

国家自然科学基金项目 (51604185)

山西省回国留学人员科研资助项目 (2015-037)

煤炭资源与安全开采国家重点实验室开放基金项目 (SKLORSM15KF07)

复杂条件下采空区遗煤自燃特性变化及 新型防灭火材料研究

唐一博 著

非
外
借

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金项目(51604185)

山西省回国留学人员科研资助项目(2015-037)

煤炭资源与安全开采国家重点实验室开放基金项目(SKLCRSM15KF07)

复杂条件下采空区遗煤自燃特性 变化及新型防灭火材料研究

唐一博 著

中国矿业大学出版社

内 容 摘 要

本书以遗煤在水浸、惰性火区、地温等因素的影响下自燃特性变化为切入点,探讨复杂条件下遗煤自燃特性的变化。通过实验室层面调查遗煤在复杂环境下自燃微观结构与宏观表征的变化,发现长期水浸之后,煤体中矿物组分析出,孔隙结构显著变化;惰性火区环境下,遗煤中活性基团氧化特性增强,氧气更易扩散,导致遗煤自燃特性增强。高地温环境也为遗煤的快速升温氧化提供便利。在防灭火材料方面,采用含卤素与磷的阻化剂协同作用,在低温与高温阶段都能取得良好的抑制效果,克服了单一使用某种材料的缺点。通过表面活性剂与金属有机物的搭配可以制备具有良好稳定性的泡沫材料,防灭火效果显著。采用气溶胶材料预防煤自燃火灾也具有独特的优势,气溶胶粒子分散在气体介质中,可以随漏风风流渗入,沉积在煤表面,形成良好的隔氧与化学抑制效果。这些新型防灭火材料与技术为防治采空区自燃提供新的视角,具有良好的研究价值与应用潜力。

图书在版编目(CIP)数据

复杂条件下采空区遗煤自燃特性变化及新型防灭火材料研究 / 唐一博著. — 徐州: 中国矿业大学出版社, 2017.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3788 - 0

I. ①复… II. ①唐… III. ①采空区—煤层自燃—矿山灭火—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 286379 号

书 名 复杂条件下采空区遗煤自燃特性变化及新型防灭火材料研究
著 者 唐一博
责任编辑 章 毅 李 敬
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州市今日彩色印刷有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 6.5 字数 165 千字
版次印次 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷
定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

煤炭自燃火灾是广泛存在于世界各产煤国煤矿的一种严重灾害。煤自燃这一独特的由“氧化—放热—升温”正反馈所导致的热失控现象既离不开煤炭本身的自燃倾向性,同时也需要良好的蓄热与通风(供氧)等外部因素的配合。对于井工煤矿而言,采空区因堆积大量的遗煤与碎岩,导热能力差,同时又有一定程度的漏风,是煤自燃火灾的频发场所。为了保障矿井的安全,减少因矿井火灾造成的人员伤亡,防治采空区遗煤自燃一直是矿井“一通三防”工作的重点。

传统意义上,管理好采空区漏风,并辅以适当的预防措施,即可有效地控制好采空区遗煤氧化自热现象的发生。但随着采矿技术的不断进步,以及浅部简单地质条件下煤炭资源的日益枯竭,煤炭开采面临新的挑战,矿井防灭火工作难度也日益提升,特别是当矿井面临急倾斜煤层开采,高瓦斯、高地应力、高地温的深部开采,火区启封复燃,遗煤长期水浸等复杂情况。矿井在防灭火管理方面亟须提高重视,防灭火技术也需要进一步发展革新。

本书以遗煤在水浸、惰性火区、地温等因素的影响下自燃特性变化为切入点,探讨复杂条件下遗煤自燃特性的变化。通过实验室层面调查遗煤在复杂环境下自燃微观结构与宏观表征的变化,发现长期水浸之后,煤体中矿物组分析出,孔隙结构显著变化;惰性火区环境下,遗煤中活性基团氧化特性增强,氧气更易扩散,导致遗煤自燃特性增强。高地温环境也为遗煤的快速升温氧化提供便利。总体上,这些复杂条件多利于采空区自燃火灾的发生与加剧。

因此,采空区防灭火技术与材料也需要进一步发展,本书尝试协同阻化、金属骨架泡沫、气溶胶等技术控制遗煤氧化自燃,收到了良好的效果。采用含卤素与磷的阻化剂协同作用,在低温与高温阶段都能取得良好的抑制效果,克服了单一使用某种材料的缺点。通过表面活性剂与金属有机物的搭配可以制备具有良好稳定性及析出纳米金属氧化物沉淀的泡沫材料,防灭火效果显著。采用气溶胶材料预防煤自燃火灾也具有独特的优势,气溶胶粒子分散在气体介质

中,可以随漏风风流渗入,沉积在煤表面,形成良好的隔氧与化学抑制效果。这些新型防灭火材料与技术为防治采空区自燃提供了新的视角,具有良好的研究价值与应用潜力。

著 者

2017年10月

目 录

1	长期水浸对遗煤自燃特性的影响	1
1.1	导论	2
1.2	水浸实验	3
1.3	水浸对遗煤自燃的影响	3
1.4	本章小结	12
2	高温惰性火区对遗煤自燃特性的影响	13
2.1	导论	13
2.2	实验部分	14
2.3	自燃特性变化	15
2.4	本章小结	20
3	高地温对遗煤自燃特性的影响	22
3.1	导论	22
3.2	实验部分	22
3.3	地温对煤自燃微观结构的影响	25
3.4	本章小结	35
4	煤的常温氧化与机械破碎产生的一氧化碳	36
4.1	导论	36
4.2	实验部分	36
4.3	破碎产生的一氧化碳	38
4.4	常温氧化产生的一氧化碳	41
4.5	机理探讨	43
4.6	本章小结	45
5	金属骨架泡沫防治煤自燃	46
5.1	导论	46
5.2	泡沫特性	46
5.3	实验部分	52
5.4	泡沫性能	53
5.5	阻化原理	58

5.6 本章小结..... 59

6 协同阻化防治煤自燃..... 60

6.1 导论..... 60

6.2 实验部分..... 60

6.3 协同阻化效果..... 61

6.4 阻化机理..... 65

6.5 本章小结..... 66

7 气溶胶技术防治煤自燃..... 67

7.1 导论..... 67

7.2 实验部分..... 69

7.3 聚合物溶胶..... 71

7.4 无机盐溶胶..... 79

7.5 干粉气溶胶..... 82

7.6 本章小结..... 84

参考文献 85

CHAPTER

1

长期水浸对遗煤自燃特性的影响

煤炭是我国的基础能源和重要原料,在国民经济中具有重要的战略地位^[1,2]。2016年,全国煤炭产量达到33.6亿吨,约占一次能源生产总量的61%。安全高效开采煤炭资源对保障全国经济快速发展具有重要意义。煤自燃灾害是煤开采、运输、储存过程中面临的主要危害之一^[3-5]。据统计,全国煤层自然发火危险比较严重的矿井大约占煤矿总数的56%,其中煤炭自燃引起的火灾占矿井火灾总起数的90%~94%^[6-8];对于高瓦斯矿井,自燃火源极易诱发瓦斯爆炸,导致大规模伤亡事故^[9-12]。鉴于此,1994年我国在《中国21世纪议程》中将煤炭自燃列为重大自然灾害类型之一^[3,13-17]。自2001年以来,我国发生煤矿火灾逾百起,造成了巨大的人员伤亡及财产损失。例如,2010年,湖南省湘潭市立胜煤矿发生重大火灾事故,造成34人死亡。2014年6月,重庆南桐矿业公司砚石台煤矿采空区煤自燃引发瓦斯爆炸造成22人死亡。

煤自燃的发生与煤的供氧与蓄热条件密切相关^[17-21]。因此,煤自燃灾害多发于煤矿井下采空区内^[4,22-24];由于采空区内充满大量破碎岩石与遗煤,此类自燃火灾具有隐蔽性、持久性和不确定性等多种特点^[25-28]。对火源的精确定位尤其困难,所以实施煤自燃治理往往受到诸多条件的限制。随着矿井机械化程度提高,综采放顶煤技术广泛应用,煤矿采空区冒落高度增大、遗煤增多、漏风增加,自燃灾害更易发生^[10,29-31]。此外,我国多地还存在着由小煤窑私采、盗挖而造成的矿井漏风严重、煤自燃频发等历史遗留问题,更增加了矿井火灾防治的难度^[32]。

煤中水分含量是煤的工业分析中的一项重要指标,关于煤中水分含量对煤低温氧化的影响也一直是学者们关注的重点^[33,34]。煤中水的存在不仅影响氧化升温过程中的吸热与放热,又在煤的氧化自热的过程中发挥着催化作用;同时,煤孔隙与空隙中的水分还影响着氧气进入煤体参与氧化反应。因此,掌握水分对煤自燃特性的影响具有重要的理论意义与应用价值^[35-38]。

在中国西北地区,煤炭资源储量丰富,开采条件便利,总体上存在煤层埋深浅、顶板基岩薄弱、煤自燃倾向性高、邻近层间距短的问题。两层邻近煤层开采时容易形成相互贯通的裂隙,为采空区漏风提供通道,加剧自然发火风险,造成了工作面采空区火灾频发的现状,直接

经济损失超过百亿元,安全生产受到严重影响。而且,采动裂隙容易导致地表水或地下水渗入采空区,长期浸泡采空区遗煤。当下邻近层开采时,出于安全考虑,会对上部采空区进行探放水,上部采空区积水排空后会迅速涌入大量空气,长期水浸遗煤极易自燃,自燃火灾发展迅猛难以遏制,威胁下部工作面正常生产^[39-41]。实验研究长期水浸对遗煤自燃特性的影响对于预防与控制此类灾害具有一定的参考价值。

1.1 导论

煤中水分根据其赋存状态可以分为内在水分和外在水分(游离水与结晶水)^[42,43]。这两种赋存方式导致煤中水分与煤体结合的形式存在差异,在煤氧化升温的过程中所扮演的角色也不相同,目前一般认为煤中水分含量的变化对煤自燃过程的发生发展是一把双刃剑,不同学者也尝试从不同角度对其进行阐述,试图全面综合地揭示水分对煤自燃过程的影响^[44-48]。

煤的自热是典型的氧化反应,而作为氧化反应的中间产物,过氧化物的存在对维持反应的持续进行与推动反应的不断加速扮演着不可或缺的角色,许多学者认为空气中的水分的存在促进过氧络合物的形成,同时加快了煤与氧气反应的速度^[49]。煤氧化的初期水氧络合物的形成是放热反应,而且其数量对后续化学反应有不可忽视的影响^[45]。从宏观上,煤中水分含量对煤自燃最直接的影响,就是对其升温及氧化产物生产规律的左右。于涛研究褐煤 CO 和 CO₂ 在升温氧化过程中的产率,认为两种碳氧化物的产率均随水分含量的升高而增加^[50];刘文永等调查孟巴矿煤自燃过程中氧化产物生成规律,认为含水率 14.27% 是一个临界值,小于这一数值时,CO 和 CO₂ 的产率随含水率增加而增大,但超过这一临界值便呈现相反规律^[51]。X. Li 等通过不同温度条件下干燥和湿润煤样的动力学分析,认为干燥煤样在湿度大的环境下更易自燃^[52];王青松等也认为湿润煤粉较干燥煤粉更易自热^[53,54]。

另一方面,许多学者认为,水分的存在不仅会阻碍氧气在煤中的扩散,而且水分蒸发需要吸收大量的热量,延缓了煤的自热^[55,56]。因为煤中的结晶水在 100 °C 以下时尚不能完全析出蒸发,在常温到 100 °C 这一温度区间,游离水的蒸发占到了绝大部分比例,这导致煤温上升缓慢,煤的自热需要吸收大量的热量,低温凝结热成为影响煤自燃进程不可忽视的因素。但也并非煤中水分含量越大,煤样就越难自燃。澳大利亚学者 B. B. Beamish 等调查不同水分含量条件下 Callide 煤的 R70 的研究得出,随着水分的增加,R70 值逐渐降低,当煤中水分含量超过 8%~10% 时,氧化速率显著下降^[57-59];土耳其学者 Y. Kadioglu 等通过 Cross Temperature 法研究 Askale 和 Balkaya 矿褐煤自燃规律,认为煤样的交叉温度点随水分含量增加而升高^[60]。

关于水分对煤自燃特性的影响,研究还在继续,各方的观点也不断完善。对于遗煤长期水浸后,其自燃规律的变化,以及引起这些变化的微观机理也亟待阐述。长期水浸对遗煤自燃特性的影响既离不开水分含量变化所导致的一系列宏观和微观的变化,也不完全等同于水分与湿度对煤自燃的综合作用。本章选取一些代表性煤样,开展了系统的实验,探讨这一问题。

1.2 水浸实验

本章选用神东矿区补连塔煤矿(BLT)的烟煤与西山矿区西曲矿(XQ)焦煤作为研究对象。煤样的工业与元素分析参数如表 1-1 所示。选取粒径不一的新鲜块煤置入玻璃瓶中,加入蒸馏水后密封瓶口;水与煤的质量比为 10 : 1,玻璃瓶置入恒温水浴箱中,维持在 25 ℃。在经过 30 天至 90 天的长时间浸泡之后,将煤置入真空干燥箱内 30 ℃恒温干燥 12 h。之后选取粒径为 0.180~0.250 mm 的煤样进行 DSC 测试、程序升温测试和 FTIR 测试,研究水浸前后煤样的放热特性与动力学参数,以及煤表面活性官能团的变化。通过 XPS 测试煤样表面析出矿物元素成分;用 XRD 分别测试研究水浸前后原煤中矿物组分的变化。

选用 Autopore IV 9500 全自动压汞仪对煤样进行压汞实验测试煤孔隙结构的变化;以正己烷与四氢呋喃作为溶剂,使用 Agilent 7697A 色谱—质谱联用仪测试浸泡煤体后澄清溶液内有机物的含量与组分。根据 GB/T 23561.7—2009,将大块煤制取成 5 cm×10 cm 的标准试件测试水浸前后煤样力学参数,分析其抗拉抗压强度变化。为了保证实验结果的准确性,相关实验重复两次。

表 1-1 煤样的工业与元素分析参数

煤样	工业分析/%				元素分析/%					热值/(MJ/kg)
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
补连塔	4.98	6.44	32.31	63.33	81.05	4.13	13.46	0.96	0.40	32.10
西曲	0.46	10.64	21.18	70.48	91.12	4.76	2.30	1.31	0.43	27.32

1.3 水浸对遗煤自燃的影响

1.3.1 差热分析

DSC 曲线记录热功率之差随温度 T 的变化关系,可以有效反映煤氧化反应中热量变化。如图 1-1 所示,水浸前后,补连塔和西曲煤样在放热特性上均发生明显变化。补连塔原煤的最大放热峰出现在 500 ℃左右,而西曲原煤的放热峰出现在 680 ℃左右;水浸后,虽然最大放热峰出现的温度基本维持不变,但峰面积有不同幅度的增加,表明补连塔和西曲煤样的放热量有明显的增加;而且随着浸泡时间的增加,这一趋势更加明显。在水浸 30 天后,补连塔煤的热流率极值达到 -11.04 mW/mg,补连塔原煤仅为 -10.57 mW/mg;类似的,西曲煤水浸 30 天后,热流率极值为 -10.93 mW/mg,相比于原煤的 -9.92 mW/mg 有明显变化,而且水浸时间增加,放热的增幅继续增强,这也说明长时间的水浸增加采空区煤自燃灾害的风险。

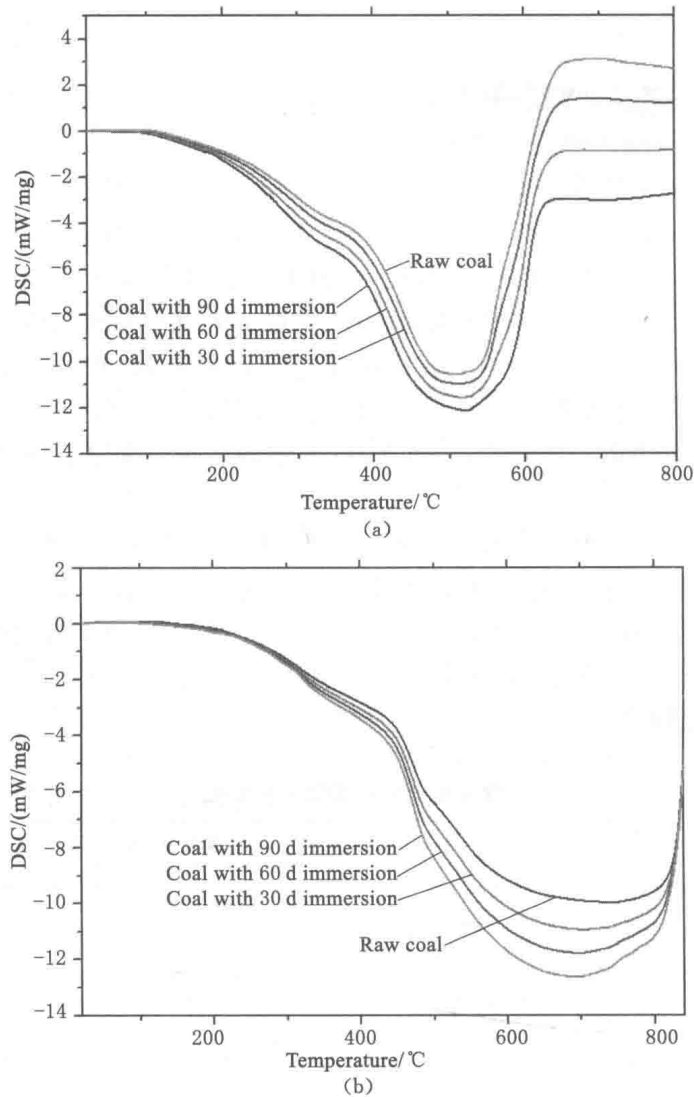


图 1-1 煤样的 DSC 曲线
(a) 补连塔煤;(b) 西曲煤

1.3.2 程序升温

如图 1-2 所示,西曲煤样与补连塔煤样在水浸之后,程序升温所产生的 CO 和 CO₂ 等产物均有明显变化。补连塔原煤在 30~180 °C 范围内,产生的 CO 浓度在 19~7 208 ppm(1 ppm=1×10⁻⁶,下同)范围之间。水浸 30 天后,煤样氧化产生的 CO 浓度最高达到 9 369 ppm,是原煤的 1.3 倍,随着浸泡时间的增加,这一比例进一步增大。产生的 CO₂ 浓度也呈现类似的规律,浸泡 90 天后,最高值达到了原煤的 1.9 倍,说明水浸后煤样在升温氧化过程中产生的氧化产物有大幅度的提高。对于西曲煤而言,水浸后升温也产生更多的 CO 和 CO₂,但增加的幅度小于补连塔煤。180 °C 时,水浸 90 天西曲煤氧化产生的 CO 和 CO₂ 分别为 2 963 ppm 和 5 434 ppm,约为原煤数据的 1.4 倍。

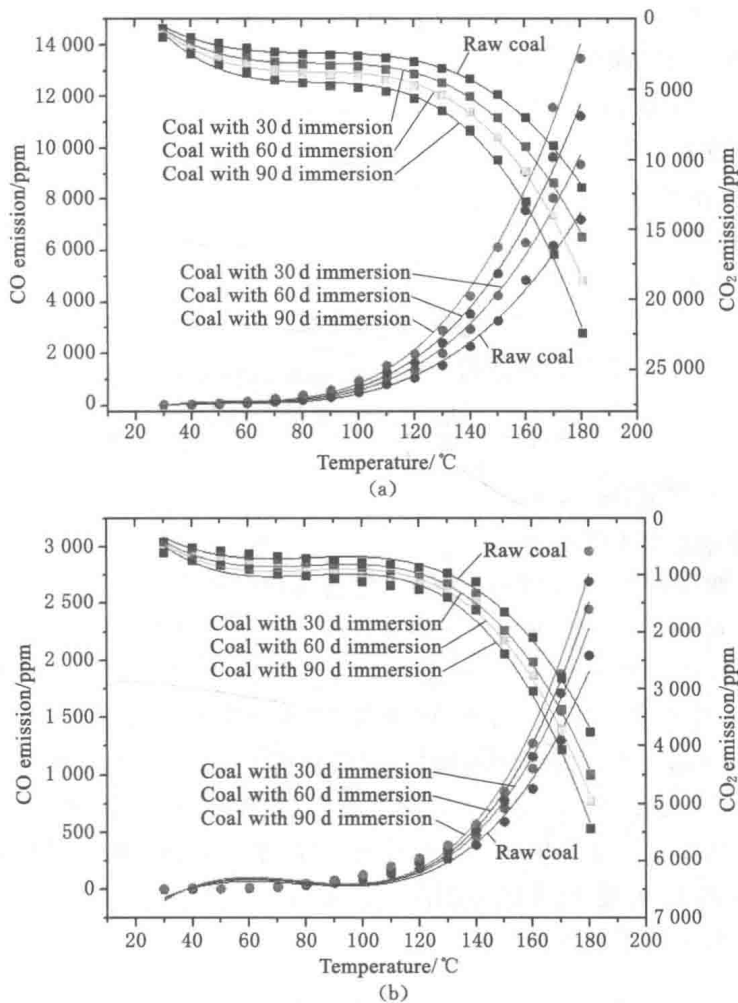


图 1-2 煤样程序升温过程中的氧化产物(圆形指 CO 浓度, 方形指 CO₂ 浓度)
(a) 补连塔煤; (b) 西曲煤

煤样程序升温氧化过程中生成 CO 与 CO₂ 等产物, 根据阿累尼乌斯公式, 任意温度下煤氧之间的反应速率为^[61,62]:

$$v(\text{CO})/m = A c_{\text{O}_2}^n \exp(-E_a/RT) \quad (1-1)$$

式中 v ——反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;
 m ——单位煤生成 CO 的比率;
 T ——热力学温度, K;
 A ——指前因子;
 c_{O_2} ——反应气体中初始氧气含量, mol/m^3 ;
 n ——反应级数;
 E_a ——活化能, J/mol;
 R ——摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

假设在整个过程中, 反应前后煤样质量、氧气的初始浓度不变, 风流仅沿煤样罐的轴向流动, 且罐内温度分布均匀, 则沿煤样罐轴向 dx 处 CO 的生成速率为:

$$S \cdot dx \cdot v(\text{CO}) = kv_g dc \tag{1-2}$$

式中 S ——煤样罐的截面积, m^2 ;
 $v(\text{CO})$ ——CO 的生成速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;
 k ——单位换算系数, $22.4 \times 10^9 \text{ mol}/\text{m}^4$;
 v_g ——气流速率;
 c ——CO 浓度, %。

将式(1-2)代入式(1-1)得:

$$ASmc_{\text{O}_2}^n \exp(-E_a/RT)dx = kv_g dc \tag{1-3}$$

对式(1-3)两端积分,取自然对数得:

$$\ln c_i = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{ASLmc_{\text{O}_2}^n}{kv_g}\right) \tag{1-4}$$

式中 L ——煤样罐高度, m , 取 10 cm ;
 c_i ——煤样罐出口 CO 浓度。

由式(1-4)可知, $\ln c_i$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 因此通过测定实验过程中不同 T 下煤样罐出口处 CO 浓度, 并对 $\ln c_i - 1/T$ 进行作图得到直线的斜率即可求出煤样的活化能 E_a 。

如表 1-2 所示, 可以发现水浸后, 30 天至 90 天的范围内, 补连塔煤与西曲煤低温氧化的表观活化能均有一定程度的降低。水浸 30 天后, 补连塔煤的活化能由原煤的 49.72 kJ/mol 降低至 46.35 kJ/mol , 随着浸泡时间的增加, 降低幅度不断增大, 到水浸 90 天后, 活化能已经降低至 41.78 kJ/mol 。西曲煤水浸后活化能也略有降低, 但水浸 90 天后, 仅降低至 50.22 kJ/mol 。活化能直接反映化学反应的难易程度, 水浸后活化能的降低表明两种煤样的氧化特性均增强, 在 30 天至 90 天的范围内更容易与氧气发生化学反应。其中, 以补连塔煤的变化最大, 自燃倾向性增加更为明显。

表 1-2 煤低温氧化过程的活化能

煤样		活化能/(kJ/mol)
补连塔煤	原煤	49.72
	水浸 30 d	46.35
	水浸 60 d	44.52
	水浸 90 d	41.78
西曲煤	原煤	54.56
	水浸 30 d	52.83
	水浸 60 d	51.07
	水浸 90 d	50.22

1.3.3 红外光谱

由图 1-3 可知, 在中红外区, 补连塔煤的红外光谱吸收峰主要包括^[63]: $508 \sim 872 \text{ cm}^{-1}$ 之间的杂原子取代 C—H 面外伸缩振动, $1\,077 \sim 1\,374 \text{ cm}^{-1}$ 间的 C—O 振动, $1\,591 \sim 1\,601 \text{ cm}^{-1}$ 处的芳环 C = C 振动, $2\,851 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,921 \text{ cm}^{-1}$ 的 —CH₂— 振动, 以及 $3\,006 \sim 3\,537 \text{ cm}^{-1}$ 之间的 OH 伸缩振动。西曲煤的吸收峰主要包括: $555 \sim 1\,006 \text{ cm}^{-1}$ 之间的杂原

子伸缩振动($\text{Si}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{H}$ 等), $1\,437\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 处的芳环 $\text{C}=\text{C}$ 振动, $2\,847\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,919\text{ cm}^{-1}$ 的饱和烃 $-\text{CH}_2-$ 振动, $3\,624\sim 3\,687\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽化 OH 伸缩振动。

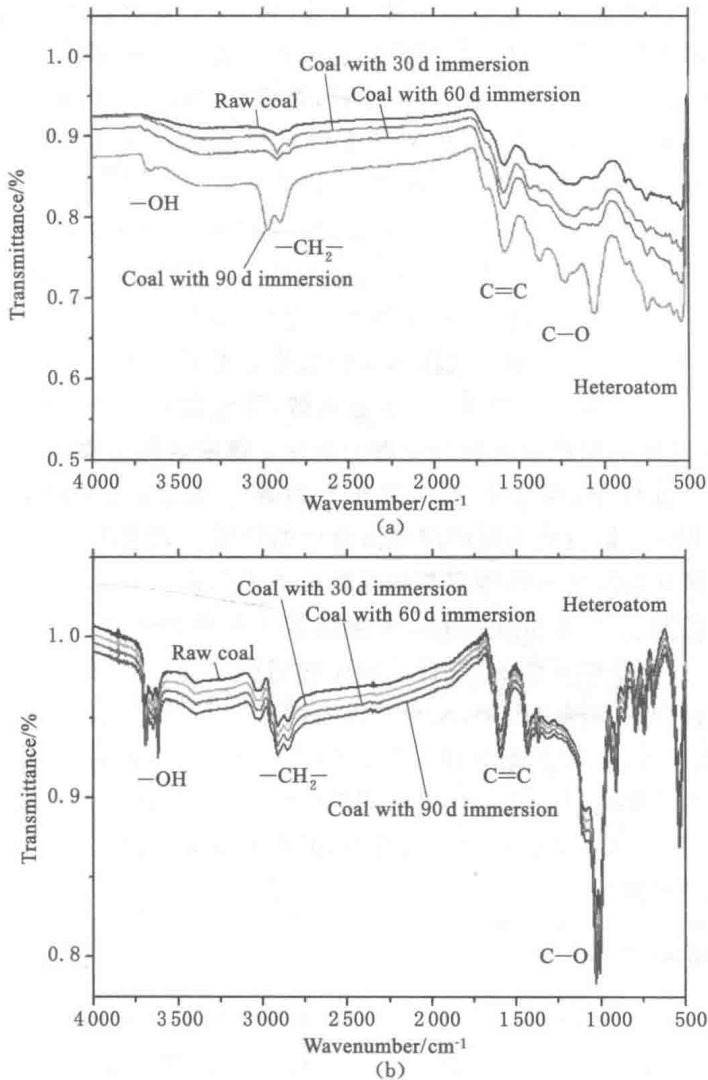


图 1-3 煤样的红外光谱

(a) 补连塔煤; (b) 西曲煤

水浸后,对于补连塔煤,代表芳环 $\text{C}=\text{C}$ 振动的吸收峰强度明显增大,说明煤的有机骨架结构比例增加; $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动略有增加,说明醇羟基或酚羟基含量有一定幅度升高;同时,代表 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰有一定程度的增加,这表明煤中的脂肪族侧链或桥键含量升高,而 $-\text{CH}_2-$ 结构的存在对煤初期氧化影响显著^[12]。相比之下,西曲煤水浸后变化幅度较小,芳环结构基本维持稳定,主要变化在于 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$ 和代表 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰有一定程度的增强,这可以认为补连塔和西曲煤水浸后脂肪烃和含氧官能团等结构的活性被强化。

1.3.4 矿物组分

受地域分布与成煤地质作用的影响,不同矿区煤中赋存的矿物种类异常丰富,一般认为

煤中矿物质组分主要有黏土、碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐等^[64,65],其含量变化差异性也较大。煤中原生的矿物一部分与有机质紧密结合,不易受水分的影响;另一部分则分布在孔隙或填充在层间裂隙中,最容易受水浸影响而溶胀、剥蚀、移位,并最终随水析出煤体^[66,67]。如图 1-4 所示,XRD 测试表明补连塔煤中含有的矿物种类包括生石膏(硫酸钙)、高岭石、石英、黄铁矿、氧化铁等;西曲煤中主要包含高岭石、长石、黄铁矿、橄榄石、白云岩等。对于两种煤样的原煤,最显著的吸收峰都是石英,说明两种煤中都有丰富的 SiO_2 ,在长期水浸前后,两种煤样中的 SiO_2 衍射峰有明显的降低。其中补连塔煤的降幅最大,在水浸 30 天后,石英(SiO_2)的吸收峰就大幅度减弱,在水浸 90 天后,基本消失,硫酸钙的吸收峰也有一定幅度的降低,其余组分的变化并不明显。西曲煤中的 SiO_2 组分随着水浸时间的增加不断减少,但在水浸 90 天后依旧存在,说明煤中还残留相当含量的 SiO_2 。水浸后两种原煤中含有 SiO_2 的矿物组分被不同程度地溶出,而一般认为煤中吸水膨胀矿物种类主要是石膏、蒙脱石、高岭石、伊利石等^[13],这些矿物与水接触后,迅速水解,导致煤在水浸前后的矿物质含量明显减少。矿物质流失造成的膨胀也在物理层面上改变了煤的内部结构,甚至是微观孔隙分布。

为了了解水浸过程中,煤中有机组分是否溶解于水中,以正己烷与四氢呋喃为溶剂^[68,69],采用 GC/MS 测试浸泡煤样的澄清溶液中的物质。如图 1-5 所示,除主要的溶剂峰之外,正己烷与四氢呋喃浸泡补连塔煤与西曲煤后的澄清溶液均未检测到任何明显的有机物,说明即便经过长期水浸,水分并没有大量溶解煤中的有机成分,而这些有机组分以及活性小分子的存在是有利于煤自燃的,煤自燃倾向的强弱也与这些活性有机质的含量密切相关。也就是说,在长期的水浸过程中,水分并没有溶解这些有机活性小分子,煤的自燃特性没有减弱。有资料显示,即便在微波辅助抽提的条件下,水分能溶解的煤中有机物也相当少。因此,可以认为长期水浸主要溶解煤中的矿物成分,而不是各类有机小分子。煤中有机质的构成与含量多寡虽然直接影响煤自燃特性,但在水浸前后煤低温氧化的差异性上,小分子有机物的作用是较弱的。

1.3.5 表面元素

如图 1-6 所示,在水浸的煤样干燥之后,两种煤样表面不规则分布一层白色结晶,补连塔煤局部还出现了褐色铁锈,这说明水浸后,煤的表面残留了从煤中析出的大量矿物质组分,而且煤中原生的 FeS_2 等含铁矿物与水反应,生成了氧化物 Fe_2O_3 。如表 1-3 所示,通过 XPS 分析可知,补连塔煤水浸后,煤体表面出现了 Si、Na、Ca、S、Fe 元素的富集,相比于原煤,水浸后煤表面的 Si、Fe、Al 等元素的比例呈明显的下降趋势,以 Si 元素最为明显。P、K、Cl 等元素比例基本稳定,Na、Ca、S 元素则呈大幅上升的趋势,结合 XRD 分析可知,这可能由于补连塔煤中芒硝、生石膏等硫酸盐矿物水解,大量 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 离子溶于水后在煤表面沉淀,导致煤样内部结构发生转变,矿物溶胀水解形成的孔裂隙也为硅酸盐矿物析出提供通道。西曲煤水浸后 Si 元素有一定程度下降,S、Fe 元素略有升高,这可能是由于水浸后煤中硅酸盐矿物析出,黄铁矿遇水反应,造成 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 在煤体表面聚集。

1.3.6 孔隙结构

如图 1-7 所示,水浸 30 天后,补连塔煤的中大孔($>1\ 000\ \text{nm}$)比例由原煤的 34.18%上

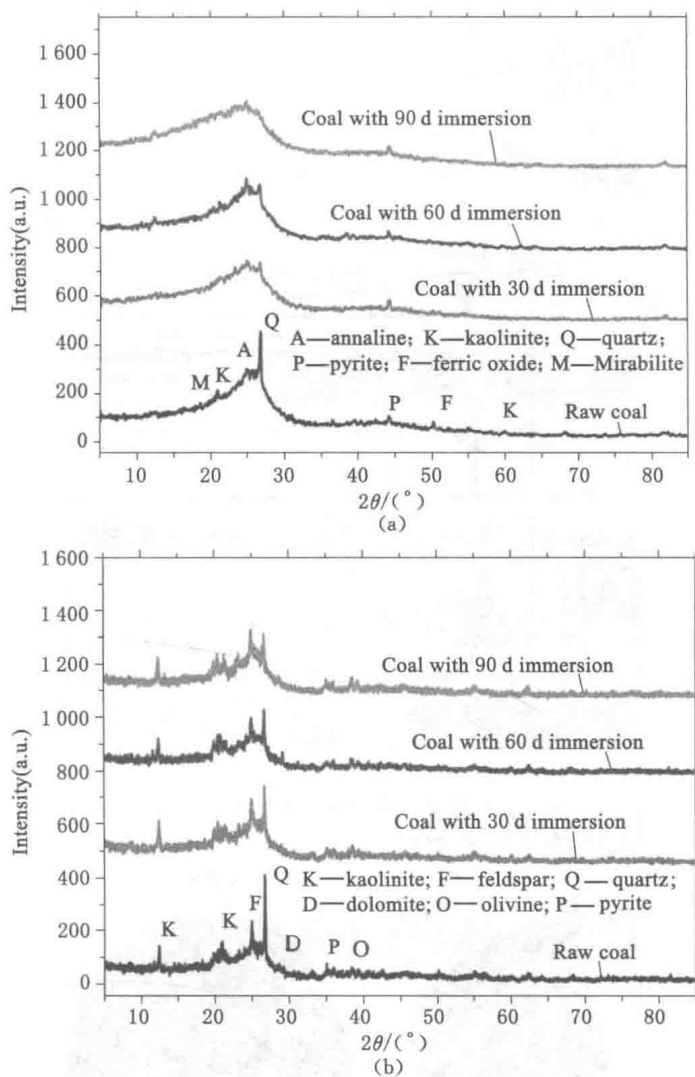


图 1-4 煤样的 XRD 图
(a) 补连塔煤; (b) 西曲煤

升至 45.69%，10~1 000 nm 的孔隙比例也有所增加，并随浸泡时间进一步增加，只有 10 nm 以下的微孔比例降低至 23.49%。西曲煤的孔隙分布也呈类似的变化，但变化幅度较小，水浸 90 天后，>1.000 nm 的大孔仅由原来的 40.20% 升至 44.26%。

由表 1-4 可知，长期水浸的处理方式并没有增加煤样的总孔隙面积，但对平均孔径、孔隙率及渗透率的影响较大。水浸后，补连塔和西曲煤样的平均孔径相对于原煤分别增加了约 32.4% 和 10.8%，孔隙率及渗透率同样有所增加，这可能是因为，在水浸后矿物水解，水分蒸发，导致煤中填充矿物的孔隙被扩展，微孔比例减少，中孔及大孔数量增加，从而使得煤的总孔隙面积减少。矿物析出形成的裂隙通道使煤体孔隙率更大，渗透性能更强，更有利于气体在煤体中的渗透运移，从而便于煤与空气接触反应。

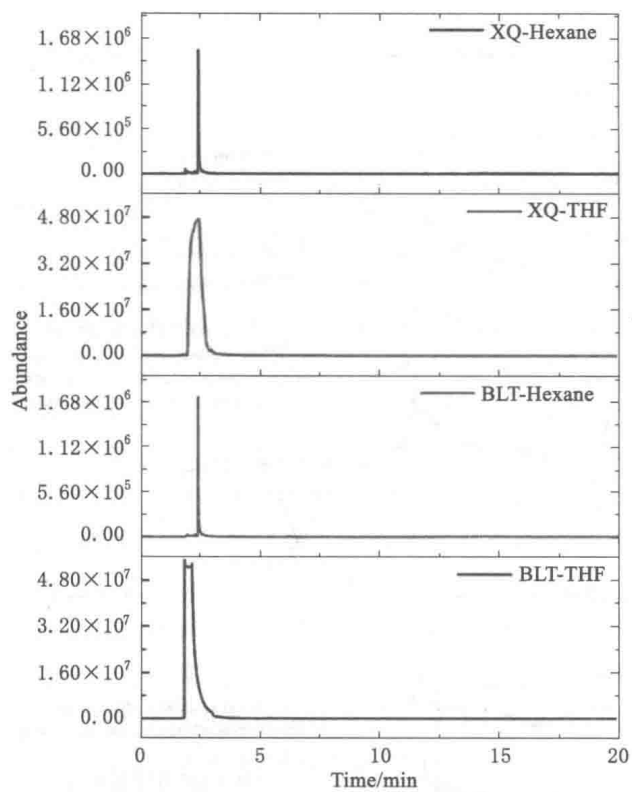


图 1-5 煤样水溶性组分的 GC/MS 图

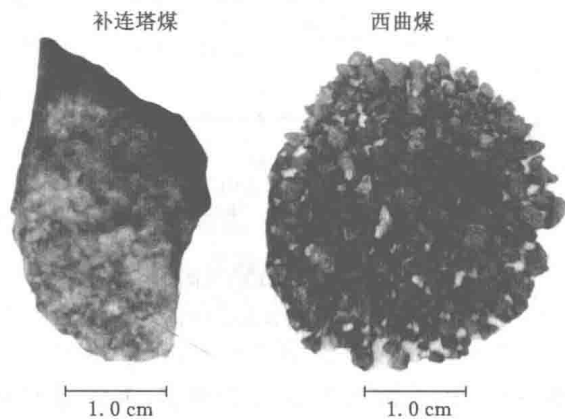


图 1-6 水浸后煤样的宏观变化

表 1-3 水浸后煤样表面元素分布

煤样	Na/%	Ca/%	Si/%	Fe/%	Al/%	P/%	S/%	K/%	Cl/%
补连塔原煤	2.481	10.116	31.090	34.427	9.720	1.256	3.309	0.230	0.121
补连塔煤水浸 90 d	16.599	37.014	2.537	19.946	2.292	1.053	13.105	0.246	0.399
西曲原煤	0.203	0.905	29.637	23.092	6.474	1.792	24.578	8.299	3.159
西曲煤水浸 90 d	1.568	2.095	18.782	28.262	1.089	1.231	33.266	7.484	3.676