

# 基于液氮吸附实验的高阶煤微观孔隙结构特征研究 ——以川南筠连地区上二叠统乐平组为例

段洋利<sup>1,2</sup>, 梁兴<sup>3</sup>, 何方雨<sup>3</sup>, 周芸<sup>3</sup>, 邹辰<sup>3</sup>, 梅珏<sup>3</sup>, 张涵冰<sup>1,2</sup>, 李磊<sup>1,2</sup>, 叶琨琛<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 西安石油大学; <sup>2</sup> 陕西省油气成藏地质学重点实验室; <sup>3</sup> 中国石油浙江油田公司

**摘要** 川南筠连地区作为中国南方首个煤层气商业生产基地,产气层位为上二叠统乐平组,系统开展储层微观孔隙结构特征研究对明确煤层气赋存成藏特征具有重要意义。针对乐平组煤层气评价井煤岩心样品进行了扫描电镜观察和液氮吸附实验,从孔隙成因类型、孔隙结构、孔隙形态及其甲烷吸附性能等方面对微纳米级孔隙发育特征进行了系统分析。结果表明:煤岩微观孔隙可划分为植物组织孔、气孔、矿物铸模孔和晶间孔等4种成因类型。液氮吸附实验 BET 总孔比表面积平均为 2.638 m<sup>2</sup>/g, BJH 总孔体积平均为 0.003 7 cm<sup>3</sup>/g,且两者具有良好的正相关性。BJH 平均孔径为 5.775~17.842 nm,对总孔比表面积起到主要贡献的为孔径 < 5 nm 的孔隙,对总孔体积具有明显贡献的主要为孔径 ≥ 10 nm 的孔隙。根据孔径将孔隙划分为:微孔(< 5 nm)、小孔(5~10 nm)、中孔(10~100 nm)、大孔(≥ 100 nm),微孔和小孔是煤中气体吸附的主要空间,进一步推测吸附孔和渗流孔的孔径分界为 10 nm。液氮吸附回线可划分为重叠型、半分离半重叠缓降型、半分离半重叠骤降型等3类,并依据回线特征将纳米孔隙形态理想化为开放孔、半封闭孔和墨水瓶状孔等3种模型,各类孔在高阶煤中均有发育。基于具有不同孔隙形态的干燥无灰基煤样甲烷等温吸附实验得到,墨水瓶状孔的甲烷吸附能力最大,半封闭孔和开放孔的吸附能力近似,但都低于墨水瓶状孔。

**关键词** 煤层气;高阶煤;液氮吸附实验;孔隙结构;成因类型;二叠系;筠连地区

**中图分类号**: TE122.2 **文献标识码**: A

**引用**: 段洋利, 梁兴, 何方雨, 等. 基于液氮吸附实验的高阶煤微观孔隙结构特征研究: 以川南筠连地区上二叠统乐平组为例[J]. 海相油气地质, 2024, 29(2): 113-124.

DUAN Yangli, LIANG Xing, HE Fangyu, et al. Microscopic pore structure characteristics of high rank coal based on liquid nitrogen adsorption experiment: a case study of the Upper Permian Leping Formation in Junlian area, south Sichuan Basin[J]. Marine origin petroleum geology, 2024, 29(2): 113-124.

## 0 前言

近年来,国内外煤层气、页岩气获得了商业开发的巨大成功。梁兴团队十余年来在滇黔川昭通国家级页岩气示范区开展了大量的非常规油气勘探开发研究工作,取得了显著的成效<sup>[1-5]</sup>。中国石油浙江油田公司早在 2008 年就开始了滇黔川探区系统的非常规油气勘探评价工作<sup>[6]</sup>。2010 年,在筠连县沐爱镇部署了页岩气探井 Z104 井,该井在钻进上二叠统乐平组含煤系地层时,发现了良好的气测显示。2011 年进一步在该区专门部署了一口煤

层气评价井 YL1 井,该井目的层为乐平组含煤层系,钻井过程中发现了多处非常好的气测显示,全烃值最大达到 30.6%,在后期排采过程中达到了较好的产气效果,实现了煤层气试验产能突破,由此筠连煤层气勘探开发拉开了序幕。

随着近年来我国对煤层气资源开发与利用重视程度的不断提升,对煤的微观孔隙发育特征的深入研究已成为一项非常重要的基础性理论工作。煤岩微观孔隙发育特征的研究一般包括孔隙成因分类、孔隙形态刻画、孔隙定量表征和孔径分类等。许多学者针对煤岩微观孔隙成因分类已经做了大

收稿日期:2023-11-29;改回日期:2024-04-25

本文受中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目“煤层气新区新层系新领域战略与评价技术研究”(编号:2021DJ2303)资助

**第一作者**: 段洋利,硕士研究生在读,研究方向为油气地质学。通信地址:710065 陕西省西安市雁塔区电子二路 18 号;E-mail: 616552922@qq.com

**通信作者**: 梁兴,博士,正高级工程师,主要从事页岩气、煤层气、页岩油、高凝油、常规油气地质工程一体化综合评价与勘探开发规划部署研究以及钻探工程技术、油气生产和科技管理工作。通信地址:310023 浙江省杭州市西湖区留下镇荆山岭;E-mail: liangx85@126.com

量工作,不同学者的划分方案有所不同,最早可追溯到1972年Gan等提出的方案<sup>[7]</sup>。对于煤岩微观孔隙形态,主要是通过液氮吸附实验所得到的吸附、解吸曲线的形态以及它们之间的相关性来分析研究;依据吸附回线形态的不同,在一定程度上辨别出孔隙结构的差异,有利于更深入地了解煤岩的纳米级孔隙特征<sup>[8]</sup>。常规压汞实验法是前人研究岩石孔隙结构时使用较多的方法,然而相对于液氮吸附法,其对纳米级孔隙的分析不够精准<sup>[9]</sup>。

前人的研究表明,煤层气主要是以吸附状态赋存于煤岩的纳米级孔隙中<sup>[10-12]</sup>。然而,针对乐平组储集煤层微观孔隙的结构特征(尤其是纳米级孔隙结构)及煤岩甲烷吸附性能的影响机理等基础理论问题,目前尚没有开展系统的研究。本文基于川南筠连地区乐平组岩心样品扫描电镜观察和液氮吸附实验测试,针对高阶煤(镜质组反射率大于2%)微纳米级孔隙成因类型、微观孔隙结构、吸附孔隙和渗流孔隙界限以及孔隙形态等方面进行了系统的分析与探讨,以期对煤岩储层评价、煤层气赋存富集及运移机理的认识提供基础理论依据和参考。

## 1 地质概况

筠连地区位于四川盆地南部,发育北东向、东

西向和南北向3个构造体系(图1)。晚二叠世期间川南地区位于华南板块西缘,古纬度位置在赤道附近,总体处于温暖湿润的热带季雨林气候中,适宜泥炭的发育<sup>[13]</sup>。研究区乐平组煤岩及煤质特征总体上以光亮煤和半亮煤稍多,暗淡煤和半暗煤次之,且煤岩已进入高变质(高阶)无烟煤阶段,最大镜质组反射率分布在2.64%~3.46%之间,平均值为3.07%。相比于南方大部分地区的龙潭组煤岩,其热演化程度相对较高,埋深反而相对较浅<sup>[14-16]</sup>。2013年申报获批了筠连山地煤层气勘探开发一体化方案,由此建成了中国南方首个煤层气生产基地。截至2023年,筠连煤层气田(图1)先后实施钻井460余口,投产井达450口,日产气量超过 $35 \times 10^4 \text{ m}^3$ ,单井平均日产气量约为 $850 \text{ m}^3$ 。自2017年开始已经连续7年实现煤层气年产量 $1 \times 10^8 \text{ m}^3$ 以上<sup>[13]</sup>。

## 2 孔隙成因类型

在前人对煤微观孔隙成因分类研究的基础上<sup>[17-20]</sup>,对筠连地区乐平组大量的高阶煤样品进行了扫描电镜(SEM)观察,将煤孔隙类型划分为以下4种:植物组织孔、气孔、矿物铸模孔和晶间孔(图2)。

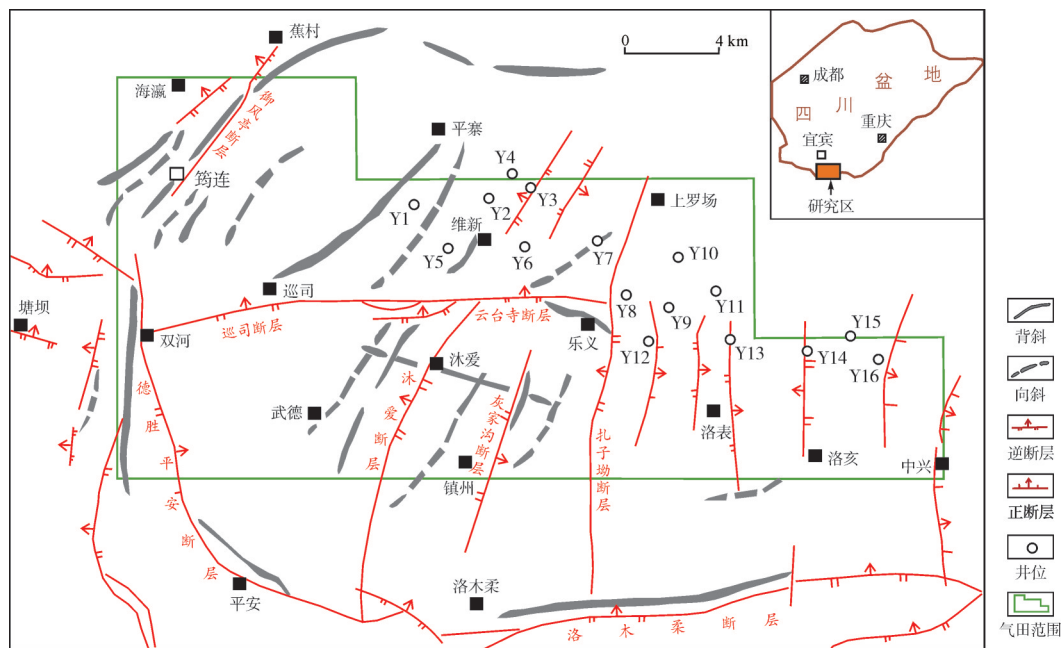


图1 筠连地区构造纲要及样品采集点分布图

Fig. 1 Structural outline and distribution of sample points in Junlian area

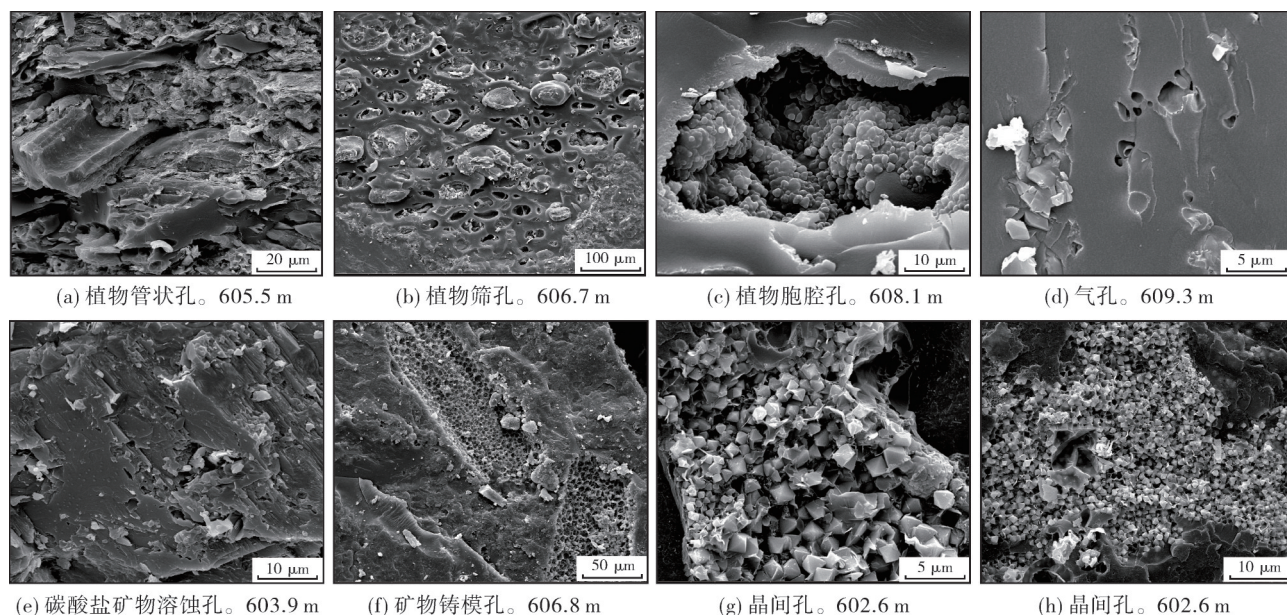


图2 筠连地区高阶煤不同成因类型的微观孔隙扫描电镜照片(Y1井)

Fig. 2 SEM photos showing the micro-pores genetic types of high rank coal in Junlian area (Well Y1)

## 2.1 植物组织孔

植物组织孔是成煤植物自身所存在的组织结构孔。成煤植物中的细胞腔内多为化学性质不稳定(体轻且易水解)的化合物,如蛋白质和糖类。当成煤植物死亡且被沉积埋藏后,由于细菌和酶的作用,细胞腔内的蛋白质和糖类等不稳定化合物将会不断分解,而细胞壁组织相对于胞腔内物质来说较为稳定,在不同的成煤条件及作用程度下,这些胞壁组织结构便相应地保留了下来,形成植物管状孔(图2a)、植物筛孔(图2b)、植物胞腔孔(图2c)等植物组织孔。这些植物组织孔保存较为完整,同现代植物所具有的组织结构非常相似,总体上具有大小均一、排列整齐的特点,常被矿物充填和半充填。

## 2.2 气孔

气孔主要是在成煤过程中由于形成气体产物或聚气作用而留下的孔洞,Gan等又称其为热成因孔<sup>[7]</sup>。对煤样在扫描电镜下进行观察发现,气孔主要发育在镜质组之上,分布不均匀,多呈单个出现,成气作用较强的地方则呈成群且不规则状出现。单个气孔形状以近椭圆形和近圆形为主,边缘较为圆滑,其次见不规则港湾形和心形(图2d)。气孔多为孤立存在,孔与孔之间很少连通。

## 2.3 矿物铸模孔

溶蚀孔常发育在煤中的碳酸盐矿物、黄铁矿、长石等矿物上,这些矿物在地下水和大气等媒介作用下易溶蚀或风化而形成次生孔洞(图2e)。煤层形成后,气、水溶液在煤层里的渗流过程中同样对煤产生溶蚀作用,亦能形成大量孔隙。煤溶蚀孔洞的大小及形状极不规则。矿物铸模孔是一种非常特殊的溶蚀孔。在煤层形成的早期,煤中所含有的原生矿物晶体(常见的有黄铁矿和方解石)在成岩阶段压实作用下,因黄铁矿和方解石晶体较坚固,晶体形状不易发生改变,而周围物质(比如经常含有少量黏土矿物)会出现收缩紧密化现象,从而使矿物晶体和周围物质的接触部位产生间隙,地层水可以从中流动。在一定水介质和水动力条件下,矿物遭受侵蚀或局部矿物晶体溶解脱落,从而留下与晶形大体相仿的印坑(图2f)。

## 2.4 晶间孔

晶间孔分为原生和次生2种类型。原生晶间孔是指成煤作用过程中,在环境稳定的特定介质条件下,矿物结晶作用形成的晶粒间的孔隙,如黄铁矿晶间孔(图2g, 2h)。次生晶间孔是地层水从地表、围岩或其他岩层所带来的矿物质,在一定条件下重结晶作用而形成的晶粒之间的孔隙,多沿层面、裂隙发育,也可在煤的较大空隙内形成。

3 微观孔隙定量表征

3.1 比表面积、孔体积及孔径

基于筠连地区乐平组38个煤岩心样品的液氮吸附实验,分别采用了BET(Brunauer-Emmett-Teller)与BJH(Barrett-Joyner-Halenda)2种方法<sup>[21-22]</sup>对高阶

煤微观孔隙比表面积进行计算,对孔直径、孔体积采用后者进行计算。计算结果(表1)表明:煤岩BET总孔比表面积为0.611~12.854 m<sup>2</sup>/g,平均值为2.638 m<sup>2</sup>/g;BJH总孔比表面积相对小一些,分布在0.551~6.415 m<sup>2</sup>/g之间,平均值为1.885 m<sup>2</sup>/g;BJH平均孔直径分布在5.775~17.842 nm之间,平均值为

表1 筠连地区高阶煤煤样液氮吸附实验数据统计表  
Table 1 Statistics of liquid nitrogen adsorption experiment data of high rank coal in Junlian area

井名	深度/m	BET 总孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH 总孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH 总孔体积/ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	BJH 平均孔直径/ nm	N <sub>2</sub> 吸附量/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Y1	608.8	2.233	2.021	4.364	8.654	2.855 3
Y2	775.7	3.510	3.207	5.105	6.364	3.255 5
Y3	776.8	2.042	1.761	3.554	8.074	2.328 7
Y4	777.1	2.901	2.623	3.984	6.077	2.533 7
Y5	785.3	1.260	1.249	2.616	8.380	1.634 6
Y6	909.6	1.411	1.081	1.933	7.161	1.303 1
Y7	931.1	1.268	1.229	3.394	11.039	2.165 1
Y8	931.6	12.854	5.804	8.378	5.775	7.458 7
Y9	747.3	1.322	1.294	2.671	8.258	1.683 8
Y10	753.0	1.104	1.125	2.048	7.276	1.275 4
Y11	753.3	1.210	1.377	2.250	6.535	1.346 3
Y12	759.3	1.865	1.489	3.558	9.577	2.365 7
Y13	755.2	2.624	2.099	4.618	8.802	3.108 2
Y14	788.6	1.549	1.556	5.251	13.490	3.353 2
Y15	783.3	0.918	0.870	1.751	8.051	1.094 2
Y16	783.9	1.060	1.053	1.776	6.742	1.067 9
Y17	789.8	1.788	1.417	2.173	6.135	1.223 8
Y18	792.5	1.473	1.002	1.962	7.829	1.188 4
Y19	567.2	2.547	1.922	3.222	6.706	2.256 0
Y20	569.3	1.035	0.998	2.544	10.199	1.635 7
Y21	564.3	0.611	0.551	2.460	17.842	1.583 4
Y22	608.2	1.564	1.629	3.555	8.730	2.219 6
Y23	608.4	1.129	1.122	2.436	8.680	1.476 1
Y24	611.3	1.281	1.439	3.231	8.984	1.980 8
Y25	614.3	3.096	2.039	4.246	8.334	3.028 2
Y26	824.1	1.192	1.187	1.921	6.471	1.114 5
Y27	833.9	1.416	1.167	2.111	7.236	1.325 5
Y28	837.0	6.781	3.825	5.644	5.902	4.500 4
Y29	842.6	8.855	3.656	8.081	8.842	6.623 0
Y30	782.4	4.447	3.158	6.778	8.584	4.694 4
Y31	789.0	10.828	6.415	11.235	7.006	8.477 4
Y32	795.1	3.510	1.926	3.483	7.233	2.596 9
Y33	816.0	2.243	1.691	3.117	7.374	2.113 2
Y34	910.7	1.536	1.650	2.866	6.947	1.739 9
Y35	917.2	2.705	2.117	3.879	7.124	2.298 4
Y36	935.9	1.297	1.074	2.428	9.045	1.531 8
Y37	937.8	0.797	0.839	1.949	9.295	1.205 3
Y38	939.2	0.980	0.961	2.153	8.961	1.334 6
平均值		2.638	1.885	3.651	8.255	2.499 9

8.255 nm; BJH 总孔体积分布在 0.001 8~0.011 2  $\text{cm}^3/\text{g}$  之间, 平均值为 0.003 7  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

对 BET、BJH 总孔比表面积与 BJH 总孔体积的关系作分析, 发现总孔比表面积与总孔体积具有良好的正相关性(图 3a, 3b)。 $\text{N}_2$  吸附量为 1.067 9~

8.477 4  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均值为 2.499 9  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。图 3c、3d 分别为  $\text{N}_2$  吸附量与总孔比表面积、总孔体积关系图, 可见  $\text{N}_2$  吸附量与比表面积、孔体积均呈现出较好的正相关性, 即总孔比表面积和总孔体积越大,  $\text{N}_2$  吸附量越大。

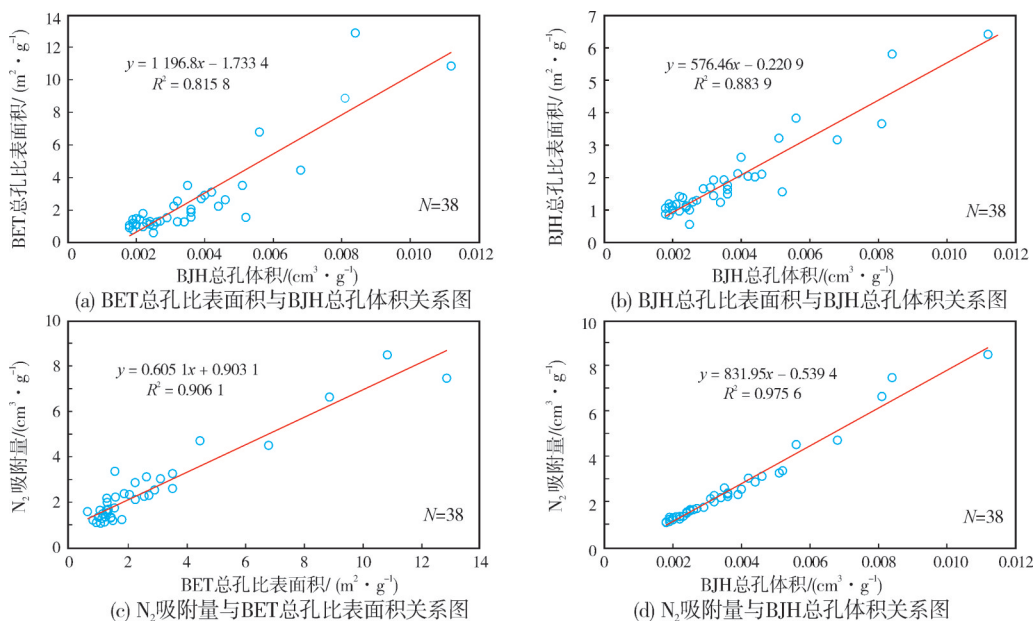


图3 筠连地区高阶煤总孔比表面积、总孔体积及氮气吸附量相关关系图

Fig. 3 Relationships of total pore specific surface area, total pore volume and nitrogen adsorption capacity of high rank coal in Junlian area

### 3.2 孔径分类

依据液氮吸附实验数据分析了高阶煤中不同孔径孔隙对孔比表面积和孔体积的贡献情况(图4)。图4a为纳米级孔隙孔径分布与BJH阶段孔比表面积的关系图, 从中可以分析出: 对孔比表面积起到主要贡献的为孔径小于5 nm的孔隙, 大于5 nm的孔

隙的贡献较小。由孔径分布与BJH阶段孔体积的相关性分析(图4b)得到: 高阶煤中对孔体积具有明显贡献的主要为大于10 nm的孔隙, 小于10 nm的孔隙贡献较小。因此, 可以推断小于5 nm的孔隙的数量在各尺度孔隙中所占比例最高, 而孔体积则主要是大于10 nm的孔隙提供的。

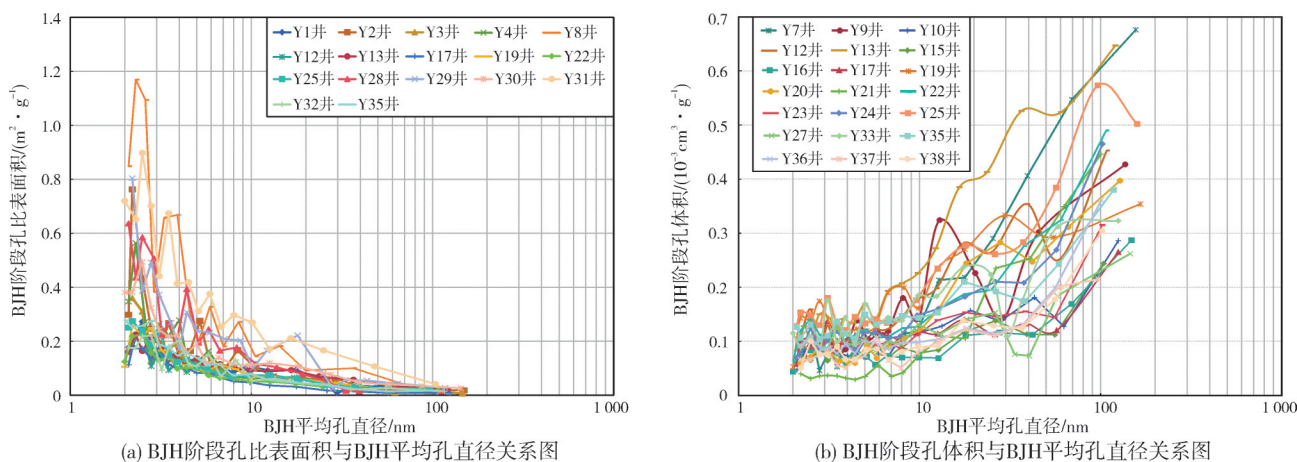


图4 筠连地区高阶煤BJH阶段孔比表面积、BJH阶段孔体积与BJH平均孔直径关系图

Fig. 4 Relationships of BJH pore volume, BJH pore specific surface area and BJH average pore diameter of high rank coal in Junlian area

4 吸附孔与渗流孔界限

依据上述孔径分布与阶段孔比表面积、阶段孔体积的关系分析,结合前人煤孔径分类方法<sup>[11]</sup>,本文将孔径<5 nm的孔隙称为微孔,孔径为5~10 nm的孔隙称为小孔,孔径为10~100 nm的孔隙称为中孔,孔径≥100 nm的孔隙称为大孔。下面将展开分

析4类孔分别对孔比表面积和孔体积的具体贡献值,以期明确高阶煤中吸附空间与渗流空间的孔径界限值。

4.1 4类孔对孔比表面积的贡献率

4类孔对BJH孔比表面积的贡献情况见表2。针对4类孔,从BJH比表面积与平均值、对BJH总

表2 筠连地区高阶煤4类孔对BJH孔比表面积的贡献情况统计表  
Table 2 Statistics of the contribution to the total BJH pore specific surface area of four types of pores in high rank coal in Junlian area

井名	深度/ m	总孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔(<5 nm)		小孔(5~10 nm)		中孔(10~100 nm)		大孔(≥100 nm)	
			孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%
Y1	608.8	2.021	1.026	50.8	0.663	32.8	0.323	16.0	0.009	0.4
Y2	775.7	3.207	2.043	63.7	0.909	28.3	0.239	7.5	0.016	0.5
Y3	776.8	1.761	0.988	56.1	0.546	31.0	0.205	11.6	0.022	1.2
Y4	777.1	2.623	1.754	66.9	0.645	24.6	0.217	8.3	0.007	0.3
Y5	785.3	1.249	0.705	56.4	0.378	30.3	0.160	12.8	0.006	0.5
Y6	909.6	1.081	0.599	55.4	0.366	33.8	0.114	10.5	0.003	0.3
Y7	931.1	1.229	0.634	51.6	0.344	28.0	0.234	19.0	0.017	1.4
Y8	931.6	5.804	3.973	68.5	1.414	24.4	0.406	7.0	0.011	0.2
Y9	747.3	1.294	0.592	45.7	0.499	38.6	0.191	14.8	0.012	0.9
Y10	753.0	1.125	0.655	58.2	0.345	30.7	0.116	10.3	0.009	0.8
Y11	753.3	1.377	0.813	59.0	0.449	32.6	0.110	8.0	0.005	0.4
Y12	759.3	1.489	0.738	49.6	0.504	33.9	0.241	16.2	0.006	0.4
Y13	755.2	2.099	1.064	50.7	0.669	31.9	0.343	16.3	0.023	1.1
Y14	788.6	1.556	0.671	43.1	0.486	31.2	0.363	23.3	0.036	2.3
Y15	783.3	0.870	0.456	52.4	0.308	35.4	0.103	11.8	0.003	0.3
Y16	783.9	1.053	0.681	64.7	0.280	26.6	0.084	8.0	0.008	0.7
Y17	789.8	1.417	0.870	61.4	0.431	30.4	0.107	7.5	0.009	0.7
Y18	792.5	1.002	0.613	61.2	0.283	28.2	0.100	10.0	0.006	0.6
Y19	567.2	1.922	1.144	59.5	0.568	29.6	0.202	10.5	0.008	0.4
Y20	569.3	0.998	0.471	47.2	0.328	32.9	0.187	18.7	0.012	1.2
Y21	564.3	0.551	0.221	40.1	0.163	29.6	0.156	28.3	0.011	2.0
Y22	608.2	1.629	0.972	59.7	0.452	27.7	0.193	11.8	0.012	0.7
Y23	608.4	1.122	0.602	53.7	0.374	33.3	0.139	12.4	0.007	0.6
Y24	611.3	1.439	0.812	56.4	0.434	30.2	0.183	12.7	0.010	0.7
Y25	614.3	2.039	1.205	59.1	0.563	27.6	0.258	12.7	0.013	0.6
Y26	824.1	1.187	0.699	58.9	0.359	30.2	0.127	10.7	0.002	0.2
Y27	833.9	1.167	0.655	56.1	0.387	33.2	0.118	10.1	0.007	0.6
Y28	837.0	3.825	2.234	58.4	1.292	33.8	0.285	7.5	0.014	0.4
Y29	842.6	3.656	1.691	46.3	1.290	35.3	0.647	17.7	0.028	0.8
Y30	782.4	3.158	1.881	59.6	0.826	26.2	0.425	13.5	0.026	0.8
Y31	789.0	6.415	3.780	58.9	1.926	30.0	0.697	10.9	0.012	0.2
Y32	795.1	1.926	1.091	56.6	0.626	32.5	0.194	10.1	0.015	0.8
Y33	816.0	1.691	0.934	55.2	0.542	32.1	0.204	12.1	0.011	0.6
Y34	910.7	1.650	0.959	58.1	0.517	31.3	0.160	9.7	0.014	0.8
Y35	917.2	2.117	1.296	61.2	0.651	30.7	0.152	7.2	0.018	0.9
Y36	935.9	1.074	0.585	54.5	0.361	33.6	0.120	11.2	0.008	0.8
Y37	937.8	0.839	0.432	51.5	0.288	34.3	0.112	13.4	0.007	0.8
Y38	939.2	0.961	0.533	55.5	0.303	31.5	0.119	12.4	0.006	0.6
平均值		1.885	1.081	55.8	0.573	31.1	0.219	12.4	0.012	0.7

孔比表面积的贡献率与平均值2个方面进行对比：微孔，比表面积为0.221~3.973 m<sup>2</sup>/g，其平均值为1.081 m<sup>2</sup>/g，贡献率为40.1%~68.5%，其平均值为55.8%；小孔，比表面积为0.163~1.926 m<sup>2</sup>/g，其平均值为0.573 m<sup>2</sup>/g，贡献率为24.4%~38.6%，其平均值为31.1%；中孔，比表面积为0.084~0.697 m<sup>2</sup>/g，其平均值为0.219 m<sup>2</sup>/g，贡献率为7.0%~28.3%，其平均值为

为12.4%；大孔，比表面积为0.002~0.036 m<sup>2</sup>/g，其平均值为0.012 m<sup>2</sup>/g，贡献率为0.2%~2.3%，其平均值为0.7%。

## 4.2 4类孔对孔体积的贡献率

4类孔对孔体积贡献情况见表3。针对4类孔，从BJH孔体积与平均值、对BJH总孔体积的贡献率

表3 筠连地区高阶煤4类孔对BJH孔体积的贡献情况统计表

Table 3 Statistics of the contribution to the total BJH pore volume of four types of pores in high rank coal in Junlian area

井名	深度/m	总孔体积/ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔(<5 nm)		小孔(5~10 nm)		中孔(10~100 nm)		大孔(≥100 nm)	
			孔体积/ (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔体积/ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔体积/ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%	孔体积/ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	贡献率/%
Y1	608.8	4.364	0.745	17.1	1.068	24.5	2.157	49.4	0.394	9.0
Y2	775.7	5.105	1.401	27.4	1.488	29.1	1.554	30.4	0.662	13.0
Y3	776.8	3.554	0.773	21.8	0.876	24.6	1.287	36.2	0.618	17.4
Y4	777.1	3.984	1.277	32.1	0.988	24.8	1.452	36.4	0.267	6.7
Y5	785.3	2.616	0.521	19.9	0.596	22.8	1.188	45.4	0.311	11.9
Y6	909.6	1.933	0.462	23.9	0.593	30.7	0.751	38.9	0.127	6.6
Y7	931.1	3.394	0.474	14.0	0.570	16.8	1.674	49.3	0.676	19.9
Y8	931.6	8.378	2.846	34.0	2.345	28.0	2.628	31.4	0.559	6.7
Y9	747.3	2.671	0.452	16.9	0.797	29.8	0.995	37.3	0.427	16.0
Y10	753.0	2.048	0.481	23.5	0.551	26.9	0.730	35.6	0.286	14.0
Y11	753.3	2.250	0.590	26.2	0.726	32.3	0.670	29.8	0.264	11.7
Y12	759.3	3.558	0.562	15.8	0.804	22.6	1.802	50.6	0.390	11.0
Y13	755.2	4.618	0.781	16.9	1.070	23.2	2.120	45.9	0.647	14.0
Y14	788.6	5.251	0.487	9.3	0.800	15.2	2.739	52.2	1.225	23.3
Y15	783.3	1.751	0.348	19.9	0.472	27.0	0.808	46.1	0.123	7.0
Y16	783.9	1.776	0.485	27.3	0.427	24.0	0.577	32.5	0.287	16.2
Y17	789.8	2.173	0.629	28.9	0.659	30.3	0.620	28.5	0.265	12.2
Y18	792.5	1.962	0.451	23.0	0.434	22.1	0.783	39.9	0.294	15.0
Y19	567.2	3.222	0.819	25.4	0.919	28.5	1.130	35.1	0.354	11.0
Y20	569.3	2.544	0.365	14.3	0.537	21.1	1.245	48.9	0.397	15.6
Y21	564.3	2.460	0.171	7.0	0.272	11.1	1.497	60.9	0.520	21.1
Y22	608.2	3.555	0.696	19.6	0.701	19.7	1.632	45.9	0.526	14.8
Y23	608.4	2.436	0.465	19.1	0.577	23.7	1.052	43.2	0.342	14.0
Y24	611.3	3.231	0.596	18.4	0.680	21.0	1.494	46.2	0.461	14.3
Y25	614.3	4.246	0.863	20.3	0.869	20.5	2.012	47.4	0.502	11.8
Y26	824.1	1.921	0.515	26.8	0.558	29.0	0.789	41.1	0.059	3.1
Y27	833.9	2.111	0.506	24.0	0.604	28.6	0.740	35.1	0.262	12.4
Y28	837.0	5.644	1.599	28.3	1.989	35.2	1.654	29.3	0.402	7.1
Y29	842.6	8.081	1.290	16.0	2.049	25.4	3.934	48.7	0.808	10.0
Y30	782.4	6.778	1.352	19.9	1.301	19.2	3.184	47.0	0.941	13.9
Y31	789.0	11.235	2.755	24.5	3.121	27.8	4.798	42.7	0.558	5.0
Y32	795.1	3.483	0.822	23.6	1.003	28.8	1.236	35.5	0.422	12.1
Y33	816.0	3.117	0.695	22.3	0.860	27.6	1.239	39.7	0.323	10.4
Y34	910.7	2.866	0.701	24.5	0.812	28.3	0.972	33.9	0.381	13.3
Y35	917.2	3.879	0.935	24.1	1.042	26.9	1.454	37.5	0.448	11.5
Y36	935.9	2.428	0.452	18.6	0.555	22.9	1.032	42.5	0.389	16.0
Y37	937.8	1.949	0.328	16.8	0.440	22.6	0.878	45.0	0.304	15.5
Y38	939.2	2.153	0.407	18.9	0.475	22.1	0.963	44.7	0.308	14.3
平均值		3.651	0.792	21.3	0.911	24.9	1.512	41.2	0.435	12.6

与平均值2个方面进行对比:微孔,孔体积为 $(0.171\sim 2.846)\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,其平均值为 $0.792\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,贡献率为7.0%~34.0%,其平均值为21.3%;小孔,孔体积为 $(0.272\sim 3.121)\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,其平均值为 $0.911\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,贡献率为11.1%~35.2%,其平均值为24.9%;中孔,孔体积为 $(0.577\sim 4.798)\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,其平均值为 $1.512\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,贡献率为28.5%~60.9%,其平均值为41.2%;大孔,孔体积为 $(0.059\sim 1.225)\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,其平均值为 $0.435\times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ ,贡献率为3.1%~23.3%,其平均值为12.6%。

### 4.3 吸附孔与渗流孔界限值

如前所述,总孔比表面积的大小取决于微孔数量的多少,其次是小孔,两者对总孔比表面积的平均贡献率可达到86.9%,而中孔尤其是大孔的贡献不大。中孔对总孔体积的贡献率最大,平均值达到41.2%;微孔和小孔数量巨大,两者合计的平均贡献率达到46.2%;大孔的贡献率较小,平均值仅为12.6%。

前人的大量研究表明煤对甲烷的吸附能力与微观孔隙比表面积呈正相关性<sup>[23-25]</sup>,而孔体积一定程度上控制游离气含量。由此推测微孔和小孔是高阶煤中气体的主要吸附空间,也就是孔隙直径 $<10\text{ nm}$ 的微观孔隙是煤层甲烷的主要吸附空间。进一步得出,高阶煤的吸附孔和渗流孔的孔隙直径分界值为 $10\text{ nm}$ ,即孔径 $\geq 10\text{ nm}$ 的孔隙为渗流孔,孔径 $<10\text{ nm}$ 的孔隙为吸附孔。

## 5 孔隙形态及其甲烷吸附特征

### 5.1 孔隙形态发育特征

物理吸附等温线的形态变化可以反映吸附剂与吸附质相互作用的过程,并可据此分析吸附剂表面性质、孔分布特征等。根据吸附和凝聚理论<sup>[26-29]</sup>,当对具有微观孔隙系统的固体物质进行液氮吸附实验时,随着相对压力( $p/p_0$ )的逐渐增加,液氮在相对应的具有Kelvin半径的孔中会发生凝聚现象;增加到较大的相对压力后再逐渐减压,此时液氮将会逐渐出现脱附蒸发的现象。由于微观孔隙的形态结构具有复杂的特征,同一个孔发生吸附凝聚与蒸发解吸时的 $p/p_0$ 可能一致,也有可能不一致。假设氮气吸附和解吸时的 $p/p_0$ 相同,则吸附等温线的两

个分支(即吸附分支与解吸分支)将会出现重叠或者接近重叠的现象;若氮气吸附和解吸时的 $p/p_0$ 不同,吸附分支与解吸分支便会分开,从而形成所谓的“液氮吸附回线”<sup>[30]</sup>。依据不同形状的液氮吸附回线可以在一定程度上定性分析出微观孔隙的形态特征<sup>[30-32]</sup>。

本文根据所有煤样的液氮吸附回线形状,建立了重叠型(D1型)、半分离半重叠缓降型(D2型)、半分离半重叠骤降型(D3型)等3类模型,并将纳米级孔隙划分为半封闭孔、开放孔、墨水瓶状孔等3类及若干理想化的几何模型(图5)。

**重叠型(D1型)回线** 吸附分支和解吸分支重叠或者略有分离,也就是没有吸附回线或回线不明显。该回线反映了煤微观孔隙系统主要由一端封闭的(半封闭孔)不透气孔组成,包括一端封闭的圆筒状孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔和一端封闭的锥形孔(图5)。半封闭孔隙在毛细凝聚或毛细蒸发时,气液两相界面都为相同种类半球形的弯月面,无论凝聚还是蒸发都在同一相对压力下进行。

**半分离半重叠缓降型(D2型)回线** 在 $p/p_0$ 较大处,解吸分支和吸附分支明显分离产生回线,此区间对应较大孔径的孔,说明较大孔径孔中存在有两端或四面均开放的孔,同时也可能存在着半封闭孔;在 $p/p_0$ 为0.5时,解吸分支具有明显下降的拐点(G),反映了孔隙系统具有较为复杂的特点;在 $p/p_0$ 较小处吸附分支和解吸分支基本重叠在一起,反映了具有较小孔径的孔隙形态多数由半封闭的不透气孔构成(图5)。开放孔包括两端开放的圆筒状孔和四边开放的平行板状孔(图5)。开放型孔隙在发生毛细凝聚时,气液两相界面是一个圆柱面,根据Kelvin方程计算,在发生毛细凝聚时的相对压力要大于毛细蒸发时的相对压力。

**半分离半重叠骤降型(D3型)回线** 在解吸开始阶段,随着相对压力的降低,解吸分支具有缓慢下降的特点,此时由于开放孔凝聚与蒸发时的气液界面形状不同而产生回线。当 $p/p_0$ 下降到拐点G所对应的值时,意味着最小一个孔径的开放孔内的液体将要蒸发而出,随着压力继续降低,里面的凝聚液便一下涌出,在解吸曲线表现出骤降的特点,此时开放型孔隙内液体蒸发完毕;其后便又过渡为半封闭孔,此时解吸分支与吸附分支基本重合(图5)。

相对于D1和D2型回线,D3型吸附回线特征较为特殊,并且与De Boer的E类回线<sup>[32]</sup>相吻合,符合此类回线的煤孔隙系统中有细颈瓶状孔(也称为墨水瓶状孔)存在(图5)。D3型回线在 $p/p_0$ 较大处,即在解吸曲线骤降之前具有缓慢下降的特点(这是与D2型回线最大的区别所在),这是由于墨水瓶状孔的“瓶颈”存在的原因。墨水瓶状孔隙在发生毛细凝聚的初始阶段,因吸附作用的影响,首先会在孔隙的细颈处及孔体的内壁上产生一层液氮吸附层;随着 $p/p_0$ 的逐渐增加,在孔隙的细颈处发生毛细凝聚,此时气液两相界面与两端都开口的圆筒孔相似,为一圆柱面;随着 $p/p_0$ 的继

续增加,瓶体内部将逐渐充满凝聚液。当 $p/p_0$ 降低而发生解吸时,由于孔隙细颈处的凝聚液已经将瓶体封住,尽管 $p/p_0$ 接近或达到瓶体内半径所对应的压力值,但瓶体内部的凝聚液还是不能蒸发出来,仍然以液态的形式保留在瓶体内;随着 $p/p_0$ 继续减小,细颈处的凝聚液开始蒸发,此时的气液两相界面与一端封闭的圆筒孔相似,为半球形的弯月面,在细颈处吸附与解吸分支发生分离而产生吸附回线;当“瓶颈”处的凝聚液蒸发完后,此时 $p/p_0$ 远低于瓶体半径所要求的解凝相对压力值,因此瓶体中凝聚液会骤然蒸发出来,与此相对应的吸附回线出现骤降现象。

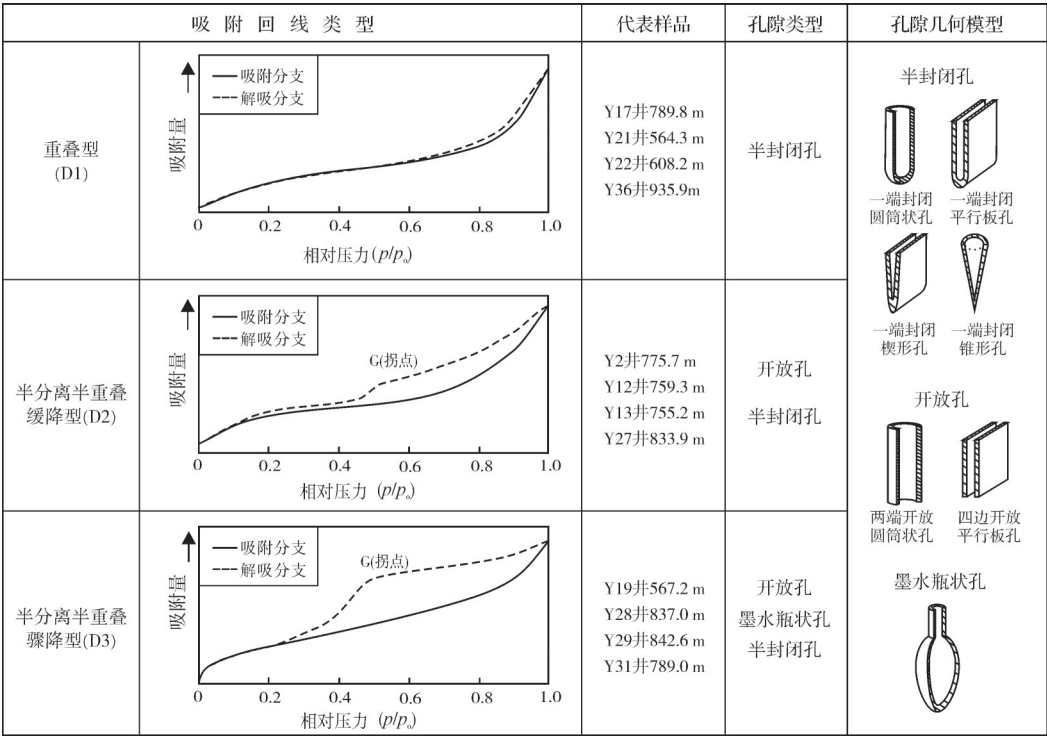


图5 筠连地区高阶煤液氮吸附回线类型及微观孔隙结构理想化模型

Fig. 5 Liquid nitrogen adsorption circuit types and idealized models of microscopic pore structure of high rank coal in Junlian area

5.2 甲烷吸附能力评价

在煤层气勘探与开发过程中,甲烷等温吸附实验可以很好地评价煤层的吸附能力、预测煤层的含气量、判别煤层吸附煤层气的难易程度。本次研究针对5.1节中3类吸附回线的12个干燥无灰基煤样进行了甲烷等温吸附实验测试,实验温度均设定为28℃。如表4所示:Y17井、Y21井、Y22井和Y36井4个煤样的甲烷等温吸附兰氏体积( $V_L$ )为34.99~39.69 cm<sup>3</sup>/g,

平均值为37.38 cm<sup>3</sup>/g;Y2井、Y12井、Y13井和Y27井4个煤样的 $V_L$ 为35.62~42.05 cm<sup>3</sup>/g,平均值为38.43 cm<sup>3</sup>/g;Y19井、Y28井、Y29井和Y31井4个煤样的 $V_L$ 为42.22~47.00 cm<sup>3</sup>/g,平均值为44.10 cm<sup>3</sup>/g。由此可知,半分离半重叠骤降型回线所反映的含有墨水瓶状孔的煤样的平均 $V_L$ 最大(44.10 cm<sup>3</sup>/g),说明墨水瓶状孔的甲烷吸附能力最大,半封闭孔和开放孔的吸附能力近似,但都次于墨水瓶状孔。

表4 筠连地区高阶煤甲烷等温吸附实验数据  
统计表(干燥无灰基, 28 ℃)  
Table 4 Statistics of the data of methane isothermal adsorption experiment for high rank coal in Junlian area (dry ash free base, 28 ℃)

吸附回线类型	井名	深度/m	样品质量/g	兰氏体积/ (m <sup>3</sup> ·t <sup>-1</sup> )	兰氏压力/ MPa
重叠型	Y17	789.8	69.26	35.58	2.06
	Y21	564.3	65.74	34.99	2.00
	Y22	608.2	70.02	39.69	2.58
	Y36	935.9	60.02	39.28	2.62
半分离 半重叠 缓降型	Y2	775.7	54.67	37.22	2.11
	Y12	759.3	66.22	38.83	2.24
	Y13	755.2	50.53	42.05	2.24
	Y27	833.9	69.47	35.62	2.08
半分离 半重叠 骤降型	Y19	567.2	68.15	47.00	2.45
	Y28	837.0	62.93	44.07	3.13
	Y29	842.6	60.74	43.11	2.81
	Y31	789.0	70.45	42.22	2.52

6 结 论

针对四川盆地南部筠连地区上二叠统乐平组煤层气评价井煤岩心样品进行了扫描电镜观察和液氮吸附实验,从孔隙成因类型、孔隙结构、孔隙形态及其甲烷吸附性能等方面对微纳米级孔隙发育特征进行了系统分析,取得了以下成果认识:

(1)依据扫描电镜观察分析,将高阶煤孔隙成因类型划分为植物组织孔、气孔、矿物铸模孔和晶间孔等4种。

(2)高阶煤中孔径<5 nm的孔隙数量在各级孔隙中所占比例最大,而煤的孔体积则主要是孔径≥10 nm的孔隙提供的。以孔直径5 nm、10 nm和100 nm为界限,将孔隙划分为微孔(<5 nm)、小孔(5~10 nm)、中孔(10~100 nm)和大孔(≥100 nm)等4种类型。通过分析4类孔对总孔比表面积、总孔体积的贡献情况得出,微孔和小孔是煤的主要吸附空间。进而明确了高阶煤的吸附孔和渗流孔的孔径分界值为10 nm,即孔径≥10 nm的孔隙为渗流孔,孔径<10 nm的孔隙为吸附孔。

(3)将高阶煤样品液氮吸附回线划分为重叠型、半分离半重叠缓降型、半分离半重叠骤降型等3类,并将纳米级孔隙形态理想化为开放孔、半封闭孔和墨水瓶状孔等3种典型模型。通过分析不同样品的吸附回线形状得出,区内煤中3类吸附回线均普遍存在,相应地各种形态的孔隙均发育。基于具有不同孔隙形态的干燥无灰基煤样甲烷等温吸附实验对比得出,墨水瓶状孔的甲烷吸附能力最大,半封闭孔和开放孔的吸附能力近似,但低于墨水瓶状孔。

参 考 文 献

[1] 梁兴,叶熙,张介辉,等.滇黔北坳陷威信凹陷页岩气成藏条件分析与有利区优选[J].石油勘探与开发,2011,38(6): 693-699.  
LIANG Xing, YE Xi, ZHANG Jiehui, et al. Reservoir forming conditions and favorable exploration zones of shale gas in the Weixin Sag, Dianqianbei Depression [J]. Petroleum exploration and development, 2011, 38(6): 693-699.

[2] 梁兴,王高成,徐政语,等.中国南方海相复杂山地页岩气储层甜点综合评价技术:以昭通国家级页岩气示范区为例[J].天然气工业,2016,36(1): 33-42.  
LIANG Xing, WANG Gaocheng, XU Zhengyu, et al. Comprehensive evaluation technology for shale gas sweet spots in the complex marine mountains, South China: a case study from Zhaotong national shale gas demonstration zone [J]. Natural gas industry, 2016, 36(1): 33-42.

[3] 梁兴,王高成,张介辉,等.昭通国家级示范区页岩气一体化高效开发模式及实践启示[J].中国石油勘探,2017,22(1): 29-37.  
LIANG Xing, WANG Gaocheng, ZHANG Jiehui, et al. High-efficiency integrated shale gas development model of Zhaotong national demonstration zone and its practical enlightenment [J]. China petroleum exploration, 2017, 22(1): 29-37.

[4] 徐政语,梁兴,鲁慧丽,等.四川盆地南缘昭通页岩气示范区构造变形特征及页岩气保存条件[J].天然气工业,2019,39(10): 22-31.  
XU Zhengyu, LIANG Xing, LU Huili, et al. Structural deformation characteristics and shale gas preservation conditions in the Zhaotong national shale gas demonstration area along the southern margin of the Sichuan Basin [J]. Natural gas industry, 2019, 39(10): 22-31.

[5] 梁兴,徐进宾,刘成,等.昭通国家级页岩气示范区水平井地质工程一体化导向技术应用[J].中国石油勘探,2019,24(2): 226-232.  
LIANG Xing, XU Jinbin, LIU Cheng, et al. Geosteering technology based on geological and engineering integration for horizontal wells in Zhaotong national shale gas demonstration zone [J]. China petroleum exploration, 2019, 24(2): 226-232.

[6] 梁兴,单长安,王维旭,等.昭通国家级页岩气示范区勘探开发进展及前景展望[J].天然气工业,2022,42(8): 60-77.  
LIANG Xing, SHAN Changan, WANG Weixu, et al. Exploration and development in the Zhaotong national shale gas demonstration area in Yunnan: progress and prospect [J]. Natural gas industry, 2022, 42(8): 60-77.

[7] GAN H, NANDI S P, WALKER P L. Nature of the porosity in American coals[J]. Fuel, 1972, 51(4): 272-277.

[8] YAO Yanbin, LIU Dameng, TANG Dazhen, et al. Fractal characterization of adsorption pores of coals from North China: an investigation on CH<sub>4</sub> adsorption capacity of coals [J]. International journal of coal geology, 2008, 73(1): 27-42.

- [9] YAO Yanbin, LIU Dameng. Microscopic characteristics of microfractures in coals: an investigation into permeability of coal [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2009, 1(1): 903-910.
- [10] SHI Jiquan, DURUCAN S. Gas storage and flow in coalbed reservoirs: implementation of a bidisperse pore model for gas diffusion in a coal matrix [J]. *SPE reservoir evaluation & engineering*, 2005, 8(2): 169-175.
- [11] 姚艳斌, 刘大猛, 黄文辉, 等. 两淮煤田煤储层孔-裂隙系统与煤层气产出性能研究 [J]. *煤炭学报*, 2006, 31(2): 163-168.
- YAO Yanbin, LIU Dameng, HUANG Wenhui, et al. Research on the pore-fractures system properties of coalbed methane reservoirs and recovery in Huainan and Huaibei coal-fields [J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(2): 163-168.
- [12] CAI Yidong, LIU Dameng, PAN Zhejun, et al. Pore structure and its impact on CH<sub>4</sub> adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China [J]. *Fuel*, 2013, 103: 258-268.
- [13] 梁兴, 单长安, 李兆丰, 等. 山地煤层气勘探创新实践及有效开采关键技术: 以四川盆地南部筠连煤层气田为例 [J]. *天然气工业*, 2022, 42(6): 107-129.
- LIANG Xing, SHAN Changan, LI Zhao Feng, et al. Exploration innovation practice and effective exploitation key technology of mountain coalbed methane: taking the Junlian coalbed methane field in southern Sichuan Basin as an example [J]. *Natural gas industry*, 2022, 42(6): 107-129.
- [14] 明盈, 孙豪飞, 汤达祯, 等. 四川盆地上二叠统龙潭组深—超深部煤层气资源开发潜力 [J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(2): 102-112.
- MING Ying, SUN Hao fei, TANG Dazhen, et al. Potential for the production of deep to ultradeep coalbed methane resources in the Upper Permian Longtan Formation, Sichuan Basin [J]. *Coal geology & exploration*, 2024, 52(2): 102-112.
- [15] 兰海平, 包庆林, 邓恩德. 贵州织金地区八步向斜煤层气储层特征及有利勘探层段研究 [J]. *煤炭技术*, 2023, 42(6): 100-103.
- LAN Haiping, BAO Qinglin, DENG Ende. Study on CBM reservoir characteristics and favorable exploration intervals of Babu syncline in Zhijin area, Guizhou [J]. *Coal technology*, 2023, 42(6): 100-103.
- [16] 杨辰雨, 高志武. 黔西地区龙潭组煤层气形成条件研究 [J]. *煤炭技术*, 2022, 41(7): 79-81.
- YANG Chenyu, GAO Zhiwu. Study on formation conditions of coalbed methane of Longtan Formation in western Guizhou [J]. *Coal technology*, 2022, 41(7): 79-81.
- [17] 郝琦. 煤的显微孔隙形态特征及其成因探讨 [J]. *煤炭学报*, 1987(4): 51-56, 97-101.
- HAO Qi. Discussion on micropore morphology and its genesis of coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 1987(4): 51-56, 97-101.
- [18] 苏现波. 煤层气储集层的孔隙特征 [J]. *焦作工学院学报*, 1998(1): 9-14.
- SU Xianbo. Pore characteristic of coalbed methane reservoir [J]. *Journal of Jiaozuo Institute of Technology*, 1998(1): 9-14.
- [19] 张素新, 肖红艳. 煤储层中微孔隙和微裂隙的扫描电镜研究 [J]. *电子显微学报*, 2000, 19(4): 531-532.
- ZHANG Suxin, XIAO Hongyan. Study of the pore and microfracture of the coal reservoirs in the SEM [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2000, 19(4): 531-532.
- [20] 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.
- [21] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309-319.
- [22] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(1): 373-380.
- [23] BUSTIN R M, CLARKSON C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content [J]. *International journal of coal geology*, 1998, 38(1/2): 3-26.
- [24] CLARKSON C R, BUSTIN R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. isotherms and pore volume distributions [J]. *Fuel*, 1999, 78(11): 1333-1344.
- [25] 钟玲文, 张慧, 员争荣, 等. 煤的比表面积、孔体积及其对煤吸附能力的影响 [J]. *煤田地质与勘探*, 2002, 30(3): 26-29.
- ZHONG Lingwen, ZHANG Hui, YUN Zhengrong, et al. Influence of specific pore area and pore volume of coal on adsorption capacity [J]. *Coal geology & exploration*, 2002, 30(3): 26-29.
- [26] ADAM N K. The adsorption of gases and vapors [J]. *Nature*, 1945, 155(3928): 154-155.
- [27] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚: 固体的表面与孔 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- YAN Jimin, ZHANG Qiyuan. Adsorption and condensation: the surface and pores of solids [M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [28] 朱瑋瑋, 赵振国. 界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- ZHU Buyao, ZHAO Zhenguo. Fundamentals of interface chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [29] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- SHEN Zhong, Wang Guoting. Colloids and surface chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.

- [30] SING K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)[J]. Pure and applied chemistry, 1985, 57(4): 603–619.
- [31] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(5): 552–556.
- CHEN Ping, TANG Xiuyi. The research on the adsorption of nitrogen in low temperature and micro-pore properties in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(5): 552–556.
- [32] DE Boer J H. The shape of capillaries [C]//EVERETT D H, STONE F S. The structure and properties of porous materials. Butterworths: Academic Press, 1958: 25–195.

编辑:董庸

## Microscopic pore structure characteristics of high rank coal based on liquid nitrogen adsorption experiment: a case study of the Upper Permian Leping Formation in Junlian area, south Sichuan Basin

DUAN Yangli<sup>1,2</sup>, LIANG Xing<sup>3</sup>, HE Fangyu<sup>3</sup>, ZHOU Yun<sup>3</sup>, ZOU Chen<sup>3</sup>, MEI Jue<sup>3</sup>,  
ZHANG Hanbing<sup>1,2</sup>, LI Lei<sup>1,2</sup>, YE Congchen<sup>1</sup>

1. School of Earth Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University; 2. Shaanxi Key Laboratory of Petroleum Geology;

3. PetroChina Zhejiang Oilfield Company

**Abstract:** Junlian area in the south of Sichuan Basin, as the first commercial production base of coalbed methane in South China, has a gas producing bed in the Upper Permian Leping Formation, it is great to study the characteristics of micropore structure to analyze the characteristics of coalbed methane accumulation. In this paper, a large number of Upper Permian Leping coal samples are selected from coalbed methane evaluation wells for scanning electron microscope observation and liquid nitrogen adsorption experiments. The characteristics of pore development at micro and nano scale have been systematically analyzed from the aspects of pore genetic type, pore structure, pore morphology and methane adsorption performance. The results show that micropores of coal are divided into four genetic types: plant tissue pore, stoma, mineral mold hole and intercrystalline pore. Through quantitative analysis of pore structure parameter, it is concluded that the average BET total pore specific surface area is 2.638 m<sup>2</sup>/g, and the average BJH total pore volume is 0.003 7 cm<sup>3</sup>/g, and there is a good positive correlation between total pore specific surface area and total pore volume. The average BJH pore diameter is 5.775~17.842 nm, and the major contribution to the total specific surface area is from pores with an aperture less than 5 nm, while the major contribution to the total pore volume is from pores greater than 10 nm. According to the diameter of pores, the pore types are divided into four categories: micropore (<5 nm), tiny pore (5~10 nm), mesopore (10~100 nm) and macropore (≥100 nm). Micropores and tiny pores are the main spaces for gas adsorption in high rank coal, and it is further concluded that the boundary value of pore diameter between adsorption pores and free pores of high rank coal is 10 nm. Nitrogen adsorption loops are divided into three types (overlap type, semi-separation and semi-overlap slow drop type, semi-separation and semi-overlap plunge type), and according to the characteristics of the loops, the nanoscale pore morphology is idealized as three typical models, namely open pore, semi-closed pore and inkbottle-shape pore, and all kinds of pores are developed in the high rank coal. Based on the comparison of isothermal adsorption experiments of methane from dry ash free coal samples with different pore morphology, it is found that the adsorption capacity of methane is the highest in inkbottle-shape pores, and the adsorption capacity of semi-closed and open holes is similar but lower than that of inkbottle-shape pores.

**Key words:** coalbed methane; high rank coal; liquid nitrogen adsorption experiment; pore morphology; genetic type; Permian; Junlian area

**DUAN Yangli**, First author: Master degree candidate, major in oil and gas geology. Add: Xi'an Shiyou University, No. 18 Dianzi Second Road, Xi'an, Shaanxi 710065, China. E-mail: 616552922@qq.com

**LIANG Xing**, Corresponding author: PhD, Professorate Senior Engineer, mainly engaged in geological engineering integrated comprehensive evaluation, exploration and development planning and deployment research of shale gas, coal bed gas, shale oil, high point oil, conventional oil and gas, drilling engineering technology, oil and gas production and science and technology management. Add: Jingshanling, Xihu District, Hangzhou, Zhejiang 310023, China. E-mail: liangx85@126.com