

预氧化诱导煤孔隙结构演化的阶段性特征研究

马云鹏, 梁亚鑫, 郭江*

太原科技大学安全与应急管理工程学院, 山西 太原

收稿日期: 2026年2月2日; 录用日期: 2026年2月23日; 发布日期: 2026年2月28日

摘要

煤自燃过程中孔隙网络作为氧气输运通道与氧化反应场所, 其结构演化直接调控自燃进程, 但目前针对不同自燃阶段的孔隙结构动态变化特征仍缺乏系统研究。本研究选取山西某地区肥煤为研究对象, 设计程序升温氧化实验, 制备得到不同氧化阶段煤样。综合运用低温氮吸附技术与Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 分形模型, 系统表征不同氧化阶段煤样的孔隙体积、比表面积及分形维数的演变规律。研究表明, 煤在氧化升温过程中的孔隙发育具有明确的阶段性和孔径选择性。失水脱附至吸氧增重阶段以介孔局部堵塞、比表面积减小为特征; 受热分解阶段后期和燃烧阶段, 微孔和介孔剧烈增长, 比表面积剧增。分形理论揭示, 失水脱附与受热分解初期, 气体脱除导致孔隙表面粗糙度增加而空间结构趋于均一, 吸氧增重阶段呈现相反趋势。受热分解阶段后期和燃烧阶段的深度氧化显著提高了孔隙表面粗糙度与空间拓扑复杂性, 增强了氧气扩散能力与反应活性位点密度。

关键词

煤自燃, 预氧化, 孔隙结构演化, 分形维数, 比表面积, 低温氮吸附

Study on the Staged Characteristics of Coal Porosity Evolution Induced by Pre-Oxidation

Yunpeng Ma, Yaxing Liang, Jiang Guo*

School of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan Shanxi

Received: February 2, 2026; accepted: February 23, 2026; published: February 28, 2026

Abstract

During coal spontaneous combustion, the pore network serves as both an oxygen transport pathway

*通讯作者。

and a site for oxidation reactions. Its structural evolution directly governs the combustion process, yet systematic studies on the dynamic changes in pore structure across different combustion stages remain scarce. This study selected bituminous coal from a region in Shanxi Province as the research subject. Programmed temperature oxidation experiments were designed to prepare coal samples at different oxidation stages. By comprehensively employing low-temperature nitrogen adsorption technology and the Frenkel-Halsey-Hill (FHH) fractal model, the evolution patterns of pore volume, specific surface area, and fractal dimension in coal samples at different oxidation stages were systematically characterized. Results indicate that pore development during coal oxidation exhibits distinct stage-specific and pore-size selective characteristics. The dehydration-desorption to oxygen uptake-weight gain stage is characterized by mesopore local blockage and reduced specific surface area. In the late thermal decomposition stage and combustion stage, micropores and mesopores increase dramatically, leading to a sharp rise in specific surface area. Fractal theory reveals that during dehydration/desorption and early thermal decomposition, gas removal increases pore surface roughness while spatial structure becomes more uniform. The oxygen uptake-weight gain stage exhibits the opposite trend. Advanced oxidation in the late thermal decomposition and combustion stages significantly enhances pore surface roughness and spatial topological complexity, thereby boosting oxygen diffusion capacity and reactive site density.

Keywords

Coal Spontaneous Combustion, Pre-Oxidation, Pore Structure Evolution, Fractal Dimension, Specific Surface Area, Low-Temperature Nitrogen Adsorption

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤炭作为我国能源安全的“压舱石”，其清洁高效利用与安全开采是国家重大战略需求。然而，煤自燃(Spontaneous Combustion of Coal)作为伴随煤炭全生命周期的主要灾害，不仅导致不可逆的资源损耗，诱发瓦斯爆炸等次生灾害，其燃烧产物更是矿区生态环境恶化的主要源头[1] [2]。煤自燃本质上是煤与氧气在复杂环境场下发生的自加速氧化放热反应。尽管相关研究已持续多年，但由于煤体物理微观结构的非均质性 & 氧化过程的非线性特征，关于其反应演化机制的认识仍存在局限。

现有理论普遍认为，煤的自燃倾向性不仅由其内在化学结构及成分决定，更与煤基质的物理孔隙结构存在显著的关联关系[3] [4]。孔隙网络作为氧气输运通道与氧化反应场所，其结构参数如孔容、孔径分布、比表面积等直接调控气体的扩散速率与吸附位点密度[5]。特别是在自然发火阶段前期——即煤体温度尚未达到着火点但已发生缓慢氧化的关键潜伏期，煤的大分子骨架发生尚未发生显著解离与重构，但内部孔隙系统已经经历着剧烈的动态演化。因此，精准量化氧化过程中孔隙结构的演变规律，是揭示煤自燃微观诱导机制、实现灾害早期精准预警的核心科学问题。针对煤体微观孔隙结构及其在氧化过程中的演化特征，国内外学者已开展了深入研究。分形维数可以反映煤孔隙结构的复杂程度。较高的分形维数表明孔隙结构更加粗糙和不规则，而较低的分形维数则表明孔隙结构相对简单和规则。叶桢妮等[6]利用压汞试验和扫描电镜技术探究了煤的孔隙和裂隙特征，认为裂隙发育数量和规模是影响煤分形维数的本质原因。尹振勇等[7]研究了煤样热解过程中孔隙结构的变化，随着热解温度的升高，煤的 N_2 吸附量下降，同时微孔会转化为过渡孔和中孔。席晗等[8]发现煤在经过低温氧化后煤的比表面积和孔容积呈增大趋势。张红芬等[9]认为煤自燃过程中的比表面积呈现先增后降的趋势。马东娟等[10]发现，高低温作用下

煤的孔隙和比表面积会出现不同程度的增长。王登科等[11]对煤体进行温度冲击增加孔隙连通性，内部纳米级孔隙被打开。大量的研究关注于煤孔隙结构在自燃前后的演变规律，但自燃过程由若干个关键阶段串联，不同自燃阶段的物理孔隙结构特点尚未得到深入研究。

基于此，本研究选取典型易自燃煤样为研究对象，设计程序升温氧化实验，制备得到不同氧化阶段煤样。综合运用低温氮吸附技术与 Frenkel-Halsey-Hill (FHH)分形模型，系统表征不同氧化阶段煤样的孔隙体积、比表面积及分形维数的演变规律。研究旨在揭示预氧化温度对煤孔隙结构发育演化的阶段性特征，阐明煤自燃的微观物理结构，为构建基于物理微观结构演化的煤自燃预警模型提供关键数据与理论支撑。

2. 实验材料与方法

2.1. 煤样采集与预处理

采集山西省某地区肥煤 Dshun，密封运至实验室，低温保存；根据国标 GB/T 212-2008 和 GB/T 476-2008 的方法分别对煤样进行了工业分析和元素分析，煤样的基础煤质分析结果如表 1 所示。

Table 1. Basic properties of coal samples
表 1. 煤样的基础性质

煤样		Dshun
工业分析 (wt%)	M_{ad}	0.7
	A_d	10.7
	V_{daf}	27.68
元素分析 (wt%, daf)	C	86.37
	H	5.03
	N	1.48
	S	1.87
	O	5.26

ad: 空气干燥基; d: 干燥基; daf: 干燥无灰基。

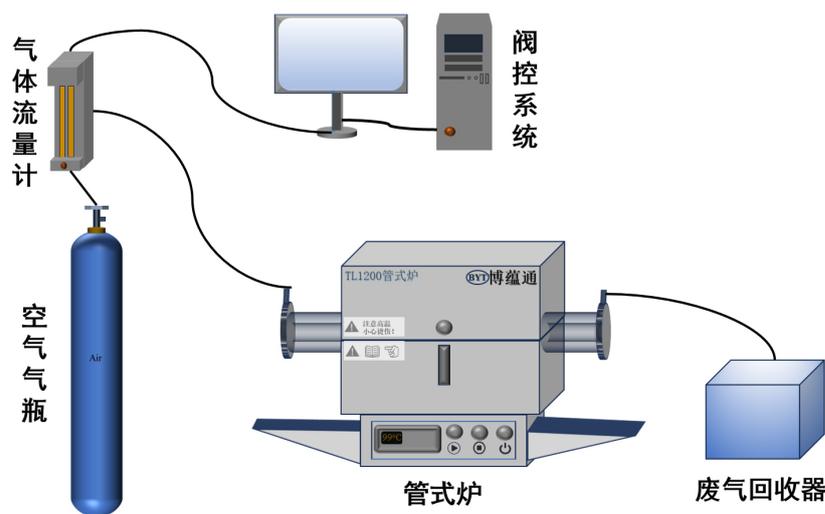


Figure 1. Diagram of the experimental reactor
图 1. 实验反应装置图

采用程序升温实验装置模拟煤体氧化过程, 实验装置如图 1 所示, 包括管式炉及温控系统、气路系统两部分。样品制备过程简述如下: 将新鲜煤样破碎并筛分出 40~60 目粒径, 取 5 g 试样送入横置管式炉中, 在空气氛围下对煤样以 3℃/min 的升温速率分别加热到 100℃、250℃、350℃、400℃、450℃并在终止温度下恒温 60 min, 使其充分氧化, 所制备的样品分别命名为 Dshun1、Dshun2、Dshun3、Dshun4、Dshun5, 原煤命名为 Dshun。将制备的煤样密封低温保存以避免样品氧化。

2.2. 煤样孔隙结构表征

煤样自燃过程中孔隙结构特征是其气体吸附的结构基础, 使用 Micromeritics ASAP 2460 分析仪在 -196℃ 条件下对新鲜煤样及不同自燃阶段的煤样进行氮气物理吸附测试, 以获取样品表面孔隙结构特征。样品在分段压力测量(0.1 kPa 间隔)前经过 300℃ 真空脱气 1 小时处理。采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算总比表面积(S_{BET})。采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型从吸附分支线计算介孔和大孔的孔径分布及体积。微孔体积和比表面积采用 t-plot 方法计算。

分形维数计算: 基于氮吸附等温线数据, 采用应用广泛的 Frenkel-Halsey-Hill (FHH)模型计算孔隙表面分形维数 D 。其公式为:

$$\ln(V) = C + (D-3)\ln[\ln(P_0/P)] \quad (1)$$

其中, V 为吸附量, P/P_0 为相对压力, C 为常数。通常, 在相对压力较低区域($P/P_0 < 0.5$, 多层吸附主导)和较高区域($P/P_0 > 0.5$, 毛细凝聚主导)分别进行线性拟合, 得到两个分形维数 D_1 和 D_2 , 以更全面地反映不同尺度下的表面特征。

2.3. 傅里叶红外光谱实验

实验使用的 FTIR 测试在 ThermoFisher Nicolet iS50 傅里叶红外光谱仪上进行, 以 KBr 作载体, 固体和载体以 1:100 的比例混合研磨, 固体样品粒度为 200 目, 样品质量约 0.5 mg。测量范围为 4000~400 cm^{-1} 。精度波数: $\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率: 0.1~16 cm^{-1} , 测试样品使用 4 cm^{-1} 分辨率, 扫描次数 32。

3. 结果与讨论

3.1. 不同氧化自燃阶段煤样红外光谱表征

红外光谱在分析煤中官能团时, 可以将光谱大致分为五类, 分别为羟基基团、脂肪结构、芳香结构、含氧官能团和杂原子结构。图 2 为不同自燃阶段煤样的红外光谱图, 显示了煤的主要吸收峰大致分为 4 段, 分别为羟基(3700~3200 cm^{-1})、脂肪结构(3000~2800 cm^{-1})、含氧官能团(1800~1000 cm^{-1})和芳香结构(900~700 cm^{-1})。

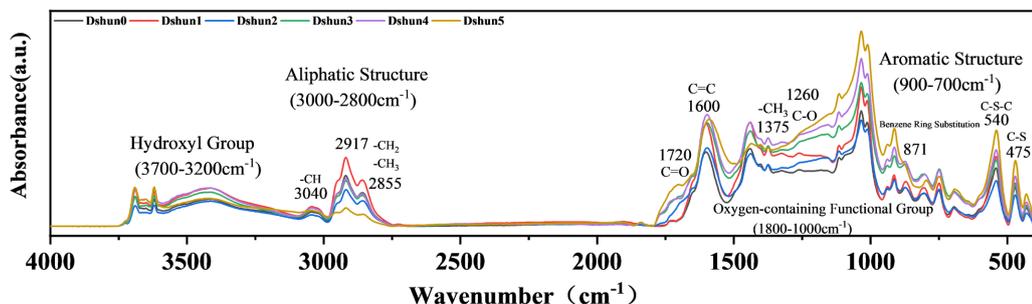


Figure 2. Infrared spectrum of all coal samples
图 2. 煤样红外光谱

通过分析比较,得到了 C-H、C=C、C-O、C=O、-CH₂、-CH₃ 等 8 种典型官能团,其中图 3(A)为脂肪族中在 1375 cm⁻¹ C-H 弯曲振动峰、2855 cm⁻¹ 处对称-CH₂ 振动峰、2917 cm⁻¹ 处不对称-CH₂ 振动峰相对含量变化图。羟基、羧基、羰基和醚等含氧官能团的伸缩振动位于波数 1800~1000 cm⁻¹ 的位置,图 3(B)为含氧官能团在 1260 cm⁻¹ 处 C-O 振动峰、1720 cm⁻¹ 处 C=O 振动峰相对含量变化图。图 3(C)为芳香族在 871 cm⁻¹ 处环取代反应面外弯曲 C-H 振动峰、1600 cm⁻¹ 处 C=C 骨架结构振动峰、3040 cm⁻¹ 处 sp² 或 sp 杂化不饱和碳 C-H 振动峰相对含量变化图。

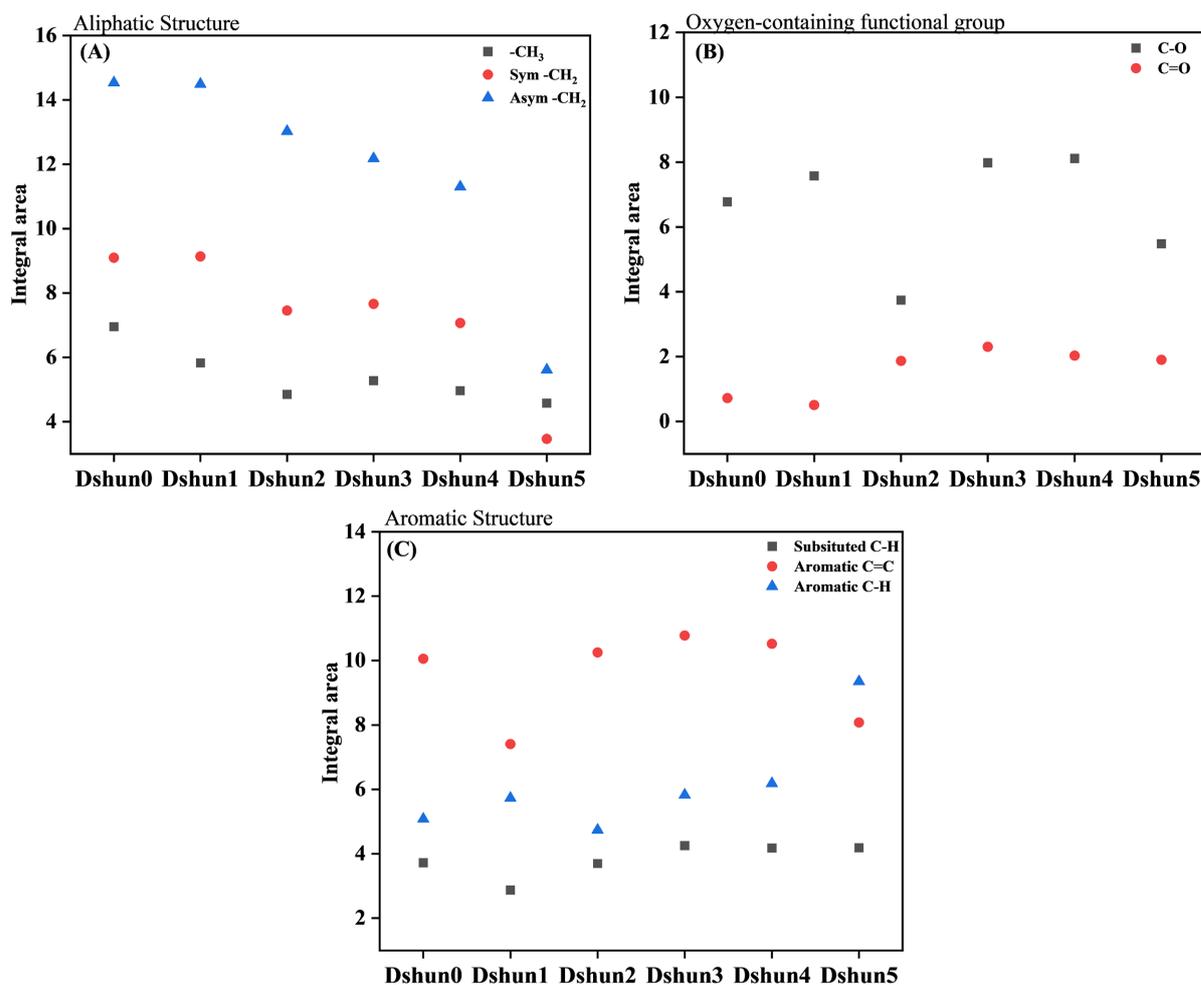


Figure 3. Relative contents of specific functional groups in different coal samples

图 3. 不同煤样特定官能团相对含量图

3.2. 不同氧化自燃阶段煤样孔隙体积演化的阶段性特征

煤孔隙体积是单位质量煤体内部所有孔隙空间的总体积,它直接决定了煤对气体如氧气、二氧化碳等的储集能力和输运潜力。从表 2 及图 4 孔隙体积分布曲线可知,预氧化过程对煤孔隙体积的影响具有强烈的阶段特异性和孔径选择性。

氧化温度在 100 °C 时(Dshun1),煤中水分和吸附的气体分别发生蒸发和脱附,低温条件,氧气先通过物理吸附进入煤的孔隙结构,与此同时,煤-氧化学吸附同步产生并持续发展,其强度逐步超过水分蒸发和气体脱附的强度。相比原煤 Dshun0,其多级孔隙体积均有不同程度增长,气体脱附后的遗留位点成

为孔体积增加的来源，为煤-氧物理吸附和化学吸附提供合适的传质通道。处于吸氧增重阶段的 Dshun2 介孔体积降至最低点 $0.377 \times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ，展现出明显的孔隙收缩特征。同时，比表面积也降低至最低点。这一现象归因于双重机制的共同作用：一方面，煤基质在低温加热下发生热溶胀，导致部分孔隙压缩闭合；更重要的，由图 3(B)可知，处于吸氧增重阶段的 Dshun2 样品，其 1720 cm^{-1} 处 C=O 官能团相对含量较原煤有显著提升。这表明煤氧复合反应已从物理吸附进入化学氧化阶段，生成的羧基、羰基等氧化中间产物在孔隙表面积聚，这些氧化反应产物占据煤孔隙结构堵塞效应占据主导地位，导致有效孔隙体积显著减少。

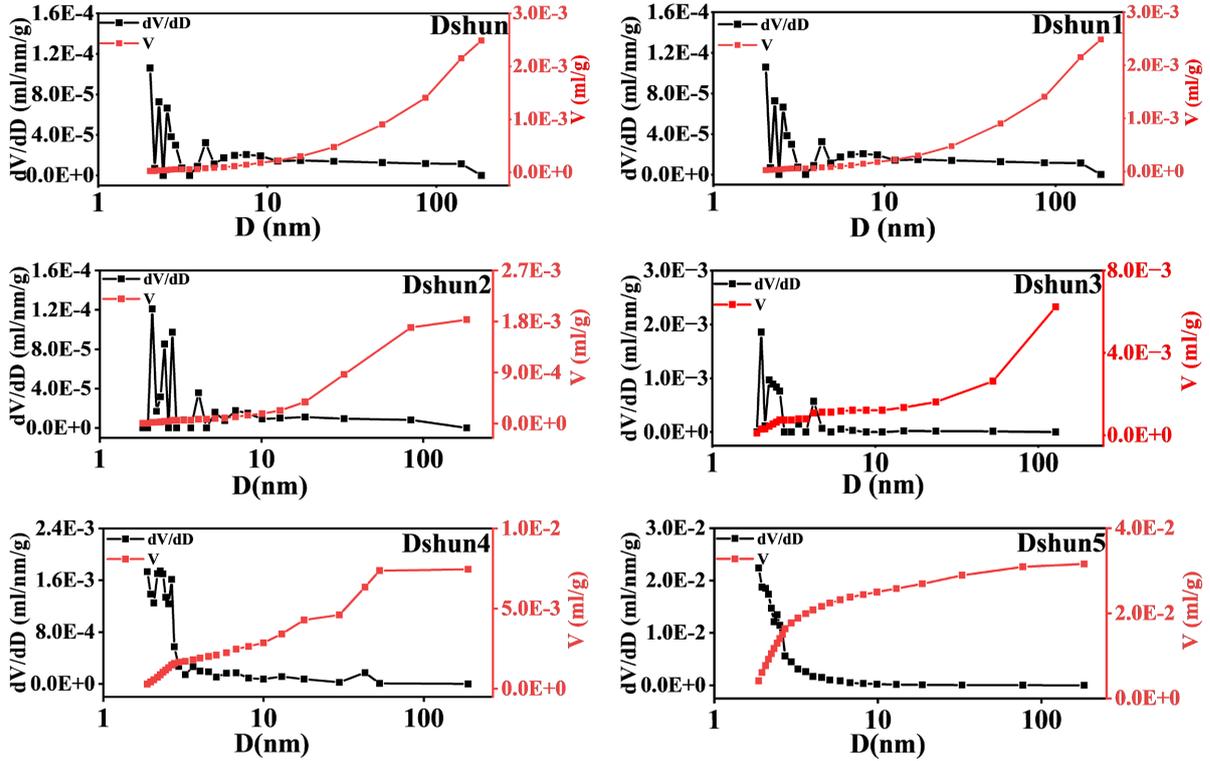


Figure 4. Pore volume distribution curves of raw coal and pre-oxidized coal samples

图 4. 原煤及预氧化煤样的孔隙体积分布曲线

Table 2. Pore volume distribution of coal samples at different pre-oxidation stages ($\times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)

表 2. 不同预氧化阶段煤样的孔隙体积分布 ($\times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	孔隙体积/ $\times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$			孔隙体积/ $\times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$
	微孔	介孔	大孔	
Dshun0	0	0.902	1.585	2.487
Dshun1	0.0351	0.9412	2.458	3.434
Dshun2	0.0050	0.3771	1.452	1.834
Dshun3	0	0.6386	1.355	1.994
Dshun4	0.2937	6.055	1.105	7.4537
Dshun5	6.061	20.085	4.694	30.84

氧化温度升高至受热分解阶段。处于该阶段前期的 Dshun3 与吸氧增重阶段的 Dshun2 相比, 孔隙逐渐从闭合向重新开孔转变。从表 2 可以发现, Dshun3 的介孔体积开始回升至 $0.6386 \times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 大孔体积也呈现增长趋势。这表明随着温度升高至 350°C , 煤体内部的物理化学环境发生了变化, 挥发分气体的生成压力逐渐克服了孔隙壁的机械强度及传质阻力。这一过程中活性弱共价键断裂, 断裂程度有所不同, 伴随产生的挥发物从煤体内部逸出, 部分封闭气孔开始转化为开放气孔, 孔隙表面包含因气体逸出而新形成的粗糙裂隙。

随着氧化温度持续升高突破 400°C 后, 此时煤样 Dshun4 正处于受热分解阶段的后期, 煤样经历热解与微孔爆发增长过程, 氧化反应从表面向颗粒内部纵深发展, 煤的大分子骨架发生显著的热解与氧化分解。从受热分解阶段后期的 Dshun4 开始, 孔隙体积出现指数级跃升。Dshun4 的微孔体积较前期提升了两个数量级, 至燃烧阶段的 Dshun5 更是达到最高点 $6.061 \times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 3(A)可知, 此阶段, 在 1375 cm^{-1} 处、 2855 cm^{-1} 处和 2917 cm^{-1} 处归属于脂肪族 C-H 键相对含量下降, 与此同时 1260 cm^{-1} 处 C-O 键和 1720 cm^{-1} 处 C=O 键相对含量也下降, 这表明有机质的氧化分解, 特别是脂肪侧链断裂、含氧官能团脱除以及小分子气体的逸出, 在煤基质原位留下了微孔。这些微孔是比表面积的主要贡献者, 新的自燃活性中心暴露在新生微孔的内表面上引发后续链式自燃反应。与此同时, 介孔体积在 Dshun5 阶段达到 $20.085 \times 10^{-3} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 占总孔隙体积的 65% 以上, 这可能源于相邻微孔的合并贯通以及矿物质脱落形成的较大孔洞。

综上所述, 煤自燃过程实质上是孔隙生成与闭合动态竞争的过程。在自燃准备阶段, 煤样孔隙结构的演变是气体脱附和煤-氧物理化学吸附的动态平衡的结果; 在自燃过程受热分解阶段后期和燃烧阶段, 活性共价键的断裂和挥发性气体的逸出帮助显著提高了新孔隙的生成速率, 导致总孔隙网络极大丰富, 为氧气向煤体深处的快速扩散提供了快速通道。

3.3. 不同氧化自燃阶段煤样孔隙比表面积演化的阶段性特征

比表面积(Specific Surface Area, SSA)是衡量煤体反应活性位点数量的关键物理参数, 直接决定了气固反应的接触效率。表 3 及图 5 数据显示, 随着预氧化程度的加深, 煤的比表面积演化并未呈现简单的单调增长, 而是在氧化初期出现波动抑制, 氧化中期出现转折, 深度氧化后出现指数级跃升的复杂非线性特征。

在失水脱附阶段至吸氧增重阶段过程中, 煤样的比表面积经历了先增后减的波动。尽管 Dshun1 因孔隙中吸附的气体和水分脱除使得比表面积出现了短暂上升, 但至吸氧增重阶段的 Dshun2 时, 煤样总比表面积显著降至最低点 $0.22 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。这一数值的降低与前述孔隙体积的变化高度一致, 证实了在吸氧增重阶段, 煤-氧物理和化学吸附所形成的氧化反应产物占据煤孔隙结构, 大幅削减了氧气的有效接触面积。

随着氧化温度逐渐升高, 处于受热分解阶段的 Dshun3 与处于吸氧增重阶段的 Dshun2 在数值上均处于比表面积的低谷区, 但二者在微观演化机制上存在差异, Dshun3 处于煤体结构从被动闭合向主动开孔的临界点。Dshun2 代表了煤孔隙堵塞影响的峰值。此时煤基质的热溶胀作用最强, 孔隙闭合程度最高, 气体扩散阻力最大。在 Dshun3 出现转折, 尽管比表面积仅微幅回升至 $0.26 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 但这一细微变化标志着自燃准备阶段基本完成, 伴随着活性共价键的氧化断裂, 产生的挥发性气体突破传质阻力逸出, 导致部分封闭孔隙重新开放。更重要的是, 此阶段可能伴随着微孔的形成。虽然新生成的表面积尚未抵消前一阶段的降低, 但化学反应开孔已成为主导因素, 为后续孔隙结构的爆发式增长储备了结构基础。

在氧化温度超过 400°C , 进入自燃过程中受热分解阶段后期时, 煤的比表面积演化进入显著增长的区间。处于受热分解阶段后期的 Dshun4 的比表面积跃升至 $4.45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而处于燃烧阶段的 Dshun5 更是达到 $39.60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 较原煤增长了逾两个数量级。孔隙比表面积的快速增长主要受到微孔大量且快速形成与

介孔发育扩容贯通的共同影响。如表 3 所示, Dshun4 微孔比表面积增至 $0.639 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表明氧化刻蚀在煤基质中产生了大量的新生活性位点。与此同时, 介孔比表面积达到 $3.728 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对总比表面积的贡献率超过 80%。这表明深度氧化过程中, 部分微孔在高温下塌陷或合并扩展为介孔, 这种多级孔隙结构的同步发育, 既提供了高密度的反应位点, 又构建了广阔的接触界面, 极大提升了氧气的有效吸附效率。Dshun5 阶段介孔比表面积达到 $26.21 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔比表面积增至 $13.03 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔对总比表面积的贡献率显著增长。由图 3(C)可知, 此阶段, 在 1600 cm^{-1} 处芳香 C=C 键相对含量下降, 而 3040 cm^{-1} 芳香 C-H 键相对含量上升。这表明处于燃烧阶段 V 的 Dshun5, 其芳香稠环结构在高温驱动下发生了剧烈的“碎片化”与“边缘化”过程, 氧化分解带来大量缺陷结构, 表现出巨大的微孔数量和比表面积。

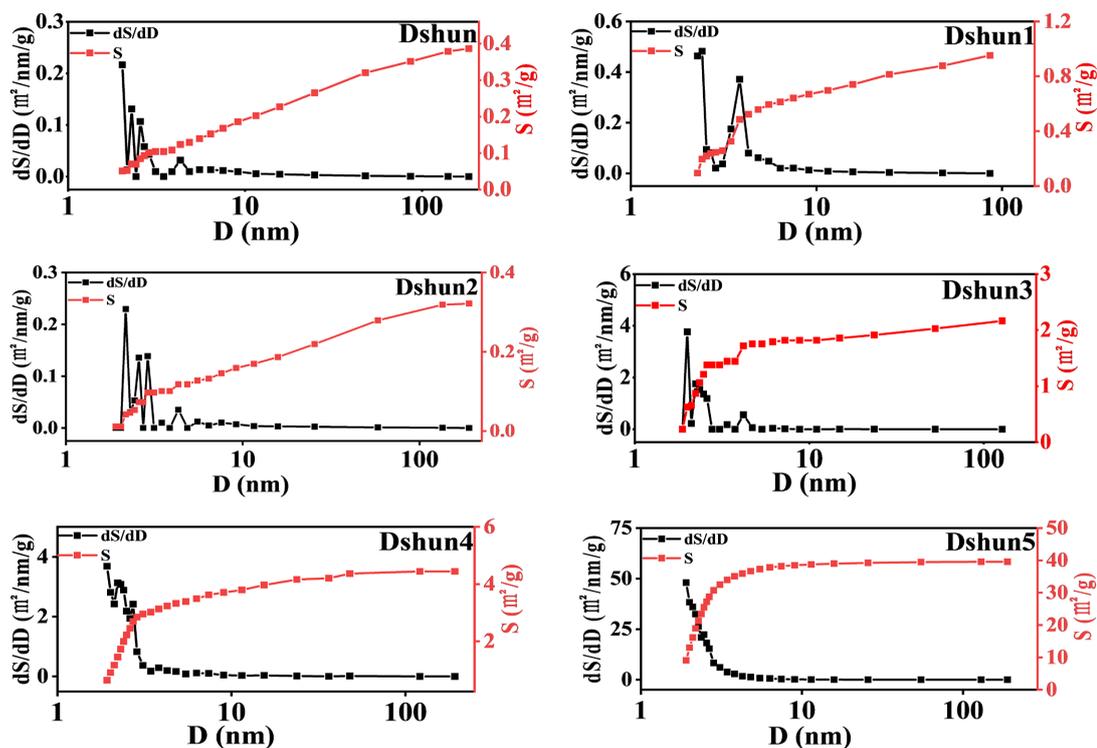


Figure 5. Specific surface area distribution curves of raw coal and pre-oxidized coal samples

图 5. 原煤及预氧化煤样的比表面积分布曲线

Table 3. Specific surface area distribution of coal samples at different pre-oxidation stages ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

表 3. 不同预氧化阶段煤样的比表面积分布($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$			BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
	微孔	介孔	大孔	
Dshun0	0	0.3199	0.0666	0.35
Dshun1	0.0769	0.7422	0.1484	0.71
Dshun2	0.0114	0.2079	0.1023	0.22
Dshun3	0	0.1378	0.0941	0.26
Dshun4	0.6390	3.728	0.0790	4.45
Dshun5	13.03	26.21	0.3648	39.60

综上所述，煤体比表面积在自燃氧化的动态演化过程中，本质上是煤-氧物理化学吸附氧化产物堵塞与剧烈分解和氧化反应成孔相互竞争的结果。以受热分解阶段 Dshun3 为分界点，在其之前，煤样通过脱附杂质气体为煤-氧物理化学吸附提供初始活性位点，在吸氧增重阶段，吸附的氧与煤基质反应产生的氧化产物可能堵塞孔隙；进一步升高氧化温度，煤样热分解反应剧烈，挥发分逸出与活性键断裂促使孔隙重新发育，高温阶段的氧化刻蚀作用和芳香稠环结构的氧化分解产生大量缺陷位点，微孔贡献率显著提高，极大扩展了气固反应有效接触界面。这种比表面积剧增与多尺度孔隙贯通的同步提升，构成了驱动煤氧化反应动力学从缓慢升温转向热失控的决定性物理微观结构基础。

3.4. 不同氧化自燃阶段煤样孔隙体积分形维数演化的阶段性特征

基于低温液氮吸附等温线数据，采用 Frenkel-Halsey-Hill (FHH)模型定量表征了煤样在预氧化过程中孔隙表面的非均质性与空间结构的复杂性。拟合结果和数据分别展示在图 6 和表 4 中。依据相对压力 P/P_0 区间的物理吸附机制差异，将分形维数划分为两类： D_1 ($P/P_0 < 0.5$, 多层吸附主导)和 D_2 ($P/P_0 > 0.5$, 毛细凝聚主导)。

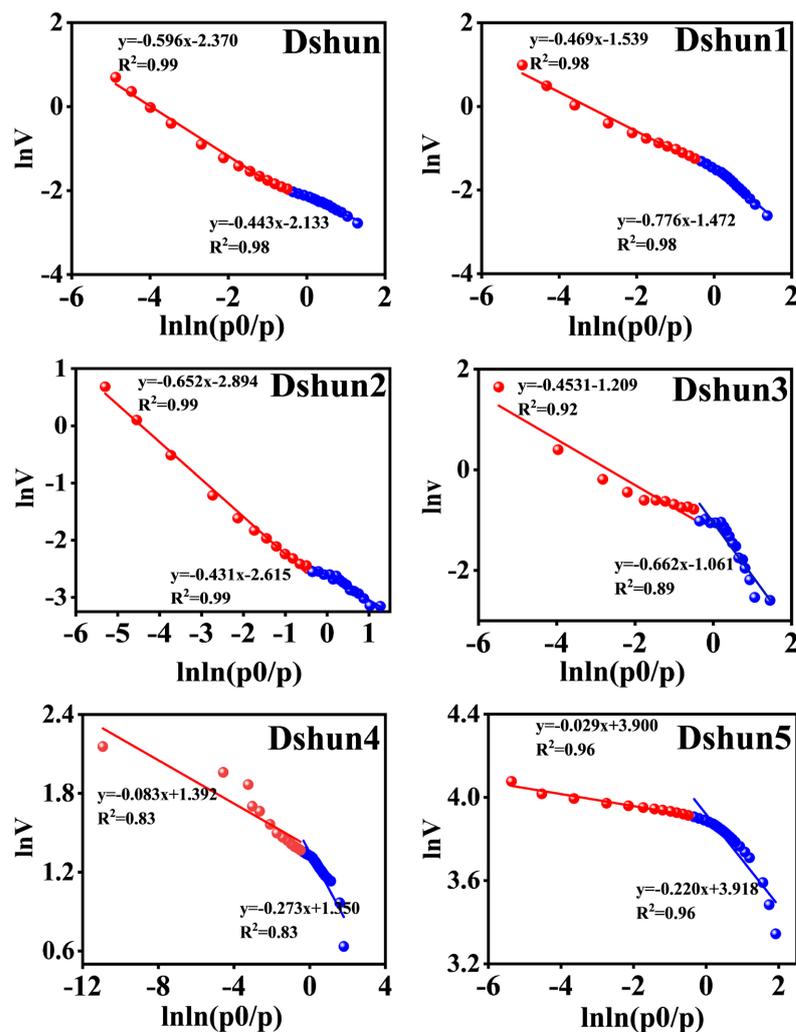


Figure 6. Fitting results of low-temperature N₂ adsorption data for raw coal and pre-oxidized coal

图 6. 原煤及预氧化煤低温 N₂ 吸附数据拟合结果图

Table 4. FHH fractal dimensions of coal samples at different pre-oxidation stages
表 4. 不同预氧化阶段煤样的 FHH 分形维数

样品	$P/P_0 < 0.5$			$P/P_0 > 0.5$		
	线性拟合方程	D_1	R^2	线性拟合方程	D_2	R^2
Dshun0	$y = -0.596x - 2.370$	2.404	0.99	$y = -0.443x - 2.133$	2.557	0.98
Dshun1	$y = -0.469x - 1.539$	2.531	0.98	$y = -0.776x - 1.472$	2.224	0.98
Dshun2	$y = -0.652x - 2.894$	2.348	0.99	$y = -0.431x - 2.615$	2.569	0.94
Dshun3	$y = -0.453x - 1.209$	2.547	0.92	$y = -0.662x - 1.061$	2.338	0.89
Dshun4	$y = -0.083x + 1.392$	2.917	0.83	$y = -0.273x + 1.350$	2.727	0.83
Dshun5	$y = -0.029x + 3.900$	2.971	0.96	$y = -0.220x + 3.918$	2.780	0.86

在失水脱附阶段,分形维数 D_1 和 D_2 相比原煤 Dshun0 分别增加(2.404→2.531)和减小(2.557→2.224),表明经历气体脱附后的煤样,其孔隙表面粗糙度增加,而原先被填充的孔隙开放,并未被氧化刻蚀,孔隙的空间拓扑结构趋于均匀;在氧化增重阶段,分形维数 D_1 和 D_2 又呈现相反的现象,这与该阶段煤-氧物理化学吸附显著密切相关。新吸附的氧分子占据孔隙上活性位点,表面粗糙度降低(D_1 降低至 2.348),与此同时,新生成的氧化产物分布于孔隙中,增强了孔隙结构的各向异性,变现为分形维数 D_2 增加至 2.569。

由表 4 可知,氧化阶段在受热分解阶段即 Dshun3 之后,分形维数的拟合相关系数 R^2 均有不同程度降低,但针对煤样复杂体系,该拟合相关性仍可接受。处于受热分解阶段的 Dshun3 处于从孔隙堵塞向孔隙形成发展过渡的临界点,煤体内部同时存在氧化产物填充的有序区域与气体逸出形成的初始孔隙。Dshun3 的分形维数 D_1 和 D_2 相比 Dshun2 分别增加和减小,该变化类似 Dshun0 到 Dshun1 的变化,但 Dshun3 的分形维数 D_1 和 D_2 均高于 Dshun1。表明受热分解阶段初期以脱附前一阶段氧气和不稳定氧化产物为主,煤基质主体的热分解不显著,遗留孔隙结构表面粗糙度增加,各项异性有所减弱。

在 Dshun3 之后,煤样热分解行为显著,煤孔隙结构随着有机质分解和挥发性气体逸出而处于剧烈动态变化中,这种动态演变结构也会导致孔隙在统计学上暂时拟合度降低。当氧化温度突破 400℃ 处于受热分解阶段的后期时,分形维数呈现出显著且稳定的单调上升趋势。至自燃阶段的 Dshun5 时, D_1 攀升至 2.971, D_2 达到 2.780,二者均逼近欧几里得几何空间的理论极限值 3。表明自燃后期以煤基质主体氧化反应为主,孔隙表面形态粗糙程度显著升高,极大地增强了孔隙内部结构的非均质性与空间拓扑复杂性。这些结构特点为氧气的传质和有机质的氧化反应分别提供了良好的通道和位点。

4. 结论

(1) 煤在氧化升温过程中的孔隙发育具有明确的阶段性和孔径选择性。失水脱附阶段至吸氧增重阶段以介孔变化和局部堵塞为特征;受热分解阶段后期和燃烧阶段则表现为微孔和介孔共同剧烈增长,总孔隙体积可增长一个数量级以上。

(2) 比表面积的演化是煤自燃活性的关键参数。以 Dshun3 为界,自燃准备阶段煤体孔隙因氧化产物堵塞而活性降低,比表面积减小,为后续自燃发生准备的基本条件;而自燃发生阶段热分解反应剧烈、挥发分逸出及氧化刻蚀作用促使孔隙重新发育,微孔和介孔多级孔形成,比表面积剧增,尤其是微孔贡献率提升,极大扩展了气固反应界面,驱动氧化动力学从缓慢升温转向热失控。

(3) 分形理论成功量化了煤自燃过程中孔隙结构发育演化的复杂的过程。失水脱附与受热分解初期, 气体脱除导致孔隙表面粗糙度增加而空间结构趋于均一, 表现为 D_1 增大、 D_2 减小; 吸氧增重阶段受吸附作用与产物填充影响, 呈现相反趋势。受热分解阶段后期和燃烧阶段煤体的分形维数($D_1 > 2.97, D_2 > 2.78$) 无限逼近于 3, 深度氧化显著提高了孔隙表面粗糙度与空间拓扑复杂性, 增强了氧气扩散能力与反应活性位点密度。

基金项目

本论文获山西省基础研究计划(自由探索类)资助项目(202303021222174)、山西省回国留学人员科研资助项目(2023-148)、山西省研究生教育创新计划(2025SJ375)和太原科技大学科研启动金(20232006、20232041)资助。

参考文献

- [1] 张玉涛, 张园勃, 李亚清, 等. 低瓦斯气氛下煤氧化热效应和关键基团演变特性[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(4): 776-783.
- [2] 梁运涛, 王冷峰, 苑春苗, 等. 热板上煤尘着火及引燃煤粉尘云特性试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(5): 894-900.
- [3] 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.
- [4] 王福生, 张志明, 武建国, 等. 煤体结构对自燃倾向性影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(5): 83-88.
- [5] 张明乾. 断层构造诱发煤微观结构演化及自燃机理研究[D]: [博士学位论文]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2023.
- [6] 叶桢妮, 侯恩科, 段中会, 等. 不同煤体结构煤的孔隙-裂隙分形特征及其对渗透性的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2019, 47(5): 70-78.
- [7] 尹振勇, 许浩, 汤达祯, 等. 不同煤阶煤热解过程中孔隙结构变化规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(9): 74-79.
- [8] 席晗, 陆伟, 亓冠圣. 低温对褐煤孔隙结构的影响[J]. 中国科技论文, 2021, 16(5): 518-523.
- [9] 张红芬, 高尔新, 曹伟. 煤自燃过程孔隙结构变化规律试验研究[J]. 煤炭技术, 2017, 36(5): 193-195.
- [10] 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.
- [11] 王登科, 张平, 刘淑敏, 等. 温度冲击下煤层内部孔缝结构演化特征实验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(12): 3395-3403.