



保温时间对二次炭化型煤微结构的影响与力学渗流特性强化研究

甘青青 许江 彭守建 蔡果良 耿加波

引用本文:

甘青青, 许江, 彭守建, 等. 保温时间对二次炭化型煤微结构的影响与力学渗流特性强化研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 111–122.

GAN Qingqing, XU Jiang, PENG Shoujian. Effect of holding time on microstructure of secondary carbonized briquette and strengthening of mechanical-seepage characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6): 111–122.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0770>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

温度对二次炭化型煤吸附特性及孔结构影响的研究

Effect of temperature on adsorption characteristics and pore structure of secondary carbonized briquette

煤炭科学技术. 2021, 49(11): 21–29 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/d8dec8d7-f505-42ab-985f-38e5d95dde0b>

微观等效毛管束下液体初始渗流特性的可视化研究

Visualized experimental study on initial seepage characteristics of liquid under micro-equivalent tube bundle

煤炭科学技术. 2022, 50(2): 147–153 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/88b74bba-1582-4b43-a5a1-b5248bbcea3d>

不同围压下峰后循环载荷对砂岩力学及渗流特性的影响研究

Effect of post-peak cyclic load on mechanics and seepage characteristics of sandstone under different confining pressures

煤炭科学技术. 2023, 51(7): 94–105 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0384>

原生裂隙结构对煤岩物理力学特性影响分析

Analysis on effect of primary fractures structure on physical and mechanical properties of coal rock

煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/9e6f0933-5580-40b4-80d4-88c9805a7cfe>

不同孔隙压力和围压下煤岩渗透及力学特性试验研究

Experimental study on permeability and mechanical properties of coal under different pore pressure and confining pressure

煤炭科学技术. 2023, 51(8): 150–159 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0568>

瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究

Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation

煤炭科学技术. 2023, 51(1): 304–312 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0119>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

甘青青, 许江, 彭守建, 等. 保温时间对二次炭化型煤微结构的影响与力学-渗流特性强化研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 111-122.

GAN Qingqing, XU Jiang, PENG Shoujian, *et al.* Effect of holding time on microstructure of secondary carbonized briquette and strengthening of mechanical-seepage characteristics[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6): 111-122.

保温时间对二次炭化型煤微结构的影响与力学-渗流特性强化研究

甘青青¹, 许江², 彭守建², 蔡果良³, 耿加波¹

(1. 江西理工大学 应急管理与安全工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044;

3. 中煤科工集团重庆研究院有限公司 瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室 重庆 400037)

摘要: 物理模拟试验是煤矿瓦斯灾害发生机制与防控的一种有效方法。目前开展煤矿瓦斯灾害物理模拟试验所用型煤材料其力学强度、渗透率与原煤差异性较大, 如何改善型煤(BC)的抗压强度、渗透率是型煤成型过程中面临的关键问题。基于此, 采用热压成型方法制作了若干不同保温时间下二次炭化型煤, 并采用 SEM、NMR、XRD、FTIR、MTS-815 岩石力学试验系统和含瓦斯煤热-流-固耦合三轴伺服渗流试验装置对不同保温时间下二次炭化型煤进行测试分析, 分析了不同保温时间对其表面形貌、 T_2 谱形态、孔隙度、微晶结构、基本结构单元芳香烃、烷基侧链和各种官能团演化规律, 厘清了不同保温时间下二次炭化型煤的力学及渗流特性, 并确定最优的保温时间。结果表明: 随着保温时间的增加, 二次炭化型煤表面粗糙度、孔径逐渐变大, 且增至 6.7 h 后, BC 表面有裂隙出现, 保温时间越长, 裂隙越明显; BC 累计孔隙度及中孔孔隙度逐渐增大, 而微孔孔隙度逐渐减少; 芳香层间距(d_{002})呈先减后增, 而微晶直径(L_a)和微晶高度(L_c)均先增后减; 脂肪链的长度减少, 芳香环的缩合程度(A_{ar}/A_{al})呈先增大后减小; 单轴抗压强度呈先增大后减小, 渗透率呈先减小后增加。在保温时间为 5.3 h 为最佳保温时间, 此时热压 BC 的单轴抗压强度和弹性模量都最大、泊松比和渗透率最小, 其力学强度、渗透率和密度依次为 9.85 MPa, $1.49 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 和 1.127 g/cm^3 。该研究为提高煤矿瓦斯灾害发生机制与防控基础试验中的真实还原性, 有效预防控制煤矿瓦斯灾害事故具有重要的现实指导意义。

关键词: 煤矿瓦斯灾害; 微结构; 力学特性; 渗流特性; 二次炭化型煤

中图分类号: TD712

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)06-0111-12

Effect of holding time on microstructure of secondary carbonized briquette and strengthening of mechanical-seepage characteristics

GAN Qingqing¹, XU Jiang², PENG Shoujian², CAI Guoliang³, GENG Jiabo¹

(1. School of Emergency Management and Safety Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. State Key Laboratory of the Gas Disaster Detecting Preventing and Emergency, Chongqing Research Institute, China Coal Technology Engineering Group, Chongqing 400037, China)

Abstract: Physical simulation test is an effective method of occurrence mechanism and prevention and control of coal mine gas disasters. At present, the mechanical strength and permeability of briquette materials used in coal mine gas disasters physical simulation test are very different from that of raw coal. How improve the compressive strength and permeability of the briquette coal(BC) is the key problem in the briquette forming process. Based on this, several secondary carbonized briquettes with different holding time were made by a hot pressing method in this paper, and SEM, NMR, XRD, FTIR, MTS-815 rock mechanics test system and gas-containing coal thermal-fluid-solid coupling triaxial servo seepage test device were used to test and analyze secondary carbonized briquettes with different holding times. The

收稿日期: 2023-05-25

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.12438/cst.2023-0770

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074047, 51874055)

作者简介: 甘青青(1993—), 女, 江西景德镇人, 讲师, 博士。E-mail: Ganqq0319@163.com

effects of different holding times on microcrystalline structural parameters, basic structural units of aromatic hydrocarbons, alkyl side chains and various functional groups, surface morphology, T_2 spectral morphology, and porosity evolution were analyzed, the mechanical and seepage characteristics of secondary carbonized briquet under different holding times were clarified. and the optimal holding time was determined. The results show that the surface roughness and pore diameter of the secondary carbonized briquette gradually increase with the increases of holding time, and cracks appear on the surface of BC after increasing to 6.7 h. The longer holding time, the more obvious cracks are. BC cumulative porosity and mesoporous porosity increased gradually, while microporous porosity decreased gradually. The aromatic layer spacing (d_{002}) decreased first and then increased, while the microcrystalline diameter (L_a) and microcrystalline height (L_c) increased first and then decreased. The length of fatty chain decreased, and the degree of condensation of aromatic ring (A_{ar}/A_{al}) increased first and then decreased. The uniaxial compressive strength increases first and then decreases, and the permeability decreases first and then increases. When the holding time is 5.3 h, the optimal holding time is obtained. In this case, the uniaxial compressive strength and elastic modulus of hot pressing BC are the largest, Poisson's ratio and permeability are the smallest, and its mechanical strength, permeability and density are 9.85 MPa, $1.49 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, and 1.127 g/cm^3 , respectively. This study has important practical guiding significance for improving the real reducibility of the occurrence mechanism and prevention and control basic test of coal mine gas disaster and effectively preventing and controlling coal mine gas disaster accidents.

Key words: coal mine gas disaster; microstructure; mechanical characteristic; seepage characteristics; secondary carbonized briquette

0 引言

能源是实现我国“三化一体”最基本的驱动力^[1-2]。我国对煤炭的消费需求量大,在未来长时间内仍将是我国能源保障的“压舱石”^[3-4]。在实现“碳达峰、碳中和”战略目标过程中,仍需要煤炭做好我国社会经济发展的能源保障。然而,随着煤炭工业的持续发展,煤矿开采深度已由浅层地表转入深部地层^[5-6]。而我国高瓦斯矿井多,瓦斯抽采难度系数大,使得煤矿瓦斯灾害成为煤炭安全高效开采的主要威胁之一。因此,如何高效抽采煤层瓦斯、有效防控煤矿瓦斯灾害已上升为国家层面亟待解决的重大安全问题,困于煤矿瓦斯灾害事故发生的突发性和复杂性,采用现场试验和数值模拟对煤矿瓦斯灾害的防控研究均有一定的局限性,实验室规模的物理模拟试验是煤矿瓦斯灾害发生机制与防控的一种有效手段。

而原煤结构松软,很难制成符合试验要求的试件,即便符合试验要求也是煤层中极个别硬块,不具有典型性和代表性。因型煤具有均匀性和可重复性,从而开展煤矿瓦斯灾害物理模拟试验所用试件多为型煤。但其力学强度和渗透率与原煤差异性较大,改善型煤的抗压强度、渗透率是型煤成型过程中面临的关键问题,用型煤模拟原煤进行煤矿瓦斯灾害物理模拟试验研究还需进一步优化其力学-渗流特性^[7,8]。周世宁^[9]指出二次炭化型煤力学强度比冷压型煤更高,与原煤相似性更高,可发展为理想的原煤相似材料。杨永斌等^[10]在温度为 600°C ,保温时间 30 min 条件下制作的型煤抗压强度达 20 MPa。房兆营等^[11]以神府半焦粉为原料,煤沥青为黏结剂,发

现最佳保温时间为 1 h。马名杰等^[12]以气煤为原料,在炭化温度为 $1\,000^\circ\text{C}$ 时,恒温时间为 3 h,其最大抗压强度为 3.3 MPa。在我国,热压型煤主要应用于煤化工领域的清洁能源的利用,从最初的黏土型煤到近年来的腐植酸盐型煤、生物质型煤等^[13],而热压型煤应用于煤矿瓦斯灾害防治相关基础试验鲜见涉及。

二次炭化型煤微结构包括大分子结构和纳米级孔隙结构 (0.1 ~ 100 nm),大分子结构是指煤的化学结构,纳米级孔隙结构指煤的物理结构^[14]。大分子结构的变化对纳米级孔隙结构有影响,而纳米级孔隙结构的变化又可以引起二次炭化型煤的力学特性和渗透特性,分析二次炭化型煤孔隙结构的变化可间接反应其力学特性和渗透性。二次炭化型煤成型制作需在特定的温压作用下保温一定时间,成型炭化过程包括干燥及脱气,煤粉颗粒的软化、熔融和黏结过程,整个过程会生成和析出大量的挥发物如气态烃、 CO_2 和 CO 等,并形成了气、液、固三相共存的胶质体。而二次炭化型煤炭化成型过程中保温时间的多少对其微晶结构、分子结构、孔隙结构均有影响,进而影响型煤胶质体的数量及质量,间接影响型煤黏结性优劣^[14-16],从而影响型煤的力学强度和渗透率。

基于此,拟采用 SEM、NMR、XRD 和 FTIR 对不同保温时间下二次炭化型煤进行测试分析,考察不同保温时间对其微晶结构参数、基本结构单元芳香烃、烷基侧链和各种官能团、 T_2 谱形态、孔隙度演化特征等影响,阐明不同热压成型条件对二次炭化型煤分子结构及孔隙结构特性的演化机制,确定最优的保温时间,从而可有效增强型煤的力学强度,降低其渗透率,优化型煤与原煤的相似性,为提高煤矿

瓦斯灾害发生机制与防控基础试验中的真实还原性，有效预防控制煤矿瓦斯灾害事故具有重要的现实指导意义。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

煤样取自内蒙古胜利褐煤，为了防止煤样在运输过程被氧化，将采集后的煤样立即装入保鲜袋中，并密封，防止污染和氧化，之后用塑料泡沫的密封箱填充运回至实验室，进行原煤和型煤试件的制作。

1.1.1 原煤试件的制取

图 1 为 $\phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的原煤制作流程，采用煤岩取芯机、切割机及精磨机依次对煤样进行取芯、切割和精磨等，最后制成圆柱体原煤试件，其端面平整度偏差范围为 $\pm 0.02\text{ mm}$ 。



图 1 原煤制作流程

Fig.1 Raw coal production flow chart

1.1.2 型煤制取

1)煤粉的制取: 首先, 将取芯后剩余的煤样利用鄂式破碎机破碎成尺寸较小的块煤, 再利用精细碎煤机将小煤块二次破碎成颗粒煤粉; 其次, 将破碎后的煤粉放入干燥箱在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 24 h ; 最后通过振动筛将干燥后的煤粉筛分至试验所需粒径。其中, 型煤的配比主要包括煤粉粒级、黏结剂及水分之间的比例关系。型煤配比方案设计参见文献 [17–18], 型煤详细的配比方案见表 1。

表 1 型煤配比方案

Table 1 Briquette ratio scheme

配比	质量 /g	质量占比 /%
腐植酸钠	4.01	1.60
去离子水	16.04	6.40
煤粉	40 ~ 60目	211.58
	100 ~ 120目	13.53
	180 ~ 120	5.42

注: 40 ~ 60目为过筛粒径 $0.250 \sim 0.425\text{ mm}$; 100 ~ 120目为过筛粒径 $0.120 \sim 0.150\text{ mm}$; 180 ~ 120目为过筛粒径 $0.075 \sim 0.083\text{ mm}$ 。

2)二次炭化型煤的制作: ① 首先按表 1 中质量占比依次称取相应粒级的煤粉放入 a 烧杯, 并充分

混合均匀; ② 再称取腐植酸钠、去离子水倒入 b 烧杯, 利用玻璃棒使腐植酸钠与水分充分搅拌混合均匀, 形成腐植酸钠水溶液; 再将 a 烧杯煤粉倒入 b 烧杯充分混合均匀后装入模具中; ③ 将模具放入二次炭化型煤系统的炉体中进行二次炭化型煤的制作, 设定目标成型压力、升温速率、炭化终温及保温时间后, 将模具中的煤粉压制成 $\phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的圆柱体状型煤试件, 试验结束后依次进行相应的分析测试。具体二次炭化型煤制作流程如图 2 所示。

1.2 试验方法

1.2.1 基础物性参数分析

采用 5E-MACIII 型红外快速煤质分析仪对煤样进行工业分析。其中, 高炉温为 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$; 控温精度 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$; 分析时间 $\leq 150\text{ min}$ 。

1.2.2 表面形貌分析

采用 MIRA3 LMH 型扫描电镜 (TESCAN) 分析了煤样的表面微观形貌^[19]。MIRA3 LMH 的分辨率、放大系数和加速功率分别为 1.0 nm 、 $2 \sim 1\text{ }000\text{ K}$ 和 $0.2 \sim 30\text{ kV}$ 。

1.2.3 孔隙结构分析

采用苏州纽迈制造的核磁共振岩心分析仪 (NMR) 对煤样的 T_2 弛豫时间和孔隙度进行了分析^[20–21]。Macro MR12-150H-I 具有 $(0.3 \pm 0.05)\text{ T}$ 的磁场强度和 $2 \sim 30\text{ MHz}$ 的射频脉冲。

1.2.4 微晶结构分析

X 射线衍射仪 (XRD) 可用于分析煤样中微晶结构如微晶层间距 (d_{002})、平均微晶高度 (L_c) 和平均微晶大小 (L_a) 等^[22]。本研究采用产自荷兰的 A PANalytical Pert Powder 型 Cu 靶 Ka 射线对样品进行相位扫描, 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 最大管电压为 60 kV , 最大电流为 55 mA , 扫描方式设置为步进扫描, 步进宽度 0.02° 。

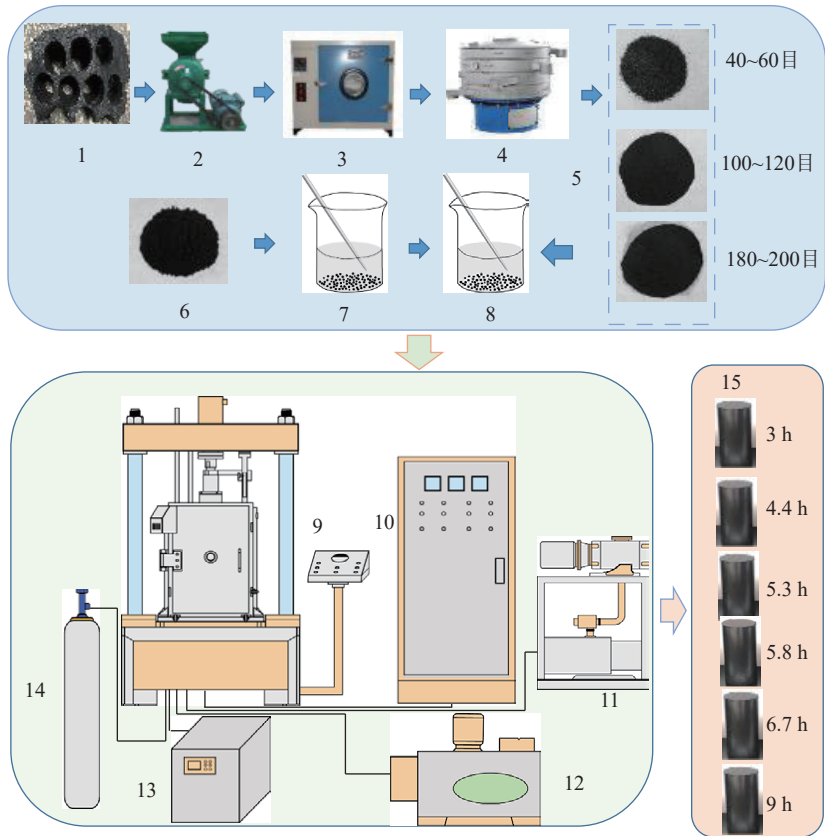
1.2.5 分子结构分析

采用 Nicolet iS50 型红外光谱仪 (FT-IR) 对煤样炭化前后官能团的类型和含量进行了表征^[23], 其分辨率为 2.25 Px^{-1} ; 波数精度为 0.25 Px^{-1} ; 样品制备采用 KBr 压片, 煤样与 KBr 的质量比为 $100 : 1$ 。

2 试验结果与分析

2.1 保温时间对型煤基础参数的影响

表 2 为不同保温时间下制作的二次炭化型煤工业分析及基础参数, 图 3 为二次炭化型煤中这些参数随保温时间的变化。由表 2 和图 3 可知, 当保温时间从 3 h 增至 9 h 时, 二次炭化型煤中水分和挥发



1—取芯后剩余煤块；2—破碎机；3—干燥箱；4—筛分机；5—煤粉颗粒；6—腐植酸钠粉末；7—烧杯 a；8—烧杯 b；9—炉体；10—电控柜；11—真空机组；12—油泵；13—水冷机；14—氩气钢瓶；15—型煤试件

图 2 二次炭化型煤的制作流程

Fig.2 Flow chart of the experimental system to prepare secondary carbonization briquette

分含量逐渐减小,灰分和固定碳逐渐增大,平均密度则先增大后减小;在保温时间为 5.3 h 时,二次炭化型煤的密度最大,为 1.127 g/cm³;烧失率随着保温时间逐渐增大,达到 6.7 h 后趋于稳定。

表 2 不同保温时间下二次炭化型煤工业分析及基础参数

Table 2 Secondary carbonization briquette industry analysis and basic parameters under different holding time

煤样	水分 /%	灰分 /%	挥发分 /%	固定碳 /%	烧失率/%	平均密度/(g·cm ⁻³)
型煤-3 h	6.78	8.41	33.08	51.73	12.33	1.116
型煤-4.4 h	5.93	8.67	30.35	55.05	12.92	1.118
型煤-5.3 h	5.89	8.89	28.05	57.16	13.46	1.127
型煤-5.8 h	5.71	8.99	27.27	58.03	13.68	1.125
型煤-6.7 h	5.28	9.23	25.85	59.64	13.95	1.122
型煤-9 h	4.93	9.38	24.96	60.73	14.03	1.121

2.2 保温时间对型煤表面形貌及孔隙结构的影响

2.2.1 型煤表面形貌分析

型煤成型过程中不同的保温时间会影响其表面微观形貌、孔的类型及大小。图 4 为二次炭化型煤 SEM 图(所有型煤放大倍数均保持一致)。由图可知,随着保温时间的增加,型煤孔结构逐渐变大,而当保温时间增至 6.7 h 后,型煤表面粗糙度增加,有裂隙产生,保温时间越长,裂隙越大;当保温时间增至

9 h 时,型煤表面孔隙显著增多,且有烧结现象。说明保温时间越长,表面粗糙度增大,型煤孔隙、裂隙越多,烧结现象越明显。可能因为随着保温时间的增加,型煤烷基侧链的脂肪烃及含氧官能团的键断裂,分解增多,从而导致生成的气体 CO、CO₂ 和 CH₄ 等增多,这些气体分子从煤的孔隙裂隙中析出,微裂纹将微、小孔合并为中、大孔,甚至是孔隙通道,致使型煤出现扩孔现象,其中保温时间越长,扩孔作用越

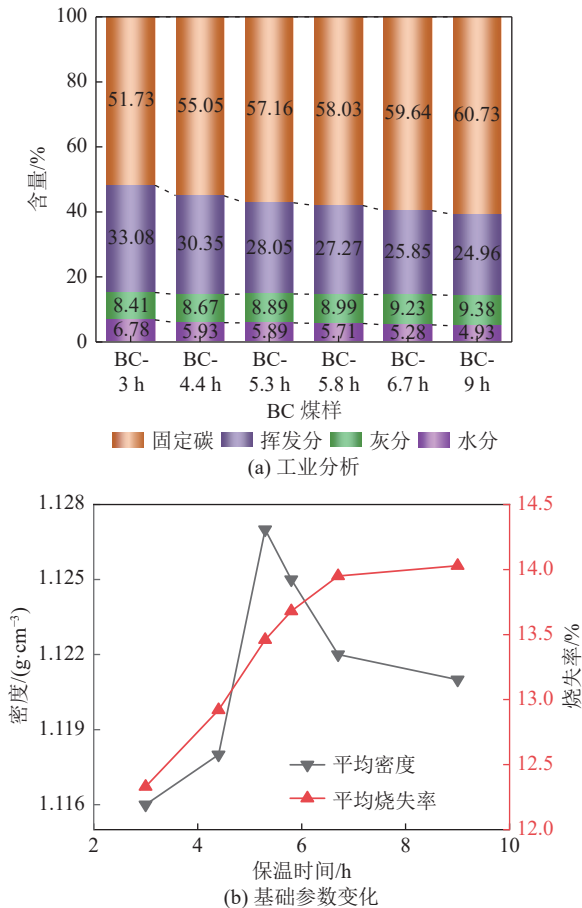


图3 不同保温时间下二次炭化型煤工业分析及基础参数变化

Fig.3 Secondary carbonization briquette industry analysis and basic parameters under different holding time

明显,二次炭化型煤的孔隙、裂隙越发达。

2.2.2 型煤孔隙结构演化规律

1) T_2 谱形态演化特征。图5为不同保温时间下制作的二次炭化型煤孔隙度演化及累计孔隙率规律随横向弛豫时间 T_2 变化的曲线图。由图5可知,随着保温时间的增加,二次炭化型煤微孔峰高逐渐降低,而中孔的峰高逐渐升高。说明随着保温时间的增加,二次炭化型煤的微孔发育逐渐减小,中大孔逐渐开始发育。其中,尺寸较小孔隙逐渐扩展发育为尺寸较大孔隙,煤体孔隙复杂性和连通性增强,微小孔逐渐发育成中大孔。原因可能为二次炭化型煤在炭化过程中,保温时间不同,反应进程也不同,在保温时间较低时,二次炭化型煤分子结构之间未充分反应,致使扩孔作用不明显;而随着保温时间从5.3 h增加至9 h时,二次炭化型煤分子结构中化学键发生断裂增多,产生 CO 、 CO_2 和低分子气态烃等气体分子量增多,从而造成孔的塌陷,致使小孔减少,中、大孔增多,出现明显扩孔现象。

2) 孔隙度演化特征。图6为二次炭化型煤的各

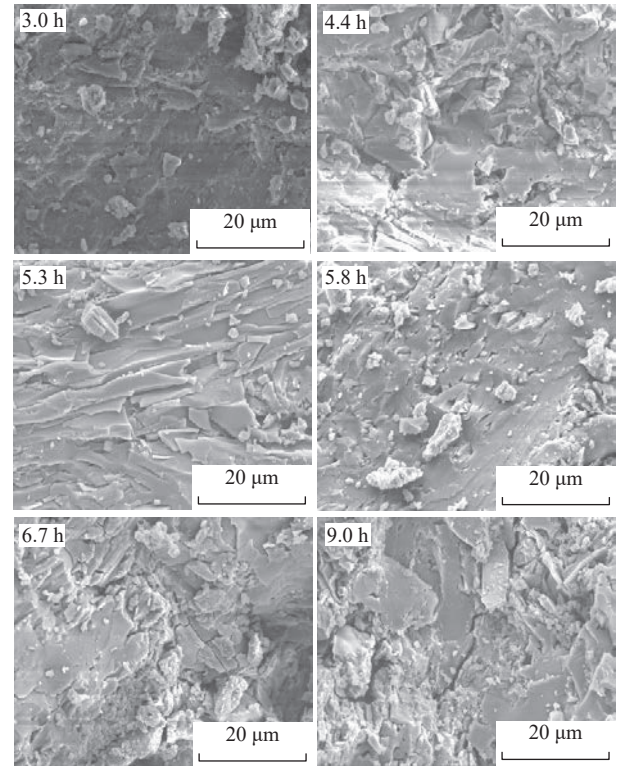


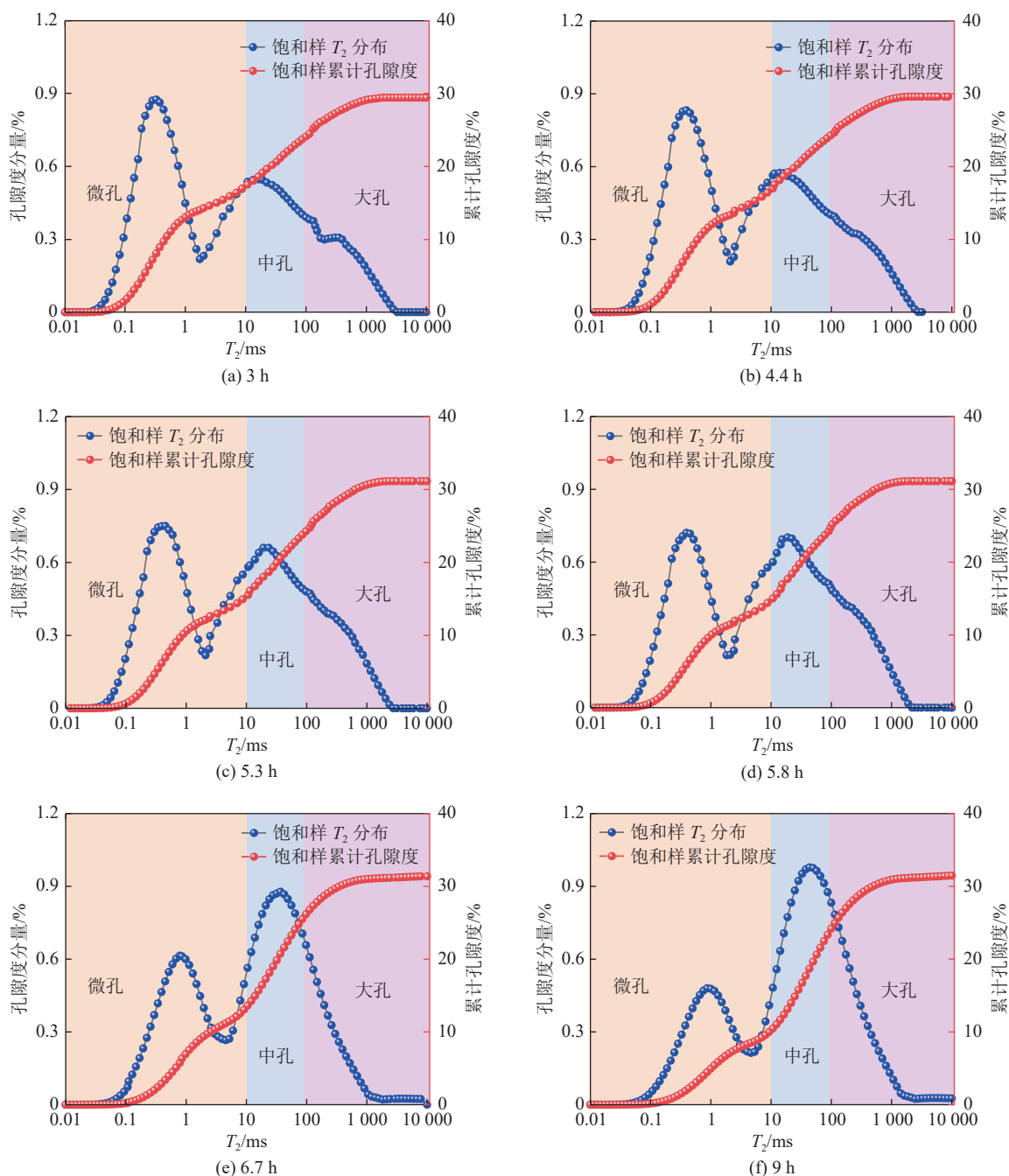
图4 保温时间(3~9 h)下型煤的 SEM 图
Fig.4 SEM of BC prepared for holding time (3-9 h)

孔径的孔隙度分布图。随着保温时间的增加,二次炭化型煤的累计孔隙度逐渐增大,二次炭化型煤的微孔孔隙度逐渐减少,中孔呈相反规律,大孔的孔隙度则呈先增后减再增。通过对各孔径的孔隙度与总孔隙度占比可知,当保温时间由3 h增至9 h时,其微孔占比由57.66%减至31.74%;而中孔由24.23%增至45.09%;除9 h外,大孔占比基本呈先增后减。在保温时间小于5.8 h时,二次炭化型煤孔径均以微孔占比为主、中孔次之和大孔最小;而当温度大于6.7 h时二次炭化型煤孔径均以中孔为主,微孔次之和大孔最小。

2.3 保温时间对型煤微晶结构的影响

型煤的大分子结构由若干层片状芳香环以平行的方式堆砌构成,在对二次炭化型煤进行XRD衍射特征峰分析时,以002峰、100峰表示二次炭化型煤大分子结构的XRD微晶参数。其中,002峰由002带和 γ 带峰叠加组成,002峰与分子结构中芳香环层间的堆砌程度有关,即二次炭化型煤芳香核的缩聚所形成的芳香微晶; γ 带与缩聚芳香核相连的脂肪支链、各种官能团等结构有关;100峰与芳香环的缩合程度有关,即芳香结构单元的平面延伸度; γ 带的 2θ 衍射角位于 $20^\circ \sim 25^\circ$;002带的 2θ 衍射角位于 $25^\circ \sim 30^\circ$;100峰的 2θ 衍射角位于 $40^\circ \sim 45^\circ$ 。

对不同保温时间下二次炭化型煤XRD谱图中

图5 不同保温时间下二次炭化型煤的 T_2 谱图Fig.5 T_2 spectrum of secondary carbonization briquette at different holding times

XRD 谱图 002 峰、100 峰进行高斯拟合, 确定 002 峰、100 峰对应衍射角的大小和半峰宽等, 图 7 为不同保温时间下二次炭化型煤 XRD 分峰拟合谱图, 再根据式(1)~式(3)可确定煤的微晶结构参数(芳香层间距 (d_{002})、微晶高度 (L_c) 和微晶直径 (L_a))^[24]。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{2\beta_{002}\cos\theta_{002}} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \quad (3)$$

式中: λ 为辐射波长 ($\lambda=0.154\,05\text{ nm}$); β_{002} 和 β_{100} 分别为 002 和 100 峰对应的 FWHM; θ_{002} 和 θ_{100} 分别为 002 和 100 峰的峰值位置对应的衍射角。图 8 为不同保温时间下二次炭化型煤的 XRD 微晶参数 d_{002} 、 L_a 和 L_c 的演化曲线。随着保温时间从 3 h 增加至 9 h, d_{002} 呈先减后增的变化趋势, 在保温时间 5.3 ~ 6 h 时, d_{002} 最小; 而 L_a 、 L_c 均呈先增后减的变化趋势。可能原因: 随着保温时间增加, 脂肪碳及含氧官能团

脱落程度缓慢增大,使二次炭化型煤的微晶结构排

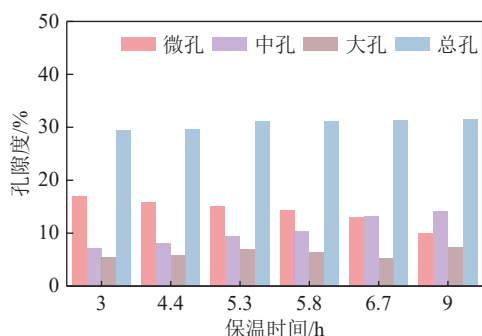


图 6 不同保温时间下二次炭化型煤的各孔径含量

Fig.6 Content and proportion of various pore sizes of secondary carbonization briquette under different holding time and different forming pressures

列也更加紧密, d_{002} 逐渐减小; 又因生成的游离基增多, 胶质体的流动性及流动区间增加, 致使平行有序的堆砌增大, 同时二次炭化型煤的微晶结构重构性增大, 致使芳香层堆叠数量增多, 则 L_a 和 L_c 均逐渐增大; 当保温时间进一步增加, 二次炭化型煤分子结构中脂肪碳及含氧官能团含量降至一定程度时, 脂肪碳又与含氧自由基结合生成新的含氧官能团, 致使 d_{002} 又增大, 而 L_a 和 L_c 均减小。

2.4 保温时间对型煤分子结构特性的影响

二次炭化型煤分子基本结构单元中芳香烃、烷基侧链和含氧官能团都有其对应的特征红外光谱, 依据吸收峰的位置、强度可对其进行光谱解析, 从而确定不同保温时间对其分子结构的影响。图 9 为保

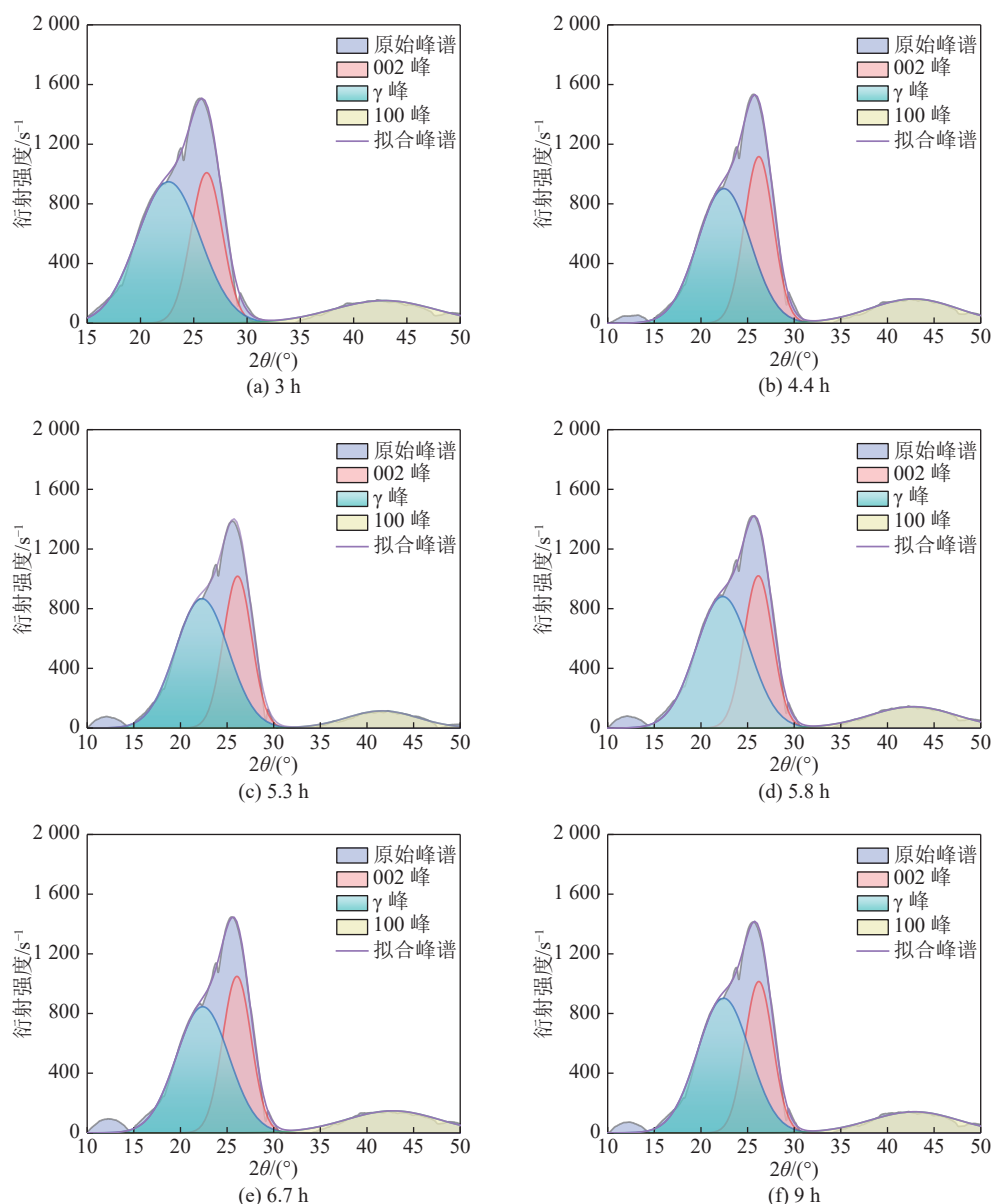


图 7 不同保温时间下二次炭化型煤的 XRD 分峰拟合图谱

Fig.7 XRD peak fitting patterns of secondary carbonization briquette under different holding time

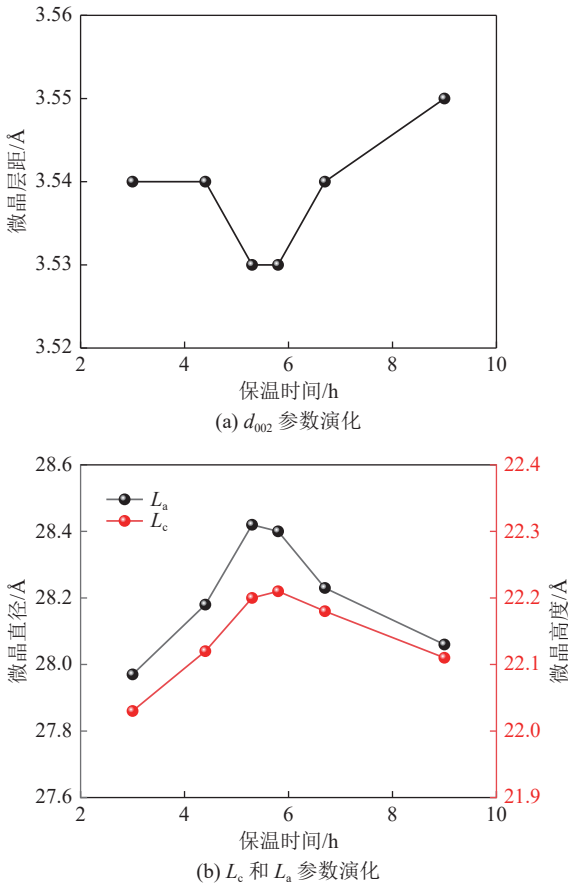


图8 保温时间对二次炭化型煤的XRD微晶参数的影响
Fig.8 Influence of holding time on XRD microcrystal parameters of secondary carbonized briquette

保温时间为3~9 h下二次炭化型煤的FTIR谱图,波数测试范围为400~4 000 cm^{-1} 。在查阅大量的文献基础上,对二次炭化型煤中FTIR光谱图主要吸收峰如表3所示^[25]。从图9可知,在3 700~3 000 cm^{-1} 范围内,位于3 566和3 306 cm^{-1} 特征吸收峰,为—OH与芳香结构中H构成和—OH和—O—之间形成的氢键;3 000~2 800 cm^{-1} 范围内位于2 925和2 864 cm^{-1} 附近有特征吸收峰,为脂肪烃的伸缩振动,其中包括—CH₂和—CH₃的对称和反对称伸缩振动;1 800~1 000 cm^{-1} 范围内在1 720和1 686 cm^{-1} 附近对应C=O和—OH形成的氢键共振吸收峰,为—COOH振动峰;1 589 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香环中C—C键吸收振动峰,证明了煤样中存在芳香结构;在1 398 cm^{-1} 处吸收峰对应脂肪族结构上一CH₂和—CH₃对称和不对称弯曲振动;1 035 cm^{-1} 处吸收峰对应的烷基醚C—O伸缩振动吸收峰;900~700 cm^{-1} 处的对应芳香结构C—H伸缩振动、C=C和C—H的面内弯曲振动,其中,芳环二取代芳烃吸收峰在波数为865和756 cm^{-1} ,芳环三取代芳烃在波数776 cm^{-1} 。

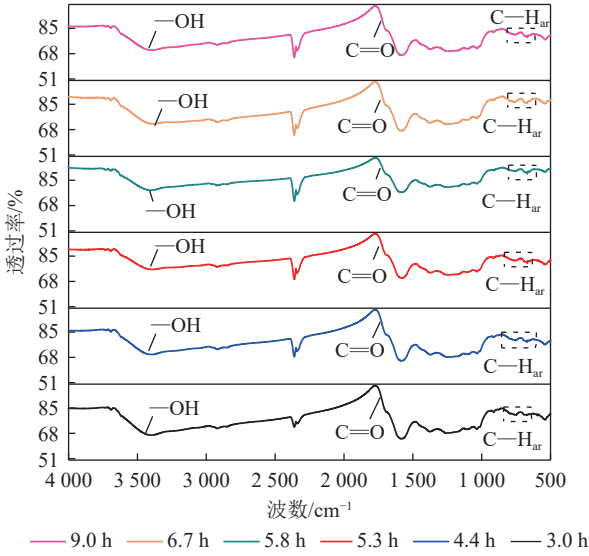


图9 保温时间为3~9 h下二次炭化型煤的FTIR谱图
Fig.9 FTIR spectra of secondary carbonized briquette with holding time of 3-9 h

表3 型煤的FTIR主要吸收峰的归属
Table 3 Attribution of FT-IR absorption peaks of secondary carbonization briquette

波数 / cm^{-1}	峰位/ cm^{-1}	谱峰归属
3 600 ~ 3 200	3 435, 3 159	醇、酚的—OH, 氢键缔合的—OH
2 920, 2 860	2 926, 2 853	脂肪烃和环烷—CH ₃ 、—CH ₂
1 720 ~ 1 685	1 700, 1 686	羧基的C=O伸缩振动
1 645 ~ 1 545	1 617, 1 558	C—O、—OH、芳烃C=C和羧酸盐
1 480 ~ 1 386	1 398	CH ₂ 、CH ₃ , =C—O和—O—伸缩振动
1 040 ~ 910	1 035	酚, 醇, 醚和酯的C—O—、OH的面外变形
870	847	1, 4-取代芳香烃
750	751	1, 2-取代芳香烃

保温时间从3 h增至9 h,波数为3 566,3 306,2 925,2 864,1 696和1 035 cm^{-1} 的吸收峰强度逐渐减弱,说明随着保温时间的增加,—OH逐渐减少,促进了煤分子结构中含—OH的官能团从芳香侧链上脱除;脂肪族烃基—CH₂和—CH₃转化为C=C;热稳定低的一COOH和烷基醚键C=O也在逐渐断裂,致使其含量降低。波数为865、776和756 cm^{-1} 处的吸收峰呈先增后减的规律,表明芳香烃取代程度随保温时间呈先增后减规律。

为了估计型煤中主要官能团的含量,对不同保温时间下型煤的FTIR光谱特征峰进行高斯分峰拟合,其中,拟合区间同样分为4个吸收带:羟基吸收带(3 700~3 000 cm^{-1})、脂肪族吸收带(3 000~

2 800 cm^{-1})、含氧官能团吸收带 (1 800 ~ 1 000 cm^{-1}) 和芳香结构吸收带 (900 ~ 700 cm^{-1}) 谱图。如图 10

所示为这几个区间的高斯拟合 FTIR 特征峰, 拟合后官能团相对含量通过计算对应的 FTIR 特征峰面积

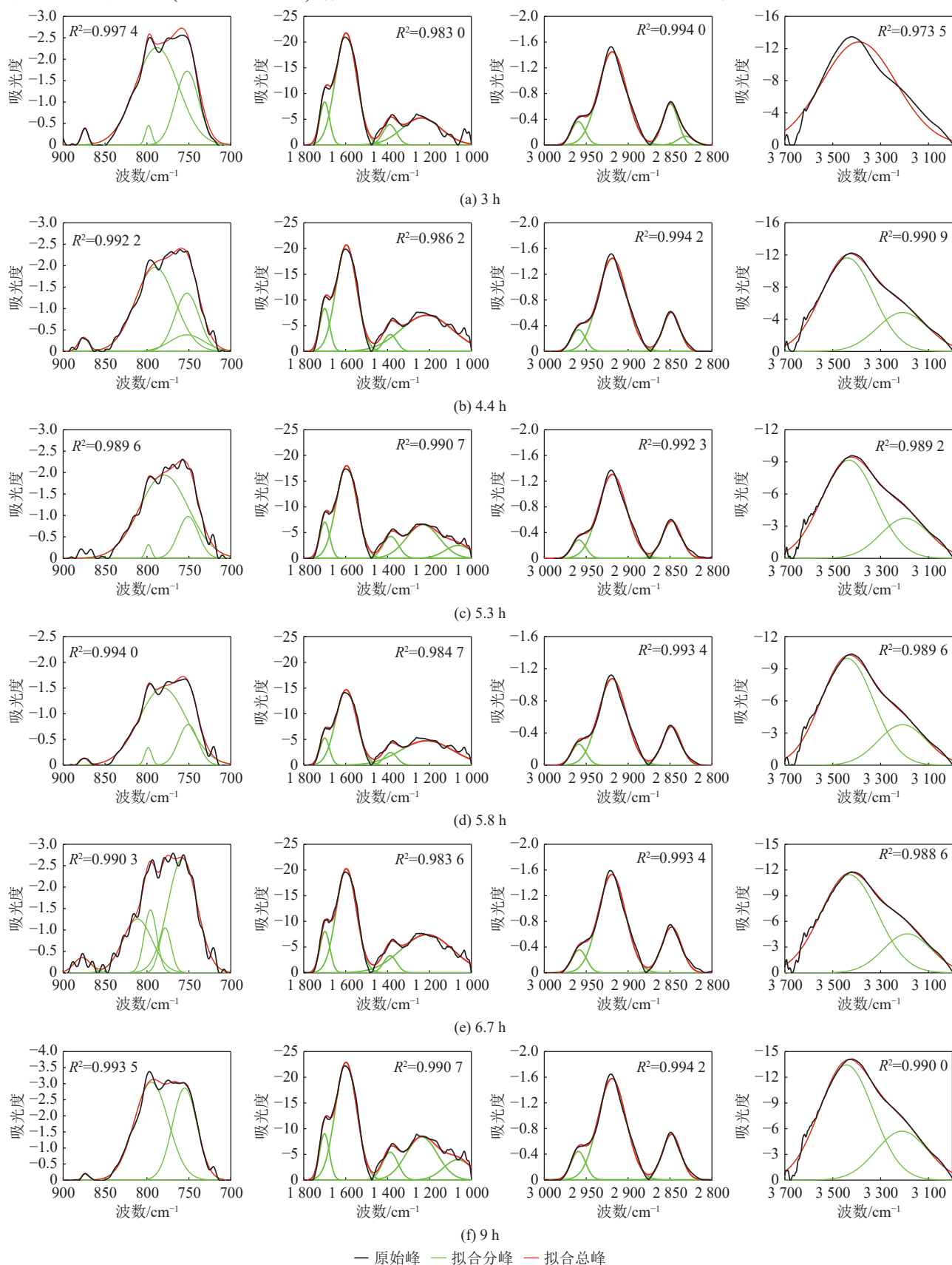


图 10 不同保温时间在 FTIR 四个区间上的分峰拟合谱图

Fig.10 Peak fitting spectra of four FTIR ranges with different holding time

获得,并采用式(4)—式(7)可分别计算出 $n(H_{al})/n(H)$ 、 A_{ar}/A_{al} 、 $X(-CH_2-)/X(-CH_3)$ 。

$$\frac{n(H_{al})}{n(H)} = \frac{n(H_{al})}{n(H_{al} + H_{ar})} = \frac{A_{3000 \sim 2800}}{A_{3000 \sim 2800} + A_{900 \sim 700}} \quad (4)$$

$$\frac{X(-CH_2-)}{X(-CH_3)} = \frac{A_{2920 \sim 2940}}{A_{2850 \sim 2870}} \quad (5)$$

$$\frac{A_{ar}}{A_{al}} = \frac{A_{900 \sim 700}}{A_{3000 \sim 2920}} \quad (6)$$

式中: $n(H_{al})/n(H)$ 为脂肪族氢 (H_{al}) 与总氢原子数 (H) 之比; n 为原子数; H_{ar} 为芳香基团中的氢, $X(-CH_2-)/X(-CH_3)$ 为型煤脂肪链的长度和脂肪侧链分支程度; $A_{3000 \sim 2800}$ 为波数范围为 $3\,000 \sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 内对应拟合峰的面积; A_{ar}/A_{al} 参数用于表征型煤芳香度和芳香环缩合程度^[26]。由表 4 和图 11 可知,二次炭化型煤的保温时间从 3 h 增至 9 h, $n(H_{al})/n(H)$ 先减后增,其 A_{ar}/A_{al} 呈先增后减, $X(-CH_2-)/X(-CH_3)$ 逐渐减小。可能原因:随着保温时间增至 5.8 h,烷基侧链脱落成烃,促使脂肪链长度缩短;芳香碳增高,进而芳香度增大,缩合程度增加;而随着保温时间进一步增至

表 4 二次炭化型煤的 FTIR 光谱参数

Table 4 FTIR spectral parameters of secondary carbonization briquette

煤样	$n(H_{al})/n(H)$	A_{ar}/A_{al}	$X(-CH_2-)/X(-CH_3)$
型煤-3 h	0.24	3.13	4.15
型煤-4.4 h	0.24	3.16	4.07
型煤-5.3 h	0.22	3.53	3.65
型煤-5.8 h	0.22	3.63	3.42
型煤-6.7 h	0.22	3.59	3.37
型煤-9 h	0.22	3.54	3.31

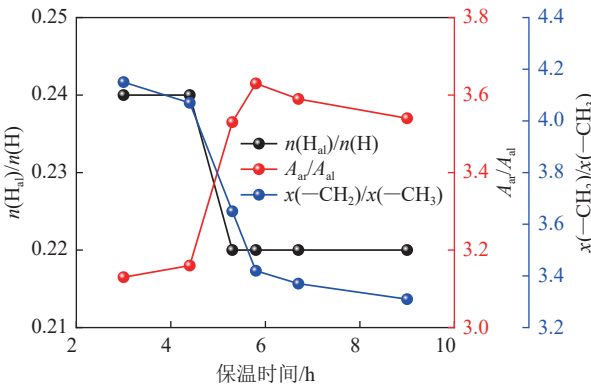


图 11 不同保温时间下红外参数的演化

Fig.11 Evolution of infrared parameters under different holding time

9 h, 脂肪族烃基侧链上 $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 的损失, 该反应削弱了煤中脂肪族的取代程度, 所以芳香烃取代程度呈先增后减的趋势。

2.5 不同保温对二次炭化型煤力学-渗流特性的影响

采用 MTS-815 岩石力学试验系统和含瓦斯煤热-流-固耦合三轴伺服渗流试验装置对不同保温时间下二次炭化型煤开展了单轴压缩荷载作用下力学特性及三轴压缩荷载作用下渗流特性试验研究, 获得了不同保温时间下二次炭化型煤的单轴抗压强度及渗透率参数(表 5, 图 12)。结果可知随着保温时间从 3 h 增加至 9 h, 热压型煤试件的单轴抗压强度呈先增大后减小, 由 8.42 MPa 增至 9.85 MPa 后又减至 9.57 MPa, 而弹性模量表现出先增后减, 泊松比除 BC-4.4 h 外基本呈先减后增, 其中, 在保温时间为 5.3 h 下的热压 BC 的单轴抗压强度和弹性模量都最大、泊松比最小, 依次为 9.85 MPa, 0.633 GPa 和 0.301。

表 5 不同保温时间下二次炭化型煤及原煤的力学及渗流参数

Table 5 Mechanical and seepage parameters of secondary carbonized briquette and raw coal under different holding time

煤样	单轴抗压强度/MPa	初始渗透率/(10^{-15} m^2)
原煤	12.83	1.08
BC-常温	0.62	1.88
BC-3 h	8.42	1.61
BC-4.4 h	8.97	1.56
BC-5.3 h	9.85	1.49
BC-5.8 h	9.57	1.55
BC-6.7 h	8.89	1.67
BC-9 h	7.91	2.17

进一步对比了不同保温时间下二次炭化型煤的渗透率。整体而言, 渗透率呈先减少后增加, 其中在保温时间为 5.3 h 制作的二次炭化型煤渗透率最低, 大小为 $1.49 \times 10^{-15}\text{ m}^2$ 。原因可能在保温时间小于 5.8 h 时, 二次炭化型煤孔径均以微孔占比为主、中孔次之和大孔最小。而当保温时间逐渐增加至 9 h 时, 煤样生成的气态分子增多, 这些气体分子又从二次炭化型煤的微孔中挥发析出, 造成孔结构坍塌, 致使扩孔作用明显增强, 从而使二次炭化型煤的孔径增大, 致使二次炭化型煤孔径均以中孔为主, 则出现初始渗透率逐渐增大的现象。

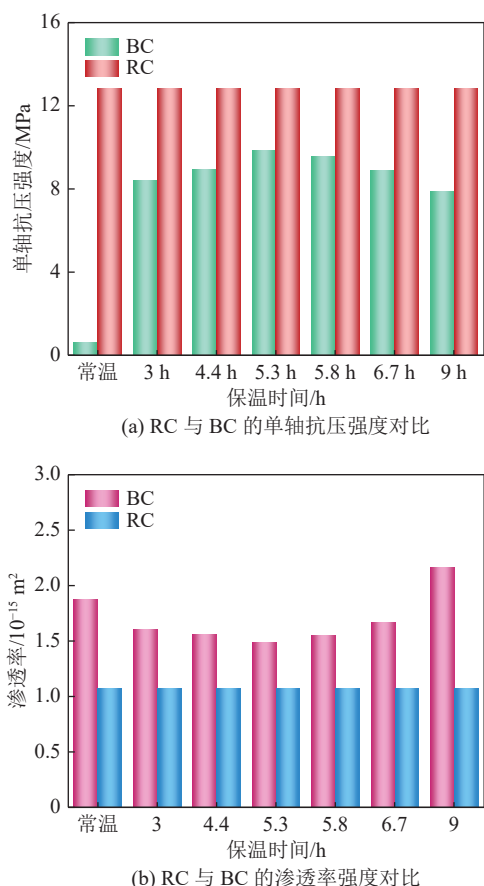


图 12 不同保温时间下 BC 与 RC 的力学强度和渗透率对比分析

Fig.12 Comparative analysis of mechanical strength and permeability of BC and RC under different holding time

3 结 论

1) 对不同保温时间下二次炭化型煤进行了表面形貌测试和核磁共振分析, 结果表明: 保温时间的增加, 孔径逐渐变大, 在保温时间增至 6.7 h 后, 二次炭化型煤表面形貌有裂隙出现, 且保温时间越长, 表面粗糙度及裂隙越明显; 同时, 型煤累计孔隙度逐渐增大, 微孔孔隙度逐渐减少, 而中孔孔隙度逐渐增大。

2) 通过 XRD 分析了二次炭化型煤的微晶结构, 结果表明: 随着保温时间的增加, d_{002} 呈先减后增, 而 L_a 和 L_c 均先增后减的规律, 在 5.3 h 时 L_a 最大, 在 5.8 ~ 6.7 h 时 L_c 最大。

3) 通过 FTIR 对不同保温时间下二次炭化型煤的基本结构单元芳香烃、烷基侧链和各种官能团的演化规律分析, 结果表明: 保温时间从 3 h 增至 9 h, $n(\text{H}_{\text{al}})/n(\text{H})$ 呈先减小后增大, 其 $A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$ 先增大后减小, $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ 逐渐减小。

4) 对不同保温时间下二次炭化型煤的力学-渗流特性进行了分析后, 确定二次炭化型煤最佳的保温

时间为 5.3 h, 该条件下炭化二次炭化型煤的强度、初始渗透率和密度依次为 9.85 MPa, $1.49 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 和 1.127 g/cm^3 。

参考文献(References):

- [1] 十三届全国人大四次会议秘书处. 中华人民共和国国民经济和社会发展规划第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [EB/OL]. 北京, 2021.
- [2] 袁亮. 深部采动响应与灾害防控研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 716-725.
YUAN Liang. Research progress of mining response and disaster prevention and control in deep coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 716-725.
- [3] 谢和平, 王金华, 王国法, 等. 煤炭革命新理念与煤炭科技发展构想[J]. 煤炭学报, 2018, 43(5): 1187-1197.
XIE Heping, WANG Jinhua, WANG Guofa, *et al.* New ideas of coal revolution and layout of coal science and technology development[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1187-1197.
- [4] 谢和平, 吴立新, 郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报, 2019, 44(7): 1949-1960.
XIE Heping, WU Lixin, ZHENG Dezhi. Prediction on the energy consumption and coal demand of China in 2025[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(7): 1949-1960.
- [5] 程远平, 雷杨. 构造煤和煤与瓦斯突出关系的研究[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 180-198.
CHENG Yuanping, LEI Yang. Causality between tectonic coal and coal and gas outbursts[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 180-198.
- [6] ZHANG Chaolin, WANG Enyuan, XU Jiang. A new method for coal and gas outburst prediction and prevention based on the fragmentation of ejected coal[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119493.
- [7] 袁亮, 王伟, 王汉鹏, 等. 巷道掘进揭煤诱导煤与瓦斯突出模拟试验系统[J]. 中国矿业大学学报, 2020, 49(2): 205-214.
YUAN Liang, WANG Wei, WANG Hanpeng, *et al.* A simulation system for coal and gas outburst induced by coal uncovering in roadway excavation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2020, 49(2): 205-214.
- [8] 许江, 叶桂兵, 李波波, 等. 不同黏结剂配比条件下型煤力学及渗透特性试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(1): 104-110.
XU Jiang, YE Guibing, LI BoBo, *et al.* Experimental study of mechanical and permeability characteristics of moulded coals with different binder ratios[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(1): 104-110.
- [9] 姚宇平, 周世宁. 含瓦斯煤的力学性质[J]. 中国矿业学院学报, 1988(1): 4-10.
YAO Yuping, ZHOU Shining. The mechanical properties of coal containing gas[J]. Journal of China Institute of Mining and Technology, 1988(1): 4-10.
- [10] 杨永斌, 钟强, 姜涛, 等. 煤沥青型焦制备与固结机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(7): 2181-2188.
YANG Yongbing, ZHONG Qiang, JIANG Tao, *et al.* Preparation and mechanism of formed coke with coal tar pitch as binder[J].

- Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(7): 2181-2188.
- [11] 房兆营. 神府煤半焦制备型焦的研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.
- FANG Zhaoying. Study on formcoke with Shenfu char as raw material[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2011.
- [12] 马名杰, 王永刚, 周翔. 煤料的粒度对型焦抗压强度的影响[J]. 煤炭学报, 2007, 32(4): 441-444.
- MA Mingjie, WANG Yonggang, ZHOU Xiang. Effect of the size and the proportion of gas coal and coal-char on the consist-compressive strength of formed coke[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(4): 441-444.
- [13] 阎杏幢, 田晓艳. 中国型煤技术特点及发展动向[J]. 煤炭科学技术, 1995, 23(5): 41-44.
- YAN Xingzhuang, TIAN Xiaoyan. Technical characteristics and development trend of briquette in China[J]. Coal Science and Technology, 1995, 23(5): 41-44.
- [14] LU D, ZHOU Z J, DAI Z H, *et al.* Effects of coal drying on the pyrolysis and in-situ gasification characteristics of lignite coals[J]. *Applied Energy*, 2015, 155: 660-670.
- [15] 黄光许, 刘迎宾, 耿乾浩, 等. 低黏结剂配比下无烟煤的成型与机理[J]. 煤炭学报, 2019, 44(S1): 289-295.
- HUANG Guangxu, LIU Yingbin, GENG Qianhao, *et al.* Briquetting and its mechanism of anthracite under low mass ration of binder[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(S1): 289-295.
- [16] ANNA T, JAMES J, ELENA Y, *et al.* Characterization of wood-stove secondary carbonization briquettes from torrefied biomass and coal[J]. *Energy*, 2019, 171: 853-865.
- [17] 许江, 甘青青, 蔡果良, 等. 二次炭化型煤成型装置及型煤制作方法[J]. 煤炭学报, 2022, 47(11): 4055-4068.
- XU Jiang, GAN Qingqing, CAI Guoliang, *et al.* Thermal forming method and device for secondary carbonized briquette coal[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(11): 4055-4068.
- [18] 许江, 蔡果良, 彭守建, 等. 炭化温度对二次炭化型煤吸附特性及孔结构影响的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(11): 21-29.
- XU Jiang, CAI Guoliang, PENG Shoujian, *et al.* Effect of temperature on adsorption characteristics and pore structure of secondary carbonized briquette[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(11): 21-29.
- [19] GAN Qingqing, XU Jiang, PENG Shoujian, *et al.* Effect of heating on the molecular carbon structure and the evolution of mechanical properties of briquette coal[J]. *Energy*, 2021, 237: 121548.
- [20] 郝晋伟, 李阳. 构造煤孔隙结构多尺度分形表征及影响因素研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(8): 164-174.
- HAO Jinwei, LI Yang. Research on multi-scale fractal characteristics of pore structure in tectonic coal and analysis of its influence factors[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(8): 164-174.
- [21] 尹振勇, 许浩, 汤达祯, 陈艳鹏, 赵天天. 不同煤阶煤热解过程中孔隙结构变化规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(9): 74-79.
- YIN Zhenyong, XU Hao, TANG Dazhen, *et al.* Study on pore structure change during different coal grade pyrolysis[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(9): 74-79.
- [22] JIANG J Y, YANG W H, CHENG Y P, LIU Z D, ZHANG Q, ZHAO K. Molecular Structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: implications for coalification. *Fuel* 2019, 239: 559-572
- [23] ZHANG L J, LI Z H, YANG Y L, *et al.* Effect of acid treatment on the characteristics and structures of high-sulfur bituminous coal[J]. *Fuel*, 2016, 184: 418-429.
- [24] 张科, 姚素平, 胡文瑄, 等. 煤红外光谱的精细解析及其煤化作用机制[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(6): 8-13.
- ZHANG Ke, YAO Suping, HU Wenxuan, *et al.* Analysis on infrared spectra characteristic of coal and discussion of coalification mechanism [J]. Coal Geology and Exploration, 2009, 37(6): 8-13.
- [25] ZHAO L, NI G H, SUN L L, *et al.* Effect of ionic liquid treatment on pore structure and fractal characteristics of low rank coal[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116513.