

不同破碎程度遗煤孔隙结构分形特征及其对 CO₂ 吸附行为的影响研究

魏 斌, 程 刚

新疆大学 新疆乌鲁木齐

【摘要】以准东矿区采空区遗煤为研究对象,通过筛分制备四种粒径等级(2-2.8mm、1.25-2mm、0.3-1.25mm、0.15-0.3mm)以模拟不同破碎程度,采用 Nova2000 全自动气体吸附仪在 303K 条件下开展 CO₂ 吸附实验,并结合 BET 模型与 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 分形模型对孔隙结构进行定量表征。结果表明,不同粒径样品均获得完整等温线,且随粒径减小吸附量整体呈增强趋势。BET 拟合计算得到比表面积随破碎程度增强而单调增大,Z10-7、Z16-10、Z60-16、Z100-60 的比表面积分别为 23.25、24.81、26.93、27.77m²/g。FHH 分形分析在所选相对压力区间内线性拟合良好(R²=0.9848-0.9917),分形维数随粒径减小由 2.3498 增至 2.4214,表明破碎作用促使孔隙表面粗糙度与结构复杂性提高。综合分析认为,破碎过程通过扩大有效吸附表面并增强孔隙结构复杂性,对 CO₂ 的吸附与滞留产生协同促进作用。研究结果可为采空区 CO₂ 注入惰化参数优化以及遗煤吸附滞留效应评估提供结构依据。

【关键词】采空区遗煤;破碎程度;孔隙结构;分形特征;CO₂ 吸附

【收稿日期】2026 年 3 月 5 日 **【出刊日期】**2026 年 4 月 18 日 **【DOI】**10.12208/j.aes.20260001

Fractal characteristics of pore structure in residual coal with different degrees of fragmentation and its influence on CO₂ adsorption behavior

Bin Wei, Gang Cheng

Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang

【Abstract】 Using residual coal from the goaf of the Zhundong mining area as the research object, four particle size grades (2-2.8 mm, 1.25-2 mm, 0.3-1.25 mm, and 0.15-0.3 mm) were prepared by sieving to simulate different degrees of fragmentation. CO₂ adsorption-desorption experiments were carried out at 303 K using a Nova2000 fully automated gas adsorption analyzer. The pore structure was quantitatively characterized by combining the BET model and the Frenkel-Halsey-Hill (FHH) fractal model. The results showed that complete isotherms were obtained for samples of different particle sizes, and the adsorption capacity generally increased with decreasing particle size. BET fitting calculations showed that the specific surface area monotonically increased with increasing crushing degree, with specific surface areas of Z10-7, Z16-10, Z60-16, and Z100-60 being 23.25, 24.81, 26.93, and 27.77 m²/g, respectively. FHH fractal analysis showed good linearity within the selected relative pressure range (R² = 0.9848-0.9917), and the fractal dimension increased from 2.3498 to 2.4214 with decreasing particle size, indicating that crushing promotes increased pore surface roughness and structural complexity. Comprehensive analysis suggests that the crushing process synergistically promotes CO₂ adsorption and retention by expanding the effective adsorption surface and enhancing pore structural complexity. The research results can provide a structural basis for optimizing CO₂ injection inerting parameters in goaf areas and evaluating the adsorption and retention effects of residual coal.

【Keywords】 Residual coal in goaf; Crushing degree; Pore structure; Fractal characteristics; CO₂ adsorption

1 引言

煤炭开采过程中,部分煤体由于采掘工艺及地质条件等因素未能完全回收,从而在采空区内形成

一定数量的遗煤。这些遗煤在采空区气体运移和煤自燃过程中发挥着重要作用^[1]。煤体内部复杂的孔隙结构为气体吸附和迁移提供了空间,其孔隙结构

特征直接影响氧气、甲烷以及二氧化碳等气体在采空区内的分布和运移行为^[2]。

近年来, 随着矿井防灭火技术的发展, 向采空区注入 CO₂ 已成为一种重要的惰化措施。CO₂ 能够有效降低采空区氧气浓度, 从而抑制遗煤低温氧化反应并降低煤自燃风险。同时, 煤体具有较强的气体吸附能力, 因此采空区遗煤也被认为具有一定的 CO₂ 封存潜力^[3]。

煤体孔隙结构特征是控制气体吸附行为的重要因素^[4]。传统研究通常通过比表面积、孔容和孔径分布等参数描述煤体孔隙结构。然而, 煤体孔隙结构具有明显的非均质性和复杂性, 仅通过传统参数难以全面描述其空间结构特征。近年来, 分形理论被广泛应用于煤体孔隙结构研究中^[5]。分形维数可以有效表征孔隙结构的复杂程度和表面粗糙度, 从而为研究煤体孔隙结构特征提供新的分析方法^[6]。

采煤过程中, 煤体在开采过程中会发生不同程度破碎, 形成粒径不同的破碎煤体结构。破碎过程可能改变煤体孔隙结构特征, 使其孔隙结构更加复杂, 从而影响气体吸附行为。然而, 目前关于破碎程度对煤体孔隙结构分形特征影响的研究仍较为有限, 且多集中于高阶煤^[5], 对低阶煤的研究相对匮乏; 同时, 现有研究较少将分形特征与 CO₂ 吸附行为进行关联分析, 难以揭示孔隙结构复杂性对吸附性能的控制机制。

因此, 本文以准东矿区采空区遗煤为研究对象, 通过控制煤样粒径模拟不同破碎程度, 利用 CO₂ 吸附实验结合 BET 模型和 FHH 分形模型系统研究破碎遗煤孔隙结构分形特征及其对 CO₂ 吸附行为的影响, 为理解采空区气体运移规律及优化 CO₂ 注入防灭火技术提供理论依据。

2 实验方法

2.1 煤样制备

实验所用遗煤样品采集自准东矿区某井工煤矿采空区。采集后的煤样经密封保存后运回实验室进行破碎筛分处理。为模拟采空区不同破碎程度的遗煤结构, 将煤样制备为四种粒径等级: 0.15-0.3 mm、0.3-1.25 mm、1.25-2 mm 和 2-2.8 mm;

对应煤样编号分别为: Z100-60、Z60-16、Z16-10 和 Z10-7。

2.2 实验装置及流程

CO₂ 吸附实验采用 Nova2000 型全自动气体吸

附仪进行。实验前将煤样在 105°C 条件下进行真空脱气处理 12h, 以去除煤样表面吸附的水分及杂质。

实验采用纯度为 99.999% 的 CO₂ 作为吸附气体, 在 303K 恒温条件下进行吸附-脱附测试。实验过程中仪器自动记录不同相对压力条件下的吸附量数据, 并获得完整的吸附-脱附等温线。

利用 BET 模型对 CO₂ 吸附数据进行线性拟合, 计算煤样比表面积。BET 方程如下:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \times P/P_0 + \frac{1}{V_m C}$$

其中: V 表示气体的吸附体积, cm³/g;

V_m 表示单层饱和吸附容量, cm³/g;

P 表示吸附压力, Pa;

P_0 表示吸附饱和蒸汽压, Pa;

C 为常数。

通过线性拟合可计算得到煤样比表面积。

为了定量表征煤样孔隙结构复杂程度, 采用 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 模型计算孔隙分形维数。其表达式为:

$$V = K \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{D-3}$$

两边取自然对数可得:

$$\ln V = A + (D-3) \ln \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

其中:

D 为分形维数

FHH 分形分析的关键在于选取能够反映“吸附分形特征”的相对压力区间。过低的相对压力段更易受微孔填充、强吸附位点能量非均一性以及仪器低压端测量波动的影响, 使 $\ln V - \ln[\ln(P_0/P)]$ 关系偏离理想线性, 从而导致分形维数计算的不稳定。相对压力较高时, 吸附机制由多层吸附逐渐转向孔道凝聚控制, 可能引入孔径分布与连通性效应, 使所得分形参数不再纯粹表征表面粗糙度。

基于上述考虑, 本文选取 $P/P_0=0.3-0.5$ 的中等相对压力区间进行 FHH 线性拟合: 该区间通常对应多层吸附主导且线性关系更稳定, 可有效降低微孔填充与高压孔道充填对拟合的干扰, 从而提高分形维

数的可比性与可靠性。以 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 为 x 轴, $\ln V$ 为 y 轴, 进行拟合。通过对与进行线性拟合, 可获得斜率并计算分形维数。

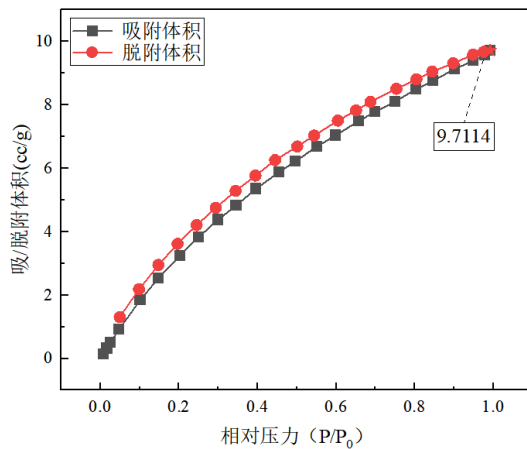
$$k = (D - 3)$$

式中: k 为斜率;

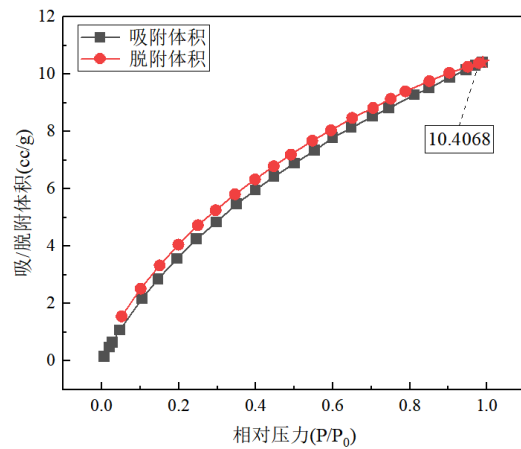
D 为分形维数。

每组粒径样品在相同条件下进行 3 次平行实验, 结果以平均值±标准差表示, 相对误差按下列公式计算:

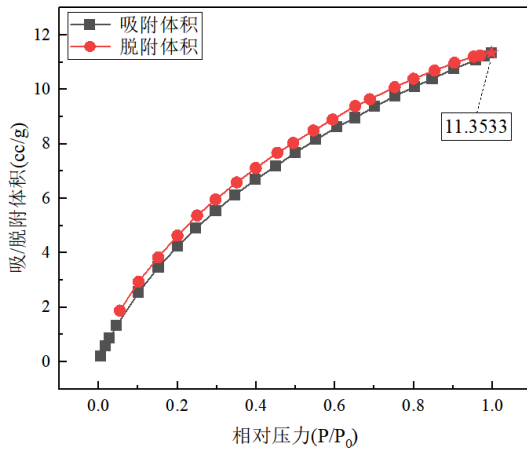
$$RE = \left| \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \right| \times 100\%$$



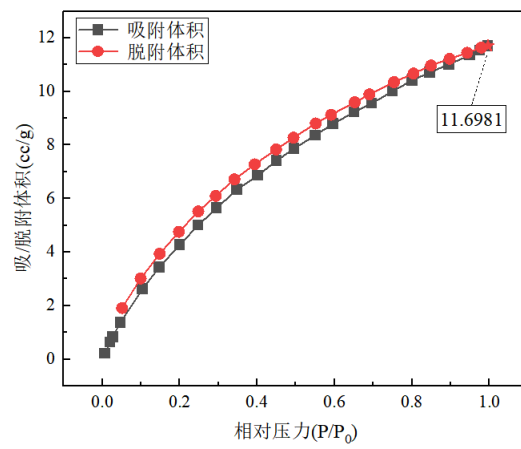
Z10-7 号煤样吸/脱附等温线图



Z16-10 号煤样吸/脱附等温线图



Z60-16 号煤样吸/脱附等温线图



Z100-60 号煤样吸/脱附等温线图

图 1 各煤样吸/脱附等温线图

从图 1 对比可见, 不同粒径样品的等温线形态基本一致, 但吸附容量存在系统差异: 随着粒径减小, 等温线整体上移, 说明破碎作用增加了 CO₂ 可进入并可占据的孔隙空间。为进一步刻画不同吸附阶段的响应差异, 可将相对压力划分为微孔填充区

式中: x_i 为单次测值, \bar{x} 为平行样平均值。

3 结果与讨论

3.1 吸脱附等温线特征

基于 303K 条件下的 CO₂ 吸附-脱附实验结果, 各粒径煤样均获得了完整的吸附/脱附等温线图, 如图 1。

整体上表现出以 Type I 型吸附特征为主, 并伴随一定的滞后环, 说明样品以微孔吸附为主, 同时存在狭缝状孔和部分较复杂孔道结构。在低相对压力区间 ($P/P_0 < 0.1$), 吸附量迅速上升, 对应微孔的填充过程; 随后吸附量增长趋于平缓, 进入多层吸附阶段。

($P/P_0 < 0.1$)、过渡区 (0.1-0.3)、多层吸附主导区 (0.3-0.5) 和高压充填增强区 (0.5-1.0), 并比较各区间的平均吸附量增幅。以 Z10-7 为基准, 统计各区间末端吸附量差值, 四个区间的平均增量分别为, 四个区间的增幅分别为 1.3934cm³/g、

1.4965cm³/g、1.8264 cm³/g 和 1.9867cm³/g。分阶段来看, 低相对压力段的差异主要反映微孔填充能力增强, 说明破碎使更多封闭或半封闭微孔转变为可达孔; 中等相对压力段的增幅主要对应多层吸附表面的扩展, 表明新生断面和微细裂隙提高了可利用表面面积; 较高相对压力段的差异则与狭缝孔、瓶颈孔和连通孔道中的充填或凝聚过程有关, 说明破碎增强了孔道连通性与多尺度孔隙协同充填效应。

吸附支与脱附支之间的差异反映了煤体孔隙中多尺度孔隙与孔道结构对气体充填及排出的影响。观察图 1 可见, 各样品均存在明显的脱附滞后

现象, 且滞后环形态随粒径减小呈现规律性变化: Z10-7 样品滞后环相对较窄, 而 Z100-60 样品滞后环明显增宽。根据 IUPAC 分类, 滞后环类型介于 H3 型和 H4 型之间, 表明孔隙形态以狭缝状孔为主, 同时存在一定量的墨水瓶状孔。破碎程度增强后滞后环增宽, 说明孔隙连通性增强且"瓶颈效应"更为显著。

3.2 破碎程度对比表面积影响

利用 BET 模型对 CO₂ 吸附数据进行线性拟合, 得到各粒径煤样的拟合参数并计算比表面积, 如图 2 及表 1 所示。

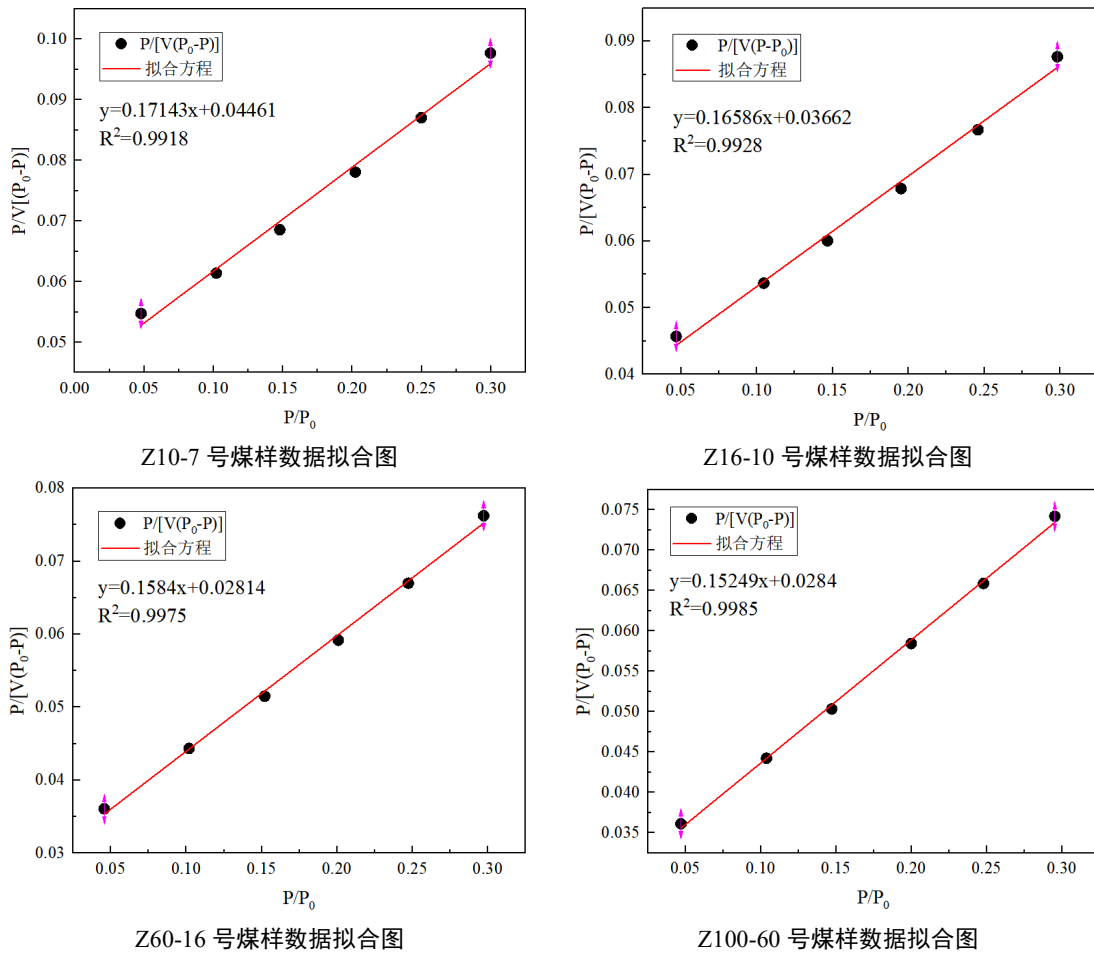


图 2 各煤样 BET 数据拟合图

表 1 各煤样 BET 拟合计算结果

煤样编号	斜率 (A)	截距 (B)	V_m (cm ³ /g)	C	S (m ² /g)
Z10-7	0.17143	0.04461	4.62877	4.84286	23.25
Z16-10	0.16586	0.03662	4.93876	5.52922	24.81
Z60-16	0.1584	0.02814	5.36078	6.62899	26.93
Z100-60	0.15249	0.0284	5.52822	6.36937	27.77

结果显示随粒径减小, 比表面积呈单调增大趋势, Z10-7、Z16-10、Z60-16、Z100-60 的比表面积分别为 23.25、24.81、26.93、27.77 m²/g, 从最大粒径到最小粒径增幅达 19.4%。

从机理上看, 破碎对比表面积的影响可分为“直接增加开放表面”和“提高内表面可达性”两类。前者主要来自新生断面形成以及封闭或半封闭孔隙向开放孔隙转化, 这会直接增加可被吸附实验探测到的开放表面; 同时, 破碎诱导的微细裂隙扩展可使部分原有孤立孔转变为连通孔, 进一步提升可测比表面积。后者主要体现为粒径减小后扩散路径缩短、传质阻力减小, 使气体更容易进入颗粒内部孔隙,

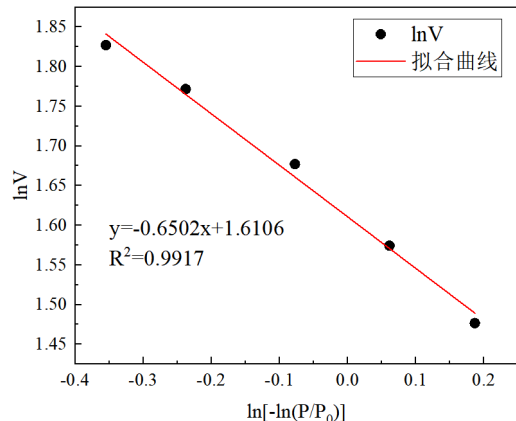
从而提高已有内表面的利用率。也就是说, “缩短扩散路径”并不是直接增加几何比表面积的机制, 而是增强孔隙可达性和测试过程中有效表面利用率的因素。若破碎伴随微细裂隙新生或原有微孔孔口暴露, 则微细孔隙对测得比表面积的贡献可能进一步增强。

3.3 孔隙结构分形特征

为定量表征遗煤孔隙结构复杂程度, 采用 FHH 模型对吸附数据进行分形分析。根据方法部分, 选取 0.3-0.5 相对压力段, 以 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 为横轴、 $\ln V$ 为纵轴进行线性拟合, 得到斜率 k 并计算分形维数 D , 如表 2 所示。数据拟合图如图 3 所示。

表 2 各煤样 FHH 拟合计算结果

煤样编号	斜率 (k)	分形维数 D	R ²
Z10-7	-0.6502	2.3498	0.9917
Z16-10	-0.6251	2.3749	0.9848
Z60-16	-0.5942	2.4058	0.9908
Z100-60	-0.5786	2.4214	0.9912



Z10-7 号煤样数据拟合图

Z16-10 号煤样数据拟合图

Z60-16 号煤样数据拟合图

Z100-60 号煤样数据拟合图

图 3 各煤样分形特征数据拟合图

拟合结果表明, 各粒径煤样的线性相关性良好, R² 为 0.9848-0.9917, 说明 FHH 模型能够有效表征该遗煤样品在所选压力区间内的吸附分形行为。

分形维数随粒径减小呈单调上升趋势: D 由 2.3498 增至 2.4214, 增幅为 3.0%。从分形意义解释, D 越接近 3, 孔隙表面/结构越复杂。

D 值增大意味着: 表面粗糙度增加, 孔隙壁面在微观尺度上呈现更多起伏与凹凸, 使实际表面积大于几何投影面积; 孔隙边界曲折度提高, 孔隙通道的走向变化更为频繁, 气体分子在孔隙内扩散时需要经历更长的实际路径; 多尺度特征强化, 孔隙尺寸分布范围更广。

从物理机制分析, 破碎增强孔隙结构复杂性的

原因包括: 煤体中的薄弱面在破碎过程中优先断裂, 导致新生断面具有更高的不规则性; 破碎释放了煤体内部的原生应力, 引起孔隙结构松弛和微裂隙扩展, 增加孔隙网络的复杂程度; 颗粒在多次破碎过程中, 每次破碎都会产生新的不规则断面, 累积效应使最终产物的孔隙结构更为复杂。

3.4 分形维数与 CO₂ 吸附关系

为进一步揭示孔隙结构参数对 CO₂ 吸附行为的控制作用, 以相同相对压力下的平衡吸附量为表征指标, 分别建立平衡吸附量与分形维数、BET 比表面积的拟合关系, 如表 3 及图 4 所示。使用 origin 软件进行线性拟合。

表 3 各样品吸附量、分形维数和比表面积

	Z10-7	Z16-10	Z60-16	Z100-60
Q	9.7114	10.4068	11.3533	11.6981
D	2.3498	2.3749	2.4058	2.4214
S	23.25	24.81	26.93	27.77

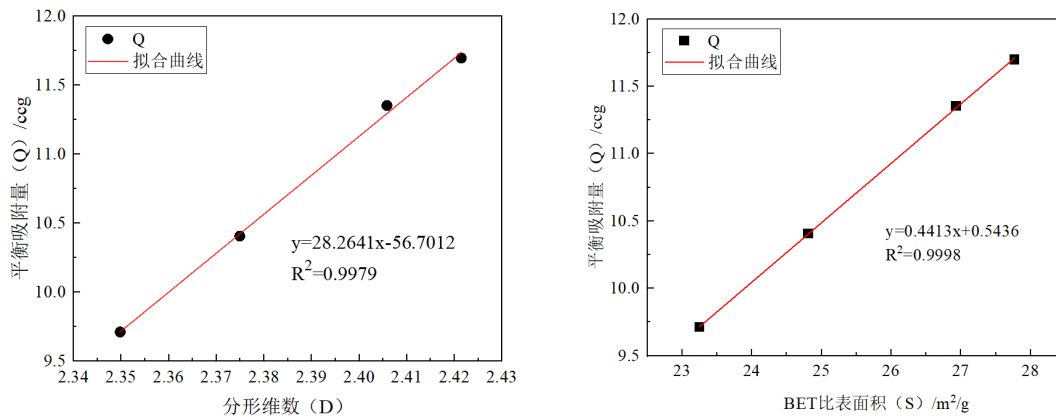


图 4 平衡吸附量分别与分形维数、比表面积的拟合关系图

拟合结果表明, Q 与 D 呈明显正相关, 线性拟合方程为:

$$Q = 28.2641D - 56.7012 (R^2 = 0.9979)$$

Q 与 S 同样呈明显正相关, 线性拟合方程为:

$$Q = 0.4413S + 0.5436 (R^2 = 0.9998)$$

结果说明, 随着粒径减小, 遗煤样品的分形维数和比表面积均同步增加, CO₂ 平衡吸附量也随之提高。分形维数由 2.3498 增至 2.4214, 表明破碎不仅使孔壁粗糙度增强, 而且提高了孔隙网络的曲折

性和结构复杂性; 比表面积由 23.25m²/g 增至 27.77m²/g, 则说明破碎使煤体形成更多开放表面和有效吸附位点。这两个参数分别从“孔隙结构复杂性”和“可利用吸附表面数量”两个层面表征了破碎对 CO₂ 吸附能力的促进作用。

从作用机理上看, 比表面积主要决定 CO₂ 可占据的吸附位点数量, 是控制吸附容量的直接结构参数; 分形维数则主要反映孔隙表面非均质性、孔道边界曲折度及内部结构复杂性, 其对吸附行为的影响更多体现在吸附势分布不均和孔内滞留效应增强

等方面。图 4 的拟合结果表明,二者对 CO₂ 吸附均具有促进作用,但比表面积的拟合优度略高于分形维数,且比表面积的增幅明显大于分形维数增幅,说明在本研究粒径范围内,比表面积对 CO₂ 吸附量的控制作用更为直接,而分形维数则起到协同增强作用。

进一步说明,破碎作用并非仅通过增加表面积单一途径提高吸附量。随着煤体破碎,原有封闭或半封闭孔隙被打开,新生断面和微裂隙不断形成,使开放表面显著增多;与此同时,孔壁粗糙化和孔道网络复杂化又增强了 CO₂ 在孔隙内部的滞留和富集能力。因此,遗煤 CO₂ 吸附能力的增强是开放表面增加和孔隙复杂化增强共同作用的结果:前者决定吸附位点数量,后者调节吸附位点的能量分布及孔内赋存环境,两者耦合使细粒级样品表现出更高的平衡吸附量。

需要指出的是,本文仅设置 4 个粒径等级,样本数量相对有限,因此图 4 的拟合结果主要用于说明结构参数与吸附量之间的变化趋势和对应关系,不进一步对二者独立贡献率进行严格统计区分。从拟合优度和参数增幅对比看,在本研究样品范围内,比表面积与吸附量之间的对应关系更直接,可能是影响 CO₂ 吸附容量变化的主导结构参数,而分形维数则主要体现为对吸附过程和孔隙赋存特征的协同调控。

4 工程意义

采空区 CO₂ 注入惰化效果不仅受注入强度和气体扩散范围影响,还与遗煤孔隙结构及其吸附—滞留能力密切相关。本文结果表明,随着遗煤破碎程度增强,样品的平衡吸附量、BET 比表面积和分形维数均呈增加趋势,说明高破碎遗煤区不仅是气体运移空间,同时也是重要的 CO₂ 吸附与储留介质。比表面积由 23.25m²/g 增至 27.77m²/g,分形维数由 2.3498 增至 2.4214,表明破碎使遗煤开放表面增多、孔隙结构复杂化增强,从而提高了 CO₂ 的赋存能力。

从工程应用角度看,破碎遗煤对 CO₂ 的吸附作用将直接影响采空区内惰化气体的分布与维持时间。一方面,CO₂ 进入遗煤孔隙后发生吸附,可降低自由 CO₂ 的局部衰减速率,延缓惰化气体散失;另一方面,孔隙结构复杂化增强了 CO₂ 在遗煤内部的滞留效应,使部分注入气体由自由态向吸附态转化,从而提高采空区局部区域的持续惰化能力。因此,在

细粒遗煤富集、破碎程度较高的区域,CO₂ 注入后往往更容易形成相对稳定的惰化环境。

上述结果表明,采空区 CO₂ 注入位置的优化不应仅依据漏风通道或渗流条件,还应综合考虑遗煤破碎程度及其吸附潜力。对于兼具一定连通性和较强吸附能力的破碎遗煤富集区,CO₂ 更易实现扩散进入—孔隙吸附—持续滞留的协同过程,有利于提高注入效率并延长惰化持续时间。相较之下,仅依赖高渗通道虽有利于短时扩散,但气体停留时间较短;而过于封闭区域则不利于 CO₂ 有效进入。因此,实际注入方案应兼顾气体可达性与遗煤吸附性。

在注入方案方面,不同破碎区宜采用差异化控制方式。对于高破碎、高比表面积区域,可利用其较强吸附缓冲能力,采用间歇补充式注入,以维持较长时间的局部惰化效果;对于低破碎、吸附能力较弱区域,则宜通过相对连续的注入方式补偿其储留不足。由此可见,遗煤孔隙结构参数可为采空区 CO₂ 注入方案优化提供重要依据。

总体而言,本文从孔隙结构演化角度揭示了破碎遗煤对 CO₂ 注入惰化效果的重要影响,研究结果可为采空区注入位置优化、注入方式选择及惰化持续性评价提供实验依据,同时也为进一步建立破碎程度-孔隙结构-吸附滞留-惰化效果的定量关系奠定了基础。

5 结论

(1)不同粒径遗煤样品的 CO₂ 吸附等温线均呈 TypeI 型特征,说明样品吸附以微孔填充为主。随着粒径减小,吸附等温线整体上移,平衡吸附量持续增加,表明破碎作用能够显著增强遗煤对 CO₂ 的吸附能力。

(2) BET 分析表明,遗煤比表面积随破碎程度增强而增大,由 23.25m²/g 增至 27.77m²/g,增幅为 19.4%。破碎过程中形成的新生断面及封闭孔向开放孔的转化,是比表面积增加的主要原因;扩散路径缩短则主要提高了内部表面的可达性和利用率。

(3) FHH 分形分析结果显示,各样品在 P/P₀=0.3~0.5 区间内均具有较好的线性拟合关系,分形维数由 2.3498 增至 2.4214,说明破碎不仅增加了开放表面,还增强了孔壁粗糙度及孔隙网络复杂性。

(4)平衡吸附量与 BET 比表面积、分形维数均呈正相关,说明开放表面增加与孔隙结构复杂性均有利于提升遗煤 CO₂ 吸附性能。其中,比表面积

对吸附容量的影响更为直接, 分形维数主要通过增强表面非均质性和孔内滞留效应发挥协同作用。

(5)采空区中高破碎遗煤区不仅是 CO₂ 运移空间, 也是重要的吸附和储留载体。在 CO₂ 注入惰化工程中, 应综合考虑遗煤破碎程度及其孔隙结构参数差异, 优化注入位置与注入方式, 以提高惰化效率并延长惰化持续时间。

参考文献

- [1] 杨英兵,邢真强,张运增,等. 煤自燃全阶段防控研究进展及趋势分析 [J]. 煤矿安全, 2024, 55 (07): 85-101.
- [2] 李敏,林志军,王德明,等. 我国煤矿重特大火灾事故统计分析 [J]. 中国安全科学学报, 2023, 33 (01): 115-121.
- [3] 任京伟,王涛,陈雨雷,等. CO₂ 矿化研究现状及应用潜力

[J]. 地球科学, 2020, 45 (07): 2413-2425.

- [4] 陈毅,张遵国,唐朝,等. 煤体孔隙结构与高压 CO₂ 吸附的相互作用试验研究 [J]. 安全与环境学报, 2025, 25 (12): 4577-4587.
- [5] Hu, B., Ren, Z., Luo, R. et al. Influence of pulverization on the micropore structure of coal and its fractal characteristics. *Sci Rep* 16, 837 (2026).
- [6] 王旭,尹尚先,曹敏,等. 基于 FHH 分形理论的隆德煤矿砂岩微观孔隙研究 [J]. 煤矿安全, 2024, 55 (10): 179-189.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS