

安全科学与工程

深部开采高温热液侵蚀煤自燃特性

潘荣锟^{1,2,3}, 胡代民¹, 贾海林^{1,2,3}, 晁江坤^{1,2,3}, 沈何迪¹, 刘伟¹

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454000; 3. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 河南 焦作 454000)

摘要: 深部开采过程中, 矿井水温度显著高于浅部煤层, 高温热液侵蚀作用影响着煤体物化特征, 进而对其自然发火特性产生影响。为研究深部开采热液侵蚀作用下的煤自然发火特性及其影响机制, 通过低场核磁共振、分子动力学模拟、力学测试及C600微量热实验, 分析了热液侵蚀作用对煤体孔隙度、孔径分布、力学强度、氧化热特征参数的影响规律, 并结合相关性分析, 定量描述了各个参数间的相关度。研究结果表明: 热液侵蚀煤体受热应力和溶胀作用的双重影响, 内部孔隙结构发生显著变化, 热液温度与煤体总孔隙度之间存在显著正相关关系, 相关系数为0.97; 随着热液温度的升高, 煤体总孔隙度由0.24%增长至1.35%, 微孔占比由69%以上降至60%以下, 中孔、大孔占比增大; 煤体孔隙大小显著影响着氧气的扩散系数, 随着煤体孔隙宽度的线性增加, 氧气扩散系数呈指数增加; 受高温热液侵蚀作用影响, 煤体孔隙发育以及部分有机质的溶解显著降低了煤体的力学强度, 从原煤到80℃热液侵蚀煤体, 其抗压强度均值由23 MPa降低至11.6 MPa, 降低了50%; 相较于原煤, 热液侵蚀煤体的放热强度更高, 放热量更大, TH40、TH50、TH60、TH70、TH80放热量分别增加了12.61%、16.63%、17.32%、19.36%和25.02%, 热液温度与煤氧化放热量间相关系数为0.92。高温热液侵蚀作用显著影响着煤的孔隙度及氧化过程, 随着热液温度升高, 煤体孔隙度增大, 力学强度减弱, 氧化过程耗氧量及氧化速率加快, 放热量增加。高温热液侵蚀煤具有更高的自燃危险性, 且热液温度越高, 风险越大。

关键词: 煤自燃; 深部开采; 热液侵蚀; 孔隙; 氧化

中图分类号: TD75 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)04-1906-11

Spontaneous combustion characteristics of hydrothermal eroded coal in deep mining

PAN Rongkun^{1,2,3}, HU Daimin¹, JIA Hailin^{1,2,3}, CHAO Jiangkun^{1,2,3}, SHEN Hedi¹, LIU Wei¹

(1. School of Safety Science & Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean High Efficiency Utilization, Jiaozuo 454000, China; 3. Key Laboratory of Gas Geology and Gas Control in Henan Province-Cultivation Base of State Key Laboratory Jointly Built by the Province and the Ministry, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In the process of deep mining, the temperature of mine water is significantly higher than that of shallow coal seams. The erosion of high-temperature hydrothermal fluids affects the physical and chemical characteristics of coal, which in turn affects its spontaneous combustion process. To study the spontaneous combustion characteristics and influ-

收稿日期: 2023-11-08 修回日期: 2024-01-15 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.XR23.1466

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174169); 河南省杰出青年基金资助项目(232300421015); 河南省高校科技创新团队资助项目(24IRTSTHN018)

作者简介: 潘荣锟(1980—), 男, 广西南丹人, 教授, 博士生导师。E-mail: prk2008@126.com

通讯作者: 胡代民(1996—), 男, 河南南阳人, 博士研究生。E-mail: hdm0678@163.com

引用格式: 潘荣锟, 胡代民, 贾海林, 等. 深部开采高温热液侵蚀煤自燃特性[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 1906–1916.

PAN Rongkun, HU Daimin, JIA Hailin, et al. Spontaneous combustion characteristics of hydrothermal eroded coal in deep mining[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 1906–1916.



移动阅读

encing mechanisms of coal under the influence of hydrothermal erosion in deep mining, through low-field nuclear magnetic resonance, molecular dynamics simulation, mechanical test and C600 trace heat experiment, the influence of hydrothermal erosion on coal porosity, pore size distribution, mechanical strength and oxidation heat characteristic parameters was analyzed. Combined with correlation analysis, the correlation between various parameters was quantitatively described. The study results show that under the dual influence of thermal stress and swelling, the internal pore structure of hydrothermal eroded coal changes significantly. There is a significant positive correlation between hydrothermal temperature and total porosity of coal, and the correlation coefficient is 0.97. With the increase of hydrothermal temperature, the total porosity of coal increases from 0.24% to 1.35%, the proportion of micropores decreases from more than 69% to less than 60%, and the proportion of mesopores and macropores increases. Coal body pore size significantly affects the oxygen diffusion coefficient, which increases exponentially with a linear increase in coal body pore size. Under the influence of hydrothermal erosion, the development of coal pores and the dissolution of some organic matter significantly reduce the mechanical strength of coal. From raw coal to 80 °C hydrothermal eroded coal, the average compressive strength decreases from 23 MPa to 11.6 MPa, which is reduced by 50%. Compared with raw coal, the heat release intensity of hydrothermal erosion coal is higher and the heat release is greater. The heat release of TH40, TH50, TH60, TH70 and TH80 increase by 12.61%, 16.63%, 17.32%, 19.36% and 25.02%, respectively. The correlation coefficient between hydrothermal temperature and coal oxidation heat release is 0.92. Hydrothermal erosion significantly affects the porosity and oxidation process of coal. As the hydrothermal temperature increases, the porosity of the coal body increases, the mechanical strength weakens, the oxygen consumption and oxidation rate of the oxidation process accelerate, and the heat release increases. Hydrothermal erosion coal has a higher risk of spontaneous combustion, and the higher the hydrothermal temperature is, the greater the risk is.

Key words: coal spontaneous combustion; deep mining; hydrothermal erosion; pores; oxidation

煤炭在我国能源消费总量中占比超 56%，作为我国的主体能源^[1]，煤炭资源的安全开采和高效利用将对保障国家能源安全起到重要作用^[2]。目前我国煤炭年产量超 40 亿 t，事故起数和死亡人数逐年下降，但事故类型日趋复杂化和多元化^[3]。我国重点煤矿中约有 55% 的煤层存在自然发火风险，2000 年以来发生的重特大煤矿事故中火灾事故占比高达 60.5%^[4]。

长期大量开采致使浅部煤炭资源逐渐枯竭，深部开采已经成为我国煤炭开发的新常态^[5-6]。随着开采深度的不断增加，矿井火灾事故发生的隐蔽性、复杂性、耦合性也进一步凸显。据统计，河南、安徽、山东部分深部开采矿井煤岩温度已超 50 °C^[7]，河南省内平煤十矿地热水温度长期稳定在 50~52 °C^[8]。由此可见，深部开采面临更为复杂的地质环境条件，高温矿井水侵蚀不断改变煤体物化特征进而对其氧化反应的活性和进程产生影响，当煤体周围高温矿井水通过裂隙、抽采、探放等方式被排除后，煤的氧化以及自然发火特性必然发生改变，使得煤自然发火进程更加复杂、隐蔽。因此，亟需对热液侵蚀煤体的低温氧化特性及内在机制进行深入研究。

目前已有部分学者从矿井高地温、煤体水分含量、水浸作用影响煤自燃方面开展了相关研究。DENG 等^[9]通过对煤热解和氧化过程的热物性参数进行分析，

发现煤的热扩散系数随温度升高而减小。文虎等^[10]通过大型自然发火实验平台分析了环境温度对煤自燃的影响，对放热强度、耗氧速率与温度之间的关系进行了理论推导，发现环境温度的升高能够显著促进煤自燃进程。马砾^[11]、马东娟^[12]等从深部高地温影响煤氧化入手，分析了煤体在地温影响下的官能团变化，其中低阶煤更易受到地温环境影响，褐煤孔隙发育和气体衍生量增加更为明显。LÜ 等^[13]研究了温度以及氧气体积分数对煤氧化放热特性的影响，发现存在一个与氧气体积分数相关的临界温度，可以用来衡量煤自燃风险程度。

水对煤氧化蓄热进程的影响历来是煤自燃领域的研究热点。KADIOGLU 等^[14]分析了含水煤在不同风干时间条件下的氧化特性，研究表明随着风干时间的增加，煤的自燃危险性增强。XI 等^[15]发现烟煤在临界含水率 9.4% 以下时，自燃倾向性随水分的减少而增大。徐长富等^[16]研究发现促使煤自燃发生的最优含水率为 12.01%。贾廷贵等^[17]通过激光导热仪对不同含水率煤体的导热系数进行表征，发现含水率的增加使煤的热传导能力降低。煤具有疏松多孔的结构特性，内部化学结构复杂，因此在经历长时间水浸泡后必然导致其发生一定的物理、化学变化，从而影响

煤自燃特性^[18-20]。唐一博等^[21]分析了不同水浸时长下煤的氧化热释放量和表观活化能,发现随着水浸时长的增加,煤氧化的难易程度降低。在浸水过程中,水的酸碱性也对煤自燃具有重要影响,与蒸馏水相比,碱性水浸泡后煤的氧化放热能力更强^[22]。秦波涛^[23]、朱建国^[24]等分析了水浸作用对长焰煤自燃特性的影响,发现经过水浸后煤低温氧化的气体生成量和产生率更高,交叉点温度降低。PAN 等^[25]通过微量热技术分析了浸水煤在升温过程的热释放特性,发现浸水煤在水分蒸发后热释放加速度更高。SONG^[26]、XU 等^[27]对煤浸水过程中表面宏观孔隙以及微观自由基物质的量浓度的变化情况进行了研究,结果表明浸水过程增加了氧气与活性中心接触的可能性,使煤的氧化蓄热过程加快。LI 等^[28-29]分析了水分对含黄铁矿煤自燃特性的影响,发现加水后煤氧化过程活化能降低,反应进程加快。

综上所述,国内外学者已从地温、水分、水浸等角度对煤低温氧化及自然发火特性开展了系统研究,然而基于深部开采矿井水高温特性以及热液侵蚀媒体

物化特性演变对煤自燃的影响研究未见相关报道,因此无法为深部开采热液侵蚀媒体的自然发火高效防治提供理论依据。针对这一研究现状,笔者将从高温矿井水侵蚀的角度入手,研究高温热液侵蚀作用对煤体孔隙结构、力学强度以及氧化特征参数的影响,分析高温热液侵蚀作用诱发煤自燃特性,为深部开采煤自燃防控工作提供理论参考。

1 实验

1.1 煤样制备

实验所用煤样为河南省平顶山市平煤一矿烟煤,在井下取样后将样品密封包装运送至实验室。经过钻孔取心得到 $\phi 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 煤柱用于低场核磁共振实验,破碎筛分得到粒径为 $3\sim 5\text{ mm}$ 颗粒煤用于氧化特性测试。随后利用恒温水浴加热装置对各组样品进行 $40\text{, }50\text{, }60\text{, }70\text{, }80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热预处理 24 h ,最后将其恒温干燥 24 h 得到实验用煤,将未经过处理的样品标记为 TH00,其余各组分别标记为 TH40、TH50、TH60、TH70、TH80,具体实验流程如图 1 所示。

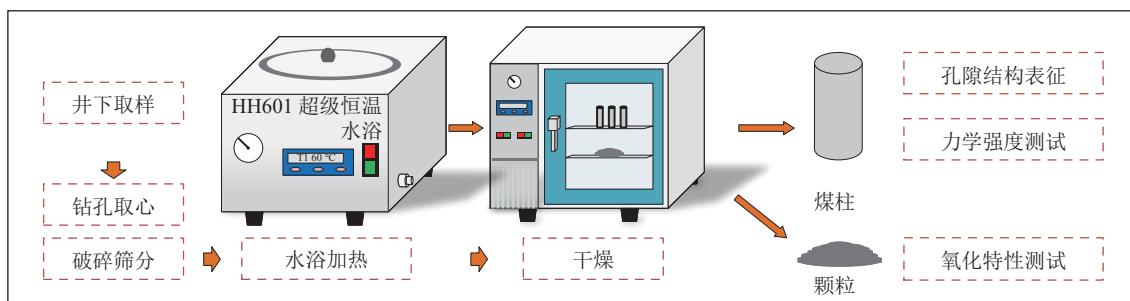


图 1 主要实验流程

Fig.1 Main experimental process

1.2 实验流程及方法

1.2.1 孔隙度测试

孔隙度测试所用设备为 Meso MR23-060H-I 型低场核磁共振实验系统。由于各个煤体具有一定离散性,为得到更加合理的实验结果,实验中各工况下均处理得到 3 组煤体,进行同步测试。根据 T_2 谱图对煤体孔隙结构进行表征,主要依据^[30]为

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (1)$$

式中, T_2 为横向弛豫时间; T_{2S} 为表面弛豫时间; T_{2B} 为自由弛豫时间; T_{2D} 为扩散弛豫时间。

而煤中的 T_{2D} 、 T_{2B} 对总 T_2 的贡献远小于 T_{2S} , 因此式(1)可简化^[29]为

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V} \quad (2)$$

式中, ρ_2 为横向表面弛豫率; S 为孔隙表面积; V 为孔隙体积。

假设煤体内部分布为简单形状孔隙,则式(2)可进一步表示为

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V} = \rho_2 \frac{F_S}{r} \quad (3)$$

式中, F_S 为几何形状因子; r 为孔隙半径。

由此可得出横向弛豫时间 T_2 与孔隙半径 r 的大小呈正比关系,因此可根据 T_2 谱图对煤体孔隙度及孔径分布进行定量表征。本文分析中采用的孔隙分类方法为峰划分法^[30],即 T_2 谱图从左至右出现的第 1 个峰对应微孔,第 2 峰对应中孔,第 3 峰对应大孔及裂隙。

1.2.2 分子动力学模拟

利用分子动力学模拟软件 materials studio 对 Wiser 煤化学模型^[31]的结构进行结构优化、退火和分子动力

学弛豫处理,以得到最佳构型。随后采用 Amorphous Cell 模块构建出不同狭缝煤体分子结构模型,如图 2 所示。最终利用 Sorption 模块模拟不同裂隙煤体对氧气分子的吸附影响过程。模拟力场设定为 COMPASS 力场,精度为 Fine,模拟实验设定温度为 25 ℃,压力 100 kPa。

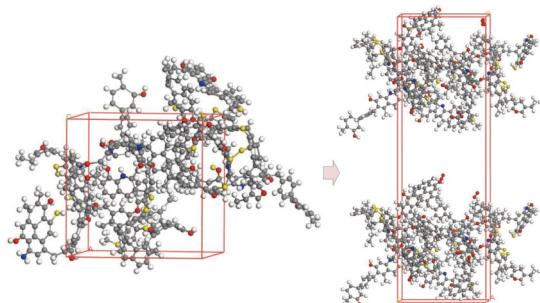


图 2 煤大分子结构及狭缝模型

Fig.2 Coal macromolecular structure and slit model

1.2.3 力学实验

低场核磁共振测试具有无损性,对煤样不产生破坏。为保持煤体前后的一致性,选用低场核磁共振测试后的煤体,分别对其进行单轴压缩实验,分析热液侵蚀作用对煤体力学特性的影响。力学实验所用设备为 RMT-150 型岩石力学实验机,设备精度 0.001 kN,实时应力应变数据通过计算机记录。

1.2.4 微量热测试

为得到不同煤体的氧化热释放特性,选用 C600 高精度微量热仪对实验过程的温度、放热强度等进行测量,设备量热精度为 $\pm 2\%$ 。各组称取粒径为 106~150 μm 的煤样 1 g 放入 C600 微量热仪的样品池,利用空气发生器及流量计控制进入样品池的空气流量为 100 mL/min。设定升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,实验过程的温度、放热强度数据将实时传输至计算机,氧化特性测试实验系统如图 3 所示。

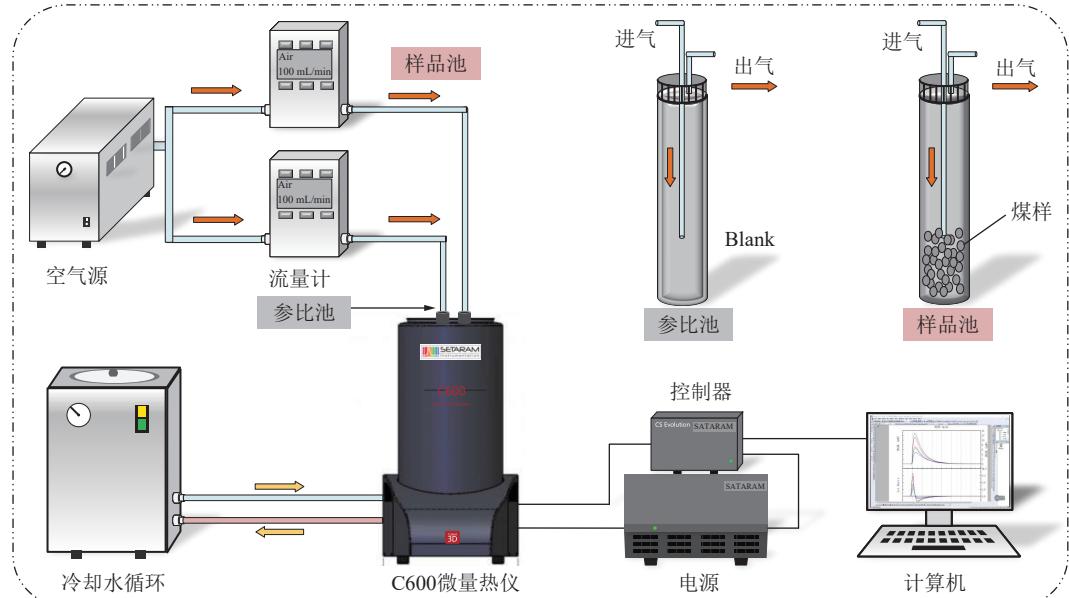


图 3 C600 微量热测试系统

Fig.3 C600 microcalorimetric testing system

2 热液侵蚀煤体物理化学特性演变

2.1 热液侵蚀煤体孔隙度演变规律

为得到热液作用下煤体孔隙度演变特性,利用低场核磁共振设备测试得到煤体的 T_2 谱图,并根据谱图读取孔隙度数据。同一工况下共测试 3 组,得到热液侵蚀作用下各组煤样的核磁孔隙度均值及其变化情况,如图 4 所示。

热液侵蚀作用对煤体孔隙度有显著影响,随着热液温度的升高,煤体孔隙度逐渐增加,其总孔隙度由原始的 0.24% 增长至 1.35%,增加了 4 倍以上。煤体本身具有疏松多孔的特性,其表面及内部也存在着一

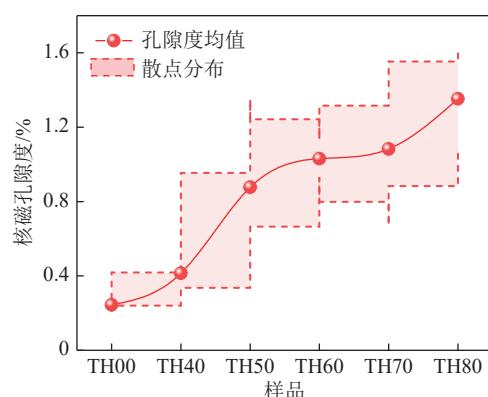


图 4 热液侵蚀煤体孔隙度演变

Fig.4 Porosity evolution of hydrothermal erosion coal

定的原生裂隙、孔隙,因此在经历水的浸泡后煤中原始孔隙裂隙会发生吸水溶胀现象,造成孔隙半径和孔隙体积的增加。其次作为一种复杂的化合物,煤体中含有大量的其他物质,可以与水发生溶解和化学反应从而被消耗,造成孔隙扩张。在本研究中,热液温度的增加,进一步加强了以上2种效应,随温度的增加,煤体孔隙、裂隙中的水分子活动更剧烈,分子间距增加,促使溶胀效应加剧。另一方面,温度的升高一定程度上促进了煤中有机物和无机物的溶解,使孔隙体积增加。因此,热液侵蚀作用能够明显促进煤孔隙结构发育,增加煤中孔隙体积,且随着热液温度的升高,促进效果越明显。

2.2 热液侵蚀煤体孔径分布变化

根据核磁共振 T_2 谱图进行孔径分布分析的方法如图5所示。根据式(3)中孔隙半径与横向弛豫时间的关系可知,弛豫时间越长所对应的孔隙半径越大。根据峰划分法, P_1 峰对应煤中微孔, P_2 峰对应中孔, P_3 峰对应大孔及裂隙。由此可以依据各组煤体的 T_2 谱图中各个峰对应的孔隙度对其各级孔径占比进行定量分析。

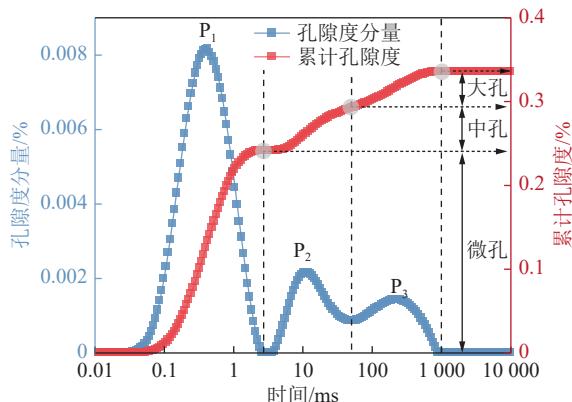


图5 煤的 T_2 谱图与孔径分布关系

Fig.5 Relationship between T_2 spectrum and pore size distribution of coal

依据图5的计算方法,对各组煤体的孔径分布情况进行计算,得到热液侵蚀煤体孔径分布演变规律,如图6所示。在实验区间内,煤体中均为微孔占比最高,对煤体总孔隙度贡献最大。对于TH00与TH40,煤体中微孔占比为70%~80%,而中孔与大孔占比基本一致,仅占10%~20%。当热液温度超过50℃以后,大孔体积占比超过中孔体积占比,表明此时热液侵蚀作用对孔隙发育的促进效应明显增强。随着热液温度的升高,煤体中微孔占比减小,中孔和大孔占比增加。煤中微孔占比由69%以上降至60%以下,这从另一方面证明了热液侵蚀增强了水对煤原始孔隙的溶胀作用,造成孔隙的“进阶发育”,即微孔发育扩张演化为中孔,中孔进一步发育扩张演变为大孔。

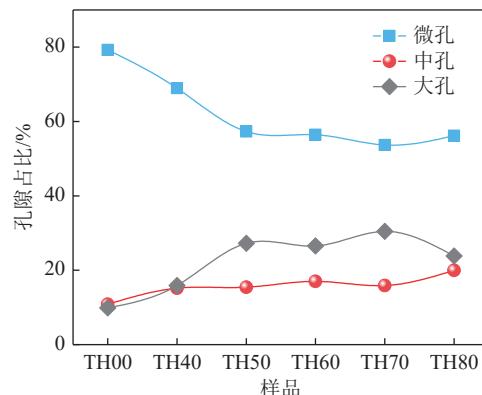


图6 热液作用下煤体的孔径分布变化

Fig.6 Variation of pore size distribution of coal under hydrothermal action

2.3 煤体孔隙对氧气扩散的影响

为定量分析煤体孔径大小对煤体内部氧气扩散及运输的影响,通过构建不同孔隙大小的煤体狭缝模型,并采用分子动力学模拟的方法对其吸附过程进行探究。

对各组均方位移曲线的线性部分进行拟合,得到拟合曲线斜率,并求得扩散系数^[31],如图7所示。在实验设定时间内,各组均方位移的线性拟合效果较好,拟合度 R^2 均大于95%,证明了计算结果的可靠性。随着煤体孔隙逐渐增大,氧气扩散系数 D 由1 nm下的 $1.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 增加至5 nm下的 $16.21 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,近乎呈指数型增长。因此,经过热液侵蚀处理后,煤中孔隙的发育以及孔径分布的变化,能够显著影响煤体孔隙中氧气的运输能力,进而对煤氧化蓄热进程产生影响。

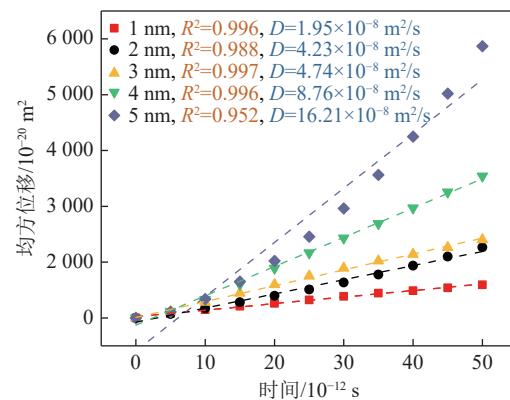


图7 氧气在煤体不同孔隙中的扩散系数

Fig.7 Diffusion coefficient of oxygen in different pores of coal

2.4 热液侵蚀煤体力学特性

煤体的力学特性与其氧化进程间具有密切联系,外部应力能够通过改变煤体孔隙结构、促使煤体破碎、加速自由基生成等方面影响煤氧复合反应进程。通过单轴压缩实验,得到不同热液侵蚀煤体的应力应变

曲线如图8所示。由于煤体间存在固有差异且无法避免,力学实验中各热液处理工况煤体均选取3个,分别为1、2、3号,测试3次,分析整体变化情况。

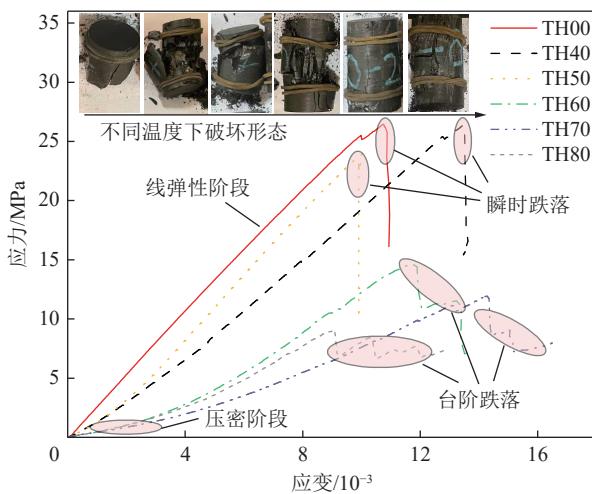


图8 热液作用下煤体力学特性演变

Fig.8 Evolution of stress-strain curves of coal under hydrothermal action

通过图8可以看出,对于原煤,其应力应变曲线无明显压密阶段,表现出脆性材料的特征,而热液侵蚀煤体由于内部孔隙的发育,在加载初期孔隙闭合,出现了压密阶段,表现出一定的塑性特征。原煤及低温热液侵蚀煤体在达到峰值抗压强度后其曲线迅速跌落,也即煤体经历线弹性阶段后并未出现明显的屈服阶段,煤体便出现明显破坏,表现出明显的线性特征。而随着热液温度的升高,煤体出现多峰效应,屈服阶段明显,在70、80℃时3组测试煤体应力应变曲线均出现波动,多峰现象尤为显著。表明热液侵蚀煤体的内部节理结构更加复杂,随着应力的增加,节理间相互作用,产生闭合一扩展循环,出现多个峰值。因此,随着热液侵蚀温度的升高,煤体峰值区域多峰效应显著,峰后台阶跌落明显。

根据煤体压缩过程应力应变曲线的变化情况,计算煤体达到峰值抗压强度时体系积蓄的总能量变化,如图9所示。受热液侵蚀作用影响,煤体在单轴压缩过程中积蓄的总能量随热液温度的升高而减小,煤体在破坏前积蓄的能量降低,被破坏后能够保持一定的完整性。达到峰值抗压强度后,煤的破坏过程更加复杂、缓慢,煤体产生更多裂隙结构,加速了煤氧复合反应,且在该过程中煤疏松多孔的结构特性进一步体现,相较于瞬时高程度的破坏形式,台阶式跌落破坏和多峰效应则更有利于煤自然发火过程中热量的积蓄。

为更加清晰地对热液侵蚀煤体力学特性进行表征和理解,计算得出了不同热液侵蚀煤体的平均抗压强度、峰值应变和弹性模量,如图10所示。随着热液

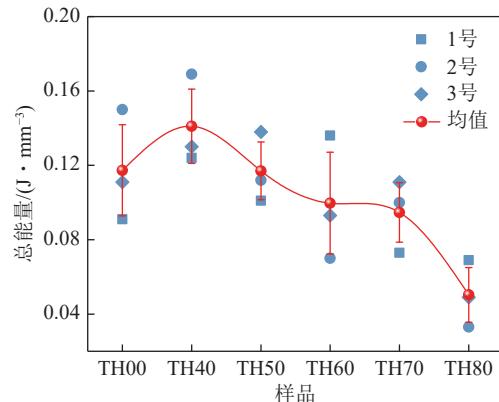


图9 热液侵蚀煤体单轴压缩过程总能量变化

Fig.9 Changes in total energy during uniaxial compression of hydrothermal erosion coal

温度的升高,单轴压缩过程的峰值抗压强度逐渐减小,煤体抗压强度整体呈线性下降趋势。从原煤到80℃热液侵蚀煤体,其抗压强度均值由23 MPa降低至11.6 MPa,降低了50%。热液侵蚀煤体强度降低主要受以下2方面因素影响,一是热液作用促进煤体内部孔隙、裂隙发育,使其承载力降低。另一方面水分的侵入会造成煤基质间有机质的溶解,破坏煤体结构的完整性。因此,在煤炭开采过程中热液侵蚀煤体更容易受到采动应力的影响而产生破碎,产生大量自由基和活性位点,增加煤与氧气的接触面积,从而加剧煤自燃风险。受煤体差异性影响,单轴压缩实验中煤体的峰值应变无明显变化规律,在0.9%~1.5%内波动,弹性模量呈波动降低趋势。

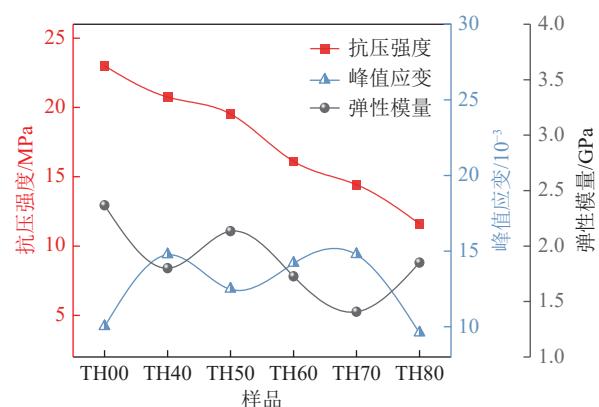


图10 热液作用下煤体力学特征参数变化

Fig.10 Changes in mechanical characteristic parameters of coal under hydrothermal action

3 热液作用下煤氧化热特性分析

3.1 热液侵蚀煤体氧化放热强度

通过微量热测试得到各组煤体氧化升温过程中的放热强度变化曲线,如图11所示。为保证各组实

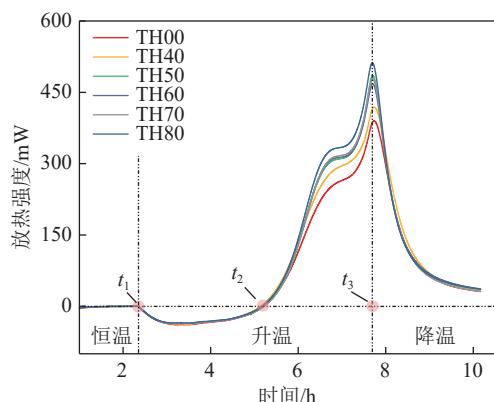


图 11 热液作用下煤氧化放热强度曲线

Fig.11 Heat flow curves of coal oxidation under hydrothermal action

验的可比性,在程序升温实验开始前设定了2 h 恒温阶段使曲线保持平稳,在 t_1 时刻开始升温程序,避免了实验开始阶段放热强度曲线波动对结果的影响。

曲线具有相同的走势,在蓄热阶段随着温度的升高,各组曲线均出现明显的吸热峰,放热强度曲线在63~93 ℃到达最低点。在蓄热阶段体系内的放热与吸热共存,到达最低点后放热量不断增加使得曲线走向发生转变。在 $t_1\sim t_2$ 内,体系中始终以吸热占主导,也即该过程中吸热量始终大于放热量。在该阶段放热强度曲线间差异较小,原煤放热强度最低,向环境吸收热量更多。

随着温度的进一步升高,煤-氧复合反应加快,此时体系主要以煤氧化放热反应为主,放热强度曲线呈现出指数型增加的趋势。同时在 $t_2\sim t_3$ 内各组样品受放热强度差异的影响,放热强度曲线逐渐分离。原煤的放热强度值在 $t_2\sim t_3$ 内最低,且曲线走势相较于热液侵蚀煤样更加平缓,放热强度增长速率缓慢。随着热液温度的升高,放热强度曲线斜率在表观上逐渐增大,放热强度逐渐增强。

在煤的快速氧化放热阶段,可以明显发现TH00放热强度曲线明显低于其他样品,表明经过热液处理后,煤氧化放热能力得到显著提升。整体来看,随着热液温度的增加,煤氧化过程放热强度逐渐增强。 t_3 时刻对应放热强度曲线峰值,TH00的峰值放热强度为389.94 mW, TH40为418.64 mW, TH50、TH60、TH70三组样品在峰值区域(470~480 mW)间出现了交叉。相比其他组,TH80样品对应的峰值最大,为511.76 mW,相较于原煤峰值增加了31.24%,涨幅较为明显。热液作用加速了水对煤的溶胀作用,煤体孔隙度增加,孔隙发育进一步提升了氧气的扩散和输运能力,促进了煤体对氧气的吸附作用,因此热液侵蚀煤体的氧化放热能力更强。

不同热液温度作用后煤氧化放热强度及放热强度增长率(DHF)曲线随温度的变化情况如图12所示,图中黄色阴影表示不同温度热液侵蚀煤体与原煤间的放热强度差值,阴影面积越大则表示两者间差异越显著。

DHF曲线为放热强度曲线的一阶微分曲线,用以定量表述煤氧化放热强度的增长速率。TH40与TH00样品的DHF曲线走势最为接近,仅在176~276 ℃出现差异,在其余区间放热强度变化速率相同。随着热液温度的升高,阴影部分增多,各组放热强度与原煤的差异性逐渐增大。最大放热强度增长率由TH00下的235.07 mW/h增长至TH80下的352.02 mW/h。通过DHF曲线的演变可以发现,热液侵蚀作用对煤氧化放热强度的影响具有显著的分段特征。在吸热区间,热液侵蚀煤体吸热峰强度相对弱于原煤,且放热强度变化率接近,当进入快速氧化阶段后,煤氧化放热能力快速增强,热液作用造成的煤体物理化学变化被进一步放大,造成原煤的放热强度以及放热强度增长率与热液侵蚀煤体间的差距进一步增加。

3.2 热液侵蚀煤体氧化热释放量分析

通过对放热强度曲线进行积分运算,得出煤氧化过程中蓄热阶段与放热阶段的热量计算结果,如图13所示。

在吸热阶段,吸热量越少表明热容量越低,也即升高相同温度所需热量较少,煤的自热危险性更高。相比于原煤,经过热液侵蚀的煤样在氧化蓄热期的吸热量均减小。原煤吸热量为285.26 J/g, TH80的吸热量为262.98 J/g,相比于原煤下降了7.81%,而中间4组样品的吸热量均在270 J/g上下波动。

在快速氧化放热($t_2\sim t_3$)区间内,各组样品均出现明显放热现象。随着热液温度的升高,煤氧化放热量由1 689.62 J/g逐步增加至2 112.41 J/g。TH40、TH50、TH60、TH70、TH80氧化放热量相较于原煤分别增加了12.61%、16.63%、17.32%、19.36%和25.02%。由此可见,热液侵蚀作用对煤氧化放热特性具有显著影响,随着热液温度的升高,煤氧化放热强度及放热量均增大。结合煤体孔隙变化情况不难看出,热液作用增加了煤体的孔隙度,使氧气扩散系数增加,煤体孔隙中的氧气输运能力增强,加速了煤氧化蓄热进程。

4 热液作用加速煤氧化蓄热机制

为定量分析热液作用与煤自然相关特征参数之间的关系,同时揭示热液作用对煤氧化蓄热能力的加速机制,此处引入皮尔逊相关系数法对以上各特征参数进行进一步分析验证。

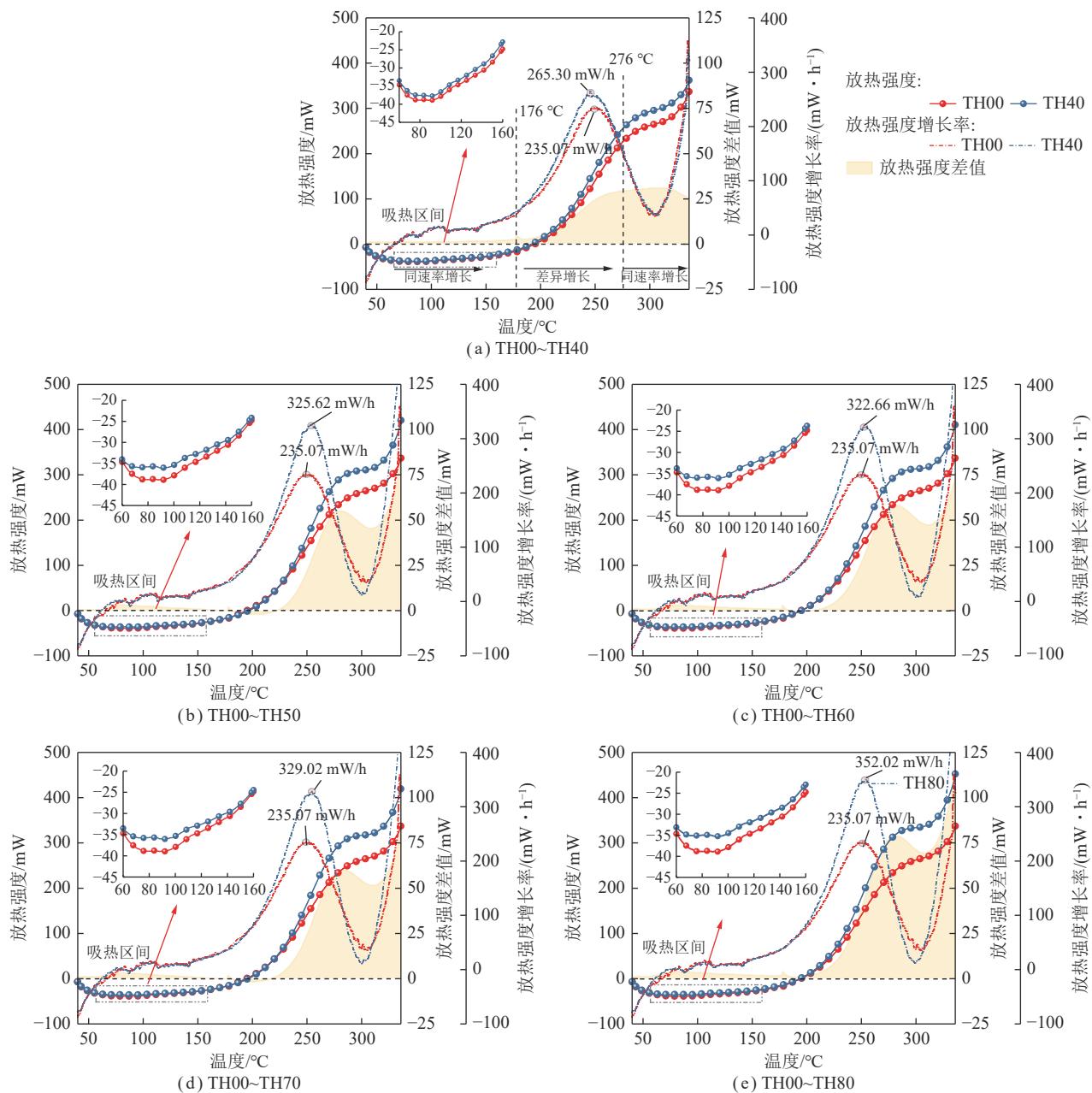


图 12 热液作用下煤体氧化放热差异

Fig.12 Differences in coal oxidation heat release under hydrothermal action

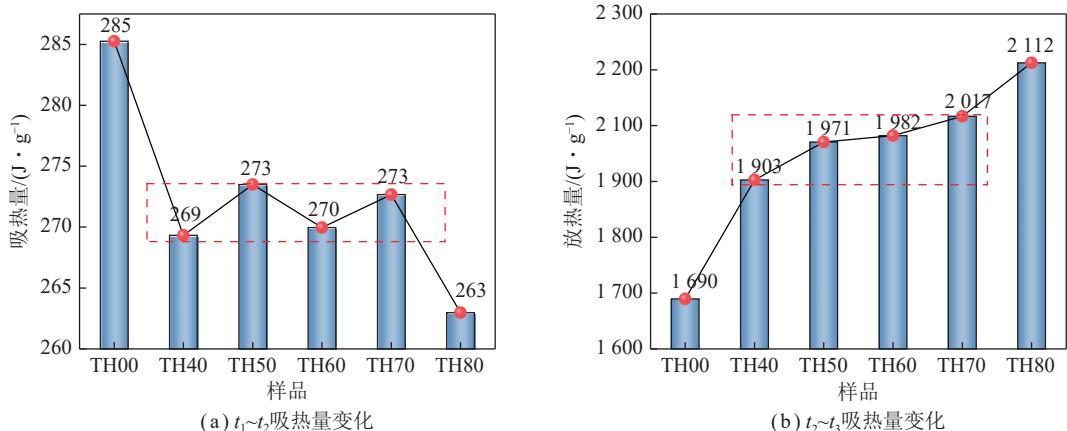


图 13 吸热量和放热量变化

Fig.13 Changes in heat absorption and release

相关性系数定义及其计算公式^[18]为

$$R_{XY} = \frac{E(XY) - E(X)E(Y)}{\sqrt{E(X^2) - E^2(X)} \sqrt{E(Y^2) - E^2(Y)}} \quad (4)$$

式中, X 、 Y 为对应的 2 个目标变量的值; E 为数学期望; R 为相关系数。

根据式(4)便可计算得出各个参数的相关性系数, 并绘制各个参数间的相关性热图, 如图 14 所示。图中红色圆圈表示正相关, 蓝色表示负相关。数值大小表示对应参数间的相关系数, * 表示显著性 p , p 越小, 表明相关系数的可信度越高。根据图 14 可以明确热液温度与煤体孔隙度、氧化放热量间存在显著正相关关系, 相关系数分别为 0.97 和 0.92, 煤体孔隙度与氧化放热量间相关系数为 0.93。煤体峰值抗压强度与热液温度和孔隙度间表现出显著负相关, 相关系数分别为 0.99、0.95。热液侵蚀作用显著影响着煤的孔隙度及其氧化、蓄热过程, 如图 15 所示。首先, 热液侵蚀作用所产生的溶胀应力和热应力加速了煤体孔隙发育, 使煤体力学强度降低, 在深部开采过程中, 煤体受采动应力扰动后裂隙再次增多, 疏松多孔的结构特性进一步显现, 煤氧结合能力和蓄热能力均得到

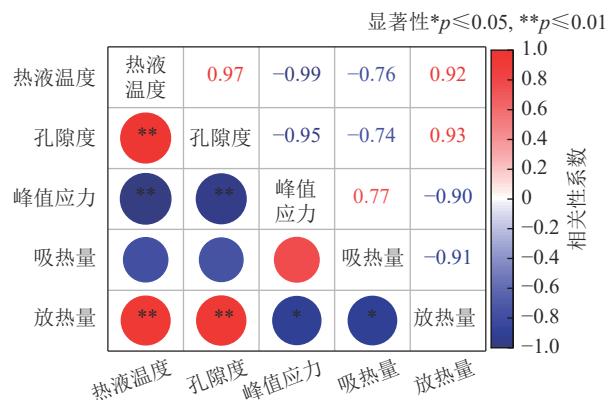


图 14 热液侵蚀作用下煤自然参数相关性系数

Fig.14 Correlation degree of coal spontaneous combustion parameters under hydrothermal erosion

提升。其次, 根据煤自燃自由基理论, 热液侵蚀煤体受力破碎的同时将产生大量自由基, 增加煤的反应活性。最后, 受热液侵蚀影响后, 煤中不可避免地含有水分, 而水分子作为煤氧化过程自由基反应的中间物质, 能够显著促进自由基反应的进行, 加速煤氧化蓄热进程。因此, 受热液侵蚀影响后, 煤体氧化放热强度、放热量均有明显增加, 自燃危险性增强。

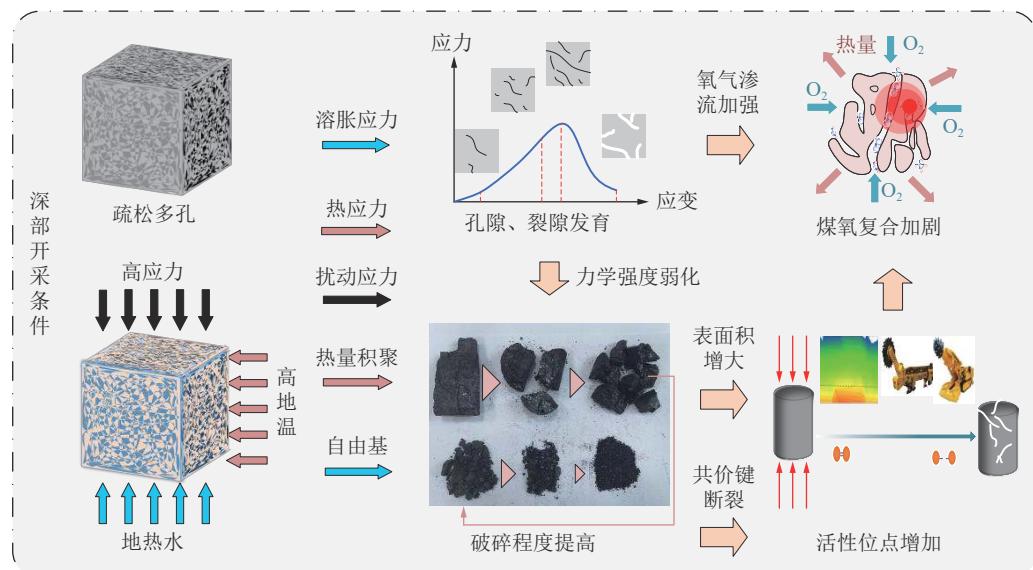


图 15 热液侵蚀诱发煤自燃机制

Fig.15 Mechanism of coal spontaneous combustion induced by hydrothermal erosion

5 结 论

(1) 随着热液温度升高, 煤体受溶胀作用和热应力叠加影响, 孔隙结构明显发育, 孔隙度逐渐增大。热液温度与煤体总孔隙度之间存在显著正相关关系, 相关系数为 0.97。随着热液温度的升高, 煤中微孔数量占比减小, 由 69% 以上降至 60% 以下, 中孔和大孔占比增加, 煤-氧结合能力增强。

(2) 随着煤体孔隙大小的线性增加, 煤体中氧气扩

散系数呈现指数增长趋势。氧气扩散系数由 1 nm 下的 $1.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 增加至 5 nm 下的 $16.21 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

(3) 随着热液温度的升高, 煤体力学强度减弱。受热液侵蚀作用影响, 煤体孔隙发育以及部分有机质的溶解显著降低了煤体的力学强度, 热液温度与煤体力学强度间表现为显著负相关, 相关系数为 0.99。

(4) 经过热液侵蚀作用后, 煤体氧化放热能力得到显著提升。相较于原煤, 热液侵蚀煤体的放热强度更

高,放热量更大,TH40、TH50、TH60、TH70、TH80 放热量分别增加了 12.61%、16.63%、17.32%、19.36% 和 25.02%,热液温度与煤氧化放热量间相关系数为 0.92,显著正相关。

参考文献(References):

- [1] 王国法,刘合,王丹丹,等.新形势下我国能源高质量发展与能源安全[J].中国科学院院刊,2023,38(1):23–37.
WANG Guofa, LIU He, WANG Dandan, et al. High-quality energy development and energy security under the new situation for China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2023, 38(1): 23–37.
- [2] 袁亮,张农,阚甲广,等.我国绿色煤炭资源量概念、模型及预测[J].中国矿业大学学报,2018,47(1):1–8.
YUAN Liang, ZHANG Nong, KAN Jiaguang, et al. The concept, model and reserve forecast of green coal resources in China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(1): 1–8.
- [3] 王德明,邵振鲁,朱云飞.煤矿热动力重大灾害中的几个科学问题[J].煤炭学报,2021,46(1):57–64.
WANG Deming, SHAO Zhenlu, ZHU Yunfei. Several scientific issues on major thermodynamic disasters in coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 57–64.
- [4] 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(1):115–121.
LI Min, LIN Zhijun, WANG Deming, et al. Statistical analysis of major coal mine fire accidents in China[J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(1): 115–121.
- [5] 谢和平,高峰,鞠杨,等.深部开采的定量界定与分析[J].煤炭学报,2015,40(1):1–10.
XIE Heping, GAO Feng, JU Yang, et al. Quantitative definition and investigation of deep mining[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(1): 1–10.
- [6] 康红普.深部煤矿应力分布特征及巷道围岩控制技术[J].煤炭科学技术,2013,41(9):12–17.
KANG Hongpu. Stress distribution characteristics and strata control technology for roadways in deep coal mines[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(9): 12–17.
- [7] 张波,薛攀源,刘浪,等.深部充填矿井的矿床-地热协同开采方法探索[J].煤炭学报,2021,46(9):2824–2837.
ZHANG Bo, XUE Panyuan, LIU Lang, et al. Exploration on the method of ore deposit-geothermal energy synergetic mining in deep backfill mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(9): 2824–2837.
- [8] 万志军,张源,师鹏,等.煤-热共采模式下地热水非常规开采数值模拟研究[J].煤炭学报,2023,48(3):1115–1125.
WAN Zhijun, ZHANG Yuan, SHI Peng, et al. Numerical simulation on unconventional mining of geothermal water in coal-heat co-mining mode[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(3): 1115–1125.
- [9] DENG J, LI Q W, XIAO Y, et al. Experimental study on the thermal properties of coal during pyrolysis, oxidation, and re-oxidation[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 110: 1137–1152.
- [10] 文虎,徐精彩,李莉,等.煤自燃的热量积聚过程及影响因素分析[J].煤炭学报,2003,28(4):370–374.
WEN Hu, XU Jingcai, LI Li, et al. Analysis of heat accumulation process and influencing factors of coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(4): 370–374.
- [11] 马丽,任立峰,王乃国,等.深井高地温工作面煤自燃特点及预控方法研究[J].煤炭科学技术,2016,44(10):39–43.
MA Li, REN Lifeng, WANG Naiguo, et al. Study on characteristics and pre-control methods of coal spontaneous combustion in deep mine high ground temperature working face[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 39–43.
- [12] 马冬娟,唐一博.高地温对不同变质程度煤自燃微观结构影响试验研究[J].煤炭科学技术,2019,47(12):109–115.
MA Dongjuan, TANG Yibo. Experimental investigation on microstructure influence of high temperature on spontaneous combustion of coal with different ranks[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(12): 109–115.
- [13] LÜ H F, DENG J, LI D J, et al. Effect of oxidation temperature and oxygen concentration on macro characteristics of pre-oxidised coal spontaneous combustion process[J]. Energy, 2021, 227: 120431.
- [14] KADIOGLU Y, VARAMAZ M. The effect of moisture content and air-drying on spontaneous combustion characteristics of two Turkish lignites[J]. Fuel, 2003, 82: 1685–1693.
- [15] XI Z L, XI K, LU L P, et al. Investigation of the influence of moisture during coal self-heating[J]. Fuel, 2022, 324: 124581.
- [16] 徐长富,殷文韬,姚海飞.基于活化能指标的煤自燃最佳含水率研究[J].安全与环境学报,2018,18(4):1301–1306.
XU Changfu, YIN Wentao, YAO Haifei. On the optimal moisture content rate for the coal spontaneous combustion based on the activation energy index[J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(4): 1301–1306.
- [17] 贾廷贵,娄和壮,刘剑,等.不同水分含量煤自燃过程热特性实验研究[J].煤炭学报,2020,45(S1):346–352.
JIA Tinggui, LOU Hezhuang, LIU Jian, et al. Experimental study on thermal characteristics of spontaneous combustion process of coal with different moisture[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S1): 346–352.
- [18] PAN R K, HU D M, HAN X F, et al. Analysis of the wetting and exothermic properties of preoxidized coal and the microscopic mechanism[J]. Energy, 2023, 271: 127013.
- [19] LI Y J, ZHAI C, XU J Z. Effects of steam treatment on the internal moisture and physicochemical structure of coal and their implications for coalbed methane recovery[J]. Energy, 2023, 270: 126866.
- [20] WU J H, WANG J, LIU J Z, et al. Moisture removal mechanism of low-rank coal by hydrothermal dewatering: Physicochemical property analysis and DFT calculation[J]. Fuel, 2017, 187: 242–249.

- [21] 唐一博, 李云飞, 薛生, 等. 长期水浸对不同烟煤自燃参数与微观特性影响的实验研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(10): 2642–2648.
TANG Yibo, LI Yunfei, XUE Sheng, et al. Experimental investigation of long-term water immersion effect on spontaneous combustion parameters and microscopic characteristics of bituminous[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(10): 2642–2648.
- [22] LI P R, YANG Y L, ZHAO X H, et al. Spontaneous combustion and oxidation kinetic characteristics of alkaline-water-immersed coal[J]. *Energy*, 2023, 263: 126092.
- [23] 秦波涛, 宋爽, 戚绪尧, 等. 浸水过程对长焰煤自燃特性的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(5): 1350–1357.
QIN Botao, SONG Shuang, QI Xuyao, et al. Effect of soaking process on spontaneous combustion characteristics of long-flame coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1350–1357.
- [24] 朱建国, 戴广龙, 唐明云, 等. 水浸长焰煤自燃预测预报指标气体试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(5): 89–94.
ZHU Jianguo, DAI Guanglong, TANG Mingyun, et al. Experimental study on spontaneous combustion prediction index gas of water-immersed long flame coal[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(5): 89–94.
- [25] PAN R K, HU D M, CHAO J K, et al. Oxidation and exothermic properties of long flame coal spontaneous combustion under solid-liquid-gas coexistence and its microscopic mechanism analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 895: 165206.
- [26] SONG S, QIN B T, XIN H H, et al. Exploring effect of water immersion on the structure and low-temperature oxidation of coal: A case study of Shendong long flame coal, China[J]. *Fuel*, 2018, 234: 732–737.
- [27] XU Y L, BU Y C, WANG L Y. Re-ignition characteristics of the long-flame coal affected by high-temperature oxidization & water immersion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128064.
- [28] LI X M, JIN Z X, BAI G, et al. Experimental study on the influence of water immersion on spontaneous combustion of anthracite with high concentrations of sulfur-bearing minerals[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141(2): 893–903.
- [29] LI X M, JIN Z X, BAI G, et al. Experimental study of the influence of water on spontaneous combustion of coal containing pyrite[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(5): 1357–1372.
- [30] 翟成, 孙勇, 范宜仁, 等. 低场核磁共振技术在煤孔隙结构精准表征中的应用与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(2): 828–848.
ZHAI Cheng, SUN Yong, FAN Yiren, et al. Application and prospect of low-field nuclear magnetic resonance technology in accurate characterization of coal pore structure[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(2): 828–848.
- [31] BAI Y, LIN H F, LI S G, et al. Molecular simulation of N₂ and CO₂ injection into a coal model containing adsorbed methane at different temperatures[J]. *Energy*, 2021, 219: 119686.