



煤炭科学技术 COAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

煤炭科学技术

不同温度和吸附压力下含瓦斯煤自燃微观分形特征

李振榕 田富超 王刚 谭波 秦玉金

引用本文:

李振榕, 田富超, 王刚, 等. 不同温度和吸附压力下含瓦斯煤自燃微观分形特征[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 213–232.
LI Zhenrong, TIAN Fuchao, WANG Gang. Fractal characteristics of spontaneous combustion of gas-bearing coal under different temperature and adsorption pressure conditions[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 213–232.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0354>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

高温高压条件下含瓦斯煤解吸自燃演化特性研究

Study on evolutionary characteristics of desorption–spontaneous combustion of gas-bearing coal under high temperature and pressure conditions

煤炭科学技术. 2024, 52(7): 101–113 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1046>

不同变质程度煤孔隙结构分形特征对瓦斯吸附性影响

Fractal characteristics of pore structure of coal with different metamorphic degrees and its effect on gas adsorption characteristics

煤炭科学技术. 2020, 48(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c30988c8-404a-42aa-9840-047813302665>

黔西突出煤的微观孔隙分形特征及其对渗透率的影响

Micro-pore fractal characteristics of outburst coal in Western Guizhou and its influence on permeability

煤炭科学技术. 2021, 49(3): 118–122 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.015>

煤自燃特征温度与微观结构变化及关联性分析

Correlation analysis between characteristic temperature and microstructure of coal spontaneous combustion

煤炭科学技术. 2023, 51(4): 80–87 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0907>

鸡西盆地煤储层吸附孔特征及分形表征研究

Study on characterization and fractal features of adsorption pores of coal reservoirs in Jixi Basin

煤炭科学技术. 2021, 49(5): 218–226 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/12bd15b1-a300-42f5-8962-c3496c199311>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李振榕, 田富超, 王 刚, 等. 不同温度和吸附压力下含瓦斯煤自燃微观分形特征[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 213–232.

LI Zhenrong, TIAN Fuchao, WANG Gang, *et al.* Fractal characteristics of spontaneous combustion of gas-bearing coal under different temperature and adsorption pressure conditions[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 213–232.

不同温度和吸附压力下含瓦斯煤自燃微观分形特征

李振榕^{1,2}, 田富超^{1,2}, 王 刚¹, 谭 波², 秦玉金³

(1. 中煤科工集团沈阳研究院有限公司 煤矿灾害防控全国重点实验室, 辽宁 抚顺 113122; 2. 中国矿业大学(北京) 应急管理与安全工程学院, 北京 100083; 3. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266525)

摘 要:采空区瓦斯与煤自燃复合灾害日趋成为制约矿井安全生产的主要灾害模式, 为研究瓦斯与煤自燃复合灾害致灾机理, 通过低温液氮吸附、扫描电镜和 TG-FTIR 测试方法开展不同 CH₄ 吸附压力下煤低温氧化微观结构及热分析测试试验, 并基于分形理论建立孔隙分形计算模型, 探究吸附态 CH₄ 对煤孔隙结构和热稳定性的影响。结果表明: 吸附态 CH₄ 抑制氧化对微孔的热损伤破坏, 因此相较于以中、大孔为主的原煤, 含瓦斯煤存在大量微孔, 且孔隙形态发生变化; 随着吸附压力的升高, 失水脱附阶段煤样质量损失分别为 4%、2.9%、3.2% 和 3.2%, CH₄ 占据煤氧反应吸附位点导致参与氧化反应的化合物减少, 氧化增重阶段参与氧化反应的活性物质减少, 煤样氧化增重分别为 0.67%、0.41% 和 0.31%, 并且含瓦斯煤自燃各阶段的特征温度点随着吸附压力升高而滞后; 构建了基于孔径分布及 CH₄ 吸附/解吸过程的分形模型, 低 CH₄ 压力氧化前期煤表面形态不均一化增大, 煤表面吸附气体能力升高, 发生氧化反应的可能性增大, 煤自燃风险增加, 低瓦斯抑制煤自燃的能力较弱, 且与原生孔隙的比表面积相关。研究成果探究了不同残余瓦斯含量对煤自燃特性的影响, 进一步验证了不同吸附压力、温度下含瓦斯煤竞争吸附-解吸-氧化全过程连续物理模拟平台的准确性, 为采空区复合灾害环境下瓦斯与火耦合灾害防治提供了基础支撑。

关键词:含瓦斯煤; 低温氧化; 微观结构; 热重-红外联用; 分形特征

中图分类号:TD712;TD752.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2025)05-0213-20

Fractal characteristics of spontaneous combustion of gas-bearing coal under different temperature and adsorption pressure conditions

LI Zhenrong^{1,2}, TIAN Fuchao^{1,2}, WANG Gang¹, TAN Bo², QIN Yujin³

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Prevention and Control, China Coal Technology and Engineering Group Shenyang Research Institute, Fushun 113122, China; 2. School of Emergency Management and Safety Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 3. School of Mechanical & Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: The composite disaster of gas and coal spontaneous combustion in the goaf is increasingly becoming the main disaster pattern that restricts the safe production of mines. To study the disaster mechanism of the composite disaster of gas and coal spontaneous combustion, the experiments of low-temperature oxidation microstructure and thermal analysis of coal under different CH₄ adsorption pressures were carried out in the paper by low-temperature liquid nitrogen adsorption, scanning electron microscopy and TG-FTIR testing methods, and a pore fractal calculation model was set up based on the fractal theory to investigate the influence of adsorbed CH₄ on the pore structure and thermal stability of coal. The results showed that the adsorbed CH₄ inhibited the thermal damage destruction of micropores by oxidation, thus a large number of micropores existed in gas-bearing coal and the pore morphology changed compared with the raw coal which was mainly medium- and large-porous; with the increase of adsorption pressure, the mass loss of coal samples in the stage of water

收稿日期: 2024-12-27 策划编辑: 常 琛 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.12438/cst.2024-0354

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174230, 52174229); 辽宁省自然科学基金资助项目 (2023-MS-355)

作者简介: 李振榕(1998—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 博士研究生。E-mail: 17315789221@163.com

通讯作者: 田富超(1984—), 男, 河南项城人, 研究员, 博士生导师, 博士。E-mail: tianfuchao@cumt.edu.cn

loss and desorption was 4%, 2.9%, 3.2% and 3.2%, respectively, and CH_4 occupied the adsorption sites of the coal oxygen reaction leading to the reduction of compounds involved in the oxidation reaction, and the active substances involved in the oxidation reaction decreased in the stage of oxidative weight gain, and the oxidative weight gain of the coal samples was 0.67%, 0.41% and 0.31%, respectively, and the spontaneous combustion of the gas-bearing coal in all stages of the characteristic temperature points lagged with the increase of adsorption pressure. A fractal model based on pore size distribution and CH_4 adsorption/desorption process was established. The morphological inhomogeneity of the coal surface increased during the pre-oxidation period of low CH_4 pressure, the gas adsorption capacity of the coal surface was elevated, the possibility of oxidation reaction increased, the risk of coal spontaneous combustion increased, and the ability of low gas to inhibit the spontaneous combustion of coal was weaker, and was correlated with the specific surface area of the primary pores. The research results investigated the influence of different residual gas contents on the spontaneous combustion characteristics of coal, further verified the accuracy of the continuous physical simulation platform for the whole process of adsorption-desorption-oxidation of gas-bearing coal competition under different adsorption pressures and temperatures, and provided basic support for the prevention and control of gas-fire coupling disaster in the composite disaster environment of the goaf.

Key words: gas-bearing coal; low-temperature oxidation; microstructure; TG-FTIR; fractal features

0 引言

瓦斯与煤自燃复合灾害日趋成为制约矿井安全生产的主要灾害模式,采空区遗煤会残余可观的瓦斯气体,瓦斯对煤-氧接触吸附及煤氧复合反应的影响存在稀释、置换、竞争等的叠加作用^[1],煤自燃作为瓦斯燃烧、爆炸等灾害事故的“点火源”^[2],无疑是防范煤矿采空区复合灾害的关键,复合灾害具有隐蔽性、耦合性、动态性和复杂性等特点^[3]。采空区浮煤、遗煤在持续漏风条件下加速升温氧化,同时采场残留煤柱、周围实体煤所含的吸附态瓦斯在负压条件下不断解吸并涌向采场空间,导致采空区遗煤氧化自燃实际上是在吸附态瓦斯转为解吸态瓦斯的伴随下进行,此过程称为含瓦斯煤升温氧化。含瓦斯煤升温氧化引起煤中孔隙结构发生变化,由于孔隙结构的复杂程度决定了瓦斯在煤中的赋存和运移特性^[4],孔隙结构变化必然影响煤中瓦斯赋存状态和运移特征。陈刘瑜等^[5]研究突出煤孔隙结构参数发现突出煤孔隙结构较为发育,存在大量“墨水瓶”型孔隙和少量封闭式狭缝孔,但孔隙通透性较差,使得残余瓦斯含量较大。郭勇义等^[6]发现高突煤样以半开放性微、小孔为主,同时随着变质程度增加,孔隙整体发育逐渐复杂,表面更加粗糙,且微、小孔内部结构相对简单,孔隙表面较为光滑;王磊等^[7]发现随着压力的增大含瓦斯煤裂隙结构发育不明显,孤立孔隙占比较大,两者连通性差;吸附态瓦斯分别通过非力学作用和膨胀应力的力学作用,以及游离态瓦斯对煤体的气楔效应致使微元体破裂与失效。田富超等^[8-9]发现高温高压环境主要改变了煤体的微孔结构,致使煤体的比表面积和总孔容都出现增加,煤质变得疏松,煤孔隙复杂性增大,煤孔隙率增加。王俏等^[10]发现高温高压吸附后的煤样含有大量的半封闭

型的微孔和小孔,孔隙连通性变差;大孔、裂隙孔体积减小,微孔、小孔体积增加,总孔体积减小,比表面积增大。王玲玲等^[11]发现煤的比表面积增大、孔隙向致密程度发展,微孔和小孔发育较好且所占比例增加,微孔与小孔的孔隙连通性降低,而煤可见孔及裂隙的数量比例增高,孔隙连通度增大,导致吸附态 CH_4 分子解吸。

MA 等^[12]分析认为在低 CH_4 体积分数(<3%)气氛下,随着 CH_4 体积分数的增加,芳香族对煤自燃有负效应,而甲基和亚甲基有正效应;烷基醚对煤自燃的抑制作用减弱,而芳香环的抑制作用增强。邓军等^[13]研究指出 CH_4 气体能够通过抑制煤低温氧化过程的关键活性基团含量,以延缓煤低温氧化进程,并且在体积分数为 0~4% 时, CH_4 气体对煤低温氧化的抑制作用随 CH_4 体积分数的增加变得显著, CH_4 对活性基团的抑制程度由大到小依次为含氧官能团、芳香烃、脂肪烃、羟基。张玉涛等^[14-15]研究指出芳香烃和脂肪烃、羧基的相对含量随着氧化气氛中 CH_4 体积分数的增大而减小;羟基和醚键、羰基的相对含量表现出增加趋势,意味着 CH_4 气体会抑制煤中脂肪烃的断裂以及羧基的氧化生成,即 CH_4 对煤中羟基和羰基向羧基转化及芳香烃和脂肪烃的反应活性有抑制作用,同时煤低温氧化活化能随 CH_4 体积分数的增大而增大,放热量呈降低趋势,低 CH_4 气氛抑制煤的低温氧化进程。刘超等^[16]将含 CH_4 气氛下煤自燃过程的—COOH 官能团氧化反应分为 3 阶段:① CH_4 体积分数<6.0% 时, CH_4 气体对—COOH 官能团的氧化消耗具有显著的促进作用;② CH_4 体积分数为 6.0%~13.6%, CH_4 气体对—COOH 官能团氧化反应的激励效果减弱;③ CH_4 体积分数>13.6% 时, CH_4 气体的抑制作用显著,并且抑制效果随着 CH_4 体积分数的增加而加剧。XU 等^[17]分析认为当

氧化温度为 80 ℃ 时, CH₄ 气体在低体积分数条件下对—OH 氧化反应有很强的抑制作用, 而对—COOH 氧化反应的抑制作用主要发生于高体积分数条件。

分形理论作为研究自然界不规则几何物体的重要理论由 MANDELBROT 提出^[18], 为探究煤孔隙结构基本参数, 研究人员采用了众多方法, 主要包括直接观测法、流体注入法、X 射线和光谱法等方法^[19-22], 同时由于欧几里得理论难以量化描述煤孔隙结构, 因此引入分形维数作为定量表征煤孔隙结构的参数^[23-24]。ZOU 等^[25] 通过 SEM 研究无烟煤孔隙分形维度, 发现孔隙分形维度的变化率取决于孔隙率, 孔隙率越大, 孔隙结构越复杂, 微孔发育程度越高, 孔隙连通性越好。SUN 等^[26] 通过研究不同气氛环境加热煤样的孔隙结构, 发现空气比氮气加热的孔隙率和孔隙和断裂结构的连通性更好, 同时分形维数有更明显的提高。任少魁等^[27] 通过研究长烟煤、焦煤和无烟煤的孔隙结构, 发现变质程度与孔隙分形维数 D_1 呈现出先减后增的“浴盆式”变化规律, 与分形维数 D_2 符合线性负相关关系。FAN 等^[28] 通过分形维数变化规律发现低温氧化后孔隙表面更粗糙, 异质结构更少, 并提出孔隙演变分为 2 个阶段。同

时遗煤蓄热过程中由于环境中气体与煤体的气固作用影响煤体孔隙结构, 为探究温度、气体对孔隙结构的影响, 学者分别建立了基于分形理论的煤热解、氧化和气固作用改变煤孔隙结构的模型^[29-31]。

因此, 现阶段研究成果未实现不同温度压力工况下的多元气体竞争吸附—解吸—自燃全过程连续物理模拟, 难以溯源吸附态瓦斯不断解吸条件下的采空区遗煤自燃特性。笔者采用低温液氮吸附、SEM 及 TG-FTIR 试验, 并基于分形理论建立了孔隙分形计算模型, 研究不同温度及瓦斯吸附压力影响下的煤微观结构变化规律, 探究吸附态瓦斯对煤低温氧化微观特性的影响。

1 试验及方法

1.1 试验平台

由供气单元、抽真空单元、程序升温单元、瓦斯吸附解吸单元、数据采集与控制单元构成的瓦斯吸附/解吸与升温氧化耦合试验台^[2] 如图 1 所示, 可实现不同吸附压力和氧化温度下的含瓦斯煤竞争吸附—解吸—氧化全过程连续物理模拟, 探究不同残余瓦斯含量对煤自燃特性的影响。

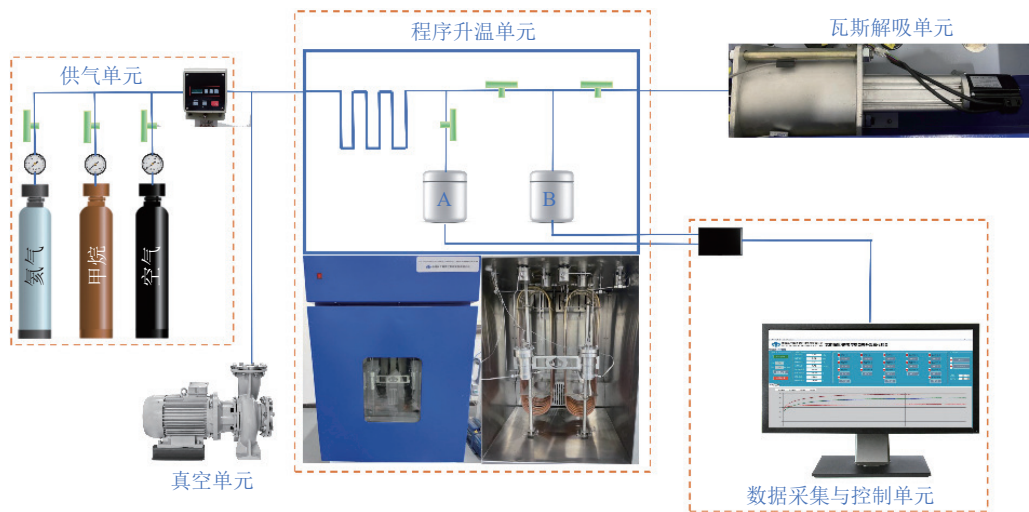


图 1 TZX-3000B 型含瓦斯煤竞争吸附—解吸—氧化耦合模拟平台

Fig.1 TZX-3000B type coal with gas competitive adsorption-desorption-oxidation coupling simulation platform

1.2 样品制备

从锦界煤矿采集到的块状烟煤密封送至实验室, 依据 GB/T 23249—2009《地勘时期煤层瓦斯含量测

定方法》粉碎筛分出 0.18 ~ 0.25 mm 的煤样置于恒温干燥箱, 在 30 ℃ 条件下的干燥 24 h。煤样工业分析结果见表 1。

表 1 煤样工业分析结果
Table 1 Results of proximate analyses of coal

样品	$M_{ad}/\%$	$A_{ad}/\%$	$V_{ad}/\%$	$FC_{ad}/\%$
锦界煤	8.97	2.89	34.61	53.53

利用 1.1 节中所述试验平台,制备不同吸附压力和氧化温度条件的试验煤样,详见表 2,探究吸附压力和温度对煤孔隙结构、热稳定性和官能团的影响规律,制备过程如图 2 所示。

表 2 试验煤样制备条件
Table 2 Preparation conditions of test samples

样品	吸附压力/MPa	温度/℃
锦界煤	0、1、2、3	30、60、90、120

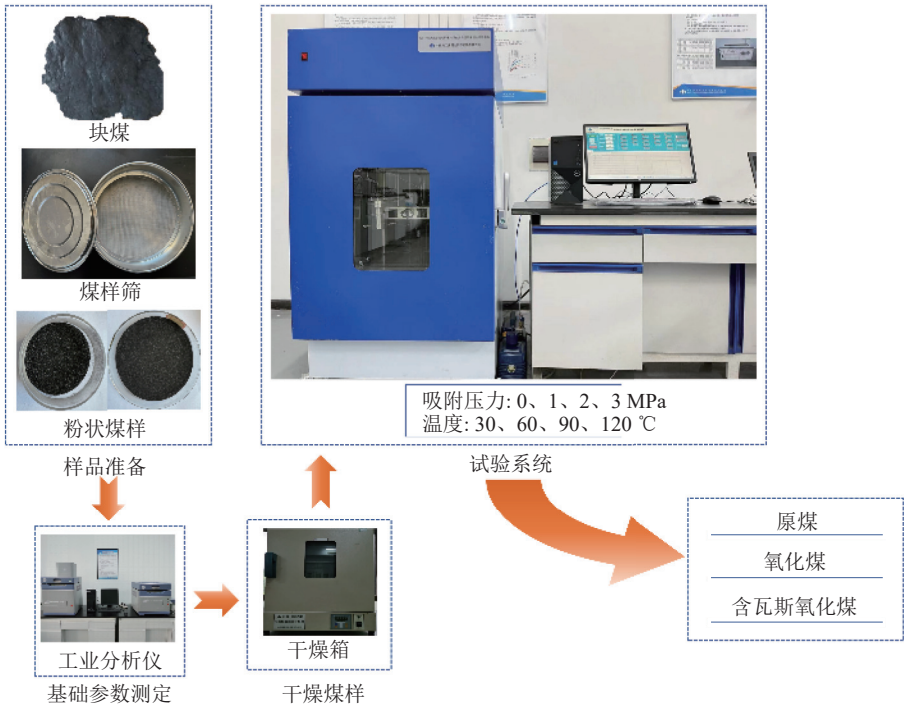


图 2 样品制备过程
Fig.2 Sample preparation procedures

1.3 孔隙结构试验

采用 ASAP2020 物理吸附仪及 Axia Chemi-SEM 扫描电镜对不同预处理条件下煤样进行测试,获得不同吸附压力及氧化温度条件下的孔隙分布特征。

1)低温 N₂ 吸附试验是基于等效替代法在液氮饱和和温度 77 K 下进行测试的试验方法,通过分析 N₂ 等温吸附-脱附曲线获得煤孔隙结构参数,量化表征煤孔隙结构变化。首先,确认设备运行正常;然后,完成煤样称量、装样、脱气等预处理工作;最后,将预

处理的样品管置于分析站开始测试。

2)扫描电镜是以电子束为光源,经过三级电磁透镜在材料表面做光栅状扫描,获得表征材料形貌的扫描电子像。首先,用洗耳球吹去表面附着物,继而用导电胶将样品固定在样品台上,关闭舱门调整参数后进行试验,获得放大倍数为 2 000、8 000 和 10 000 的电镜影像。

1.4 TG-FTIR 试验

综合热分析仪-光谱仪联用试验系统如图 3 所示,综合热分析仪利用样品的热学和物理性质随温



图 3 综合热分析仪-光谱仪联用试验系统
Fig.3 TG-FTIR experimental system

度和时间变化获得样品热重信息；傅里叶变换红外光谱则以化学结构中不同化学键的振动变化来判断不同官能团的变化情况。TG-FTIR 试验在空气流量为 50 mL/min 条件下进行，设定试验温度为 30 ~ 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min，探究不同 CH₄ 吸附压力下煤的热稳定性。

2 分形模型

2.1 控制方程

煤是有复杂微观结构的多孔介质，因其非均质性和复杂性，传统的几何学原理无法精确描述，引入分形理论可定量描述多孔介质孔隙结构的复杂性^[32]。

煤孔隙分布可以用分形尺度定律^[33]来表示：

$$N_l = N_{l_0}(l/l_{\max})^{-D_b} \quad (1)$$

式中： l 为孔隙直径，nm； l_{\max} 为孔隙最大平均直径，nm； N_l 为孔隙直径 $\geq l$ 的孔数量； N_{l_0} 为单位体积内最大特征尺寸的孔隙数量分形系数；在三维空间内分形维数 $0 < D_b < 3$ 。

煤中孔隙分布认为是连续可微的函数，因此对式(1)微分得到 $(l, l+dl)$ 的孔隙数：

$$-dN_l = N_{l_0} D_b l_{\max}^{D_b} l^{-(D_b+1)} dl \quad (2)$$

煤中孔隙长度与孔径有如下分形关系：

$$L(l) = l^{1-D_t} L_0^{D_t} \quad (3)$$

式中： L_0 为毛细管沿扩散方向的特征长度，nm； $L(l)$ 为弯曲毛细管的长度，nm； D_t 为孔隙迂曲度分形维数。

由于大量孔隙形成复杂迂回通道，孔隙迂回程度用迂曲度 τ 表示：

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{1-\varphi} + \sqrt{1-\varphi} \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{1-\varphi}} - 1 \right)^2 + \frac{1}{4}} \right] (1 - \sqrt{1-\varphi}) \quad (4)$$

式中： φ 为孔隙率，%。

甲烷吸附/解吸过程中，由于孔隙表面化学能变化引起煤基质的膨胀/收缩。甲烷吸附引起煤基质膨胀，甲烷解吸导致煤基质收缩^[34]。

吴世跃^[35] 基于热动力学及弹性力学理论，并结合试验，推导出甲烷吸附使煤基质膨胀所产生的应变占总应变的 2/3，即

$$\varepsilon = \frac{4apRT \ln(1+bp)}{9V_m E} \quad (5)$$

式中： ε 为膨胀变形； a 为 Langmuir 甲烷吸附体积，m³/t； b 为压力常数，MPa⁻¹； ρ 为煤岩视密度，t/m³； R

为气体常数，8.314 15 J · (kg · K)⁻¹； p 为 CH₄ 吸附压力，MPa； T 为温度，K； V_m 为标准状态下气体摩尔体积，22.4 L/mol； E 为煤基质弹性模量，MPa。

煤基质因甲烷吸附而发生膨胀，其主要影响因素是孔隙体积变化，因此，CH₄ 吸附压力为 p 时的孔隙率(φ)计算式为

$$\varphi = \frac{V_n}{V_v} = \frac{V_{n0} + \Delta V_n}{V_{v0}} = \varphi_0 + \varepsilon \quad (6)$$

式中： V_n 为孔隙体积，m³； V_v 为煤岩体积，m³； V_{n0} 为初始孔隙体积 m³； V_{v0} 为初始煤岩体积，m³； ΔV_n 为 CH₄ 吸附引发的孔隙体积变化，m³； φ_0 为初始孔隙率。

将式(5)代入式(6)，得：

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{4apRT}{9V_m E} \ln(1+bp) \quad (7)$$

假设吸附相不可压缩，则分形 FHH 方程^[36] 如下：

$$\ln V = A \ln[\ln(P_0/P)] + B \quad (8)$$

式中： P 为吸附平衡压力，MPa； P_0 为气体吸附的饱和蒸气压，MPa； V 为平衡压力下吸附气体体积，cm³/g； B 为常量； A 为 $\ln V$ 和 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 双对数曲线的斜率。

由于 BET 方法常被用于分析相对压力在 0.05 ~ 0.35 的低温氮吸附数据，而该范围吸附主要在孔隙外表面，因此获得的比表面积主要是指微孔填充以外的所有孔隙的外比表面积，同时不同孔径分布截面上，孔隙的分形尺寸和比表面积是不同的，则采用 BET 方法计算的孔隙分形特征如下式所示：

$$D_b = \sum_{ni=1}^n D_f B_{ni} \quad (9)$$

式中： D_f 为第 i 个孔径分布段的孔隙分形维数，其中 $D_f = D_t$ ； B_{ni} 为第 i 个孔径分布段的孔隙比表面积比，%。

采用迂曲度分形维数定量表征气体流经的孔隙复杂程度：

$$D_t = 1 + \frac{\ln \tau}{\ln(L_0/l_{av})} \quad (10)$$

式中： τ 为迂曲度，%； l_{av} 为平均孔径，nm。

上式中 L_0/l_{av} 可表示为

$$\frac{L_0}{l_{av}} = \frac{D_f - 1}{D_f^{1/2}} \left(\frac{1-\varphi}{4\varphi} \frac{\pi}{3-D_f} \right)^{1/2} \frac{l_{\max}}{l_{\min}} \quad (11)$$

2.2 边界条件

高瓦斯矿井采空区遗煤自燃过程中孔隙结构受到 CH₄ 吸附/解吸及氧化作用影响，为定量表征含瓦斯煤自燃过程中孔隙结构变化，基于 FHH 模型构建

考虑 CH_4 吸附/解吸和氧化温度的分形维数计算模型,模型计算的约束条件见 3.3 节,分别为吸附压力、氧化温度、吸附常数、孔隙率、迂曲度、孔径尺寸及比表面积比等。

3 结果与讨论

3.1 瓦斯对煤微观孔隙特征影响

3.1.1 孔隙结构特征

不同 CH_4 吸附压力与氧化温度下的低温 N_2 吸脱附等温线如图 4—图 7 所示, IUPAC 划分的 8 种吸附等温线反映了孔分布特征^[37],由图可知,所有煤样吸脱附等温线均有 IV(a)型滞后环特征;图 4 中原煤样的吸附等温线显示,在低压阶段($P/P_0 < 0.2$)气体吸附方式主要为单层吸附和多层吸附,压力升高,气体吸附转变为由多层吸附主导,表现为 II 型特征;图 5—图 7 中吸附 CH_4 煤样,在低压段($P/P_0 < 0.2$)气体吸附量陡增,此趋势与 I(b)型初始阶段一致,以微孔填充为主,随着压力的升高,以单层吸附为主导并且吸附趋于饱和,当相对压力 P/P_0 接近 1 时,吸附量再次急剧升高, N_2 吸附由单层吸附变为多层吸附。 N_2 吸附等温线由 II 型和 IV(a)型的组合转变为 I(b)

型、II 型和 IV(a)型组合,吸附等温线型变化表明由于煤对 CH_4 吸附能力大于 O_2 , CH_4 占据了 O_2 部分吸附空位,抑制了煤与 O_2 结合^[38],进而抑制氧化对微孔的热损伤破坏,相较于以中、大孔为主的原煤,含瓦斯煤存在大量微孔。

吸脱附等温线存在因毛细凝结引起的吸附回线,对于多孔介质,孔隙连通性、表面粗糙度和孔隙大小都会影响吸附滞后,在一定程度上反映了孔隙形状。图 4 中煤样为 L2 型回线,表明煤中存在两端开口圆筒形孔或四边开放平行板孔的开放性透气孔;图 5—图 7 显示为 L3 型回线,表明煤中存在墨水瓶型孔。

同一吸附压力的煤样在不同氧化温度下的吸附等温线形态和趋势相似,而 N_2 吸附量不同,表明氧化作用仅改变孔隙在不同孔径的分布情况,而不改变孔隙形态。同一氧化温度在不同吸附压力的 N_2 吸附等温线如图 8 所示,在氧化前期($< 100\text{ }^\circ\text{C}$),吸脱附曲线重合度较低,但随着温度升高,氧化后期($> 100\text{ }^\circ\text{C}$)的吸脱附曲线重合程度增加,但重合度与吸附压力呈反比。

随着 CH_4 吸附压力升高,在氧化前期同一氧化温度下的 CH_4 占据更多的 O_2 吸附位点,对氧化的抑

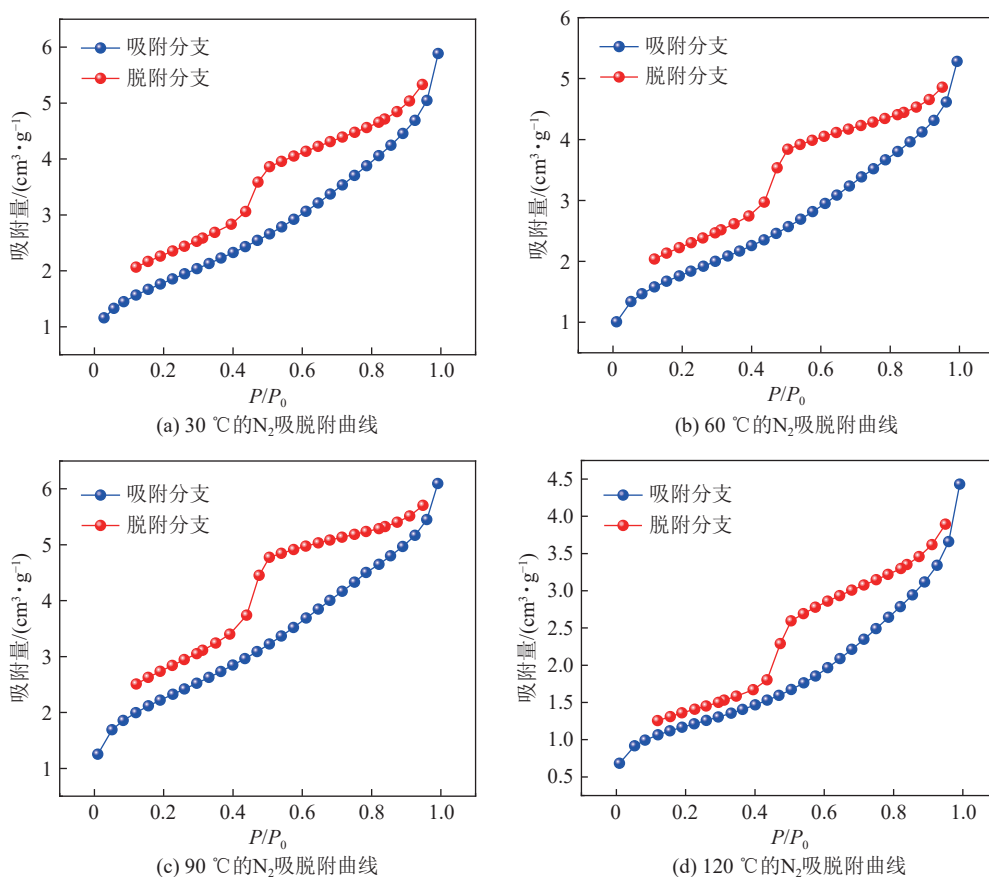


图 4 0 MPa 的 N_2 吸脱附曲线

Fig.4 N_2 adsorption and desorption curves for 0 MPa

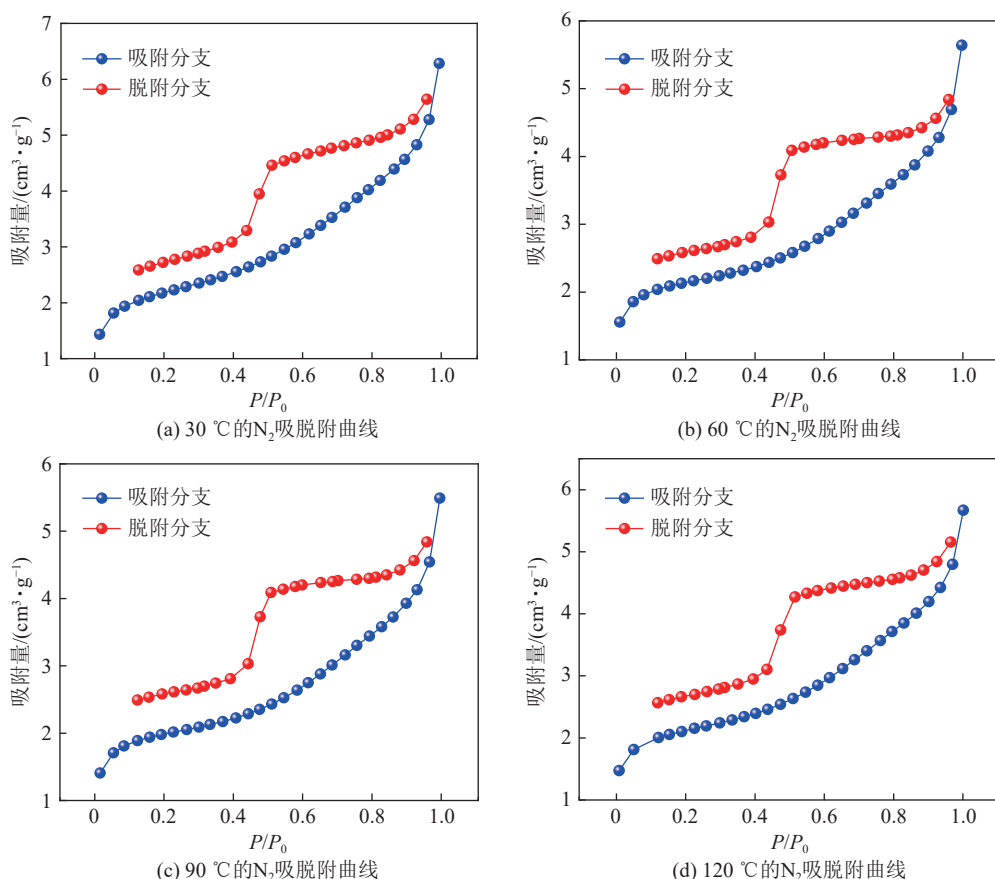


图 5 1 MPa 的 N_2 吸脱附曲线
Fig.5 N_2 adsorption and desorption curves for 1 MPa

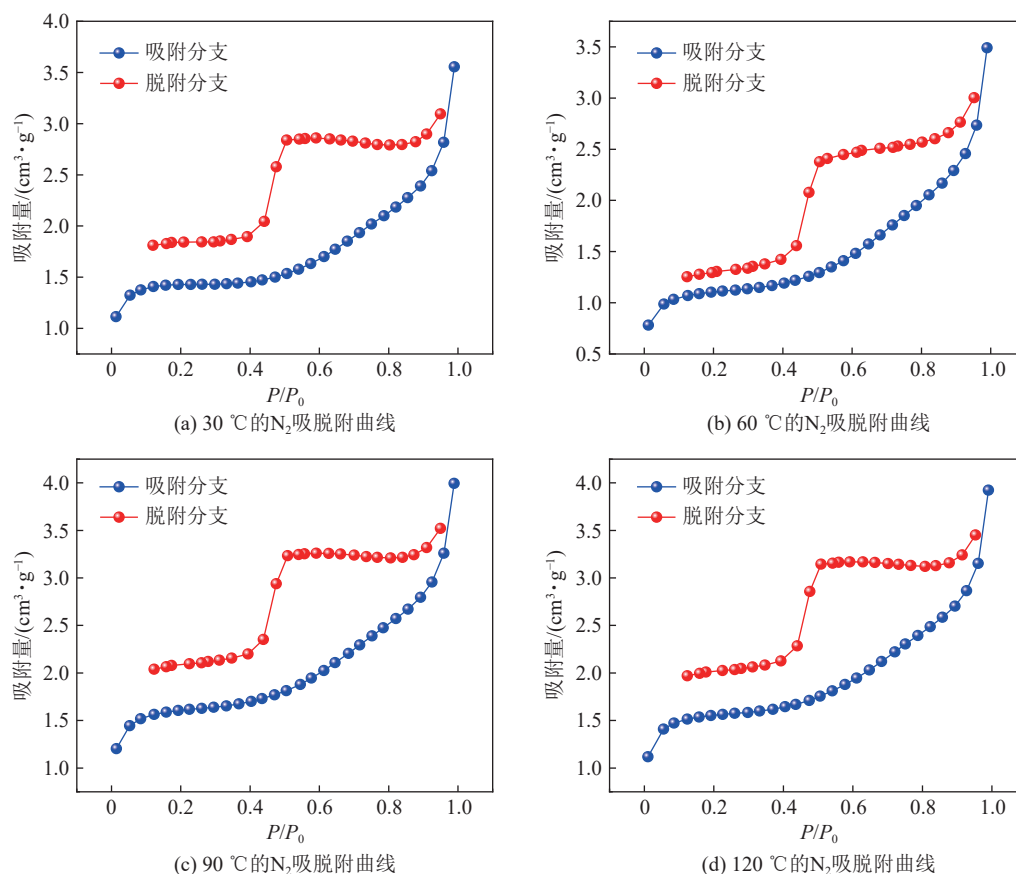
制效果增强,煤孔隙形状改变较小,表现为 N_2 吸脱附曲线的形态有较大差别且重合度低,而随着温度升高, CH_4 解吸的同时水分和挥发分析出,对氧化的抑制作用减弱,孔隙形态趋于一致,表现为吸脱附曲线形状相似的同时重合度升高。进入氧化后期,0、1 MPa 曲线基本重合,而 2、3 MPa 曲线形态未有较大变化,表明较低吸附压力的煤中 CH_4 已完全解吸,氧化后期的煤氧化进程未受到抑制,而随着压力升高, CH_4 吸附量增加,虽然温度升高促进部分 CH_4 解吸,但仍有未解吸的 CH_4 留存于孔隙中,残存 CH_4 抑制了氧化作用导致的挥发分析出,从而使孔隙结构受到氧化作用的影响较小。

3.1.2 孔容与比表面积分布

根据 IUPAC 的孔隙分类,不同吸附压力及氧化温度的孔体积和比表面积分布见表 3。随着吸附压力的升高,微孔占比略有下降,中孔体积占比减少,大孔体积占比增加,而总孔体积下降,表明煤中孔隙体积主要由中孔提供。在氧化前期,由于随着温度的升高水分析出产生了新的微孔并在氧化作用下部分微孔连通形成中孔^[39],而部分大孔煤壁受热坍塌,因此原煤的微孔和中孔占比略有上升;进入氧化后

期,由于氧化作用增强使大量微孔及部分中孔连通成更大孔隙,此时微孔占比最少,中孔、大孔占比升高。随着吸附压力的升高,以微孔填充形式赋存在 2 nm 以下微孔中的 CH_4 ^[40] 与 O_2 存在竞争吸附,因此氧化过程中的微孔、中孔和大孔在同一压力下未明显变化,表明赋存在孔隙的 CH_4 减少煤与氧的物理化学吸附,抑制了煤氧化进程的发展,从而使孔隙结构的未受到氧化破坏。

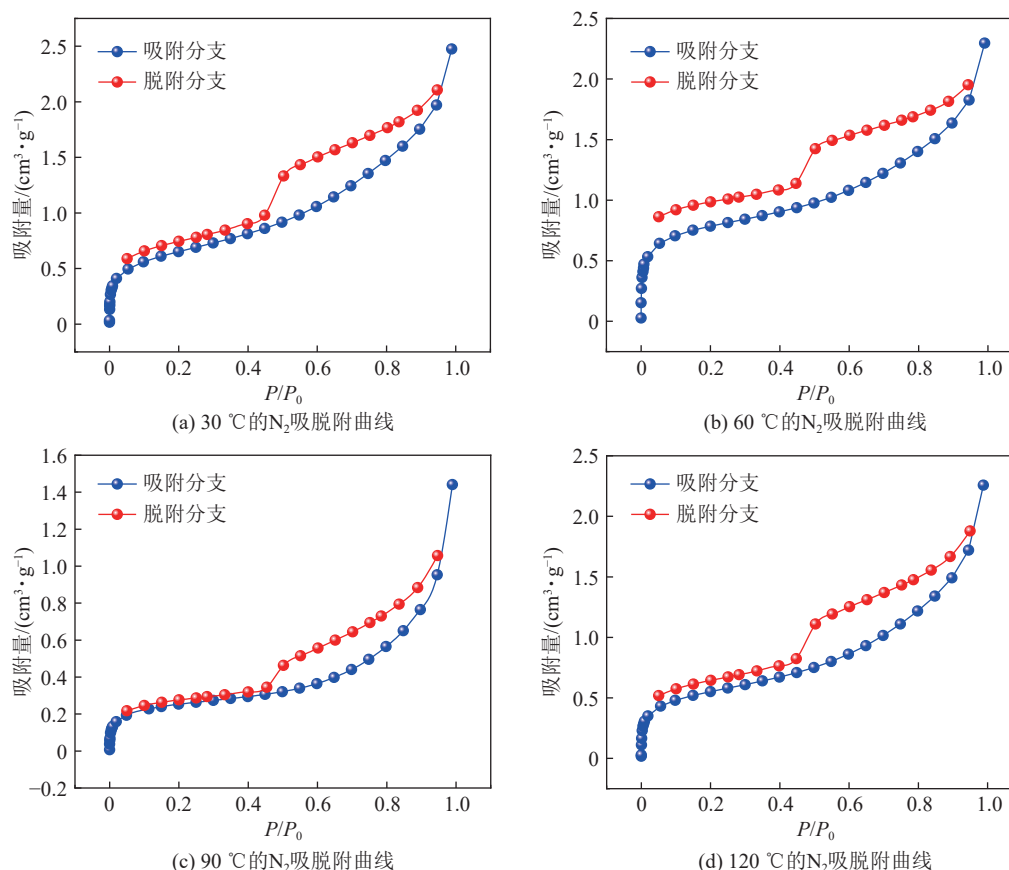
不同孔径比表面积及孔体积分布情况如图 9 所示,原煤氧化前期随着温度升高,煤中水分逸散形成新的微孔使微孔比表面积由 0.933 升至 1.141 m^2/g ,进入氧化后期由于活性结构裂解,微孔坍塌导致微孔比表面积减少至 0.088 m^2/g ;氧化前期煤中水分析出,而当煤中吸附 CH_4 时, CH_4 分子占据煤孔隙空间抑制水分析出形成新的微孔,同一温度下吸附压力越高占据空间越多,水分析出越困难,虽然温度升高使煤中吸附态 CH_4 解吸释放了部分空间,但仍有部分 CH_4 残留在煤孔隙中使水分未完全析出,因此随着吸附压力由 1 MPa 升高至 3 MPa, 30 °C 时微孔由 0.916 m^2/g 减少至 0.189 m^2/g , 60 °C 由 0.812 m^2/g 减少至 0.140 m^2/g , 90 °C 时从 1.141 m^2/g 降至 0.021 m^2/g ;

图 6 2 MPa 的 N_2 吸脱附曲线Fig.6 N_2 adsorption and desorption curves for 2 MPa

进入氧化后期,水分进一步析出同时 CH_4 解吸暴露出氧化位点使部分活性物质反应,但由于 CH_4 对氧化的抑制作用虽吸附压力升高而增大,因此比表面积由 $0.764 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $0.126 \text{ m}^2/\text{g}$ 。除原生孔隙外,部分中孔由微孔在氧化作用下增大、联通形成,因此氧化前期中孔比表面积与微孔变化趋势相似,而进入氧化后期的原煤微孔相较于含瓦斯煤中微孔已大部分转化为中孔,而 CH_4 抑制氧化使含瓦斯煤微孔仍大量保留,因此原煤中中孔比表面积高于含瓦斯煤; CH_4 吸附/解吸过程主要发生在微、中孔,对煤中大孔影响较小,且原生孔隙中大孔较少,因此大孔变化不明显。

当吸附压力相同时,随着温度升高,由于氧化前期 CH_4 吸附解吸动态过程中, CH_4 与 O_2 在煤表面竞争吸附同时解吸的 CH_4 占据煤中孔隙空间使孔隙中 O_2 减少,且随着温度升高解吸出的 CH_4 越多占据的孔隙空间越大,从而抑制煤氧化反应,随着氧化温度升高抑制作用越大,表现为随着温度升高比表面积下降;而进入氧化后期,吸附于微孔中的 CH_4 大部分解吸,前期未析出的水分及部分挥发分逸散导致微孔相较于氧化前期略有上升。

煤中孔隙体积主要由中、大孔提供,而微孔体积较少,同时随着温度升高吸附于微孔中的 CH_4 解吸在中孔段与 O_2 发生竞争吸附,因此吸附态 CH_4 在煤自燃过程中主要改变中孔孔体积大小,进而影响总孔体积大小。氧化温度相同时,中孔体积随着吸附压力升高而降低,30 °C 时由 $7.059 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 降至 $2.193 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,60 °C 从 $6.689 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 减少到 $1.719 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,90 °C 的孔体积降低了 $6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.093 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,进入氧化后期孔体积由 $6.689 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 减至 $1.915 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。同一吸附压力下,1 MPa 时氧化前期由 $6.689 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 降至 $5.264 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,进入氧化后期升高至 $5.695 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$; 吸附压力为 2 MPa 氧化前期中孔由 $3.416 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 减到 $3.15 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,而氧化后期增至 $3.192 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$; 压力升高到 3 MPa 中孔由 $2.193 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到 $1.093 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$,而后温度升高体积增大到 $1.195 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。虽然 CH_4 抑制了煤氧化反应导致中孔孔体积随着温度升高孔体积呈先升后降趋势,但低吸附压力使煤孔隙中 CH_4 体积分数较小,导致瓦斯的抑制作用较弱,因此煤进入氧化后期的中孔孔体积仍低于原始孔体积。

图 7 3 MPa 的 N_2 吸脱附曲线Fig.7 N_2 adsorption and desorption curves for 3 MPa

3.1.3 微观表面特征

应用扫描电镜观测不同氧化时期原煤和含瓦斯煤的表面微观结构,可直接观测孔隙类型及大小。探讨 CH_4 对氧化过程中煤表面微观结构变化的影响,图 10 展示了原煤和含瓦斯煤氧化前后期的 SEM 影像,放大倍数分别为 2 000、8 000 及 10 000 倍。

在同一的 SEM 图像倍数(2 000、8 000 和 10 000 倍)下,随着氧化程度加深,原煤中可观测到的孔隙增多且类型各异,包括“产气”和“气体积聚”作用形成的孔隙,矿物溶解形成的溶解孔隙,以及矿物与有机物硬度差异导致应力形成的孔隙(凹坑)。氧化前期孔隙形状大小不同,多为近似椭圆形孔隙及少量不规则形状孔隙;进入氧化后期,随着放大倍数增大,可观察到少量细长裂缝,且表面形态不规则。当煤体发生氧化反应,煤表面形态不规则度增大,微孔进一步发展为中孔,大量微孔连通形成微裂缝,因此可观测到大量狭缝和裂隙。在氧化过程中,煤表面有机物和无机物与氧气结合并在高温作用下发生了一系列复杂的物理化学变化。容易断裂的侧链和桥键的热解,煤体中水分和游离烷烃、 N_2 、CO 化合物的去除-溢出、解聚和缩聚,导致煤的表面结构坍塌和

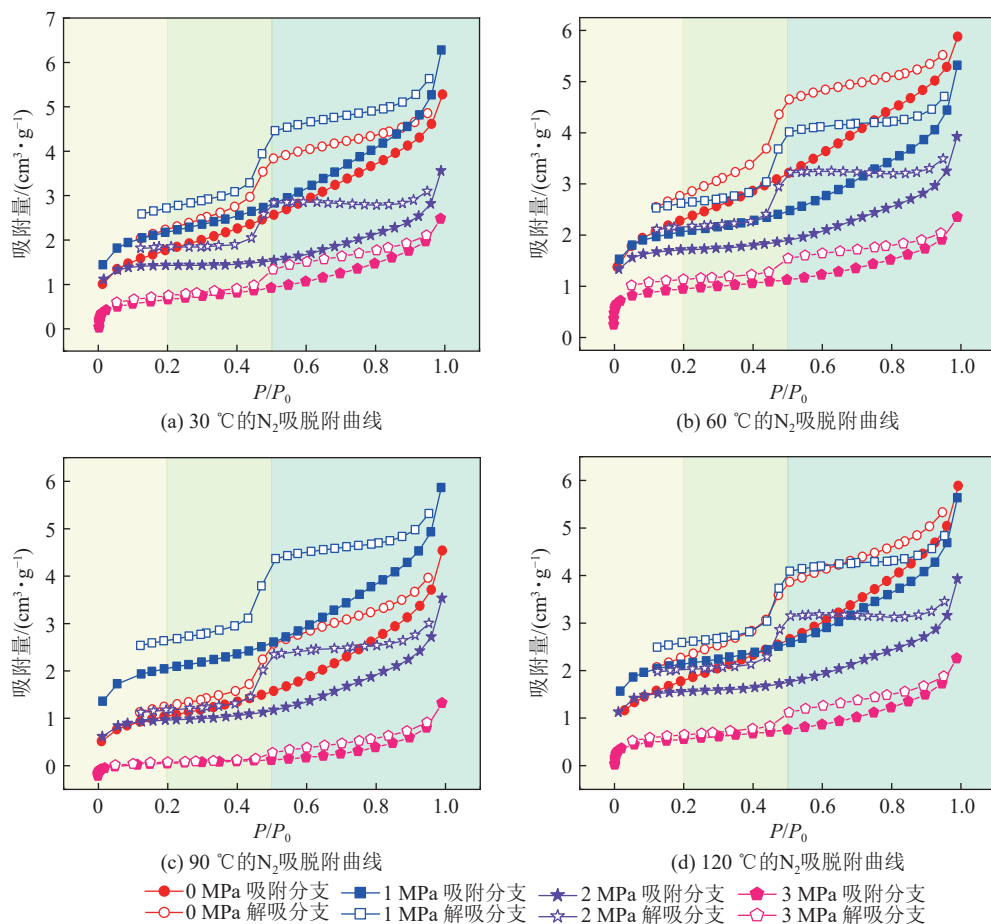
松动产生更多的微裂缝,微孔结构破坏转化为介孔结构。孔隙和裂缝的连接性较好,微裂缝的规模明显增大,这意味着氧化导致了煤体中微尺度孔隙和裂缝的大量发展。

含瓦斯煤孔隙表面形态相较于原煤孔隙趋于规则,仅能观测到少量狭缝及楔形孔。 CH_4 以微孔填充集中在 2 nm 以下的微孔结构,占据了大量氧化位点, CH_4 与煤基质表面的相互作用力要大于 O_2 的,煤体微孔段与 O_2 结合能力降低,因此氧化反应多发生在 2 ~ 50 nm 的中孔段,同时由于高温促进 CH_4 分子由吸附态变为游离态, CH_4 分子占据的微孔暴露,表明 CH_4 因高温从煤中析出而形成了大量微孔结构但同时 CH_4 抑制了煤氧化使微孔连通形成较大孔隙,因此含瓦斯煤氧化前、后期表面可观测的孔隙均少于原煤。

3.2 瓦斯对煤自燃微观基团变化影响

3.2.1 官能团变化

通过对比,未吸附 CH_4 与吸附 CH_4 煤样所归属羟基吸收峰明显减弱,这是因为水分子为极性分子,含瓦斯煤样占据了煤表面吸附位点,抑制了氧化反应发生,使煤体中的析出水分子含量减少,同时由于

图 8 不同 CH_4 吸附压力的 N_2 吸脱附曲线Fig.8 N_2 adsorption and desorption curves of different CH_4 adsorption pressures

吸附态 CH_4 使化学活性较活泼的羟基参与反应量减少, 导致煤中羟基含量降低。如图 11 所示, 1700 cm^{-1} 左右的吸收峰为羰基, 是煤体特有的吸收峰, 表示的是脂肪烃羰基伸缩振动。相比于原煤样, 预处理煤样中的羰基含量出现降低。 1037 cm^{-1} 是 $C-O$ 的吸收峰, 表示煤中酚、醇、醚、酯的 $C-O$ 的伸缩振动, 化学性质相对活泼, 预处理煤样与原煤样相比吸收峰强度也出现了不同程度的降低, 前面提到的 $C-O$ 、羰基、羟基等含氧官能团化学性质十分活泼, 在煤自燃过程中, 极易同 O_2 发生反应, 煤体中桥键断裂会生成不稳定的过氧化物, 同时会释放大热量, 热量在经过不断积聚后, 会导致煤体温度不断升高, 最终会发生自燃现象。通过上述分析在经过预处理后, 煤样各含氧官能团吸收峰均有不同程度的降低, 含氧官能团的数量出现了不同程度的降低。此外, 脂肪烃在所有官能团中反应速率最快, 在自燃过程中会与氧分子接触后生成不稳定的活性基团, 继而发生进一步反应, 试验煤样在预处理后吸收峰强度明显降低。

3.2.2 热稳定性分析

煤样在不同吸附压力下的热重-微分热重曲线如图 12 所示, 不同吸附压力的含瓦斯煤热重曲线呈现相同的变化趋势。

依据表 4 中的特征温度点将煤氧化反应过程分为 3 个阶段: 失水脱附阶段、氧化增重阶段、燃烧分解阶段^[41-42]。失水脱附阶段($T_1 \sim T_3$), 煤中小分子化合物和部分活性结构参与反应, 从热重曲线可以看出随着吸附压力的升高, CH_4 占据煤氧反应吸附位点导致参与氧化反应的化合物减少, 质量损失由原煤的 4% 分别下降为 2.9%、3.2% 和 3.2%, 延缓了煤样低温氧化进程。同时因失水脱附阶段反应为吸热反应, 且吸附解吸过程不完全可逆, 吸附放出的累计热量高于解吸累计吸热量^[43], 相较于未吸附 CH_4 煤样, 剩余累计放热量导致特征温度点 T_1 在不同吸附压力下均提前, 而 T_2 仅在低吸附压力时提前, 随着吸附压力升高剩余累计热增加, 使特征温度点 T_1 随吸附压力升高而下降, T_2 和 T_3 随压力升高而增大, 表明 CH_4 使煤提前进入失水脱附阶段, 但 CH_4 占据煤

表 3 不同 CH₄ 吸附压力和氧化温度的孔体积及比表面积分布

Table 3 Pore volume and specific surface area distribution for different CH₄ adsorption pressures and oxidation temperatures

吸附压力/ MPa	温度/℃	孔体积百分比/%			比表面积百分比/%			V_t / ($10^{-3}\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{BET} / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{vd} /nm
		V_1	V_2	V_3	S_1	S_2	S_3			
0	30	4.85	78.76	16.39	14.57	83.80	1.62	8.963	6.43	5.66
	60	5.27	80.13	14.60	14.83	83.83	1.33	7.965	6.28	5.21
	90	6.04	81.63	12.33	15.62	83.28	1.10	9.179	7.91	4.77
	120	0.07	86.46	13.47	0.18	98.18	1.64	7.158	4.07	6.74
1	30	4.83	78.16	17.01	16.71	81.17	2.12	8.558	7.21	5.39
	60	3.51	76.94	19.55	16.59	81.35	2.06	7.965	7.03	5.36
	90	4.37	72.77	22.86	17.90	79.27	2.83	7.234	6.36	5.33
	120	4.55	75.28	20.17	17.02	80.56	2.43	7.565	6.84	5.13
2	30	1.98	71.24	26.78	14.09	80.06	5.84	4.795	4.32	5.10
	60	3.58	68.89	27.53	17.80	78.00	4.20	4.667	4.99	4.96
	90	1.95	69.06	29.98	10.94	84.05	5.01	4.561	3.44	6.28
	120	3.20	68.13	28.67	17.01	78.39	4.59	4.685	4.80	5.06
3	30	2.78	69.29	27.93	11.48	83.35	5.16	3.165	2.32	6.61
	60	2.49	65.84	31.67	11.34	82.19	6.48	2.611	2.87	4.95
	90	0.51	55.74	43.75	3.70	81.83	14.46	1.961	0.93	9.61
	120	2.02	65.67	32.30	9.66	83.51	6.83	2.916	1.98	7.06

注：IUPAC孔隙分类：微孔<2 nm，中孔2~50 nm，大孔>50 nm； V_t 为总孔容； S_{BET} 为比表面积； A_{vd} 为平均孔径； V_1 为微孔体积； V_2 为中孔体积； V_3 为大孔体积； S_1 为微孔比表面积； S_2 为中孔比表面积； S_3 为大孔比表面积。

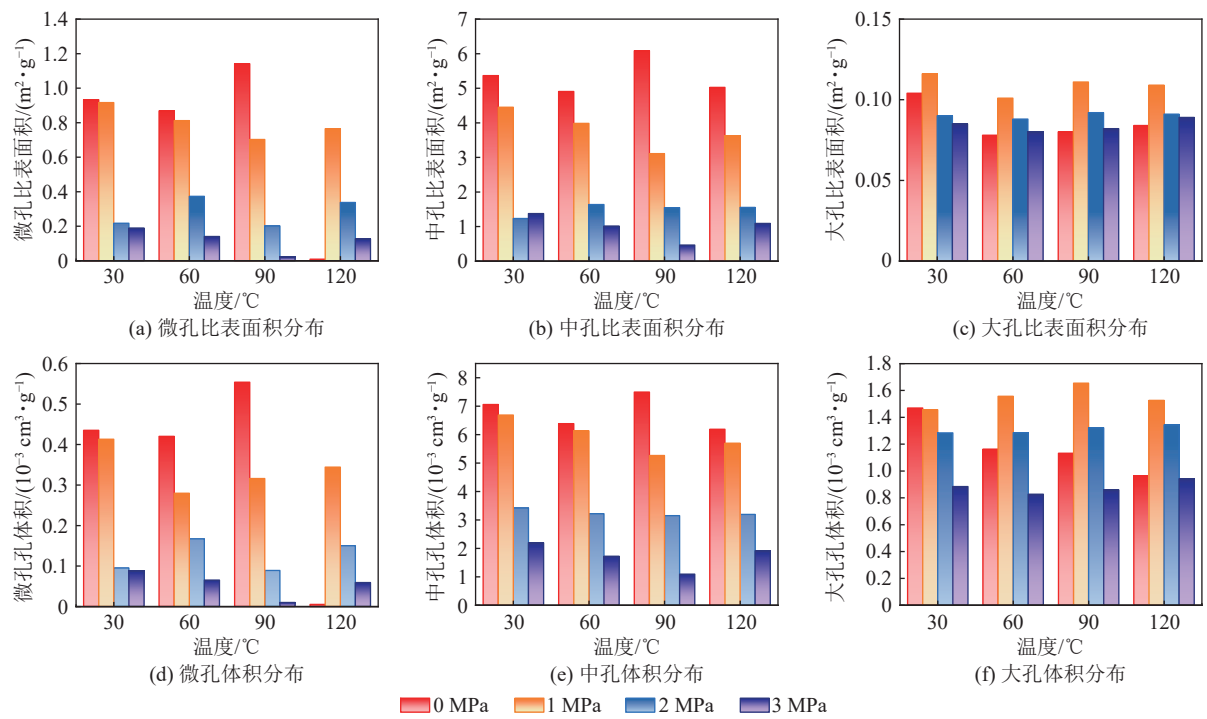


图 9 样品比表面积及孔体积分布

Fig.9 Specific surface area and pore volume distribution of different pore diameter

中自由空间阻止 O₂ 与煤表面吸附反应,从而抑制煤氧化前期失水过程。煤样损失减少、失重速率下降,特征温度点滞后表明 CH₄ 抑制了煤低温氧化。失水脱附阶段温度升高使 CH₄ 解吸暴露更多的

223

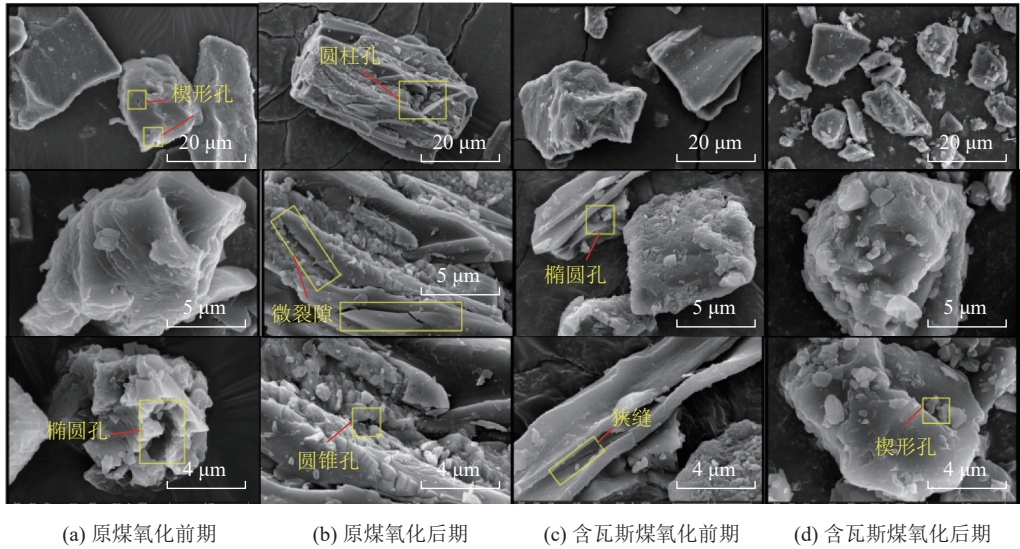


图 10 不同氧化时期煤表面形态结构

Fig.10 Morphological structure of coal surface during different oxidation periods

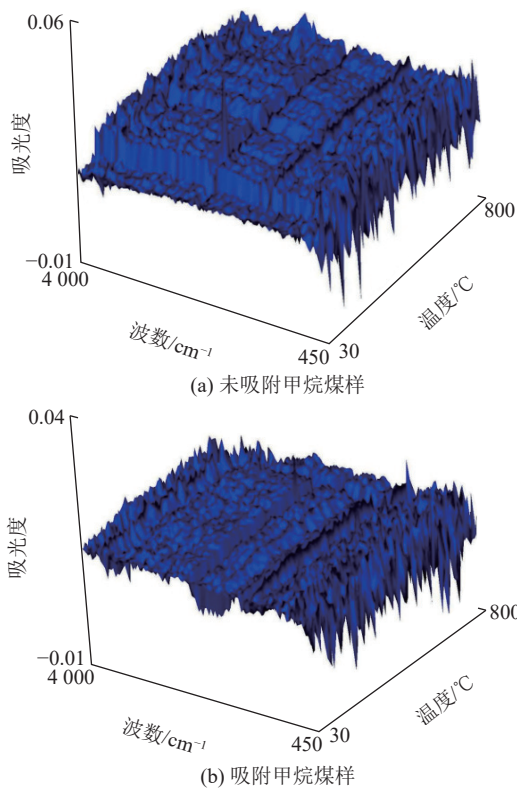
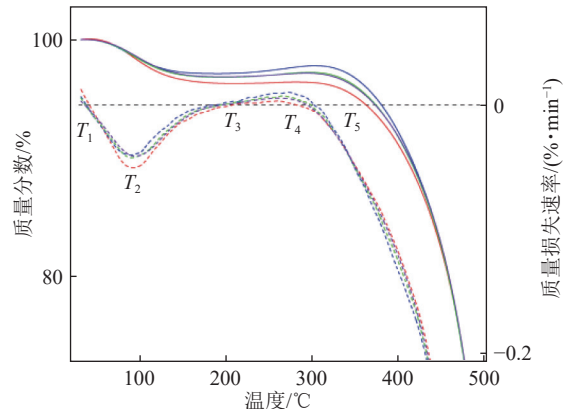
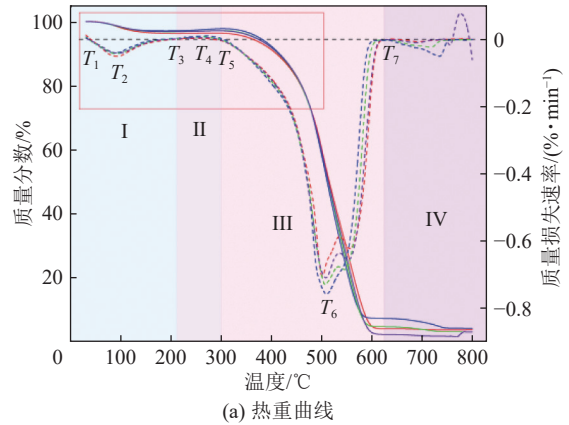


图 11 含瓦斯煤红外光谱特征

Fig.11 Infrared spectra of gas-bearing coal

氧吸附位点,吸氧量逐渐大于脱附量,氧化反应进入氧化增重阶段($T_3 \sim T_5$), T_3 时煤分子中环状大分子断键速度开始加快,释放出大量活性基团吸附氧气,温度升高至 T_4 时,环状大分子进一步氧化裂解,热重曲线连续上升,而由于煤中吸附 CH_4 抑制活性基团与 O_2 结合,且随着吸附压力升高,煤中 CH_4 含量增大导致活性基团与 O_2 结合概率越低,煤氧化增重分别为



(b) 失水脱附-氧化增重阶段热重曲线
— 0 MPa-热重 ——— 0 MPa-微分热重
— 1 MPa-热重 ——— 1 MPa-微分热重
— 2 MPa-热重 ——— 2 MPa-微分热重
— 3 MPa-热重 ——— 3 MPa-微分热重

图 12 不同吸附压力的热重-微分热重曲线

Fig.12 TG-DTG curves of different CH_4 adsorption pressures
0.67%, 0.41% 和 0.31%, 随着吸附压力升高,煤氧化增重量逐渐降低,同时特征温度点 T_4 和 T_5 均大于原煤,而由于煤中 CH_4 含量升高抑制煤氧反应进行,参

表 4 煤自燃特征温度

Table 4 Characteristic temperature of coal spontaneous combustion

吸附压力/MPa	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_6/^\circ\text{C}$	$T_7/^\circ\text{C}$
0	40	92	209	257	281	501	606
1	36	88	189	272	302	509	619
2	35	89	194	266	298	507	617
3	34	93	197	260	294	508	624

与氧化反应的活性物质减少,特征温度点随吸附压力升高而降低,表明吸附态 CH_4 抑制煤氧化增重。

随着煤中环状大分子氧化促进煤氧反应加快,煤自燃进入燃烧分解阶段($T_5 \sim T_7$),此阶段芳环结构开始氧化分解,热重曲线从 T_5 开始迅速下降, T_6 时热失重速率达到最大值,煤中可燃物质在此阶段逐渐减少,氧化反应在 T_7 结束。由于煤中吸附态 CH_4 使氧化增重阶段参与氧化反应的物质减少,随着温度升高, CH_4 在燃烧分解阶段解吸而对煤氧反应无抑制作用,氧化增重阶段未参与氧化的可燃物质在燃烧分解阶段参与反应,随着压力增大参与反应的物质增多,因此最大失重速率随着压力升高而增大,但特征温度点随着压力升高而增大。

煤自燃过程中的热流曲线反映了热流量对温度变化的规律,不同吸附压力条件下含瓦斯煤热流曲线如图 13 所示。

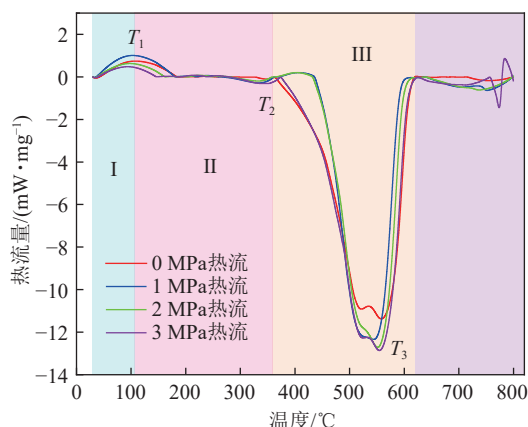


图 13 不同吸附压力含瓦斯煤热流曲线

Fig.13 DSC curves of gas-bearing coal with different adsorption pressures

在蒸发脱附阶段,热流曲线先升后降,煤体中水分开始蒸发吸热,但由于吸附态 CH_4 转变为游离态 CH_4 同为吸热反应,使得环境中提供的热量低于蒸发吸热所需能量,延缓了煤中水分蒸发,同时煤中存在吸附态 CH_4 占据了 O_2 吸附反应位点,阻碍 O_2 与煤表面吸附并发生反应,因此抑制了煤氧复合反应发生,此时煤体放热速率小于吸热速率,在此阶段随着

吸附压力升高,达到煤吸热峰值的温度点滞后。随着煤温上升,热流率开始下降,直到达到热流率零值点。在煤样增重阶段,热流曲线持续下降且下降速率逐步加快,随着煤氧复合反应速率升高,化学反应放热量逐步增加,煤体放热。随着煤体温度逐渐升高,煤自燃过程进入燃烧阶段,在 T_2 温度时,煤体放热速率变化较慢,而后煤体剧烈燃烧,放热速率急剧增加,在 T_3 达到放热峰值,此时煤体放热速率达到最大值,随着煤氧化反应的继续,煤中可燃物质燃尽,放热速率急剧下降。根据煤自燃升温过程的质量变化特性,同时参照前人研究,确定临界温度 T_2 、干裂温度 T_3 、质量峰值温度 T_5 、最大失重温度 T_6 和燃尽温度 T_7 等 5 个特征温度点。

如图 14 所示,其中 T_2 时微分热重曲线达到第 1 个极值点,此时失水阶段的失重速率达到最大值,虽然含瓦斯煤 T_2 随吸附压力升高而增大但仍低于原煤 T_2 ;当温度到达 T_3 时,煤自燃由失水脱附阶段进入氧化增重阶段,由于 CH_4 占据 O_2 吸附位点从而抑制煤氧结合,因此含瓦斯煤 T_3 随吸附压力升高而增大;DTG 曲线在达到温度 T_5 处的氧化增重速率为 0,且 T_5 随着 CH_4 压力升高而减小,同时煤样质量达到峰值;而随着氧化加快,DTG 曲线到达第 3 个极值点 T_6 ,煤样失重速率最大,当温度越过 T_6 后,失重速率降低,逐渐达到燃尽温度 T_7 , T_6 与 T_7 均随着压力升高而先

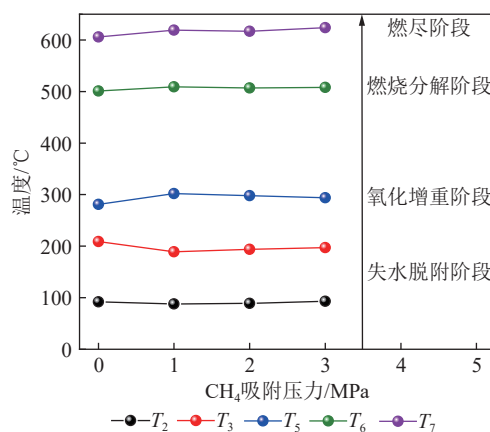


图 14 特征温度点变化

Fig.14 Characteristic temperature point variation

减后增。含瓦斯煤的临界温度 T_2 、干裂温度 T_3 随着吸附压力升高而滞后, 表明 CH_4 对煤自燃前期有抑制作用。

3.3 分形特征分析

根据 FHH 模型对 $\ln[\ln(P/P_0)]$ 与 $\ln V$ 绘制的散点图进行线性拟合, 以 $P/P_0=0.5$ 作为低压段和高压段的分界点, 拟合得到低压段 ($P/P_0<0.5$) 和高压段 ($P/P_0>0.5$) 的双对数曲线的线性斜率 A , 拟合斜率 A 与分形维数 D 呈线性关系, 即 $D=A+3$, 不同吸附压力和温度条件下低压段和高压段的分形维数 D_1 和 D_2 的拟合结果如图 15—图 18 所示。

分形维数的变化过程可表征煤孔隙结构特征变化规律, 拟合得到的表面分形维数 D_1 和孔结构分形维数 D_2 见表 5^[44]。原煤在不同氧化温度下的 D_1 和 D_2 分别为 2.51~2.57 和 2.78~2.86, 随着吸附 CH_4 压力的升高, 1 MPa 煤样分形维数 D_1 和 D_2 分别为 2.53~2.74 和 2.81~2.83, 2 MPa 的 D_1 和 D_2 分别为 2.79~2.88 和 2.77~2.82, 3 MPa 的 D_1 和 D_2 分别为 2.29~2.80 和 2.36~2.80。

如图 19 所示, 未吸附 CH_4 煤样的 D_1 均低于吸附 CH_4 煤样, 且原煤分形维数 D_1 具有分段特征, 氧

化前期随着温度升高由 2.53 升至 2.57, 氧化后期有降至 2.51, 表明低温氧化使煤中水分析出产生了新的微孔, 表面不均一性增大, 但随着温度升高微小孔破坏联通形成较大孔隙, 煤表面形态趋于均一, 因此进入氧化后期的分形维数 D_1 降低。而含瓦斯煤的分形维数 D_1 随着吸附压力升高, 具有不同的变化趋势, 1 MPa 时由于煤中吸附 CH_4 较少, 对氧化抑制效果较弱, 因此 1 MPa 的分形维数 D_1 与原煤趋势相似。当随着吸附压力升高, CH_4 对煤自燃的抑制作用增强, 分形维数 D_1 随温度升高而降低, 并且由于 CH_4 吸附于煤表面阻止 O_2 与煤表面的氧化吸附位点结合, 抑制氧化, 从而使煤中新增孔隙的同时原有孔隙得以保留, 因此含瓦斯煤分形维数 D_1 均大于原煤。由图 19 可知, 分形维数 D_2 的变化趋势在低吸附压力时与原煤相同, 表明低含量瓦斯对煤自燃过程中的孔隙结构变化影响较弱, 当瓦斯含量升高时, 吸附于微孔中的 CH_4 因温度升高解吸, 在气体压力梯度和热力梯度驱动下向 CH_4 含量较低处运移, 因此在不同孔径范围内均有 CH_4 存在并与 O_2 发生竞争吸附, 从而抑制氧化作用对煤孔隙的联通作用, 导致含瓦斯煤分形维数 D_2 小于原煤。

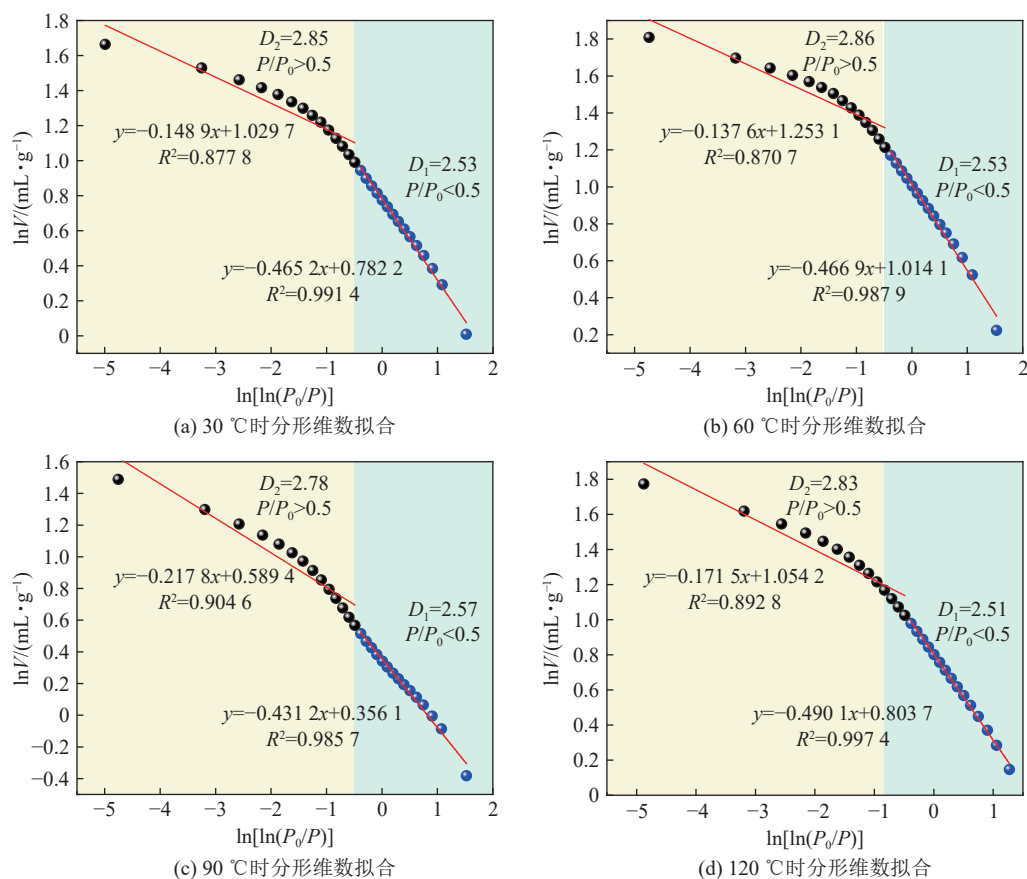
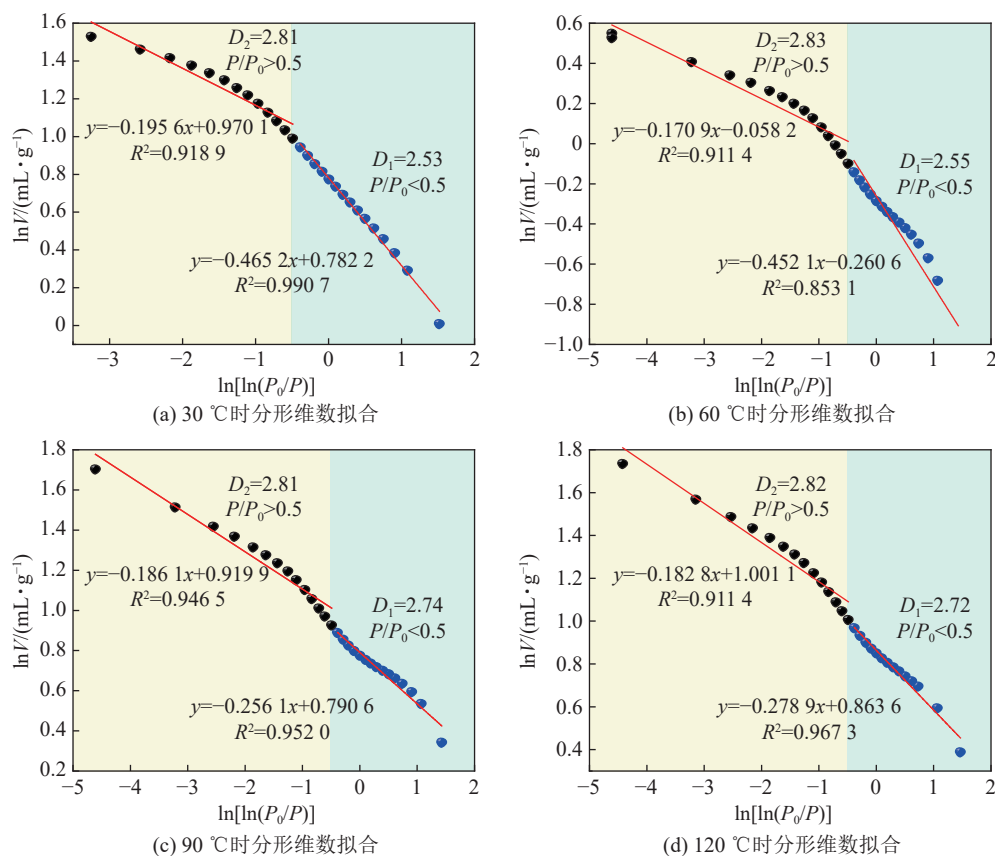
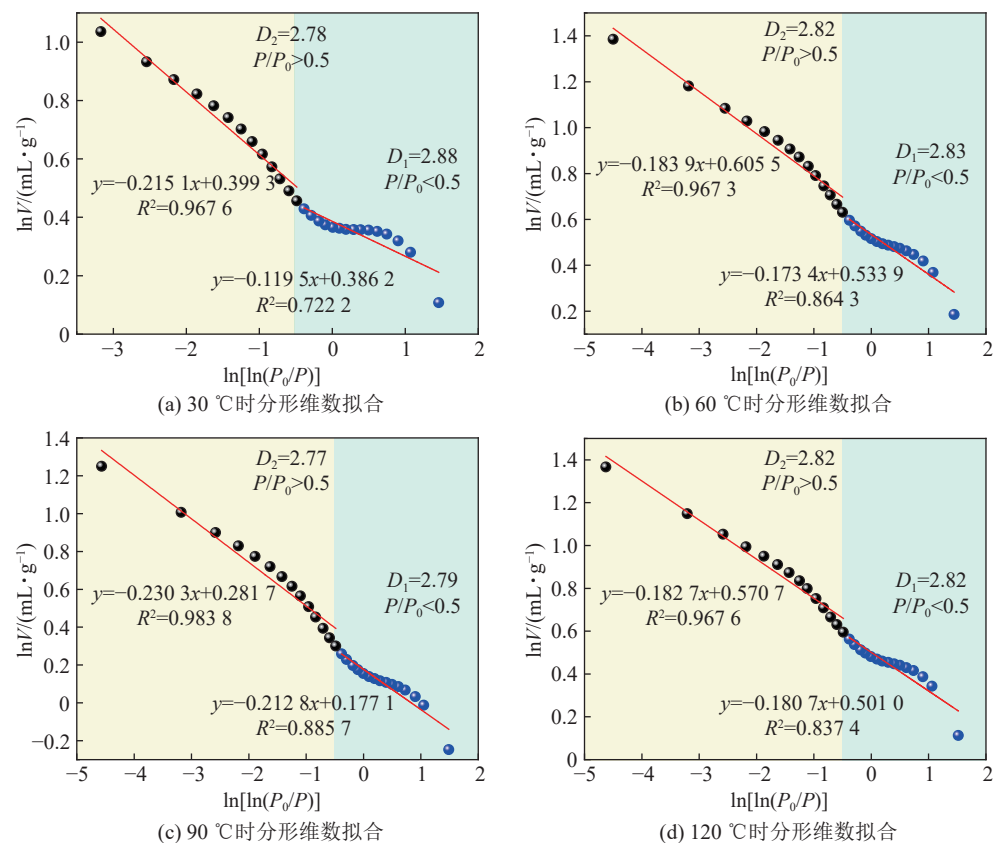


图 15 H_4 吸附压力 0 MPa 时的分形维数拟合结果

Fig.15 Fractal dimension fitting results for CH_4 adsorption pressure at 0 MPa

图 16 CH₄ 吸附压力 1 MPa 时的分形维数拟合结果Fig.16 Fractal dimension fitting results for CH₄ adsorption pressure at 1 MPa图 17 CH₄ 吸附压力 2 MPa 时的分形维数拟合结果Fig.17 Fractal dimension fitting results for CH₄ adsorption pressure at 2 MPa

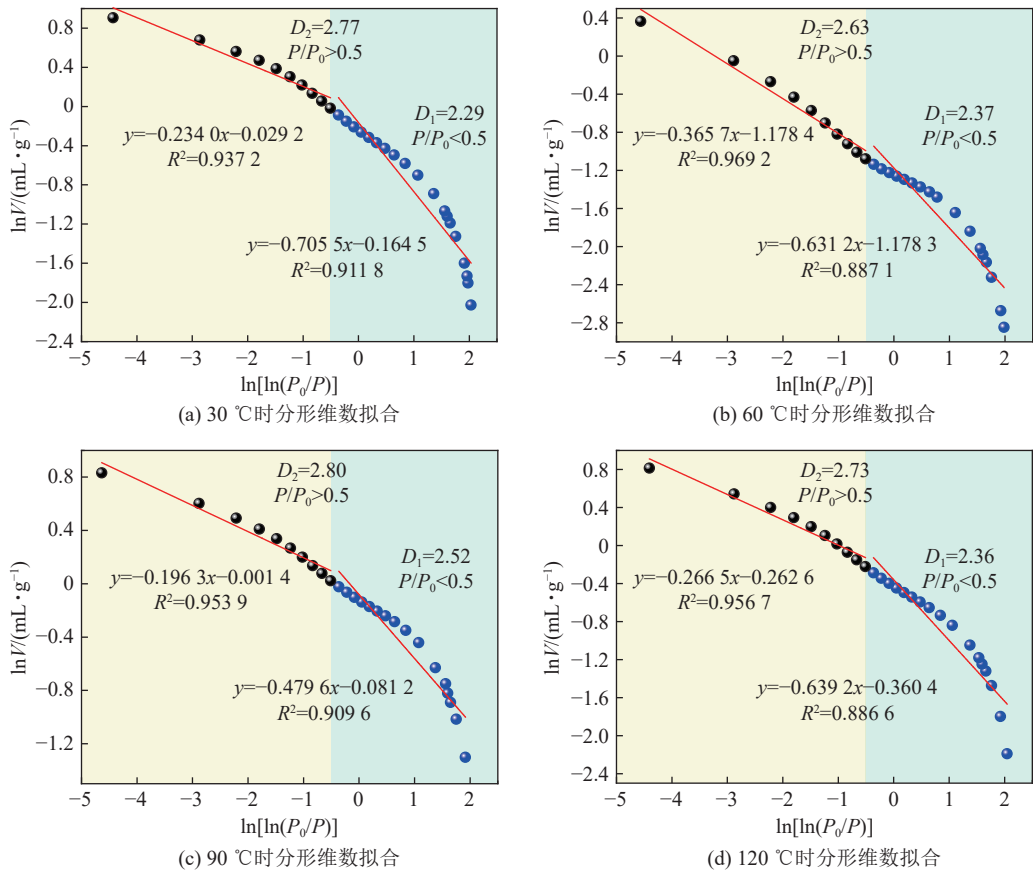


图 18 CH₄ 吸附压力 3 MPa 时的分形维数拟合结果
Fig.18 Fractal dimension fitting results for CH₄ adsorption pressure at 3 MPa

表 5 分形维数拟合结果
Table 5 Fractal dimension fitting results

吸附压力/MPa	温度/℃	D_1	D_1 的 R^2	D_2	D_2 的 R^2
0	30	2.53	0.991 4	2.85	0.877 8
	60	2.53	0.987 9	2.86	0.870 7
	90	2.57	0.985 7	2.78	0.904 6
	120	2.51	0.997 4	2.83	0.892 8
1	30	2.53	0.990 7	2.81	0.918 9
	60	2.55	0.853 1	2.83	0.911 4
	90	2.74	0.952 0	2.81	0.946 5
	120	2.72	0.967 3	2.82	0.941 5
2	30	2.88	0.722 2	2.78	0.967 6
	60	2.83	0.864 3	2.82	0.967 3
	90	2.79	0.885 7	2.77	0.953 8
	120	2.82	0.837 4	2.82	0.967 6
3	30	2.29	0.911 8	2.77	0.937 2
	60	2.80	0.953 9	2.80	0.909 6
	90	2.63	0.969 2	2.37	0.887 1
	120	2.73	0.956 7	2.36	0.886 6

根据 2.1 节中控制方程所述控制方程,不同吸附压力下煤低温氧化分形特征计算结果见表 6。吸附

压力 1 MPa 的含瓦斯煤在不同氧化温度下的分形维数 D_b 和 D_i 分别为 2.11 ~ 2.26 和 1.288 ~ 1.301,

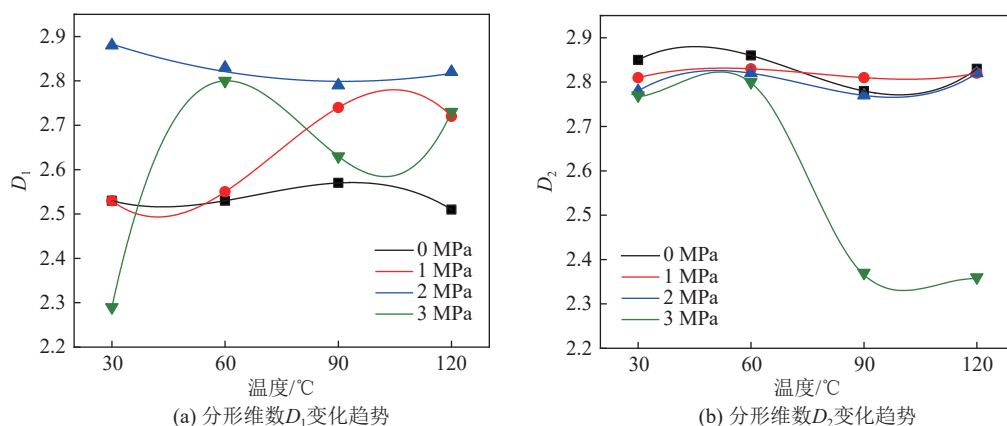
图 19 不同吸附压力含瓦斯煤分形维数 D_1 及 D_2 变化趋势Fig.19 Trend of fractal dimension D_1 and D_2 of gas-bearing coal with different adsorption pressure

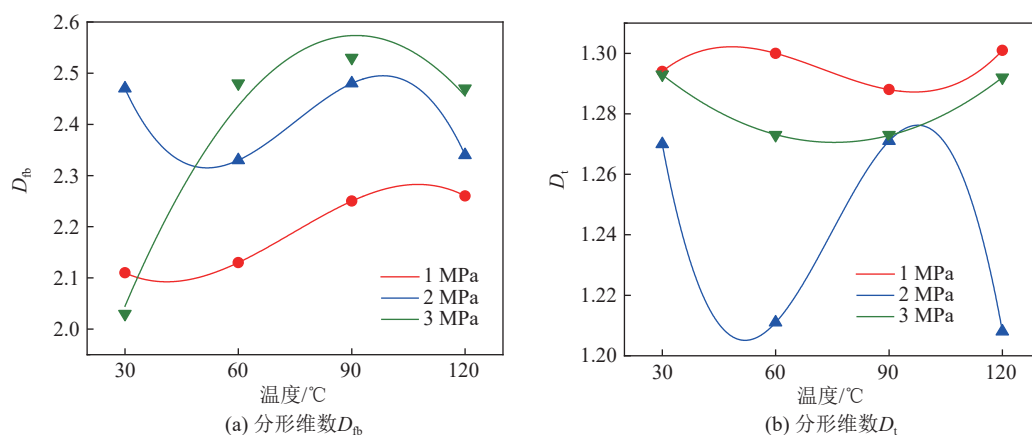
表 6 分形特征计算结果

Table 6 Results of fractal dimension calculation

压力 P/MPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$a/$ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	$b/$ MPa^{-1}	初始孔 隙率 $\phi_0/\%$	$T/\%$	最大 孔径/nm	最小 孔径/nm	D_f	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	比表面 积比/%	D_{fb}	D_{ft}
1	30	28.65	1.03	11.15	4.415	204.0	1.7	2.53	7.21	83.29	2.11	1.294
	60					189.8	1.8	2.55	7.47	83.42	2.13	1.300
	90					196.7	1.7	2.74	6.36	82.10	2.25	1.288
	120					163.6	1.8	2.72	6.84	82.99	2.26	1.301
2	30	28.65	1.03	11.15	4.191	184.2	1.7	2.88	4.32	85.90	2.47	1.270
	60					176.7	1.7	2.83	4.99	82.20	2.33	1.211
	90					188.8	1.8	2.79	3.44	89.06	2.48	1.271
	120					200.5	1.8	2.82	4.80	82.98	2.34	1.208
3	30	28.65	1.03	11.15	4.048	164.6	1.6	2.29	2.32	88.51	2.03	1.293
	60					201.0	1.6	2.80	2.87	88.67	2.48	1.273
	90					187.4	1.6	2.63	0.93	96.29	2.53	1.273
	120					161.5	1.8	2.73	1.98	90.34	2.47	1.292

2 MPa 时分形维数 D_{fb} 和 D_{ft} 分别为 2.33 ~ 2.48 和 1.208 ~ 1.271, 而吸附压力 3 MPa 煤的 D_{fb} 和 D_{ft} 分别为 2.03 ~ 2.53 和 1.273 ~ 1.293。

不同吸附压力下的含瓦斯煤低温氧化过程中的分形维数 D_{fb} 和 D_{ft} 变化趋势如图 20 所示。由于 CH_4 以微孔填充形式赋存于微孔中, 在煤自燃过程

图 20 不同吸附压力含瓦斯煤分形维数 D_{fb} 及 D_{ft} 变化趋势Fig.20 Trend of fractal dimension D_{fb} and D_{ft} of gas-bearing coal with different adsorption pressure

中 CH_4 解吸在较大孔隙与 O_2 发生竞争吸附,为探究煤自燃时 CH_4 对大于 2 nm 的中、大孔微观表面形态的影响,采用分形维数 D_b 表征中、大孔表面形态均一程度,由图 20 可知,同一吸附压力下,随着温度的升高,氧化前期煤表面形态不均一化增大,当温度继续上升进入氧化后期不均一化程度下降,表明 CH_4 在氧化前期少量从微孔中解吸到中、大孔,对煤低温氧化的抑制作用较弱,随着温度升高,大量 CH_4 解吸使中、大孔段的 CH_4 体积分数升高,较高体积分数 CH_4 驱替了 O_2 ,从而使煤氧化反应减弱,同时 CH_4 对煤壁的冲刷作用导致分形维数下降,煤表面趋于均一。

4 结 论

1)通过分析液氮吸脱附曲线变化及孔体积和比表面积分布情况,表明吸附态 CH_4 抑制氧化对微孔的热损伤破坏,因此相较于以中、大孔为主的原煤,含瓦斯煤存在大量微孔,且孔隙形态发生变化。结合吸附压力和煤样孔体积与比表面积变化规律,发现吸附态 CH_4 在氧化过程中对孔体积和比表面积影响分布不同,对孔体积影响集中于中、小孔,而比表面积主要作用在小孔。根据扫描电镜影像可知,氧化温度升高煤表面原生结构破坏产生大量不同形状孔隙,且表面形态不规则,而含瓦斯煤孔隙表面形态相较于原煤孔隙趋于规则。

2)通过热重红外光谱联用试验发现,随着吸附压力的升高,失水脱附阶段煤样质量损失分别为 4%、2.9%、3.2% 和 3.2%, CH_4 占据煤氧反应吸附位点导致参与氧化反应的化合物减少,氧化增重阶段参与氧化反应的活性物质减少,煤样氧化增重分别为 0.67%、0.41% 和 0.31%,并且含瓦斯煤自燃各阶段的特征温度点随着吸附压力升高而滞后;根据红外光谱对比,煤中官能团和自由基的吸光度出现了降低的趋势,但归属谱峰的峰形仍在,煤体内部官能团和自由基种类并未发生的变化,含量有所降低,表明吸附态 CH_4 阻止煤体中部分有机物的氧化反应发生,抑制煤体氧化。

3)结合分形几何理论,量化评价甲烷含量、氧化温度与煤样孔隙特征参数及分形维数的关系,探究含瓦斯煤自燃氧化过程中基质孔隙表面均匀性和结构复杂度的变化规律,获得含瓦斯煤升温氧化过程的孔隙结构演化特征。低 CH_4 压力氧化前期煤表面形态不均一化增大,煤表面吸附气体能力升高,发生氧化反应的可能性增大,煤自燃风险增加,低瓦斯抑

制煤自燃的能力较弱,且与原生孔隙的比表面积相关。

参考文献(References):

- [1] 田富超,贾东旭,陈明义,等. 采空区复合灾害环境下含瓦斯煤自燃特征研究进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2711–2727.
TIAN Fuchao, JIA Dongxu, CHEN Mingyi, et al. Research progress of spontaneous combustion of coal containing gas under the compound disaster environment in the goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2711–2727.
- [2] 周福宝. 瓦斯与煤自燃共存研究(I): 致灾机理[J]. 煤炭学报, 2012, 37(5): 843–849.
ZHOU Fubao. Study on the coexistence of gas and coal spontaneous combustion(I): Disaster mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 843–849.
- [3] 林柏泉,李庆钊,周延. 煤矿采空区瓦斯与煤自燃复合热动力灾害多场演化研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1715–1726.
LIN Baiquan, LI Qingzhao, ZHOU Yan. Research advances about multi-field evolution of coupled thermodynamic disasters in coal mine goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1715–1726.
- [4] 胡彪. 煤中多尺度孔隙结构的甲烷吸附行为特征及其微观影响机制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
HU Biao. Characteristics of methane adsorption behavior with multi-scale pore structure in coal and its micro-influence mechanism[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [5] 陈刘瑜,李希建,沈仲辉,等. 贵州北部突出煤的孔隙结构及分形特征研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(2): 66–72.
CHEN Liuyu, LI Xijian, SHEN Zhonghui, et al. Pore structure and fractal characteristics of outburst coal in northern Guizhou[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(2): 66–72.
- [6] 郭勇义,高亚斌,曹敬,等. 基于修正压汞法的不同瓦斯含量煤样孔隙结构及分形特征研究[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(6): 1075–1083.
GUO Yongyi, GAO Yabin, CAO Jing, et al. Study on pore structure and fractal characteristics of coal samples with different gas content based on modified MIP[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(6): 1075–1083.
- [7] 王磊,刘怀谦,谢广祥,等. 含瓦斯煤裂隙结构精细表征及强度劣化机制[J]. 岩土力学, 2021, 42(12): 3203–3216.
WANG Lei, LIU Huaiqian, XIE Guangxiang, et al. Fine characterization of the pore and fracture structure and strength degradation mechanism of gas bearing coal[J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(12): 3203–3216.
- [8] 田富超,李振榕,李帅魁,等. 高温高压条件下含瓦斯煤解吸-自燃演化特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(7): 101–113.
TIAN Fuchao, LI Zhenrong, LI Shuaikui, et al. Study on evolutionary characteristics of desorption-spontaneous combustion of gas-bearing coal under high temperature and pressure conditions[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(7): 101–113.
- [9] 田富超,李振榕,梁运涛,等. 智能型含瓦斯煤竞争吸附解吸氧化

模拟平台及试验方法: CN117007462A[P]. 2023-11-07.

- [10] 王俏, 王兆丰, 代菊花, 等. 高温高压吸附后焦煤的孔隙结构变化特性[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(6): 2602-2608.
WANG Qiao, WANG Zhaofeng, DAI Juhua, et al. Pore structure changing features of the coking coal due to the adsorption of high temperature and high pressure[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(6): 2602-2608.
- [11] 王玲玲, 王兆丰, 霍肖肖, 等. 高温高压下煤孔隙结构的变化对瓦斯吸附特性的影响[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(12): 97-101.
WANG Lingling, WANG Zhaofeng, HUO Xiaoxiao, et al. Influence of pore structure change on gas adsorption characteristics of coal under high temperature and high pressure[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(12): 97-101.
- [12] MA L, GUO R Z, GAO Y, et al. Study on coal spontaneous combustion characteristics under methane-containing atmosphere[J]. *Combustion Science and Technology*, 2019, 191(8): 1456-1472.
- [13] 邓军, 周佳敏, 白祖锦, 等. 瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 304-312.
DENG Jun, ZHOU Jiamin, BAI Zujin, et al. Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 304-312.
- [14] 张玉涛, 张园勃, 李亚清, 等. 低瓦斯气氛下煤氧化热效应和关键基团演变特性[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(4): 776-783.
ZHANG Yutao, ZHANG Yuanbo, LI Yaqing, et al. Thermal effect of coal oxidation and evolution properties of key functional groups of coal oxidation at low gas atmospheres[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(4): 776-783.
- [15] 张玉涛, 路旭, 李亚清, 等. 低甲烷气氛下褐煤的低温氧化特性研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(2): 517-524.
ZHANG Yutao, LU Xu, LI Yaqing, et al. Study on low temperature oxidation characteristics of lignite in low methane atmosphere[J]. Journal of Safety and Environment, 2024, 24(2): 517-524.
- [16] 刘超, 郑万成, 张镭, 等. 瓦斯对煤自燃过程中官能团演变的影响[J]. 能源与环保, 2021, 43(7): 148-155.
LIU Chao, ZHENG Wancheng, ZHANG Lei, et al. Influence of gas on evolution of functional groups during coal spontaneous combustion[J]. China Energy and Environmental Protection, 2021, 43(7): 148-155.
- [17] XU Q, YANG S Q, TANG Z Q, et al. Optimum oxidation temperature of coal bed for methane desorption in the process of CBM extraction[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116625.
- [18] MANDELBROT B B, WHEELER J A. The fractal geometry of nature[J]. *American Journal of Physics*, 1983, 51(3): 286-287.
- [19] QI L L, TANG X, WANG Z F, et al. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2017, 27(2): 371-377.
- [20] MOU P W, PAN J N, NIU Q H, et al. Coal pores: Methods, types, and characteristics[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 7467-7484.
- [21] ZHAO D F, GUO Y H, WANG G, et al. Characterizing nano-scale pores and its structure in coal: Experimental investigation[J]. *Energy Exploration and Exploitation*, 2019, 37(4): 1320-1347.
- [22] LI Y B, SONG D Y, LIU S M, et al. Evaluation of pore properties in coal through compressibility correction based on mercury intrusion porosimetry: A practical approach[J]. *Fuel*, 2021, 291: 120130.
- [23] WANG W D, LIU Z, ZHANG M R, et al. Experimental study on fractal characteristics of adsorption pore structure of coal[J]. *Processes*, 2023, 11(1): 78.
- [24] LU G W, WANG J L, WEI C T, et al. Pore fractal model applicability and fractal characteristics of seepage and adsorption pores in middle rank tectonic deformed coals from the Huaibei coal field[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 171: 808-817.
- [25] ZOU G G, SHE J S, PENG S P, et al. Two-dimensional SEM image-based analysis of coal porosity and its pore structure[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2020, 7(2): 350-361.
- [26] SUN L L, ZHANG C, WANG G, et al. Research on the evolution of pore and fracture structures during spontaneous combustion of coal based on CT 3D reconstruction[J]. *Energy*, 2022, 260: 125033.
- [27] 任少魁, 秦玉金, 贾宗凯, 等. 不同煤阶煤孔隙结构分形表征及其对甲烷吸附特性的影响[J]. 煤矿安全, 2023, 54(5): 175-181.
REN Shaokui, QIN Yujin, JIA Zongkai, et al. Fractal characterization of pore structure of coal with different ranks and its effect on methane adsorption characteristics[J]. Safety in Coal Mines, 2023, 54(5): 175-181.
- [28] FAN L L, MENG X L, ZHAO J Q, et al. Pore Structure evolution and fractal analysis of Shenhua non-caking coal during low-temperature oxidation[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2022, 44(3): 6856-6867.
- [29] CHEN Y L, WANG X L, HE R. Modeling changes of fractal pore structures in coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 499-504.
- [30] CAI Y D, LIU D M, YAO Y B, et al. Fractal characteristics of coal pores based on classic geometry and thermodynamics models[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2011, 85(5): 1150-1162.
- [31] FEI H, HU S, XIANG J, et al. Study on coal chars combustion under O₂/CO₂ atmosphere with fractal random pore model[J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 441-448.
- [32] 李祥春, 高佳星, 张爽, 等. 基于扫描电镜、孔隙-裂隙分析系统和气体吸附的煤孔隙结构联合表征[J]. 地球科学, 2022, 47(5): 1876-1889.
LI Xiangchun, GAO Jiaxing, ZHANG Shuang, et al. Combined characterization of scanning electron microscopy, pore and crack analysis system, and gas adsorption on pore structure of coal with

- different volatilization[J]. *Earth Science*, 2022, 47(5): 1876–1889.
- [33] YU B M, LEE L J, CAO H Q. A fractal in-plane permeability model for fabrics[J]. *Polymer Composites*, 2002, 23(2): 201–221.
- [34] 李祥春, 黄涛, 陈小龙, 等. 煤基质变形影响下含瓦斯煤渗透率动态变化规律[J]. *天然气工业*, 2020, 40(1): 83–87.
- LI Xiangchun, HUANG Tao, CHEN Xiaolong, et al. Dynamic change laws of the permeability of coal containing gas under the effect of coal matrix deformation[J]. *Natural Gas Industry*, 2020, 40(1): 83–87.
- [35] 吴世跃. 煤层气与煤层耦合运动理论及其应用的研究: 具有吸附作用的气固耦合理论 [D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- WU Shiyue. Study on coupled motion theory of coalbed methane and coal seam and its application: Gas-solid coupling theory with adsorption[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- [36] LEE G J, PYUN S I, RHEE C K. Characterisation of geometric and structural properties of pore surfaces of reactivated microporous carbons based upon image analysis and gas adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93(1–3): 217–225.
- [37] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9–10): 1051–1069.
- [38] 张同浩, 陈明义, 田富超, 等. 褐煤中 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 气体竞争吸附特性的分子模拟研究[J]. *矿业科学学报*, 2023, 8(6): 817–827.
- ZHANG Tonghao, CHEN Mingyi, TIAN Fuchao, et al. Molecular simulation on competitive adsorption characteristics of $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ gas in lignite[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 8(6): 817–827.
- [39] 杨德金, 杨胜强, 季广瑞, 等. 不同氧浓度下煤体低温氧化过程中物化参数变化规律研究[J]. *煤矿安全*, 2021, 52(4): 39–44.
- YANG Dejin, YANG Shengqiang, JI Guangrui, et al. Variation of physicochemical parameters of coal during low temperature oxidation under different oxygen concentrations[J]. *Safety in Coal Mines*, 2021, 52(4): 39–44.
- [40] 程远平, 胡彪. 基于煤中甲烷赋存和运移特性的新孔隙分类方法[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 212–225.
- CHENG Yuanping, HU Biao. A new pore classification method based on the methane occurrence and migration characteristics in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 212–225.
- [41] 朱建芳, 申嘉辉, 宋富美, 等. 煤自燃机制的 TG-FTIR 研究[J]. *中国安全科学学报*, 2019, 29(12): 46–52.
- ZHU Jianfang, SHEN Jiahui, SONG Fumei, et al. TG-FTIR study on coal spontaneous combustion mechanism[J]. *China Safety Science Journal*, 2019, 29(12): 46–52.
- [42] 王继仁, 邓存宝, 单亚飞, 等. 煤的自燃倾向性新分类方法[J]. *煤炭学报*, 2008, 33(1): 47–50.
- WANG Jiren, DENG Cunbao, SHAN Yafei, et al. A new classifying method of the spontaneous combustion tendency[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008, 33(1): 47–50.
- [43] 郝建峰. 基于解吸热效应的煤与瓦斯热流固耦合模型及其应用研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.
- HAO Jianfeng. Study on fluid-solid coupling model of coal and gas heat based on desorption thermal effect and its application[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021.
- [44] 李子文, 郝志勇, 庞源, 等. 煤的分形维数及其对瓦斯吸附的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(4): 863–869.
- LI Ziwen, HAO Zhiyong, PANG Yuan, et al. Fractal dimensions of coal and their influence on methane adsorption[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(4): 863–869.