

火成岩侵入对煤物化结构与低温氧化的影响机制

秦波涛^{1,2}, 邵旭^{1,2}, 李子威^{1,2}, 曲宝^{1,2,3}

(1. 中国矿业大学 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116; 3. 铁法煤业(集团)有限责任公司, 辽宁 调兵山 112700)

摘要: 火成岩侵入的煤层更易自然发火, 这与岩浆对煤物理化学结构的改造密切相关, 因此需探究火成岩侵入对煤物化结构与低温氧化的内在影响机制。首先, 基于氮气、二氧化碳等温吸附和傅里叶红外光谱测试研究了火成岩侵入区构造煤的孔隙结构和化学结构特征, 岩浆的接触变质作用比热变质作用对煤体结构的改造程度更高; 受接触变质作用影响煤样比表面积增涨了237.6%, 其孔隙表面粗糙度和孔隙网络复杂度均升高, 煤中芳香环、含氧官能团和脂肪烃含量降低, 羟基和矿物含量升高, 其化学结构特征参数均增大。其次, 结合含瓦斯煤体程序升温试验与颗粒煤瓦斯外扩散数值模拟探究了甲烷与氧气的置换过程, 结果显示岩浆的热变质作用强化了煤中甲烷与氧气的置换, 但接触变质作用延缓了两者的置换; 提出了一种定量计算煤物理吸氧量和化学吸氧量的新方法, 并分析了煤中氧气的物理-化学吸附的转变过程, 经历岩浆变质作用的煤样表现出较高的物理吸氧量, 受热变质作用影响煤样的物理-化学吸附主控转变温度最低仅有55.22℃, 降低了近20℃; 基于阿伦尼乌斯公式和化学反应速率公式准确计算了煤-氧反应的表观活化能, 热变质作用降低了煤-氧反应的表观活化能, 而接触变质作用使表观活化能比正常煤样更高。最后, 使用灰色关联分析探究了构造煤物化结构与其低温氧化的相关性, 分析得到: 构造煤孔隙表面粗糙度、孔隙网络复杂度以及支链化程度的提高, 不仅促进了煤体内部甲烷与氧气的置换, 使得低温氧化过程更快地由物理吸附主控转变为化学吸附主控, 而且促使芳香烃断裂形成了更多长度更短的支链, 致使煤与氧气反应的活化能降低, 易于演变成强烈的氧化反应。

关键词: 火成岩; 物理化学结构; 甲烷-氧气置换; 物理-化学吸附转变; 表观活化能

中图分类号: TD 752.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)01-0186-16

Mechanisms of igneous intrusion on coal physical and chemical structure and low-temperature oxidation

QIN Botao^{1,2}, SHAO Xu^{1,2}, LI Ziwei^{1,2}, QU Bao^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Gas and Fire Control for Coal Mine, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 2. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 3. Tiefa Coal Industry Group Co., Ltd., Diaobingshan, Liaoning 112700, China)

Abstract: Coal seams intruded by igneous rocks are more prone to spontaneous combustion, which is closely related to the physical and chemical structure modification of coal by magma, thus it is necessary to explore the intrinsic impact mechanisms of igneous rock intrusion on the

收稿日期: 2024-08-21 修回日期: 2024-10-08 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.2024.04.04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52374247)

通信作者: 秦波涛(1977—), 男, 重庆市忠县人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事矿井热动力灾害防控、粉尘防治等方面的研究。

E-mail: qbt2003@163.com Tel: 0516-83590136

引用格式: 秦波涛, 邵旭, 李子威, 等. 火成岩侵入对煤物化结构与低温氧化的影响机制[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(1): 186-201.

QIN Botao, SHAO Xu, LI Ziwei, et al. Mechanisms of igneous intrusion on coal physical and chemical structure and low-temperature oxidation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(1): 186-201.

physical and chemical structure and low-temperature oxidation of coal. First, based on nitrogen and carbon dioxide isothermal adsorption and Fourier infrared spectroscopy testing, the pore structure and chemical structure characteristics of tectonic coal in the igneous rock intrusion area were studied, and it was found that the contact metamorphism of magma is higher than the thermal metamorphism on the modification of the coal structure; the coal samples affected by the contact metamorphism had an increase of 237.6% in specific surface area, and both the surface roughness and network complexity of the pores increased, the content of aromatic rings, oxygen-containing functional groups, and alkanes in the coal decreased, while the content of hydroxyl groups and minerals increased, and the parameters of the chemical structure characteristics significantly increased. Secondly, the replacement process of methane and oxygen was investigated by combining programmed heating experiment of the gas-containing coal and the numerical simulation of gas diffusion in granular coal, and the results show that the thermal metamorphism of magma strengthens the replacement of methane and oxygen in the coal, but the contact metamorphism slows down the replacement of both. A new method for quantitative calculation of the physical and chemical oxygen absorption of coal was proposed, and the transformation process from physical to chemical adsorption of oxygen in the coal was analyzed, the coal samples subjected to magmatic metamorphism showed a higher physical oxygen absorption, and the main control transition temperature of physical-chemical adsorption of coal samples affected by thermal metamorphism was only 55.22 °C, which reduced by almost 20 °C. The apparent activation energy of the coal-oxygen reaction was accurately calculated based on the Arrhenius formula and the chemical reaction rate formula, the thermal metamorphism reduced the apparent activation energy of the coal-oxygen reaction, while the contact metamorphism made the apparent activation energy higher than that of normal coal samples. Finally, the correlation between the physical and chemical structure of tectonic coal and its low-temperature oxidation was explored using gray correlation analysis, and it was found that the increase in the surface roughness, network complexity, and branching degree of the tectonic coal not only promoted the displacement of methane and oxygen inside the coal body, making the low-temperature oxidation process quickly shift from physical adsorption control to chemical adsorption control, but also promoted the breaking of aromatic hydrocarbons to form more short-chain branches, resulting in a reduction in the activation energy of the coal-oxygen reaction and easy evolution into a strong oxidation reaction.

Key words: igneous rock; physicochemical structure; methane-oxygen substitution; physical-chemical adsorption transition; apparent activation energy

火成岩侵入煤田是一种常见的地质现象,广泛存在于世界各地的矿区之中^[1].然而,火成岩侵入区及其附近区域常发生煤自燃事故,以铁法煤田大兴煤矿为例,受火成岩侵入煤层无论在掘进期间还是回采期间,煤层的自然发火情况十分严重,并且事故地点几乎都位于火成岩侵入区附近^[2-3].这是由于岩浆侵入煤层后,会对煤体的物化结构产生巨大影响,使附近煤体产生变质作用,显著改变其物化结构^[4-6](孔隙结构、有机官能团、表面形貌等)和基础物性^[7-10](煤阶、岩相学性质、矿物相、挥发分等),从而影响煤体的低温氧化过

程,致使其自燃倾向性升高;煤层采动产生的浮煤遗落至采空区后,给矿井的煤自燃防治工作带来巨大挑战^[3].火成岩侵入对煤体的变质作用主要表现为直接与岩浆接触的接触变质作用,以及受岩浆高温影响的热变质作用^[11-12],这些作用使得煤体内部结构发生重排和重构,具体涉及煤体孔隙结构以及煤大分子化学结构的改变与调整,并且煤中的矿物成分也会发生一些变化.孔隙结构的改变直接影响煤的吸附能力和扩散过程^[13-14],进而影响到煤与氧气的接触面积和反应速率;同时,有机组分的热解和缩聚会导致煤大分子结构

发生变化^[15],从而改变煤体的氧化反应路径和氧化动力学特性;此外,矿物在高温下可能发生分解、熔融或重结晶等现象^[16],进一步影响煤的孔隙结构和表面特性.这些变化共同作用于煤的低温氧化进程,使得火成岩侵入后的煤体更易自然发火.

文献[17-18]阐明岩浆侵入为煤体孔隙的发育提供了良好的条件,改变了煤的孔隙率.文献[5]发现与原煤相比,火成岩侵入区域的煤样比表面积、微孔和介孔的孔容大幅增加,所以将对构造煤孔隙结构研究的重心放在了介孔、微孔尺度.文献[19]研究了火成岩侵蚀煤样和原生煤样主要有机官能团的红外谱图吸收峰面积占比,结果发现火成岩侵蚀导致谱图中的芳香烃、含氧官能团和脂肪烃占比增大,羟基含量减少,具有更高的氧化活性.然而,这些研究并没有获得火成岩侵入对煤体孔隙结构和有机官能团含量的空间影响范围及其变化趋势,很难实现对火成岩侵入煤层煤自燃的精准防治.文献[20]采用分子动力学模拟的方法研究了在不同含水量、孔径和官能团条件下,煤对氧气的吸附效果,结果表明含水率越小、孔径越大,煤的氧气吸附量越大,羟基对氧气的物理吸附能最低,是吸附氧气的主要活性基团.文献[21]采用 ZRJ-1 型煤自燃倾向测定仪测试不同温度下煤样的物理吸氧量,发现物理吸氧量随温度的升高整体呈下降趋势.文献[22]利用 Langmuir-Freundlich 模型对比了采空区条件下多组分气体竞争吸附关系,结果表明甲烷在煤表面的吸附能力高于氧气,残存瓦斯会阻碍煤的自燃;并且随着温度的升高,煤与氧气之间除了发生物理吸附外,还发生了不可逆的化学吸附.前人对于氧气在煤中的吸附主要通过模拟的手段来分析,或基于试验数据计算广义上的物理吸氧量,对于氧气不同吸附形

式的定量表征却鲜有人研究,特别对化学吸氧量的研究十分欠缺,然而在低温氧化过程中,氧气的化学吸附是连接氧气物理吸附与煤-氧化学反应的重要纽带,因此研究物理化学吸氧的瞬态定量关系对深入理解煤的低温氧化过程具有重要意义.

本文系统地研究了火成岩侵入区煤体的物化结构特征及其对煤体低温氧化的影响机制.通过开展氮气/二氧化碳等温吸附测试、傅里叶红外光谱测试、含/不含瓦斯煤体的程序升温试验,采用多种分析计算模型和数值模拟方法,探究了火成岩侵入区煤体的物理化学结构特征参数、甲烷-氧气置换过程、氧气物理-化学吸附状态转变以及煤-氧反应表观活化能.进一步,使用灰色关联度分析法研究煤样的物化结构特征与其低温氧化特性的相关性,并分析火成岩侵入促使煤自燃发生的内在机制,以期为侵入区采空区自然发火灾害的精准防控提供理论支撑.

1 试验材料和方法

1.1 煤样采集与制备

本文从辽宁省大兴煤矿采集火成岩影响的煤样开展研究,大兴井田位于铁法煤田火成岩活动强烈的地带.大兴煤矿 S₂906 工作面火成岩以岩床为主,侵入到煤层之中,把煤层一分为二,局部吞蚀煤层.根据以往大兴煤矿煤自燃案例分析,火成岩侵入会增大采空区煤自然发火风险.本文研究的煤样(气煤)采集于 S₂906 工作面里段,该工作面沿煤层走向布置,研究煤样沿工作面停采线采集,即沿煤层倾向采样,如图 1 所示.此外,岩床平均宽度约为 90 m,相邻煤样间距为 20 m,最远处的 DX#7 距火成岩岩床的垂直距离为 100 m,约为岩床宽度的 1 倍.

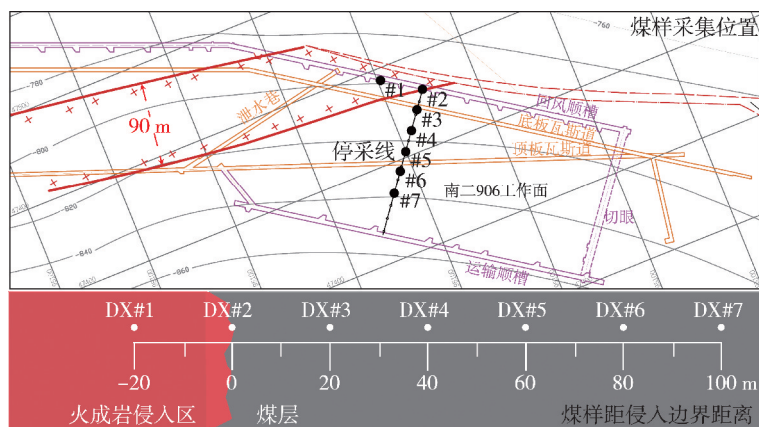


图 1 火成岩侵入区构造煤样的采集位置

Fig. 1 Locations of tectonic coal samples from igneous intrusive zones

现场实地观察发现,火成岩侵入区域内部的煤体已变成“焦炭”状态,存在大量孔洞、裂纹结构,煤质酥脆;外部煤体遭受破坏呈碎块状,其破坏类型为第Ⅲ类型,故本文使用火成岩侵入区构造煤来描述火成岩侵入影响的煤样.煤样的工业分析(空气干燥基)和元素分析数据如表 1 所示.将采集的煤样进行破碎并筛分出 3 种粒径:0.048~0.075,0.10~0.15 和 0.18~0.38 mm,以满足不同的试验要求.粒径为 0.048~0.075 mm 的煤样用于傅里叶红外光谱测试(型号为 Nicolet iS20),

该粒径较小,可以降低煤粉表面的镜面反射,提高光谱的重现性,并且更容易达到均匀分布,减少因颗粒大小不一导致的光谱差异^[23-24];0.10~0.15 mm 煤样用于物理吸氧量测试(型号为 ZRJ-1),试验流程参照国家标准 GB/T 20104—2006《煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法》^[25];0.18~0.38 mm 煤样则用于孔隙结构测试^[26](型号为 NOVA touch)和不同气相赋存条件下的程序升温试验,依据行业标准 AQ/T 1068—2008《煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法》开展试验^[27].

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analyses and elemental analyses of coal samples

 $w_B/\%$

煤样编号	工业分析				元素分析			
	水分	灰分	挥发分	固定碳	碳	氢	氧	其他
DX#1	4.08	12.88	28.51	54.53	75.76	4.01	18.48	1.75
DX#2	4.04	6.32	35.63	54.01	73.01	4.82	20.45	1.72
DX#3	4.08	7.66	35.23	55.03	71.11	4.72	22.50	1.67
DX#4	4.10	7.12	36.25	52.53	67.35	4.79	26.19	1.67
DX#5	4.20	6.82	38.08	50.90	63.63	4.96	29.67	1.74
DX#6	4.16	5.81	39.83	50.20	61.21	5.09	32.01	1.69
DX#7	4.54	5.89	38.06	51.50	61.31	4.87	32.13	1.69

1.2 试验方法

受火成岩侵入影响的构造煤具有瓦斯含量高的特点,而氧气与瓦斯的置换过程可能影响着煤氧化的进程;为分析该过程对构造煤低温氧化特性的影响,使用 2 组不同预处理煤样开展测试:组①煤样在 30℃下真空干燥 2 d 后,装入煤样罐中抽真空 1 d,负压不再变化后向煤样罐充入一定量甲烷气体,平衡 1 d 后使罐中的甲烷压力达到 1 MPa,随后进行解吸试验,使用瓦斯解吸仪记录不同时刻甲烷的解吸量,解吸试验完成的同时实现常压下甲烷相的吸附,用于低温氧化过程中甲烷

与氧气置换的研究;组②煤样在真空干燥,且在煤样罐中抽真空后暴露在空气中 1 d 进行空气相的吸附,获得空气相吸附状态的煤样,用于探究低温氧化过程的氧气物理/化学吸附和煤-氧化学反应.将 2 组煤样进行密封保存,最后开展程序升温试验.试验流程如图 2 所示.程序升温试验的初始温度设为 30℃,最高温度设为 200℃,升温速率设为 0.8℃/min,干空气流量设为 100 mL/min,使用气相色谱仪测试气流中剩余氧气的体积分数(浓度),以及 CO 和 CO₂ 浓度.

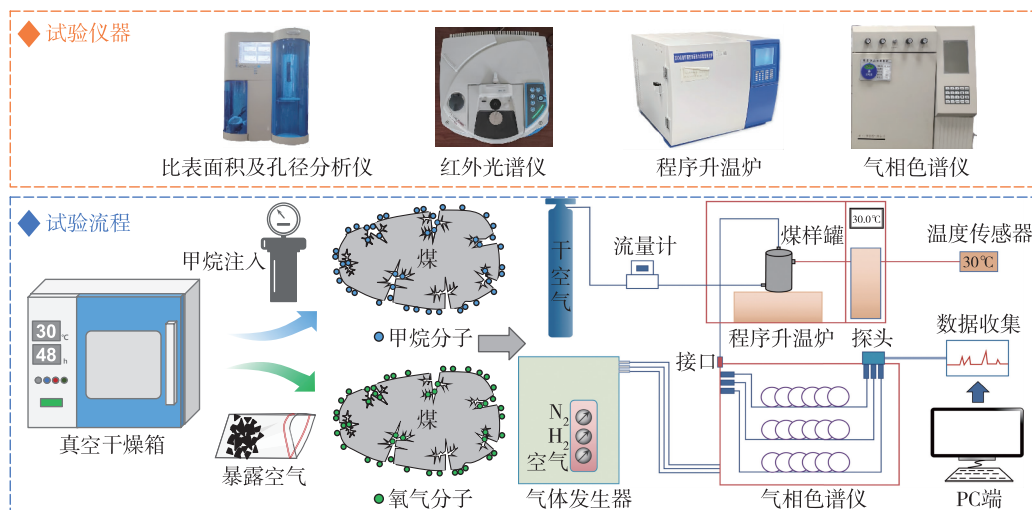


图 2 试验仪器和流程

Fig. 2 Experimental apparatus and procedures

色谱吸氧法常用来测量常温常压下煤对氧气的物理吸附量. 将 1.0 g 干燥好的煤样装入样品管中, 设置氮气流量为 30 mL/min, 在柱箱中以 105 °C 的温度处理 1.5 h; 随后在 30 °C 的温度下吸附氧气 20 min, 并测定脱附峰面积. 此外, 在相同条件下, 测试同一样品管空管吸附氧气 5 min 后的脱附峰面积, 通过比较煤样吸附试验与空白试验的脱附峰面积, 可以计算出煤样的物理吸氧量, 记为物理吸附量 Q_e , 其满足常温常压下的朗格缪尔吸附方程.

2 火成岩侵入区构造煤物化结构

2.1 构造煤孔隙结构特征

孔隙测试选用氮气和二氧化碳作为分子探针研究构造煤介孔和微孔结构特征, 其中介孔使用 BJH 方法和 FHH 模型分析了构造煤的孔容和分形维数^[28-29], 微孔则使用了 NLDFT 方法和 Sierpinski 模型^[30-31]. 此外, 使用 BET 吸附等温方程计算获得了煤的比表面积^[32].

煤的比表面积决定了与氧气的接触面积, 介孔是煤中气体运移的主要通道, 微孔则是瓦斯赋存的主要场所, 对煤的自燃倾向性和瓦斯的扩散释放特性产生重要影响. 由图 3 可知, 越靠近火成岩侵入边界, 构造煤的比表面积越大, 约 50 m 处开始大幅增加, 至侵入区域内部后煤样(DX#1)的比表面积达到了 2.478 m²/g, 与 100 m 处煤样(DX#7)相比, 增大了 237.6%, 而微孔孔容自约 30 m 处开始显著增大, 最高达到了 0.051 cm³/g.

FHH 模型和 Sierpinski 模型常被分别用于处理氮气和二氧化碳等温吸附数据^[29,31], 通过建立分形维数 D 与吸附量 V 和吸附压力 P 的关系, 即式(1)~(2), 以研究煤介孔和微孔结构特征.

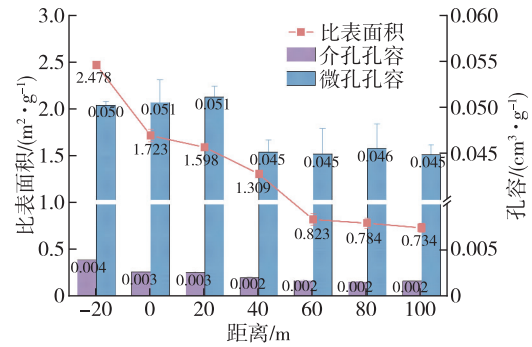


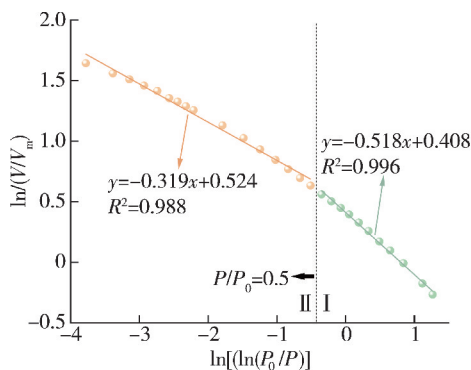
图 3 构造煤的比表面积和介孔、微孔孔容
Fig. 3 Specific surface area and mesopore and micropore volume of tectonic coals

$$\ln(V/V_m) = (D_F - 3) \ln[\ln(P_0/P)] + B, \quad (1)$$

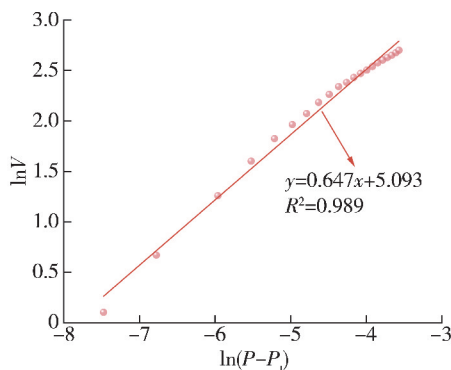
$$\ln V = (3 - D_S) \ln(P - P_t), \quad (2)$$

式中: V_m 为单层饱和吸附量, cm³/g, 由 BET 吸附等温方程计算获得; D_F 为介孔的分形维数; P_0 为试验温度下氮气的饱和蒸气压, Pa, 由仪器持续测量获得; B 为常数; D_S 为介孔的分析维数; P_t 为门限压力, Pa, 通常取二氧化碳吸附等温线上第一个点的压力值.

使用式(1)和式(2)分别对氮气和二氧化碳等温吸附数据进行线性拟合, 拟合效果如图 4 和表 2 所示, 均存在显著的线性关系, 相关系数 $R^2 > 0.98$. 图 4a 中的氮气吸附数据应以 $P/P_0 = 0.5$ 为分界线分两段拟合, 这主要与高压和低压段分子不同的吸附形式有关^[33]; 小于 0.5 时(区域 I)获得的是表面分形维数 D_{F1} , 反映介孔表面形貌; 大于 0.5 时(区域 II)得到的是空间分形维数 D_{F2} , 与介孔复杂程度有关^[34]. 由二氧化碳吸附数据拟合获得的是空间分形维数 D_S , 代表微孔复杂程度^[31], 计算方法如图 4b 所示, 以 $\ln(P - P_t)$ 为横坐标、 $\ln V$ 为纵坐标对所有数据点进行线性拟合.



(a) 基于FHH模型的氮气等温吸附数据拟合



(b) 基于Sierpinski模型的二氧化碳等温吸附数据拟合

图 4 氮气和二氧化碳等温吸附数据拟合(以 DX#1 为例)

Fig. 4 Fitting of nitrogen and carbon dioxide isothermal adsorption data (Take DX#1 for example)

由表 2 可知,构造煤的 D_{F1} , D_{F2} 和 D_S 随着距侵入区域距离的减小而逐渐增大,说明岩浆的变质作用会提高构造煤介孔表面的粗糙度和孔隙网络的复杂度. 尤其是侵入区域内部煤样的 D_{F1} 值

要远高于其余构造煤,反映出岩浆的接触变质作用会使煤孔隙表面粗糙度大幅提高,这与 DX # 1 煤样比表面积大幅增加的变化规律一致.

表 2 氮气和二氧化碳等温吸附数据的拟合效果及分形维数分析

Table 2 Fitting effects and fractal dimension analysis of nitrogen and carbon dioxide isothermal adsorption data

煤样编号	氮气等温吸附数据拟合						二氧化碳等温吸附数据拟合		
	区域 I 拟合方程	R^2	D_{F1}	区域 II 拟合方程	R^2	D_{F2}	拟合方程	R^2	D_S
DX # 1	$y = -0.518x + 0.408$	0.996	2.482	$y = -0.319x + 0.524$	0.988	2.681	$y = 0.647x + 5.093$	0.989	2.353
DX # 2	$y = -0.615x + 0.417$	0.991	2.385	$y = -0.273x + 0.636$	0.983	2.727	$y = 0.678x + 5.234$	0.986	2.322
DX # 3	$y = -0.617x + 0.418$	0.992	2.383	$y = -0.281x + 0.615$	0.983	2.719	$y = 0.712x + 5.411$	0.987	2.288
DX # 4	$y = -0.608x + 0.420$	0.995	2.392	$y = -0.301x + 0.588$	0.985	2.699	$y = 0.792x + 5.600$	0.983	2.208
DX # 5	$y = -0.625x + 0.427$	0.995	2.375	$y = -0.348x + 0.632$	0.980	2.652	$y = 0.817x + 5.536$	0.984	2.183
DX # 6	$y = -0.673x + 0.415$	0.991	2.327	$y = -0.351x + 0.596$	0.981	2.649	$y = 0.824x + 5.673$	0.981	2.176
DX # 7	$y = -0.644x + 0.420$	0.992	2.336	$y = -0.377x + 0.655$	0.983	2.624	$y = 0.811x + 5.630$	0.985	2.189

2.2 构造煤化学结构特征

使用傅里叶变换红外光谱仪分析构造煤的有机官能团的组成及其含量,进而计算获得构造煤的化学结构特征参数,探究火成岩侵入对煤分子结构的影响规律. 红外光谱仪的扫描范围设为 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数设为 64 次,采用吸收峰面积法进行吸光度与官能团含量之间的定量转换,使用 Peakfit 软件对红外谱图进行平滑、去基线和分峰拟合,最终获得构造煤中各归属有机官能团的峰面积并计算相对含量,如表 3 所示.

火成岩侵入区域外部煤样的各有机官能团含量基本上维持稳定,而侵入区域内部构造煤(DX # 1)的芳香环、羟基、含氧官能团、脂肪烃和矿物含量与外部煤样差异较大,说明岩浆的接触变质作用会对煤分子结构产生巨大影响,热变质作用几

乎不改变煤的化学结构. 接触变质作用对有机官能团的影响主要表现为芳香环、含氧官能团和脂肪烃的含量降低,羟基和矿物的含量升高. 由此可以推断出,岩浆的接触变质作用会严重破坏煤分子化学结构,导致芳香环断裂, C—O 和 C=O 转变成羟基,以及脂肪烃链断裂产生大量烃类气体.

为定量研究火成岩侵入条件下构造煤化学结构特征的变化规律,本文选取了芳香环缩合度(DOC)、芳香度(AR)、芳碳率(f_{ar}^C)、芳氢率(f_{ar}^H)、支链化程度(F)和有机成熟度(C)共 6 个特征参数,用以分别表征芳香烃中芳环的缩聚程度、煤的芳香化程度、芳香碳占总碳原子的比例、芳香氢占总氢原子的比例、脂肪链的长度以及煤中有机质的成熟度^[35-36].

表 3 构造煤中各有机官能团对应的吸收峰面积及其相对比例

Table 3 Absorption peak areas and their relative proportions corresponding to each organic functional group in tectonic coal

煤样编号	取代苯 C—H 振动		芳香环 Ar 振动		羟基 O—H 振动		含氧官能团 C—O/C=O 振动		脂肪烃 CH ₃ /CH ₂ 振动		矿物 Si—O 振动		其他	
	面积	比例/%	面积	比例/%	面积	比例/%	面积	比例/%	面积	比例/%	面积	比例/%	面积	比例/%
DX # 1	2.37	6.04	2.65	6.74	12.95	32.96	13.64	34.72	3.70	9.43	3.84	9.76	0.14	0.36
DX # 2	1.54	6.44	2.64	11.03	5.50	22.93	9.38	39.15	3.99	16.64	0.91	3.80	0	0
DX # 3	1.68	6.85	2.83	11.59	4.89	19.99	10.01	40.94	4.42	18.06	0.60	2.45	0.03	0.12
DX # 4	0.96	6.11	1.74	11.15	3.41	21.80	6.25	39.98	2.34	14.97	0.93	5.98	0	0
DX # 5	1.89	6.36	3.24	10.91	5.95	20.05	11.86	40.01	5.78	19.49	0.91	3.07	0.03	0.11
DX # 6	1.58	6.64	2.65	11.12	5.00	20.98	9.47	39.75	4.26	17.86	0.84	3.54	0.03	0.11
DX # 7	1.85	6.87	2.74	10.15	5.44	20.16	10.91	40.43	5.37	19.90	0.63	2.35	0.04	0.15

化学结构特征参数的计算公式如式(3)~(8)所示, A_x 代表峰位为 x 的峰面积, C_{al}/H_{al} 为脂肪烃中氢原子与碳原子的比例,取经验值 1.8; 特征参数的计算结果如图 5 所示.

$$DOC = \frac{A_{880 \sim 680}}{A_{1620 \sim 1480}}, \quad (3)$$

$$AR = \frac{A_{880 \sim 680}}{A_{3000 \sim 2800}}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} f_{ar}^C = 1 - \frac{H_{al}}{H} \cdot \frac{H}{C} \cdot \frac{C_{al}}{H_{al}}, \\ \frac{H_{al}}{H} = \frac{A_{3000 \sim 2800}}{A_{3000 \sim 2800} + A_{880 \sim 680}}, \end{cases} \quad (5)$$

$$f_{ar}^H = \frac{A_{880 \sim 680}}{A_{3000 \sim 2800} + A_{880 \sim 680}}, \quad (6)$$

$$F = \frac{A_{2922}}{A_{2952}}, \quad (7)$$

$$C = \frac{A_{1700 \sim 1640} + A_{1330 \sim 1030}}{A_{1700 \sim 1640} + A_{1330 \sim 1030} + A_{1480 \sim 1620}}. \quad (8)$$

图 5 显示,侵入区域外部距火成岩侵入区域越近,构造煤的支链化程度和芳碳率均表现出增长的变化趋势.值得注意的是,虽然煤大分子的支链数量不断增大,但芳香碳占总碳原子的比例也在升高,这是由于原生脂肪烃链的长度较长,一旦断裂会损失很多脂肪碳,而芳香环断裂形成的是长度较短的支链,因而相比于脂肪烃链的断裂,芳香碳的损失程度较低.由此可推测出岩浆热变质作用促生的新支链长度比较短,同时由于原生脂肪烃链的断裂,使得煤大分子中支链的长度整体上

进一步缩短,支链化程度的增大并未带来脂肪碳原子比例的升高,并且芳香环的断裂程度大于脂肪烃链的断裂程度.此外,芳香环缩合度也有所降低,这说明芳香烃中芳香环的缩聚程度降低;在煤大分子结构中,取代苯大多数存在于芳香环缩合区域的四周,且芳香环也由此开始断裂,故断裂的芳香环大部分是拥有取代基团的芳香环,并且脂肪烃链的断裂也包含取代基团从芳香环上脱落,这两者均导致取代苯含量的降低,且其降低程度大于芳香环含量的降低程度.侵入区域内部煤样(DX#1)的化学结构特征参数均高于其他煤样,表明相比于热变质作用,岩浆的接触变质作用对煤体的改造程度更高.

由上述孔隙结构测试和红外光谱测试数据分析可知,DX#6 和 DX#7 煤样的各项物化结构特征参数均相对较低且稳定,说明这 2 个煤样未受火成岩侵入的影响,为“正常煤样”,其余煤样受火成岩侵入的影响程度随着距离的缩短而增大.

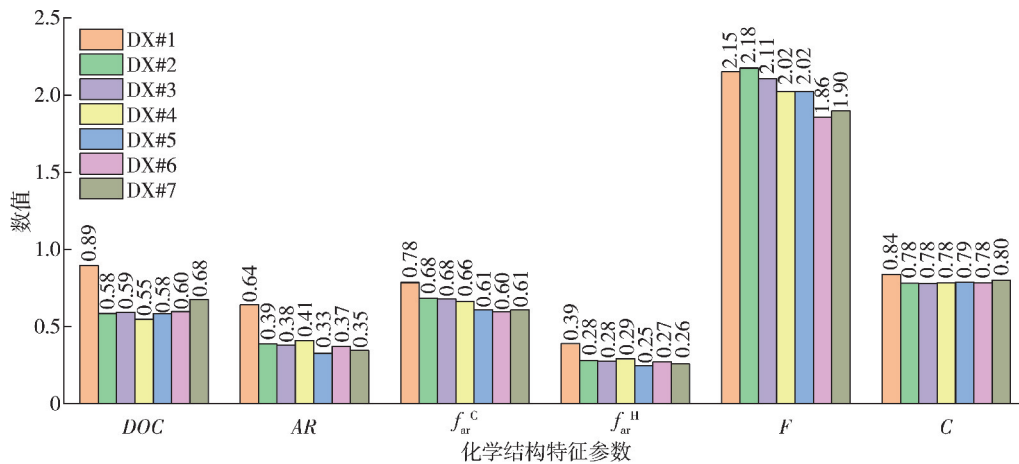


图 5 构造煤的化学结构特征参数分析

Fig. 5 Parametric analysis of chemical structure characteristics of tectonic coals

3 火成岩侵入区构造煤低温氧化过程

3.1 低温氧化过程中甲烷-氧气的置换

采空区遗煤中含有残存瓦斯,氧气进入煤体的同时,瓦斯也在不断解吸.氧气首先在范德华力的作用下以物理吸附的形式附着在煤表面,吸附热使得煤氧结合形成氧化络合物;随着低温氧化的进行,煤体温度逐渐升高、不断解吸释放出瓦斯,进一步促进氧气进入煤体.

为探究含瓦斯构造煤在不同温度下的耗氧特性,本文开展了程序升温试验,组①煤样的耗氧曲线如图 6 所示.随着试验温度的升高,甲烷脱附使

得氧气的吸附位点增多,氧气分子吸附的同时伴随着煤体内外氧气浓度梯度增大,促进了氧气向煤体内部的扩散.当温度达到 80 °C 时,气流中的氧气浓度开始下降,表明随着瓦斯含量的降低,煤体中氧气的吸附开始占据主导地位;其中,煤样 DX #3 的耗氧量大于其他煤样,可见岩浆的热变质作用会加快甲烷与氧气的置换,证实了热变质作用对煤体的煤层气吸附特性有影响.

甲烷与氧气的置换是一个复杂的动态过程,受到孔隙结构、残存瓦斯含量、瓦斯扩散系数以及环境参数等因素的共同影响.为定量分析火成岩侵入区含瓦斯煤样的低温氧化特性,采用数值模

拟方法分析甲烷与氧气的置换过程. 由于外界空气流量与颗粒煤内部残存瓦斯的绝对压力都为 0.1 MPa, 而颗粒煤内外气体浓度不同, 甲烷扩散出煤体所带来的分压降低将由空气相补充, 因此分析同一时间内甲烷外扩散导致的颗粒煤内部甲烷压力分布变化, 即可定量评估不同构造煤甲烷与氧气置换过程的差异, 图 7 为甲烷与氧气置换示意图. 测试获得构造煤的基本物性和瓦斯特性参数, 见表 4.

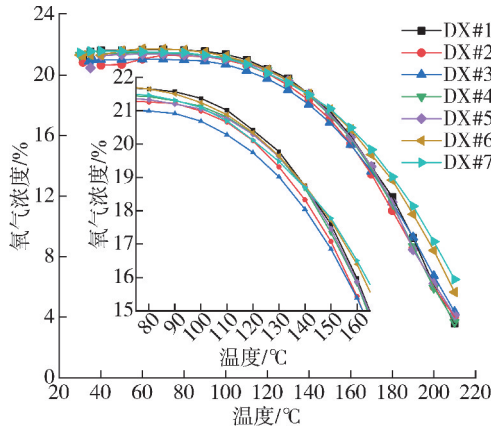


图 6 低温氧化过程中含瓦斯构造煤的耗氧曲线
Fig. 6 Oxygen consumption curves of gas-containing tectonic coals during low-temperature oxidation process

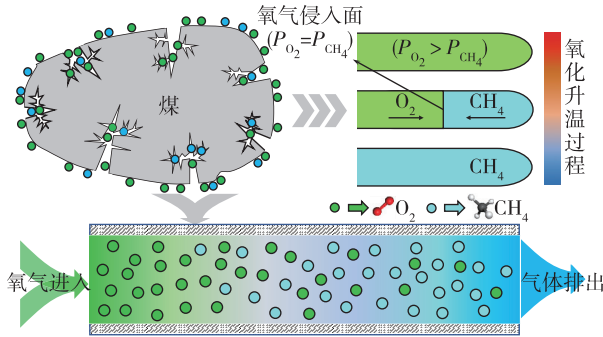


图 7 甲烷与氧气置换示意
Fig. 7 Schematic diagram of methane and oxygen substitution

表 4 构造煤的基本物性参数

Table 4 Basic physical parameters of tectonic coals

样品编号	孔隙率/ %	视密度/ (g · cm ⁻³)	朗缪尔 体积/ (m ³ · t ⁻¹)	朗缪尔 压力/ MPa	扩散系数/ 10 ⁻¹³ (m ² · s ⁻¹)
DX #1	7.21	1.254	21.56	2.07	0.54
DX #2	6.72	1.250	19.36	1.59	4.80
DX #3	6.77	1.240	20.95	1.55	6.32
DX #4	8.10	1.242	20.29	1.95	4.79
DX #5	6.80	1.236	20.68	2.14	3.10
DX #6	7.10	1.240	17.25	1.72	4.45
DX #7	6.25	1.249	19.56	1.70	3.13

根据颗粒煤内部的质量守恒方程可知, 单位时间内颗粒煤瓦斯的质量变化等于扩散出煤体的瓦斯量, 即式(9); 整合式(9)、理想气体状态方程和菲克第二定律可得瓦斯流动方程, 如式(11)所示^[37-38]. 采用 Comsol Multiphysics 5.6 软件进行数值模拟, 选择球体模型作为颗粒煤的几何模型, 模型直径取颗粒煤粒径范围的均值(0.3 mm), 温度参数依据程序升温试验的煤体温升数据构造一个插值函数, 详细的模拟参数见表 5.

$$\frac{\partial m_m}{\partial t} = -Q_s, \quad (9)$$

$$m_m = \frac{V_L p_m}{p_m + p_L} \cdot \rho_g \rho_c + \varphi_m \frac{M_g}{RT} p_m, \quad (10)$$

$$\left[\frac{V_L p_L \rho_g \rho_c}{(p_m + p_L)^2} + \varphi_m \frac{M_g}{RT} \right] \frac{\partial p_m}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_m \frac{M_g}{RT} \nabla p_m \right) = 0, \quad (11)$$

式中: m_m 为单位体积煤颗粒的瓦斯质量, kg/m³, 可结合朗缪尔方程和理想气体状态方程计算获得, 如式(10)所示; p_m 为煤内部瓦斯压力, MPa; Q_s 为单位体积煤颗粒同外界的质量交换速率, 由菲克第二定律计算, kg/(m³ · s); ∇ 为哈密顿算子.

表 5 颗粒煤解吸模拟参数汇总表

Table 5 Summary of simulation parameters for desorption of granular coal

序号	参数名称	取值
1	孔隙率 φ_m	见表 4
2	视密度 ρ_c	见表 4
3	朗缪尔体积 V_L	见表 4
4	朗缪尔压力 p_L	见表 4
5	扩散系数 D_m	见表 4
6	煤体温度 T	插值函数
7	甲烷摩尔体积 V_M	0.0224 m ³ /mol
8	甲烷摩尔质量 M_g	16 g/mol
9	热力学常数 R	8.314 J/(mol · K)
10	煤颗粒半径 r	0.3 mm
11	甲烷气体密度 ρ_g	0.717 kg/m ³

图 8 绘制出了模拟第 10 000 s 时颗粒煤截面的甲烷绝对压力云图和直径上的压力曲线, 清晰地展现出颗粒煤内部的瓦斯压力由中心至外表面逐渐降低, 并且截面上不同位置处的压降程度也存在差异; 截线压力曲线更直观地展示了从煤颗粒内部到外表面各位置的压力变化情况. 为定量评估甲烷在煤颗粒内部的扩散过程, 本研究设定了一个阈值, 即初始甲烷压力的一半, 由此可以界

定甲烷压力小于 $0.5P_0$ 的区域,进而计算出这些区域的径向深度以及在煤颗粒体积中的占比,并将径向压降深度和压降体积占比作为比较构造煤低温氧化过程中甲烷-氧气置换过程的表征参数,如图 9 所示.对于受岩浆热变质作用影响的煤样,

距离火成岩侵入区域越近,整体上甲烷与氧气的置换就越快;特别是样品 DX#3,其径向压降深度和压降体积占比高达 0.118 mm 和 99%,显著高于其他煤样;而受接触变质影响煤样(DX#1)的甲烷-氧气置换远慢于其他煤样.

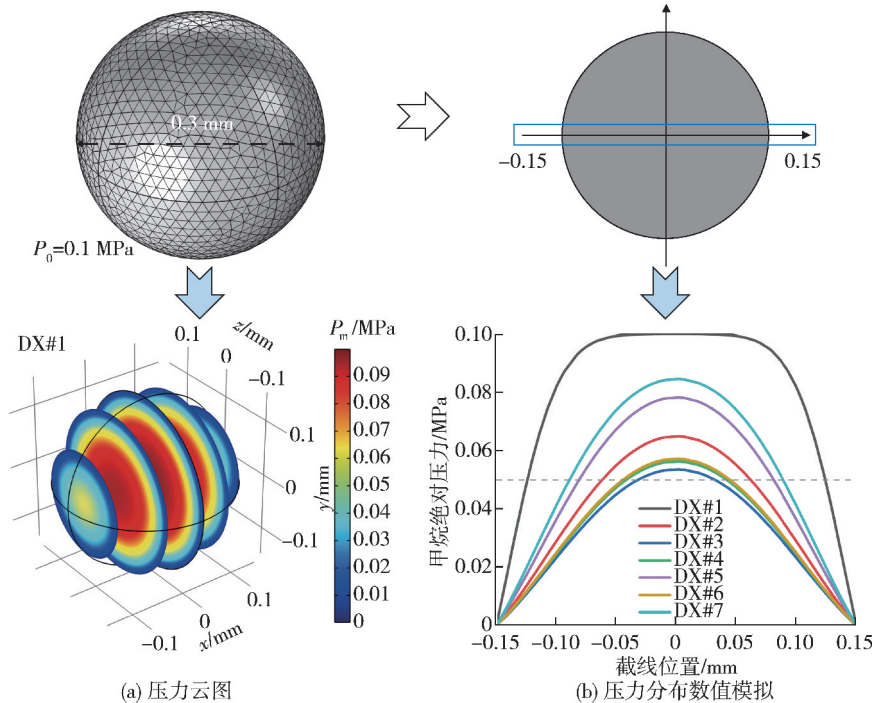


图 8 颗粒煤的甲烷压力分布数值模拟结果

Fig. 8 Numerical simulation results of methane pressure distribution in granular coal

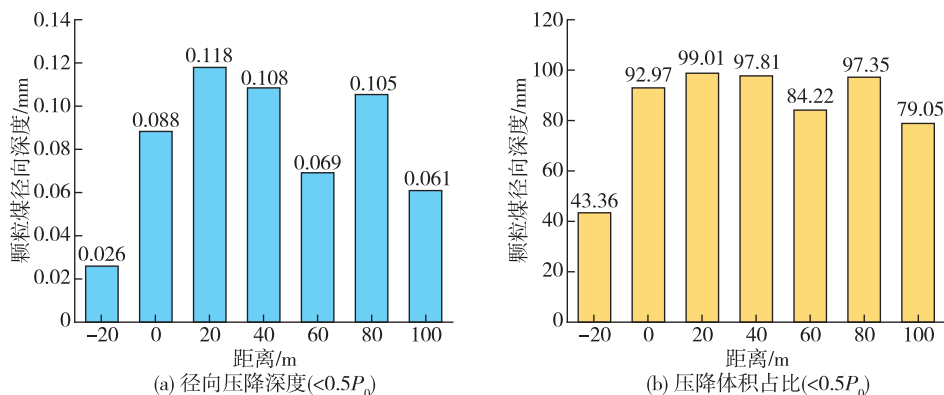


图 9 甲烷-氧气置换的表征参数

Fig. 9 Characterization parameters for methane-oxygen substitution

3.2 低温氧化过程中氧气物理-化学吸附状态的转变

煤的低温氧化起始于氧气的物理吸附,随着煤体温度的升高,物理吸附逐渐转变为化学吸附,直至与煤发生强烈的氧化反应.为探究火成岩侵入对煤低温氧化初期的影响,需对煤中氧气的物理/化学吸附进行定量分析.基于色谱吸氧法测得的物理吸氧量如表 6 所示,构造煤的物理吸氧量与其经历的变质作用程度密切相关,具体而言,经历

岩浆接触变质作用和热变质作用的煤样表现出较高的物理吸氧量,且热变质作用对煤体物理吸氧量的提高更为显著,与 100 m 处 DX#7 煤样的 $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、受接触变质作用影响煤样(DX#1)的 $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ 相比,热变质作用改造的 DX#2~#4 煤样物理吸氧量达到了 $0.76\sim 0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$. DX#1 煤样虽然孔隙结构更加发育,但其化学惰性组分含量较高,在这两方面的共同作用下导致 DX#1 煤样的物理吸氧量低于 DX#2~#4,但高于 DX

#6 和 DX#7 煤样。

表 6 构造煤的物理吸氧量

Table 6 Physical oxygen uptake of tectonic coals

煤样 编号	DX#1	DX#2	DX#3	DX#4	DX#5	DX#6	DX#7
物理 吸氧量/ ($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1})	0.66	0.78	0.79	0.76	0.69	0.64	0.58

对于程序升温试验,单位质量煤样的耗氧速率可由式(12)计算.获得不同温度下的耗氧速率后,依据温升曲线找到不同温度下对应的时间点后,可获得耗氧速率与时间的关系曲线,进而积分得到不同温度时刻的总耗氧量 Q_s^T .随着温度的升高,氧气与煤镜质组之间的范德华力减弱,氧气的理论物理吸附量随之减少,可用式(14)来描述不同温度条件下氧气的物理吸附量.然而,试验中的吸附质是空气,根据文献[22]可知, N_2 在煤孔隙中的吸附选择性类似于 O_2 ,其余气体在空气中的含量很低,可以忽略不计;因此,引入氧气在空气中的分压 0.21,其与 $P_L^{O_2}$ 相比很小,式(14)的分母 ($P_L^{O_2} + p_0$) 可视为不变,可知试验初始状态煤的氧气物理吸附量为 $0.21Q_c$,因此式(14)可修改为式(15).因此,对于组②煤样经空气相吸附处理后,当温度由 T_0 升至 T 时,氧气的理论解吸量 Q_d^T 可表示为式(16).

温度的升高常伴随着氧气的解吸,理论上煤中氧气的物理吸附量会减少,然而试验结果却显示存在耗氧现象,与理论预期不符.文献[39]研究发现氧气分子物理吸附释放的热量以及试验环境的供热共同作用于煤的大分子结构时,会活化煤分子中易活化的化学结构,这促使部分处于物理吸附状态的氧气分子转变成了化学吸附状态,同时也促进了氧气分子在其他自由态位点的物理吸附,从而推进了低温氧化进程.结合本文试验现象可知,氧气的物理吸附不仅会增强化学吸附的进程,而且会导致理论解吸的氧气并不会完全解吸出来,部分氧气转化为了不可逆的化学吸附状态.因此,外界的耗氧现象补充了煤体内部的理论物理吸附量以及一定量的化学吸附量,由此可以将理论解吸量与外部耗氧量之和视为化学吸附量 Q_c^T ,通过式(17)获得.进一步,便可得到温度 T 下总的氧气吸附量 Q^T ,即理论物理吸附量与理论化学吸附量之和.

$$V_{O_2,m}^T = \frac{QC_{O_2}^0}{m_c} \cdot \ln \left[\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^T(t)} \right], \quad (12)$$

$$Q_s^T = \int_{t_0}^t \frac{QC_{O_2}^0}{m_c} \cdot \ln \left[\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^T(t)} \right] dt, \quad (13)$$

$$Q_P^T = \frac{V_L^{O_2} p_0}{P_L^{O_2} + p_0} \exp \left[-\frac{c_2(T - T_0)}{1 + c_1 p_0} \right], \quad (14)$$

$$Q_P^T = 0.21Q_c \exp \left[-\frac{c_2(T - T_0)}{1 + c_1 p_0} \right], \quad (15)$$

$$Q_d^T = 0.21Q_c \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{c_2(T - T_0)}{1 + c_1 p_0} \right] \right\}, \quad (16)$$

$$Q_C^T = Q_s^T + Q_d^T = \int_{t_0}^t \frac{QC_{O_2}^0}{m_c} \cdot \ln \left[\frac{C_{O_2}^0}{C_{O_2}^T(t)} \right] dt + 0.21Q_c \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{c_2(T - T_0)}{1 + c_1 p_0} \right] \right\}, \quad (17)$$

$$Q^T = Q_P^T + Q_C^T, \quad (18)$$

式中: $V_{O_2,m}^T$ 为单位质量煤样的耗氧速率, $\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{g})$; Q 为干空气流量, m^3/s ; $C_{O_2}^0$ 为新鲜干空气的氧气体积分数, 20.96%; $C_{O_2}^T(t)$ 为温度为 T 时仪器出口的氧气体积分数, %; m_c 为试验所用煤样质量, 取 50 g; Q_P^T 为不同温度下的氧气物理吸附量, m^3/g ; $V_L^{O_2}$ 为氧气极限吸附量, m^3/g ; p_0 为常压, 0.1 MPa; $P_L^{O_2}$ 为氧气的极限吸附压力, MPa; T_0 为初始温度, 303 K; c_1 为压力系数, 0.07 MPa^{-1} ; c_2 为温度系数, 0.01 K^{-1} ; 当理论化学吸附量达到总吸附量一半时表明进入化学吸附主控阶段,煤体氧化进程开始加速,将此时的温度定义为吸附主控转变温度.低温氧化进程中氧气的物理吸附量、化学吸附量以及总吸附量随温度的变化曲线如图 10 所示.氧气在煤体中的物理吸附具有双重作用,当氧气的物理吸附处于主控时,吸附作用通过释放吸附热来向环境提供能量,这一能量的释放有助于活化煤的化学结构,从而促进氧气化学吸附的进程;而当化学吸附处于主控时,物理吸附以其可以快速达到饱和的特点,为化学吸附和氧化反应提供必要的氧气供应,具体表现为,氧化温度升高后,物理吸附会加快捕捉游离状态的氧气分子,并迅速转变为化学吸附状态,这一动态过程会随着低温氧化进程的加深而强化.

对于 DX#1 和 DX#2 煤样,尽管它们具有更大的煤氧接触面积和更发达的孔隙结构,但由于受到岩浆接触变质作用的影响,缺乏足够的活性物质参与氧化反应,导致它们的吸附转变温度较高,DX#1 的转变温度达到了 $76.34 \text{ }^\circ\text{C}$,化学吸附进程缓慢.然而,DX#3 的转变温度仅有 55.22

℃, 超过转变温度后, 其化学吸附量的增长趋势逐渐与总吸附量的增长趋势重合, 耗氧量开始迅速增大. 此外, 随着距火成岩侵入距离的增大, 转变温度也会有不同程度的升高, DX # 7 煤样的转变

温度达到了 74.64 ℃, 相比于 DX # 3 提高了 19.42 ℃, 可见岩浆的热变质作用会提高煤样的化学吸氧能力.

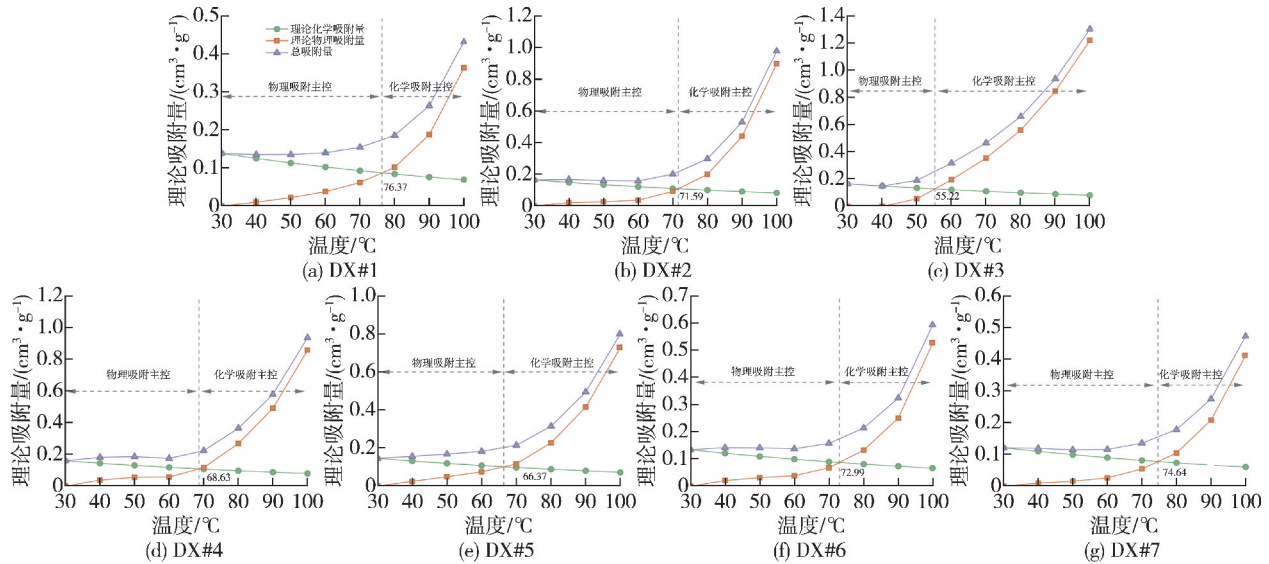


图 10 氧气吸附主控形态与物理-化学吸附主控转变温度分析

Fig. 10 Oxygen master adsorption pattern and adsorption transition temperature analysis

3.3 低温氧化过程中氧化反应的活化能

煤低温氧化过程加速氧化阶段的主要特征是发生强烈的煤-氧复合反应, 物理、化学吸附所积聚的热量提供了煤-氧发生氧化反应所需的活化能, 进而释放出更多的能量. 在加速氧化阶段, 少部分氧气分子在快速经历物理、化学吸附后与煤发生氧化反应, 大部分氧气分子直接与煤中已活化的活性基团或反应生成的烃类气体发生氧化反应; 其中, 煤样氧化反应的活化能是判断其发生氧化反应和进入加速氧化阶段难易程度的重要指标.

低温氧化过程中随着煤体温度的升高, 煤中有机官能团活化后与氧气反应生成大量的 CO, CO₂ 等气态产物, 简要反应方程如式(19)所示. 现有研究多是基于阿伦尼乌斯公式和耗氧速率计算获得煤样氧化反应的表现活化能, 但由于耗氧速率的计算也将氧气的物理、化学吸附量包含在内, 因此该计算方法在物理或化学吸附占主控时会产生较大的误差. 为解决这一问题, 本文利用化学反应速率公式, 将耗氧速率与活化能的关系转化为 CO, CO₂ 生成速率与活化能的关系, 因为由式(19)可知反应体系中的 CO 和 CO₂ 都是由煤体发生氧化反应生成的, 因此各煤样的氧化反应速率可表示为式(20). 在程序升温试验中, 由于装置升温速率较慢, 煤样罐中各点煤体温度可视为相同, 假设气流和生成的气态产物均沿煤样罐的轴向流

动, 则 CO 和 CO₂ 的生成速率满足式(21); 将式(20)代入式(21)并对等式两端积分可得式(22), 其中等式左右两端积分上下限分别为 [0, L] 和 [0, C_{CO/CO₂}^{out}]; 进一步, 对式(22)两端取自然对数并整理可得式(23).



$$V_{\text{O}_2}^T = \frac{V_{\text{CO}}^T}{m} = \frac{V_{\text{CO}_2}^T}{n} = AC_{\text{O}_2}^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (20)$$

$$V_{\text{CO/CO}_2}^T \cdot S dx = Q dC_{\text{CO/CO}_2}, \quad (21)$$

$$\begin{cases} mALSC_{\text{O}_2}^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = QC_{\text{CO}}^{\text{out}}, \\ nALSC_{\text{O}_2}^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = QC_{\text{CO}_2}^{\text{out}}, \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} \ln C_{\text{CO}}^{\text{out}} = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{mALSC_{\text{O}_2}^0}{Q}\right), \\ \ln C_{\text{CO}_2}^{\text{out}} = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{nALSC_{\text{O}_2}^0}{Q}\right), \end{cases} \quad (23)$$

式中: m 和 n 分别为煤-氧反应方程中 CO 和 CO₂ 的化学计量数; $V_{\text{O}_2}^T$, V_{CO}^T 和 $V_{\text{CO}_2}^T$ 分别为单位体积煤样的耗氧速率、CO 和 CO₂ 的生成速率, $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; A 为指前因子; E 为活化能, J/mol ; S 为煤样罐横截面面积, 取 0.00159 m^2 ; x 为气流通过的轴向距离, m ; L 为煤的高度, 取 0.065 m ; $C_{\text{CO}}^{\text{out}}$ 和 $C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ 分别为出口处 CO 和 CO₂ 的体积分数.

使用式(24)对横坐标为 $1000/T$ 、纵坐标为

$\ln C_{\text{CO}/\text{CO}_2}^{\text{out}}$ 的数据组进行线性拟合,利用拟合直线的斜率计算出不同氧化反应阶段的表观活化能;拟合效果如图 11 所示,基于 CO 和 CO₂ 生成浓度的线性拟合明显都可以分为 2 个区域(区域 A 和 B,区域 C 和 D)分别进行拟合,区域 B 和 D 的出现是由于煤体已进入深度氧化阶段,此时的氧气浓度已降至接近于 0,缺乏充足的氧气供应导致 CO 和 CO₂ 的生成速率显著降低。

分析表 7 可知,距火成岩侵入区域越近,基于 CO 和 CO₂ 生成浓度计算获得的表观活化能 E_A 和 E_C 整体上呈现出先降低后增加的变化规律,表明岩浆的热变质作用使得煤-氧化反应的表观活化能降低,即煤体发生氧化反应所需的能量更少,遗落至采空区后更易形成煤自燃隐患。这可能是由于受热变质作用影响煤样的孔隙网络更复杂、孔隙表面粗糙度更大,煤样的吸氧能力变强,更易于发生氧化反应。此外,虽然煤样 DX#1 拥有较高的比表面积,会增大与氧气的接触面积,但其受接触变质作用的影响变质严重,灰分和矿物含量显著高于其他煤样,孔隙表面氧化活性物质、吸附/反应位点数量较少,这导致 DX#1 煤样的表观活化能比 100 m 处煤样(DX#7)更高。对于深度氧化阶段的表观活化能 E_B 和 E_D ,其数值保持相对稳定。

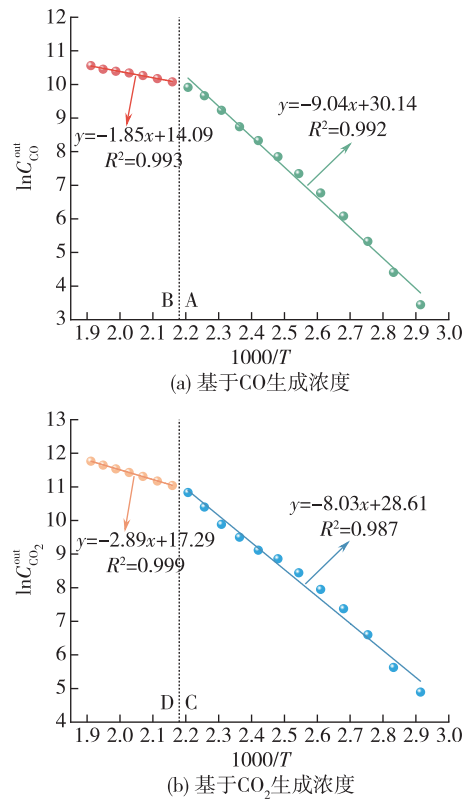


图 11 基于 CO 和 CO₂ 生成浓度不同氧化阶段的线性拟合(以 DX#1 为例)

Fig. 11 Linear fitting for different oxidation stages based on CO and CO₂ production concentrations (Take DX#1 for example)

表 7 基于 CO 和 CO₂ 生成浓度的线性拟合及氧化反应活化能分析

Table 7 Linear fitting and activation energy analysis of oxidation reactions based on CO and CO₂ production concentrations

煤样编号	CO 生成浓度数据拟合				CO ₂ 生成浓度数据拟合			
	区域 A 拟合方程	E_A	区域 B 拟合方程	E_B	区域 C 拟合方程	E_C	区域 D 拟合方程	E_D
DX#1	$y = -9.04x + 30.14$	75.15	$y = -1.85x + 14.09$	15.39	$y = -8.03x + 28.61$	66.73	$y = -2.89x + 17.29$	24.05
DX#2	$y = -8.58x + 29.02$	71.35	$y = -1.70x + 13.79$	14.13	$y = -8.30x + 28.65$	69.00	$y = -3.51x + 18.43$	29.21
DX#3	$y = -8.38x + 28.47$	69.68	$y = -1.65x + 13.64$	13.74	$y = -7.62x + 27.31$	63.36	$y = -3.31x + 18.10$	27.52
DX#4	$y = -8.40x + 28.46$	69.88	$y = -1.93x + 14.18$	16.02	$y = -7.86x + 27.97$	65.33	$y = -3.10x + 17.66$	25.79
DX#5	$y = -8.18x + 27.90$	67.97	$y = -1.93x + 14.20$	16.03	$y = -7.55x + 26.87$	62.74	$y = -3.53x + 18.38$	29.37
DX#6	$y = -8.25x + 28.11$	68.60	$y = -1.80x + 13.95$	14.98	$y = -7.71x + 27.31$	64.14	$y = -3.60x + 18.57$	29.94
DX#7	$y = -8.55x + 28.87$	71.06	$y = -1.75x + 13.84$	14.56	$y = -8.03x + 28.13$	66.83	$y = -2.88x + 17.13$	23.94

注: E_A 、 E_B 、 E_C 和 E_D 的单位为 kJ/mol。

4 火成岩侵入区构造煤物化结构特征与其低温氧化过程的关联性

受火成岩侵入影响的煤层更易发生煤自燃,这是煤体内部自身因素与外部环境因素共同作用的结果,其中火成岩侵入对煤体内在物理化学结构的改造与这一现象息息相关。为掌握火成岩侵入对煤体低温氧化过程的内在影响机制,需获得构造煤物化结构特征与其低温氧化特性的关联程度。本文选用灰色关联分析(Grey Relational Analysis, GRA)方法,用于分析 12 个物化结构特征参

数(比表面积、介孔孔容、介孔表面形貌、介孔机构复杂度、微孔孔容、微孔结构复杂度、芳香环缩合度、芳香度、芳碳率、芳氢率、支链化程度和有机成熟度)与低温氧化特性指标参数的关联关系,其中,指标参数包括表征甲烷-氧气置换过程的径向压降深度和压降体积占比,表征氧气物理/化学吸附的物理吸氧量和物理-化学吸附主控转变温度,以及 E_A 和 E_C ,用以表征煤-氧化学反应。由此,通过分析灰色关联度的大小可获得火成岩侵入带来的物化结构特征参数变化对构造煤低温氧化过程的影响程度。

灰色关联分析适用于小样本、信息不完全的数据,可以确定各因素与目标变量的相关性,尤其对孔隙表面粗糙度、孔隙网络复杂度等这种模糊性较强的数据特别有效.将某一特定低温氧化特性指标参数的各煤样数值组成参考数列 \mathbf{X}_0 ,将物化结构特征参数的所有数值组成比较数列 \mathbf{X}_i ;然后对 \mathbf{X}_0 和 \mathbf{X}_i 进行归一化处理,本文采用均值化方法,如式(26)所示;记 a 为 $|x'_i(k) - x'_0(k)|$ 的最大值, b 为其最小值, k 为样品数量, i 为样品序号.则每个比较数列 \mathbf{X}_i 与参考数列 \mathbf{X}_0 的关联系数 ξ_i 可用式(27)计算,其中 ρ 为分辨系数,取值范围为 $0 \sim 1$,一般取 0.5 .最后使用均值法得到各物化结构特征参数与特定低温氧化特性指标参数的灰色关联度 γ .

$$\mathbf{X}_0 = [x_0(1), x_0(2), \dots, x_0(k)]^T, k = 1, 2, \dots, 7, \quad (24)$$

$$\begin{cases} \mathbf{X}_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{i7}]^T, i = 1, 2, \dots, 12, \\ x_i = [x_i(1), x_i(2), \dots, x_i(k)]^T, \end{cases} \quad (25)$$

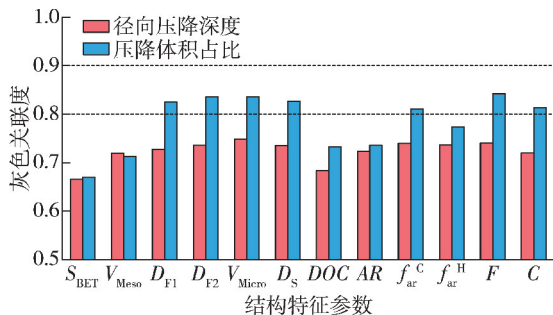
$$\begin{cases} \mathbf{X}'_0 = \mathbf{X}_0 / \frac{1}{7} \sum_{k=1}^7 x_0(k) \\ = [x'_0(1), x'_0(2), \dots, x'_0(k)]^T, \\ \mathbf{X}'_i = \mathbf{X}_i / \frac{1}{7} \sum_{k=1}^7 x_i(k) \\ = [x'_i(1), x'_i(2), \dots, x'_i(k)]^T, \end{cases} \quad (26)$$

$$\xi_i = \frac{a + \rho b}{|x'_i(k) - x'_0(k)| + \rho b}, \quad (27)$$

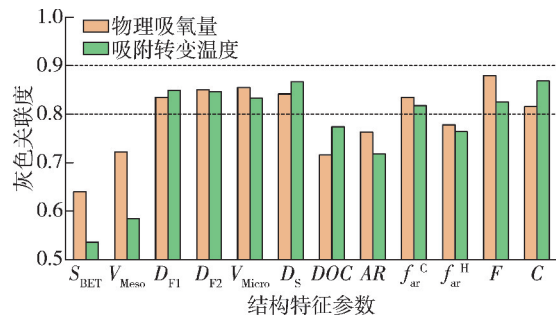
$$\gamma = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 \xi_i. \quad (28)$$

参照现有分类方法并结合本文计算结果,若物化结构特征参数与某一过程 2 个指标参数的灰色关联度均大于 0.9 ,则定义该结构特征参数与该过程具有强关联关系;若均大于 0.8 ,则定义为较强关联关系;若仅与 1 个指标参数的灰色关联度大于 0.8 ,则定义为一般关联关系.图 12 展示了 12 个物化结构特征参数与甲烷-氧气置换、氧气物理/化学吸附和煤-氧化学反应指标参数的灰色关联度.其中,介孔表面粗糙度、介孔结构复杂度、微孔孔容、微孔结构复杂度、支链化程度和有机成熟度共 6 个结构特征参数与煤-氧化学反应呈现出强关联关系,芳碳率和芳氢率与其是较强关联关系;此外,上述 6 个结构特征参数和芳碳率与氧气物理/化学吸附和甲烷-氧气置换的关系分别为较强关联和一般关联,具体关系详细绘制于图 12d.

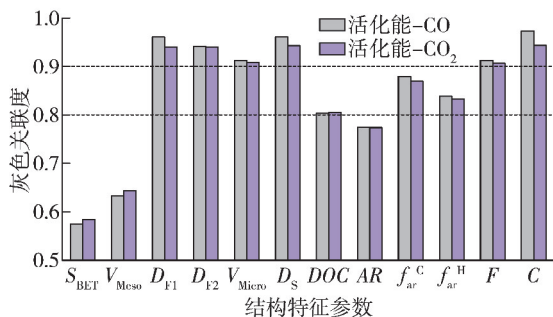
由此可见,火成岩侵入主要是通过改造煤体的介孔表面粗糙度、介孔结构复杂度、微孔孔容、微孔结构复杂度、芳碳率、支链化程度和有机成熟度,进而影响煤体的低温氧化过程.



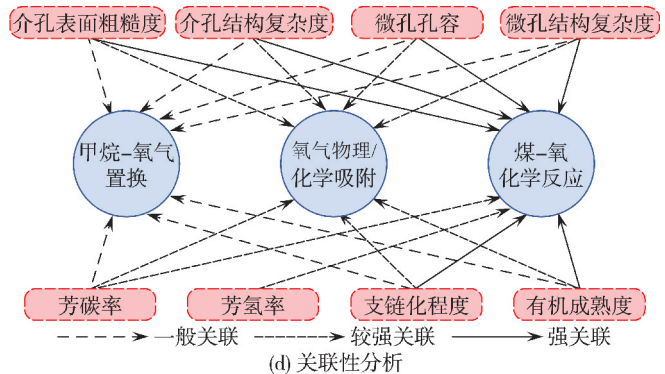
(a) 甲烷-氧气置换过程



(b) 氧气物理-化学吸附过程



(c) 煤-氧化学反应过程



(d) 关联性分析

图 12 物化结构特征参数与低温氧化特性指标参数的关联度分析

Fig. 12 Correlation analysis between parameters of physical and chemical structure characteristics and index parameters of low-temperature oxidation properties

结合上文构造煤物化结构特征和低温氧化过程的分析可知：火成岩侵入区的煤体受岩浆热变质作用的影响，孔隙表面粗糙度和孔隙网络复杂度以及煤大分子的支链化程度显著提高，一方面促进煤体内部甲烷与氧气的置换过程，增大煤体常温常压下的物理吸氧量，释放出更多的吸附热使得低温氧化过程更快地由物理吸附主控转变为化学吸附主控；另一方面促使煤大分子芳香烃、脂肪烃断裂形成更多长度更短的支链，其与氧气接触容易大量断裂、脱落；两方面因素共同作用使得构造煤与氧气反应的活化能降低，吸收物理、化学吸附热后更易于演变成剧烈的氧化反应，因此火成岩侵入区构造煤的自然倾向性升高。

5 结 论

1) 研究了火成岩侵入区构造煤孔隙结构和化学结构特征。相比于热变质作用，岩浆的接触变质作用对煤体结构的改造程度更高。变质作用会提高煤体孔隙表面的粗糙度和孔隙网络的复杂度，影响范围约为岩床宽度的一半。煤中有机官能团主要受接触变质作用的影响，表现为芳香环、含氧官能团和脂肪烃含量降低，羟基和矿物含量升高，以及 6 种化学结构特征参数增大。

2) 分析了火成岩侵入区构造煤低温氧化过程中的甲烷-氧气置换、氧气物理/化学吸附和煤-氧化学反应。岩浆的热变质作用强化了煤中甲烷与氧气的置换，而接触变质影响煤样的置换过程远慢于其他煤样；经历岩浆变质作用的煤样表现出较高的物理吸氧量，且热变质作用影响煤样的物理-化学吸附主控转变温度最低仅有 55.22 °C，降低了约 20 °C；岩浆的热变质作用使煤样氧化反应的表观活化能降低，而接触变质作用煤样的表观活化能比正常煤样更高。

3) 基于灰色关联分析探究了火成岩侵入对煤体低温氧化过程的内在影响机制。受岩浆热变质作用影响的煤体，孔隙表面粗糙度和孔隙网络复杂度及煤大分子的支链化程度显著提高，不仅促进了煤体内部甲烷与氧气的置换，增大煤体物理吸氧量使得低温氧化过程更快地由物理吸附主控转变为化学吸附主控，而且促使煤大分子芳香烃、脂肪烃断裂形成了更多长度更短的支链，致使构造煤与氧气反应的活化能降低，易于氧化自燃。

参考文献：

[1] QIN Y J, JIN K, TIAN F C, et al. Effects of ultrathin

igneous sill intrusion on the petrology, pore structure and ad/desorption properties of high volatile bituminous coal: Implications for the coal and gas outburst prevention[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123340.

[2] 唐 辉, 曲 宝, 杨俊民, 等. 火成岩侵入煤层工作面回撤期间自然发火防治技术[J]. *煤矿安全*, 2018, 49(12): 72-74.

TANG Hui, QU Bao, YANG Junmin, et al. Natural fire control technology during coal face retraction by igneous rock intrusion [J]. *Safety in Coal Mines*, 2018, 49(12): 72-74.

[3] 秦波涛, 史全林, 曲 宝, 等. 火成岩侵蚀煤层易自然发火特性及关键致因研究[J]. *矿业科学学报*, 2023, 8(1): 15-25.

QIN Botao, SHI Quanlin, QU Bao, et al. The key causes and characteristics of spontaneous combustion of coal seams affected by igneous intrusion[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 8(1): 15-25.

[4] 梁洪军, 毕 强, 曲 宝, 等. 火成岩侵入条件下煤低温氧化特性实验研究[J]. *煤矿安全*, 2018, 49(8): 43-47.

LIANG Hongjun, BI Qiang, QU Bao, et al. Research on low temperature oxidation characteristics of coal under the condition of igneous intrusion[J]. *Safety in Coal Mines*, 2018, 49(8): 43-47.

[5] ZHANG Y F, YANG Y L, WANG G Q, et al. Changes in physical and chemical structure and Full-stage oxidation characteristics of coal caused by igneous intrusion[J]. *Energy*, 2024, 288: 129780.

[6] 毕 强. 大兴矿火成岩侵入条件下煤自燃特性及防治技术研究[D]. 葫芦岛: 辽宁工程技术大学, 2017.

BI Qiang. Study on the characteristics and prevention technologies of spontaneous combustion of coal under igneous intrusions in Daxing Mine[D]. Huludao: Liaoning Technical University, 2017.

[7] LI W, ZHU Y M, WANG H. The effects of igneous intrusions on coal-bed macerals, maturity, and adsorption[J]. *Energy Sources, Part A*, 2017, 39(1): 58-66.

[8] GOODARZI F, GENTZIS T, GRASBY S E, et al. Influence of igneous intrusions on thermal maturity and optical texture; Comparison between a bituminous marl and a coal seam of the same maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 198: 183-197.

[9] YOKSOULIAN L E, RIMMER S M, ROWE H D. Anatomy of an intruded coal, II: effect of contact metamorphism on organic $\delta^{13}\text{C}$ and implications for the release of thermogenic methane, Springfield (No. 5)

- Coal, Illinois Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 158:129-136.
- [10] 富向,沙慧慧,陈志平,等.热力-动力复合变质煤的瓦斯放散特征及表征指标研究[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(6):641-648.
FU Xiang, SHA Huihui, CHEN Zhiping, et al. Study on gas dispersion characteristics and characterization indexes of thermodynamic composite metamorphic coal[J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2023, 42(6):641-648.
- [11] 束振宇,徐祥,魏迎春,等.不同类型接触变质煤大分子结构差异性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(6):147-157.
SHU Zhenyu, XU Xiang, WEI Yingchun, et al. Study on macromolecular structure of different types of contact metamorphic coals[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(6):147-157.
- [12] 刘世奇,王鹤,王冉,等.煤层孔隙与裂隙特征研究进展[J]. *沉积学报*, 2021, 39(1):212-230.
LIU Shiqi, WANG He, WANG Ran, et al. Research advances on characteristics of pores and fractures in coal seams[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2021, 39(1):212-230.
- [13] 张昆,孟召平,金毅,等.不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(10):198-206.
ZHANG Kun, MENG Zhaoping, JIN Yi, et al. Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(10):198-206.
- [14] 葛兆龙,张翔宇,刘浩,等.超临界CO₂作用下无烟煤孔隙结构演化时间效应规律[J]. *天然气工业*, 2024, 44(7):97-108.
GE Zhaolong, ZHANG Xiangyu, LIU Hao, et al. Time effect laws of pore structure evolution in anthracite reservoirs under the action of supercritical CO₂[J]. *Natural Gas Industry*, 2024, 44(7):97-108.
- [15] 张怀青,周安宁,李振,等.神府煤显微组分大分子及聚集态结构模型构建[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52(4):796-812.
ZHANG Huaiqing, ZHOU Anning, LI Zhen, et al. Construction of macromolecular and aggregate structure models of Shenfu coal macerals[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(4):796-812.
- [16] 付彪,姚洪,罗光前,等.燃煤电厂稀土元素的迁移转化与提取技术[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(10):145-159.
FU Biao, YAO Hong, LUO Guangqian, et al. Partitioning behavior and extraction technologies of rare earth elements in coal-fired power plants[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(10):145-159.
- [17] 陈健,李洋,刘文中,等.岩浆侵入对煤结构的影响评述[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(6):170-178.
CHEN Jian, LI Yang, LIU Wenzhong, et al. Review on impacts of igneous intrusion in coal measures on coal texture[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(6):170-178.
- [18] 王绍清,张小梅,李雪崎,等.热变质煤特殊性质与其开发利用建议研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(6):179-188.
WANG Shaoqing, ZHANG Xiaomei, LI Xueqi, et al. Study on specific properties of thermally altered coal and its utilization suggestions[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(6):179-188.
- [19] 胡海峰,杨英兵,张运增,等.火成岩侵蚀对煤自燃特性及其结构的影响[J]. *煤矿安全*, 2024, 55(3):111-119.
HU Haifeng, YANG Yingbing, ZHANG Yunzeng, et al. Effects of igneous rock erosion on spontaneous combustion properties and structure of coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2024, 55(3):111-119.
- [20] REN Z, WANG D, QIN Z, et al. Effects of pore size, water content, and oxygen-containing functional groups on oxygen adsorption in bituminous coal[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1):10373.
- [21] 张锡佑,王俊峰,张玉龙,等.不同温度下煤物理吸氧量变化规律的实验研究[J]. *煤炭技术*, 2016, 35(5):189-191.
ZHANG Xiyou, WANG Junfeng, ZHANG Yulong, et al. Research on change law of coal oxygen sorption law with temperature variation[J]. *Coal Technology*, 2016, 35(5):189-191.
- [22] ZHENG Y N, LI Q Z, ZHANG G Y, et al. Effect of multi-component gases competitive adsorption on coal spontaneous combustion characteristics under goaf conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 208:106510.
- [23] 李宗翔,张明乾,杨志斌,等.断层构造对煤结构及氧化自燃特性的影响[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(3):1246-1254.
LI Zongxiang, ZHANG Mingqian, YANG Zhibin, et al. Effect of fault structure on the structure and oxidative spontaneous combustion characteristics of coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(3):1246-1254.
- [24] 曹春秀,曾强.伊犁干沟矿区煤氧化微观特性研究[J]. *中国矿业*, 2022, 31(7):122-131.

- CAO Chunxiu, ZENG Qiang. Study on microscopic characteristics of coal oxidation in Yili Gangou Mining Area[J]. *China Mining Magazine*, 2022, 31(7): 122-131.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 煤自燃倾向性色谱吸氧鉴定法: GB/T 20104—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 2-5.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration. Method for identifying tendency of coal to spontaneous combustion by oxygen absorption with chromatograph: GB/T 20104—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 2-5.
- [26] 秦雷, 王平, 翟成, 等. 基于氮气吸附法和压汞法低温液氮冻结煤体分形特征研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2023, 40(1): 184-193.
QIN Lei, WANG Ping, ZHAI Cheng, et al. Research on fractal characteristics of coal freezing with low temperature liquid nitrogen using nitrogen adsorption method and mercury intrusion method[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2023, 40(1): 184-193.
- [27] 全国安全生产标准化技术委员会. 煤自燃倾向性的氧化动力学测定方法: AQ/T 1068—2008[S]. 北京: 煤炭工业出版社, 2009: 3-5.
National Technical Committee for Safety Production Standardization. The test method of oxidation kinetics for the propensity of coal to spontaneous combustion: AQ/T 1068—2008[S]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2009: 3-5.
- [28] SHAO X, QIN B T, SHI Q L, et al. Study on the sequestration capacity of fly ash on CO₂ and employing the product to prevent spontaneous combustion of coal[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126378.
- [29] HE H F, LIU P C, XU L, et al. Pore structure representations based on nitrogen adsorption experiments and an FHH fractal model: Case study of the block Z shales in the Ordos Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 203: 108661.
- [30] LI Y B, SONG D Y, LI G F, et al. Applicability analysis of determination models for nanopores in coal using low-pressure CO₂ and N₂ adsorption methods[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, 21(1): 472-483.
- [31] YU S, BO J, LI F L, et al. Structure and fractal characteristic of micro- and meso-pores in low, middle-rank tectonic deformed coals by CO₂ and N₂ adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 253: 191-202.
- [32] XU S P, HU E F, LI X C, et al. Quantitative analysis of pore structure and its impact on methane adsorption capacity of coal[J]. *Natural Resources Research*, 2021, 30(1): 605-620.
- [33] LIU H, LI Z H, YANG Y L, et al. Effects of oxidation on physical and chemical structure of a low rank sub-bituminous coal during the spontaneous combustion latency[J]. *Energy*, 2023, 272: 127122.
- [34] YANG H, LIU Z, WANG S Y, et al. Study on fractal characteristics of fissure space structure and tight solid structure of coal[J]. *Fractals*, 2023, 31(1): 2350015.
- [35] 高飞, 蒲铎格, 贾喆. 抗氧化剂硫辛酸抑制煤自燃效果及机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2024, 53(3): 534-545.
GAO Fei, PU Xinge, JIA Zhe. Effect and mechanism of anti-oxidant lipoic acid on coal spontaneous combustion[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2024, 53(3): 534-545.
- [36] 贾廷贵, 李瑛, 曲国娜, 等. 不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3363-3369.
JIA Tinggui, LI Xun, QU Guona, et al. FTIR characterization of chemical structures characteristics of coal samples with different metamorphic degrees[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(11): 3363-3369.
- [37] LIU A, LIU S M, HOU X W, et al. Transient gas diffusivity evaluation and modeling for methane and helium in coal[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 159: 120091.
- [38] LIU Q Q, WANG J, ZHAO W, et al. A novel bidisperse diffusion model for coal particles considering micropores as the major sites of CH₄ adsorption[J]. *Fuel*, 2023, 333: 126505.
- [39] ZHOU D, LU W, LI J L, et al. Reactive adsorption mechanism of O₂ onto coal vitrinite during the low temperature oxidation process[J]. *Fuel*, 2022, 308: 121802.