

文章编号:1001-4888(2018)06-969-10

# 有机/酸复合溶液化学作用下低煤阶 煤体破坏微观机制研究<sup>\*</sup>

安文博<sup>1</sup>, 王来贵<sup>1</sup>, 杨建林<sup>2</sup>, 李喜林<sup>3</sup>, 潘纪伟<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 辽宁阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000;

3. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁阜新 123000)

**摘要:** 为了探讨有机/酸复合溶液化学作用对煤体物理力学特性的影响,采用扫描电镜、粉晶 X 射线衍射、压汞实验和力学性能测试等手段,对经有机/酸复合溶液浸泡前后的煤样表观形貌、矿物质含量变化、内部孔隙结构及单轴抗压强度进行表征。分析煤的微观结构随时间变化规律,得出有机/酸复合溶液破坏煤体的微观机制,并通过单轴压缩实验验证煤样微观破坏机理。结果表明:经有机/酸复合溶液浸泡 48h 后,煤样表面的孔隙尺寸大于 10 $\mu\text{m}$ ,大部分表面被溶蚀成小于 1 $\mu\text{m}$  的小碎屑颗粒;方解石、白云石和黄铁矿的溶解率为 54.54%、36.36%、34.29%,伊利石、高岭石、蒙脱石的含量增加了 51.74%、60%、40%,石英几乎不反应;煤样孔径分布曲线随时间增加,逐渐由单峰分布变成双峰分布,煤样微孔体积减少了 69.01%,大孔体积增加了 72.85%;煤样弹性模量为 377.2MPa,峰值强度为 4.02MPa,达到峰值强度时,应变值为 21.61%。煤样与有机/酸复合溶液之间的化学作用可从微观上改变煤样的矿物组成与结构,使其产生孔洞、孔隙等,增加其孔隙率,影响其渗透率,进而改变其峰值强度和弹性模量等宏观力学性质。

**关键词:** 煤样; 有机/酸复合溶液; 微观机制; 物理力学特性

**中图分类号:** TD713      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.7520/1001-4888-17-179

## 0 引言

根据我国煤层的赋存状况及开采现状,在煤炭开采过程中,瓦斯爆炸、煤与瓦斯突出、中毒、窒息、矿井火灾、透水、顶板冒落等多种灾害事故时有发生,这不仅会对煤矿工人的生命安全及矿井财产造成巨大威胁,而且还制约着煤炭工业的发展<sup>[1-3]</sup>。为了有效预防煤与瓦斯突出及工作面、巷道等瓦斯灾害问题的发生,可通过添加压裂液的方法以增强溶液在煤体内的渗透及扩散作用,达到减少灾害发生的频率。

煤的组成成分和结构非常复杂,其物理力学性质主要取决于煤中矿物质成分和颗粒间的联结状态。化学溶液的腐蚀将引起煤矿物成分和结构的改变,从而引起煤物理力学性质的改变。基于这一前提,目前,化学溶液作为压裂液应用在煤炭开采过程中已成为一种研究趋势,为了研究煤受化学溶液作用后的破坏过程和机理,很多学者进行了一系列的实验。夏大平<sup>[4]</sup>等利用 1mol/L 的 NaOH 溶液浸泡煤样,煤样很快破碎,完全失去原有的弹性能和力学强度;倪小明<sup>[5]</sup>等利用多组分酸对不同煤阶煤进行酸化,发

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2017-08-31; 修回日期: 2017-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(51474121)资助

通讯作者: 王来贵(1962-),男,教授,博士生导师。主要从事矿山灾害力学的研究。Email: 1611525041@qq.com

现多组分酸能与煤中矿物质发生反应,大大改变煤表面性质;郭红玉<sup>[6]</sup>等利用二氧化氯与不同煤阶煤作用,发现二氧化氯可不同程度地提高煤储层裂隙的连通性。上述研究主要围绕无机酸、碱溶液等对煤的改性,然而对于煤样在有机/无机混合溶液化学作用下的改性研究尚少。表面活性剂是一种具有固定的亲水亲油基团特殊结构的物质,溶于水后吸附在溶液表面且定向排列,能显著降低水的表面张力,另外,表面活性剂能吸附于固体表面,彻底改变固体的表面性质<sup>[7]</sup>。目前,已有研究者证明利用表面活性剂改变固体表面性质具有可行性,Crawford<sup>[8]</sup>等利用几种不同表面活性剂对煤样进行改性,通过对比改性前后煤样吸附特性,发现煤样对阴离子型表面活性剂的吸附量明显高于阳离子型表面活性剂;Singh<sup>[9]</sup>在研究阴离子型表面活性剂对煤的作用机理时发现,阴离子型表面活性剂降低溶液的表面张力,并吸附到煤表面上,导致煤表面疏水性和接触角增加。

本文课题组前期分别利用阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、酸溶液及其复合溶液浸泡煤样,结果表明阴离子表面活性剂和酸的复合溶液对煤样的破坏效果优于其他溶液,因此,本文以阜新长焰煤作为研究对象,采用有机/酸(SDS/HCl)复合溶液对煤样进行浸泡,研究煤样表观形貌、矿物质成分、微观孔隙结构随浸泡时间的变化规律,分析煤样在有机/酸复合溶液化学作用下破坏的微观机制,并通过单轴压缩实验测定煤样力学特性,以验证煤样微观破坏机理。



图1 加工的部分标准煤样

Fig. 1 Part of the standard coal samples

易水解。实验所用煤样取自阜新平安矿的长焰煤,将煤块切割成大小为 $\Phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的标准煤样,并除去具有明显缺陷的煤样,对煤样进行声波波速测试,将波速离散性较大的煤样剔除,选择均一性良好的煤样,之后进行粗磨、细磨,直到表面平整、光滑,最后在磨抛机上进行抛光,将制作好的煤样保存、备用,部分标准煤样见图1。自然煤样的显微组分见表1,自然煤样的工业分析和元素分析见表2。

表1 自然煤样显微煤岩组分含量表

Tab. 1 Macerals content of natural coal

煤样	有机显微组分/%				无机显微组分/%			
	镜质组	半镜质组	惰质组	丝质组	粘土矿物	碳酸盐	硫化物	氧化物
自然煤样	50.1	8.7	20.5	9.0	11.0	0.1	0.2	0.4

表2 自然煤样的工业分析及元素分析

Tab. 2 Industry and elemental analysis of natural coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	碳	氢	氧	氮	硫
自然煤样 1	6.18	30.87	22.02	40.94	77.50	5.14	15.36	1.28	0.66
自然煤样 2	5.84	29.76	25.34	39.05	80.29	5.96	11.87	1.12	0.76
自然煤样 3	6.01	30.32	23.68	40.00	78.92	5.55	13.62	1.20	0.71
平均	6.01	30.32	23.68	40.00	78.90	5.55	13.62	1.20	0.71

## 1.2 实验方法

### (1) 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)实验

采用日立 S-3400N 电镜扫描仪对煤样进行扫描,扫描前先用固定胶将煤样固定于载物台上,扫描前需要在表面喷金,镀膜厚度控制在 5~10nm,加速电压 0.5~30kV,调整试样的距离、扫描的衬度,照像观察。

### (2) 粉晶 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)实验

利用粉晶 X 射线衍射仪 ShimadzuXRD-6100 进行实验,实验前先将煤样研磨成粉末状,在 CuK $\alpha$  辐射、电压 20kV、电流 30mA、扫描速度 3°/mm、扫描范围 5°~80°的条件下进行物相分析。

### (3) 压汞(Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)实验

采用美国麦克公司 Au-toPoreIV 9510 型全自动压汞仪,将实验样品在 110℃条件下真空脱气 2h 后进行压汞实验,汞的表面张力为 485.0mN/m,汞与煤样的接触角为 140°,仪器的压力范围为 0.1~60000Pa,测量的孔径范围为 3.0nm~1000 $\mu$ m。

### (4) 单轴压缩实验

单轴压缩实验在 YAW-2000 液压伺服试验机上进行,实验过程采用轴向位移控制方式,加载速率恒定在 0.01mm/s,实验前选取 20 个直径和高度误差均小于 $\pm 0.05\%$ 的标准煤样,分为 4 组,每组 5 个煤样。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 煤样浸泡前后表面形貌变化

将标准煤样放入复合溶液中分别浸泡 12h、24h、48h,浸泡温度为 25℃,取大小为 1mm $\times$ 1mm $\times$ 1mm 的煤样放在 105℃烘干箱中烘干 24h,在电镜扫描仪下放大 1000 倍观察煤样浸泡前后内部表面形貌变化,如图 2 所示。

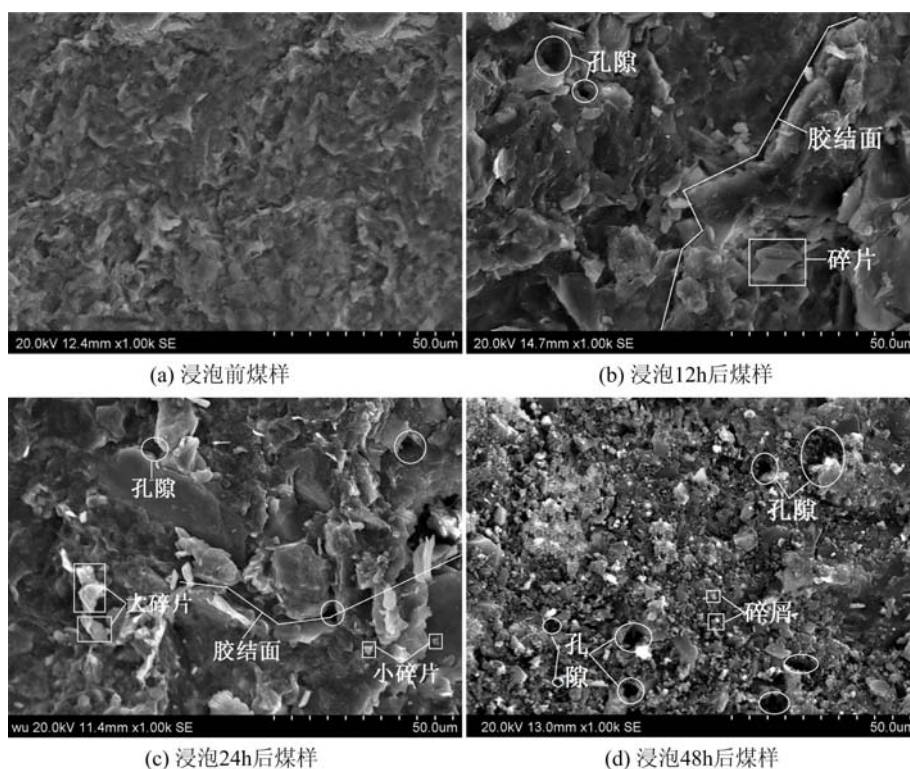


图 2 煤样浸泡前后 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron microscope of coal samples before and after soaking

图 2(a)为浸泡前煤样的 SEM 图,表面光滑无碎片,矿物与矿物之间以集合体的形式粘结在一起,

具有较好的胶结面,结构致密,孔隙尺寸非常小,小于 $1\mu\text{m}$ ;图2(b)为浸泡12h后煤样的SEM图,表面产生大的粘土矿物碎片,碎片尺寸大于 $100\mu\text{m}$ ,矿物与矿物之间的胶结面被破坏,结构稍微松散,孔隙数量较少,孔隙较小,个别大孔隙尺寸在 $30\sim 50\mu\text{m}$ 之间;图2(c)为浸泡24h后煤样的SEM图,表面的粘土矿物碎片增多,大碎片尺寸 $80\sim 100\mu\text{m}$ ,局部新增碎屑状小颗粒,尺寸在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 之间,这可能是碳酸盐矿物被溶蚀的结果,孔隙数量增加,但孔隙尺寸较小,个别孔隙尺寸在 $40\mu\text{m}$ 以内;图2(d)为浸泡48h后煤样的SEM图,碎屑状小颗粒几乎覆盖整个表面,大部分碎屑尺寸小于 $10\mu\text{m}$ ,矿物之间的粘结力微弱,胶结面不复存在,孔隙尺寸增大且数量增多,大于 $10\mu\text{m}$ ,个别孔隙尺寸接近 $50\mu\text{m}$ 。可见,随着浸泡时间增加,复合溶液不断腐蚀煤样,造成煤样矿物之间胶结面消失,结构松散,孔隙尺寸增加。

## 2.2 煤样浸泡前后矿物质含量变化

将标准煤样放入复合溶液中分别浸泡12h、24h、48h,浸泡温度为 $25^\circ\text{C}$ ,将浸泡前后煤样放在 $105^\circ\text{C}$ 烘干箱中烘干24h后研磨成粉末状,分别取3g样品进行X射线衍射实验,测试浸泡前后煤样中矿物质含量的变化,并绘制X射线衍射图谱,如图3所示。

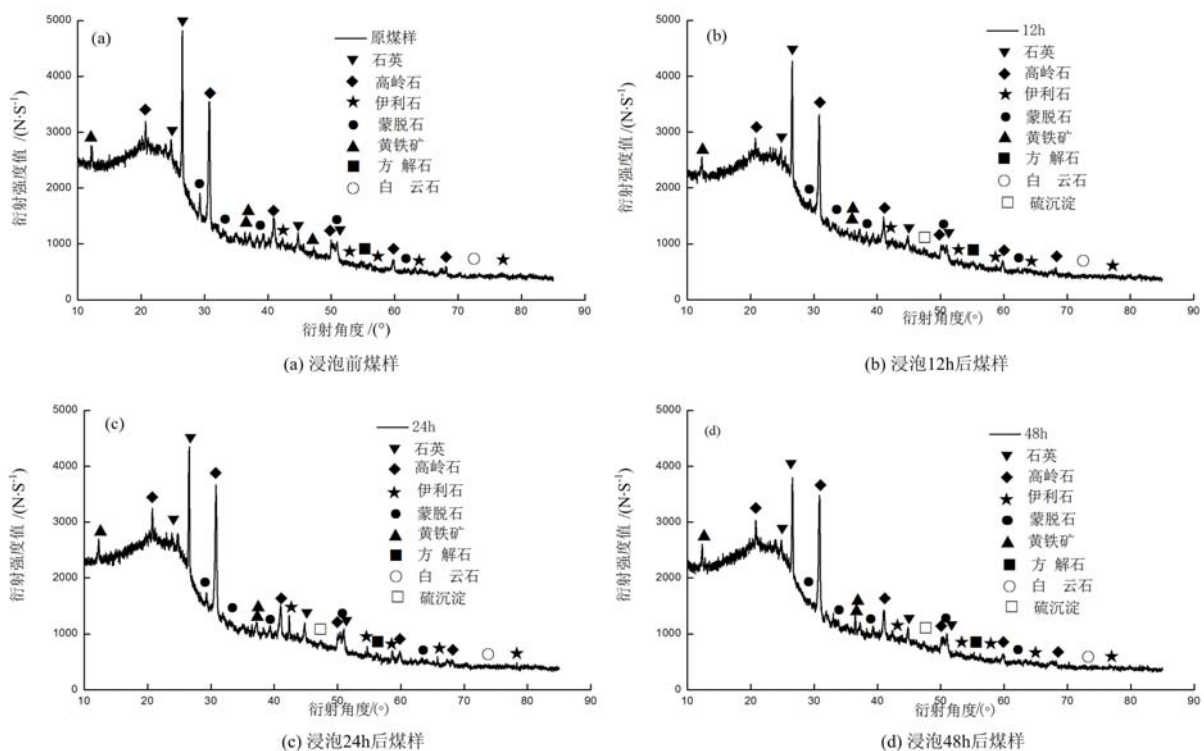


图3 煤样浸泡前后X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction of coal samples before and after soaking

图3(a)为浸泡前煤样的XRD图,经物相分析得出煤中主要含有以蒙脱石、伊利石、高岭石和石英为主的硅酸盐矿物,以方解石和白云石为主的碳酸盐矿物及一些黄铁矿等硫化物,各矿物质成分含量见表3。图3(b)(c)(d)分别为浸泡12h、24h、48h后煤样的XRD图,随着时间的增加,碳酸盐矿物和硫化物的衍射强度逐渐降低,而硅酸盐矿物的衍射强度升高,且出现新的衍射峰,为硫沉淀。可见,复合溶液能够与煤样中矿物质发生不同程度的化学反应,且随着浸泡时间的增加,碳酸盐矿物溶蚀最多,SEM图谱显示的煤样逐渐被溶蚀成碎片状小颗粒就是因为碳酸盐矿物溶解而造成的,生成大量 $\text{Ca}^{2+}$ 覆着在矿物表面,使得煤组成矿物发生钙化。

由表3可以看出,随复合溶液作用时间增加,方解石、白云石和黄铁矿大部分溶解,反应24h时溶解率分别达到51.51%、27.27%、31.42%,反应48h时溶解率分别达到54.54%、36.36%、34.29%;石英与复合溶液几乎不反应,溶解率极低;蒙脱石、伊利石和高岭石的矿物质相对含量不降反增;硫沉淀的含量随反应时间增加而增加。可见,碳酸盐矿物、硫化物的溶解率随反应时间增加而增加,是因为碳酸

盐矿物表面带正电荷,与阴离子表面活性剂发生强电荷吸附,且酸与  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  等发生化学反应,并生成  $\text{CO}_2$  气体和 S 沉淀及一些  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ,随反应时间增加不断溶解。粘土矿物的相对含量随反应时间增加的原因是粘土矿物存在晶格缺陷,带部分正电荷,需要吸附表面活性剂的阴离子基团来保持平衡,且酸能溶解小部分粘土矿物,生成的  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  及  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{K}^+$  等一些阳离子,当含  $\text{CO}_2$  的酸性水作用于  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  或  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  时,可引起高岭石的石化结晶<sup>[10]</sup>,当蒙脱石遇到  $\text{K}^+$  时,也会重新结晶成伊利石。石英表面带负电荷,由于静电斥力不能吸附表面活性剂,且石英含有强度高、分布均匀的 Si-O 键,化学性质相当稳定,几乎不与酸发生反应。

表 3 煤样浸泡前后矿物质相对含量

Tab. 3 Mineral content in the coal samples before and after soaking

煤样	石英/%	高岭石/%	伊利石/%	蒙脱石/%	黄铁矿/%	方解石/%	白云石/%	硫沉淀/%
原煤样	7	2	7	5	35	33	11	0
12h	7	3	8	5	25	18	9	25
24h	7	5	10	6	24	16	8	24
48h	7	7	11	7	23	15	7	23

注:煤样测试中含有一些伊利石-蒙脱石混层,均换算为单一矿物。

### 2.3 煤样浸泡前后孔隙结构变化

煤样的压汞实验过程中,压力  $P_m$  与煤体孔隙半径  $r$  之间的关系符合 Washburn 公式<sup>[11]</sup>:

$$P_m = -2\sigma\cos(\theta/r)$$

式中,  $P_m$  为施加的压力;  $\sigma$  为导入汞的表面张力;  $\theta$  为导入液体与煤体的接触角;  $r$  为煤体孔隙半径。孔径结构划分采用霍多特方案<sup>[12]</sup>,将煤中孔隙划分为大孔( $D > 1000\text{nm}$ ),中孔( $1000\text{nm} \geq D > 100\text{nm}$ ),过渡孔( $100\text{nm} \geq D > 10\text{nm}$ ),微孔( $D \leq 10\text{nm}$ )四种类型。

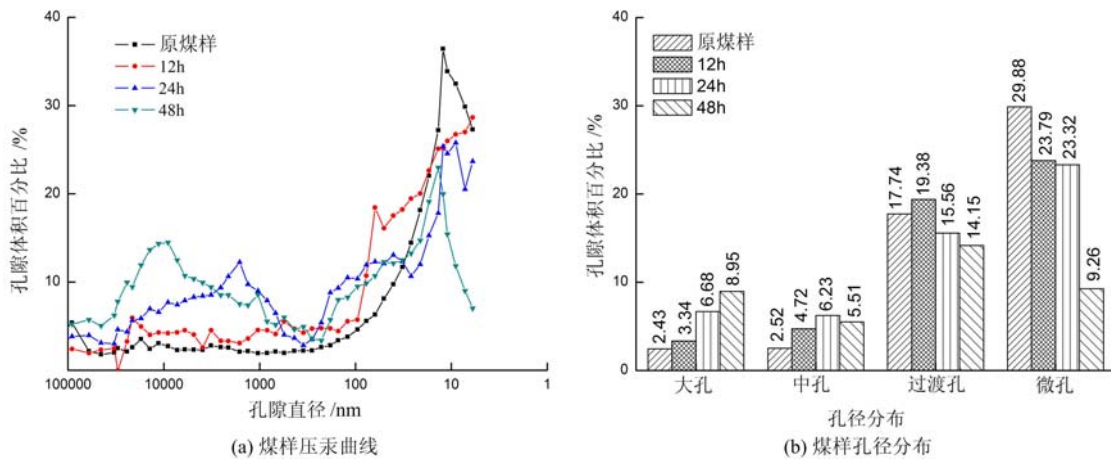


图 4 煤样浸泡前后压汞曲线及孔径分布柱状图

Fig. 4 Mercury intrusion curves and pore volume distribution of coal samples before and after soaking

图 4(a)(b)分别为浸泡前后煤样压汞曲线和孔径分布图。浸泡前煤样的压汞曲线呈单峰分布,在微孔区域峰值最大,孔隙中微孔、过渡孔、中孔、大孔的平均体积百分比分别为 29.88%、17.74%、2.52%、2.43%;浸泡 12h 后煤样的压汞曲线也呈单峰分布,在微孔区域峰值达到最大,但峰值略小于浸泡前,微孔体积减小,结合图 4(b)可计算孔隙体积变化率,微孔体积降低率为 20.17%;浸泡 24h 后煤样的压汞曲线呈双峰分布,第一个峰值出现在大孔(1~10 $\mu\text{m}$  之间),第二个峰在微孔区域,峰值低于浸泡 12h 的峰值,结合孔径分布图可知,微孔体积减小了 21.74%,而大孔体积增加了 63.62%;浸泡 48h 后煤样的压汞曲线呈明显双峰分布,峰值分别出现在大孔(大于 10 $\mu\text{m}$ )和过渡孔区域,说明微孔体积下降较多,降低率为 69.01%,而大孔体积增加较多,增加率为 72.85%。由此可见,随着复合溶液作用时间的增加,煤样压汞曲线由单峰分布逐渐转变成双峰分布,孔隙类型由微孔逐渐向中孔、大孔转变,孔隙

率随时间明显变大,此变化规律与 SEM 结果吻合。

### 2.4 煤样浸泡前后力学强度变化

通过上述一系列实验,发现煤样微观结构随时间增加逐渐呈劣化趋势,可初步预判煤样力学强度随时间增加逐渐减弱,因此,下面将通过单轴压缩实验验证煤样力学强度的劣化规律。

为了避免样品差异对实验结果的影响,将每组 5 个平行标准煤样放入复合溶液中分别浸泡 12h、24h、48h,浸泡温度为 25℃,将浸泡前后煤样放在 105℃烘干箱中烘干 24h。在单轴压缩实验后,每组选取中间值作为实验结果,绘制应力—应变曲线。

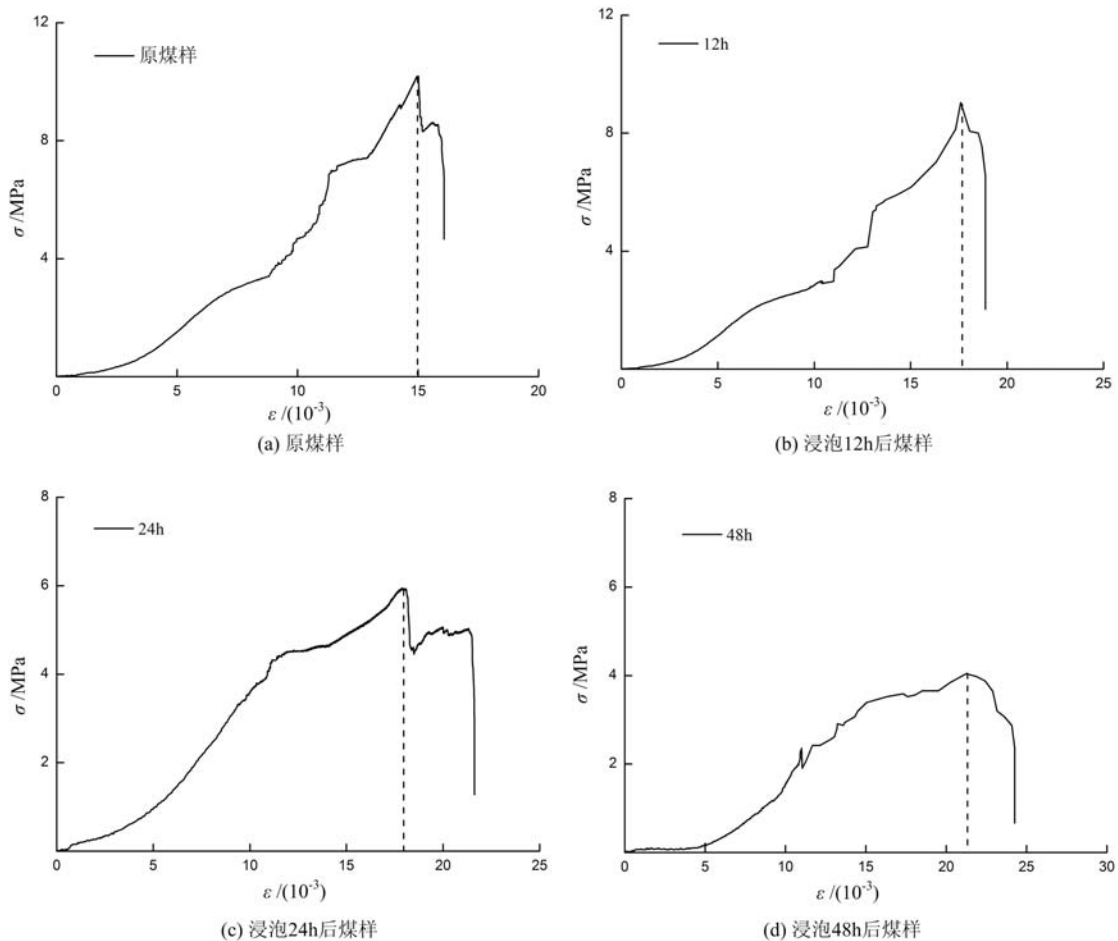


图 5 煤样浸泡前后应力—应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of coal samples before and after soaking

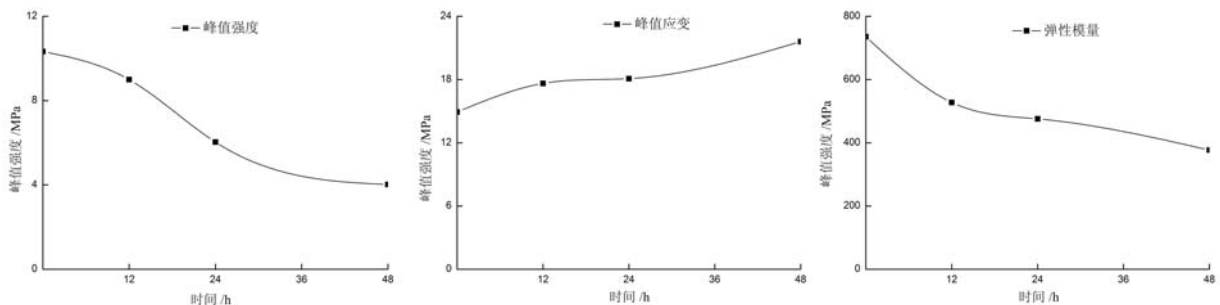


图 6 煤样力学参数随时间变化规律

Fig. 6 Mechanical parameters of coal samples change with time

图 5、图 6 为浸泡前后煤样应力—应变曲线和力学性能随时间变化规律。四条曲线均呈单峰型,煤样在单轴压缩破坏过程中,经历了如下四个阶段:①压密阶段:煤样起初受到轴向应力,内部的微裂隙和

微孔洞逐渐闭合,  $\sigma-\epsilon$  曲线呈上凸型, 即曲线的斜率随着应变的增大而增大, 在该阶段, 随着浸泡时间增加, 煤体裂隙发育程度增加, 压密阶段较长; ②弹性变形阶段: 随着载荷的继续增加, 煤样中的微裂隙基本闭合,  $\sigma-\epsilon$  曲线变形比较曲折, 主要因为煤本身的非均匀性; 弹性模量能体现出煤样抵抗弹性变形的能力, 在该阶段随浸泡时间增加而减小, 分别为 731.5MPa、527.7MPa、475.8MPa 和 377.2MPa, 弹性模量降低主要是经化学腐蚀作用后, 煤样的矿物质成分或晶体结构间的链接被破坏, 分子间键合强度降低所致; ③屈服阶段: 原有裂隙的闭合不明显, 煤内的裂隙发生和扩展使得煤样产生非弹性的不可逆变形,  $\sigma-\epsilon$  曲线呈上凸型, 该阶段煤样由体积压缩转变为扩容, 轴向应变和体积应变速率迅速增加, 直至达到峰值强度, 煤样峰值强度随着浸泡时间增加而减小, 分别为 10.33MPa、9MPa、6.04MPa 和 4.02MPa, 其原因是由于浸泡后煤样结构松散脆弱, 致使煤体承载力下降; ④峰后应变软化阶段: 当达到峰值强度时, 峰值应变值为 14.93%、17.64%、18.09%、21.61%, 煤样内部裂隙快速发展, 交叉且相互联合形成宏观断裂面, 内部结构被破坏, 但煤体基本保持整体块,  $\sigma-\epsilon$  曲线呈下凹形, 在该阶段应力随着应变的增加而减小, 但并未降到零, 说明破裂的煤样仍具有一定的承载力<sup>[13,14]</sup>。

总体来说, 煤样在不同浸泡时间下的单轴压缩曲线具有相似的特征, 在受载初期单轴压缩曲线均呈上凸型, 达到峰值应力以后又迅速跌落。说明无论是自然煤样还是有机/酸复合溶液浸泡后煤样均具有一定程度的压密阶段和脆性特征, 不同的是, 随着浸泡时间的增加, 煤样的弹性模量和峰值强度逐渐减小, 而峰值应变和总应变呈增加的趋势。

综上, 煤样与有机/酸复合溶液之间的化学作用可从微细观上改变煤样的矿物组成与结构, 使其产生孔洞、孔隙等, 增加其孔隙率, 影响其渗透率, 进而改变其峰值强度和弹性模量等宏观力学性质, 因此, 单轴压缩实验能够较好地验证煤样微观破坏机理。

### 3 有机/酸复合溶液化学作用下煤体破坏的机理

煤样在有机/酸复合溶液化学作用下破坏的主要过程如下:

#### (1) 有机/酸复合溶液与煤的化学反应机理

有机/酸复合溶液作用时, 一方面因为煤中的矿物质能与复合溶液中酸发生化学反应, 使得矿物质溶解, 反应方程式见式(1)~(6)所示。这与 X 射线衍射结果一致, 碳酸盐矿物的溶解, 粘土矿物的溶解和重结晶等, 说明煤中矿物质与有机/酸复合溶液发生化学反应。

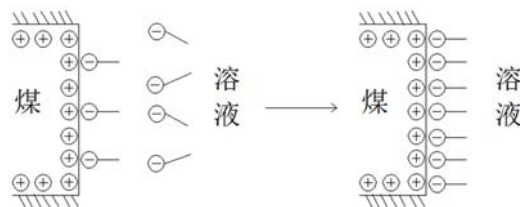
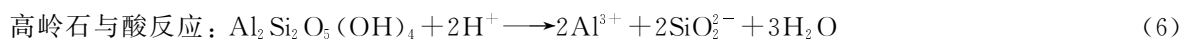
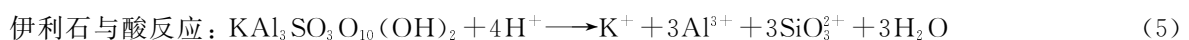
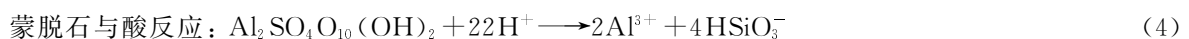
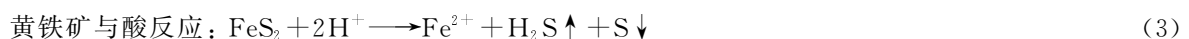
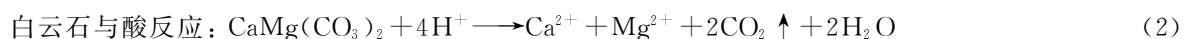


图7 吸附过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of adsorption process

另一方面, 阴离子表面活性剂溶于水能电离出  $\text{Na}^+$  和阴离子基团, 其中  $\text{Na}^+$  能够通过煤中原生孔裂隙进入煤体, 发生离子交换, 置换出煤中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 另外, 煤表面虽然带负电荷, 但由于煤表面存在着或多或少的缺陷, 使得煤表面电荷分布不对称, 仍存在正电荷, 因此煤需要将溶液中电离出的阴离子基团吸附到没有被反离子所占的位点, 以使煤表面能趋于稳定, 吸附过程示意图如图7所示。从煤样的

SEM 图谱(图 2)可以看出,原煤样结构较为均匀致密,而浸泡后的煤样矿物颗粒的连接处有明显的孔隙产生,表明煤体与有机/酸复合溶液之间不断进行着离子交换、颗粒运移等化学反应。

### (2) 化学反应过程对煤孔隙结构的作用机理

压汞实验结果表明,有机/酸复合溶液化学作用下煤样孔隙结构逐渐由微孔转变成中、大孔,主要原因是煤样中矿物质成分与复合溶液发生化学反应。基于化学动力学理论和溶质迁移理论,以煤样中碳酸盐矿物质的溶解对煤样孔隙结构变化的影响为例证明化学反应作用机理。

考虑水岩化学反应的复杂性,很难确定反应条件,因此,煤样中碳酸盐矿物质化学反应动力学控制方程可写成<sup>[15-17]</sup>:

$$\text{Rate} = Ak(\Omega^m - 1)^n \quad (7)$$

$$\Omega = \frac{K_{sp}}{K} \quad (8)$$

式中,Rate 为碳酸盐矿物质化学反应速率,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; A 为接触面积,  $\text{m}^2$ ; k 为化学反应速率常数,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\Omega$  为溶液饱和指数;  $K_{sp}$  为溶液中离子活度积; K 为化学平衡常数; m 为矿物摩尔数比, n 为面积变化系数,均为常数。

碳酸盐矿物溶解过程中,生成游离态的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,消耗大部分矿物质,且溶液中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$  随溶液不断渗入煤体中,置换出  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 。由于煤样中大部分碳酸盐矿物发生溶解和吸附,溶液中离子不断发生扩散、迁移等离子交换反应,煤样孔裂隙周围不断形成孔洞,使煤样孔隙结构改变,孔隙率增大,孔隙体积等于反应运移溶质体积。碳酸盐矿物的溶解量与煤样孔隙率之间的关系可以用以下公式表示:

$$\frac{d\varphi_{i1}}{dt} = \gamma V_{i1} \text{Rate}_{i1} \quad (9)$$

$$\frac{d\varphi_{i2}}{dt} = \gamma V_{i2} \text{Rate}_{i2} \quad (10)$$

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_{i1} + \varphi_{i2} \quad (11)$$

式(9)、式(10)为矿物质体积减少量,式(11)为煤样总孔隙度。式中,  $\varphi$  为煤样孔隙率;  $\varphi_0$  为煤样初始孔隙率;  $\varphi_{i1}$ 、 $\varphi_{i2}$  分别为煤样中溶解的方解石、白云石所占的体积百分比;  $\gamma$  为化学反应当量数。

其他矿物质的溶解和重结晶过程也将影响煤体孔隙结构变化,影响机理与碳酸盐矿物的溶解对孔隙率的影响机理类似,在此不再赘述。

### (3) 煤体微观结构对宏观力学特性的影响

煤样损伤在微观上表现为微观孔隙结构的增加,在宏观上则表现为宏观力学特性的劣化,本文基于单轴压缩实验,借助峰值强度和弹性模量等宏观力学指标来表征煤样的力学特性,验证了煤样宏观力学特性劣化与煤中矿物质和有机/酸复合溶液发生化学反应密切相关。

## 4 结论

通过对煤样在有机/酸复合溶液化学作用下破裂的微观实验观测,得到了煤样的表观形貌、矿物质成分、孔隙结构及宏观力学特性随浸泡时间的变化规律。主要结论如下:

(1) 有机/酸复合溶液化学作用下,随着浸泡时间增加,煤样表面逐渐被溶蚀成碎屑状的小颗粒,矿物之间粘结力下降,胶结面消失,结构逐渐变得松散脆弱,表观形貌发生巨大变化。

(2) 碳酸盐矿物的溶解主要是因为矿物表面带正电荷,与阴离子表面活性剂发生强电荷吸附,且酸与碳酸盐矿物发生氧化还原反应,碳酸盐矿物不断溶解;粘土矿物相对含量增加主要是由于溶解的部分  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSiO}_3^-$  及  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{K}^+$  离子在适宜条件下重新结晶;石英溶解率极低,主要是因为表面带负电荷且石英含有强度高且分布均匀的 Si-O 键,化学性质相当稳定,几乎不与复合溶液反应。

(3) 煤样微观孔隙结构的改变主要由于煤中矿物质成分的改变,煤样孔径分布曲线随时间增加逐渐由单峰分布变成双峰分布,煤样微孔体积逐渐减少,大孔体积逐渐增加。

(4) 煤样微观孔隙结构的变化导致宏观力学特性的改变,随着浸泡时间增加,煤样内部结构被破



坏,弹性模量和峰值强度均显著降低,力学强度明显下降。

#### 参考文献:

- [1] 李家卓,朱传奇,刘万荣. 极松软煤层工作面片帮力学机制分析与煤体加固实验研究[J]. 实验力学, 2017, 32(4):559-567 (LI Jiazhao, ZHU Chuanqi, LIU Wanrong. Experimental study of coal seam reinforcement and mechanism analysis of working surface rib spalling for vary soft coal seam[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2017, 32(4):559-567 (in Chinese))
- [2] 尹万蕾,潘一山,李忠华,等. 深部煤层瓦斯对煤力学性质影响规律研究[J]. 实验力学, 2016, 31(6):858-865 (YIN Wanlei, PAN Yishan, LI Zhonghua, et al. On the effect of deep coal seam gas to coal mechanical properties [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2016, 31(6):858-865 (in Chinese))
- [3] 李和万,王来贵,张春会,等. 液氮对含水煤样裂隙疲劳增扩作用的试验研究[J]. 实验力学, 2016, 31(1):119-126 (LI Hewan, WANG Laigui, ZHANG Chunhui, et al. Experimental study of the fatigue crack extension influence of liquid nitrogen on water cut coal sample[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2016, 31(1):119-126 (in Chinese))
- [4] 夏大平,郭红玉,罗源,等. 碱性溶液降低煤体冲击倾向性的实验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8):1768-1773 (XIA Daping, GUO Hongyu, LUO Yuan, et al. Experimental study on reducing outburst proneness of coal seam via alkaline solution[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(8):1768-1773 (in Chinese))
- [5] 倪小明,李全中,王延斌,等. 多组分酸对不同煤阶煤储层化学增透实验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(S2):436-440 (NI Xiaoming, LI Quanzhong, WANG Yanbin, et al. Experimental study on chemical permeability improvement of different rank coal reservoirs using multi-component acid[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(S2):436-440 (in Chinese))
- [6] 郭红玉,夏大平,苏现波,等. 二氧化氯作为煤储层压裂液破胶剂的可行性实验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 38(5):908-912 (GUO Hongyu, XIA Daping, SU Xianbo, et al. Experimental study on chemical permeability improvement of coalreservoir using chlorine dioxide[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 38(5):908-912 (in Chinese))
- [7] 王正烈,周亚平. 物理化学(下册)[M]. 北京:高等教育出版社, 2001:310-316.
- [8] Crawford R J, Mainwaring D E. The influence of surfactant adsorption on the surface characterisation of Australian coals[J]. Fuel, 2001, 80:313-320.
- [9] Singh B P. The Influence of surface phenomena on the dewatering of fine clean coal[J]. Filtration & Separation, 1997, 34(2):159-161.
- [10] 李瑞,王坤,王于健. 提高煤岩渗透性的酸化处理室内研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(5):913-917 (LI Rui, WANG Kun, WANG Yujian. Indoor study on acidification for enhancing the permeability of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5):913-917 (in Chinese))
- [11] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption surface area and porosity(2nd ed)[M]. London: Academic Press, 1982.
- [12] B. B. 霍多特. 煤与瓦斯突出[M]. 宋士钊,王佑安,译. 北京:中国工业出版社, 1996:27-30.
- [13] Chen X, Xiao Z H, Peng X. Deformability characteristics of jointed rock masses under uniaxial compression[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(2):213-221.
- [14] 陈四利,冯夏庭,李邵军. 岩石单轴抗压强度与破裂特征的化学腐蚀效应[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(4):547-551 (CHEN Sili, FENG Xiating, LI Shaojun, et al. Effects of chemical erosion on uniaxial compressive strength and meso-fracturing behaviors of rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, 22(4):547-551 (in Chinese))
- [15] 仵彦卿. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 上海:上海交通大学出版社, 2007.
- [16] Steefel C I, Depaolo D J, Lichtner P C. Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the earth sciences[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 240:539-558.
- [17] 钱天伟,李书绅,武贵宾. 地下水多组分反应溶质迁移模型的研究进展[J]. 水科学进展, 2002, 13(1):116-121 (QIAN Tianwei, LI Shushen, WU Guibin. Advances in study on transport models of multicomponent reacting solutes in groundwater[J]. Advances in Water Science, 2002, 13(1): 116-121 (in Chinese))

## Study on destruction micro-mechanism of low rank coal mass subjected to chemical action of organic/acid compound solution

AN Wen-bo<sup>1</sup>, WANG Lai-gui<sup>1</sup>, YANG Jian-lin<sup>2</sup>, LI Xi-lin<sup>3</sup>, PAN Ji-wei<sup>1</sup>

(1. College of Mechanics Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. College of civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of chemical action of organic/acid compound solution on the physical and mechanical characteristics of coal mass, scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), mercury injection experiment and mechanical properties measurement were adopted. The apparent morphology, mineral content change, internal pore structure and uniaxial compressive strength of coal samples before and after soaking in organic/acid compound solution were characterized. By analyzing coal mass micro-structure change with the time, the microscopic mechanism of coal destruction by organic/acid compound solution was obtained, and the microscopic failure mechanism of coal sample was verified by uniaxial compression experiment. Results show that after 48 hours soaked in organic/acid compound solution, the pore size on coal sample surface is larger than  $10\mu\text{m}$ , and most of the surface is eroded into small elastic particle smaller than  $1\mu\text{m}$ . The dissolution rates of calcite, dolomite and pyrite are 54.54%, 36.36% and 34.29%, respectively. The contents of illite, kaolinite and montmorillonite increase by 51.74%, 60%, 40%, respectively. Quartz is almost not reaction. The pore size distribution curve of coal sample gradually changes from single peak to double peak distribution with the time. The micropore volume of coal sample decreases by 69.01%, and the volume of large pore increases by 72.85%. The elastic modulus of coal sample is 377.2MPa. The peak strength is 4.02MPa. The strain value is 21.61 when the peak strength is reached. The chemical action between coal sample and organic/acid compound solution can change the mineral composition and micro-structure of coal sample, resulting in holes, pores, etc., increasing its porosity and affecting its permeability, and then changing the macroscopic mechanical properties such as peak strength and elastic modulus.

**Keywords:** coal samples; organic/acid compound solution; micro-mechanism; physical and mechanical characteristics