

屯兰矿区含瓦斯煤微结构定量表征

李江涛^{1,2,3}, 梁文勋^{2,3}, 贺志宏⁴

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 煤科集团 沈阳研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110016;
3. 煤矿安全技术国家重点实验室, 辽宁 抚顺 113122; 4. 西山煤电(集团)有限责任公司, 山西 太原 030000)

摘 要: 为了揭示含瓦斯煤微结构对瓦斯运移的意义,对屯兰矿区太原组含煤岩系不同埋藏深度 7 个煤样品进行了 X 射线衍射(XRD)定量表征,结合布拉格方程式,计算出煤微晶结构参数. 研究表明,随着煤化程度增加,含瓦斯煤 XRD 图谱中(002)峰不对称性逐渐减弱,对应的延展长度(L_a)和堆砌高度(L_c)逐渐增加而层间距(d_{002})却减少;结合所建立的煤物质的单位体积数学模型,发现含瓦斯煤透气性系数、孔隙度与有序相体积之间具有显著的相关性,进而提出屯兰矿区深部煤层发生瓦斯突出的潜势比浅部煤层的高,因此需要加强对深部煤层瓦斯突出的预防工作.

关 键 词: 含瓦斯煤;微结构;定量表征;屯兰矿区

中图分类号: TD 713 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)06-0886-05

Quantitative Characterization of Microstructure of Gas-bearing Coal in Tunlan Mining Area

LI Jiang-tao, LIANG Wen-xu, HE Zhi-hong

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Shenyang Research Institute, China Coal Technology and Engineering Group, Shenyang 110016, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mine Safety Technology, Fushun 113122, China; 4. Xishan Electricity Group Co. Ltd., Taiyuan 030000, China. Corresponding author: LI Jiang-tao, E-mail: syccri@163.com)

Abstract: In order to reveal the significance of gas-bearing coal to gas migration, XRD quantitative characterization was carried out on 7 coal samples with different burial depths in Taiyuan Formation of Tunlan Mining Area, and the structural parameters of coal microcrystals were calculated by combining Bragg equation. The results show that with the increase of coalification, the asymmetry of peak(002) gradually decreases, while the corresponding extension length(L_a) and stacking height (L_c) gradually increase while the interval between layers (d_{002}) decreases. Combined with the mathematical model of coal per unit volume, it is found that there is a significant correlation between permeability coefficient, porosity and ordered phase volume coal. Furthermore, it is proposed that the potential of gas outburst in deep coal seam in Tunlan mining area is higher than that in shallow coal seam, so it is necessary to strengthen the prevention of gas outburst in deep coal seam.

Key words: gas-bearing coal; microstructure; quantitative characterization; Tunlan mining area

在深层次结构(分子结构和超分子结构)上,研究含瓦斯煤物质的变化,是研究预测煤与瓦斯突出物理基础的最有前景的途径^[1-2]. 此项研究可以查明煤的分子和超分子结构与煤的宏观特征和结构的关系,以及与突出危险性煤层内瓦斯动力状态之间的关系. 研究与瓦斯含量和瓦斯涌出量有关的问题,必须了解瓦斯在煤中的赋存形式和运移条件^[3-4]. 瓦斯在煤中的赋存状态取决于气相和固相之间的结合方式:当压力增加,气体处于吸附状态的量随之增加. 瓦斯在煤层内的运移取决于气体的物理-化学特性、结合方式,以及煤层的孔隙空间结构. 因此,研究瓦斯在煤层内赋存

和运移的基础是研究煤的微结构^[5]。

X 射线衍射 (XRD) 技术被广泛应用于研究碳质材料的结构参数^[6-10]。由于 X 射线的波长非常短,所具有的能量较高,因此能够深入物质的内部结构。分析并估算出晶体结构的大小。通过 XRD 分析获得的碳堆积结构信息包括芳香环层片间的距离 (d_{002})、芳香环层片的直径 (L_a)、芳香环层片的堆砌高度 (L_c)、芳碳比 (f_a) 和无定形碳分数 (χ_a),上述参数可用于表征煤的三维碳骨架结构^[7-8]。国内外学者在深入挖掘煤结构 XRD 参数信息的基础上,阐述了煤结构与其地质作用过程之间的内在联系。Sonibare 等^[11]与 Baysal 等^[12]研究表明,煤中含有乱层结构的结晶碳和一些高度无序的无定形碳,且煤的结构与煤阶有很强的关联性。李小明等^[13]通过对不同类型煤结构的 XRD 定量表征,探讨了构造应力作用对高煤级煤结构演化特征的响应机制。李霞等^[14]采用 XRD 技术获取了低中煤级煤的定量化信息,阐明了煤结构参数演化与第一、二次煤化作用跃变有着密切的联系。姜波等^[15]通过对煤进行高温高压实验,提出了定向压力是促使煤基本结构单元增大的重要原因。吴盾等^[16]利用 XRD 技术定量表征了岩浆接触变质作用煤的结构信息,阐述了岩浆应力作用是煤晶体定向排列的主控因素。

X 射线结构分析结果用于评价瓦斯与煤物质的相互作用时,必须测定有序结构的煤物质占煤总量的份额,以及有序区域的平均尺寸和晶体数量。然而,关于含瓦斯煤结构 XRD 表征与瓦斯运移之间内在联系的研究尚未报道。尤其是缺乏对两者之间联系的定量化描述。本次研究以屯兰矿区太原组含煤岩系 02[#]、2[#]、4[#]、6[#]、7[#]、8[#]和 9[#]煤序列为例,采用 XRD 表征获得煤微结构信息,结合所建立的煤的单位体积计算模型,定量描述煤结构与瓦斯运移之间的量化联系。

1 实 验

1.1 样品采集

屯兰矿区不同煤层的矿井突出鉴定及区域划分结果表明,区内太原组含煤岩系内各煤层均为含瓦斯突出煤层。选择含瓦斯煤样品开展 XRD 测试与分析的前提条件是:在巷道内的煤层暴露带(取样带),地压重新分布,造成了含瓦斯煤体的破话区,由于力学破坏和新的压力-温度条件,使煤的物理-化学性质产生变化,煤物质中部分瓦斯和水分丧失,以致这个区内的煤微观结构状

态发生了改变。因此,本次研究的所有煤样品均采自于屯兰矿区不同回采工作面内。所采集到的 02[#]、2[#]、4[#]、6[#]、7[#]、8[#]和 9[#]煤样品的位置信息依次为北三右翼回风石门、12505 回采工作面、14402 轨道巷回风巷口、南六回风巷准备巷、28118 轨道顺槽 4[#]联巷、18405 轨顺绕道掘进迎头处和 18401 底抽巷。脱灰前,各煤样品均磨成粉末状,并对其进行主要煤质指标测试。具体结果见表 1。

表 1 不同煤样品主要的煤质分析数据
Table 1 Main coal quality analysis data of different coal samples

样品编号	灰分 $A_d/\%$	挥发分 $V_{daf}/\%$	镜质组最大 反射率 R_{max}	煤级
02 [#]	25.11	24.81	1.38	肥煤
2 [#]	20.64	23.30	1.35	肥煤
4 [#]	29.12	24.00	1.45	肥煤
6 [#]	24.61	22.59	1.43	肥煤
7 [#]	14.20	21.90	1.47	肥煤
8 [#]	18.05	20.57	1.54	肥/焦煤
9 [#]	25.70	21.66	1.48	肥/焦煤

1.2 XRD 实验

在开展含瓦斯煤样品的 XRD 测试前,对所采集到的煤样品进行酸洗处理。具体的脱矿物处理流程如下:1)称取原煤样 6 g,放入塑料烧杯中,加入 40 mL 的 5 mol/L 盐酸,用塑料棒搅拌,使煤样完全被盐酸浸润,盖上烧杯盖;2)将塑料杯置于 60 ℃ 的恒温水浴中,每间隔 10 min 搅拌一次,50 min 后取出烧杯,静置片刻倾泻清液至备用的滤纸上,然后进行抽滤;3)将滤纸上的煤移至塑料烧杯中,加 40 mL 的 5 mol/L 氢氟酸,重复上述过程;4)将滤纸上的煤再洗入原塑料杯中。加入 50 mL 浓盐酸重复上述操作,然后将酸处理过的煤移至滤纸上;5)送入预先加热到 50 ℃ 的真空烘箱中烘烤约 5 h,取出放在干燥器内待分析。

本次研究采用样品水平型大功率 X 射线衍射仪 (XRD) 定性获取酸洗煤样品晶体结构图谱。XRD 仪器参数为:型号 TTR-Ⅲ, Rigaku, 最大管压 60 kV, 最大管流 300 mA, 功率 18 kW, 测角仪精度 1/10 000°, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 。经 Peak Fit 归一化处理得到所分析煤样品的 XRD 图谱,拟合曲线的置信区间为 95%。

2 结果与讨论

2.1 不同煤样品的 XRD 分析

不同含瓦斯煤样品的 XRD 图谱见图 1。

从图 1 中可以看出,各煤样的(002) 峰均表现出不对称性,且不对称程度随煤化度降低而增加,即 02[#]、2[#]、4[#]和 6[#]不对称性最强,而 8[#]、7[#]与 9[#]仅表现出微弱的不对称性。这是由于煤在(002) 处出现的不对称峰实际是(λ) 峰和(002) 峰叠加的结果,前者源于芳香结构单元的平行定向,后者则与煤分子中的脂肪族碳(包括脂链和脂环) 结构有关;对于变质程度相对较低的 02[#]、2[#]、4[#]和 6[#],煤中脂肪碳结构越发育,由(002) 峰导致的不对称性越明显,这与李小明等^[13] 和吴盾等^[16] 的研究结果相一致。

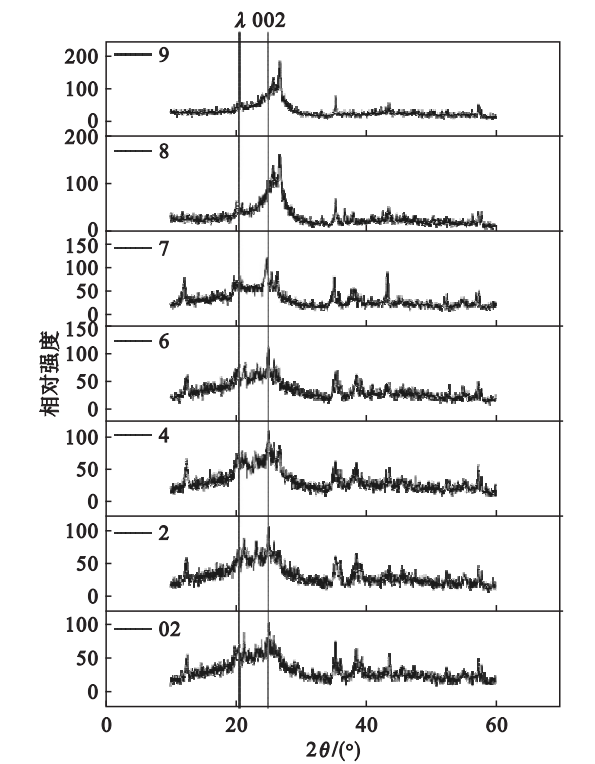


图 1 不同含瓦斯煤样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of different gas-bearing coal samples

2.2 煤微结构 XRD 量化参数

为了定量获取煤结构参数,需对煤 XRD 图谱进行拟合求参数。本次研究采用 Peak Fit 软件获得不同含瓦斯煤样品 XRD 图谱中(λ) 峰和(002) 峰的光谱参数(峰面积、高度、中心点峰位、宽度)。以 4[#]煤样品为例,其 XRD 图谱拟合结果如图 2 所示。

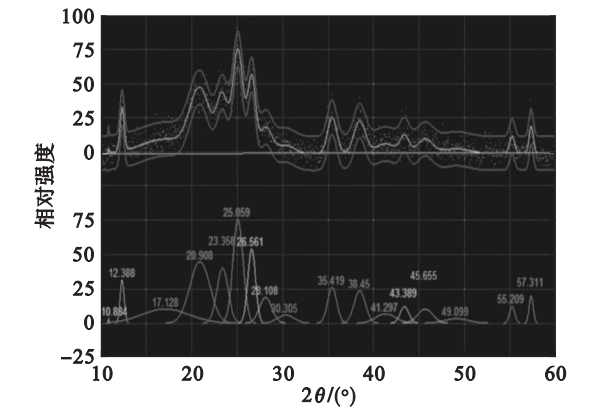


图 2 4[#]煤样品 XRD 图谱拟合结果
Fig. 2 XRD pattern fitting results of 4[#] coal sample

在上述 XRD 图谱拟合求参的基础上,采用谢乐公式(1)和(2),计算求得煤中芳香环层片的直径 L_a 和芳香环层片的堆砌高度 L_c ;根据布拉格方程式(3),获得煤中芳香环层片间的距离 d_{002} 。具体计算结果见表 2。

$$L_a = \frac{K_1 \lambda}{\beta_{(100)} \cos \theta_{(100)}}, \quad (1)$$

$$L_c = \frac{K_2 \lambda}{\beta_{(002)} \cos \theta_{(002)}}, \quad (2)$$

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}}. \quad (3)$$

式中: λ 为 X 射线的波长;002 为晶面参数; $\theta_{(002)}$ 为 002 峰对应的布拉格角; $\beta_{(002)}$ 为 002 峰宽度; K_1 、 K_2 为微晶形状因子, $K_1 = 1.84$ 、 $K_2 = 0.94$ 。

表 2 不同煤样品微结构 XRD 参数计算结果 Table 2 Calculation results of XRD parameters for microstructure of different coal samples			
样品	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
02 [#]	0.368	1.385	1.967
2 [#]	0.375	1.176	1.713
4 [#]	0.363	1.530	2.145
6 [#]	0.368	1.380	1.961
7 [#]	0.366	1.433	2.027
8 [#]	0.362	1.559	2.180
9 [#]	0.365	1.462	2.062

根据表 1 和表 2 可以总结出如下规律:1)除 4[#]煤样品外,煤的 L_a 和 L_c 随煤化度加深而增加;2)与 L_a 和 L_c 变化规律不同,煤的层间距 d_{002} 随煤化度加深而逐渐减少。所分析煤样品的最小 d_{002} 为 0.362 nm(8[#]),最大 d_{002} 为 0.375 nm(2[#]);理想石墨的层间距 d_{002} 为 0.335 4 nm,这说明各煤样品微晶的晶体结构很不完善,但具有石墨晶体结构转变的趋势,这与李霞等^[14] 研究结果相吻合。

2.3 煤微结构与瓦斯运移之间的相关性

众所周知,在巷道揭露煤层时,煤物质遭受一系列实质性的变化,这种变化是不可逆的.复杂的宏观破坏过程,使邻面区含瓦斯煤体变得松散.应用 X 射线衍射结构分析可以研究煤发生瓦斯突出时其结构所起的作用.对含瓦斯煤所作的 XRD 分析,确定了某些结构类别在质量转移过程中所起的作用,以及煤样在充满瓦斯时发生的分子级基本结构变化.

通常,在对煤进行 X 射线研究时,采用诸如面网间距 d_{002} 、晶体的平均尺寸 L_a 和 L_c 、晶体的有序性程度 h/l 和电子密度径向分布函数等参数.

计算时,煤物质的单位体积为孔隙、有序相和无序相三个体积之和.即

$$1 = \rho + V_{\text{ordered}} + V_{\text{disordered}} \cdot \tag{4}$$

式中: V_{ordered} 为有序相体积; $V_{\text{disordered}}$ 为无序相体积.

根据晶体平均体积 V ,评价煤单位体积中的有序中心数:

$$N = \frac{V_{\text{ordered}}}{V} = 1 / (L_c / d_{002} + 1) . \tag{5}$$

晶体几何中心间的平均间距:

$$\bar{x} = \left(\frac{1}{N} \right)^{1/3} . \tag{6}$$

以及晶体边界间的平均最小和最大间距:

$$\Delta \bar{x}_{\text{min}} = \bar{x} - \max(\bar{L}_a, \bar{L}_c) , \tag{7}$$

$$\Delta \bar{x}_{\text{max}} = \bar{x} - \min(\bar{L}_a, \bar{L}_c) . \tag{8}$$

用几何概率理论计算晶体的相互连接数和整个连接环的平均长度.这些参数的测定精度取决于 $\bar{V}, \bar{L}_a, \bar{L}_c, \rho, V_{\text{ordered}}$ 值的计算精度,这些值的计算可只考虑有机质,也就是计算有机质中晶体之间的平均间距,认为:

$$1 = V_{\text{ordered}} + V_{\text{disordered}} \cdot \tag{9}$$

在求得 \bar{L}_a, \bar{L}_c 值后,可以计算出晶体的平均体积(假设晶体为圆柱状):

$$V = \bar{L}_c \pi \bar{L}_a^2 . \tag{10}$$

根据上述公式推导,获得了本次分析的不同含瓦斯煤样品的有序相体积(见表 3).

表 3 不同煤样品有序相体积计算结果
Table 3 Calculation results of ordered phase volume of different coal samples

样品	晶体尺寸(\bar{L}_c)	晶体尺寸(\bar{L}_a^2)	平均体积	有序中心数(N)	有序相体积(V_{ordered})
02 [#]	1.385	3.869	16.834	0.210	3.535
2 [#]	1.176	2.934	10.840	0.242	2.623
4 [#]	1.530	4.601	22.115	0.192	4.246
6 [#]	1.380	3.846	16.674	0.211	3.518
7 [#]	1.433	4.109	18.498	0.203	3.755
8 [#]	1.559	4.752	23.274	0.188	4.376
9 [#]	1.462	4.252	19.529	0.200	3.906

根据表 3 的计算结果,可以看出:8[#]煤样品的有序相体积最大(4.376),2[#]煤样品的有序相体积最小(2.623);随着煤层埋深增加,煤的有序相体积有一定程度的增大趋势.此外,根据屯兰矿区生产地质报告,得到不同含瓦斯煤样品的透气性系数 $Q, \text{m}^2 / (\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$ 和孔隙度 ρ ,并建立了两者与有序相体积之间的回归模型(见图 3).图 3 表明,含瓦斯煤的透气性系数、孔隙度与有序相体积之间的相关系数分别达到 0.74 和 0.88,表明了煤的有序相体积能够作为瓦斯运移潜力的有效评价指标.基于上述,能够得出屯兰矿区深部煤层发生瓦斯突出的潜势比浅部煤层的高,因此需要加强对深部煤层瓦斯突出的预防工作.

本文所建立的屯兰矿区含瓦斯煤透气性系数、孔隙度与有序相体积之间的关系如下:

$$Q = 0.1932 \times \exp\left(\frac{V_{\text{ordered}}}{1.01503}\right) - 1.89736 , \tag{11}$$

$$\rho = 3.05393 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{V_{\text{ordered}}}{0.38782}\right) + 2.48042 . \tag{12}$$

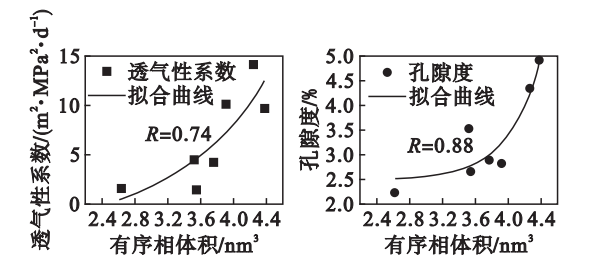


图 3 煤样品透气性系数、孔隙度与有序相体积之间的相关性

Fig. 3 Correlation between permeability coefficient, porosity and ordered phase volume of coal samples

国内外关于煤的结构参数与其孔隙度、透气性系数之间的报道很少. 为了检验式(11),(12)的适用性,选择已报道的西山煤田马兰矿 8 号煤($R_{\max} = 1.21\%$, 肥煤)^[17]为验证对象,其结构参数为 $\overline{L_c} = 1.749$, $\overline{L_a} = 1.801$ (修正后), $d_{002} = 0.355$;依据式(5),(10)得到马兰 8 号煤的有序相体积为 3.007. 使用式(11),(12)计算得到 8 号煤的透气性系数和孔隙度分别为 1.84, 2.55. 与两者实测值(1.92 和 2.84)相比,计算结果误差分别为 4.16%, 10.2%, 计算精度能够满足生产实践的需要. 但需要指出的是, XRD 衍射光谱求参数、透气性系数和孔隙度的获得都含有偶然误差和系统误差(人为因素),使得式(11)和(12)在实际使用过程中需要考虑上述误差的影响.

此外,在验证过程中发现,式(11),(12)与煤的变质程度有关,适用范围主要为肥煤-焦煤.

3 结 论

1) 屯兰矿区含瓦斯煤的 XRD 图谱中(002)峰均表现出不对称性,且不对称程度随煤化度降低而增加;在变质程度相对较低的煤中,其脂肪碳结构亦相对发育,导致(002)峰不对称性更明显.

2) 随着煤化程度加深,所分析煤的 L_a 和 L_c 逐渐增加而 d_{002} 却减少,这表明煤微晶结构具有向石墨结构逐渐转化的趋势.

3) 随着煤层埋深增加,屯兰矿区煤的有序相体积有一定程度的增大趋势;通过建立不同深度煤的透气性系数、孔隙度与有序相体积之间的回归模型,得出屯兰矿区深部煤层发生瓦斯突出的潜在趋势比浅部煤层的高,因此需要加强对深部煤层瓦斯突出的预防工作.

参考文献:

[1] Ul' Yanova E V, Malinnikova O N, Burchak A V, et al. Gas content and structure of coal in donets basin[J]. *Journal of Mining Science*, 2018, 53(4): 655-662.

[2] Zhou S, Liu D, Cai Y, et al. Comparative analysis of nanopore structure and its effect on methane adsorption capacity of Southern Junggar coalfield coals by gas adsorption and FIB-SEM tomography[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272: 117-128.

[3] Mastalerz M, Drobnik A, Strapoc D, et al. Variations in pore characteristics in high volatile bituminous coals: implications for coal bed gas content[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(3): 205-216.

[4] Zhang R, Liu S, Bahadur J, et al. Changes in pore structure of

coal caused by coal-to-gas bioconversion[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 3840-3845.

[5] Nie B, Liu X, Yang L, et al. Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy[J]. *Fuel*, 2015, 158: 908-917.

[6] Fernández J, González F, Pesquera C, et al. Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(2): 703-710.

[7] Hazra B, Varma A K, Bandopadhyay A K, et al. FTIR, XRF, XRD and SEM characteristics of Permian shales, India[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 32(3): 239-255.

[8] Saikia B K, Boruah R K, Gogoi P K. X-ray (Radial Distribution Function, RDF) and FT-IR analysis of high sulphur Tirap (India) coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 82(2): 106-108.

[9] Arif M, Jones F, Barifcani A, et al. Influence of surface chemistry on interfacial properties of low to high rank coal seams[J]. *Fuel*, 2017, 194: 211-221.

[10] Saikia B K, Boruah R K, Gogoi P K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam[J]. *Journal of Earth System Science*, 2007, 116(6): 575-579.

[11] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy[J]. *Energy*, 2010, 35(12): 5347-5353.

[12] Baysal M, Yürüm A, Yildiz B, et al. Structure of some western Anatolia coals investigated by FTIR, Raman, C-13 solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 163(7): 166-176.

[13] 李小明, 曹代勇, 张守仁, 等. 不同变质类型煤的 XRD 结构演化特征[J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(3): 5-7.

(Li Xiao-ming, Cao Dai-yong, Zhang Shou-ren, et al. Study of the XRD parameter evolution of coal of different metamorphism types[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2003, 31(3): 5-7.)

[14] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的 XRD 表征[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(7): 777-783.

(Li Xia, Zeng Fan-gui, Wang Wei, et al. XRD characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2016, 44(7): 777-783.)

[15] 姜波, 秦勇. 高温高压实验变形煤 XRD 结构演化[J]. 煤炭学报, 1998, 23(2): 188-193.

(Jiang Bo, Qin Yong. XRD analysis of the structural evolution of deformed coal sample tested under high temperature and high confined pressure[J]. *Journal of China Coal Society*, 1998, 23(2): 188-193.)

[16] 吴盾, 孙若愚, 刘桂建, 等. 岩浆接触变质煤结构特征的谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2861-2864.

(Wu Dun, Sun Ruo-yu, Liu Gui-jian, et al. The spectrum studies of structure characteristics in magma contact metamorphic coal[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(10): 2816-2864.)

[17] 司加康. 马兰 8 号煤大分子结构模型构建及分子模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.

(Si Jia-kang. Macromolecular structure model construction and molecular simulation of Malan8 coal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.)