

覆岩应力下富油煤原位热解行为模拟研究

师庆民^{1,2,3}, 杨小龙¹, 王双明¹, 寇丙洋¹, 王生全¹, 石亚亚¹, 杨甫³, 李久庆⁴

(1. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 新疆“一带一路”能源研究院, 陕西 西安 710054; 3. 陕西省煤田地质集团有限公司 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008)

摘要: 富油煤原位热解油气转化为提高国内油气自主保障和推动煤炭绿色低碳产业提供了新思路, 原位地层条件约束下富油煤热解行为与常规地面热解不同, 造成油气产出规律差异显著, 但相关研究甚少。通过模拟不同覆岩应力下富油煤原位热解过程, 利用低温氮气吸附实验、X-射线衍射和高分辨率透射电子显微镜等手段研究地层应力对煤体热解宏观膨胀变形、微观孔隙结构演化和半焦分子结构的影响, 探讨不同应力荷载对富油煤热解的作用机制。结果表明: 随着应力荷载的增强, 富油煤原位热解特性呈现出2个明显的阶段性特征。低应力荷载阶段(0~10 MPa), 由于煤样缺乏有效的径向围限压力, 导致轴向应力的增强不断压裂煤体, 从而增强了孔隙连通性和热解流体释放能力, 一方面有利于在对流过程中形成大孔, 即>50 μm热解大孔数量显著增多; 另一方面降低了热解流体二次反应几率, 进而提高焦油产率、促进煤分子结构有序化生长, 表现为面网间距逐渐减小、堆砌度和延展度逐渐增大, 镜质组随机反射率不断提高。然而, 在高应力荷载阶段(>10 MPa), 煤体被不断压实、裂隙闭合, 内部热解流体运移受到显著抑制, 一方面在较弱对流下更易形成2~25 μm相对较小孔隙; 另一方面强化了热解流体的二次反应程度, 从而使焦油产率降低、产气量和半焦产率提高, X-射线衍射和高分辨率透射电镜数据显示持续高压滞流造成煤基质膨胀变形不利于热解半焦芳香结构秩序化生长。

关键词: 富油煤; 原位热解; 应力荷载; 产物分布; 油气转化

中图分类号: P618.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)06-3115-13

Simulation study on in-situ pyrolysis behavior of tar-rich coal under overburden stress

SHI Qingmin^{1,2,3}, YANG Xiaolong¹, WANG Shuangming¹, KOU Bingyang¹, WANG Shengquan¹,
SHI Yaya¹, YANG Fu³, LI Jiuqing⁴

(1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. the Belt and Road Energy Research Institute of Xinjiang, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. Ministry of Natural Resources Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Shanxi Provincial Coal Geology Group Co. Ltd., Xi'an 710021, China; 4. Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Process, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The oil and gas conversion of tar-rich coal in-situ pyrolysis provides a new idea to improve the domestic oil and gas independent guarantee and push the green and low-carbon industry of coal. The behavior of tar-rich coal pyrolysis under crustal stress is distinct from conventional ground pyrolysis, leading to significant differences in oil and gas output

收稿日期: 2025-03-07 策划编辑: 郭晓炜 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2025.0280

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42272209, 42330808); 陕西省“两链”融合重点专项资助项目(2023-LL-QY-05)

作者简介: 师庆民(1990—), 男, 河北衡水人, 教授, 博士。E-mail: qmshi@xust.edu.cn

引用格式: 师庆民, 杨小龙, 王双明, 等. 覆岩应力下富油煤原位热解行为模拟研究[J]. 煤炭学报, 2025, 50(6): 3115-3127.

SHI Qingmin, YANG Xiaolong, WANG Shuangming, et al. Simulation study on in-situ pyrolysis behavior of tar-rich coal under overburden stress[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(6): 3115-3127.



移动阅读

law, but there are few relevant studies. Tar-rich coal pyrolysis simulation experiments under different overburden stresses were conducted, and the influence of the crustal stress on pyrolysis deformation, pore structure evolution, and molecular structure disparities was analyzed using low-temperature N_2 adsorption, X-ray diffraction, and high-resolution transmission electron microscopy. The effect mechanism of the different stress loadings on the pyrolysis of tar-rich coals was explored. The results showed the tar-rich coal in-situ pyrolysis properties exhibited two stages as the stress loading increased. During the low-stress loading stage (0~10 MPa), the lack of effective radial confining pressure on the coal samples resulted in the enhancement of axial stress constantly fracturing the coal, improving pore connectivity and pyrolysis fluid release ability. On the one hand, it was conducive to the formation of large pores during convection, and the number of > 50 μm pyrolysis macropores increased significantly; on the other hand, it was conducive to the reduction of the chance of the secondary reaction of pyrolysis fluid, which led to the improvement of tar yield and the growth of the coal molecular structure, which was reflected in the gradual decrease in interlayer spacing, the gradual increase in stacking height and lateral size, and the increase in random vitrinite reflectance from the optical properties. However, the compaction of coal and the closure of fissures at the high-stress loading stage (> 10 MPa), inhibit internal pyrolysis volatile migration; on the one hand, it is easier to form a relatively small pore size of 2-25 μm under the weak convection; on the other hand, it strengthens the degree of secondary reaction of pyrolysis fluids, leading to a reduction in the tar yield and an increase in the gas and semi-coke yields. Furthermore, X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy data indicated that the swelling deformation of the coal matrix caused by the continuous high-pressure stagnant flow was not favorable to the orderly growth of pyrolysis semi-coke aromatic structure.

Key words: tar-rich coal; in-situ pyrolysis; stress loading; product distribution; oil and gas conversion

0 引 言

煤炭在中国能源消费结构中的主体地位短期不会改变^[1], 面对国内油气供给短缺的局面, 利用中国西部地区丰富的富油煤资源提取油气具备巨大潜力和资源优势^[2]。富油煤原位热解通过向煤层注入热量将热解油气以高温气态形式产出, 具有开采扰动小、绿色、低碳的优势^[3-4]。地层应力约束是区别原位热解与地面常规热解的显著特征之一, 其造成热解过程中煤发生塑性变形, 孔隙度、渗透率和内部热解流体压力显著改变^[5-6], 进而影响热解产物运移及析出特征。因此, 阐明应力荷载对富油煤原位热解特性的影响效应尤为重要。

然而, 目前覆岩应力对原位热解特性的约束作用尚未形成深入的认识, 现有理论分析主要借鉴前人针对气氛加压热解的研究成果。通常, 热解气氛压力通过延长挥发分在内部停留时间^[7], 增强二次反应, 导致总挥发分产率和焦油产率下降^[8]。同时与煤热解膨胀、孔隙演化、挥发分释放行为紧密相关^[9-11]。LEE 等^[12]观察到, 在较低气氛压力下热解, 煤粉无明显膨胀, 热解挥发分以向外逸散为主; 而在高压下发生显著膨胀, 表面生成大量热解气孔。同时, BIKANE 等^[13]研究表明, 煤在高气氛压力下热解过程存在爆炸性气泡运输现象, 半焦表面形成大量热解气孔并成为主要的传质通道。此外, 热解气氛压力同样对半焦的分子

结构产生显著影响^[14]。NIU 等^[15]分析结果表明, 随着热解气氛压力的增加, 面网间距 (d_{002}) 逐渐减小、堆砌度 (L_c) 和延展度 (L_a) 先增大后减小, 脂肪族碳中的氧接季碳含量显著降低。ZHANG 等^[16]认为热解气氛压力的增强有利于无序的碳骨架结构逐渐转变为有序的石墨化结构, 促进芳香结构的缩聚和石墨化程度。李丹等^[17]使用红外光谱发现, 芳香结构和脂肪结构的含量随着热解压力的增加呈现出先增加后下降的趋势。

区别于气氛加压热解, 覆岩应力对煤体产生显著的压缩变形效应^[18-19], 影响煤体孔隙对热解流体的输导作用, 甚至可能造成流体在煤体内部滞留^[20-21]。除此之外, 地层应力还可以破坏或扭曲煤大分子结构的化学键^[22-23]。鉴于此, 笔者通过模拟不同覆岩应力条件下富油煤原位热解过程, 分析了煤体热解膨胀和孔隙演化对地应力的响应规律, 并采用 XRD 和 HRTEM 手段对热解煤体的分子结构进行表征, 探讨应力荷载下富油煤热解行为, 旨在为富油煤原位热解技术发展提供理论参考。

1 试样与实验方法

1.1 试样制备

本次研究样品来自鄂尔多斯盆地神木地区的侏罗纪延安组, 原煤的元素分析, 工业分析和煤岩分析见表 1。遵照 GB/T 1341—2001 对初始煤样进行低温

格金干馏试验, 焦油产率为 8.75%, 属于富油煤^[24]。利用线切割从同一块煤的中心以垂直层理方向切取了 7 个规格为 $\phi 25\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 的圆柱状样品。同时, 在两端削平过程中, 通过对比柱状样品在原始块煤中的

位置, 截取镜煤条带占比为一半的煤样作为正式试样, 以此避免煤样的非均质、各向异性对实验结果产生潜在干扰。将试样用砂纸打磨, 随即用保鲜膜覆盖包裹, 以备后续使用。每个试样的质量为 $(20 \pm 1)\text{ g}$ 。

表 1 原煤煤质特征数据

Table 1 The date of quality characteristics of raw coal

工业分析/%				元素分析/%					煤岩分析/%			
FC_{ad}	M_{ad}	A_d	V_{daf}	S_{td}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	V	I	L	M
54.27	6.26	3.88	39.77	0.27	81.71	5.26	11.78	0.98	54.33	42.00	0.34	3.33

1.2 富油煤原位热解实验

富油煤原位热解物理模拟系统如图 1 所示。该试验装置侧重于模拟覆岩应力下煤体热解过程, 分析煤体热解变形、孔隙和裂隙演化、热解产物产出规律。本实验采用单轴加压与侧向围限相结合的方式模拟轴向覆岩应力的约束作用, 其中侧向围限在样品变形过程中能够提供一定侧向保护。主要由数据控制与采集系统、油气回收系统、高温高压样品夹持器, 压力辅助系统四部分组成。其中, 高温高压样品夹持器可

以提供 100 MPa 的荷载和最高 600 °C 的温度条件, 能够模拟不同应力荷载、温度条件下富油煤热解过程。油气回收系统中收集焦油的冷凝装置包括气液分离器, 冷凝循环管 (实验过程中保持冷凝管内温度为 0), 气体收集装置包括气体收集泵、气量计和气体采集袋。热解过程中产生的焦油会冷凝到气液分离器中, 而无法冷凝的气体则进入气体收集泵。气量计采用连续采集模式, 能够实时监测热解过程产生的气体量。

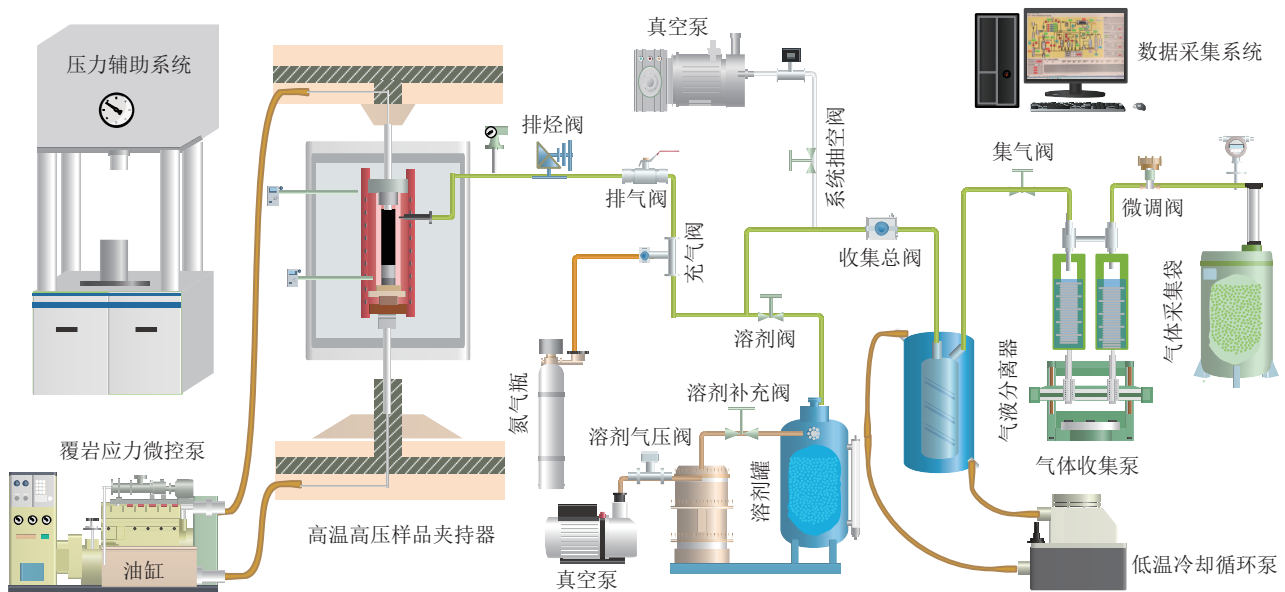


图 1 富油煤原位热解模拟装置原理示意

Fig.1 Schematic diagram of the physical simulation equipment for tar-rich coal in-situ pyrolysis

本次模拟实验在试样尺寸 ($\phi 25\text{ mm} \times 35\text{ mm}$)、升温速率 ($4.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、热解终温及其停留时间 ($550\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$) 一致的条件, 基于康红普等^[25]提出的垂直应力与煤层埋深的关系 (Eqs.1):

$$\sigma_v = 0.024\ 5h \quad (1)$$

式中, σ_v 为垂直应力, MPa; h 为埋深, m。将轴压从 0 开始、间隔 5 MPa 逐步增加至 30 MPa, 模拟不同埋深

条件下富油煤原位热解过程。具体操作步骤如下: 将试样装入样品室并放置于高温高压样品夹持器中, 提供围限的夹持装置能够通过密封垫片与轴向柱塞贴合密封。将可提供应力荷载的样品夹持器置于马弗炉箱体内部, 能够实现夹持器与样品的整体加热、保温, 隔热与控温则由马弗炉实现。通 N_2 检查装置气密性, 确认不存在漏气现象。实验采用边产边排做法, 依次打开上排烃和收集总阀, 连通管路。对样品夹持

器进行真空抽取,确保内部无氧气残留。打开气体收集阀,气体收集泵微调阀,将 3 L 气体采集袋与排气管接通,用于收集热解产生的气体。在数据控制与采集系统中设定热解实验参数,开启加热程序。实验结束后,先将管路中的残余气体通过气体收集泵抽取到气袋中,以获取最终产气量。然后取出样品夹持器中的试样,用二氯甲烷清洗管路并收集残余焦油。焦油总量为气液分离器与管路中残余焦油之和。最后,通过压力辅助系统进行卸釜,取出热解残余半焦并用样品袋密封,标记编号以备后续分析。

1.3 煤岩分析

煤岩分析采用德国 Leica DM4500P 偏光显微镜和 CRAIC 显微光度计系统。遵照 GB/T 40485—2021,进行镜质组随机反射率测定。通过观察半焦显微组分形貌特征,以探究大孔结构演化规律。

1.4 低温氮气吸附实验 (LT-N₂A)

低温氮气吸附实验采用 (JW-BK122W) 比表面及孔隙度分析测试仪。实验前将热解半焦 (0.150~0.180 mm) 放入烘箱 (85 ℃, 8 h) 进行干燥脱水处理。遵照 GB/T 5211—2008,获取半焦的氮气吸附和脱附等温曲线,用以表征 2~50 nm 孔隙结构演化。本研究对孔隙大小按照 IUPAC 进行分类^[26]:微孔 (< 2 nm),介孔 (2~50 nm),大孔 (> 50 nm)。

1.5 分子结构表征

在进行分子结构表征之前,首先对热解半焦进行了酸洗脱矿处理,以减少矿物对最终图谱的干扰。具体过程参考文献^[27]。

1.5.1 X-射线衍射 (XRD)

X-射线衍射 (XRD) 测试仪器采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪。Cu 靶, K 辐射,电压 40 KV,电流 40 mA,步长 0.025°,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $\omega=5^\circ/\text{min}$,强度单位为 CPS(计数/s)。对图谱进行分峰拟合,得到相应的峰值中心 (θ) 和最大半峰宽 (FWHM) 等结构参数。依据 Bragg 方程和 Scherrer 公式^[28-29],计算出面网间距 (d_{002})、堆砌度 (L_c)、延展度 (L_a)(Eqs.2-4):

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002} \quad (2)$$

$$L_c = 0.89\lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (3)$$

$$L_a = 1.84\lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (4)$$

式中: λ 为所使用的辐射波长 (0.154 056 nm), θ_{002} 和 θ_{100} 分别为 002 峰和 100 峰的峰值位置, β_{002} 和 β_{100} 分别为 002 峰和 100 峰的积分半高宽。 A_{002} 和 A_γ 分别为 002 峰和 γ 峰的积分面积。

1.5.2 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM)

HRTEM 实验使用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜 (加速电压为 200 kV,点分辨率为 0.19 nm,晶格分辨率为 0.14 nm)。在进行测试之前,首先将过 200 目 (< 0.075 mm) 半焦与相应比例乙醇混合,通过超声振荡 30 min 使其混合均匀,再静置 5 min。用滴定管吸取少量混合液体滴于微栅网中心,静置 30 min 后进行测试,选取边缘清晰区域的 HRTEM 图像,并对芳香条纹进行定量分析,具体方法参考文献^[30-31]。不同尺寸芳香环对应的晶格条纹归属^[32]见表 2。

表 2 高分辨率透射电子显微镜中晶格条纹类型

Table 2 Classification of lattice fringes in a high resolution transmission electron microscope

芳香条纹尺寸	芳香条纹长度/nm			归类
	最小值	最大值	平均值	
苯	0.28	0.49	0.39	0.30~0.54
2×2	0.49	0.71	0.60	0.55~0.74
3×3	0.74	1.13	0.93	0.75~1.14
4×4	0.98	1.56	1.27	1.15~1.44
5×5	1.23	1.98	1.60	1.45~1.74
6×6	1.47	2.41	1.94	1.75~2.04
7×7	1.72	2.84	2.28	2.05~2.44
8×8	1.96	3.26	2.61	2.45~2.84

2 试验结果与讨论

2.1 热解产物产率

不同应力荷载下富油煤的热解产物产率存在差异 (图 2)。随着应力荷载的增加,半焦产率整体呈现出先下降后上升的趋势。与之对应的,焦油产率整体呈先升高后降低的趋势,产气量呈先减少后增加的趋势。特别在 10 MPa 下,焦油产率达到峰值,产气量却降至最低点。指示出 10 MPa 处应力约束作用发生转变,可能改变了热解流体运移,进而造成宏观热解产率展现出相反的演化趋势。应力小于 10 MPa 时,焦油产率的提高、产气量的降低和半焦产率的整体下降,往往指示块煤热解过程中二次反应程度逐渐减弱^[33-34];而应力大于 10 MPa 后,应力的作用效果发生转变,热解二次反应强度增强,使得焦油转化产生更多的小分子化合物,半焦产率下降、产气量上升。

与上述规律对应的,表征煤化程度的热解半焦的 H/C 和镜质组随机反射率 (R_{ran}°) 随着应力荷载的增强,分别呈现出先减少后增大、先提高后降低的演化趋势 (表 3)。有趣的是,为什么持续增加的应力荷载会表现出 2 种截然相反的作用阶段,为什么热解二次反

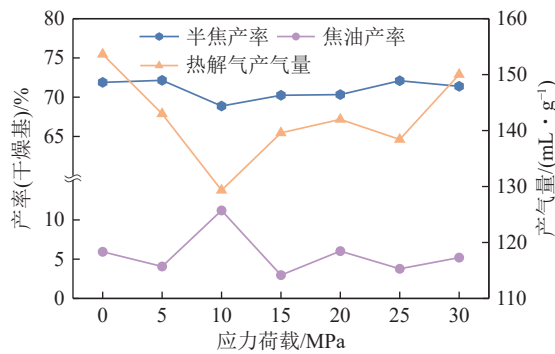


图2 不同应力荷载下热解产物的产率

Fig.2 Pyrolysis product yields under different stress loadings
应程度降低, 会造成半焦 R_{ran}^o 提高和原子比 H/C 降低。这需要从煤体热解宏观膨胀变形、微观孔隙结构演化和半焦分子结构差异进一步探讨。

表3 热解半焦样品的煤质特征

Table 3 Characteristics of semi-coke samples derived from pyrolysis

应力荷载/MPa	元素分析				H/C	$R_{\text{ran}}^o/\%$
	S_{td}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}		
0	0.14	86.39	2.04	0.89	0.283	3.91
5	0.12	87.16	2.04	1.07	0.281	3.93
10	0.14	88.01	2.04	0.98	0.278	3.98
15	0.08	87.56	2.05	0.91	0.281	3.95
20	0.12	86.74	2.05	0.99	0.284	3.89
25	0.08	89.25	2.13	1.01	0.286	3.84
30	0.14	88.81	2.19	1.11	0.296	3.86

2.2 煤体热解膨胀变形

煤体热解膨胀变形显著受到内部热解流体运移、挥发性组分产出及外部围限应力的影响。本次试验设备配置有位移测量尺, 能够实时记录煤岩膨胀及收缩规律。不同应力荷载下热解煤体位移变化图, 如图3所示。根据设定的实验参数可知, 在热解时间达到90 min时, 对应程序设定温度500℃附近。此时, 煤体的膨胀位移量急剧上升。总体而言, 不同应力荷载下煤热解均出现负向膨胀变形, 是由于煤体内部产生的挥发分浓度不断升高, 内部压力大于外部约束应力所致。随着挥发分逐渐从煤体内部产出, 煤体变形最终趋于平衡, 其中0、5和10 MPa应力加载下煤体表现为负向膨胀变形, 其它则表现为正向压缩变形, 且随着应力约束的增强, 煤体收缩变形幅度也变得更加显著。此外, 0、5 MPa应力加载下, 煤体变形迅速趋于平衡, 而更高应力下煤体收缩变形平衡状态出现延迟, 反映出前者热解挥发分能够快速产出并达到应力平衡, 而后者热解挥发分产出相对缓慢, 热解油气在

高温孔隙内停留时间延长, 焦油发生二次裂解反应程度增加, 焦油进一步转为更轻的油气分子和更重的半焦分子两类产物。

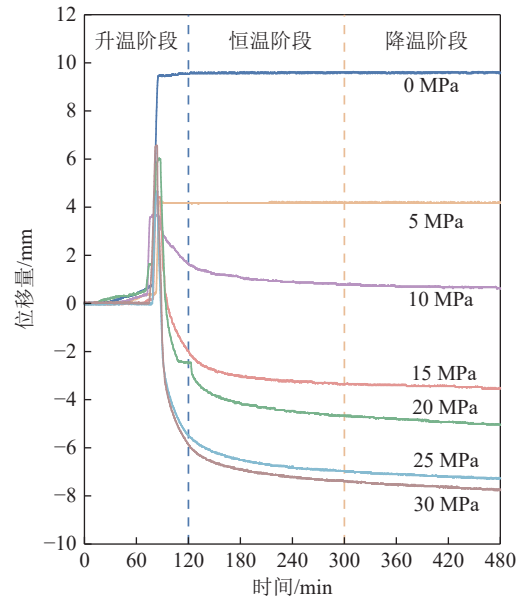


图3 不同应力荷载下热解煤体位移变化

Fig.3 Displacement variation in coal during pyrolysis under different stress loadings

更详细的对比显示 (图4), 随着应力荷载的增强, 煤体热解膨胀的初始时间发生延迟, 并且逐渐趋于稳定状态。这是由于在更高应力约束条件下, 需要在煤体生成更多的挥发分以提高孔隙压力并克服外部载荷影响。对于煤体膨胀持续时长而言, 随着应力荷载的增强, 出现先减后增的演化趋势, 在10 MPa处达到最低值(2.98 min)。最大膨胀变形率展现出与之类似的演化趋势。这进一步反映了在低应力荷载阶段下, 由于热解产生的油气组分更有利于向外逸散, 降低其在煤体内部停留时间和孔隙压力, 从而使最大膨胀变形率减少、变形动态平衡时间加快。相反, 在大于10 MPa应力荷载下随着约束应力的提高, 热解产生的

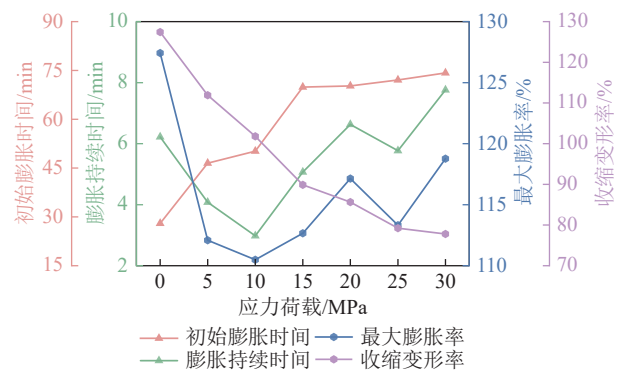


图4 不同应力荷载下煤热解膨胀变形特性

Fig.4 Pyrolysis swelling and deformation properties under different stress loadings

油气组分向外产出受到显著抑制,导致内部挥发分不断积攒,进而延长了膨胀持续时长、提高了煤体内部孔隙压力,致使最大膨胀变形率逐渐增加。值得关注的是,10 MPa 的收缩变形率为 100.49%,恰好达到临界变形值。尽管存在外部载荷约束,但热解产物最终会以油和气体组分形式产出,从而孔隙压力下降并与外部载荷达到平衡,表现出平衡状态下变形值与应力荷载呈良好的负相关性。

2.3 应力载荷下孔隙结构演化特征

2.3.1 显微组分的形貌特征

通过光学显微镜观测原煤及半焦孔裂隙形貌(图 5),原煤在镜下可以清晰地分辨显微组分类型,且镜质组表面平整,孔隙较小(图 5a)。相比之下,热解后煤样的显微组分相对不易辨识,且表面形成大量微米级孔隙和裂纹。半焦表面形成的孔隙为热解气孔,是在原煤孔隙结构基础上扩展、新增、聚集的结果^[35],而在半焦表面形成了大量“吹孔”^[36]。0 MPa 应力加

载下热解形成的半焦中,主要以 2~25 μm 孔径的大孔为主,同时伴随有少量裂痕的出现(图 5b)。应力载荷升高到 5 MPa,25~50 μm 孔径的大孔数量有所增加,裂纹也变得更加密集(图 5c)。10 MPa 热解半焦孔隙尺寸进一步扩大,其中 > 50 μm 孔径的大孔数量显著增多(图 5i)。同时,表面形成的大量裂纹显著增强了孔隙之间的连通性(图 5d),这种连通性的提升为挥发分的向外逸出提供了有利条件。当应力载荷大于 10 MPa 后半焦形貌发生明显改变。尽管 15 MPa 下热解形成的半焦中仍存在部分 25~50 μm ,但其孔隙结构中 2~25 μm 孔径的大孔数量有所增加(图 5e)。20~30 MPa 半焦的孔隙尺寸则进一步缩小、孤立性增强,裂纹数量显著减少(图 5f—图 5h)。很显然,虽然本实验对试样径向方向提供了围限,但在轴向单轴应力荷载下,煤体在较低应力作用下产生了裂隙,从而促进了煤体内部的连通性和热解挥发分的释放。但在较高应力下,煤体被重新压实和裂隙闭合,从而

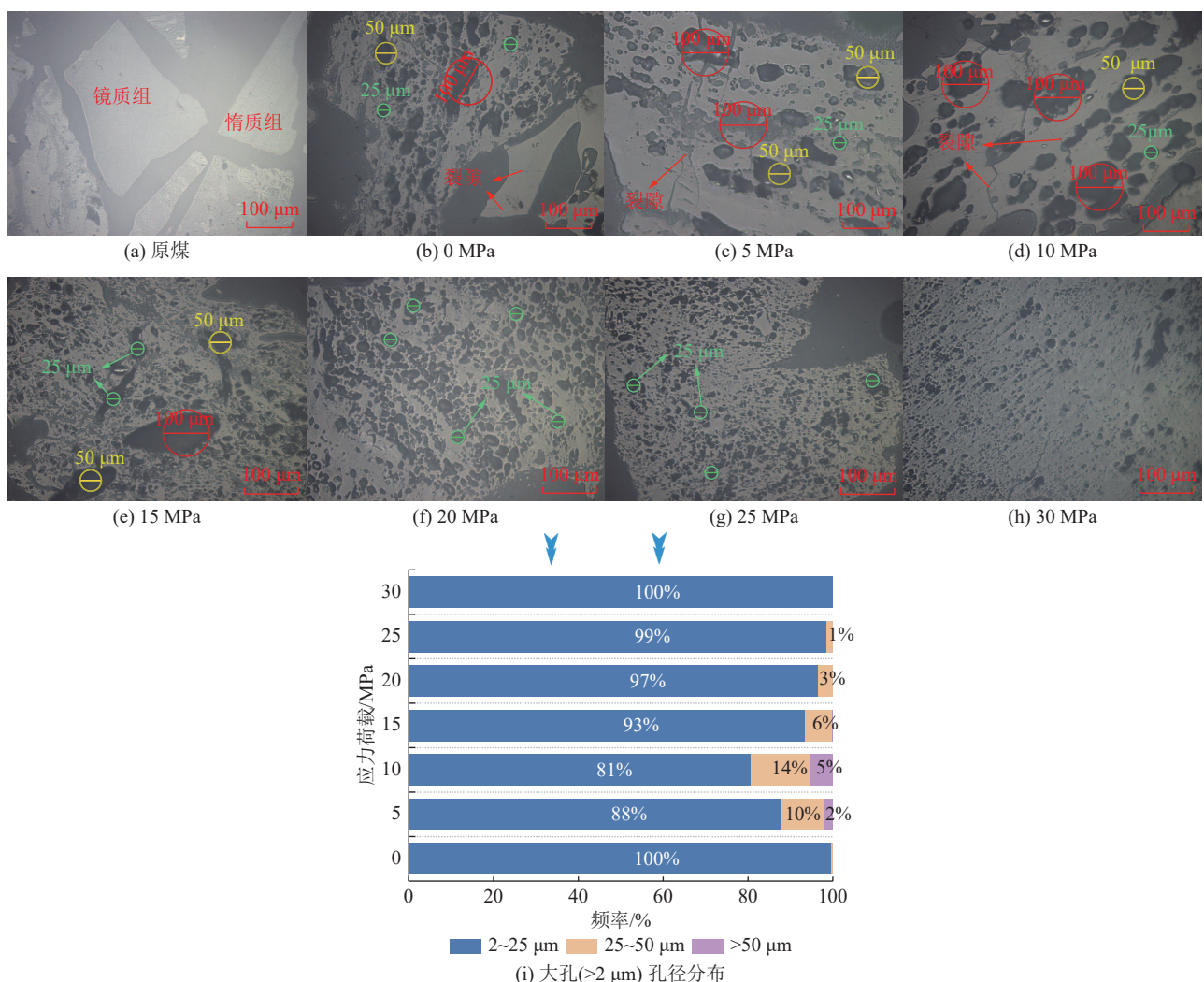


图 5 显微组分的形貌特征及大孔 (> 2 μm) 孔径分布

Fig.5 Morphological characteristics of macerals and pore size distribution of macropore(> 2 μm)

抑制了煤体内部热解挥发分的释放, 强烈的热解二次反应使煤体内部热解孔隙数量增多、尺寸减小。

2.3.2 基于低温氮气吸附的孔隙结构分析

进一步利用低温氮气吸附实验精准表征介孔结构演化, 将低温 N_2 吸附等温线分为 3 个阶段^[37-38]: ① 微孔填充阶段相对压力小于 0.1, 吸附等温曲线急剧快速上升, 煤中微孔快速填充 N_2 分子; ② 相对压力大于 0.1 且小于 0.4 对应单层-多层吸附阶段, 吸附等温曲线相对平坦, N_2 分子逐渐单层吸附在煤孔表面, 然后多层吸附; ③ 毛细管凝聚相对压力大于 0.4, 此时 N_2 分子的连续多层吸附导致较大孔隙中的毛细管凝

结, 随着相对压力接近 1 时, 吸附等温线再次急剧上升。

图 6 为不同应力荷载阶段热解半焦的低温 N_2 吸附/脱附等温线。IUPAC 将多孔材料的物理吸附分为 8 种不同的等温线类型和 6 种不同的磁滞回线类型^[26]。本研究中的吸附/脱附等温线在相对压力较大时曲线发生上扬, 呈现出曲线 IV(a) 和曲线 II 的组合特征。热解半焦的回滞环属于 H3 型, 说明煤样内部存在大量微米或亚微米级大小的孔隙, 并且孔喉发育程度较高, 连通性较好。值得注意的是, 不同应力荷载阶段, 最大吸附量均低于 $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。并且随着应力荷载的增强, 均呈现出下降趋势。

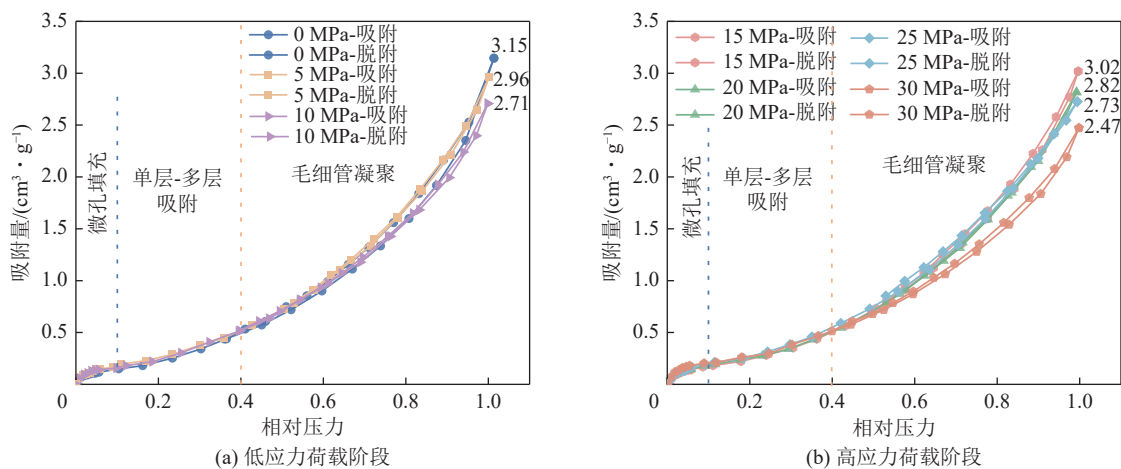


图 6 半焦的 N_2 吸附/脱附等温线

Fig.6 N_2 adsorption/desorption isotherms of semi-coke

在 IUPAC 规范^[26]基础上, 笔者划分了更细致的孔隙分类方案: 2~5、5~20 和 20~50 nm。图 7 显示半焦的孔径分布及演化以 10 MPa 为界限, 呈现低应力荷载和高应力荷载两个阶段的演化趋势。在 2 个阶段中, 5~20、20~50 nm 孔径的孔隙体积均随应力荷载的增强呈现出下降趋势。虽然低应力荷载阶段, 2~5 nm 孔隙体积有所上升, 但并不影响介孔孔

容总体呈现出下降的演化趋势。李丹等^[17]也发现类似的情况, 高压下收集的焦相对于低压而言, 微孔和中孔含量均减少, 热解压力有利于煤焦形成了更多的大孔。

2.4 应力荷载下分子结构演化特征

2.4.1 XRD 分析

XRD 谱图如图 8 所示。这些图谱中均展现出了

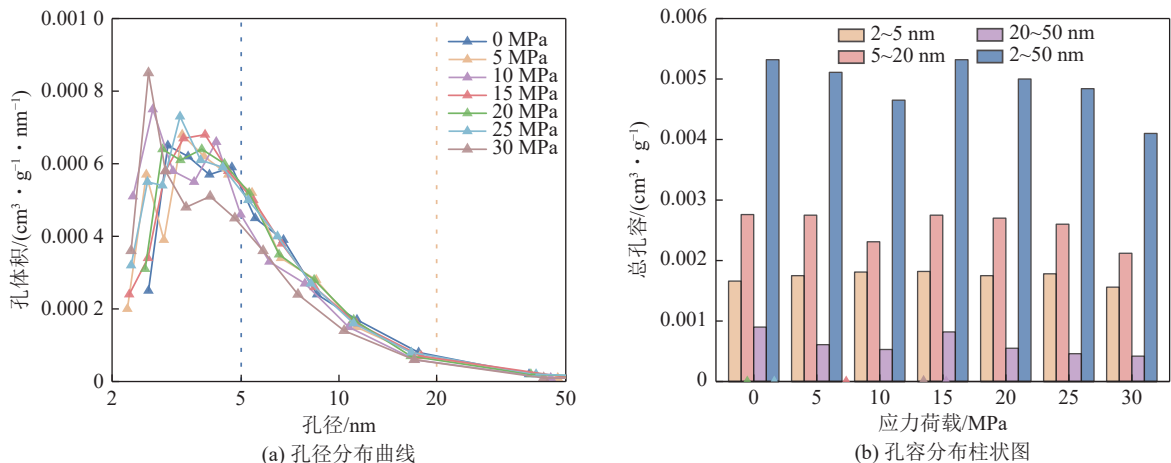


图 7 半焦的孔径分布曲线与孔容分布柱状图

Fig.7 Pore size and pore volume distribution of semi-coke

2 个特征强度峰, 即 002 峰和 100 峰, 具有类石墨结构^[39-40]。通常认为, XRD 谱图中 2θ 为 $24^\circ \sim 26^\circ$ 处的宽缓峰是由 002 峰和 γ 带叠加所产生的。其中 002 峰表示煤焦碳微晶趋近于石墨微晶结构, 反映芳香结构单元的平行定向程度, γ 带则是由与缩聚芳香核相连的脂肪烃支链、各种官能团和脂环烃所引起的^[41]。此外, 位于 2θ 为 44° 附近的 100 峰指示微晶结构中芳香碳网的大小, 反映芳香环的缩合程度^[42]。通过气氛加压的实验结果显示^[43], 随着热解压力的增加, 微晶结构会变得更加有序, 并逐渐趋于石墨化程度^[44]。但本实验轴向应力载荷表现结果不同, 低应力荷载阶段随应力荷载的增强, 半焦分子的面网间距 (d_{002}) 逐渐减少、堆砌度和延展度逐渐增加 (图 9), 即呈现出与气氛加压一致的规律性。然而, 随着应力荷载在 10 MPa 发生转变后, 由于热解流体运移受阻, 气态化合物的膨胀削弱了分子间的相互作用^[45]。同时, 高应力荷载会导致各种侧链和官能团的变形并产生面内结构缺陷^[23], 芳香层间弱结合被打破, 使得微晶结构的面网间距 (d_{002}) 有所升高、堆砌度有所下降 (图 9a—图 9b)。但其芳香层片尺寸仍在扩大, 使延展度逐渐增大 (图 9c)。低应力荷载阶段半焦分子有序化程度不断提高是造成镜质组随机反射率升高的主要原因, 而高应力荷载阶段芳香结构变形和秩序化程度减弱则使得镜质组随机反射率有所降低。

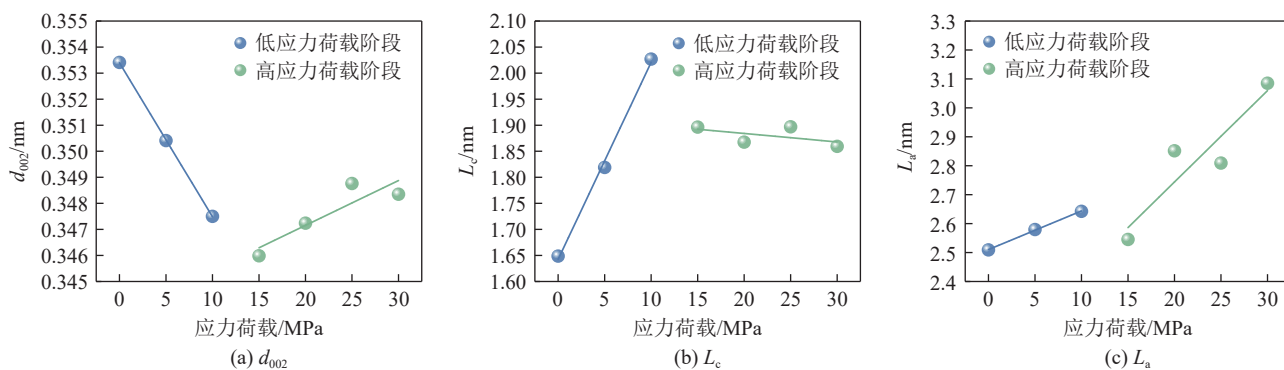


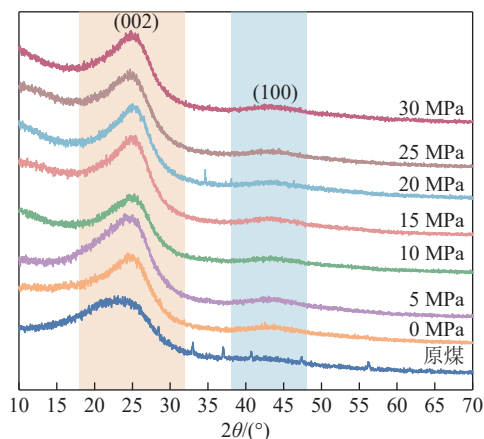
图 9 应力荷载与 XRD 结构参数的关系

Fig.9 Relationship between stress loading and XRD structural parameters

2.4.2 HRTEM 分析

高分辨率透射电镜技术 (HRTEM) 使半焦特定区域分子结构有序化具备了可观测性。选取原煤和 0、10、30 MPa 应力荷载下热解半焦进行晶格条纹长度统计, 1×1 (紫) $\sim 8 \times 8$ 尺寸占比的分布情况如图 10 所示。

原煤以 1×1 、 2×2 和 3×3 芳香层片为主, 热解半焦则以 2×2 、 3×3 、 4×4 的芳香层片为主。其中 2×2 与 3×3 的芳香条纹频率大且随着应力荷载的增强随之提高, 表现出与 XRD 分析结果 L_a 一致的规律性。但 4×4



(a) 原煤与热解半焦的 XRD 图谱

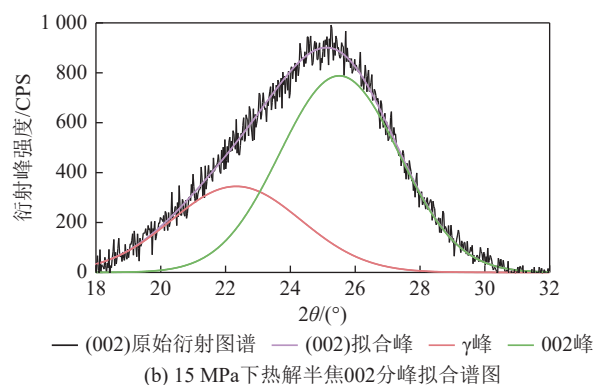


图 8 原煤与半焦样品的 XRD 衍射图谱

Fig.8 XRD diffraction patterns of raw coal and semi-coke samples

及以上多环芳香条纹频率则展现出与之相反的演化趋势。对于 $> 5 \times 5$ 的高环数芳香层片, 其含量同样受到应力约束的显著抑制, 呈现出逐渐降低的趋势。这进一步反映了虽然在高应力荷载阶段 L_a 不断增强, 但主要局限于频率较大的低环数芳香片层, 更高应力状态对于高环数芳香片层生长仍然具有抑制作用, 这与微晶结构的 d_{002} 和 L_c 在高应力荷载阶段的结论一致。

为了探讨热解半焦分子结构的有序化程度, 图 11 为原始 HRTEM 图像、以 15° 区间生长方向标记的芳

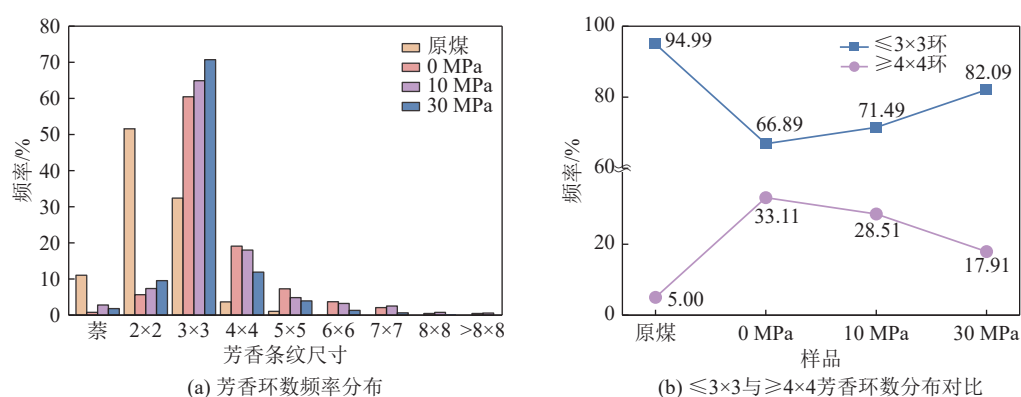
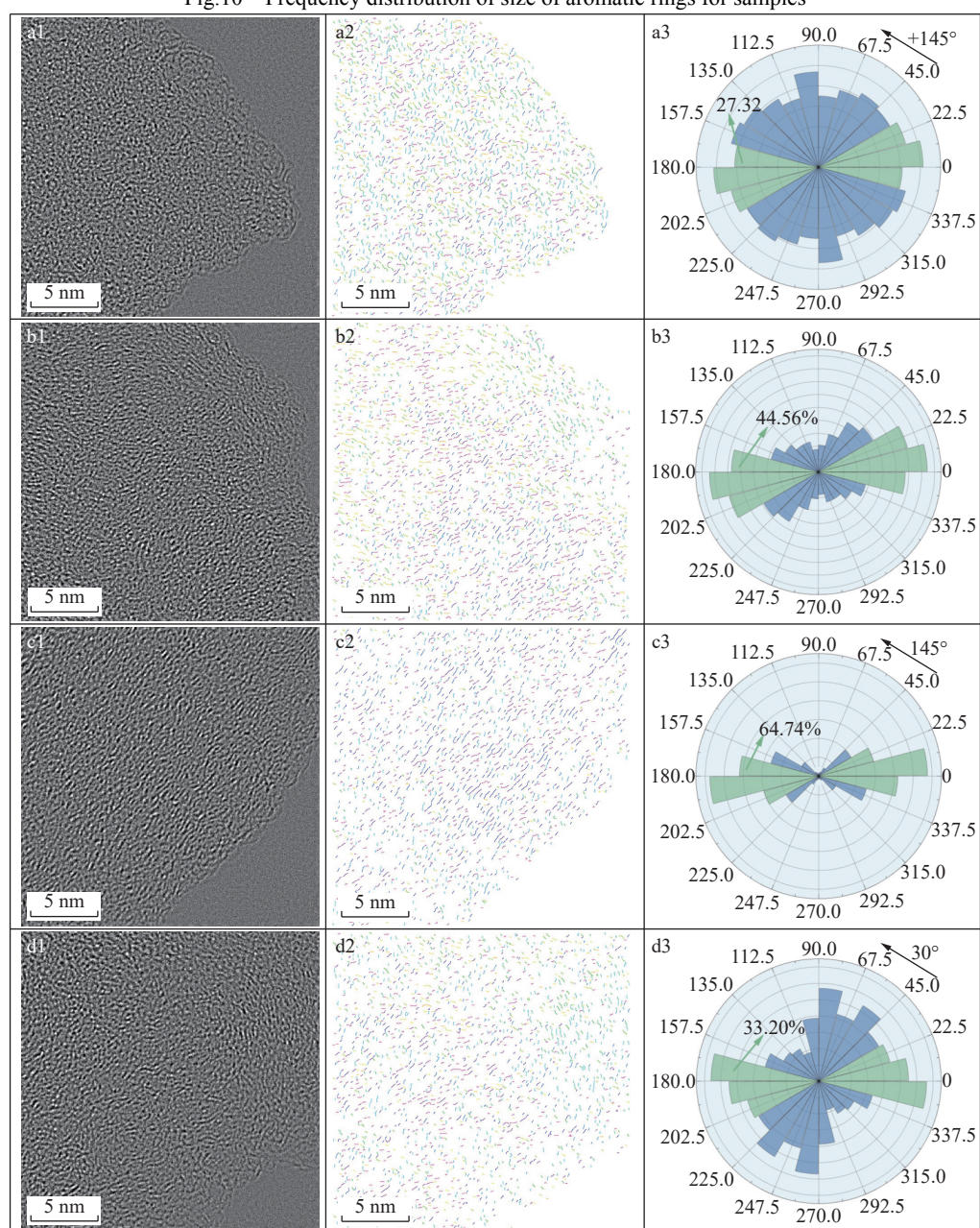


图 10 试样的芳香条纹尺寸分布

Fig.10 Frequency distribution of size of aromatic rings for samples



注: 以 15° 为区间的芳香条纹伪彩色图像和与之对应的方向玫瑰花图。a1~a3: 原煤; b1~b3: 0 MPa; c1~c3: 10 MPa; d1~d3: 30 MPa

图 11 试样的原始 HRTEM 图像

Fig.11 Original HRTEM micrographs

香条纹伪彩色图和方向玫瑰花图。

原煤的芳香条纹排列杂乱无序,整体呈现出鲜明的“十字型”分布格局(图 11a1)。0 MPa 和 10 MPa 应力加载下,热解半焦的芳香条纹明显集中于优选方向(45°区间)上的绿色区域,其分布特征由原先的“十字型”逐渐转变为更为集中的“一字型”(图 11 中 b2, c2)。然而,当应力约束效应在 10 MPa 转变后,芳香条纹的分布再次呈现出无序状态(图 11d2)。为了量化这种定向性变化,引入了优选方向(45°范围)的芳香条纹占比(POD)作为指标,其数值越高,表明芳香条纹的定向化程度越高^[46-48]。原煤的 POD 为 27.32%,相比之下,半焦的芳香条纹定向化程度高于原煤。随着应力荷载的增强,半焦的 POD 呈现出先增后减的变化趋势(图 11b3-d3),这一规律与 XRD 结构参数 2θ 不谋而合(图 12)。从而进一步揭示了 R_{ran}^0 呈现出先增后减趋势的内在根源。

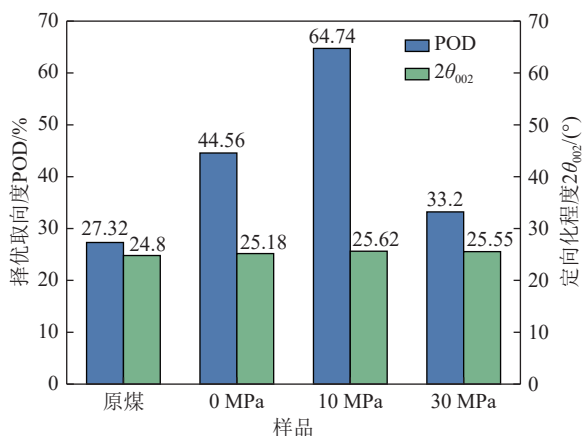


图 12 择优取向度与定向化程度的关系

Fig.12 Relationship between preferred orientation degree and ordering degree

2.5 应力荷载下富油煤热解机理探讨

应力荷载下富油煤热解反应过程依旧遵循自由基反应机理^[49],经历一次反应、二次反应和热解流体运移^[50],应力并未对煤的热化学本质产生影响,但应力荷载导致的煤体变形对热解挥发分的运移、释放产生显著的约束效果,进而使热解一次产物的二次反应被弱化或强化。低应力荷载阶段(0~10 MPa),由于试样在热解过程中侧向围限为刚性保护,无法做到与样品紧密贴合和围压设置,导致轴向应力在增强过程中致裂煤体,内部裂隙增多、连通性增强,热解一次产物得到更有效且快速释放,这弱化了热解挥发分二次反应的几率,一方面提高了焦油产率、降低了半焦和气体产率;另一方面减小了煤体内部孔隙压力,促进了热对流和尺寸较大的热解孔隙生成,从宏观上煤体

变形持续时间缩短。同时,也促进了煤分子结构有序化生长,使得面网间距逐渐减小、堆砌度和延展度逐渐增大,从光学性质上表现为镜质组随机反射率不断提高。

而在高应力荷载下(>10 MPa),煤体的压实变形和裂隙闭合抑制了内部热解挥发物的运移析出,使其在孔隙内停留时间延长,孔隙压力不断增加,强化了热解流体的二次反应程度,并向轻质化方向发展,产生更多的小分子化合物^[21]。一方面,降低了焦油产率、提高了半焦和气体产率;另一方面,更长时间的热解挥发分滞留促进了尺寸相对较小孔隙生成,不断增加的孔隙压力使煤体发生膨胀以提高半焦传质运移能力,但变形持续时间的不断增加也指示了热解挥发分在高应力约束下释放的难度不断增大。同时,气态化合物在高孔隙压力下对半焦的膨胀作用削弱了分子间的相互作用,侧链和官能团的变形不利于芳香层秩序化生长,显著抑制了高环数芳香层片形成。上述认识为地下原位状态下开展富油煤热解及油气析出提供理论参考。

3 结 论

1) 随着应力荷载的增大,煤体变形由负向膨胀逐渐转变为正向压缩,在 10 MPa 达到临界变形值。较低应力荷载下,煤体变形迅速趋于平衡,而在大于 10 MPa 应力荷载下,煤体收缩变形平衡状态出现延迟,与应力荷载呈良好的负相关性。

2) 煤体在较低应力作用下产生了裂隙,从而促进了煤体内部的连通性和热解挥发分的释放。而在大于 10 MPa 应力荷载下,煤体被重新压实和裂隙闭合,煤体内部热解挥发分以热解膨胀形式释放,热解膨胀气孔成为主要的传质运移通道。

3) 低应力荷载阶段促进了煤分子结构有序化生长,使得 d_{002} 逐渐减小、 L_c 和 L_a 逐渐增大。而在高应力荷载阶段,气态化合物的膨胀作用削弱了分子间的相互作用,侧链和官能团的变形不利于芳香层秩序化生长。 L_a 则继续增强,但主要局限于频率较大的低环数芳香片层,高环数芳香层片形成仍受到应力约束的显著抑制。

4) 低应力荷载阶段(0~10 MPa),油气组分以逸散为主向外运输,弱化了其发生二次反应的几率,提高了焦油产率。而在高应力荷载阶段(>10 MPa),内部挥发分运移受到显著抑制,增强了二次反应强度,产生更多的小分子化合物,提高产气量和半焦产率。

参考文献(References):

- [1] 王双明, 师庆民, 王生全, 等. 富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发[J]. 煤炭学报, 2021, 46(5): 1365–1377.
WANG Shuangming, SHI Qingmin, WANG Shengquan, et al. Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(5): 1365–1377.
- [2] 段中会, 杨甫, 王振东, 等. 陕北富油煤地下原位热解先导试验[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(7): 14–24.
DUAN Zhonghui, YANG Fu, WANG Zhendong, et al. Pilot experiment for underground *in situ* pyrolysis of tar-rich coal in the northern Shaanxi Province[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(7): 14–24.
- [3] KOU B Y, SHI Q M, WANG S M, et al. Axial pressure impact on pyrolysis behavior of Xinjiang coal: An inspiration for *in situ* pyrolysis of tar-rich coal[J]. Fuel Processing Technology, 2025, 267: 108175.
- [4] SHI Q M, CUI S D, WANG S M, et al. Experiment study on CO₂ adsorption performance of thermal treated coal: Inspiration for CO₂ storage after underground coal thermal treatment[J]. Energy, 2022, 254: 124392.
- [5] 吴学海, 李波波, 王新, 等. 基于塑性变形的煤体损伤本构关系及渗透率模型研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(6): 131–141.
WU Xuehai, LI Bobo, WANG Xin, et al. Plastic deformation-based constitutive relation of coal damage and permeability model[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(6): 131–141.
- [6] GAN Q Q, XU J, PENG S J, et al. Effect of heating on the molecular carbon structure and the evolution of mechanical properties of briquette coal[J]. Energy, 2021, 237: 121548.
- [7] 俞尊义, 郭伟, 杨盼曦, 等. 陕北富油煤热解提油产物分布特性研究[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(7): 176–188.
YU Zunyi, GUO Wei, YANG Panxi, et al. Distributions of products from the pyrolysis of tar-rich coals for tar extraction in northern Shaanxi Province, China[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(7): 176–188.
- [8] 刘源, 贺新福, 杨伏生, 等. 热解温度及气氛变化对神府煤热解产物分布的影响[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 497–504.
LIU Yuan, HE Xinfu, YANG Fusheng, et al. Impacts of pyrolysis temperature and atmosphere on product distribution of Shenfu coal pyrolysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2): 497–504.
- [9] 郝静远, 齐宝金, 魏进家. 不同压力下榆神地区富油煤原位热解产物特性[J]. 化工进展, 2024, 43(S1): 268–281.
HAO Jingyuan, QI Baojin, WEI Jinjia. Characteristics of *in situ* pyrolysis products of tar-rich coal in Yushen area under different pressures[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(S1): 268–281.
- [10] ZENG D, FLETCHER T H. Effects of pressure on coal pyrolysis and char morphology[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(5): 1828–1838.
- [11] WU H W, BRYANT G, BENFELL K, et al. An experimental study on the effect of system pressure on char structure of an Australian bituminous coal[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2): 282–290.
- [12] LEE C W, SCARONI A W, JENKINS R G. Effect of pressure on the devolatilization and swelling behaviour of a softening coal during rapid heating[J]. Fuel, 1991, 70(8): 957–965.
- [13] BIKANE K, YU J, LONG X Y, et al. Linking char reactivity to structural and morphological evolution during high pressure pyrolysis of Morupule coal[J]. Chemical Engineering Science: X, 2020, 8: 100072.
- [14] CAI H Y, GÜELL A J, CHATZAKIS I N, et al. Combustion reactivity and morphological change in coal chars: Effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure[J]. Fuel, 1996, 75(1): 15–24.
- [15] NIU M F, WANG R N, MA W P, et al. Methane formation mechanism during pressurized pyrolysis of coal core in the context of deep underground coal gasification[J]. Fuel, 2022, 324: 124668.
- [16] ZHANG W D, ZHAO Y J, SUN S Z, et al. Effects of pressure on the characteristics of bituminous coal pyrolysis char formed in a pressurized drop tube furnace[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(12): 12219–12226.
- [17] LIN D, LIU L, ZHAO Y, et al. Influence of pyrolysis pressure on structure and combustion reactivity of Zhundong demineralized coal char[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(5): 1798–1808.
- [18] 冯子军, 万志军, 赵阳升, 等. 热力耦合作用下无烟煤煤体变形特征的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(8): 1624–1630.
FENG Zijun, WAN Zhijun, ZHAO Yangsheng, et al. Experimental investigation into deformation characteristics of anthracite under thermo-mechanical coupling conditions[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(8): 1624–1630.
- [19] 许时昂, 张平松, 程刚, 等. 富油煤原位热解地质环境影响与地质保障技术[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(7): 73–84.
XU Shiang, ZHANG Pingsong, CHENG Gang, et al. *In-situ* pyrolysis of tar-rich coal: Effects on geological environments and geological guarantee technology[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(7): 73–84.
- [20] 师庆民, 米奕臣, 王双明, 等. 富油煤热解流体滞留特征及其机制[J]. 煤炭学报, 2022, 47(3): 1329–1337.
SHI Qingmin, MI Yichen, WANG Shuangming, et al. Trap characteristic and mechanism of volatiles during pyrolysis of tar-rich coal[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(3): 1329–1337.
- [21] SHI Q M, SHI Y Y, WANG S M, et al. Experimental study on the tar and gas distribution during tar-rich coal pyrolysis with stress loading[J]. Fuel, 2024, 376: 132727.
- [22] CHENG N N, PAN J N, SHI M Y, et al. The impacts of stress on the macromolecular structure of anthracites: Implications for the mechanochemical effects[J]. International Journal of Coal Geology, 2022, 264: 104151.
- [23] 曹代勇, 李小明, 魏迎春, 等. 构造煤与原生结构煤的热解成烃特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(4): 39–41.
CAO Daiyong, LI Xiaoming, WEI Yingchun, et al. Study on pyro-generation hydrocarbon generation character of deformed coal and un-

- deformed coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005, 33(4): 39–41.
- [24] SHI Q M, LI C H, WANG S M, et al. Variation of molecular structures affecting tar yield: A comprehensive analysis on coal ranks and depositional environments[J]. *Fuel*, 2023, 335: 127050.
- [25] 康红普, 伊丙鼎, 高富强, 等. 中国煤矿井下地应力数据库及地应力分布规律[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(1): 23–33.
- KANG Hongpu, YI Bingding, GAO Fuqiang, et al. Database and characteristics of underground *in situ* stress distribution in Chinese coal mines[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(1): 23–33.
- [26] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9-10): 1051–1069.
- [27] 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 Fangui, WANG Wei, et al. XRD characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(7): 777–783.
- [28] 姜波, 秦勇, 金法礼. 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, JIN Fali. Xrd analysis of the structural evolution of deformed coal samples tested under high temperature and high confined pressure[J]. *Journal of China Coal Society*, 1998, 23(2): 188–193.
- [29] 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2446–2449.
- LI Meifen, ZENG Fangui, QI Fuhui, et al. Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structural parameters[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2446–2449.
- [30] 任秀彬, 辛文辉, 张亚婷, 等. 基于 HRTEM 的低阶烟煤微晶结构研究[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(S1): 242–246.
- REN Xiubin, XIN Wenhui, ZHANG Yating, et al. Structural alignment of low rank coal using HRTEM technique[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S1): 242–246.
- [31] LI J Q, QIN Y, CHEN Y L, et al. HRTEM observation of morphological and structural evolution of aromatic fringes during the transition from coal to graphite[J]. *Carbon*, 2022, 187: 133–144.
- [32] 宋昱, 姜波, 王猛, 等. 煤缩合芳环应力响应: 对无烟煤石墨化的启示[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4336–4351.
- SONG Yu, JIANG Bo, WANG Meng, et al. Stress response of coal-condensed aromatic ring: Inspiration for graphitization of anthracite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4336–4351.
- [33] 王双明, 师庆民, 孙强, 等. 富油煤原位热解技术战略价值与科学探索[J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(7): 1–13.
- WANG Shuangming, SHI Qingmin, SUN Qiang, et al. Strategic value and scientific exploration of *in situ* pyrolysis of tar-rich coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(7): 1–13.
- [34] SUN S Y, XU D H, WEI Y, et al. Influence laws of operating parameters on coal pyrolysis characteristics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105684.
- [35] 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.
- YIN Zhenyong, XU Hao, TANG Dazhen, et al. Study on pore structure change during different coal grade pyrolysis[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(9): 74–79.
- [36] 畅志兵, 王楚楚, 旷文昊, 等. 黏结性对富油煤热解孔隙结构演变及渗流的影响研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(7): 54–63.
- CHANG Zhibing, WANG Chuchu, KUANG Wenhao, et al. Impacts of the caking property of tar-rich coals on their pore structure evolution and seepage during pyrolysis[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(7): 54–63.
- [37] LI P P, ZHANG X D, ZHANG S. Structures and fractal characteristics of pores in low volatile bituminous deformed coals by low-temperature N_2 adsorption after different solvents treatments[J]. *Fuel*, 2018, 224: 661–675.
- [38] 耿济世, 王双明, 孙强, 等. 富油煤热解特性及其孔裂隙结构演化规律[J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(7): 46–53.
- GENG Jishi, WANG Shuangming, SUN Qiang, et al. Pyrolysis characteristics and pore-fracture evolutionary patterns of tar-rich coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(7): 46–53.
- [39] YAN J C, LEI Z P, LI Z K, et al. Molecular structure characterization of low-medium rank coals via XRD, solid state ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117038.
- [40] 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): 1498–1506.
- 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): 1498–1506.
- [41] LU L, SAHAJWALLA V, KONG C, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals[J]. *Carbon*, 2001, 39(12): 1821–1833.
- [42] NEWALKAR G, IISA K, D'AMICO A D, et al. Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(8): 5144–5157.
- [43] TAHMASEBI A, MALIUTINA K, YU J L. Impact of pressure on the carbon structure of char during pyrolysis of bituminous coal in pressurized entrained-flow reactor[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(3): 393–403.
- [44] Smith K L, Smoot L D, Fletcher T H, et al. The structure and reaction processes of coal[J]. Springer Science & Business Media 1994.
- [45] LI M F, ZENG F G, CHANG H Z, et al. Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by *in situ* X-ray diffraction[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 116: 262–269.
- [46] 杨赫, 谢周伟, 尚妍, 等. 淖毛湖煤热解产物中不同大小芳核的数量分布及变化规律[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(11): 1667–1675.
- YANG He, XIE Zhouwei, SHANG Yan, et al. The distribution and

- variation of aromatic nuclei in the pyrolysis products of Naomaohu coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(11): 1667–1675.
- [47] LI J Q, QIN Y, SHEN J, et al. Evolution of carbon nanostructures during coal graphitization: Insights from X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy[J]. *Energy*, 2024, 290: 130316.
- [48] SONG Y, JIANG B, LI M, et al. Macromolecular transformations for tectonically-deformed high volatile bituminous *via* HRTEM and XRD analyses[J]. *Fuel*, 2020, 263: 116756.
- [49] 刘振宇. 煤化学的前沿与挑战: 结构与反应[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(9): 1431–1439.
- LIU Zhenyu. Advancement in coal chemistry: Structure and reactivity[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(9): 1431–1439.
- [50] 郭伟, 杨盼曦, 俞尊义, 等. 陕北富油煤分子模型构建及其热解提油分子动力学特性[J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(7): 132–143.
- GUO Wei, YANG Panxi, YU Zunyi, et al. Molecular modeling of tar-rich coals from northern Shaanxi and their molecular dynamic characteristics in the process of pyrolysis for tar extraction[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(7): 132–143.