

安全科学与工程



移动扫码阅读

刘淑敏, 李学龙, 王登科. 液氮冷浸前后煤体的微观结构精细化表征方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 93-102.

LIU Shumin, LI Xuelong, WANG Dengke. Advanced characterization of coal microstructure before and after liquid nitrogen cold soaking[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 93-102.

液氮冷浸前后煤体的微观结构精细化表征方法研究

刘淑敏^{1,2,3}, 李学龙^{1,2,3}, 王登科³

(1. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学 能源与矿业工程学院, 山东 青岛 266590; 3. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地 (河南理工大学), 河南 焦作 454000)

摘要: 随着煤层增透技术的发展, 液氮冷浸致裂煤体促进瓦斯抽采的研究取得了广泛关注。为研究液氮冷浸对不同煤质煤体微观结构的改造效果, 分别采用电镜扫描仪、压汞仪和低温氮吸附仪对液氮冷浸前后不同煤质煤样(贫煤、肥煤和无烟煤)的微观结构进行了联合表征, 对比分析了液氮冷浸对不同煤质煤样孔体积、比表面积分布情况的影响。结果表明: 液氮冷浸煤体产生的热应力大于煤的抗拉强度, 导致煤的微结构破坏, 出现微裂隙萌生或颗粒脱落等现象, 显著增加煤的透气性; 液氮冷浸后不同煤质煤样的总孔体积和比表面积均增大, 肥煤总孔体积增长率最小, 其次是无烟煤, 贫煤总孔体积增长率最大; 液氮冷浸促使煤样内部微孔、小孔、中孔及宏孔/裂隙的孔体积均增大, 促使煤样内部大孔贯通形成宏孔/裂隙, 导致大孔的孔体积减少; 液氮冷浸后各煤样的孔比表面积均集中分布在 10~100 nm, 并有明显的峰值特征; 液氮冷浸促使贫煤、肥煤和无烟煤煤样的吸附量增大, 且处于中高压区 ($0.4 < p/p_0 < 1.0$) 时吸附量差值最大; 液氮冷浸能够有效改造不同煤质煤样的内部孔隙结构, 研究结果有利于揭示液氮致裂过程中煤储层宏观及微观孔裂隙的空间扩展与连通规律。

关键词: 液氮冷浸; 热应力; 孔径分布; 煤微观结构; 瓦斯吸附; 渗透率

中图分类号: TD315; TDT12 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)05-0093-10

Advanced characterization of coal microstructure before and after liquid nitrogen cold soaking

LIU Shumin^{1,2,3}, LI Xuelong^{1,2,3}, WANG Dengke³

(1. Mine Disaster Prevention and Control-Ministry of State Key Laboratory Breeding Base, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. College of Energy and Mining Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 3. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control (Henan Polytechnic University), Jiaozuo 454000, China)

Abstract: With the development of coal seam fracturing technology, promote the gas extraction by liquid nitrogen cold soaking fracturing coal has attracted widespread attention. In order to study the effect of liquid nitrogen cold soaking on the microstructures of different coals (lean coal, fat coal and anthracite) before and after liquid nitrogen cold soaking, the scanning electron microscopy (SEM), pore size distribution instrument and physical adsorption instrument were jointly characterized. The influence of liquid nitrogen cold soaking on the distribution of pore volume and specific surface area of different coal samples was comparatively analyzed. The results show that the thermal stress generated during the liquid nitrogen cold soaking destroys the microstructure of the coal or causes the initiation of micro-cracks. After liquid nitrogen cold soaking, the total pore volume and specific surface area of coal samples increase. The total pore volume growth rate of fat coal is the lowest, followed by anthracite, and the lean coal's is the highest. The volume of micropores, meso-pores and macropores/fractures in the coal samples increase. cold leaching of liquid nitrogen causes macropores to pass through and form macropores/fissures in coal samples, resulting in the reduction of pore volume of macropores. After liquid nitrogen cold soaking, the pore specif-

收稿日期: 2022-06-05 责任编辑: 朱恩光 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1192

基金项目: 国家自然科学基金项目资助项目(52204226); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022QE243); 泰山学者工程资助项目(tsqnz20221140)

作者简介: 刘淑敏(1991—), 女, 河南开封人, 讲师, 博士。E-mail: sminliu@126.com

通讯作者: 李学龙(1988—), 男, 河南台前人, 讲师, 博士(后)。E-mail: lixlcumt@126.com

ic surface area of each coal sample concentrate in the range of 10 – 100 nm, and has obvious peak characteristics. Liquid nitrogen cold soaking can increase the adsorption capacity of lean coal, fat coal and anthracite coal samples, and the adsorption capacity difference is the largest in the middle high pressure region ($0.4 < p/p_0 < 1.0$). Liquid nitrogen cold soaking can effectively transform the internal microstructure of different coals. The research results are helpful to reveal the spatial expansion and connectivity of macroscopic and microscopic pore fractures in coal reservoirs during liquid nitrogen cracking.

Key words: liquid nitrogen soaking; thermal stress; pore size distribution; micro structure of coal; gas adsorption; permeability

0 引 言

煤层气(瓦斯)作为煤的伴生物,是洁净的不可再生能源^[1]。中国煤矿 50% 以上属于高瓦斯煤层^[2],随着开采深度逐年增加,瓦斯气体压力和储量均增大,而煤层透气性逐渐降低,煤与瓦斯突出、煤层气爆炸等事故日趋严重^[3]。因此,如何有效改造煤层透气性是煤层气开发和瓦斯高效抽采的一项重大挑战。从 20 世纪 50 年代开始,多种造缝增透技术(如水力压裂^[4]、水力割缝^[5] 和水力冲孔^[6] 等)在煤矿开采中得到推广与应用,这些技术能够提高瓦斯抽采效果^[7]。然而,水力化措施在工程实践中压裂液会污染水资源环境,引起水资源浪费,在水资源匮乏地区难以应用。因此研究低渗透性煤层的无水化人工致裂技术具有重要意义。

为深入开展与推动煤矿井下瓦斯治理工作,无水化人工造缝增透技术(如超临界 CO₂ 或液态 CO₂^[8]、电化学法和微波致裂^[9] 等增透技术)取得了很好的应用效果并得到推广。20 世纪 90 年代, MCDANIEL 等^[10] 在 San Juan 煤层气产地进行了低温液氮注入煤层等一系列尝试性研究工作,研究表明低温液氮能够有效增大煤层渗透率。在常压下,液氮温度可达 -195.8 ℃,氮气在室温(20 ℃)和有限空间内的液/气化膨胀比为 1 : 694,同时由于液氮来源广泛,获取简单等优势^[11],低温液氮致裂技术引起了更多学者的关注。CHA 等^[12] 运用液氮温度极低的特点,将液氮注入岩石后与周围介质发生热传递,并在岩石内产生温度梯度,研究表明产生的温度梯度能够改造岩石内部孔/裂隙结构,形成大量的微裂隙。任韶然等^[13] 通过测试液氮冲击前后煤样的声波,发现液氮冲击导致煤的声波波速和幅度均降低,煤样渗透率增大。王乔等^[14] 采用 CT(Computed Tomography)对液氮致裂煤岩的过程进行了扫描,发现注氮可以实现煤储层增透、提高煤层气排采产量。张春会等^[15] 运用激光显微镜观测液氮冻融前后煤体微裂隙结构,结果表明由于液氮作用产生了温度拉应力和应力集中现象,导致煤体内部原生微裂隙延伸/扩展且萌生新的微裂隙,有效提高了煤层渗透率。

煤储层是由骨架、割理、裂隙与孔隙构成的典型

多孔介质^[16],煤储层的物理力学性质、煤层气赋存机制及煤层气解吸、扩散和渗流等宏观现象均与煤储层的微观结构有关^[17]。复杂的孔隙结构对煤储层孔/裂隙结构的精确量化表征带来巨大困难,目前常用的微观结构测试方法有电子显微镜扫描(SEM)、CT扫描、核磁共振技术、压汞法和气体吸附法等。CAI 等^[18] 运用 SEM 观测煤的微裂隙、孔洞变化,研究了温度和压力对煤微观结构的影响。王登科等^[19] 和刘淑敏等^[20] 运用 SEM 和 CT 扫描等技术对不同温度冲击前后煤内部孔隙结构和裂隙演化进行了观测,定量分析了温度冲击对煤体微观结构的影响规律。傅雪海等^[21]、赵志根等^[22] 利用汞孔隙测定仪和低温氮吸附法对煤孔径进行测定,根据测定结果将煤孔隙划分为两级:扩散孔隙(< 65 nm)和渗透孔隙(> 65 nm)。降文萍等^[23]、周俊义等^[24] 根据压汞及低温氮吸附实验结果,分析了构造煤的孔径分布、孔容以及比表面积的特点,阐述了构造煤的孔隙类型,并探讨了孔隙类型对煤层透气性的影响。王凯等^[25]、胡宝林等^[26] 基于分形理论,通过分析鄂尔多斯盆地煤储层的低温氮吸附试验结果,计算得到煤样的分形维数,并建立了分形维数与煤对甲烷吸附能力的关系。蔡承政等^[27-28]、周科平等^[29-30] 采用核磁共振技术对冻融前后煤岩试样进行了测试,得到煤岩试样冻融前后的弛豫时间 T_2 分布、孔隙结构成像和表面积变化等。QIN 等^[31] 为研究液氮冻融作用下煤样微结构的演化规律,借助核磁共振技术精确测试了液氮冻融前后煤样的孔径分布,分析了液氮冻融时间和冻融循环次数对煤样孔隙率的影响。

目前,液氮致裂作为一种创新型人工造缝增透技术,在煤层气抽采中具有广阔的应用前景,但液氮对煤储层孔隙结构的改造和影响研究较少。笔者采用高低温试验系统完成液氮冷浸煤样试验,运用电镜扫描仪、全自动孔径分析仪和 ASAP2020 型物理吸附仪在同等条件下分别测试液氮冷浸前后煤样表面的微结构、孔径分布与孔体积等,对比分析液氮冷浸前后煤样孔裂隙结构的演化规律,定量表征液氮冷浸对煤储层内部各阶段孔径的孔体积、孔比表面积的影响。研究有利于揭示液氮致裂过程中煤储层宏观及微观孔裂隙空间扩展与连通规律,促进煤层

瓦斯抽采,实现煤层气高效开发及利用的目的。

1 试验设备与方法

1.1 试样采集与制备

试验煤样分别取自大平煤矿的贫煤;平煤五矿的肥煤;古汉山煤矿的无烟煤。煤样均在新暴露煤壁处采集,封存带回实验室后将井下采集到的大块原煤破碎,严格按照试验设计与要求,用分选筛,筛选出粒径为3~6 mm的颗粒煤,60~80目(粒径0.180~0.250 mm)的粉煤,制取煤样如图1所示。试验所用煤样的工业分析结果见表1。



图1 煤试样

Fig.1 Coal samples

表1 试验煤样基本参数

Table 1 Results of proximate analysis for coal samples

煤样	工业分析/%				R_o /%
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d	
肥煤	1.24	14.56	25.16	59.04	1.15
贫煤	0.46	13.69	18.92	66.93	1.53
无烟煤	1.08	8.79	5.57	84.56	3.46

注: R_o 为镜质体反射率。

1.2 试验设备

SLX-80型高低温处理系统(图2a)能够提供-196~180℃的高低温测试环境,温度精度为 ± 2 ℃,升/降温速度为0~10℃/min。JSM-6390LV扫描电镜运用聚焦电子束在试样的表面逐点进行扫描成像(图2b),可以将二次电子和背散射电子信号按照任意比例混合,以期得到最佳成像效果。压汞仪(图2c)用于分析不同粒度的粉末或固体试样的孔径分布、总孔容和总比表面积等物理特性。ASAP2020型低温氮吸附仪(图2d)的测量基于氮吸附静态容量法,可以进行煤岩样品的吸附解吸等温线、比表面积、总孔体积及孔径分布等分析测定。由于压汞法和低温氮吸附法的可测孔径范围有限,研究联合压汞法与低温氮吸附法综合、定量表征液氮冷浸前后煤孔隙结构特征。



图2 试验设备

Fig.2 Experimental equipment

1.3 试验方案

具体试验方案如下:

1) 煤样干燥。将筛选好的煤样放入恒温干燥箱内干燥至恒重,取出煤样放入密封袋,分为原始煤样组和液氮冷浸组。

2) 液氮冷浸试验。将液氮冷浸组煤样放入深冷箱内,并冲液氮浸没煤样,煤样温度完全达到液氮温度后,结束液氮冷浸试验,让煤样自然恢复至常温以备后续试验使用(常温下煤样中无液氮)。

3) 扫描电镜试验。将粒径3~8 mm颗粒煤进行真空镀膜,放在显微镜载物台上,观察液氮冷浸前后煤样表面微观结构。

4) 压汞试验。将煤样称重后放入样品管,用密封脂封装样品管口并称重,将称重后的样品管放入低压仓自动分析,分析结束后,取出样品管称重并放入高压仓进行分析。

5) 低温氮吸附试验。取原始煤样组和液氮冷浸组60~80目(粒径0.180~0.250 mm)煤粉各5 g,分别放进不同的煤样罐内,设定试验温度(77 K),通过氮气在煤样表面的吸附规律进而测定煤的比表面积和孔体积。

2 试验结果及分析

2.1 电镜扫描结果分析

液氮冷浸前后各煤样的电镜扫描试验结果对比如图3所示。对比原始煤样表面电镜扫描结果,液氮冷浸后不同煤质煤样表面出现微裂缝萌生,或在局部破碎区出现颗粒脱落现象。由于温度场变化,

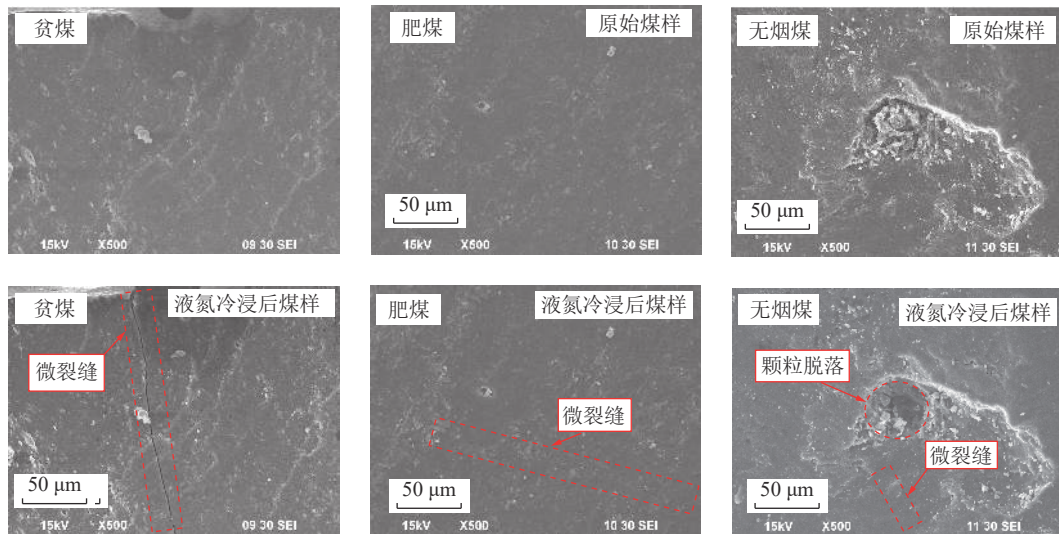


图3 液氮冷浸前后各煤样扫描电镜

Fig.3 SEM of coal samples before and after liquid nitrogen soaking

煤体各组分相互约束不能自由变形所产生的热应力可根据式(1)进行计算^[32]:

$$\sigma_{ij} = \alpha_{ij} E_{ij} \Delta T \delta_{ij} \quad (1)$$

式中: σ_{ij} 为热应力, GPa; α_{ij} 为煤体线膨胀系数, 利用膨胀仪试验测得, $21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; E_{ij} 为煤体弹性模量, MPa; ΔT 为温度变化, $^\circ\text{C}$; δ_{ij} 为 Kronecker 符号, 取 1。

由式(1)可得, 液氮冷浸贫煤、肥煤和无烟煤时产生的热应力分别为 4.09、6.05、7.20 MPa。而不同煤质的抗拉强度 σ_t 在 0.41 ~ 2.31 MPa 波动。因此, 液氮冷浸产生的热应力大于煤的抗拉强度, 破坏煤的微结构, 促使煤内部萌生新裂缝, 显著增加煤的透气性。

2.2 压汞试验结果分析

液氮冷浸前后煤体的孔径分布特征如图4所示, 具体压汞试验结果见表2。根据霍多特^[33]的十进制分类方法, 按照微孔(孔径 < 10 nm)、小孔(孔径 10 ~ 100 nm)、中孔(孔径 100 ~ 1 000 nm)、大孔(孔径 > 1 000 nm)分析液氮冷浸对贫煤、肥煤和无烟煤孔隙结构的改造效果。

由图4可以发现, 贫煤、肥煤和无烟煤孔体积在孔径 100 ~ 100 000 nm 时的分布具有一定的峰值特征。贫煤液氮冷浸前后中孔占比分别为 79.16% 和 74.47%; 液氮冷浸前后肥煤煤样中孔与总体积比值分别为 65.48% 和 59.80%; 无烟煤原始煤样的中孔占总孔体积的 69.47%, 液氮冷浸后无烟煤中孔占总孔体积的 66.61%。液氮冷浸对贫煤、肥煤和无烟煤的总体改造效果大致相似: 对比原始煤样, 液氮冷浸后煤内的小孔和中孔体积均增加, 大孔体积略有减小, 宏孔/裂隙增大, 体现为煤表面萌生微裂缝, 与 SEM

结果具有一致性。

根据表2分析可知, 相较原始煤样, 液氮冷浸后贫煤、肥煤和无烟煤的总孔体积和比表面积均有所增加; 对比贫煤原始煤样的总孔体积和比表面积, 液氮冷浸后贫煤煤样的总孔体积增加了 51.61%, 总孔比表面积增加了 459.67%; 其中, 液氮冷浸后贫煤煤样的小孔体积和比表面积分别增加了 107.92%、569.88%, 中孔的体积和比表面积分别增加了 42.63%、350.30%, 大孔的体积和比表面积相对减小, 分别减少了 100% 和 91.22%, 其原因为液氮冷浸作用促使煤内大孔贯通形成微裂隙。液氮冷浸后肥煤煤样的总孔体积和比表面积分别增加了 9.67% 和 64.73%。液氮冷浸后无烟煤煤样的总孔体积和比表面积分别增加了 18.64% 和 235.23%。液氮冷浸后肥煤、无烟煤煤样小孔、中孔、大孔和宏孔/裂隙的孔体积和孔比表面积与贫煤样各阶段孔径的孔体积和孔比表面积具有相一致的变化趋势。

由图5可见, 液氮冷浸前后各煤样的孔比表面积均集中分布在 10 ~ 100 nm, 并有明显的峰值特征, 说明贫煤、肥煤和无烟煤孔隙的分选性较好。贫煤原始煤样的小孔占总比表面积的 97.90%, 液氮冷浸后为 98.87%; 液氮冷浸前后肥煤煤样内部小孔与总比表面积比值分别为 97.95% 和 98.39%; 无烟煤液氮冷浸前后煤样小孔分别贡献了总比表面积的 81.83% 和 97.95%。

由于煤是非均质材料, 在常温、低温环境下发生不均衡的收缩或膨胀, 使得煤内部各阶段孔径的孔体积与比表面积呈现不同程度的增加或减小^[14]。液氮冷浸后肥煤内部总孔体积增长率最小, 其次是无

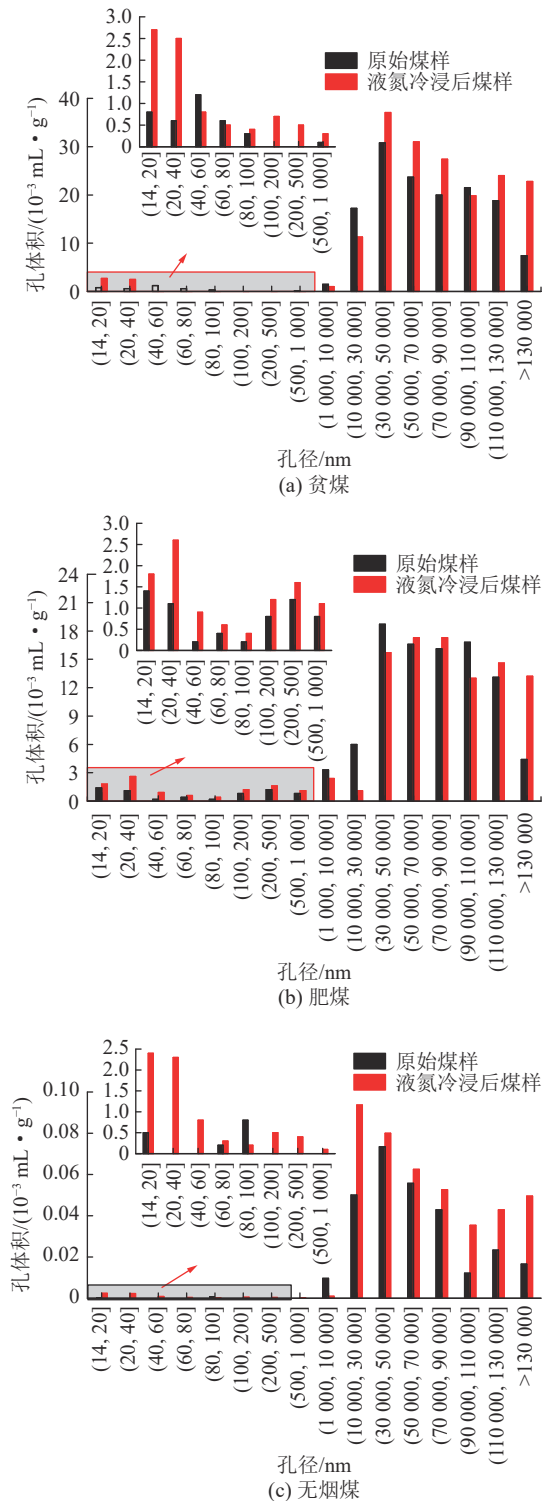


图4 液氮冷浸前后煤不同孔径下的孔体积分布

Fig.4 Pore volume distribution of different pores before and after liquid nitrogen soaking

烟煤, 贫煤内部总孔体积增长率最大, 说明液氮冷浸对贫煤的改造效果最好(图6)。液氮冷浸后贫煤、肥煤和无烟煤煤样内部小孔和中孔体积均增大, 大孔孔隙体积均减小, 而宏孔/裂隙更加发育, 出现此种结果的原因是液氮冷浸促使煤内部的大孔孔隙贯通形

成宏孔/裂隙, 进而增加了煤层气的运移通道^[9]。

2.3 低温液氮吸附试验结果分析

根据低温氮吸附试验数据, 绘制出各煤样的吸附解吸等温线, 如图7所示。

由图7可知, 液氮冷浸前后贫煤、肥煤和无烟煤的吸附解吸等温线均呈现反“S”型, 根据IUPAC(国际理论与应用化学联合会)^[34]吸附等温线的划分方案, 图7中的低温氮吸附曲线属于IV型。当相对压力处于低压区($p/p_0 < 0.1$)时, 吸附曲线呈上凸状, 吸附量随相对压力升高而缓慢增加, 增加幅度逐渐减小; 当相对压力处于高压区($0.8 < p/p_0 < 1.0$)时, 吸附曲线呈下凹状, 随着相对压力的增加, 吸附量急剧上升, 上升幅度逐渐增大; 当相对压力趋近1.0时, 仍未达到饱和吸附状态, 说明煤样中存在较大孔隙, 氮气在较大孔隙中发生了毛细凝聚, 引起吸附量急剧上升; 此外, 当相对压力处于中高压区($0.4 < p/p_0 < 1.0$)时, 吸附曲线与脱附曲线均出现分离现象, 形成“滞后环”, 表明煤样内部中孔居多。液氮冷浸后贫煤、肥煤和无烟煤煤样的吸附解吸等温线均在原始煤样的吸附解吸等温线上方, 即当相对压力相等时, 液氮冷浸促使贫煤、肥煤和无烟煤煤样的吸附量增大, 且处于中高压区($0.4 < p/p_0 < 1.0$)时吸附量差值最大, 表明液氮冷浸能有效改造贫煤、肥煤和无烟煤内部孔隙结构, 并对中孔的改造效果最好。可能是由于液氮冷浸煤样后, 小孔转化为中孔, 小孔增加缓慢, 中孔增加迅速^[35]。

图8给出了液氮冷浸前后各煤样孔体积和比表面积随孔径变化的分布情况。可以看出, 不同煤样经液氮冷浸后的孔体积和比表面积均增长。贫煤、肥煤和无烟煤原始煤样孔体积均在10~100 nm小孔径范围内第1次出现峰值, 分别为 3.38×10^{-4} 、 2.16×10^{-3} 、 3.26×10^{-4} mL/g; 液氮冷浸后各煤样对应的峰值分别为 6.03×10^{-4} 、 2.46×10^{-3} 、 3.11×10^{-4} mL/g; 贫煤、肥煤和无烟煤原始煤样孔体积均在100~1 000 nm孔径范围内第2次出现峰值, 其值分别为 4.6×10^{-3} 、 3.34×10^{-3} 、 6.44×10^{-4} mL/g; 液氮冷浸后各煤样对应的峰值分别为 16.9×10^{-3} 、 4.88×10^{-3} 、 6.92×10^{-4} mL/g。随着孔径增大, 液氮冷浸前后各煤样孔比表面积与孔体积具有相似的变化趋势, 液氮冷浸前后贫煤和无烟煤中孔数量最多, 对总孔体积的贡献最大。液氮冷浸前后肥煤小孔和中孔对总孔体积的贡献都相对较大, 微孔对总孔体积贡献最小。表3是低温氮吸附法测得各煤样孔体积分布和孔比表面积分布。

表2 液氮冷浸前后煤的各孔径阶段孔体积与比表面积分布

Table 2 Pore volume and specific surface area distribution of coal at various pore sizes before and after liquid nitrogen soaking

煤样	条件	总孔体积/(mL·g ⁻¹)	总孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	α/%				β/%			
				小孔	中孔	大孔	宏孔/裂隙	小孔	中孔	大孔	宏孔/裂隙
贫煤	原始	0.282 1	6.584 7	18.362 3	79.156 3	0.354 5	2.126 9	81.830 6	0.510 3	17.215 7	0.443 5
	试验	0.427 7	36.852 4	25.181 2	74.468 1	0	0.350 7	97.945 3	0.410 6	1.510 1	0.134 0
肥煤	原始	0.098 2	21.737 4	27.189 4	65.478 6	3.971 5	3.360 5	97.950 1	1.177 2	0.817 0	0.055 2
	试验	0.107 7	35.808 5	31.754 9	59.795 7	2.599 8	5.849 6	98.388 7	1.162 6	0.401 3	0.047 5
无烟煤	原始	0.149 7	12.003 0	27.187 7	69.472 3	1.002 0	2.338 0	97.897 2	0.037 5	1.906 2	0.158 3
	试验	0.177 6	40.236 7	29.448 2	66.610 4	0.056 3	3.885 1	98.872 7	0.538 6	0.540 3	0.049 2

注：α为各孔径段孔体积占总孔体积的百分比，%；β为各孔径段孔比表面积占总孔比表面积的百分比，%。

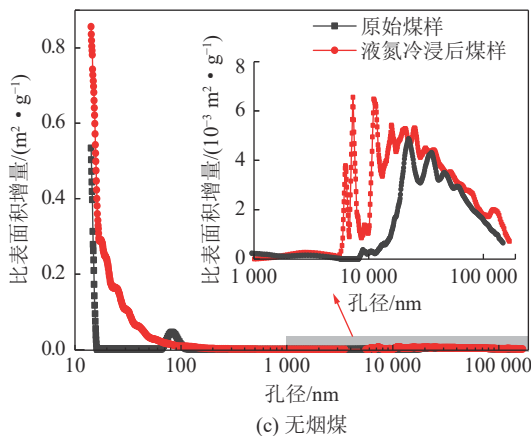
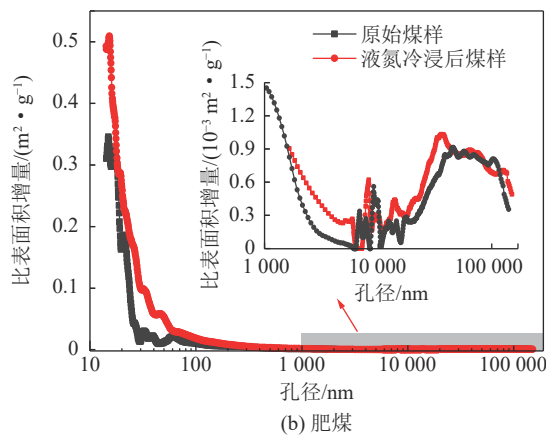
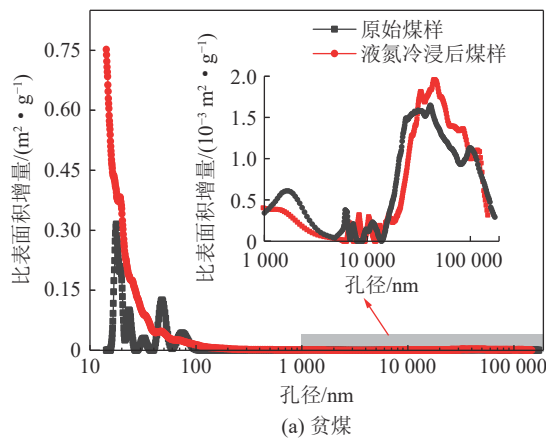


图5 比表面积变化量随孔径变化

Fig.5 Variation of specific surface area changes with pore size

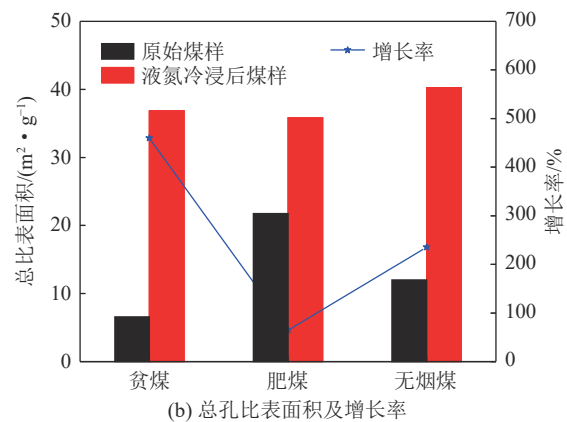
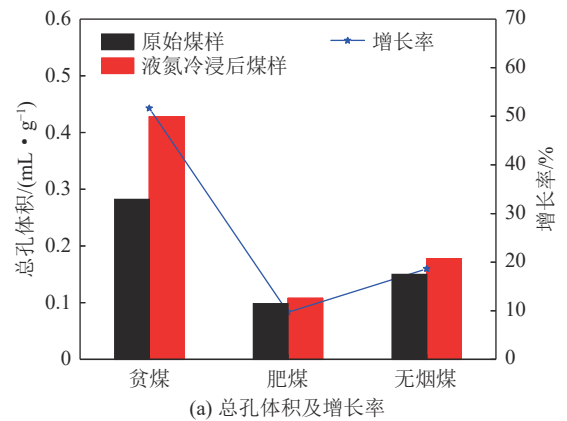


图6 液氮冷浸前后各煤样的总孔体积、孔比表面积及增长率(压汞法)

Fig.6 Total pore volume, pore specific surface area and growth rate of coal samples before and after liquid nitrogen soaking (mercury injection method)

由表3可知,液氮冷浸前后各煤样内部微孔对总孔体积的贡献较小,中孔对总孔体积的贡献最大;液氮冷浸后各煤样的总孔体积及总孔比表面积均较原始煤样的大。液氮冷浸后贫煤的总孔体积从0.007 mL/g增大到0.023 mL/g,增加了228.57%;微孔体积增加了38.46%,小孔体积增加了45.72%,中孔体积增加了253.59%。液氮冷浸后肥煤的总孔体积为0.013 mL/g,比原始煤样的总孔体积(0.010 mL/g)增加了30.00%;小孔体积增加了16.62%,中孔体积

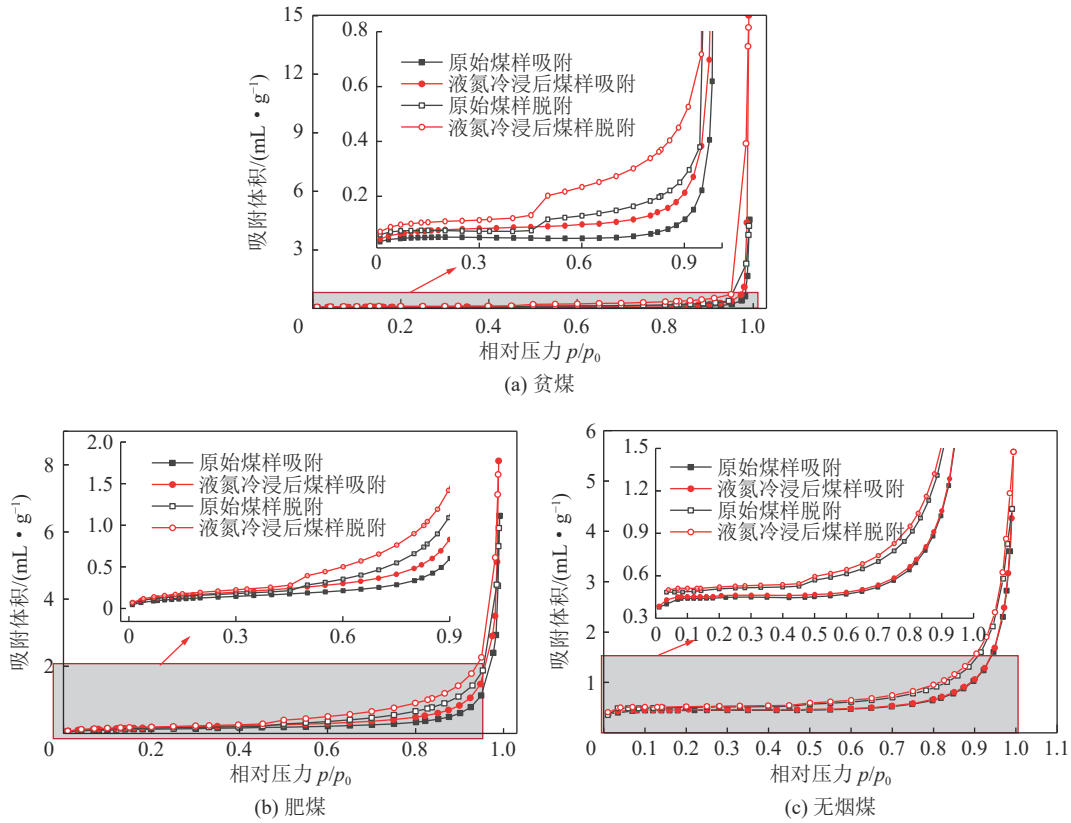


图7 各煤样低温氮吸附解吸等温曲线

Fig. 7 Low temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of coal samples

增加了 31.81%，微孔体积的增长幅度最大为 142.86%。无烟煤原始煤样总孔体积为 0.009 mL/g，而液氮冷浸后达到 0.013 mL/g，增加了 44.44%；其微孔、小孔和中孔孔体积均不同程度增加。同样从表 3 可以发现，

液氮冷浸前后各煤样孔比表面积在各阶段孔径的变化规律与孔体积相一致，微孔对总孔比表面积的贡献较小，总孔比表面积主要由小孔和中孔提供。液氮冷浸后贫煤的总孔比表面积增加了 206.93%，中孔

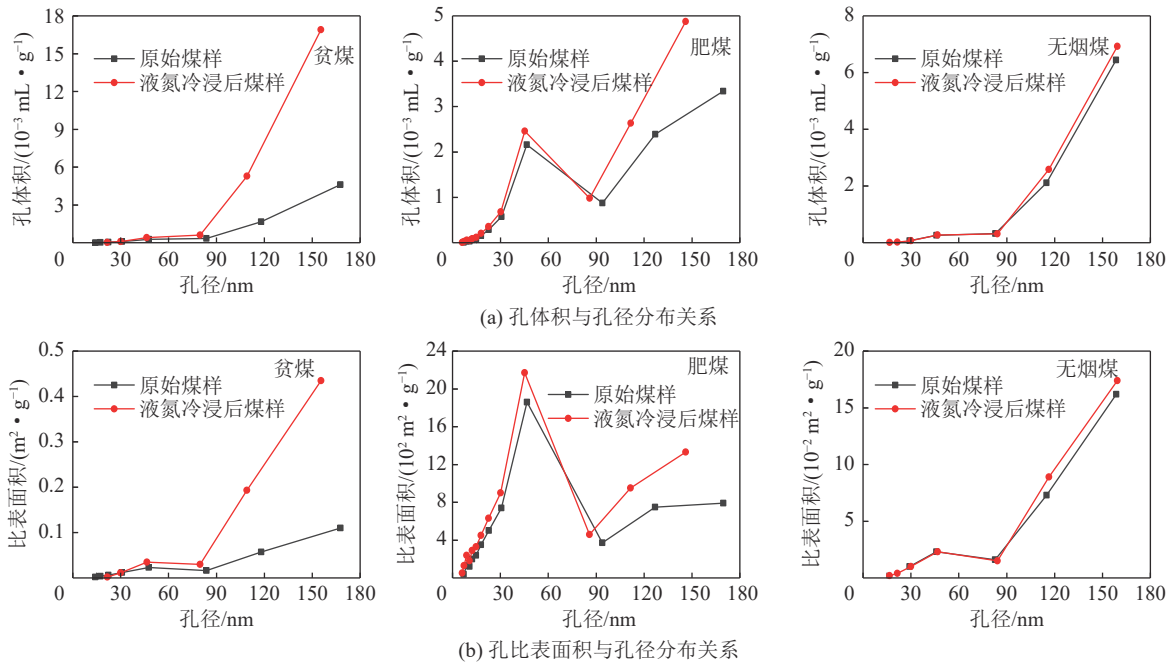


图8 各煤样孔体积和孔比表面积随孔径变化分布关系

Fig. 8 Relationship between specific surface area and pore size distribution of coal samples

表3 低温氮吸附试验测试煤样孔体积和孔比表面积分布

Table 3 Distribution of pore volume and specific surface area of coal samples by nitrogen adsorption experiment

煤种	条件	总孔体积/(mL·g ⁻¹)	总孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	$\alpha/\%$			$\beta/\%$		
				微孔	小孔	中孔	微孔	小孔	中孔
贫煤	原始	0.007	0.231	0.18	10.78	89.04	0.43	27.27	72.29
	试验	0.023	0.709	0.08	4.75	95.17	0.42	11.00	88.58
肥煤	原始	0.010	0.609	0.35	42.18	57.47	2.79	71.92	28.08
	试验	0.013	0.811	0.68	39.10	60.22	5.18	66.71	33.29
无烟煤	原始	0.009	0.289	0.25	7.18	92.57	1.73	16.96	81.31
	试验	0.013	0.326	0.26	5.44	94.29	2.76	16.56	80.67

注： α 为各孔径段孔体积占总孔体积的百分比，%。 β 为各孔径段孔比表面积占总孔比表面积的百分比，%。

比表面积变化最大，增加了276.05%。液氮冷浸后无烟煤总孔比表面积增加了12.80%，微孔比表面积增加幅度最大达到80.00%。液氮冷浸后肥煤的总孔比表面积增加了33.17%，其中微孔比表面积增加最多，从0.017 m²/g增大到0.042 m²/g，增加了147.06%。

综合上述，液氮冷浸后各煤样总孔体积与总孔比表面积呈现不同幅度增长，对贫煤内部孔隙结构改造效果最佳，液氮冷浸能够有效改造贫煤、肥煤和无烟煤内部微观结构(图9)。煤体在液氮冷浸的环

境下产生热应力，远大于煤体强度，促使煤体孔裂隙发育^[9,20]，与SEM、压汞结果相一致。

3 结 论

1)煤在液氮冷浸时发生不均匀收缩膨胀，产生的热应力大于煤的抗拉强度，促使煤表面微裂缝萌生或局部破碎区的颗粒脱落。

2)通过对比分析压汞试验结果发现，液氮冷浸前后不同变质程度煤样总孔体积的60%以上是中孔；而小孔对总孔比表面积的贡献最大，液氮冷浸前后各煤样小孔比表面积占比均高于90%。

3)压汞试验和低温氮吸附试验结果均显示，液氮冷浸使不同煤质煤样内部的微孔、小孔及中孔孔容和比表面积均以不同增长率增大，大孔体积和比表面积稍有减小，宏孔/裂隙均增大。

4)相较贫煤、肥煤和无烟煤原始煤样，液氮冷浸后各煤样的总孔体积和比表面积均增大，液氮冷浸有效改造了不同煤质内部孔隙结构，且对贫煤的改造效果最佳。

参考文献(References):

- [1] 李树刚, 钱鸣高. 我国煤层与甲烷安全共采技术的可行性[J]. 科技导报, 2000, 18(6): 39-41.
LI Shugang, QIAN Minggao. Simultaneous safety extraction of coal and coal-bed methane in China[J]. Science and Technology Review, 2000, 18(6): 39-41.
- [2] 袁 亮. 我国深部煤与瓦斯共采战略思考[J]. 煤炭学报, 2016, 41(1): 1-6.
YUAN Liang. Strategic thinking of simultaneous exploitation of coal and gas in deep mining[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(1): 1-6.
- [3] 谢和平, 周宏伟, 薛东杰, 等. 煤炭深部开采与极限开采深度的研究与思考[J]. 煤炭学报, 2012, 37(4): 535-542.
XIE Heping, ZHOU Hongwei, XUE Dongjie, et al. Research and consideration on deep coal mining and critical mining depth[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(4): 535-542.

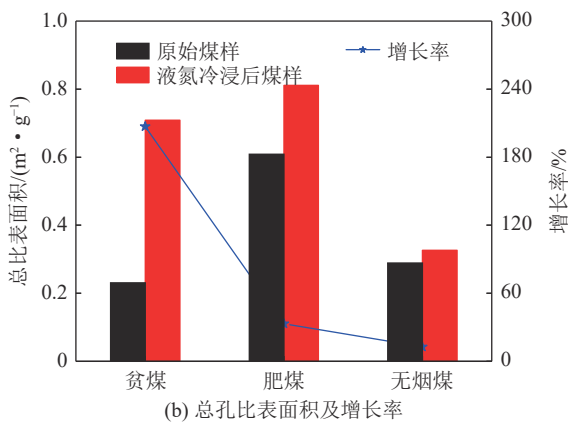
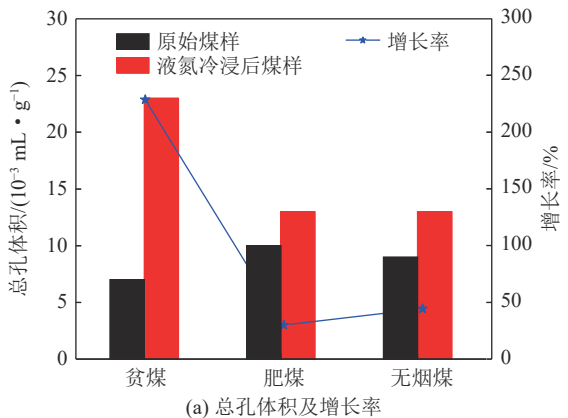


图9 液氮冷浸前后各煤样的总孔体积、孔比表面积及增长率(低温氮吸附法)

Fig.9 Total pore volume, pore specific surface area and growth rate of coal samples before and after liquid nitrogen soaking (low temperature nitrogen adsorption method)

- [4] 司瑞江,李飞鹏,赵璐璐,等. 区段大煤柱水力压裂切顶护巷技术研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(7): 282-287.
SI Ruijiang, LI Feipeng, ZHAO Lulu, *et al.* Research on hydraulic fracturing roof cutting and roadway protection technology with wide sublevel coal pillar[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(7): 282-287.
- [5] 郑春山,林柏泉,杨威,等. 水力割缝钻孔喷孔机制及割缝方式的影响[J]. 煤矿安全, 2014, 45(1): 5-8,12.
ZHENG Chunshan, LIN Baiquan, YANG Wei, *et al.* Hole-spraying mechanism of hydraulic slotting drilling and the influence of slotting mode[J]. Safety in Coal Mines, 2014, 45(1): 5-8,12.
- [6] 李冰,刘见宝,任建刚,等. 水力冲孔对煤微观孔隙和结构成分影响的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(8): 131-138.
LI Bing, LIU Jianbao, REN Jiangang, *et al.* Experimental study of influence of hydraulic punching on microscopic pores and structural components of coal[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 131-138.
- [7] 王耀锋,何学秋,王恩元,等. 水力化煤层增透技术研究进展及发展趋势[J]. 煤炭学报, 2014, 39(10): 1945-1955.
WANG Yaofeng, HE Xueqiu, WANG Enyuan, *et al.* Research progress and development tendency of the hydraulic technology for increasing the permeability of coal seams[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(10): 1945-1955.
- [8] 王磊,梁卫国. 超临界CO₂压裂下煤岩体裂缝扩展规律试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(2): 65-70.
WANG Lei, LIANG Weigu. Experimental study on crack propagation of coal-rock mass under supercritical CO₂ fracturing[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(2): 65-70.
- [9] YAN F Z, LIN B Q, ZHU C, *et al.* Experimental investigation on anthracite coal fragmentation by high-voltage electrical pulses in the air condition: Effect of breakdown voltage[J]. Fuel, 2016, 183(11): 583-592.
- [10] MCDANIEL B W, GRUNDMANN S R, KENDRICK W D, *et al.* Field applications of cryogenic nitrogen as a hydraulic fracturing fluid[C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1997, Delta: 561-572.
- [11] 王登科,张平,刘淑敏,等. 温度冲击下煤层内部孔缝结构演化特征实验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(12): 3395-3403.
WANG Dengke, ZHANG Ping, LIU Shumin, *et al.* Experimental study on evolutionary characteristics of pore-fissure structure in coal seam under temperature impact[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(12): 3395-3403.
- [12] CHA M S, YIN X L, KNEAFSEY T, *et al.* Cryogenic fracturing for reservoir stimulation-Laboratory studies[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, 124: 436-450.
- [13] 任韶然,范志坤,张亮,等. 液氮对煤岩的冷冲击作用机制及试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(S2): 3790-3794.
REN Shaoran, FAN Zhikun, ZHANG Liang, *et al.* Mechanisms and experimental study of thermal-shock effect on coal-rock using liquid nitrogen[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, 32(S2): 3790-3794.
- [14] 王乔,赵东,冯增朝,等. 基于CT扫描的煤岩钻孔注液氮致裂试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(4): 149-154.
WANG Qiao, ZHAO Dong, FENG Zengchao, *et al.* Experimental study on fracturing of coal by injection liquid nitrogen in drill based on CT scanning[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(4): 149-154.
- [15] 张春会,耿哲,徐刚,等. 液氮冻融循环作用下饱水煤样力学特性试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(10): 218-224.
ZHANG Chunhui, GENG Zhe, XU Gang, *et al.* Experimental study on mechanical properties of saturated coal sansubjected to freezing-thawing cycles of liquid nitrogen[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(10): 218-224.
- [16] 周动,冯增朝,赵东,等. 煤吸附瓦斯细观特性研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(1): 98-102.
ZHOU Dong, FENG Zengchao, ZHAO Dong, *et al.* Study on mesoscopic characteristics of methane adsorption by coal[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(1): 98-102.
- [17] 王登科,魏建平,尹光志. 复杂应力路径下含瓦斯煤渗透性变化规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(2): 303-309.
WANG Dengke, WEI Jianping, YIN Guangzhi. Investigation on change rule of permeability of coal containing gas under complex stress paths[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(2): 303-309.
- [18] CAI Y, LIU D, PEN Z, *et al.* Pore structure and its impact on CH₄ adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China[J]. Fuel, 2013, 103(1): 258-268.
- [19] 王登科,张平,浦海,等. 温度冲击下煤体裂隙结构演化的显微CT实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, 37(10): 2243-2252.
WANG Dengke, ZHANG Ping, PU Hai, *et al.* Experimental research on cracking process of coal under temperature variation with industrial micro-CT[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, 37(10): 2243-2252.
- [20] LIU S, WANG D, YIN G, *et al.* Experimental study on the microstructure evolution laws in coal seam affected by temperature impact[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2020, 53(3): 1359-1374.
- [21] 傅雪海,秦勇,张万红,等. 基于煤层气运移的煤孔隙分形分类及自然分类研究[J]. 科学通报, 2005, 50(S1): 51-55.
FU Xuehai, QIN Yong, ZHANG Wanhong, *et al.* Fractal classification and natural classification of coal holes based on coalbed methane migration[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(S1): 51-55.
- [22] 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, 29(5): 28-30.
ZHAO Zhigen, TANG Xiuyi. Study of micropore in coal by low-temperature nitrogen adsorption method and its significance[J]. Coal Geology and Exploration, 2001, 29(5): 28-30.
- [23] 降文萍,宋孝忠,钟玲文. 基于低温液氮实验的不同煤体结构煤的孔隙特征及其对瓦斯突出影响[J]. 煤炭学报, 2011, 36(4): 609-614.
JIANG Wenping, SONG Xiaozhong, ZHONG Lingwen. Research on the pore properties of different coal body structure coals and the effects on gas outburst based on the low-temperature ni-

- trogen adsorption method[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(4): 609–614.
- [24] 周俊义, 赵宇, 于弘奕. 构造煤的孔隙结构实验研究[J]. *煤矿安全*, 2016, 47(7): 5–8, 13.
ZHOU Junyi, ZHAO Yu, YU Hongyi. Experimental study on pore structure of tectonic coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2016, 47(7): 5–8, 13.
- [25] 王凯, 乔鹏, 王壮森, 等. 基于二氧化碳和液氮吸附、高压压汞和低频核磁共振的煤岩多尺度孔径表征[J]. *中国矿业*, 2017, 26(4): 146–152.
WANG Kai, QIAO Peng, WANG Zhuangsen, *et al.* Multiple scale pore size characterization of coal based on carbon dioxide and liquid nitrogen adsorption, high-pressure mercury intrusion and low field nuclear magnetic resonance[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(4): 146–152.
- [26] 胡宝林, 车遥, 杨起, 等. 鄂尔多斯盆地煤储层低温氮等温吸附特征分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2003, 31(2): 20–23.
HU Baolin, CHE Yao, YANG Qi, *et al.* Analyses on cryogenic nitrogen isothermal adsorption characteristics of coal reservoirs in the Ordos Basin[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2003, 31(2): 20–23.
- [27] 蔡承政, 李根生, 黄中伟, 等. 液氮冻结条件下岩石孔隙结构损伤试验研究[J]. *岩土力学*, 2014, 35(4): 965–971.
CAI Chengzheng, LI Gensheng, HUANG Zhongwei, *et al.* Experiment study of rock porous structure damage under cryogenic nitrogen freezing[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2014, 35(4): 965–971.
- [28] CAI C Z, GAO F, LI G S, *et al.* Evaluation of coal damage and cracking characteristics due to liquid nitrogen cooling on the basis of the energy evolution laws[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 29: 30–36.
- [29] 周科平, 李杰林, 许玉娟, 等. 冻融循环条件下岩石核磁共振特性的试验研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2012, 31(4): 731–737.
ZHOU Keping, LI Jielin, XU Yujun, *et al.* Experimental study of NMR characteristics in rock under freezing and thawing cycles[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2012, 31(4): 731–737.
- [30] 周科平, 张亚民, 李杰林, 等. 冻融花岗岩微观损伤演化的核磁共振[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(8): 3384–3389.
ZHOU Keping, ZHANG Yamin, LI Jielin, *et al.* Granite micro-structure deterioration characteristic under condition of freezing-thawing based on NMR technology[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(8): 3384–3389.
- [31] QIN L, ZHAI C, LIU S M, *et al.* Changes in the petrophysical properties of coal subjected to liquid nitrogen freeze-thaw – A nuclear magnetic resonance investigation[J]. *Fuel*, 2017, 194: 102–114.
- [32] 康健. 岩石热破裂的研究及应用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2008: 32.
- [33] 霍多特 B B. 煤与瓦斯突出[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1966: 5.
- [34] NIE B S, LIU X F, YANG L L, *et al.* Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy[J]. *Fuel*, 2015, 158: 908–917.
- [35] ZHAI C, QIN L, LIU S M, *et al.* Pore structure in coal: pore evolution after cryogenic freezing with cyclic liquid nitrogen injection and its implication on coalbed methane extraction[J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(7): 6009–6020.