

# 反复加卸荷煤体氧化特性研究

陈雷<sup>1</sup>, 周福宝<sup>1,2</sup>, 郭再富<sup>1</sup>, 张晴<sup>1,2</sup>, 阎露璐<sup>1</sup>, 潘荣昆<sup>3</sup>

(1. 中国安全生产科学研究院 科技发展部, 北京 100012; 2. 应急管理部 国家安全科学与工程研究院, 北京 100012;  
3. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

**摘要:**为研究采动载荷煤体因力学特性和孔裂隙变化发生初期氧化的演化规律,采用煤岩三轴蠕变、程序升温实验和 FTIR、AFM 技术对易自燃原煤样、反复加卸荷煤样进行氧化宏观参数对比分析。研究表明,加卸荷煤样升温氧化过程中耗氧量和 CO 产生速率均较前一实验条件增加,低温阶段,指标性气体参数值“骤降”和“陡升”点对应的临界温度值逐渐减小,加卸荷 3 次和加卸荷 2 次煤样较前一实验条件煤样增幅减小。随着加卸荷次数增加,氧化煤样中芳香烃含量逐渐增多,脂肪烃含量逐渐减少,羟基先减少后增多,羧基—COOH 和羰基—C=O 波峰呈“马鞍”状,由此判断出煤样氧化进程加快。煤体 BJH 比表面积、孔容值和吸附—脱附差量逐渐增大,可表征加卸荷作用致煤样中微孔增加,中孔、大孔塌陷裂变。加卸荷前 3 次较前一实验条件煤样的微观孔隙结构参数值增幅先增大后减小最终趋为 0,综合加卸荷 4 次实验分析结果,推断出,随着加卸荷次数的增加,煤体的微观孔隙结构参数值有减小的趋势,可证实存在最优的加卸荷次数(≥3 次)和 BJH 比表面积(≥27.002 m<sup>2</sup>/g)使煤体氧化自燃能力最强。采掘工作面前方、煤层保护层及相邻近煤层受重复采动的影响,煤体孔裂隙再发育贯通性增强,破碎程度升高,氧化自燃的潜在危险性增大。

**关键词:**深部开采;原煤氧化;反复加卸荷;微观结构;定性定量分析

**中图分类号:**TD75 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-4495(2025)02-0030-09

## Study on the oxidation characteristics of coal under repeated loading-unloading

CHEN Lei<sup>1</sup>, ZHOU Fubao<sup>1,2</sup>, GUO Zaifu<sup>1</sup>, ZHANG Qing<sup>1,2</sup>, YAN Lulu<sup>1</sup>, PAN Rongkun<sup>3</sup>

(1. Science and Technology Development Department, China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China;  
2. National Academy of Safety Science and Engineering, MEM, Beijing 100012, China;  
3. College of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:**To investigate the evolutionary patterns of initial oxidation in coal subjected to mining-induced loads due to changes in mechanical properties and pore-fracture structures, coal rock triaxial creep tests programmed-temperature experiments, FTIR and AFM techniques were employed to conduct a comparative analysis of macro and micro parameters between raw coal samples prone to spontaneous combustion and coal samples subjected to repeated loading-unloading cycles. The study revealed that during the heating-oxidation process, the oxygen consumption and CO generation rates of loading-unloading coal samples increased compared to the previous working condition. In the low-temperature stage, the critical temperature values corresponding to the “sudden drop” and “sharp rise” points of indicator gas parameters gradually decreased, while the increase in these parameters for samples subjected to three and two loading-unloading cycles diminished compared to the prior working condition. As the number of loading-unloading cycles increased, the content of aromatic hydrocarbon in oxidized coal samples gradually rose, while the content of aliphatic hydrocarbon decreased. The content of hydroxyl group first declined and then increased, and the carboxyl (-COOH) and carbonyl (-C=O) peaks exhibited a “saddle-shaped” trend, indicating an accelerated oxidation process. The BJH specific surface area, pore volume, and adsorption-desorption differential of the coal

收稿日期:2024-11-18 修订日期:2025-03-22 DOI: 10.19835/j.issn.1008-4495.20241066

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52174169)

作者简介:陈雷(1989—),男,河南商丘人,硕士,工程师。E-mail:chenlei@chinasafety.ac.cn。

引用格式:陈雷,周福宝,郭再富,等.反复加卸荷煤体氧化特性研究[J].矿业安全与环保,2025,52(2):30-38.

CHEN Lei, ZHOU Fubao, GUO Zaifu, et al. Study on the oxidation characteristics of coal under repeated loading-unloading[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2025, 52(2): 30-38.



移动阅读下载

samples progressively increased, reflecting the growth of micropores and the collapse or fission of mesopores and macropores in coal samples due to loading-unloading effects. Compared with the previous working condition, the value of micro-pore structure parameters of the first three loading-unloading cycles initially rose, then declined, and eventually approached zero. Based on comprehensive analysis of four loading-unloading cycles, it was inferred that as experimental working conditions advanced, the microporous structural parameters of coal exhibited a decreasing trend. This confirmed the existence of an optimal number of loading-unloading cycles ( $\geq 3$ ) and a BJH specific surface area ( $\geq 27.002 \text{ m}^2/\text{g}$ ) that maximize the oxidation and spontaneous combustion potential of coal. In mining faces, protective coal seams, and adjacent coal layers affected by repeated mining disturbances, the redevelopment and connectivity of cleat in coal is enhanced, and the degree of fragmentation is increased. The potential risk of oxidation spontaneous combustion is increased.

**Keywords:** deep mining; raw coal oxidation; repeated loading-unloading; microstructure; qualitative and quantitative analysis

同一深度的煤层由于地质作用、成分物性非均一性,以及煤岩体内部孔裂隙发育程度不一等因素形成相对应力增高区;不同深度的煤层,其所赋存的地应力、地温随深度呈线性增大,尤其深部煤层未开采前积蓄了大量的弹性势能。在煤体开采过程中,工作面、工作面前方及保护层煤体处于加卸荷和反复加卸荷过程,深部煤层积累的弹性势能得以释放,煤体蠕变、破碎,煤体的孔裂隙微观结构受反复加卸荷作用发育程度千差万别,改变了煤体与氧气的接触能力,氧化特性也发生改变,相对应力增高区和深部开采煤层的氧化特性、自热自燃过程明显有别于浅部开采煤层。随着开采深度增加,垂直地应力呈线性增大,因此采动作用和高地温环境对相对应力增高区、深部卸荷煤体氧化初期的影响不容忽视。

目前,国内外学者针对采动的相对应力增高区和深部煤岩体的力学特性、孔裂隙发育规律的研究取得了一定的成果。在国内,李杨杨等<sup>[1]</sup>研究了循环载荷下煤样变形破坏各阶段能量积聚、耗散和释放的转化机制及其与煤样碎块块度分布规律的内在关系,表明煤样能量积聚、释放与加载速率密切相关,煤样破碎程度随加载速率的增大呈线性增长趋势;赵文等<sup>[2]</sup>研究了应变率、围压对煤样冲击破坏特征的影响,结果表明煤样冲击破坏具有显著的应变率效应,且煤样的动态抗压强度与应变率呈正相关关系;于洋<sup>[3]</sup>、王俊<sup>[4]</sup>等采用单轴增量反复加卸载结合声发射监测方法对花岗岩和砂岩进行试验分析,结果表明在增量反复加卸载作用下花岗岩以劈裂破坏为主,砂岩以剪切破坏为主,相较于常规单轴加载试验其破碎程度均有所提高,2种岩石的破坏强度呈现截然相反趋势;李彦伟等<sup>[5]</sup>利用 TAW-2000 型电液伺服岩石力学试验系统对煤岩体进行不同加载速率下的力学性能测试,得出煤样的峰值强度随着加载速率的增大呈现先增高后降低的趋势,试件轴向载荷加载速率越快,试件损伤应力出现得越早,试件破坏越快。此外,众多学者也对深部煤岩加卸荷

过程中渗透率演化规律开展了大量的研究工作。孟召平<sup>[6]</sup>、王广荣<sup>[7]</sup>等通过煤岩力学试验研究了煤岩物理力学性质和煤岩全应力—应变过程中的渗透规律;张天军等<sup>[8]</sup>采用稳态渗透法研究了钻孔周围破损煤岩体渗透特性,得出煤样渗透参数随渗透压和轴向压力变化而变化的特征。

针对深部煤层赋存环境对煤自燃的影响研究也达到了国际水平。马砺<sup>[9]</sup>、邓军<sup>[10]</sup>等针对深井高地温环境对煤自燃极限参数的影响问题,开展了煤样恒温 40 °C 处理后程序升温 and 常温条件下程序升温的实验,得出煤自燃极限参数的变化规律:当煤体开采破碎后,煤结构裂隙的发育、孔隙率的增大,极大地影响了热量、氧气、反应生成气体的运移。上述研究成果大多关注到煤岩体在反复加卸荷条件下的力学强度和破碎程度演变规律,而针对相对应力增高区和深部煤岩体开采过程中受反复加卸荷作用下的力学特性和孔裂隙演化规律的研究较少。对不同加卸载方式下煤岩体的研究仅关注煤岩体力学特性、孔裂隙发育的演化规律,极少对煤岩体赋存于复杂环境下氧气进入渗流孔道和微观裂隙内部并处于高地温环境下的氧化自燃特性进行研究。

潘荣锟等<sup>[11]</sup>重点研究了不同初始应力下卸荷煤体氧化特性,当初始应力达到 15 MPa 时,煤岩处于塑性变形裂隙扩展阶段,煤样卸荷后与氧气接触能力显著增强;当初始应力达到 25 MPa 时,煤岩处于应变软化阶段,煤样卸荷后与氧气接触能力最强。

深部卸荷煤层井下形成复杂的微漏风环境是由于工作面采动裂隙漏风、采空区漏风、地面抽采产生采空区负压等多种因素综合影响的结果,工作面采动使煤体受应力影响,进而产生裂隙形成主要漏风通道。鲁义等<sup>[12]</sup>利用再生顶板现场情况结合压溃实验与分形维数,阐明了各种措施下的再生顶板应力集中控制情况与裂隙演化规律;潘荣锟等<sup>[13]</sup>重点开展了加卸荷 25 MPa、不同空气流量下卸荷煤样程序升温氧化实验,得出只有当漏风量适中才能使煤

体不断积蓄热量,进而导致煤自燃。风速过高或过低都会使氧化热不易积聚或不能供给足够的氧气从而致使蓄热系统中断。

当加卸荷次数不同时,煤岩体的破碎程度、孔裂隙的发育程度、煤层保护层形成的漏风裂隙和孔道千差万别,煤岩力学性质发生改变,气体的渗流扩散增强,煤的吸氧特性将发生显著变化。笔者基于潘荣锟等<sup>[13-14]</sup>的研究结论,开展原煤在反复加卸荷和相同漏风条件下煤体的升温氧化实验,对比分析不同氧化煤样微观结构的演化规律,研究同一开采水平相对应力增高区和深部反复加卸荷煤岩体的氧化特性。

## 1 实验条件和要求

### 1.1 实验煤样选取

实验研究对象选择王台铺矿 15# 煤层,该煤层为易自燃煤层,煤样委托河南理工大学煤岩标准件制作室加工,利用水钻法依照标准尺寸  $\phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  进行切割,并用电磨进行表面处理,确保标准件不平行度和不垂直度均小于  $0.02\text{ mm}$ 。程序升温实验选取 4 块质量相同、表面没有明显孔裂隙的煤样,分别编号为  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ (下标 0、1、2、3 表示加卸荷次数)。将煤样放入真空干燥箱中在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  条件下干燥 48 h,取出后用保鲜膜包裹密封,保存待用。

FTIR 红外光谱实验以反复加卸荷氧化后的煤体作为实验用煤,粉碎后筛选出  $100\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒,放入真空干燥箱中,在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  条件下干燥 24 h 后密封保存。

### 1.2 实验过程及要求

#### 1) 升温氧化实验

将标准圆柱形煤样( $\phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ )放入钢制釜体中,将法兰盘和 O 型密封圈分别套入活塞的上下两端,用螺母将法兰盘和釜体上端拧紧固定。法兰盘对 O 型密封圈有压紧作用,可使 O 型密封圈变形紧贴活塞外壁和釜体内壁,保证了气密性<sup>[15]</sup>。升温氧化实验装置如图 1 所示。

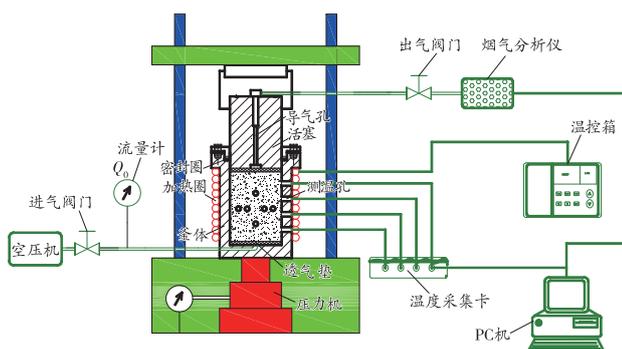


图 1 受载煤体氧化实验装置  
Fig. 1 Loaded coal oxidation test device

根据实验流程依次连接进出口管路、热电偶等,启动压力机,按照实验方案对煤样  $A_0 \sim A_3$  施加压力  $25\text{ MPa}$ ,保载 12 h 后进行卸荷载;随后对煤样进行第二次加载,保载 12 h 后卸荷载;如此以往,对煤样进行第三次、第四次加载卸载,但在第四次加载时,实验装置出现异常声响,因实验装置自身的局限性,第四次加卸荷实验失败。

按照流量  $150\text{ mL/min}$  向煤体中通入空气,采用程序升温氧化实验方法,以  $1\text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率对煤样加热。

开启数据采集模块,设置采集频次为  $1\text{ 次/min}$ ,测试终止温度为  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,煤体升至此温度时停止实验。

#### 2) FTIR 红外光谱实验

启动红外光谱仪,扫描范围设定为  $400 \sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ ,光谱分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,每个实验样品扫描 32 次。

采用干燥的 KBr 作为稀释剂,在扫描实验样品前,先放入 KBr 样品,采集空白背景谱图。

煤样与 KBr 按照质量比  $1:100$  混合,采用玛瑙研钵对混合样品研磨细化、压片后装入光路中,采集煤样的红外光谱图。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 反复加卸荷煤体氧化过程中耗氧量、CO 产生速率变化规律

以王台铺矿 15# 原煤、反复加卸荷煤为研究对象,开展程序升温氧化实验,采集不同煤温时产生的指标性气体参数。反复加卸荷煤体氧化过程中  $\text{O}_2$  浓度(体积分数,下同)随温度变化曲线如图 2 所示。

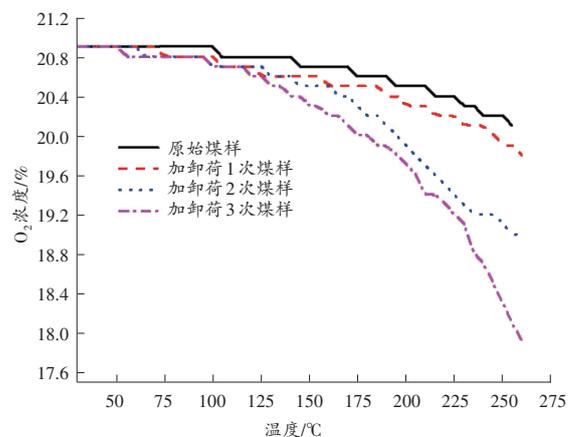


图 2 反复加卸荷煤体氧化过程中  $\text{O}_2$  浓度随温度变化曲线  
Fig. 2 The variation curve of  $\text{O}_2$  quantity with the oxidation of repeated loading and unloading coal

由图 2 可见:反复加卸荷煤样氧化过程中随着温度升高, $\text{O}_2$  浓度逐渐降低;随着加卸荷次数的增加,耗氧量呈现逐渐增加的趋势。当  $30 < t < 110\text{ }^\circ\text{C}$

时,反复加卸荷煤样  $O_2$  浓度均出现骤降的情况,随着加卸荷次数的增加,骤降点对应的温度<sup>[11]</sup>逐渐减小。

根据实验测得煤样进出口  $O_2$  浓度差,计算出煤样总的耗氧速率,得到耗氧速率随煤温的变化规律。耗氧速率计算公式如下:

$$v_{O_2}(t) = \frac{(QC_{O_2}^1) C_{O_2}^1}{SL} \cdot \ln \frac{C_{O_2}^1}{C_{O_2}^2} \quad (1)$$

式中:  $v_{O_2}(t)$  为煤体温度  $t$  时的实际耗氧速率,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $Q$  为供风量,取  $60 \sim 240 \text{ mL}/\text{min}$  (梯度为  $30 \text{ mL}/\text{min}$ );  $C_{O_2}^1$  为煤样进气处  $O_2$  体积分数,进气处为空气,取  $C_{O_2}^1 = 20.9\%$ ;  $S$  为罐体底面积,  $\text{cm}^2$ ;  $L$  为罐体长度,  $\text{cm}$ ;  $C_{O_2}^2$  为煤样出气处  $O_2$  体积分数。

煤体的不断氧化使得生成的  $CO$  量不断增多,罐体内某一点处煤体的  $CO$  产生速率与耗氧速率成正比。根据流体流动与传质理论,通过式(2)可计算出  $CO$  产生速率,进而得出反复加卸荷煤体  $CO$  产生速率随温度的变化曲线,如图 3 所示。

$$v_{CO}(t) = \frac{v_{O_2}(t) (C_{CO}^2 - C_{CO}^1)}{C_{O_2}^1 \left[ 1 - \exp \left( \frac{-v_{O_2}(t) SL}{QC_{O_2}^1} \right) \right]} \quad (2)$$

式中:  $v_{CO}(t)$  为煤体温度  $t$  时的  $CO$  产生速率,  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ;  $C_{CO}^2$ 、 $C_{CO}^1$  分别为煤样出口、入口处气体中  $CO$  体积分数, %。

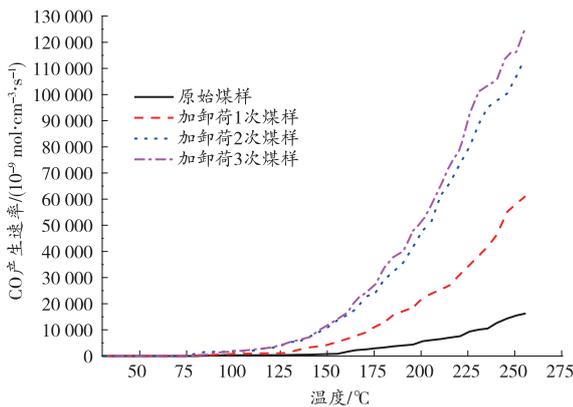


图 3 反复加卸荷煤体  $CO$  产生速率随温度变化曲线  
Fig. 3 Variation curve of  $CO$  production rate with temperature of repeated loading and unloading coal

由图 3 可知,反复加卸荷煤体程序升温过程中  $CO$  产生速率均高于原始煤样,随着加卸荷次数的增加,  $CO$  产生速率呈现逐渐增高的趋势,其中在  $30 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$  内,加卸荷 3 次虽比加卸荷 2 次的煤样  $CO$  产生速率略高,但数值较为相近;当  $t > 150 \text{ }^\circ\text{C}$  时,加卸荷 3 次煤样  $CO$  产生速率增幅变大(与加卸荷 2 次的煤样  $CO$  产生速率相比)。

煤样  $CO$  产生速率能够更直观地表征出随温度的变化反复加卸荷煤体煤氧复合反应的剧烈程度。由图 2 和图 3 可知,反复加卸荷煤体耗氧量和  $CO$  产生速率显示出相似的规律,程序升温下,煤氧复合反应逐渐增强,随着加卸荷次数的增加,煤样耗氧量和  $CO$  产生速率均逐渐增高,耗氧量和  $CO$  产生速率曲线陡升点对应的温度值均逐渐减小。

## 2.2 反复加卸荷煤体氧化过程中微观活性官能团变化规律

反复加卸荷煤体的孔裂隙发育程度不同,影响煤基质与氧气接触能力不同,间接影响煤样氧化自燃的难易程度,但不能以此判断煤样是否易燃,还要通过煤中微观活性结构的反应活性及含量的变化来判断煤体自燃氧化的程度<sup>[16]</sup>。通过 FTIR 红外光谱实验,揭示反复加卸荷氧化后煤样的不同自燃倾向性的微观特性。各实验条件下煤样的 FTIR 光谱如图 4 所示。

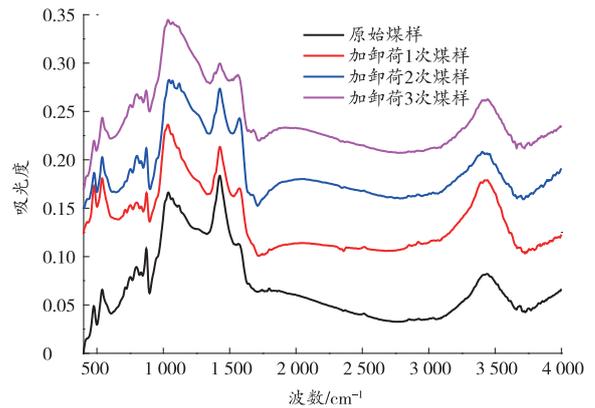


图 4 各实验条件下煤样的 FTIR 光谱图  
Fig. 4 FTIR spectrogram of coal samples in various experimental conditions

实验测得的原始红外光谱中,由于煤中官能团众多,其吸收带均对红外谱图有贡献,容易在某一位位置上产生谱峰的干扰与叠加,很难确定吸收峰位及其边界<sup>[17]</sup>,分析结果的准确度受到一定的限制。为了克服这一缺陷,本次分析把组分峰的峰形预设成 Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的线性组合,采用 OMNIC 所得原始红外光谱进行分峰拟合,并计算每种官能团的峰面积,定量、直观地反映煤样的微观活性基团变化特征。

### 2.2.1 含氧官能团分析

羟基谱图分峰拟合如图 5 所示。煤中含氧官能团包括羟基、醚氧键、 $-COOH$  和  $-C=O$  键。其中,醚氧键、 $-COOH$  和  $-C=O$  键为图 6 中波数  $500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  谱图拟合中蓝线所代表的谱峰。反复加卸荷氧化煤体含氧官能团峰面积变化见表 1。

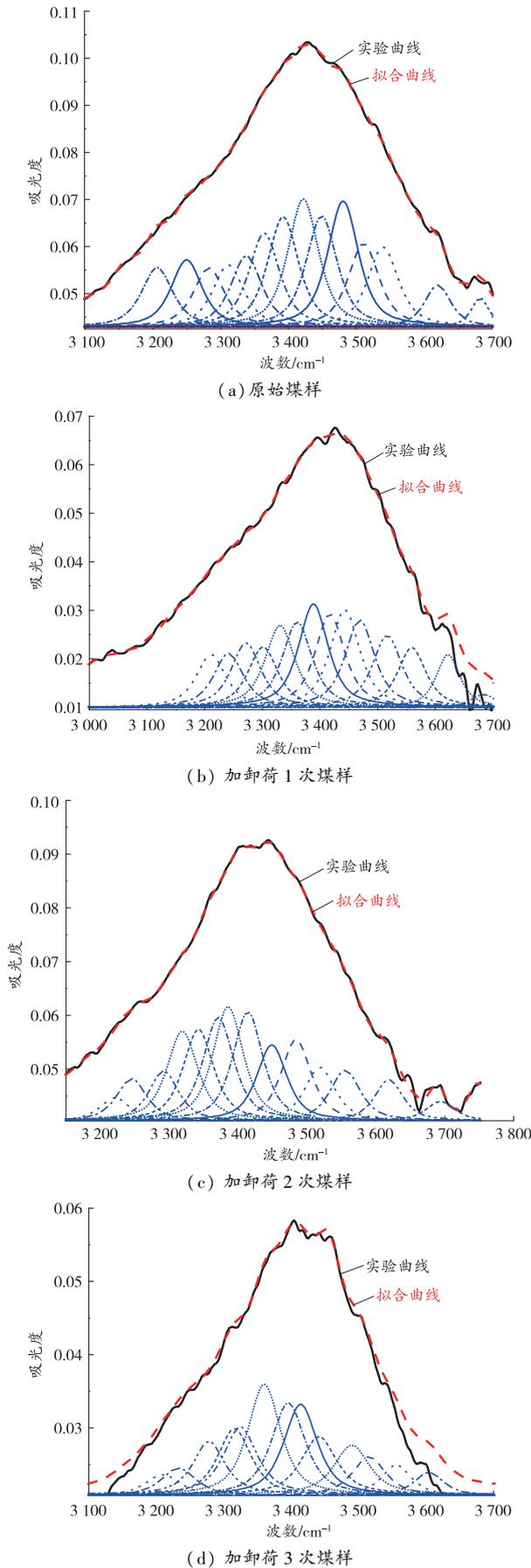


图 5 羟基谱图分峰拟合  
Fig. 5 Peak fitting of hydroxyl spectrum

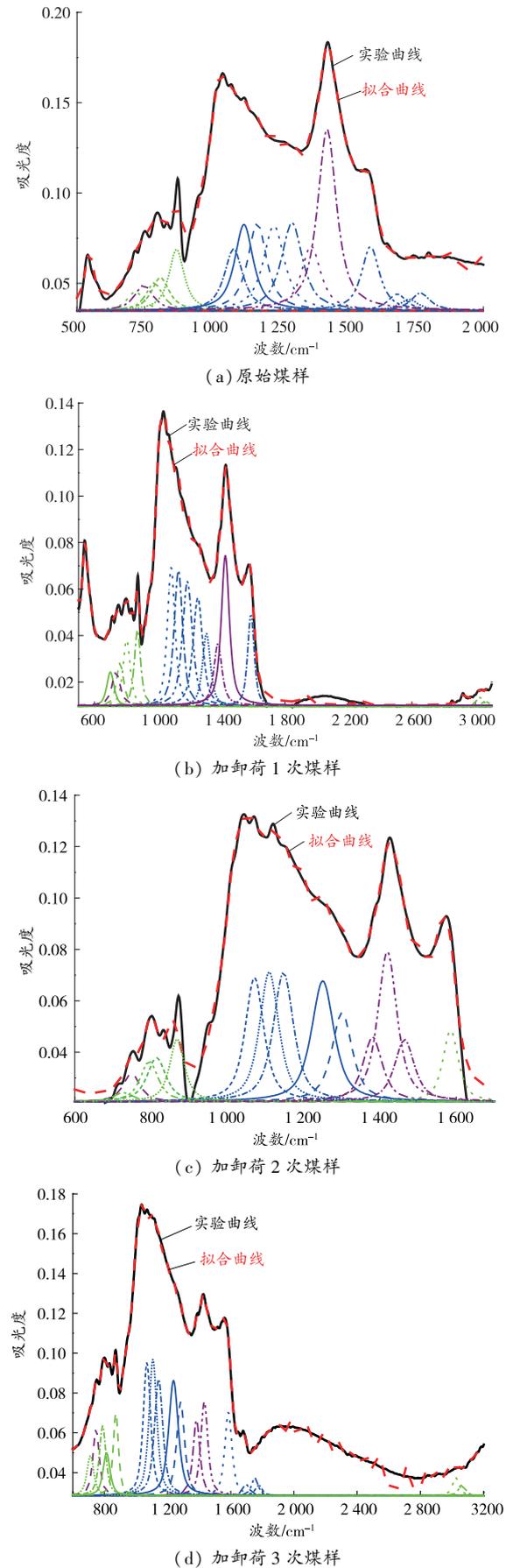


图 6 波数 500~3 000  $\text{cm}^{-1}$  谱图分峰拟合  
Fig. 6 Wavelet 500~3 000  $\text{cm}^{-1}$  spectrogram peak fitting

表 1 反复加卸荷氧化煤体含氧官能团峰面积变化

Table 1 Variations in oxygen-containing functional group peak areas in oxidized coal under cyclic loading and unloading

煤样类别	谱峰面积/(吸光度·cm <sup>-1</sup> )					
	波数 3 200~3 697 cm <sup>-1</sup>	波数 1 060~1 330 cm <sup>-1</sup>	波数 1 585 cm <sup>-1</sup>	波数 1 690 cm <sup>-1</sup>	波数 1 725 cm <sup>-1</sup>	波数 1 767 cm <sup>-1</sup>
原始煤样	17.73	36.27	4.16	1.20	0.76	1.21
加卸荷 1 次煤样	17.21	25.57	2.71	0	0	0
加卸荷 2 次煤样	12.77	20.73	1.89	0	0	0
加卸荷 3 次煤样	8.40	25.83	3.16	0.41	0.62	0.39

由图 6 和表 1 可知,随着加卸荷次数的增加,氧化后煤体中羟基含量逐渐减少,酚、醇、醚、酯氧键和 COO—键先减少后增多,—COOH 和—C=O 键变化趋势呈“马鞍”状。

### 2.2.2 芳香烃分析

图 6 中,波数 500~2 000 cm<sup>-1</sup> 谱图拟合曲线中

的绿色线所代表的谱峰为芳香烃光谱,其中波数 694~711 cm<sup>-1</sup> 为苯环褶皱振动;波数 675~900 cm<sup>-1</sup> 为取代苯类;波数 1 460~1 560 cm<sup>-1</sup> 为 C=C 芳香环;波数 3 032~3 060 cm<sup>-1</sup> 为芳烃—CH 基。由图 6 拟合的数据可得出反复加卸荷煤体芳香烃峰面积的变化,见表 2。

表 2 反复加卸荷氧化煤体芳香烃峰面积变化

Table 2 Variations in aromatic hydrocarbon peak areas in oxidized coal under cyclic loading and unloading

煤样类别	谱峰面积/(吸光度·cm <sup>-1</sup> )			
	波数 694~711 cm <sup>-1</sup>	波数 675~900 cm <sup>-1</sup>	波数 1 460~1 560 cm <sup>-1</sup>	波数 3 032~3 060 cm <sup>-1</sup>
原始煤样	1.13	4.57		
加卸荷 1 次煤样	1.12	5.80		0.39
加卸荷 2 次煤样	1.28	7.17	2.12	
加卸荷 3 次煤样	1.45	7.83		1.06

结合图 6 和表 2 得出,原始煤样和加卸荷 1 次煤样芳香烃含量基本没有变化,整体来看,随着加卸荷次数的增加,氧化后煤体中苯环褶皱振动光谱逐渐增强、取代苯类含量增加,虽然 C=C 芳香环和芳烃—CH 吸收峰随加卸荷次数增加均经历了从无峰到有峰再到无峰的变化过程,但其含量的增大趋势不变。

### 2.2.3 脂肪烃分析

图 6 中,波数 500~2 000 cm<sup>-1</sup> 谱图拟合曲线中紫色线所代表的谱峰为脂肪烃光谱,其中波数 743~747 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>2</sub> 亚甲基平面振动;1 373~1 379 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>3</sub> 甲基对称变形振动;波数 1 439~1 449 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>2</sub> 亚甲基剪切振动。由 OMNIC 拟合出的数据可得出反复加卸荷煤体脂肪烃峰面积变化,见表 2。

表 3 反复加卸荷氧化煤体脂肪烃峰面积变化

Table 3 Variations in aliphatic functional group peak intensities in oxidatively treated coal subjected to cyclic mechanical loading

煤样类别	谱峰面积/(吸光度·cm <sup>-1</sup> )		
	波数 743~747 cm <sup>-1</sup>	波数 1 373~1 379 cm <sup>-1</sup>	波数 1 439~1 449 cm <sup>-1</sup>
原始煤样	2.25	4.52	7.74
加卸荷 1 次煤样	1.69	2.77	5.58
加卸荷 2 次煤样	1.27	2.33	5.00
加卸荷 3 次煤样	0.80	2.15	3.53

由图 6 和表 3 对比分析知,随着加卸荷次数的增加,氧化煤样中脂肪烃含量逐渐减少。

综合分析不同加卸荷次数氧化煤体中微观活性基团,王台铺矿无烟煤羟基和脂肪烃反应活性较高,

极为不稳定。羟基被消耗的同时,脂肪烃侧链断裂形成较多 C=C 和芳烃—CH 基,这可能是因为随着加卸荷次数的增加,氧化后煤体芳香烃含量逐渐增加及芳烃—CH 从无到有导致的。氧化过程中

—COOH、醚氧键等含氧官能团受氧攻击产生大量的 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,加卸荷 3 次的煤体氧化反应强度较强,此时一部分脂肪烃受氧攻击,脂肪烃侧链断裂产生酸、酯、醚等含氧官能团,因实验煤样处于初期氧化阶段,此部分新产生的含氧官能团虽有一部分断开消耗产生羰基(1 725 cm<sup>-1</sup>)和 CO、CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O,但这远不及脂肪烃被氧化时产生的多,这可解释含氧官能团先减少后增多,—COOH、—C = O 波峰呈“马鞍”状的现象。综上可判断出随着加卸荷次数增加,煤体孔裂隙发育明显,孔裂隙贯通性良好,煤体表面可供 O<sub>2</sub> 参加反应的粗糙程度和突出颗粒的比表面积显著增大,煤样氧化进程逐渐加快。

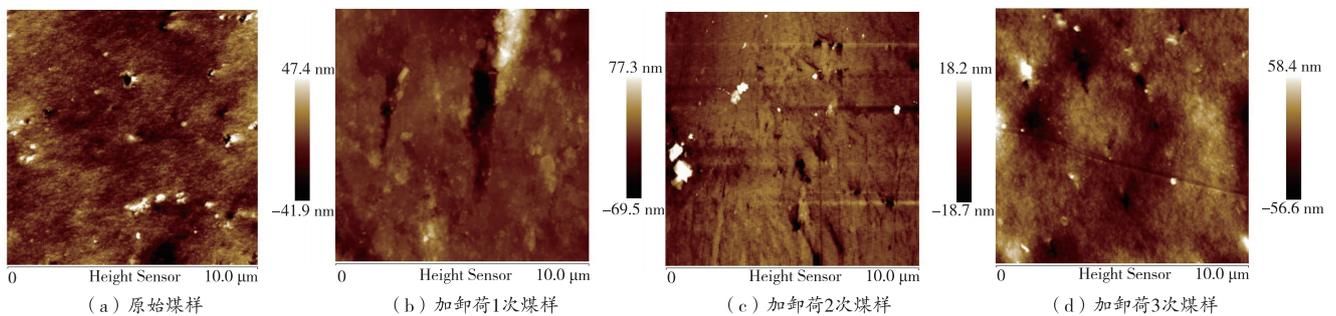


图 7 煤体孔裂隙的 AFM 图像  
Fig. 7 AFM image of coal hole fissure

图 7 中各图像扫描范围均为 10 μm × 10 μm。从图 7(a) 中可清晰地看出煤体中的孔隙特征,其表面零星地分布着 100 nm 以上的中孔和尚未贯通的裂隙,微孔和小孔不甚发育且只有雏形,形状以圆形为主,孔壁十分光滑<sup>[21]</sup>。图 7(b) 为加卸荷 1 次煤样表面 AFM 图,由于煤的高泊松比和可压缩的特征,加卸荷作用使图中孔隙形状普遍发育为椭圆形或不规则图形,加卸荷作用使得中孔和较大孔塌陷或发育成裂隙,孔隙与裂隙或各裂隙之间连通现象明显,微孔和小孔数量明显增多。图 7(c) 中加卸荷 2 次煤样图像表面布满了微孔和小孔,中孔、较大孔缺失,主要发育为裂隙与裂隙贯通连接的桥梁,线形裂隙连接成片。从图 7(d) 加卸荷 3 次煤样 AFM 图像中可以清楚地看出反复的加卸荷作用使得煤基质受到破坏,煤体变得松散,图像视野中仅分布微孔、小孔和裂隙,中孔和较大孔均发育成微型裂隙。按加卸荷次数综合分析图像中孔裂隙的动态演化过程,反复加卸荷作用使得煤体微孔和小孔发育,中孔和较大孔塌陷或相互连接发育成微观裂隙,微观裂隙明显增多,裂隙的贯通性增强, O<sub>2</sub> 在煤体中更易于流通,煤体对 O<sub>2</sub> 的吸附作用显著增强。

### 3 反复加卸荷煤体氧化特性微观机理分析

#### 3.1 反复加卸荷煤体孔裂隙形态特征定性分析

根据文献[18]的研究结论,小孔和微孔是 O<sub>2</sub> 与煤体氧化反应区域的主要贡献者,虽然较大孔是 O<sub>2</sub> 等游离气体进出煤体的重要通道,但对煤体中 O<sub>2</sub> 吸附与运移承担关键作用的却是小孔与微孔,又因小孔和微孔的孔径均在 100 nm 以下<sup>[19]</sup>,因此,应用原子力显微镜(AFM)技术<sup>[20]</sup>表征反复加卸荷煤体的纳米孔裂隙形貌特征,定性分析不同实验条件下煤体孔裂隙形态特征,获得反复加卸荷煤体表面形貌的 AFM 图形,如图 7 所示。

#### 3.2 反复加卸荷煤体孔裂隙特征对氧化特性影响定量分析

前文分析了反复加卸荷煤体氧化过程中的指示性气体产物和氧化特性,结合反复加卸荷煤体的液氮吸附实验结果,分析煤体微观孔裂隙特征对反复加卸荷煤体自燃氧化特性的影响。反复加卸荷煤体的低温氮气吸附等温线如图 8 所示。

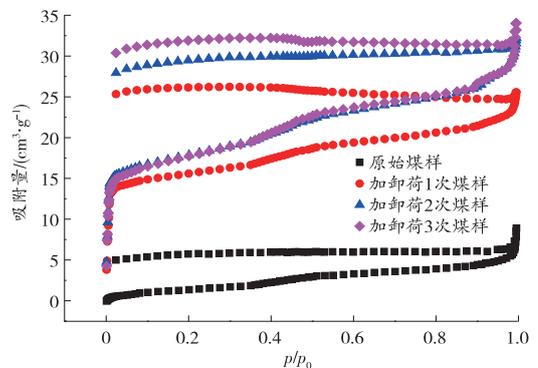


图 8 反复加卸荷煤的吸附等温线  
Fig. 8 Adsorption isotherms of repeated loading and unloading of coal

为表征反复加卸荷煤体的微观孔隙特征,基于 BJH 模型对不同实验条件下的等温液氮吸附数据进行处理,得出煤体微观孔隙的 BJH 比表面积、BJH 孔

容、吸附与脱附差量,并结合图 3 中的数据整理出反复加卸荷煤样 CO 产生速率与孔隙参数对比(见

表 4)和反复加卸荷煤样与前一实验条件下煤样参数变化差值(见表 5)。

表 4 反复加卸荷煤样 CO 产生速率与孔隙参数对比

Table 4 Comparison of CO production rate and pore parameters of repeated loading and unloading coal samples

煤样类别	临界温度 CO 产生速率/ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	干裂温度 CO 产生速率/ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	BJH 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BJH 孔隙/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸附—脱附差量/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
原始煤样	0.030 2	0.075 9	8.312	0.016	5.018
加卸荷 1 次煤样	0.088 4	0.429 5	16.559	0.024	21.532
加卸荷 2 次煤样	0.190 5	1.105 0	24.712	0.035	23.165
加卸荷 3 次煤样	0.205 0	1.188 8	27.002	0.038	26.122

表 5 反复加卸荷煤样与前一实验条件下煤样参数变化差值

Table 5 Differences between the parameters of the coal sample and the previous experimental conditions for different loading and unloading times

参数类别	煤样(加卸荷 $X_n - X_{n-1}$ 次)参数变化差值		
	$X_1 - X_0$	$X_2 - X_1$	$X_3 - X_2$
临界温度 CO 产生速率/ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.058 2	0.102 1	0.014 5
干裂温度 CO 产生速率/ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.353 6	0.675 5	0.083 8
BJH 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	8.247	8.153	2.290
BJH 孔隙/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.008	0.011	0.003
吸附—脱附差量/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	16.514	1.633	2.957

综合分析表 4 和表 5 可知,随着加卸荷次数的增加,特征温度点下煤的 CO 产生速率、BJH 比表面积和总孔隙均呈现先陡升后平缓增加的趋势。又因为孔隙平均直径越小,比表面积越大<sup>[22]</sup>,可推测在加荷载过程中,存在微孔增加,中孔、大孔塌陷裂变的现象。从现有的实验数据并结合煤体吸附—脱附差值可知,随着加卸荷次数的增加,煤体对 O<sub>2</sub> 的有效吸附孔隙逐渐增多,另一方面加卸荷前 3 次较前一实验条件下煤样的微观孔隙结构参数值增幅先增大后减小最终趋为 0,对煤体施加的 25 MPa 载荷明显强于王台铺矿 15# 煤层的峰值强度(22 MPa),加卸荷煤体均处于煤样应力—应变曲线的应变软化阶段,加卸荷 4 次时实验装置出现异常声响,是因为加卸荷作用使煤体密度增大,内部孔隙被压密,导致 BJH 孔隙值减小,微孔、小孔减少<sup>[11]</sup>,可以推断随着加卸荷次数的进一步增加,煤体的总孔隙可能有减小趋势,有可能对煤体氧化自燃产生一定的阻碍作用。综合来看,存在最佳的反复加卸荷次数(≥3 次)和最佳 BJH 比表面积(≥27.002 m<sup>2</sup>/g)使得煤体发生氧化自燃的能力最强,但由于实验仪器自身的局限性等原因,上述预想还有待进一步研究。

## 4 结论

1)加卸荷煤样升温氧化过程中耗氧量和 CO 产生速率均较前一实验条件增加,低温阶段,指标性气体参数值“骤降”和“陡升”点对应的临界温度值逐渐减小,加卸荷 3 次和加卸荷 2 次煤样较前一实验条件煤样增幅减小。

2)随着加卸荷次数增加,氧化煤样中芳香烃逐渐增加,脂肪烃受氧攻击含量逐渐减少,侧链断裂产生酸、酯、醚等含氧官能团,一部分生成 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,—COOH 和—C=O 波峰呈“马鞍”状,判断出煤样氧化进程逐渐加快。

3)加卸荷次数的增加,导致煤体微观孔隙结构参数值、吸附—脱附量差值逐渐增大,可表征加卸荷作用致使煤样中微孔增多,中孔、大孔塌陷裂变,解释了“加卸荷次数的增加,煤体氧化过程中临界温度 CO 产生速率和干裂温度 CO 产生速率逐渐上升”的现象。

4)加卸荷前 3 次较前一实验条件煤样的微观孔隙结构参数值增幅先增大后减小最终趋为 0,综合加卸荷 4 次实验分析结果,推断出,随着加卸荷次数的增加,煤体的微观孔隙结构参数值有减小的趋势,可

证实存在最优的加卸荷次数( $\geq 3$ 次)和 BJH 比表面积( $\geq 27.002 \text{ m}^2/\text{g}$ )使煤体氧化自燃能力最强。

5) 采掘工作面前方、煤层保护层及相邻近煤层受重复采动的影响,煤体孔裂隙再发育贯通性增强,破碎程度升高,氧化自燃的潜在危险性增大。

### 参考文献(References):

- [1] 李杨杨,张士川,文志杰,等. 循环载荷下煤样能量转化与碎块分布特征[J]. 煤炭学报,2019,44(5):1411-1420.  
LI Yangyang, ZHANG Shichuan, WEN Zhijie, et al. Energy conversion and fragment distribution characteristics of coal sample under uniaxial cyclic loading [J]. Journal of China Coal Society, 2019,44(5):1411-1420.
- [2] 赵文,倪吉伦,李玉景,等. 三轴围压下煤冲击破坏特征及数值模拟[J]. 矿业安全与环保,2024,51(6):122-129.  
ZHAO Wen, NI Jilun, LI Yujing, et al. Coal impact failure characteristic and numerical simulation under triaxial confining pressure [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2024, 51(6):122-129.
- [3] 于洋,王泽华,王俊,等. 增量反复加卸载作用下花岗岩声发射特征研究[J]. 北京交通大学学报,2022,46(6):123-131.  
YU Yang, WANG Zehua, WANG Jun, et al. Study on acoustic emission characteristics of granite under incremental repeated loading and unloading [J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2022, 46(6):123-131.
- [4] 王俊,于洋,丁佳玮,等. 增量加卸荷作用下砂岩破坏与声发射特征研究[J]. 铁道科学与工程学报,2022,19(6):1605-1615.  
WANG Jun, YU Yang, DING Jiawei, et al. Study on sandstone failure and acoustic emission characteristics under incremental loading and unloading [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2022, 19(6):1605-1615.
- [5] 李彦伟,姜耀东,杨英明,等. 煤单轴抗压强度特性的加载速率效应研究[J]. 采矿与安全工程学报,2016,33(4):754-760.  
LI Yanwei, JIANG Yaodong, YANG Yingming, et al. Research on loading rate effect of uniaxial compressive strength of coal [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2016,33(4):754-760.
- [6] 孟召平,王保玉,谢晓彤,等. 煤岩变形力学特性及其对渗透性的控制[J]. 煤炭学报,2012,37(8):1342-1347.  
MENG Zhaoping, WANG Baoyu, XIE Xiaotong, et al. Mechanical properties of coal deformation and its influence on permeability [J]. Journal of China Coal Society, 2012,37(8):1342-1347.
- [7] 王广荣,薛东杰,郜海莲,等. 煤岩全应力-应变过程中渗透特性的研究[J]. 煤炭学报,2012,37(1):107-112.  
WANG Guangrong, XUE Dongjie, GAO Hailian, et al. Study on permeability characteristics of coal rock in complete stress-strain process [J]. Journal of China Coal Society, 2012,37(1):107-112.
- [8] 张天军,张硕,庞明坤,等. 破碎煤岩体瓦斯-水相对渗透特性试验研究[J]. 煤矿安全,2023,54(6):1-10.  
ZHANG Tianjun, ZHANG Shuo, PANG Mingkun, et al. Experimental study on gas-water relative permeability characteristics of broken coal and rock mass [J]. Safety in Coal Mines, 2023,54(6):1-10.
- [9] 马砾,雷昌奎,王凯,等. 高地温环境对煤自燃极限参数的影响研究[J]. 煤炭工程,2015,47(12):89-92.  
MA Li, LEI Changkui, WANG Kai, et al. Impact of high ground temperature environment on limit parameters of coal spontaneous combustion [J]. Coal Engineering, 2015,47(12):89-92.
- [10] 邓军,王凯,翟小伟,等. 高地温环境对煤自燃特性影响的试验研究[J]. 煤矿安全,2014,45(3):13-15.  
DENG Jun, WANG Kai, ZHAI Xiaowei, et al. Experimental study on the effect of high ground temperature environment on coal spontaneous combustion characteristics [J]. Safety in Coal Mines, 2014,45(3):13-15.
- [11] 潘荣锬,陈雷,余明高,等. 不同初始应力下卸荷煤体氧化特性[J]. 煤炭学报,2017,42(9):2369-2375.  
PAN Rongkun, CHEN Lei, YU Minggao, et al. Oxidation characteristics of unloaded coal under different initial stress [J]. Journal of China Coal Society, 2017,42(9):2369-2375.
- [12] 鲁义,陈健,邵淑珍,等. 再生顶板煤自燃漏风裂隙控制机理[J]. 煤炭学报,2023,48(2):795-805.  
LU Yi, CHEN Jian, SHAO Shuzhen, et al. Control mechanism of air leakage cracks at regenerated roof with coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2023,48(2):795-805.
- [13] 潘荣锬,付栋,陈雷,等. 不同漏风条件下卸荷煤体氧化特性研究[J]. 煤炭科学技术,2018,46(1):133-138.  
PAN Rongkun, FU Dong, CHEN Lei, et al. Study on oxidation characteristics of unloaded coal under different air leakage condition [J]. Coal Science and Technology, 2018,46(1):133-138.
- [14] 潘荣锬,马刚,余明高,等. 复杂漏风条件下煤体反复氧化与升温特性实验研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版),2017,36(3):34-39.  
PAN Rongkun, MA Gang, YU Minggao, et al. Experimental study on the characteristics of coal repeatedly oxidation and temperature variation under complex air leakage condition in enclosed area [J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2017, 36(3):34-39.
- [15] 潘荣锬,陈雷,黄丽慧,等. 多相热流叠加下载煤体氧化热动力特性测试装置:CN106226458A [P]. 2016-12-14.
- [16] VINOD A, PRASAD A K, MISHRA S, et al. A novel multi-model estimation of phosphorus in coal and its ash using FTIR spectroscopy [J]. Scientific Reports, 2024, 14(1):13785.
- [17] CHEN C X, QIN S, ZHU J D, et al. Combustion characteristics, functional groups, and gaseous emission behavior of different coals by TG-FTIR [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2025, 32(9):5492-5503.
- [18] 陈雷. 采动卸荷煤体氧化自燃特性实验研究[D]. 焦作:河南理工大学,2018.  
CHEN Lei. Experimental study on oxidation spontaneous combustion characteristics of mining unloading coal [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2018.
- [19] LIU L, ZHOU Z, GE Z L, et al. Determining the pore structure and fluid characteristics of different ranks of coal using nuclear magnetic resonance [J]. Physics of Fluids, 2024, 36(4):041904.
- [20] HEATH G R, MICKLETHWAITE E, STORER T M. NanoLocz: image analysis platform for AFM, high-speed AFM, and localization AFM [J]. Small Methods, 2024, 8(10):2301766.
- [21] 焦莹,姚素平,张科,等. 树皮煤的原子力显微镜研究[J]. 地质论评,2012,58(4):775-782.  
JIAO Kun, YAO Suping, ZHANG Ke, et al. An atomic force microscopy study on "barkinite" liptobilolith [J]. Geological Review, 2012,58(4):775-782.
- [22] YAO S P, JIAO K, ZHANG K, et al. An atomic force microscopy study of coal nanopore structure [J]. Chinese Science Bulletin, 2011,56(25):2706-2712.

(责任编辑:陈玉涛)