

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201710029

不同温度下可溶有机质对煤电阻率的影响

陈立^{1,2}, 张英华¹, 侯玮², 黄志安¹, 高玉坤¹, 杨锐¹

(1. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室(北京科技大学), 北京 100083;
2. 河北工程大学 矿业与测绘工程学院 河北 邯郸 056038)

摘要: 煤中可溶有机质能改变煤的孔隙结构,进而影响煤的电阻率,为得到煤中存在的可溶有机质对煤电阻率的影响规律,选取3种不同变质程度的60~80目的原煤煤粒,采用乙酸乙酯作为溶剂来萃取煤中可溶有机质,萃取时间取4、8、12、16、20、24 h,将萃取前后的煤粒制成型煤,在10℃~90℃温度条件下,利用CHI660E型电化学工作站测试煤样的*I-V*曲线,并计算出电阻率,分析和研究不同温度下煤电阻率受可溶有机质的影响机理和规律.结果表明:在10℃~90℃温度范围内和萃取时间为0~24 h时,煤中可溶有机质的存在可明显提高煤电阻率1.31~1.74倍,煤电阻率随萃取时间的增大(煤中可溶有机质含量减少)的变化符合Sigmoid函数关系,且只会在一定的区间内变化;煤电阻率随温度的升高呈现抛物线规律,萃取前后煤电阻率的比值随温度的升高近似呈现Lorentzian函数分布,在40℃~50℃时出现拐点;可溶有机质对煤电阻率影响的敏感性和相关性随煤变质程度的提高而逐渐减弱.

关键词: 可溶有机质; 温度; 煤电阻率; 相关性; 敏感性

中图分类号: TD712 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)04-0153-10

The effect of soluble organic matter on coal resistivity at different temperatures

CHEN Li^{1,2}, ZHANG Yinghua¹, HOU Wei², HUANG Zhian¹, GAO Yukun¹, YANG Rui¹

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Efficient Mining and Safety of Metall Mines (University of Science and Technology Beijing), Beijing 100083, China; 2. College of Mining and Surveying Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China)

Abstract: To investigate the influence law of soluble organic matter in coal on coal resistivity, briquette coals of three different metamorphic grades made of 60~80 purpose raw coal grains were selected and tested. Ethyl acetate was used as solvent to dissolve soluble organic matter in the coals at 4, 8, 12, 16, 20, 24 h. The coals before and after dissolution were made into sample coals. The current vs. voltage curves of the sample coals were obtained at 10℃~90℃ using CHI660E electrochemical workstation and their resistivity were calculated. Based on this, the influence mechanism and rule of the soluble organic matter on coal resistivity at different temperatures were analyzed. Results show that the presence of soluble organic matter in coal increased coal resistivity for 1.31~1.74 times at temperatures from 10℃~90℃ in 0~24 h dissolution time. The rule that coal resistivity increased with the increase of dissolution time conforms to the Sigmoid Function relation, and coal resistivity only changed according to this rule within a certain range. Coal resistivity increasing with temperature rise exhibits parabolic rule. The ratio of coal resistivity before and after dissolution increasing with temperature rise approximately presents Lorentzian distribution with a turning point at 40℃~50℃. The sensitivity and correlation of the influence of soluble organic matter on coal resistivity gradually weakened with the increase of the degree of coal metamorphism.

Keywords: soluble organic matter; temperature; coal resistivity; correlation; sensitivity

煤中含有可溶的有机质分子,诸如甲基、羧基、羰基等活性官能团,其存在可以改变煤的物理化学性质^[1-2].对此,许多专家学者开展了大量的研究工作,杨永良等^[3-4]研究表明可溶有机质能够改变煤孔隙结构和萃取煤中瓦斯,对煤低温氧化有较大的

促进作用.彭英健等^[5]研究表明煤中可溶有机质可溶解部分瓦斯,增大了煤层瓦斯含量,提高了瓦斯放散速度.季淮君^[6]、潘磊等^[7]研究表明可溶有机质对煤岩孔隙产生封堵与缩减作用,增大煤吸附瓦斯的能力和瓦斯运移阻力.综上所述可知,可溶有机质可改变煤的孔隙结构和瓦斯含量等内部自身条件.已有研究表明煤孔隙结构的变化对煤电阻率有较大影响^[8-9],因此可推知煤中可溶有机质亦会引起煤的电阻率变化,掌握该变化对进一步认识煤的电学性质具有参考价值,对电磁勘探法预测煤与瓦斯突

收稿日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(51474017);
河北省自然科学基金(E2014402037)

作者简介: 陈立(1981—),男,博士研究生;
张英华(1964—),男,教授,博士生导师

通信作者: 黄志安, huang_zh@qq.com

出具有重要意义.

对此,许多国内外专家学者对煤的电阻率变化进行了一定的研究. Khalil 等^[10]、Karaoulis 等^[11]利用煤电阻率进行了煤层特征描述和确定煤层着火位置;Rao 等^[12]、Das 等^[13]研究了水密性对电阻率的影响. 此外,已有文献还研究了煤的变质程度、水分、层理结构等内部因素和受力破坏等外部因素对煤电阻率的影响^[14-18],而关于煤电阻率诸多影响因素的研究中,并未涉及煤中可溶有机质的影响. 因此,本文选取 3 种不同变质程度的 60~80 目的原煤煤粒,采用乙酸乙酯作为溶剂来萃取煤中可溶有机质,萃取时间取 4、8、12、16、20、24 h,将萃取前后的煤粒制成型煤,在 10℃~90℃ 温度条件下,利用 CHI660E 型电化学工作站测试煤样的 I - V 曲线,计算出电阻率,分析和研究不同温度条件下煤电阻率受可溶有机质的影响机理和规律.

1 试样制作及试验方案

1.1 试样制作

遵照 GB/T482-2008《煤层煤样采取方法》,新鲜原煤取自邯矿集团陶二矿的无烟煤、开滦集团钱家营矿的肥煤和国电集团元宝山矿的褐煤. 各煤样的工业分析见表 1.

表 1 煤样的工业分析

Tab. 1 Industrial analysis of coal samples %

序号	煤种	水分	灰分	挥发分
1	褐煤	14.72	13.31	46.65
2	肥煤	2.05	7.99	29.10
3	无烟煤	7.13	37.14	4.76

将所取煤样经颚式破碎机破碎后,利用 XMQ-Φ240×90 锥形球磨机进行球磨,再经过滤和烘干,通过振动筛得到各种煤样 60~80 目的煤粒. 煤中可溶有机质一般采用 DMF、乙酸乙酯、二氯甲烷等有机溶剂进行萃取^[19],本文采用乙酸乙酯作为有机溶剂,相比其他溶剂,它可有效打开煤中微孔而且无毒^[20]. 在室温条件下,分别取 150 g 原煤煤粒置于 500 ml 烧杯中,加入 400 ml 的乙酸乙酯有机溶剂,采用 HJ-3 恒温磁力搅拌器连续搅拌 12 h,然后进行过滤和真空烘干,并对萃取后的烘干煤样进行称重.

将原始煤粉和萃取后煤粉压制成型煤试样,煤粉压制成型时,多数需要添加黏结剂才能有效压制成型,但这样一来,型煤试样中势必会增加黏结剂成分,会对分析可溶有机质对煤电阻率影响规律造成影响,因此,本文在煤粒制取型煤试样时,将原煤和萃取后的煤粒中加入少量的水,均匀湿润后置于三

型聚丙烯管中,然后压制成型,一方面制样时加入极少量的水即可,便于试样的快速烘干,可有效避免水分对试验结果的影响;另一方面不用在煤粉中掺入任何黏结剂,可有效避免黏结剂对煤电阻率的影响,有效保证了试验结果的准确和可靠性. 管内径为 30 mm、外径为 40 mm、长度为 60 mm,试样断面直径与长度比为 1:2,试样压制最大压力 5 MPa,达到最大值时保压 10 min. 型煤试样如图 1 所示.

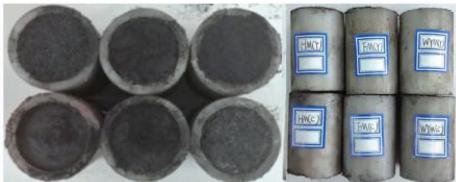


图 1 型煤试样

Fig. 1 The sample of type coal

型煤试样的基本参数,见表 2. 其中,HM 为褐煤,FM 为肥煤,WYM 为无烟煤,字母“Y”为未经乙酸乙酯萃取的原煤煤样,字母“C”为经过乙酸乙酯萃取后的处理煤样.

表 2 型煤试样基本参数

Tab. 2 Basic parameters of the type coal samples

序号	试样编号	直径/mm	长度/mm	密度/(g·cm ⁻³)
1	HM(Y)	30.00	58.58	1.183
2	FM(Y)	30.00	59.46	1.321
3	WYM(Y)	30.00	59.58	1.475
4	HM(C)	30.00	58.07	1.092
5	FM(C)	30.00	59.35	1.257
6	WYM(C)	30.00	59.62	1.412

1.2 试验设备

实验系统主要包括程序升温系统和电压电流测试系统两部分,如图 2 所示. 程序升温系统采用上海浦东荣丰 XCT-0 型高温鼓风干燥箱,温控范围:室温~500℃,灵敏度:±1℃. 电压电流测试系统采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站,测试试样的电压电流,并绘制 I - V 曲线.

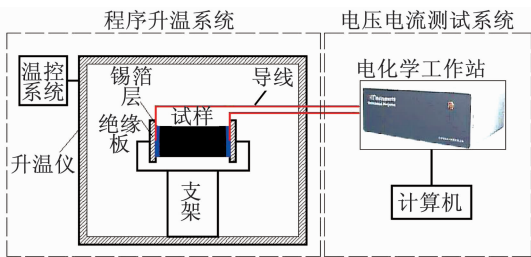


图 2 试验设备装置

Fig. 2 The experimental equipment

1.3 试验方案

在真空状态下,将煤样放置在干燥箱恒温烘干24 h,排除水分对电阻率的影响. 在干燥后的试样两端覆盖锡箔纸层,锡箔层外敷设铜芯导线,然后加设绝缘板,并用绝缘夹固定,置入升温仪中的支撑装置上. 测试电压为0~2 V,温度从10 ℃开始,升温间隔为10 ℃,最高温度90 ℃,每次升温所用时间约30 min,待温度稳定2 min后,依次对每个试样进行测试,采集对应的电压和电流值,以此绘制*I-V*曲线.

2 结果与讨论

根据测试结果,绘制了褐煤、肥煤和无烟煤萃取前后的试样在10 ℃~90 ℃时的*I-V*曲线散点图,分别如图3(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)所示. 由图3可知,对于特定电阻而言,*I-V*曲线应为线性变化,而图3中所示的*I-V*曲线近似并不是完全呈现线性变化趋势,这是由于煤样的电阻发生变化引起的,表明在不同温度时煤样的电阻率发生了变化,导致其电阻发生改变.

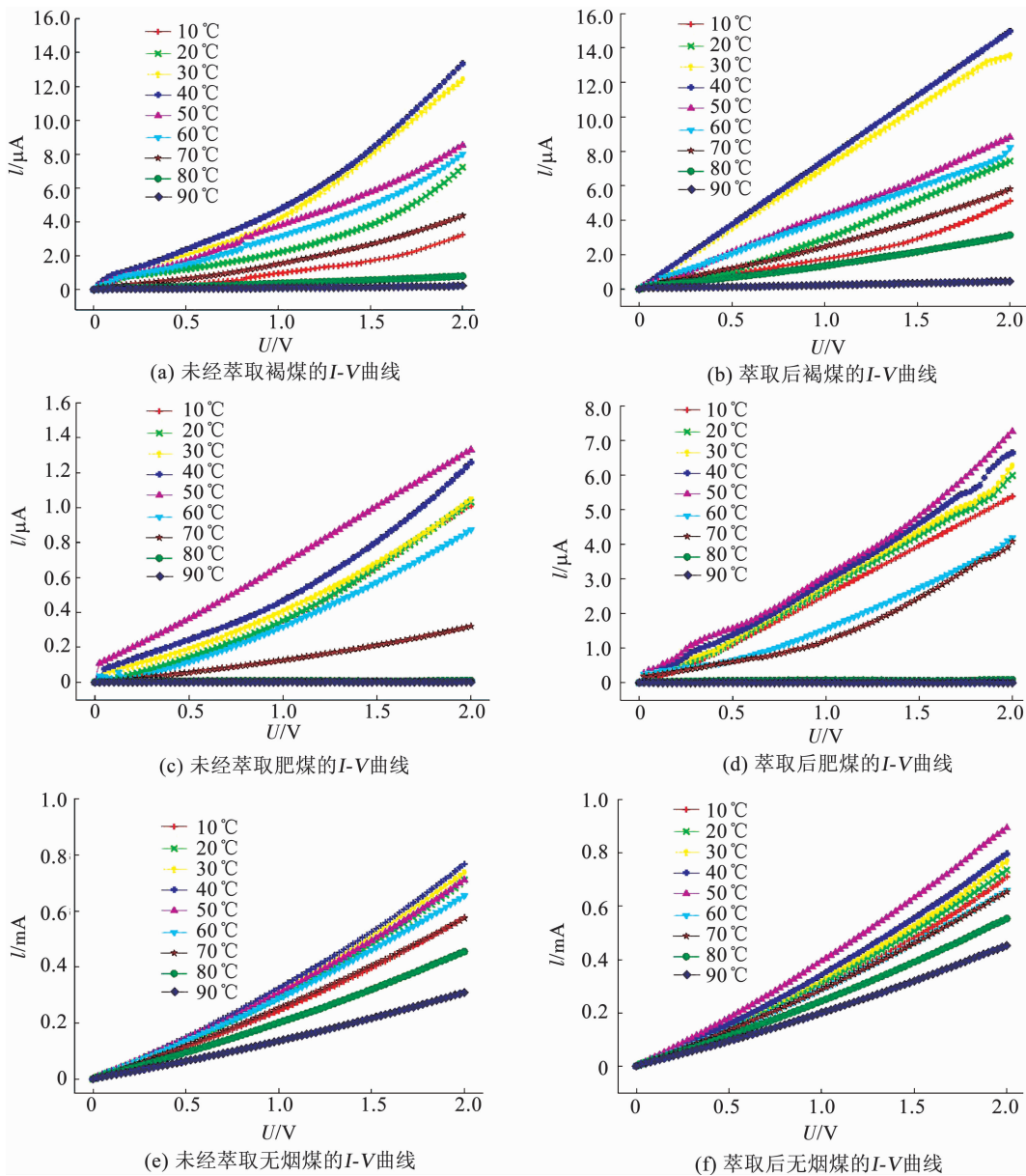


图3 不同温度下各煤样的*I-V*曲线散点图

Fig. 3 Current vs. voltage curves of the coal samples at different temperatures

2.1 不同温度下煤电阻率的变化规律

由欧姆定律和电阻率定律可得电阻率的计算公式^[18],如

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot L}.$$

(1)

式中: ρ 为电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; I 为电流,A; U 为电压,V;

R 为电阻, Ω ; L 为试样长度, m ; S 为试样断面积, m^2 .

将图 3 中所示的电压电流值和表 2 中的数据代入式(1)中, 经计算得到 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度下各煤样的电阻率, 根据计算结果, 利用 Sigmaplot15.0 绘制出不同温度下褐煤、肥煤和无烟煤经乙酸乙酯萃取前后煤样的电阻率随温度变化的散点图, 并采用最小二乘法将其进行拟合, 分别如图 4(a)、(b)、(c) 所示.

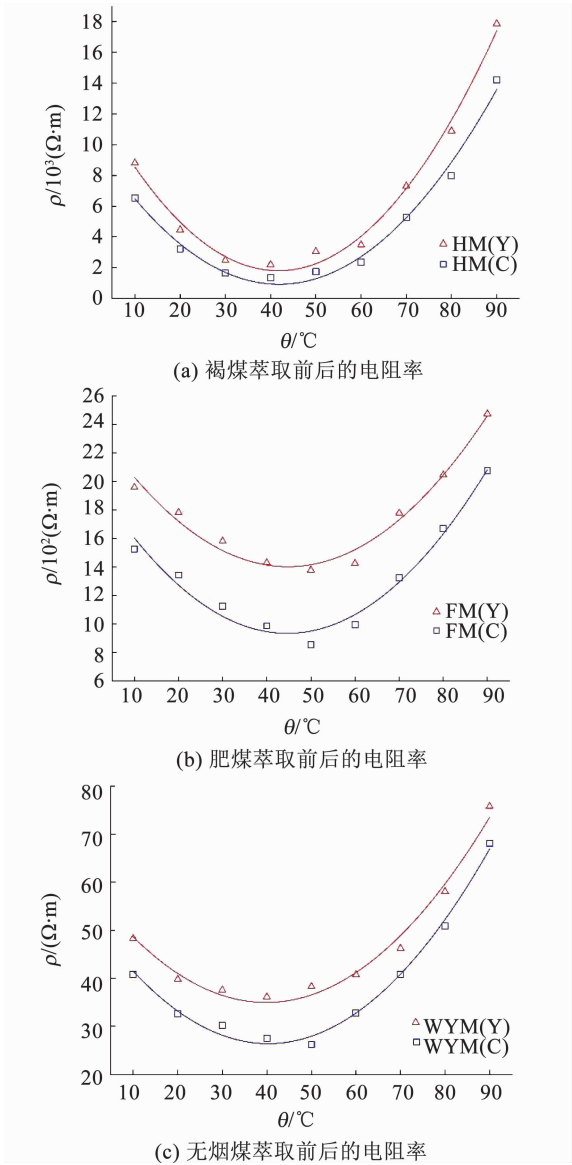


图 4 不同温度下煤样萃取前后的电阻率

Fig. 4 Resistivity of the coal samples before and after the dissolution at different temperatures

由图 4 可知, 在 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度范围内, 萃取前后煤的电阻率随温度增加呈现先减小后增大的变化规律, 近似符合抛物线的变化规律. 此现象可以从自由电子跃迁角度来解释, 煤导电性分为离子导电和电子导电^[21], 本试验采用干燥煤样, 主要为电子导电. 随着温度的升高, 在 10 ℃ ~ 40 ℃ 范围内, 自由电子动能增加较慢, 自由电子能够有序的进行跃

迁运动, 导电性增强, 电阻率逐渐降低, 此时出现拐点; 在 50 ℃ ~ 90 ℃ 范围内, 由于煤中大分子结构缩聚程度增大, 分子间距缩小, 自由电子动能增加较快, 自由电子跃迁时与煤分子壁发生碰撞的几率加大, 能量损失增大, 有序运动受到影响, 煤的导电性减弱, 电阻率开始增大.

在 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度范围内, 萃取前后煤电阻率的变化速率是不同的. 为找到温度对萃取前后煤样的电阻率的变化速率的影响, 现假设 α 为萃取前后煤电阻率的比值, 其计算公式为

$$\alpha = \frac{\rho_y}{\rho_c} \tag{2}$$

式中: ρ_y 为原煤电阻率, $\Omega \cdot m$; ρ_c 为经过乙酸乙酯萃取后的煤电阻率, $\Omega \cdot m$;

依据图 4 中的数据, 利用式(2), 可得到褐煤、肥煤和无烟煤萃取前后的电阻率的比值, 如图 5 所示.

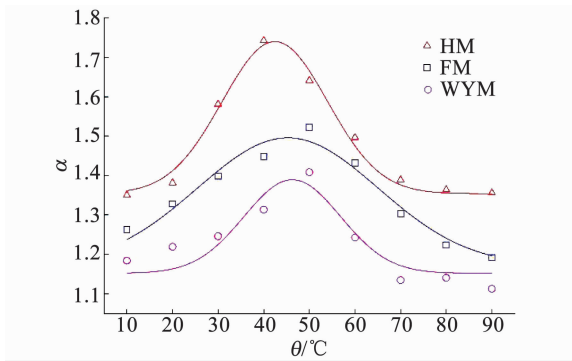


图 5 不同温度下萃取前后煤电阻率的比值

Fig. 5 The ratio of coal resistivity before and after the dissolution at different temperatures

由图 5 可知, 在 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度范围内, 原煤与萃取煤电阻率的比值随温度增加呈现先增大后减小的变化规律, 且近似符合 Lorentzian 分布函数^[22], 其中肥煤和无烟煤的拐点出现在 50 ℃, 褐煤出现在 40 ℃. 这表明在 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度范围内, 可溶有机质对煤电阻率的影响程度有所不同, 在温度为 40 ℃ ~ 50 ℃ 时效果最明显.

这是由于煤中可溶有机质中的甲基、羟基、羰基等活性基团能够吸附自由电子, 而经过乙酸乙酯萃取后的煤样, 可溶有机质被萃取而减少, 与原煤相比被束缚的电子数量相对减少, 煤中自由电子数量增多, 随着温度的升高, 自由电子动能逐渐增大, 由于经过萃取的煤具有较好的增容和连通性, 为自由电子的快速跃迁提供较大的运动空间, 减少了电子相互之间以及与煤分子壁之间的碰撞几率, 可以自由有序的快速运动, 导电性逐渐增强. 褐煤由于变质程度低, 石墨化程度低, 导电性较弱, 煤中自由电子数量较少, 在温度为 40 ℃ 导电性达到最强, 电阻率也

最小,变化速率最大,比值 α 达到峰值,出现拐点;而肥煤和无烟煤的变质程度较褐煤高,石墨化程度高,导电性强,煤中自由电子数量多,在温度为50℃时导电性达到最强,此时电阻率最小,变化速率最大,比值 α 达到峰值,出现拐点,这时可溶有机质对煤电阻率影响最为明显.随着温度的进一步升高,使得自由电子动能迅速增大,此时经过萃取后的煤的增容效果已无法提供足够大的空间来满足自由电子的快速跃迁运动,自由电子与煤分子壁发生碰撞的几率开始加大,自由电子的定向有序运动开始受到破坏,自由电子的跃迁度开始减弱,能量损失增大,煤电阻率的变化速率变缓,比值 α 开始减小,此时可溶有机质对煤电阻率影响程度减弱.

2.2 可溶有机质对不同粒径煤电阻率的影响

按照试样制作中的煤样制备方法,选取40~60目的煤粒,采用乙酸乙酯萃取12 h,将萃取后的煤粒制成型煤煤样,按照电阻率试验测试方案对煤样进行电阻率测试,测试结果如图6(a)、(b)、(c)所示.以褐煤为例,图中HM(C-2)的煤样表示40~60目的煤粒萃取12 h的煤样.

图6可知,相同的萃取时间,较小粒径的40~60目煤,经萃取后的煤电阻率明显小于较大粒径的60~80目煤.这是由于粒径越小、比表面积大、煤表面的微小孔隙数量较多,萃取剂乙酸乙酯容易进入煤中的微小孔隙,能够充分溶解其中的小分子可溶有机质,使得煤中可溶有机质含量减少,萃取效果好,电阻率降低;相反,粒径较大的煤,比表面积小,煤表面的微孔隙数量较少,短时间内,乙酸乙酯很难深入煤的微孔隙内,萃取范围有限,和粒径较小的煤相比,萃取效果一般,电阻率相对偏大.

2.3 可溶有机质对煤电阻率的影响机理及规律

由图4、5可知,经乙酸乙酯萃取12 h后的煤样电阻率明显低于原煤煤样电阻率.这也表明煤中可溶有机质确实对煤的电阻率变化有着重要的影响.

可溶有机质对煤电阻率的影响有以下两个原因:1)煤中可溶有机质自身的性质.有机质本身导电性差,煤中可溶有机质越多,其导电性越差,电阻率越大,反之,导电性越好,电阻率也越小.2)煤中可溶有机质可改变煤的孔隙结构.为直观说明可溶有机质对煤孔隙结构的改变.煤中的可溶有机质主要黏附于煤的孔隙壁面上或孔口等位置;一旦煤中的可溶小分子有机质被萃取掉,煤中孔隙口打开,原来不相通的孔隙裂隙连通,这样势必增大了煤体内部的孔隙裂隙容积,起到扩孔增容的作用,同时提高了煤体内部的连通性,为电子跃迁提供了充分的空间.

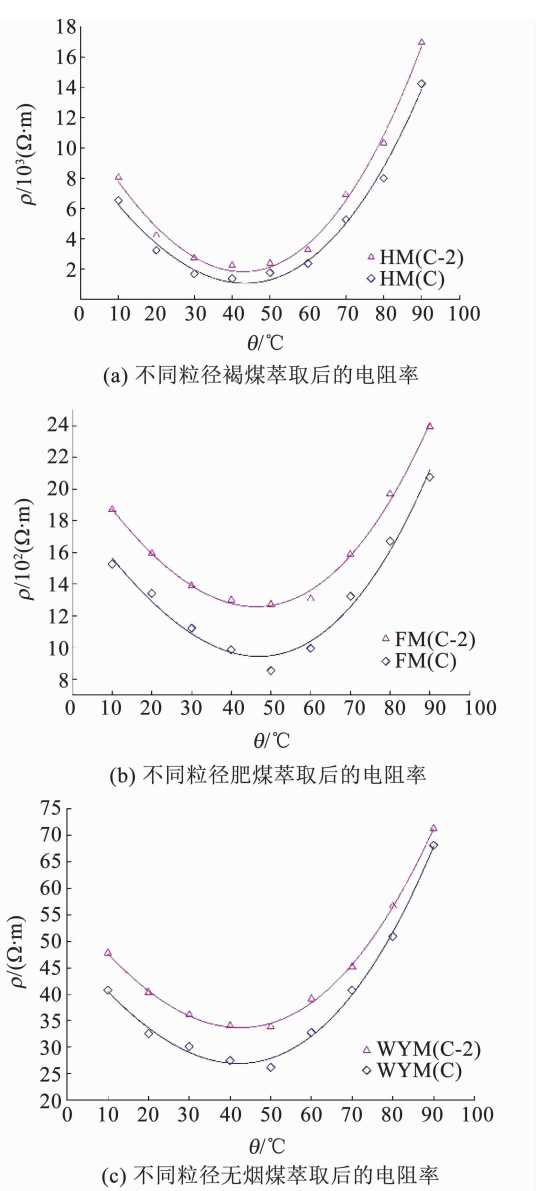


图6 不同粒径煤萃取后的电阻率

Fig.6 Resistivity of the different-sized coals after extraction

为进一步分析和确定煤中可溶有机质电阻率的影响机理和规律,按照试样制作中的煤样制备方法,选取60~80目的煤粒,萃取时间为4、8、16、20、24 h,得到5种可溶有机质含量不同的新煤样,对其进行称重,与萃取前的质量进行差值计算,得到不同萃取时间时的煤中可溶有机质被萃取的质量,计算出萃取质量比,并对原煤和6种萃取后的煤样进行压汞实验^[23],得到各煤样的孔体积和比表面积,见表3.特别说明的是表3中煤样编号中的数字代表萃取时间.

由表3可知,煤中可溶有机质的萃取量与萃取时间长短有关.在0~24 h萃取时间内,可溶有机质的萃取量随萃取时间的增加而增大,煤中留存的可溶有机质随之减少.说明煤样经乙酸乙酯萃取的时间越长,煤中的可溶有机质被萃取掉的越多,内部留

存的越少. 相比未经乙酸乙酯萃取的原煤, 经过萃取的煤的总孔体积和比表面积均随萃取时间的增大而增大, 如图 6 所示. 其中褐煤的总孔体积增大约 0.32 倍, 肥煤增大约 0.31 倍, 无烟煤增大约 0.29 倍; 褐煤的比表面积增加约 0.68 倍, 肥煤增大了约 0.54 倍, 无烟肥煤增大约 0.28 倍. 说明煤中可溶有机质小分子被萃取溶解后, 煤的孔隙结构被改变, 煤的总孔体积和比表面积增大, 起到了扩孔增容的效果.

由表 3 中数据, 经计算可得到不同萃取时间下煤的总孔体积和比表面积的变化量 ΔV 和 ΔS , 如

表 3 各煤样的孔体积、比表面积和可溶有机质萃取量

Tab. 3 Pore volume, specific surface area and the amount of soluble organic matter extracted from coal samples					
煤样编号	萃取时间/h	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	BET 总比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	萃取量/g	萃取质量比/%
HM(Y)-0	0	0.007 513	2.339 3	0	0
HM(C)-4	4	0.007 621	2.429 1	3.91	2.61
HM(C)-8	8	0.007 772	2.842 7	4.38	2.92
HM(C)-12	12	0.008 145	3.239 6	7.18	4.79
HM(C)-16	16	0.008 731	3.635 6	9.41	6.27
HM(C)-20	20	0.009 524	3.885 2	11.35	7.57
HM(C)-24	24	0.009 882	3.945 2	11.93	7.95
FM(Y)-0	0	0.006 145	5.101 9	0	0
FM(C)-4	4	0.006 292	5.512 5	2.71	1.81
FM(C)-8	8	0.006 473	6.035 6	3.13	2.02
FM(C)-12	12	0.006 741	6.601 5	5.64	3.56
FM(C)-16	16	0.007 052	7.243 6	7.83	4.95
FM(C)-20	20	0.007 843	7.663 4	9.21	6.14
FM(C)-24	24	0.008 061	7.876 7	9.82	6.55
WYM(Y)-0	0	0.005 124	7.945 7	0	0
WYM(C)-4	4	0.005 167	8.352 3	0.82	0.55
WYM(C)-8	8	0.005 426	8.424 5	1.34	0.89
WYM(C)-12	12	0.005 861	8.554 3	3.02	2.01
WYM(C)-16	16	0.006 215	9.156 3	4.51	3.01
WYM(C)-20	20	0.006 534	9.781 2	6.24	4.16
WYM(C)-24	24	0.006 612	10.142 5	6.68	4.45

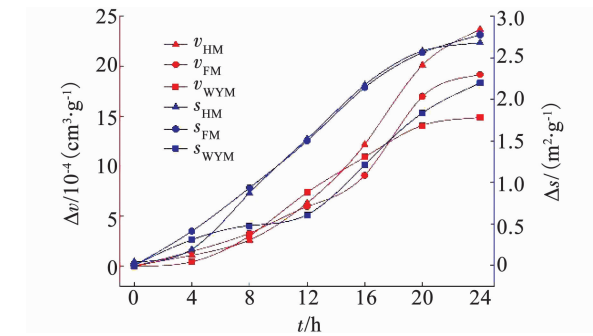


图 7 不同萃取时间下煤的总孔体积和比表面积变化量
Fig. 7 Variation of coal total pore volume and specific surface area at different extraction time

图 7 所示. 由图 7 可知, 煤的总孔体积和比表面积的变化量 ΔV 和 ΔS 均随着萃取时间的增大呈现出增加的趋势. 和无烟煤相比, 由于褐煤和肥煤变质程度相对较低, 煤中可溶有机质含量较多, 同等萃取时间条件下, 萃取出的可溶有机质含量较多, 其总孔体积和表面积增加较多. 无烟煤变质程度较高, 煤中可溶有机质含量少, 同等萃取时间条件下, 被萃取出的可溶有机质的量也少, 其总孔体积和比表面积增加量相对也较小.

按照试验测试方案, 在 $10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 依次对新增的 5 组试样进行 I - V 曲线测试, 计算出褐煤、肥煤和无烟煤萃取后煤样的电阻率值, 分别取其电阻率的算数平均值, 见表 4. 特别指出表 4 中还包括未经萃取的原煤和萃取时间为 12 h 的煤样电阻率数据.

由表 4 可知, 在萃取时间 $0 \sim 24$ h 内, 煤电阻率随萃取时间的增加而减小, 而煤中可溶有机质含量亦随萃取时间的增加而减少, 这表明煤中可溶有机质越少, 煤的电阻率会越低. 因此, 煤电阻率随萃取

时间的变化规律也间接反映了煤电阻率与可溶有机质之间的变化规律,如图 8(a)、(b)、(c)所示。

表 4 不同萃取时间下的煤电阻率
Tab. 4 Coal resistivity at different extraction time

煤样编号	电阻率/(Ω·m)	煤样编号	电阻率/(Ω·m)	煤样编号	电阻率/(Ω·m)
HM(Y)-0	6 725.43	FM(Y)-0	1 766.03	WYM(Y)-0	46.31
HM(C)-4	6 453.21	FM(C)-4	1 702.26	WYM(C)-4	45.72
HM(C)-8	5 980.99	FM(C)-8	1 596.48	WYM(C)-8	43.58
HM(C)-12	4 990.39	FM(C)-12	1 361.41	WYM(C)-12	39.92
HM(C)-16	4 153.72	FM(C)-16	1 242.52	WYM(C)-16	36.06
HM(C)-20	3 910.83	FM(C)-20	1 193.63	WYM(C)-20	35.46
HM(C)-24	3 874.74	FM(C)-24	1 186.30	WYM(C)-24	35.23

依据表 4 中的煤电阻率数据,可以看出煤电阻率随萃取时间的变化快慢是不同的,现引入变化率 β 来分析其变化快慢程度,其计算式为

$$\beta = \frac{\rho'_c - \rho_y}{t} \tag{3}$$

式中: ρ'_c 为萃取时间为 t 的煤电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; t 为萃取时间, h 。

将表 4 中的数据代入式(3),计算得到褐煤、肥煤和无烟煤电阻率在不同萃取时间时的变化率,结果如图 8(a)、(b)、(c)所示。

由表 4 和图 8 可知,在萃取时间为 0 ~ 24 h 内,煤电阻率随萃取时间的增大呈现出明显的规律性,未经乙酸乙酯萃取的原煤电阻率明显大于经过萃取的煤电阻率,说明煤中可溶有机质的存在的确提高煤的电阻率,其中褐煤电阻率提高 1.74 倍,肥煤提高 1.49 倍,无烟煤提高 1.31 倍。将其变化曲线进行拟合后,拟合方程及 R^2 值见表 5,发现经萃取后的煤电阻率与萃取时间的变化与 Sigmoid 函数^[24]较为吻合。

Sigmoid 函数常作为阈值函数,具有上限和下限,此性质正好反映出煤中可溶有机质对煤电阻率的影响范围。未经乙酸乙酯萃取的原煤中可溶有机质含量最大,孔隙结构未发生变化,此时,煤电阻率为原始电阻率,记为 ρ_y ,而经过长时间萃取的煤中可溶有机质含量越来越少,扩孔增容效果越好,当其完全被萃取时,煤中可溶有机质含量最小,此时,煤的电阻率降低至最小,记为 $\rho_{\min}$,因此,煤中的可溶有机质对煤电阻率的影响不是无限制的,而是煤电阻率只会一定的区间 $[\rho_{\min}, \rho_y]$ 内变化。

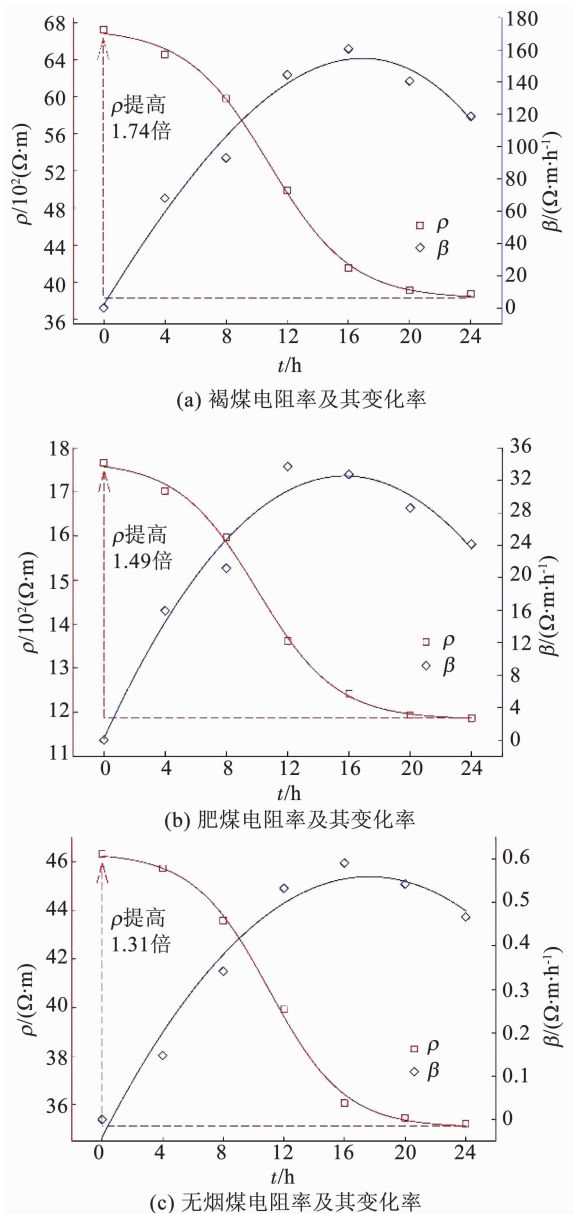


图 8 不同萃取时间时煤的电阻率及其变化率

Fig. 8 Coal resistivity and change rate at different dissolution time

表 5 煤电阻率曲线拟合方程和 R^2 值

Tab.5 Fitting equation and R^2 values of the coal resistivity curve

试样名称	拟合方程	R^2 值
HM	$y(x) = 3\,824.39 + \frac{2\,906.38}{1 + e^{\left(\frac{x-10.81}{2.69}\right)}}$	0.999 0
FM	$y(x) = 1\,183.84 + \frac{585.43}{1 + e^{\left(\frac{x-10.02}{2.58}\right)}}$	0.998 6
WYM	$y(x) = 35.06 + \frac{11.30}{1 + e^{\left(\frac{x-11.03}{2.49}\right)}}$	0.998 1

由表 4 和图 8 还可知,煤电阻率的变化速率随萃取时间的增加先增大后减小,符合抛物线的变化规律.这是由于在萃取初期,煤中可溶小分子有机质与乙酸乙酯溶液相互作用时间短,乙酸乙酯只能将煤表面可溶小分子有机质溶解,由于孔隙孔口被有机质等封堵,无法进入煤的内部去溶解更多的可溶小分子有机质,萃取效果不明显,对煤的扩孔增容效果亦不明显,煤的电阻率变化较慢;随着萃取时间的增长,煤中可溶小分子有机质与乙酸乙酯溶液充分作用,随着煤体表面和孔口的可溶有机质被溶解掉,煤的孔口被打开,乙酸乙酯溶液在毛细管力的作用下可以沿着孔道慢慢进入煤体内部,溶解更多的小分子有机质,萃取效果较好,扩孔增容效果明显,使得煤的电阻率变化速率加快;在萃取后期,煤中大部分的可溶小分子有机质已被萃取出来,即使延长萃取时间,萃取量变化不大,煤的扩孔增容效果变化也小,煤的电阻率变化又趋于缓慢,直至不再变化为止.

2.4 可溶有机质对不同变质程度煤电阻率影响的相关性与敏感性分析

从表 3 和图 8 可知,同一萃取时间下,褐煤电阻率的变化及其变化速率明显大于肥煤和无烟煤,而且煤的孔隙结构变化也不尽相同.这说明不同变质程度的煤中可溶有机质对煤的孔隙结构和电阻率的影响程度存在差异性.本文通过敏感性系数^[25]和相关系数^[26]来分析和确定可溶有机质对不同变质程度煤电阻率的敏感程度和相关程度.

敏感性系数用 ψ 表示,其计算式为

$$\psi = \frac{\rho_c^{t-4} - \rho_c^t}{w} \tag{4}$$

式中: w 为可溶有机质萃取量, g; t 为萃取时间, 取值 为 4、8、12、16、20、24 h.

相关性系数用 r 表示,其计算式为

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i w_i - N \bar{\rho} \bar{w}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N \rho_i^2 - N \bar{\rho}^2\right) \left(\sum_{i=1}^N w_i^2 - N \bar{w}^2\right)}} \tag{5}$$

式中: N 为 ρ 和 w 的数量; $\bar{\rho}$ 、 $\bar{w}$ 分别为煤电阻率和萃取量均值.

将表 3、4 中的数据代入式(4)、(5),经计算可得到煤电阻率与煤中可溶有机质变化的敏感性系数和相关性系数,分别如图 9 和表 6 所示.

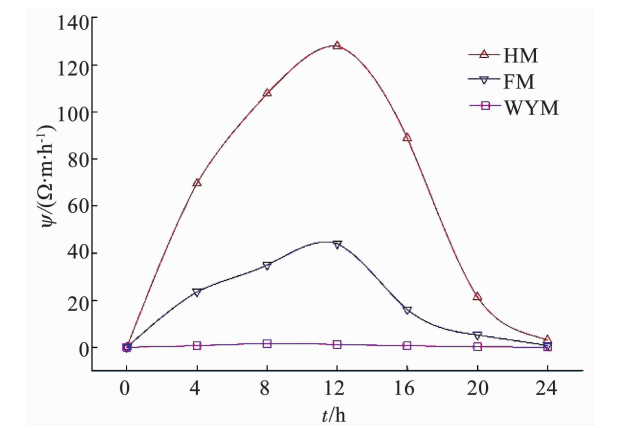


图 9 煤电阻率与煤中可溶有机质变化的敏感性系数
Fig.9 The sensitivity coefficient between soluble organic matter content and coal resistivity

表 6 煤电阻率与煤中可溶有机质变化的相关系数
Tab.6 The correlation coefficient between soluble organic matter content and coal resistivity

煤样名称	HM	FM	WYM
r	-0.980 2	-0.972 8	-0.964 4

由图 9 可知,煤电阻率与煤中可溶有机质变化的敏感性系数随萃取时间的增大呈现先增大后减小的变化,褐煤的敏感性系数最大,其次是肥煤,最后是无烟煤.说明煤可溶有机质对煤电阻率影响的敏感性随着煤变质程度的提高而降低.由表 6 可知,煤电阻率与煤中可溶有机质变化密切相关,随着萃取量的增大,煤电阻率变化与其呈现负相关,相关系数 $r \in [-0.75, -1.00]$,且接近于 -1.00,负相关很强,相关程度为:HM > FM > WYM.说明可溶有机质对煤电阻率的相关性随煤变质程度的提高而降低.

这是由于随着煤化作用的进行,煤中的含碳量逐渐增大,向高度缩合的石墨化结构发展^[27-28],芳香碳增多,煤中的可溶有机质逐渐减少,芳香碳开始交联增加,使得导电性增强,电阻率减小.因此,对于变质程度低的褐煤和肥煤而言,煤中可溶的小分子有机质较多,其含量的变化,对煤的孔隙结构和电阻率变化的影响较为明显.而对于变质程度高的无烟煤来说,无烟煤内部的石墨化晶体结构占据主要,可溶有机质含量很少,其量的变化对煤的孔隙结构和电阻率改变很小,影响程度较弱.因此,煤中有机质

含量变化与煤电阻率变化之间敏感性和相关性随煤变质程度的提高而降低,说明煤中有机质对煤的电阻率影响程度随煤变质程度的提高而逐渐减弱。

3 结 论

1)在 10 ℃ ~ 90 ℃ 温度范围内和萃取时间为 0 ~ 24 h 时,煤中可溶有机质的存在可使煤电阻率明显提高 1.31 ~ 1.74 倍.煤电阻率随温度的升高近似呈现出抛物线的变化规律.原煤与萃取煤电阻率比值随温度升高的变化近似符合 Lorentzian 分布,在温度为 40 ℃ ~ 50 ℃ 时出现拐点。

2)煤电阻率随萃取时间的增大(可溶有机质含量减少)的变化规律符合 Sigmoid 函数关系,初期变化缓慢,然后变化速率加快,最后又趋于缓慢.煤中的可溶有机质对煤电阻率的影响不是无限制的,煤电阻率只会有一定的区间内变化。

3)煤中有机质对煤的电阻率影响程度随煤变质程度的提高而逐渐减弱.煤中可溶有机质对煤电阻率影响的敏感程度为 HM > FM > WYM,相关程度为 HM > FM > WYM.煤中可溶有机质对褐煤电阻率影响的最为敏感,相关性最强,其次是肥煤,最后是无烟煤。

参考文献

[1] MARZEC A. Towards an understanding of the coal structure: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77 – 78: 25. DOI: 10.1016/S0378 – 3820(02)00045 – 0

[2] 孙涛, 段毅. 煤系有机质生成烃类中甾烷系列化合物地球化学特征 – 以高温封闭体系下热模拟实验为例[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(6): 1082

SUN Tao, DUAN Yi. Geochemical characteristics of steranes of coal generated hydrocarbons: a case of high temperature and fined simulated experiment[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22 (6): 1082

[3] 杨永良, 李增华, 季淮君, 等. 可溶有机质对煤低温氧化的影响[J]. 煤炭学, 2013, 38(10): 1806

YANG Yongliang, LI Zenghua, JI Huaijun, et al. Effect of soluble organic matter on the low-temperature oxidation of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38 (10): 1806. DOI: 10.13225/j. cnki. jccs. 2013. 10. 024

[4] 杨永良, 李增华, 季淮君, 等. 煤中可溶有机质对煤的孔隙结构及甲烷吸附特性影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(4): 385. DOI: 10.3969/j. issn. 0253 – 2409. 2013. 04. 001

YANG Yongliang, LI Zenghua, JI Huaijun, et al. Effect of soluble organic matter in coal on its pore structure and methane sorption characteristics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4): 385. DOI: 10.3969/j. issn. 0253 – 2409. 2013. 04. 001

[5] 彭英健, 李增华, 季淮君, 等. 煤中可溶有机质对瓦斯吸附与解吸特性的影响[J]. 煤炭学报, 2012, 37(9): 1472

PENG Yingjian, LI Zenghua, JI Huaijun, et al. Effect of soluble

organic matter in coal on gas sorption and desorption characteristics [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(9): 1472. DOI: 10.13225/j. cnki. jccs. 2012. 09. 016

[6] 季淮君. 可溶有机质对煤层瓦斯储运特性影响机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015

JI Huaijun. Mechanism of soluble organic matter influencing on coal gas storage and transport properties[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015

[7] 潘磊, 肖贤明, 周秦. 可溶有机质对表征页岩储层特性的影响[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1729

PAN Lei, XIAO Xianming, ZHOU Qin. Influence of soluble organic matter on characterization of shale reservoir [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1729. DOI: 10.11764/j. issn. 1672 – 1926. 2015. 09. 1729

[8] 徐龙君, 张代钧, 鲜学福. 煤的电特性和热性质[J]. 煤炭转化, 1996, 19(3): 57

XU Longjun, ZHANG Daijun, XIAN Xuefu. The electrical and thermal charters of coal[J]. Coal Conversion, 1996, 19(3): 57

[9] 徐龙君, 刘成伦, 鲜学福. 焦耳热效应和矿物质对煤导电性的影响[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, 23(3): 47

XU Longjun, LIU Chenglun, XIAN Xuefu. The effect of joule heat and mineral matter on conductivity of coal[J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition), 2000, 23(3): 47. DOI: 10.3969/j. issn. 1000 – 582X. 2000. 03. 013

[10] KHALIL MD I, ISLAM F, AKON E. Gamma and resistivity logs for characterization of Gondwana coal seams at the Northwestern part of Bangladesh[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2015, 8(9): 6497. DOI: 10.1007/s12517 – 014 – 1687 – 1

[11] KARAOLIS M, REVIL A, MAO D. Localization of a coal seam fire using combined self-potential and resistivity data [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 128 – 129: 109. DOI: 10.1016/j. coal. 2014. 04. 011

[12] RAO C S, MAJUMDER M, ROY J, et al. Delineating coal seams and establishing water tightness by electrical resistivity imaging[J]. Current Science, 2015, 108(3): 427

[13] DAS P, MOHANTY P R. Resistivity imaging technique to delineate shallow subsurface cavities associated with old coal working: a numerical study[J]. Environ Earth Science, 2016, 661(75): 1. DOI: 10.1007/s12665 – 016 – 5404 – 0

[14] 陈鹏, 王恩元, 朱亚飞. 受载煤体电阻率变化规律的实验研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(4): 548

CHEN Peng, WANG Enyuan, ZHU Yafei. Experimental study on resistivity variation regularities of loading coal[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(4): 548. DOI: 10.3969/j. issn. 1006 – 530X. 2008. 11. 012

[15] CHEN Peng, WANG Enyuan, CHEN Xuexi, et al. Regularity and mechanism of coal resistivity response with different conductive characteristics in complete stress-strain process [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(5): 779. DOI: 10.1016/j. ijms. 2015. 07. 013

[16] 康天慧, 董东, 魏建平, 等. 煤电阻率与其瓦斯含量关系的实验研究[J]. 地质与勘探, 2016, 52(5): 918

KANG Tianhui, DONG Dong, WEI Jianping, et al. An experimental study on the relationship between resistivity and gas content of coal[J]. Geology and Exploration, 2016, 52(5): 918. DOI: 10.13712/j. cnki. dzykt. 2016. 05. 012

[17] 陈立, 张英华, 黄志安, 等. 不同温度下无烟煤电阻率的层理效

- 应[J]. 工程科学学报, 2017, 39(7): 988
- CHEN Li, ZHANG Yinghua, HUANG Zhian, et al. Effects of bedding plane on anthracite coal resistivity under different temperatures[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(7): 988. DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2017.07.003
- [18] 周俊, 宗志敏, 魏贤勇. 褐煤中可溶有机质的分离和检测研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2085
- ZHOU Jun, ZONG Zhimin, WEI Xianrong. Progress of separation and detection of constituents of soluble compounds from lignite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(9): 2085. DOI:10.3969/j.issn.1000-6613.2013.09.013
- [19] 赵乾. 表面有机物影响煤体甲烷赋存机制研究及应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2016
- ZHAO Qian. Study on mechanism of methane occurrence with effect of coal surface organics and its application[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
- [20] 孟磊. 煤电性参数的实验研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2010
- MENG Lei. Experimental study on the electrical parameters of coal [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2010
- [21] 李富华, 刘德志, 陈俊全, 等. 基于 Lorentzian 函数的 Preisach 磁滞模型辨识与验证[J]. 电工技术学报, 2011, 26(2): 1
- LI Fuhua, LIU Dezhi, CHEN Junquan, et al. Identification of a preisach hysteresis model with lorentzian function and its verification [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2011, 26(2): 1. DOI:10.3969/j.issn.1000-6753. 2011. 02.001
- [22] 孟庆俊, 李小孟, 高波, 等. 煤中可溶性有机质荧光光谱特征及其对微量元素赋存的影响[J]. 煤炭学报, 2017, 42(1): 257
- MENG Qingjun, LI Xiaomeng, GAO Bo, et al. Fluorescence spectrum characteristics of dissolved organic matter and its effect on occurrence of trace elements in coal [J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(1): 257. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2016.0522
- [23] ZHOU Wei, XU Zeshui. Asymmetric hesitant fuzzy sigmoid preference relations in the analytic hierarchy process [J]. Information Sciences, 2016, 358-359: 191. DOI: 10.1016/j.ins.2016.04.003
- [24] 马玉宽, 赵安. 基于确定性系数法的鄱阳湖孕螺环境因子敏感性分析[J]. 自然灾害学报, 2016, 25(5): 65
- MA Yukuan, ZHAO An. Analysis of sensitivity to environmental factors for snail breeding in Poyang Lake region based on certainty factor model[J]. Journal of Natural Disasters, 2016, 25(5): 65. DOI: 10.13577/j.jnd.2016.0508
- [25] 陈立, 张英华, 黄志安, 等. 基于增阻调节的机站风量变化的相关性研究[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(4): 84
- CHEN Li, ZHANG Yinghua, HUANG Zhian, et al. Correlation study on air volume changes of the machine station based on air regulation by increasing resistance [J]. Mining Research and Development, 2017, 37(4): 84. DOI: 10.13827/j.cnki.kyyk.2017.04.020
- [26] XIAO Jian, ZHAO Yunpeng, DING Man, et al. Composition and structural characteristics of nitrogen-containing species in the soluble organic species of Xianfeng lignite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(4): 385. DOI: 10.1016/S1872-5813(17)30023-3
- [27] 陈向军, 刘军, 王林, 等. 不同变质程度煤的孔径分布及其对吸附常数的影响[J]. 煤炭学报, 2013, 38(2): 294
- CHEN Xiangjun, LIU Jun, WANG Lin, et al. Influence of pore size distribution of different metamorphic grade of coal on adsorption constant[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(2): 294. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2013.02.025
- [28] 相建华, 曾凡桂, 梁虎珍, 等. 不同变质程度煤的碳结构特征及其演化机制[J]. 煤炭学报, 2016, 41(6): 1498
- XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LIANG Huzhen, et al. Carbon structure characteristics and evolution mechanism of different rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(6): 1498. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2015.1168

(编辑 张 红)