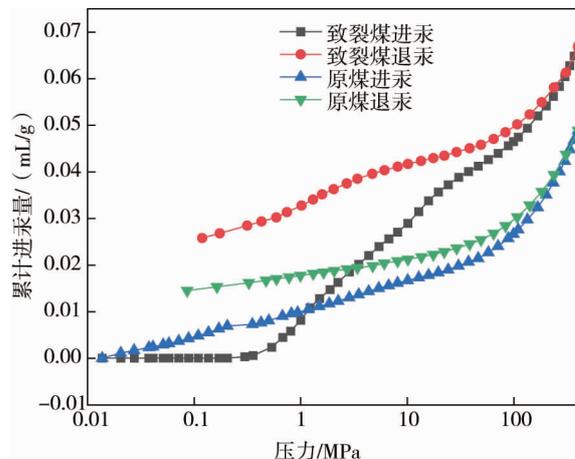


图2 煤样进汞退汞曲线

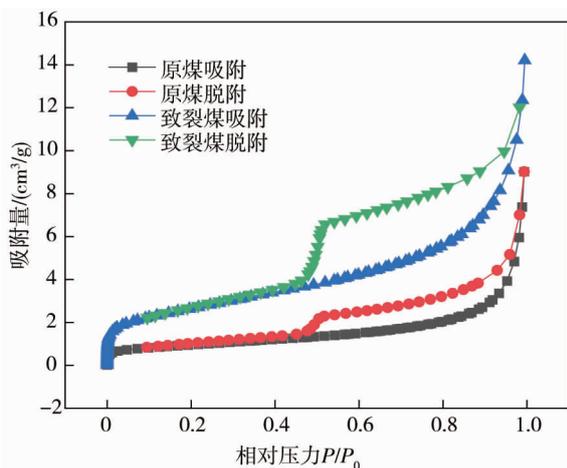


图3 煤样液氮吸附脱附等温曲线

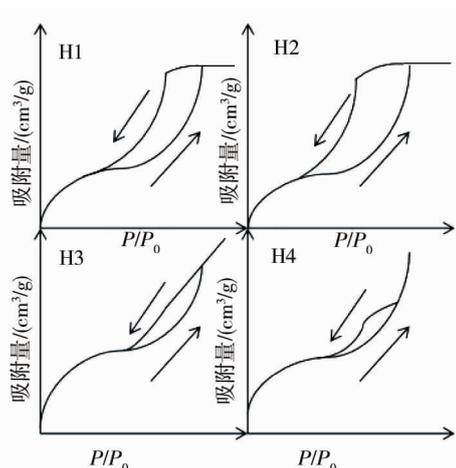


图4 滞后环类型

2.3 煤样孔径分布特征

2.3.1 基于压汞实验的煤样分形维数

根据压汞实验所得数据发现,在进汞压力小于100 Pa时,部分压力点对应的煤样孔隙体积为0,为便于分析,去除煤样孔隙体积为0的点之前的数据,再根据原煤和致裂煤的进汞退汞实验数据,使用Menger分形模型处理压汞实验的进汞退汞数据,获得原煤及致裂煤样品的分形曲线,如图5所示。为了具体量化煤样致裂前后的差异,计算煤样的分形维数,并将结果整理,如表2所示。通过表2知原煤在进汞压力大于10 000 Pa时,拟合度较差且分形维数大于3,进汞压力在100~10 000 Pa时,所得分形维数也大于3。因为煤的孔隙结构是一种三维空间上的分形结构,其分形维数应在2~3^[19],因此只考虑进汞压力小于100 Pa

时的分形维数,此时原煤分型维数为 2.989 93,拟合度为 0.950 38,拟合效果较好,说明 Menger 模型适用于压力较小时的原煤孔隙结构表征.同理,致裂煤只考虑进汞压力为 100~10 000 Pa 时的分形维数,此时拟合度为 0.986 25,拟合效果较好,分形维数为 2.818 02.对比原煤和致裂煤拟合度及不同压力阶段的分形维数,原煤的分形维数大于致裂煤的分形维数,表明原煤的复杂程度和粗糙程度都高于致裂煤,进一步说明煤样通过致裂后,其表面粗糙度和结构复杂程度降低,致裂煤的孔隙结构更单一,气体在致裂煤中的迁移通道更顺畅,有利于煤体内部气体的流通.

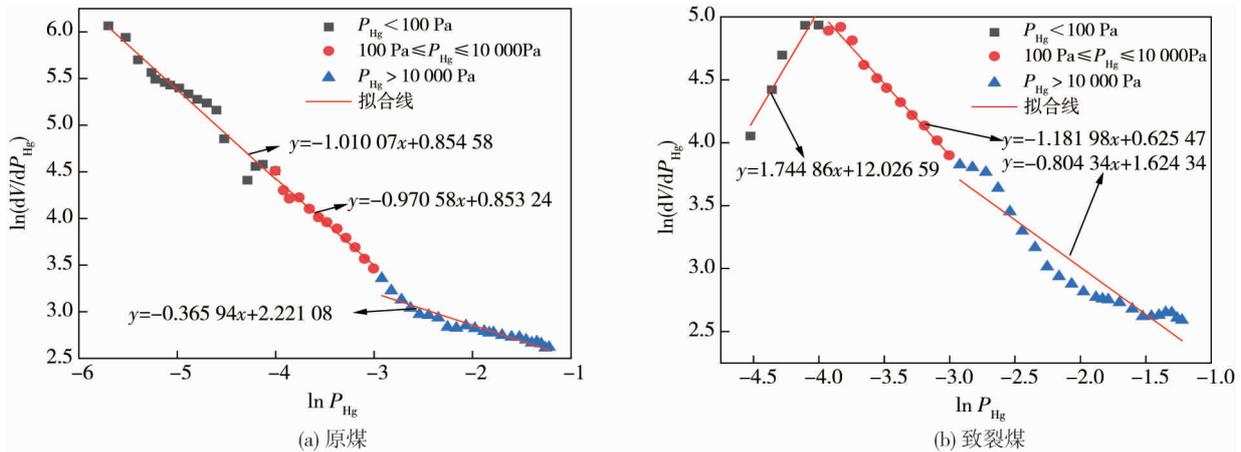


图 5 煤样的 Menger 模型分形曲线

表 2 压汞实验中煤样在不同压力范围的分形维数和拟合方程

煤样	进汞压力 P_{Hg}/Pa	分形维数	拟合度 R^2	拟合方程
原煤	<100	2.989 93	0.950 38	$y = -1.010 07x + 0.854 58$
	100~10 000	3.029 42	0.977 89	$y = -0.970 58x + 0.853 24$
	>10 000	3.634 06	0.898 33	$y = -0.365 94x + 2.221 08$
致裂煤	<100	5.744 86	0.924 24	$y = 1.744 86x + 12.026 58$
	100~10 000	2.818 02	0.986 25	$y = -1.181 98x + 0.625 47$
	>10 000	3.195 66	0.891 53	$y = -0.804 34x + 1.624 34$

2.3.2 基于液氮吸附实验的煤样分形维数

对于液氮吸附实验,由图 3 可以明显看出致裂煤的吸附曲线和脱附曲线在相对压力 P/P_0 为 0.5~1.0 阶段出现了滞后环,说明致裂煤的氮气吸附压力范围较大,所以选择式(5)作为拟合曲线斜率与分形维数的关系.同时采用相对压力较大的阶段的数据来计算原煤和致裂煤的分形维数,使用 FHH 分形模型处理液氮吸附脱附数据,获得原煤及致裂煤样品的分形曲线,如图 6 所示.根据拟合方程及式(5)计算煤样的分形维数,结果如表 3 所示.

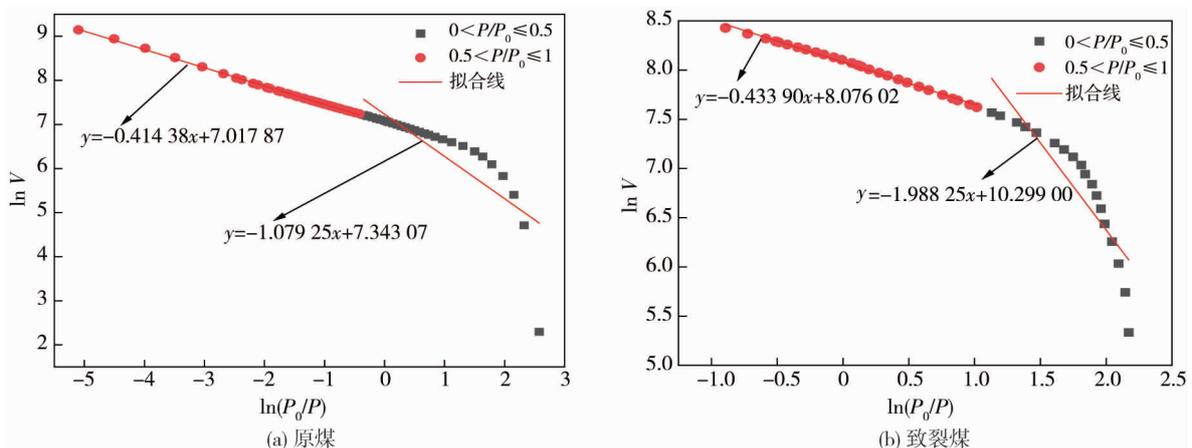


图 6 煤样的 FHH 模型分形曲线

从表3来看,原煤和致裂煤在 $0.5 < P/P_0 \leq 1.0$ 时的拟合度均较高,拟合效果较好,原煤和致裂煤的分形维数分别为2.585 62和2.566 10,虽然其数值比压汞实验所得的分形维数小,但是原煤的分形维数还是大于致裂煤的分形维数,说明二氧化碳致裂使孔隙内壁更加光滑,致裂后煤层的孔隙结构也更加单一.综上所述可得,二氧化碳致裂有利于煤样孔隙的扩展发育,液氮吸附实验数据分析结果与压汞实验数据分析的结果相吻合.

表3 液氮吸附实验中煤样的分形维数与拟合方程

煤样	相对压力	分形维数	拟合度 R^2	拟合方程
原煤	$0 < P/P_0 \leq 0.5$	1.920 75	0.670 01	$y = -1.079 25x + 7.343 07$
	$0.5 < P/P_0 \leq 1.0$	2.585 62	0.998 92	$y = -0.414 38x + 7.017 87$
致裂煤	$0 < P/P_0 \leq 0.5$	1.011 75	0.784 86	$y = -1.988 25x + 10.299 00$
	$0.5 < P/P_0 \leq 1.0$	2.566 10	0.995 76	$y = -0.433 90x + 8.076 02$

3 结论

- 1) 二氧化碳相变致裂增透技术可以使煤体裂隙增加并扩展发育,能改善煤体的透气性,有助于矿井瓦斯治理.
- 2) 二氧化碳相变致裂后,相同条件下致裂煤的累计进汞量和氮气吸附量都高于原煤,表明二氧化碳致裂增透效果较好.
- 3) 原煤的分形维数大于致裂煤的分形维数,表明致裂能够降低原煤表面粗糙度和孔隙结构复杂度.

参考文献:

- [1] 李铭杰,卢守青,司书芳,等.粒径损伤对原生煤和构造煤孔隙结构与分形特征的影响[J].中国安全生产科学技术,2022,18(7):88-94.
- [2] 戚灵灵,周晓庆,彭信山,等.基于低温氮吸附和压汞法的焦煤孔隙结构研究[J].煤矿安全,2022,53(7):1-6.
- [3] 朱宽,钟冬望,周桂松.二氧化碳膨胀爆破一次性致裂管性能研究与应用[J].爆破,2022,39(2):133-139.
- [4] 王俏,王兆丰,代菊花,等.深部煤层无烟煤甲烷吸附特性研究[J].煤矿安全,2021,52(6):28-33.
- [5] 彭鑫,江泽标,谢雄刚,等.CO₂致裂对煤孔隙解吸特性与分形特征影响研究[J].中国安全科学学报,2019,29(7):110-116.
- [6] 薛海腾,李希建,陈刘瑜.含瓦斯煤吸附特性影响因素研究[J].矿业研究与开发,2021,41(3):75-79.
- [7] 蒋静宇,程远平,张硕.低阶煤孔隙结构定量表征及瓦斯吸附放散特性[J].煤炭学报,2021,46(10):3221-3233.
- [8] 胡鑫,王超勇,孙强,等.核磁共振技术对热解煤孔隙结构分形特征研究[J].矿业研究与开发,2021,41(11):67-75.
- [9] 龚凯,睢燕明.不同注水压力对煤体解吸吸附影响的实验研究[J].煤炭技术,2019,38(1):113-115.
- [10] 许江,蔡果良,彭守建,等.温度对二次炭化型煤吸附特性及孔结构影响的研究[J].煤炭科学技术,2021,49(11):21-29.
- [11] 严敏,龙航,白杨,等.温度效应对煤层瓦斯吸附解吸特性影响的实验研究[J].矿业安全与环保,2019,46(3):6-10.
- [12] 姚壮壮.煤粒瓦斯解吸时变规律实验研究[J].工矿自动化,2020,46(5):94-98.
- [13] 张遵国,赵丹,曹树刚,等.软煤吸附解吸变形差异性试验研究[J].采矿与安全工程学报,2019,36(6):1264-1272.
- [14] 马东民,陈跃,杨甫,等.CH₄吸附与解吸试验数据的线性函数模型及应用研究[J].煤炭科学技术,2018,46(6):74-79.
- [15] WASHBURN E W. The dynamics of capillary flow[J]. Physical Review, 1921, 17(3): 273-283.
- [16] PFEIFER P, WU Y J, COLE M W, et al. Multilayer adsorption on a fractally rough surface[J]. Physical Review Letters, 1989, 62(17): 1997-2000.
- [17] 霍多特 B B. 煤与瓦斯突出[M].宋士钊,王佑安,译.北京:中国工业出版社,1966:15-30.
- [18] QU Z H, WANG G G X, JIANG B, et al. Experimental study on the porous structure and compressibility of tectonized coals[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(5): 2964-2973.
- [19] 李阳.构造煤多尺度孔隙结构与瓦斯扩散分形特征[D].焦作:河南理工大学,2019:70-77.