



移动阅读

戴俊,杨娟,许思雨,等. 注入热活化过硫酸钠溶液增透松软低渗煤层的试验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S2): 823-832.

DAI Jun, YANG Juan, XU Siyu, et al. Experimental study on permeability enhancement of soft and low permeability coal seam by injecting thermal-activated sodium persulfate solution[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 823-832.

注入热活化过硫酸钠溶液增透松软低渗煤层的试验研究

戴俊^{1,2}, 杨娟^{1,2}, 许思雨^{1,2}, 魏建平^{1,2}, 李玉玺³, 许雷斯⁴

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 煤炭安全生产河南省协同创新中心, 河南 焦作 454003; 3. 河南大有能源股份有限公司 耿村煤矿, 河南 义马 472400; 4. 淮北矿业集团有限责任公司 涡北煤矿, 安徽 淮北 235000)

摘要:煤层注水具有防突降尘、预防煤层自燃和冲击地压等作用,为提高煤层低压注水综合消突作用,增大煤层透气性,以河南省耿村煤矿13230综放工作面为工程背景,选取局部区域注50℃过硫酸钠(SPS)溶液进行化学增透后测定煤层透气性和瓦斯抽采纯量。使用Kruss DSA25光学测量仪测量煤样表面接触角 θ ,以考察SPS溶液质量分数、活化温度对煤样润湿性的影响,优选50℃作为SPS溶液的最佳活化温度;采用等温吸附实验测定煤样吸附常数 a, b 值,使用压汞实验测试孔隙特性并用分形理论计算孔隙粗糙度,采用扫描电子显微镜观察煤样表面形貌变化,采用TOC分析仪对返排液进行总有机碳(TOC)测试。分析结果表明:升温可有效活化SPS产生具有强氧化性能的硫酸根自由基($\text{SO}_4 \cdot$)、并氧化水生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),质量分数为1%的50℃活化SPS溶液可将耿村煤样的接触角 θ 由106.80°降低至45.05°,接触角下降57.82%,显著改善煤样的润湿性,增强煤表面与注水溶液的作用;耿村矿13230工作面注活化过硫酸钠溶液后煤样对瓦斯的吸附能力显著降低,吸附常数 a 值下降17.27%,吸附常数 b 值下降37.39%,煤样总孔容增加57.74%,孔隙率增加70.35%,中大孔孔容及孔容占比增大,微小孔的孔容及孔容占比减小,煤样的渗透容增加、吸附容减小;活化SPS溶液能将煤中占据或封堵孔道的部分小分子相物质氧化溶出,使得孔裂隙得到延伸和疏通,同时使煤表面出现新的微裂纹,改善煤体内孔隙连通性。耿村矿13230工作面在注活化SPS溶液后其单孔瓦斯抽采纯量提高137.14%,达到8.3 L/min;瓦斯体积分数及煤层透气性系数分别提高220%,1650%,达到32%, $0.1015 \text{ m}^2/(\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$;钻孔瓦斯流量衰减系数降低83.48%,低至 0.0115 d^{-1} ,煤层瓦斯抽放难易程度由较难抽放水平提升为可以抽放水平,增透效果显著。

关键词:煤层注水;低渗煤层;热活化;过硫酸钠溶液;瓦斯抽放

中图分类号:TD712 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2020)S2-0823-10

Experimental study on permeability enhancement of soft and low permeability coal seam by injecting thermal-activated sodium persulfate solution

DAI Jun^{1,2}, YANG Juan^{1,2}, XU Siyu^{1,2}, WEI Jianping^{1,2}, LI Yuxi³, XU Leisi⁴

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Collaborative Innovation Center of Coal Safety Produc-

收稿日期:2020-03-11 修回日期:2020-04-01 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2020.0390

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974109);中国博士后科学基金资助项目(2017M622344);河南省教育厅高等学校重点科研资助项目(21A440008)

作者简介:戴俊(1980—),男,河南信阳人,副教授。E-mail:daijun@hpu.edu.cn

通讯作者:杨娟(1981—),女,河南新乡人,教授,博士。E-mail:yangjuan@hpu.edu.cn

tion of Henan, Jiaozuo 454000, China; 3. Gengcun Coal Mine, Henan Dayou Energy Co., Ltd., Yima 472400, China; 4. Guobei Mine, Huaibei Coal Mining Group Corporation Ltd., Huaibei 235000, China)

Abstract: Coal seam water injection has the functions of preventing outburst, coal seam spontaneous combustion, rock burst and dust. To improve the comprehensive effect of eliminating outburst by low-pressure water injection in coal seam and increase the permeability of coal seam, the 13230 fully mechanized caving face of Gengcun coal mine was selected to perform the engineering tests. Coal seam permeability and gas extraction quantity were determined by injecting 50 °C sodium persulfate (SPS) solution into the local area for chemically improving coal seam permeability. Kruss DSA25 optical measuring instrument was used to measure the surface contact angle of coal samples (θ) for investigating the influence of SPS solution concentration and activation temperature on the wettability of coal samples. A temperature of 50 °C was selected as the optimum activation temperature of SPS solution. The adsorption constants a and b of different coal samples were determined by isothermal adsorption experiment. The pore characteristics of coal samples were investigated using mercury injection experiment and the pore roughness could be calculated by fractal theory. The surface morphology of coal samples obtained from different water injection conditions was observed by scanning electron microscope. The total organic carbon (TOC) of the flowback solution was determined by using TOC analyzer. The results demonstrate that heating can effectively activate SPS to produce sulfate radical ($\text{SO}_4 \cdot^-$) with strong oxidative property, and oxidize H_2O molecules to generate hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). The SPS solution with 1% concentration activated at 50 °C can reduce the contact angle of Gengcun coal sample from 106.80° to 45.05°. The contact angle decreases by 57.82%, which significantly improves the wettability of coal samples and enhances the interaction between the coal surface and water injection solution. After injecting activated sodium persulfate solution into the 13230 working face of Gengcun mine, the adsorption capacity of coal samples to gas decreased significantly. The adsorption constant a value of coal sample decreased by 17.27% and the adsorption constant b value decreased by 37.39%. The total pore capacity and porosity of treated coal samples increased by 57.74% and 70.35%, respectively. The pore volume and the corresponding proportion of middle and large holes increased, while the pore volume and the corresponding ratio of micro and small holes decreased. The permeability volume of the treated coal sample increased and the adsorption volume decreased. Heat-activated SPS solution could oxidize and dissolve partial small-molecular phase substances that occupy or block the pores in coal, extending and unblocking the pores and cracks. At the same time, new micro-cracks could be observed upon the surface of the treated coal samples, which improved the pore connectivity in coal body. After injecting the activated SPS solution into the 13230 working face of Gengcun mine, the gas extraction quantity of single-pore increased by 137.14%, reaching 8.3 L/min. The gas volume fraction and permeability coefficient of coal seam increased by 220% and 1650% respectively, reaching 32% and 0.1015 $\text{m}^2/(\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$. The attenuation coefficient of borehole gas flow decreased by 83.48% to 0.0115 d^{-1} . The difficulty degree of coal seam gas drainage was improved from difficult drainage level to feasible drainage level, indicating the significant effect of permeability improvement via injecting heat-activated SPS solution. In conclusion, the method of injecting activated sodium persulfate solution under low pressure provides a novel idea for the development of comprehensive outburst elimination technology by coal seam water injection.

Key words: coal seam water injection; low-permeability coal seam; thermal activation; sodium persulfate solution; gas drainage

煤层气是一种优质的清洁能源,我国的煤层气储量十分丰富,但因煤层结构复杂、渗透性低,瓦斯抽放困难,煤与瓦斯突出的危险性较大,严重威胁矿井的安全生产^[1-2]。目前现有低渗煤层物理增透技术中以水力压裂、水力割缝、水力掏槽、水力冲孔等水力化措施最为常用^[3-6];除上述物理增透技术,煤矿安全生产领域的学者们也对化学增透方法开展了相关研

究,如郭红玉等使用二氧化氯作为低温破胶剂的同时对煤体进行氧化刻蚀以提高煤层渗透率^[7],倪小明等用酸液溶蚀煤中碳酸盐矿物以提高煤样渗透性^[8]。

近年来,基于活化过硫酸盐产生强氧化性硫酸根自由基($\text{SO}_4 \cdot^-$)与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化技术在环境修复领域已有广泛应用^[9]。其中,过硫酸

钠在蓄电池、化妆品、聚合物合成等行业也有广泛应用,其活化方式主要有:紫外光活化、过渡金属活化、热活化等^[10-12]。杨娟等采用非均相钴基活化剂活化过硫酸铵原位生成大量具有强氧化能力的硫酸根自由基,能对不同变质程度的煤样表面实现氧化溶蚀,使煤孔隙中有机小分子相被部分氧化溶出,疏通被小分子物质占据或封堵的孔道,产生大量新的裂隙与孔洞,对煤体起到“增孔”“扩孔”“疏孔”的作用;同时,显著降低煤样的亲甲烷能力,改善煤体内孔隙连通性与瓦斯在煤体中的流动性,使得煤体赋存瓦斯能力显著降低^[13]。

煤层低压注水措施具有防突降尘、预防煤层自燃和冲击地压等作用^[14-17],而关于低压注水进行煤层增透的措施却鲜有报道。传统的煤层纯物理水力增透措施需消耗大量的水资源且需高压辅助,而酸化等化学增透措施是通过溶解煤中不连续分布的矿物盐来增加煤体孔隙度以实现煤体增透^[8]。若能将部分溶蚀煤中有机物连续相的化学手段与煤层注水措施有效结合,通过氧化溶出煤中的小分子相组分以扩展并疏通被小分子相占据或封堵的孔道,同时起到降尘、预防自燃和冲击地压的协同作用,对提高煤体水力化措施综合消突作用具有十分重要的意义。笔者选择热活化的过硫酸钠(SPS)溶液对同一工作面进行煤层注液试验,测定煤层透气性和瓦斯抽采纯度,探究其增透效果,为煤层注水综合消突技术的发展提供借鉴。

1 实验方法

为研究注入 SPS 溶液对煤层的增透效果,在河南省耿村煤矿 13230 综放工作面开展注液试验,取距注水孔右下方 0.5 m(最小可取样距离)处的原煤及注液后湿润煤样立即进行密封装袋运往实验室进行研磨筛分,原煤、注清水、注热水、注热活化 SPS 溶液对应煤样编号分别为 GC、GC-1、GC-2、GC-3,煤样编号见表 1,将各煤样在 105 °C 下烘干至恒重。主要进行以下 6 个方面的实验:

(1)煤样接触角 θ 测定。为研究溶液浓度及温度对煤样润湿性的影响,将煤样加工成底面直径 5 cm,厚 1 cm 的圆柱形煤片,表面打磨至光滑后采用 Kruss DSA25 光学测量仪测试不同溶液处理(浸泡 48 h)的煤样表面与蒸馏水的接触角,每片煤样测 5 次,取平均值为最终接触角 θ 。

(2)电子自旋共振(ESR)测试。为了对溶液中自由基物种进行检测,选用二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂,采用 Bruker E500 型

电子自旋共振谱仪对溶液中产生的自由基物种进行检测。

(3)等温吸附实验。为了研究注液前后煤样吸附甲烷能力的变化,筛选 60~80 目的煤样采用容量法遵循 GBT19560—2008 进行吸附常数测定,将煤样置于吸附罐中在 60 °C 下真空脱气 6 h,以甲烷(纯度 99.99%)为吸附质,测定恒温 30 °C 下吸附量与吸附平衡压力的关系,测定 6 个压力点,最高压力至 6.9 MPa。

(4)压汞实验。为探究注液对煤孔隙结构的影响,分析煤层注水前后煤样的孔隙结构与孔隙连通性等信息,选取粒径为 2~3 mm 的煤粒进行压汞实验测试,压汞实验采用高性能全自动压汞仪(AutoPore IV 9510,工作压力 0~414 MPa),孔径测量范围为 3 nm~1 000 nm。

(5)扫描电子显微镜(SEM)实验。新鲜煤块切片、破碎,筛选 6 mm 的颗粒煤样 60 °C 干燥 2 d,采用扫描电子显微镜(SU8220 型冷场发射扫描电镜)观察煤层注液前后煤样表面形貌的变化。

(6)总有机碳测定。为测定煤层注液后返排液中总有机碳(TOC)含量,研究 SPS 溶液对煤体的溶蚀效果,采用 TOC 分析仪(Tekmar Dohrmann Apollo 9000)进行测试。

表 1 不同注水处理后所得煤样的编号

Table 1 Numbers of coal samples obtained from different water injection treatments

煤样	原煤	注清水	注 50 °C 热水	注 50 °C SPS 溶液
编号	GC	GC-1	GC-2	GC-3

2 实验结果与分析

2.1 影响过硫酸钠溶液润湿煤样的因素

2.1.1 过硫酸钠质量分数对改善煤样润湿性的影响
煤层注水是矿井开采过程中防突降尘、驱排瓦斯的重要手段,其本质是水分子与煤表面相互作用的结果^[18]。据统计我国约 65% 以上的煤层都较难被水润湿^[19],因此采用化学手段改善煤表面的润湿性,增强煤对水的吸附能力,可有效提高煤层注水的效果。通常采用接触角 θ 作为煤样润湿性的量度,当 $\theta > 90^\circ$ 时表明煤表面呈疏水性,且 θ 越大煤表面疏水性越强,越难润湿;当 $\theta < 90^\circ$ 时表明煤表面具有亲水性,且 θ 越小亲水性越强,煤表面润湿性越好。

为了探究过硫酸钠溶液对煤润湿性的影响规律,对溶液改性煤样的接触角进行测定,结果如图 1 所示。过硫酸钠溶液对煤样润湿性的改善效果明显优

于清水,且煤样的接触角随过硫酸钠溶液浓度的增加而降低。但当 SPS 质量分数 $>1\%$ 以后,接触角降低的幅度减小,且浓度为 1% 的过硫酸钠溶液可使煤样接触角降低 33.24% ,对煤样的润湿性改善显著。结合成本因素,选用质量分数为 1% 的过硫酸钠溶液对煤样进行氧化改性处理。

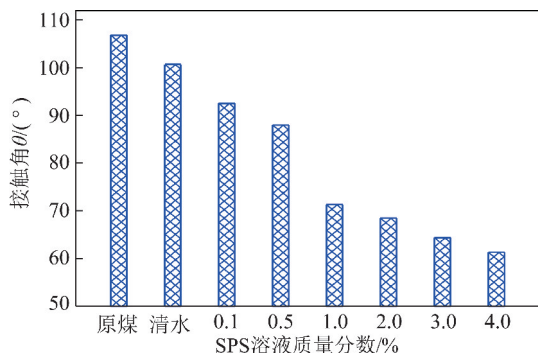


图1 室温下不同质量分数SPS溶液处理后煤样的接触角

Fig. 1 Contact angle data of coal samples treated with different mass concentrations of SPS solution at room temperature

2.1.2 温度对SPS溶液改善煤样润湿性的影响

近年来,基于活化过硫酸盐产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化技术在环境修复领域被广泛研究,其活化方式主要有:紫外光活化、过渡金属活化、热活化等。笔者选择热活化的过硫酸钠溶液对煤样进行改性处理,研究温度对SPS溶液改善煤样润湿性的影响规律,为过硫酸钠溶液活化温度的优选提供实验支撑。由图2可知,升温对过硫酸钠溶液有着显著的活化效果。未活化的SPS溶液($25\text{ }^\circ\text{C}$)处理后煤样的接触角为 71.30° ,润湿性较原煤有一定程度的改善,但润湿性仍不理想。随着活化温度的升高,煤样的接触角呈现出逐渐降低的趋势, $50\text{ }^\circ\text{C}$ SPS溶液改性的煤样接触角为 45.05° ,相较于原煤接触角下降了 57.82% 。

升温有利于过硫酸钠的活化,发生如式(1)所示的分解反应,生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的强氧化性与高反应活性,能快速氧化水产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),如式(2)所示。具有强氧化性能的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 能氧化煤样表面,改善其亲水性与润湿性,为揭示 1% SPS溶液在不同活化温度下,对煤样表面润湿性影响的内在作用机理,采用电子自旋共振(ESR)技术对过硫酸钠溶液中产生的自由基物种进行了检测。选用二甲基吡啶氮氧化物(DMPO)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的自旋捕获剂^[20-21],研究了活化温度对这2种自由基生成的影响。从图3(a)可看出, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 1% SPS溶液中仅可检测到微弱的DMPO/ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 加合物的ESR信号,升温

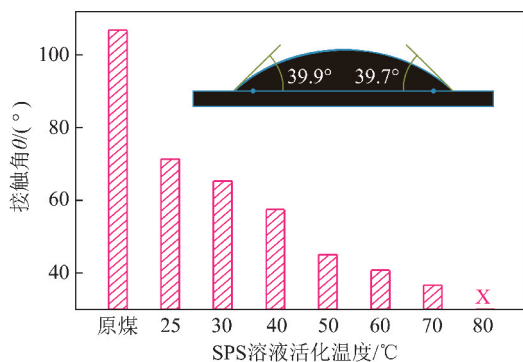
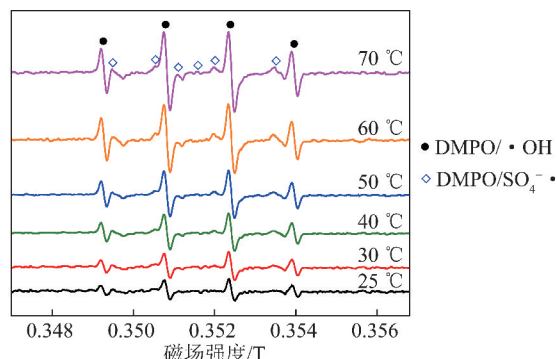
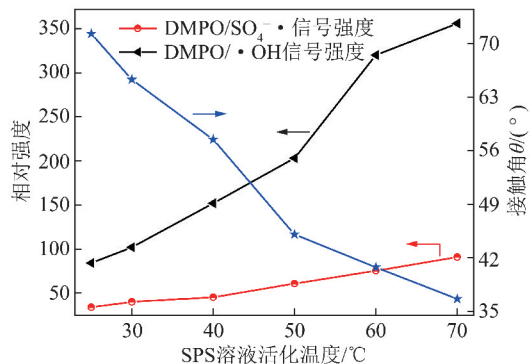


图2 不同温度下 1% SPS溶液处理后煤样的接触角 (“X”表示煤表面被严重溶蚀, θ 无法测量)

Fig. 2 Contact angle data of treated coal samples with different temperature 1% SPS solutions (“X” represents that the surface of coal samples is badly eroded and θ cannot be measured)



(a) 不同活化温度下 1% SPS溶液中的电子自旋共振信号



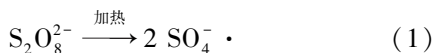
(b) 活化温度对 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 电子自旋共振信号强度的影响

图3 质量分数为 1% 的SPS溶液中 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的电子自旋共振信号及活化温度对其信号强度的影响

Fig. 3 Electron spin resonance signals of $\cdot\text{OH}$ and

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ generated in SPS solution with a mass concentration of 1% and the effect of activation temperature on the signal intensity 可显著增强这2种活性自由基的产生,且DMPO/ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的信号强度明显低于DMPO/ $\cdot\text{OH}$,这主要是由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高反应活性,能快速与煤表面作用被消耗,或氧化水产生 $\cdot\text{OH}$ 。由于对应于DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 与DMPO/ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的ESR信号均为多重峰,故选择图3(a)中出现在 0.3495 T 与 0.3507 T 处的ESR信号峰相对强度表征 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的生成随活

化温度的变化。由图 3(b)可知, $\text{SO}_4 \cdot$ 与 $\cdot \text{OH}$ 的 ESR 信号强度均随活化温度的升高逐渐增强,表明升温有利于过硫酸钠的活化,有效改善煤表面的润湿性,增强煤表面与注水溶液的相互作用,继而提升煤层注水效果。



综合考虑提高过硫酸钠溶液活化温度对煤样接触角的影响与内在机理,结合矿井的实际安全生产条件和经济效应 3 个方面,选取质量分数 1% SPS 溶液、活化温度 50 °C 为最佳试验条件。

2.2 煤层注入活化 SPS 溶液对煤体吸附甲烷能力影响

煤对于瓦斯的吸附主要是物理吸附,吸附过程符合单分子层吸附理论,可用 Langmuir 方程描述^[22]:

$$V = \frac{abp}{1 + bp} \quad (3)$$

式中, V 为气体吸附量, cm^3/g ; a 为煤样对瓦斯的极限吸附量; b 为煤样吸附瓦斯的速率; p 为吸附平衡压力, MPa。

从耿村煤矿 13230 综放工作面的 3 个局部注水区域(注清水、50 °C 清水、50 °C 活化的 SPS 溶液)注水孔右下方 0.5 m 处分别取样标记为 GC-1, GC-2, GC-3, 制样后进行等温吸附实验。采用 Langmuir 方程对煤样的瓦斯吸附等温线进行拟合,不同注水条件下煤样的吸附常数 a , b 值见表 2, Langmuir 方程拟合曲线如图 4 所示。

表 2 不同注水条件所得煤样的吸附常数

Table 2 Adsorption constants of coal samples obtained under different water injection conditions

煤样编号	吸附常数	
	$a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	b/MPa^{-1}
GC	22.935 8	1.263 8
GC-1	23.255 8	1.635 0
GC-2	22.573 4	1.127 2
GC-3	18.975 3	0.791 3

结果表明,不同注水条件下煤样的吸附行为均符合 Langmuir 模型:随着平衡压力的升高,吸附量逐渐增加至最大值,且相关系数 R^2 均大于 0.99。煤层不同注水条件下煤对瓦斯的吸附能力由强至弱依次为:清水、原煤、50 °C 清水、50 °C SPS 溶液;煤层注清水后,煤对瓦斯吸附能力略有增加,这可能是由于注水压力的存在使得煤样比表面积及分形维数增大,煤体

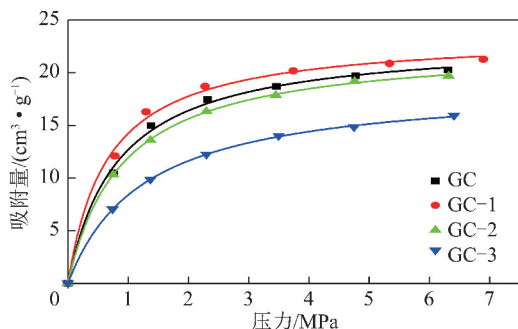


图 4 注水煤样的等温吸附实验数据 Langmuir 拟合曲线

Fig. 4 Langmuir equation fitting curves of isothermal adsorption experiment data of different coal samples

表面变得粗糙,为气体分子提供了更多的吸附位点^[23-24];煤层注热水改性后,煤对瓦斯吸附能力影响不大,但在注入热活化的过硫酸钠溶液改性后煤样对瓦斯的吸附能力显著降低,吸附常数 a 值下降 17.27%,吸附常数 b 值下降 37.39%。从微观角度分析,瓦斯抽放过程中煤层瓦斯的运移可视为解吸—扩散—渗流的串联传质过程,煤样越易解吸瓦斯,越利于瓦斯在煤层中的渗流运移,越易于对这样的煤层进行瓦斯抽放,结合注液后煤样孔隙结构的变化,表明煤层注入热活化的过硫酸钠溶液有助于增强瓦斯抽采效果,降低煤层的突出危险性^[25-28]。

2.3 煤层注入活化 SPS 溶液对煤样孔隙结构的影响

2.3.1 煤层注入活化 SPS 溶液对孔容的影响

按照霍多特等提出的孔隙分类方法,将煤的孔隙分为微孔(<10 nm)、小孔(10~100 nm)、中孔(100~1 000 nm)、大孔(1 000~100 000 nm)、可见孔及裂隙(>100 000 nm)。煤中微小孔构成煤的吸附容积,中大孔及裂隙构成煤的渗透容积^[29]。为探究注水对煤孔隙结构的影响,在煤层注水增透试验现场选取原煤样及注清水、注 50 °C 清水和注 50 °C 1% SPS 溶液后的煤样,分别标记为 GC, GC-1, GC-2, GC-3, 处理后进行压汞实验,所得进退汞曲线、孔径、孔容分布如图 5 所示。

由图 5(a)可知,与注清水、50 °C 清水相比较,注入热活化的 SPS 溶液所得煤样在同一孔径区间内的进汞量显著增加,表明排驱压力减小;而且注活化 SPS 溶液前后煤样的进退汞曲线呈现相似的形状,但注活化 SPS 溶液后所得煤样进退汞曲线的开口变大,表明这一注液过程增强了煤样的孔隙连通性。图 5(b)为不同注水条件下所得煤样的孔容分布密度函数 $-dV/d(\lg D)$ 与孔径的关系,从图 5(b)可知,煤层注活化 SPS 溶液对微小孔影响不明显,但对中大孔影响较大,注活化的 SPS 溶液后煤样的中大

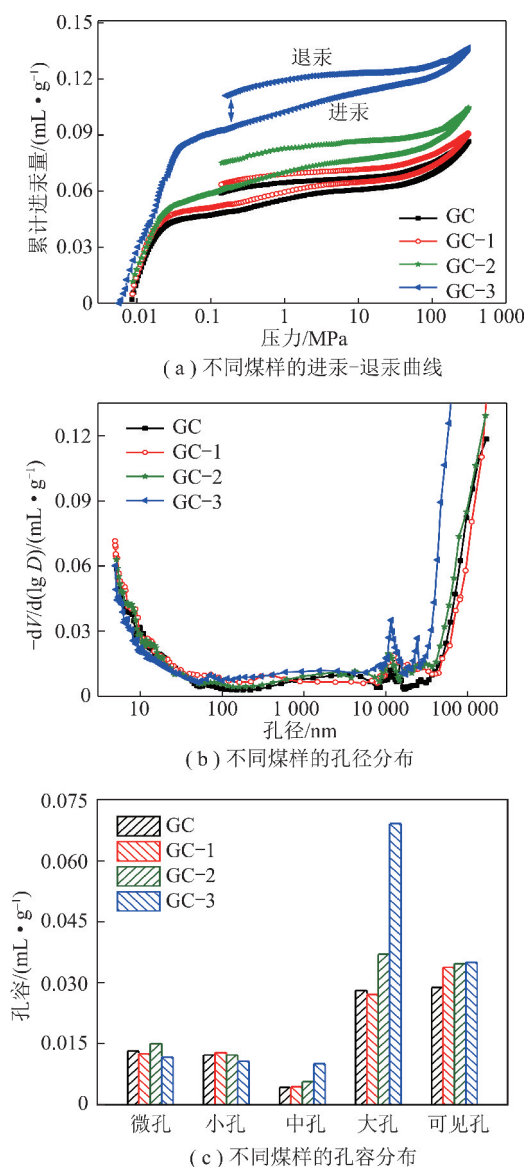


图5 不同注水条件所得煤样的进退汞曲线、孔径与孔容分布

Fig. 5 Mercury injection and ejection curves, pore size distribution and pore volume distribution of coal samples obtained from different water injection conditions

孔孔体积增加,表明煤层注活化SPS溶液能在一定程度上增加煤样的渗透容积,并使吸附容积减小。同

时,由图5(c)与表3可知,注活化SPS溶液后煤样的总孔容较之前增加了57.74%,孔隙率由10.7562%变为18.3235%,增加了70.35%。而且,煤层注入热活化的SPS溶液,能使中大孔的孔容及孔容占比增大,微小孔的孔容及孔容占比减小。

分析认为,一方面注入热活化的过硫酸钠溶液,可氧化溶出煤中的小分子相组分,扩展并疏通被小分子相占据或封堵的孔道;另一方面,在注液压力的作用下,可使煤中原有裂隙得以延伸或产生一些新的孔隙,使煤中原有的封闭孔隙转化为开放型孔隙,进而增加孔隙量。综上所述,煤层注活化的过硫酸钠溶液能影响煤样的孔隙结构特征,增加煤层气在煤中运移的通道,在一定程度上改善煤层的渗透性。

2.3.2 煤层注入活化SPS溶液对孔隙粗糙度的影响

分形维数用来对煤样孔隙的复杂程度及表面粗糙度进行定量表征。本文采用何学秋等以海绵模型为基础,利用Washburn推导计算出的煤体孔隙分形维数计算方法^[23,30],如式(4)所示。分形维数 D 的有效取值为2~3,在该范围内 D 值越大,表明煤样表面越粗糙。

$$D - 4 = \frac{\lg\left(\frac{dV_p}{dP}\right)}{\lg P} \quad (4)$$

式中, D 为分形维数; V_p 为进汞体积,mL; P 为进汞压力,MPa。

利用式(4)分析压汞实验数据并构建 $\lg(dV_p/dP)$ 与 $\lg P$ 的散点图,如图6所示,对于不同注水条件所得煤样均可拟合出3段线段,结果表明GC,GC-1,GC-2,GC-3煤样的孔径分别在 $120 < d < 44\ 455$ nm, $400 < d < 42\ 438$ nm, $120 < d < 42\ 338$ nm, $120 < d < 41\ 056$ nm内的 D 值符合分形维数的特征,且拟合度均 >0.95 。其余8段因分型维数不在合理范围内且拟合相关系数不高,故所对应数据不具有参考价值。经分析计算可得原煤、注清水、注50℃清水与注50℃1%SPS溶液所得煤样的分形维数分

表3 煤样经50℃1%SPS溶液改性处理前后孔容对比

Table 3 Pore volume comparison of coal samples before and after the modification using 1% SPS solution at 50 °C

编号	总孔容/ (mL · g ⁻¹)	孔隙 率/%	可见孔		大孔		中孔		小孔		微孔	
			孔容/ (mL · g ⁻¹)	占比/ %	孔容/ (mL · g ⁻¹)	占比/ %	孔容/ (mL · g ⁻¹)	占比/ %	孔容/ (mL · g ⁻¹)	占比/ %	孔容/ (mL · g ⁻¹)	占比/ %
GC	0.086 6	10.756 2	0.028 8	33.26	0.028 1	32.45	0.004 3	4.97	0.012 2	14.09	0.013 2	15.24
GC-1	0.090 6	11.032 2	0.033 8	37.31	0.027 1	29.91	0.004 4	4.86	0.012 8	14.13	0.012 5	13.80
GC-2	0.104 6	12.241 5	0.034 7	33.17	0.037 0	35.37	0.005 7	5.45	0.012 2	11.66	0.015 0	14.34
GC-3	0.136 6	18.323 5	0.035 0	25.62	0.069 1	50.59	0.010 1	7.39	0.010 7	7.83	0.011 7	8.57

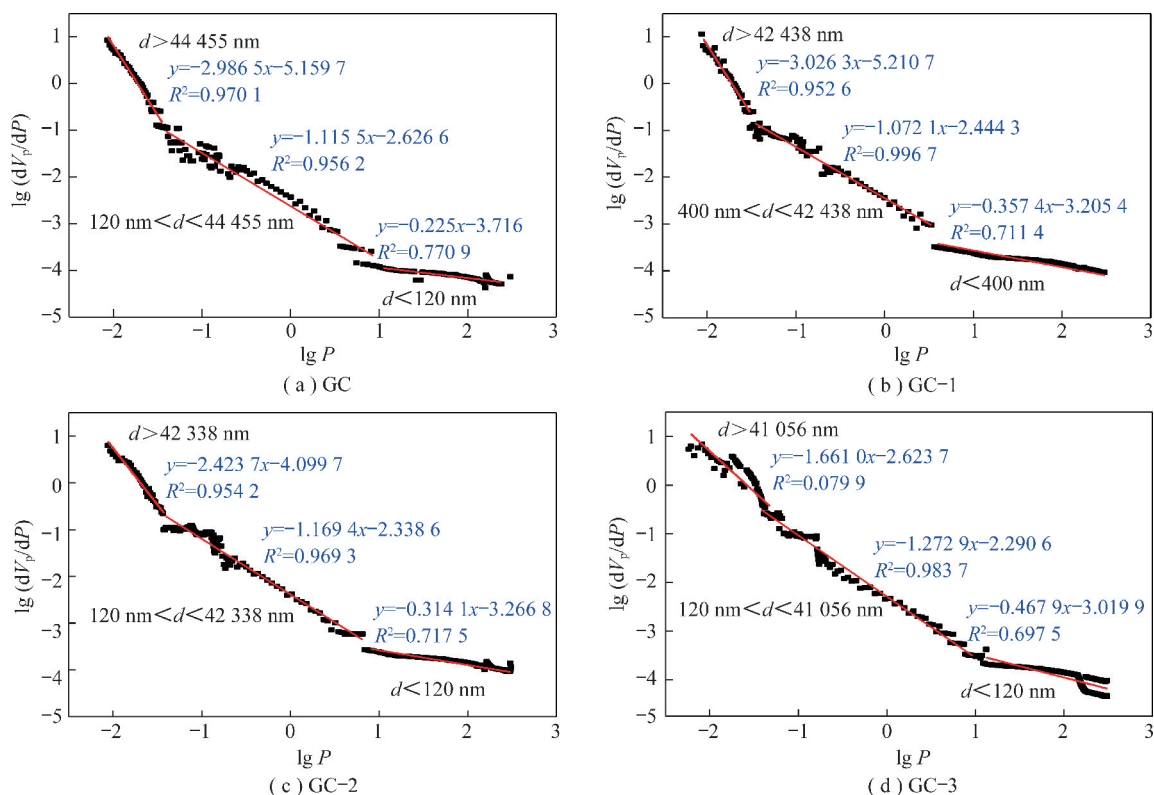


图 6 不同煤样压汞实验分形维数拟合

Fig. 6 Mercury injection experiment fractal dimension fitting of different coal samples

别为 2.884 5, 2.927 9, 2.830 6, 2.727 1, 这一结果表明仅注清水将使煤样的分形维数变大, 这与煤样的吸附常数 a, b 值增加相一致; 而煤层注 50 °C 活化的 1% 过硫酸钠溶液后分形维数显著变小, 表明煤的孔裂隙表面变得更为光滑, 有利于瓦斯分子的渗流, 也间接验证了在耿村煤矿 13230 综放工作面局部区域注活化过硫酸钠溶液后煤层透气性系数及单孔瓦斯抽采纯量大幅度提高的结果。

2.4 煤层注入活化 SPS 溶液对煤表面的氧化溶蚀

原煤及不同注水煤层的颗粒煤扫描电镜如图 7 所示, 与常规注水相比较, 注热活化的 SPS 溶液后煤表面被氧化溶蚀明显, 煤表面变得松散、粗糙, 并且增加了大量新的孔洞与裂纹。为了对这一结果进行深入分析, 对煤层注水后的返排液进行离心分离, 并取其上层

清液采用 Tekmar Dohrmann Apollo 9000 型 TOC 分析仪进行总有机碳测试, 结果如图 8 所示。煤层在注清水、50 °C 清水、50 °C 活化的 SPS 溶液后, 所取返排液中总有机碳含量分别为 49, 98, 413 mg/L, 注活化 SPS 溶液所得返排液中总有机碳含量显著增加, 这是由于 SPS 溶液经热活化后能产生大量具有强氧化性与高反应活性的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot -}$), 继而氧化水分子产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 能有效氧化、溶蚀煤中小分子有机物^[13]。结合压汞数据(图 5)可知, 注活化 SPS 溶液后煤的孔隙结构发生了改变, 由于煤中的小分子相物质被 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 氧化溶出, 一方面使煤中原有的孔裂隙得以延伸和疏通, 另一方面, 使煤表面呈现出新的微小孔洞, 均有助于改善煤体内孔隙连通性与瓦斯在煤体中的流动性。

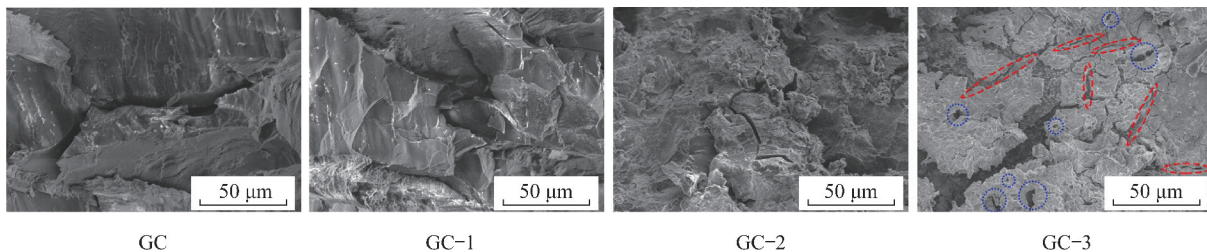


图 7 不同注水条件所取煤样的表面形貌对比(蓝色标示新增孔, 红色标示新增裂纹)

Fig. 7 Surface morphology comparison of coal samples obtained from different water injection conditions
(blue circles indicate new pores and red ellipses indicate new cracks)

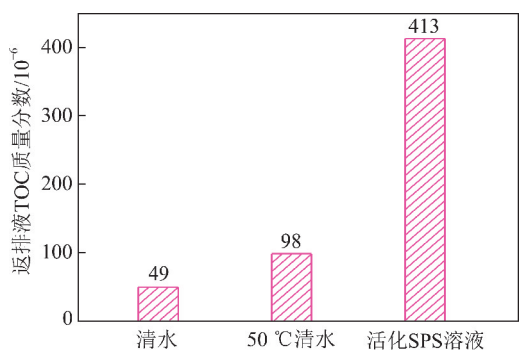


图8 不同注水条件所得返排液中的总有机碳(TOC)质量分数
Fig. 8 Total organic carbon (TOC) content of the flowback solution obtained under different water injection conditions

3 煤层注入活化SPS溶液增透效果工程试验

义马耿村煤矿13230工作面主采2~3煤层,采用走向长壁后退式采煤方法,综采放顶煤采煤工艺,平均采深633 m,最大采深686 m,平均煤厚10.2 m,煤层结构较复杂,局部层理紊乱,煤层破碎松软,硬度系数 $f \approx 1.5$,综合指数法鉴定为中等冲击倾向性。煤层瓦斯含量为 $2.5 \sim 4.5 \text{ m}^3/\text{t}$,瓦斯压力 $>0.4 \text{ MPa}$,煤层透气性系数为 $0.0042 \sim 0.0945 \text{ m}^2/(\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$,钻孔瓦斯流量衰减系数为 $0.0655 \sim 0.1225 \text{ d}^{-1}$,为低渗难抽煤层。根据2018年9月的瓦斯等级鉴定结果可知:矿井绝对瓦斯涌出量为 $16.18 \text{ m}^3/\text{min}$ (13区 $13.49 \text{ m}^3/\text{min}$),矿井相对瓦斯涌出量为 $3.35 \text{ m}^3/\text{t}$ (13区 $3.3 \text{ m}^3/\text{t}$),鉴定结果为高瓦斯矿井。原煤取样后测定参数见表4。为防止粉尘和冲击地压,耿村煤矿在超前回采面30,60 m处施工注水钻场进行煤层注水,在超前回采工作面60 m以外区域采用沿煤层走向单排顺煤层波浪式布孔方式进行瓦斯预抽,抽采管直径75 mm,长度80~100 m,间距2 m,抽采孔距底板高度依次为1.7,1.9,2.1 m。

以耿村煤矿13230综放工作面为工程背景,在同一煤层的3个瓦斯预抽局部区域分别进行注清水、注50 °C清水和注50 °C过硫酸钠溶液增透试验。每个

表4 实验煤样物理参数

Table 4 Physical parameters of experimental coal samples

煤样	工业分析/%			孔隙率/%	自然吸水率/%	坚固性系数 f
	M_t	A_{ad}	V_{daf}			
GC	2.61	9.07	35.04	8.55	2.19	1.43

局部区域选取2个原有高度为2.1 m的相邻波峰处已停用废弃预抽钻孔经清孔后封孔、连接注水管路,在6~8 MPa压力下注液2 d,单个区域注液量约 $50 \sim 60 \text{ m}^3$;注液结束后,钻孔保压1 d,排水1 d,管孔排布如图9所示。

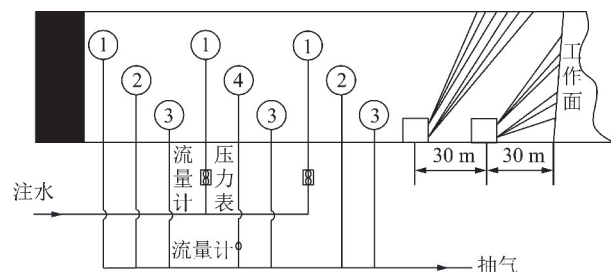


图9 管孔排布示意

Fig. 9 Schematic diagram of pipe holes arrangement

煤层注液改性后在18 kPa负压下抽采瓦斯,其中对4号抽采孔进行单独计量,测定单孔瓦斯纯量、瓦斯体积分数及煤层透气性系数以考察注入活化SPS溶液增透效果,相关参数见表5。由表5可知,煤层在注清水后单孔瓦斯抽采纯量略有降低,瓦斯体积分数及煤层透气性变化不大;注50 °C清水可使煤层单孔瓦斯纯量、瓦斯体积分数及煤层透气性有所提高,具有一定的增透效果;而煤层在注50 °C过硫酸钠溶液后其单孔瓦斯抽采纯量提高137.14%、达到 $8.3 \text{ L}/\text{min}$,瓦斯体积分数及煤层透气性系数分别提高220%,1650%,达到32%, $0.1015 \text{ m}^2/(\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$,而且钻孔瓦斯流量衰减系数降低83.48%、低至 0.0115 d^{-1} ,将煤层瓦斯抽放难易程度由较难抽放水平提升为可以抽放水平,增透效果显著。

表5 不同注水条件下钻孔瓦斯抽采参数

Table 5 Parameters of borehole gas extraction under different water injection conditions

编号	GC	GC-1	GC-2	GC-3
单孔瓦斯纯量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	3.5	3.2(-8.57)	4.1(17.17)	8.3(137.14)
瓦斯体积分数/%	10	9(-10)	16(60)	32(220)
煤层透气性系数/ $(\text{m}^2 \cdot (\text{MPa}^2 \cdot \text{d})^{-1})$	0.0058	0.0051(-12.07)	0.0065(12.07)	0.1015(1650)
钻孔瓦斯流量衰减系数/ d^{-1}	0.0696	0.0726(4.31)	0.0585(-15.95)	0(-83.48)

注:()里数值为相应参数的增加幅度,%。

4 结 论

(1)升温可有效活化 SPS 溶液产生强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4 \cdot^-$)与羟基自由基($\cdot\text{OH}$),活化温度为 50 ℃、质量分数为 1% 的 SPS 溶液可将耿村煤样的接触角 θ 由 106.80° 降低至 45.05°,接触角下降 57.82%,显著改善煤样润湿性,增强煤表面与注水溶液的相互作用。

(2)耿村 13230 工作面注活化过硫酸钠溶液使煤样吸附常数 a 值下降 17.27%,吸附常数 b 值下降 37.39%;煤孔隙结构发生变化,煤样的总孔容较原煤增加 57.74%,孔隙率增加 70.35%,中大孔孔容及孔容占比增大,微小孔的孔容及孔容占比减小,煤样的渗透容积增加、吸附容积减小。

(3)注活化 SPS 溶液能将煤中的小分子相物质部分氧化溶出,使煤中原有的孔裂隙得以延伸和疏通,同时使煤表面产生新的孔洞与裂纹,且孔裂隙表面变得更为光滑,有助于改善煤体内孔隙连通性与瓦斯在煤体中的流动性。

(4)耿村煤矿 13230 工作面在注活化的 SPS 溶液后其单孔瓦斯抽采纯量提高 137.14%、达到 8.3 L/min,瓦斯体积分数及煤层透气性系数分别提高 220%,1 650%,达到 32%, $0.1015 \text{ m}^2/(\text{MPa}^2 \cdot \text{d})$,同时钻孔瓦斯流量衰减系数低至 0.0115 d^{-1} 、降低了 83.48%,使煤层瓦斯抽放难易程度由较难抽放水平提升为可以抽放水平,增透效果显著。

参考文献 (References):

[1] 谢和平,高峰,周宏伟,等.煤与瓦斯共采中煤层增透率理论与模型研究[J].煤炭学报,2013,38(7):1101-1108.
XIE Heping, GAO Feng, ZHOU Hongwei, et al. Research on the theory and model of permeability enhancement of coal seams in coal and gas co-mining[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7): 1101-1108.

[2] 康永尚,孙良忠,张兵,等.中国煤储层渗透率分级方案探讨[J].煤炭学报,2017,42(S1):186-194.
KANG Yongshang, SUN Liangzhong, ZHANG Bing, et al. Discussion on the classification scheme of coal reservoir permeability in China [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(S1): 186-194.

[3] 翟成,李贤忠,李全贵.煤层脉动水力压裂卸压增透技术研究与应用[J].煤炭学报,2011,36(12):1996-2001.
ZHAI Cheng, LI Xianzhong, LI Quanguai. Research and application of coal seam pulse hydraulic fracturing technology [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(12): 1996-2001.

[4] 王耀峰,何学秋,王恩元,等.水利化煤层增透技术研究进展及发展趋势[J].煤炭学报,2014,39(10):1945-1955.
WANG Yaofeng, HE Xueqiu, WANG Enyuan, et al. Research progress and development trend of water-enhanced coal seam anti-re-

flexion technology [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(10): 1945-1955.

[5] 魏国营,郭中海,谢伦荣,等.煤巷掘进水力掏槽防治煤与瓦斯突出技术[J].煤炭学报,2007,32(2):172-176.
WEI Guoying, GUO Zhonghai, XIE Lunrong, et al. Prevention of coal and gas outburst by hydraulic trench in coal roadway [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(2): 172-176.

[6] 刘明举,孔留安,郝富昌,等.水力冲孔技术在严重突出煤层中的应用[J].煤炭学报,2005,30(4):451-454.
LIU Mingju, KONG Liuan, HAO Fuchang, et al. Application of hydraulic punching technology in severely outburst coal seams [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4): 451-454.

[7] 郭红玉,苏现波,陈俊辉,等.二氧化氯对煤储层的化学增透实验研究[J].煤炭学报,2013,38(4):633-636.
GUO Hongyu, SU Xianbo, CHEN Junhui, et al. Experimental study on chemical enhanced penetration of coal reservoir by chlorine dioxide [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(4): 633-636.

[8] 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.

[9] PAN Xiaoxue, YAN Liqing, QU Ruijuan, et al. Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light [J]. Chemosphere, 2018, 196: 95-104.

[10] GHAUCH A, BAALBAKI A, AMASHA M, et al. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 1012-1025.

[11] OH W D, LIM T T. Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: An overview [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 110-133.

[12] LIU Yangxian, WANG Yan. Gaseous elemental mercury removal using VUV and heat coactivation of Oxone/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ in a VUV-spraying reactor [J]. Fuel, 2019, 243: 352-361.

[13] 杨娟,许思雨,戴俊,等.活化过硫酸铵溶液对煤样氧化增透的实验研究[J].煤炭学报,2020,45(4):1488-1498.
YANG Juan, XU Siyu, DAI Jun, et al. Experimental study on oxidative improving-permeability of coal samples with activated ammonium persulfate solution [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(4): 1488-1498.

[14] 余明高,赵志军,宋立永,等.煤矿灾害超前注水综合防治技术研究[J].防灾减灾工程学报,2012,32(4):502-508.
YU Minggao, ZHAO Zhijun, SONG Liyong, et al. Research on comprehensive prevention and control technology of coal mine disaster advance water injection [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2012, 32(4): 502-508.

[15] 李经国,戴广龙,李庆明,等.低透煤层水力压裂技术应用[J].煤炭工程,2016,48(1):66-69.
LI Jingguo, DAI Guanglong, LI Qingming, et al. Application of hydraulic fracturing technology in low permeability coal seams [J].

- Coal Engineering, 2016, 48(1): 66-69.
- [16] 王超. 煤层注水防治冲击地压效果分析及可注性鉴定研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(1): 92-95.
WANG Chao. Analysis on the effect of coal seam water injection on prevention and control of rockburst and its injectability identification[J]. Coal Engineering, 2018, 50(1): 92-95.
- [17] 李延河, 庞龙龙, 杨玉中. “三软”厚煤层深孔注水防尘机理及应用研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(10): 113-116.
LI Yanhe, PANG Longlong, YANG Yuzhong. Study on dust-proof mechanism and application of deep hole water injection in “Three Soft” thick coal seam [J]. Coal Engineering, 2018, 50(10): 113-116.
- [18] 高正阳, 杨维结. 不同煤阶煤分子表面吸附水分子的机理[J]. 煤炭学报, 2017, 42(3): 753-759.
GAO Zhengyang, YANG Weijie. Mechanism of adsorption of water molecules on coal surface of different coal ranks[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(3): 753-759.
- [19] 周刚, 程卫民, 徐翠翠, 等. 不同变质程度煤尘润湿性差异的¹³C-NMR特征解析[J]. 煤炭学报, 2015, 40(12): 2849-2855.
ZHOU Gang, CHENG Weimin, XU Cuicui, et al. Characteristic analysis of ¹³C-NMR for the wettability difference of coal dust with diverse degrees of metamorphism [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(12): 2849-2855.
- [20] DUAN Xiaoguang, AO Zhimin, SUN Hongqi, et al. Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(7): 4169-4178.
- [21] GUO Yaoping, ZENG Zequan, ZHU Youcai, et al. Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 635-644.
- [22] 白建平, 张典坤, 杨建强, 等. 寺河3号煤甲烷吸附解吸热力学特征[J]. 煤炭学报, 2014, 39(9): 1812-1819.
BAI Jianping, ZHANG Diankun, YANG Jianqiang, et al. Thermodynamic characteristics of adsorption-desorption of methane in coal seam 3 at Sihe Coal Mine[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(9): 1812-1819.
- [23] 雷景冲. 温度对不同变质程度煤吸附 CH₄/CO₂ 特性的实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
LEI Jingchong. Experimental study on the adsorption of CH₄/CO₂ by different temperatures on coal [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [24] 蒋仲安, 王龙飞, 张晋京, 等. 煤层注水对原煤孔隙及甲烷脱附性能的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(10): 2780-2788.
JIANG Zhong'an, WANG Longfei, ZHANG Jinjing, et al. Effect of coal seam water injection on raw coal porosity and methane desorption performance [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(10): 2780-2788.
- [25] 聂百胜, 卢红奇, 李祥春, 等. 煤体吸附-解吸瓦斯变形特征实验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(4): 754-759.
NIE Baisheng, LU Hongqi, LI Xiangchun, et al. Experimental study on the characteristic of coal deformation during gas adsorption and desorption process [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(4): 754-759.
- [26] 李祥春, 张梦婷, 李忠备, 等. 气体吸附过程中煤比表面 Gibbs 函数变化规律[J]. 煤炭学报, 2019, 44(2): 509-519.
LI Xiangchun, ZHANG Mengting, LI Zhongbei, et al. Variation law of coal specific surface Gibbs function in gas adsorption process [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(2): 509-519.
- [27] 梁卫国, 张倍宁, 黎力, 等. 注能(以 CO₂ 为例)改性驱替开采 CH₄ 理论与实验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(10): 2839-2847.
LIANG Weiguo, ZHANG Beining, LI Li, et al. Theory and experimental study of CBM recovery driven by energy boosting [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(10): 2839-2847.
- [28] 舒龙勇, 齐庆新, 王凯, 等. 煤矿深部开采卸荷消能与煤岩介质属性改造协同防突机理[J]. 煤炭学报, 2018, 43(11): 3023-3032.
SHU Longyong, QI Qingxin, WANG Kai, et al. Coordinated prevention mechanism of pressure-relief and coal and rock properties modification for coal and gas outburst in deep mining of coal mines [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(11): 3023-3032.
- [29] 顾熠凡, 王兆丰, 戚灵灵. 基于压汞法的软、硬煤孔隙结构差异性研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(4): 64-67.
GU Yifan, WANG Zhaofeng, QI Lingling. Study on the difference of pore structure of soft and hard coal based on mercury intrusion method [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(4): 64-67.
- [30] 王恩元, 何学秋. 煤岩等多孔介质的分形结构[J]. 焦作工学院学报, 1996, 15(4): 19-23.
WANG Enyuan, HE Xueqiu. Fractal structure of coal, rock and other porous media [J]. Journal of Jiaozuo Institute of Technology, 1996, 15(4): 19-23.