



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发

王双明^{1,2,3}, 师庆民^{1,2,3}, 王生全^{1,2,3}, 申艳军^{1,2,3}, 孙强^{1,2,3}, 蔡玥^{1,2,3}

(1. 西安科技大学 煤炭绿色开采地质研究院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤炭绿色开发地质保障重点实验室, 陕西 西安 710054; 3. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘要:黄河中上游是国家大型煤炭基地集中分布区,也是我国富油煤的主要生产区。受我国“缺油、少气、相对富煤”资源禀赋特点的制约,煤炭安全绿色开采,清洁低碳利用已成为保障国家能源安全的重大需求。实现黄河流域富油煤开发与生态环境保护协调发展,对缓解我国油气供应紧张、保障能源战略安全具有重要的科学价值和现实意义。富油煤是集煤油气属性为一体的煤炭资源,其油气潜力、特殊性、关键地质问题亟需研究,绿色低碳化开发技术亟待探索。① 富油煤主要赋存于中低阶煤类中,主要特点是富含较多富氢结构;在隔绝空气加热时,可生成油、气和半焦。半焦主要成分为固定碳,与无烟煤相近;气体的主要成分是 CH_4 , H_2 , CO 等,可以作为燃料气和原料气;油为煤焦油,类似于重质石油,可通过前处理、加氢精制和加氢催化裂化工艺等达到清洁燃料油标准;② 富氢结构是富油煤具有油气资源属性的物质基础,研究富氢结构的岩石学、沉积学特征及变化规律,分析富氢结构物质来源、沉积转化、变质演化、聚集规律及地质驱动机制,是构建富油煤预测模式与评价理论的基础;③ 梯级利用和原位热解是富油煤绿色低碳开发的重要途径。富油煤地面热解-气化一体化、热解-化工-发电一体化技术可以实现清洁高效利用,井下原位热解有望破解清洁低碳利用的难题。其中,矿井式原位热解技术通过井巷工程布置方式,利用井下巷道开展煤层分割、保温封闭,通过煤层原位加热实现井下热解生产油气;钻孔式原位热解技术通过注热孔加热和油气抽采孔回收油气,也可借助人工辅助造缝,实现加热回收油气。将富油煤作为煤基油气资源管理和开发,是新时代煤炭工业高质量发展的重要方向。

关键词:富油煤;煤基油气资源;富氢结构;焦油产率;低碳开发

中图分类号:P618.11;TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2021)05-1365-13

Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas

WANG Shuangming^{1,2,3}, SHI Qingmin^{1,2,3}, WANG Shengquan^{1,2,3}, SHEN Yanjun^{1,2,3}, SUN Qiang^{1,2,3}, CAI Yue^{1,2,3}

(1. Geological Research Institute for Coal Green Mining, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Geological Support for Coal Green Exploitation, Xi'an 710054, China; 3. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The middle reaches of the Yellow River is an important coal rich area and the main production area of tar-rich coal. Restricted by the resource endowment characteristics that is lack of oil, less gas and relatively rich coal, it is

收稿日期:2021-02-05 修回日期:2021-04-29 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.ST21.0860

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2019JL-01, 2021JLM-12);国家自然科学基金资助项目(41902174)

作者简介:王双明(1955—),男,陕西岐山人,中国工程院院士。E-mail: sxmtwsm@163.com

引用格式: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.



移动阅读

a significant requirement on the basic guarantee for domestic energy supply security to utilize coal with the green mining, clean and low-carbon development. Realizing the coordinated development of tar-rich coal exploitation in the Yellow River Basin and eco-environmental protection is of significance to alleviate the shortage of oil and gas supply and ensure the energy strategic security in China. As a kind of coal-based oil and gas resource, the scientific connotation, particularity and key geological problems of tar-rich coal are needed to be further illustrated, and the green and low-carbon development technology needs to be studied. ① Tar-rich coal is occurrence in low and middle rank of coals, which generate oil, gases and semi-coke by pyrolysis. The major characteristic is with more hydrogen-rich structure. The main composition of the semi-coke is fixed carbon, which is similar to anthracite, the gases are mainly CH_4 , H_2 , CO and hydrocarbon gases, which are considered as fuels and chemical materials, and the oil is coal tar that is similar to heavy oil, which can be converted to the standard clean fuel through pretreatment, hydrofining and hydrocracking. ② The hydrogen-rich structure is the vital basis for tar-rich coal as coal-based oil and gas. The fundamental principle to establish the prediction model and evaluation theory of tar-rich coal is investigating the petrological and sedimentological characteristics and control laws of hydrogen-rich structure, and analyzing the mechanism of the coal-forming origin, deposition and transformation, coalification, accumulation and geological control. ③ Cascade utilization and in-situ pyrolysis are important pathways to realize green and low-carbon development of tar-rich coal. The pyrolysis-gasification integration and the pyrolysis-chemical-power on the ground can realize the clean and efficient utilization of the tar-rich coal. The underground in-situ pyrolysis is expected to overcome the problem of clean and low-carbon utilization of tar-rich coal. For instance, the underground in-situ pyrolysis technology uses underground roadway to carry out coal seam segmentation, thermal insulation and sealing, and realizes the underground pyrolysis and tar recovery through the in-situ heating of coal seam. The borehole in-situ pyrolysis technology can achieve heating tar recovery by injecting heat from the hot injection hole and collecting tar from the extraction hole. T artificial cracking is needed as an ancillary technique. Exploiting and managing the tar-rich coal as the coal-based oil and gas is an important direction for the high quality development of coal industry in a new era.

Key words: tar-rich coal; coal-based oil and gas; hydrogen-rich structure; tar yield; low-carbon exploitation

我国能源结构呈现“缺油、少气、相对富煤”的资源禀赋特征, 2020 年油气对外依存度分别达到 73.5% 和 43.2%^[1], 能源供给安全成为影响国家经济发展的重要因素。在复杂国际地缘政治背景下, 紧张的油气供需关系促进了煤基能源化工行业的发展^[2]。煤是生产油气和高附加值化学品的重要原料, 其中富油煤在提高油气转化效率、降低经济成本方面具有更好优势。大规模发展以生产油气为主要产品的富油煤开发和高效转化产业, 是增加国内油气供给途径的迫切要求, 也是实现煤炭清洁高效低碳循环发展的重要途径。

黄河中上游是我国重要的煤炭富集区和当前国家大型煤炭基地集中分布区, 也是富油煤目前主要生产区。从资源聚集特点来讲, 富油煤主要赋存于陕西、新疆、内蒙古、甘肃、宁夏和云南等低中阶变质程度煤中, 存在显著的聚集有利区和有利层位。初步调查显示, 我国西部地区是富油煤主要富集区, 陕西、新疆、内蒙、甘肃、宁夏 5 省区富油煤总资源量大约有 5 000 亿 t, 煤中潜在的油资源量约 500 亿 t, 气资源量约 75 万亿 m^3 , 是中国富油煤产业规模化发展的重要

资源基础。

就陕西省而言, 富油煤广泛分布于陕北侏罗纪煤田、陕北三叠纪煤田、陕北石炭—二叠纪煤田和黄陇侏罗纪煤田, 资源量高达 1 500 多亿 t, 其中陕北三叠纪煤田焦油产率普遍较高, 平均值达 11.42%, 延安组煤阶最低, 反而焦油产率也偏低, 陕北侏罗纪煤田平均值为 9.33%; 黄陇煤田为 8.04%。石炭二叠纪煤田中, 南北差异很大, 北部古城矿区山西组、太原组焦油产率平均值分别达 9.12% 和 9.58%, 但南部渭北煤田却仅有 1.7% 左右。即使相同区域和相同沉积时代的煤层, 层段差异也会使焦油产率存在差异。富油煤分布的不均匀性制约了其规模化产业布局和利用, 其中的关键地质问题值得深入探究。

立足我国煤炭主体能源地位和替补油气供给的巨大潜力, 重新审视煤炭现有利用方式与开发技术, 实现富油煤从煤炭资源向煤基油气资源的转变, 可为实现“碳达峰、碳中和”目标做出贡献。近年来, 笔者团队围绕富油煤开展了初步研究工作, 提出了“富油煤就是煤基油气资源”的学术思想。2020 年, 笔者承担了工程院重点咨询项目“西部富油煤开发战

略研究(2020-XZ-12)”,对我国西部富油煤资源总量、开发潜力、梯级利用可行性、开发现状及存在问题进行了分析研究,提出了“将富油煤纳入非常规油气资源”的政策建议;2021 年,笔者在国家自然科学基金委员会组织的第 281 期“双清论坛”上,提出了将富油煤形成机理作为重点基础研究内容的建议。本文是笔者团队围绕富油煤油气资源属性开展研究的阶段性总结,以期“抛砖引玉”,推动富油煤产业化、规模化利用的发展。

1 富油煤的主要特点

1.1 富油煤的油气属性

富油煤是集煤、油、气属性于一体的煤炭资源,在

隔绝空气条件下可通过中低温热解生成焦油、煤气和半焦。其最大特点是煤中富含较多热解可生成油气的富氢结构,焦油产率较高,主要赋存于中低阶煤类中,是一种煤基油气资源。

热解生成的气体主要成分是 CH_4 、 H_2 、 CO 和烃类气体等(表 1),其中 CH_4 体积分数达 55%~77%, H_2 体积分数达 42%~51%^[4]。与天然气相比,氢气和重烃气体体积分数相对较高,甲烷体积分数相对较低,热值基本相当^[5-6],不仅可以直接用作燃料气,同时也可以生产氢气、甲醇等天然气化工产品。半焦主要成分是固定碳,成分与无烟煤相近(表 2),具有较低的可磨性,燃烧性较无烟煤好,取代部分或全部无烟煤是完全可行的^[7]。

表 1 煤气和天然气基本成分与性质对比^[4,6-7]
Table 1 Basic component and properties of coal gas and natural gas^[4,6-7]

类型	体积分数/%						
	CH ₄	H ₂	C _n H _{2n}	CO ₂	CO	N ₂	H ₂ S
干馏煤气	55~77	42~51	5~15	3~5	4~7	2~7	少量
巴县三叠系天然气	97.80	—	0.40	0.2	—	1.1	0.1

表 2 煤和半焦基本成分与性质对比^[4,6-7]
Table 2 Basic component and properties of coal and semi-coke^[4,6-7]

类型	灰分/ %	挥发 分/%	硫分/ %	水分/ %	发热值/ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	可磨性指 数 HGI	燃烧率/% (富氧率 0)
无烟煤 1	11.29	13.66	0.30	10.85	31.71	59	60.31
无烟煤 2	10.27	11.82	0.34	10.52	32.20	106	50.65
烟煤	5.40	39.05	0.62	13.60	31.61	89	45.78
半焦	10.48	11.24	0.61	10.40	31.21	53	41.67

富油煤热解生成的油通常称为煤焦油,呈黑色或黑褐色黏稠状,类似于重质石油,煤种、热解温度、加工工艺等均会影响焦油成分及物理化学性质变化。与重质石油相比,中低温煤焦油 $>300\text{ }^\circ\text{C}$ 馏分密度为 $1\,146.50\text{ kg/m}^3$,高于催化裂化油浆密度;黏度一般为 $2\,500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ ^[8],凝固点相对较低且变化较大,

在 $-3\sim 36\text{ }^\circ\text{C}$ 。焦油中小分子烃类质量分数较低,氧、氮质量分数大多高于石油组分,但硫质量分数较低, H/C 原子比与石油沥青质接近^[9],在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 以前煤焦油中馏分可超过 60%^[10-11]。剩余重质部分与重质石油相比,饱和分相对偏低、沥青质相对偏高(表 3)。

表 3 重质油成分及物理性质^[8]
Table 3 Component distribution and physical properties of heavy oil^[8]

样品	密度($20\text{ }^\circ\text{C}$)/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	黏度($80\text{ }^\circ\text{C}$)/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	灰分/%	残碳质量 分数/%	H/C 原子比	质量分数/%			
						饱和分	芳香分	胶质	沥青质
催化裂化油浆	1 108.8	191.2	0.06	15.70	0.96	9.54	68.46	19.54	2.37
减压渣油	1 108.2	3 175.4	0.01	19.80	1.57	16.02	45.61	31.16	6.87
常压渣油	946.6	212.3	0.03	6.85	1.71	44.76	27.40	26.12	1.72
中低温煤焦油	1 146.5	2 545.2	1.06	23.20	1.02	8.52	19.52	38.13	24.30

煤焦油由上万种混合物组成,已分离的化合物仅有 500 余种,其质量约占总质量的 55%,在合成塑料、农药、医药、耐高温原料、国防工业等领域广泛应用,其中有些化合物是石油加工业无法生产和替代^[12]。通过前处理、加氢精制和加氢催化裂化工艺可以获得优质汽油、柴油和燃料油,范建锋等^[13]采用加氢裂化-加氢精制可实现对煤焦油馏分油的全部转化,转化产品中石脑油馏分达 23.17%、柴油馏分达 72.41%,且硫、氮质量分数很低,生成的产品油可达到清洁燃料油的标准。

影响焦油产出率的因素较多,包括地质因素、热解装备、技术及工艺条件等。富氢气氛、催化剂、富氢有机质共热解、甲烷重整工艺等可显著提高焦油产率^[14-27],但不同方法和工艺焦油产率存在较大差异,难以准确评价富油煤产油能力。格金干馏是一种成

本较低、操作相对简单的标准热解试验方法,在业内得到普遍接受。矿产资源工业要求手册(2014 修订版)将格金干馏试验条件下焦油产率小于 7% 定义为含油煤,在 7%~12% 的煤称为富油煤,大于 12% 为高油煤。笔者从资源评价角度,将焦油产率 $\geq 7\%$ 统称为富油煤。

1.2 富油煤中关键物质结构

富氢结构是影响富油煤中潜在油气属性特点的关键物质结构,主要由煤中具有脂肪结构的侧链及桥键构成,是附着在煤缩合芳香核周缘的弱键结构(图 1)^[28-29]。煤中桥键多以脂肪结构(如 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 等)为主,部分以氧、硫等杂原子基团(如 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 等)或联芳键(Ar—Ar)形式存在,侧链主要由烷基和杂原子基团组成^[30]。

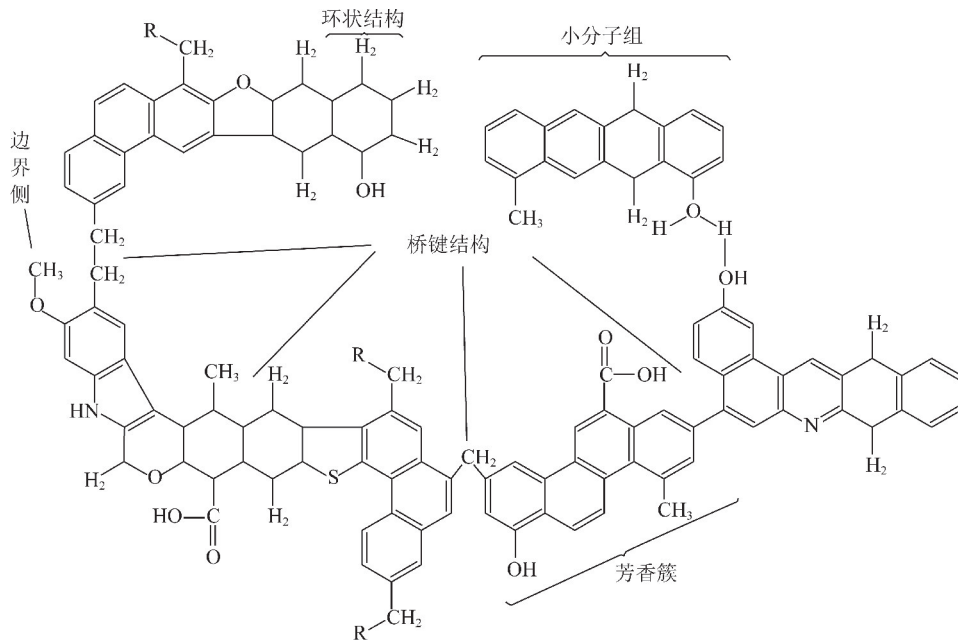


图 1 煤大分子经典模型^[31]

Fig. 1 Classical model of coal molecule^[31]

由于煤结构的复杂性,在认识煤热解反应过程方面仍存在局限。刘振宇^[32]认为煤热解过程中,一部分煤中弱共价键受热及解离产生自由基碎片,自由基反应生成挥发产物和固体产物;另一部分结构会在共价键裂解前发生重组,从而直接形成焦炭和气态小分子。FLETCHER^[33]将煤看作由脂肪结构桥键连接的芳环网络,不稳定桥键裂解既可形成边基侧链,也可缩合形成稳定桥键并释放气态分子,边基侧链最终经过裂解同样形成气态分子,最后冷凝形成焦油。总体而言,煤热解过程中芳香簇间的桥键、脂肪侧链、脂肪小分子相和芳香杂原子等不稳定化学键发生裂解,并形成自由基碎片是形成油气及半焦的关键^[29,34]。

从富氢结构表征角度,CPD 模型主要关注原始煤的 4 个参数,分别为完整桥键数量占比(p_0),平均分子簇摩尔质量(MW_{cl})、平均边基侧链摩尔质量(MW_{s})、配位数 $\sigma+1$ (即桥键和边基侧链数量),这些参数均可从 ^{13}C NMR 实验中获取^[35-37]。LIU 等^[38-39]通过实验发现 CH_2/CH_3 物质的量比的增加有助于提高热解焦油产率,而含氧官能团的增加则会降低焦油产率。原因在于 CH_2/CH_3 物质的量比的增加不仅有助于热解过程中脂肪桥键、侧链裂解,同时有助于使形成的自由基与活跃氢或甲基结合,抑制交联反应进行;含氧桥键解离能较小,有助于促进煤分子快速裂解形成气态小分子,进而降低焦油产率。

富氢结构类型及丰度在不同煤阶存在明显差异,低阶煤脂肪结构相对偏低、含氧基团相对偏高,导致褐煤虽然具有较高的挥发分产率,但焦油产率并非处于高峰值点(图2(a)),主要与含氧基团大量脱落密切相关,此阶段含氧气体产率占比最高将近30%(图2(b))。说明高挥发分煤并非代表高焦油产率煤,富氢结构特点是其最为关键的因素,使得长焰煤~气煤的焦油产率相对较高^[40-42]。

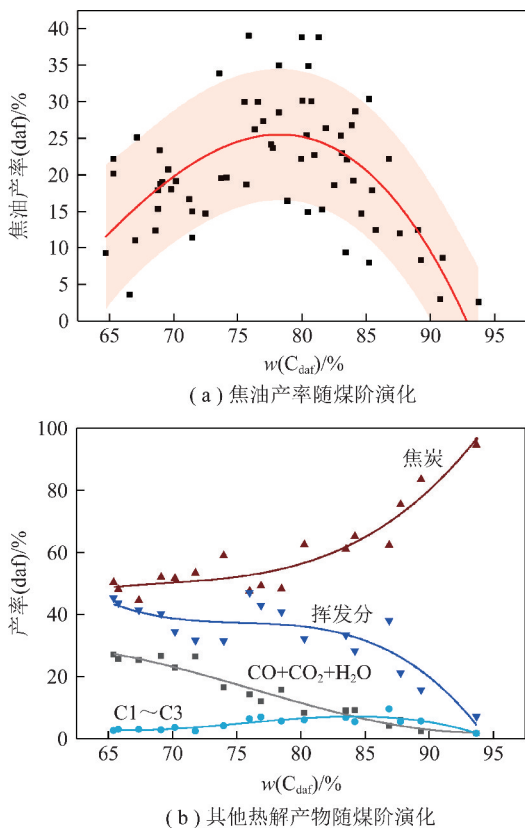


图2 煤快速热解产物随煤阶变化规律^[40-42]

Fig. 2 Flash pyrolysis products of coal with coal rank^[40-42]

由此,可得以下几点启示:① 富油煤资源潜力调查需更加关注煤中富氢结构这一关键物质结构,为富油煤生油产率及生油类型提供关键依据;② 以脂肪结构为主的不稳定桥键和边基侧链在富油煤热解中占有重要地位,脂肪桥键可采用 CH_2/CH_3 物质的量比进行表征,以体现脂肪结构的键能分布状态;③ 含氧桥键有助于提高热解反应速率,但由此造成大量含氧气体分子形成,尤其在低阶煤资源潜力认识中需加以考虑;④ 在煤变质程度的广域尺度上,可将挥发分产率作为粗略分析富油煤赋存规律的基本依据,但针对某变质阶段煤而言,需重点考查煤中关键物质结构特点,结合地质条件、岩石学特征、化学结构特征寻找高品质富油煤有利聚集区。

2 富油煤赋存的关键地质科学问题

富油煤的形成具有特定的地质历史演化过程和地质聚集条件。富油煤不同时代、相同时代不同区域、相同时代不同层位焦油产率均存在显著差异。笔者团队前期围绕鄂尔多斯盆地富油煤的焦油产率分析发现:① 陕北侏罗系长焰煤焦油产率普遍在8.7%~11.0%,而陕北三叠系气煤焦油产率集中在7.42%~17.25%,大于12%的高油煤占比较大;② 鄂尔多斯盆地西部马家滩矿区侏罗系煤焦油产率平均值为7.9%,而中部榆横矿区侏罗系煤焦油产率平均值则普遍高于10%。笔者认为富油煤的演化和聚集既与宏观层次的地质控制条件有关,又与其关键物质结构(富氢结构)的微观多样性密切相关。富油煤开发过程需要剖析富油煤关键物质结构(富氢结构)多样性原因,探究富氢结构的岩石学、沉积、生物学特征,在此基础上阐释富油煤潜在油气资源的来源、演化及聚集的地质-地球化学机制。为此,富油煤地质工作需要亟需开展以下关键科学问题的研究(图3)。

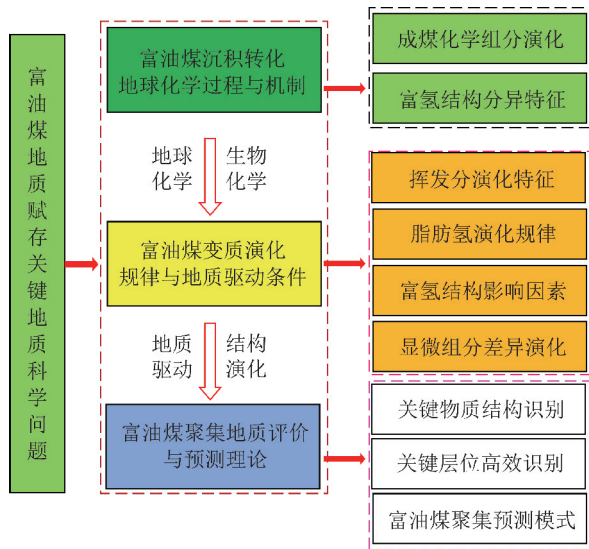


图3 富油煤关键地质科学问题研究路线

Fig. 3 Overall research approach of key geological issues for tar-rich coal

2.1 富油煤沉积转化地球化学过程与机制

2.1.1 富油煤化学组分地质化学演化特征

就成煤植物而言,低等植物形成的沉积有机质具有更好的生油能力已形成广泛共识,其中以烛煤、藻烛煤等为典型代表^[43-46]。然而,富油煤普遍由高等植物沉积转化而来,不同高等植物群落的生烃差异对富油煤形成的贡献并未得到深入探讨。植物的组成成分包括纤维素、半纤维素、木质素、树脂、油脂、蜡、蛋白质、矿物质和水分,低等植物树脂等类脂化合物占比较高,但高等植物主要由纤维素、半纤维素和木

质素 3 部分组成,其在草本植物与木本植物之间的含量差异及其对沉积转化的贡献差异值得关注。半纤维素热分解温度最低,较高 C=O 丰度使热解产物中 CO_2 产率更高;纤维素分解温度次之,较高的一OH 和 C—O 丰度使热解产物中 CO 产率偏高;而木质素最难分解,其中丰度更高的甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)使热解产物 H_2 和 CH_4 产率相对较高^[47]。

2.1.2 富油煤富氢结构分异特征

在泥炭化作用过程中,大量纤维素、半纤维素发生分解,木质素相对富集^[48]。然而,不同类型的泥炭沼泽环境(木本沼泽、草本沼泽、藓类沼泽)存在明显差异^[49],各种类型植物的降解程度受控于真菌、水体环境等条件影响^[50],虽然总体规律表现为强还原环境形成的煤富氢结构多于弱还原性煤,具有更高的焦油产率特征^[51-53],但影响富氢结构在植物类型-泥炭转化这一复杂阶段的演化路径及其分异性并未形成系统的认识。

成煤植被沉积转化过程中甲氧基等含氧官能团大量脱落,脂类化合物呈现相对富集的过程。但这一过程受到诸多因素影响,就富油煤关键物质结构演化而言,需要充分认识不同植被对富油煤富氢结构类型及丰度的约束作用,在此基础上理解泥炭化作用不同作用形式下富氢结构富集、贫化的地质-地球化学过程(图 4)。

2.2 富油煤变质演化规律及地质驱动条件

2.2.1 富油煤挥发分地质演化特征

煤变质演化过程总体呈富碳、脱氢、脱杂原子的演化趋势,伴随着煤的生烃以及水分、挥发分大量减少,但以不同基准度量煤成分指标的演化规律存在一定差异。SPEIGHT^[30]将工业分析分为水分、挥发分

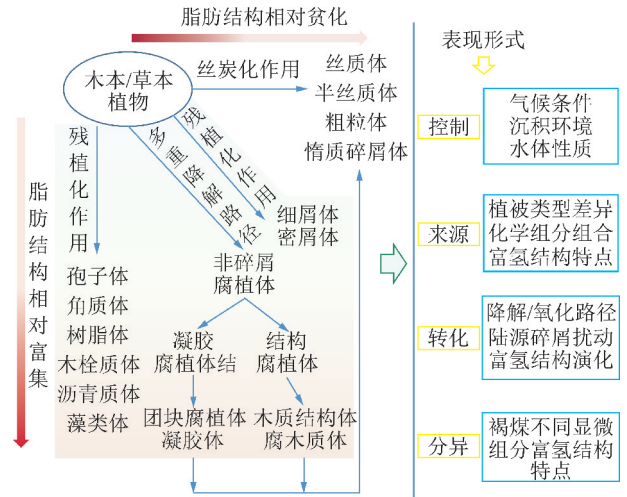


图 4 富油煤关键物质结构沉积转化路径及控制因素

Fig. 4 Pathway and control factors of hydrogen-rich structure conversion in tar-rich coal

和残余物(固定碳+灰分)进行质量分数对比,发现水分总体呈先大幅减少后缓慢增加的趋势,挥发分则呈先缓慢增加后大幅减少的特点。挥发分产率相对较高的煤类主要集中于次烟煤 A~高挥发分烟煤 A,相当于我国分类体系中的年老褐煤~肥煤阶段(图 5),挥发分产率高值区与煤热解焦油产率高值区存在一定吻合。

煤大量生烃是造成挥发分减少的根本原因,烃类物质的运移、聚集以及在有利地质条件下得以保存是形成油气藏的关键。人工热解实验表明,烃类物质的生成和运移过程不仅影响煤的生烃量和生烃类型,同时影响残余煤炭的微观物质结构。因此,富油煤在热变质条件下具有怎样的生烃过程及运、聚特点,对煤中残余油气潜力具有怎样的影响,这有待进一步深化认识。

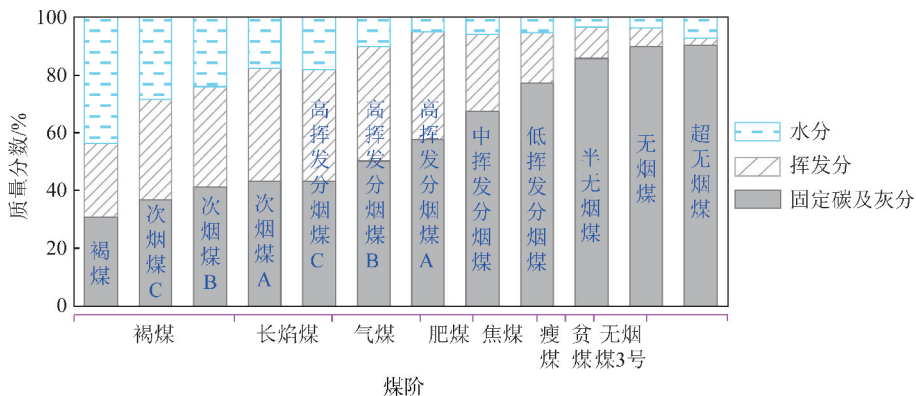


图 5 工业指标随煤阶的相对演化趋势^[30]

Fig. 5 Variation of the proximate analysis data with coal rank^[30]

2.2.2 富油煤脂肪氢地质演化特征

富油煤潜在油气资源体现在以脂肪结构为主的

富氢结构类型及丰度特点,随着煤化程度的提高,煤中氢质量分数整体呈先缓慢降低、后快速减少的特

点,其中芳香氢在低阶煤中占有一定比例但对热解油气产率贡献较小。相对应的煤中脂肪氢随煤阶总体呈先增后减的趋势,与煤热解焦油产率趋势一致(图6)。前期富氢结构相对富集,这与煤中含氧官能团大量脱落存在密切联系^[54]。

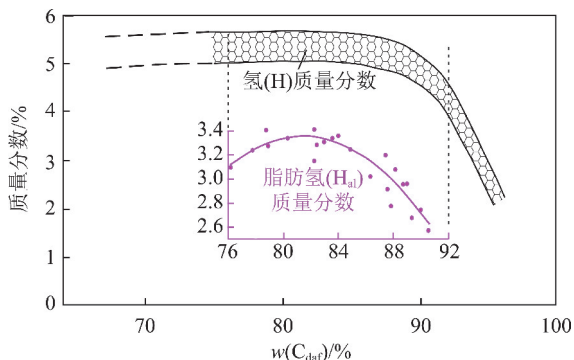


图6 煤中氢和脂肪氢质量分数随煤阶演化^[30,54]

Fig. 6 Hydrogen and aliphatic hydrogen evolution with coal rank^[30,54]

2.2.3 富油煤富氢结构地质控制因素

煤变质演化是温度、时间、压力耦合作用的结果,其中温度效应占主导地位。不同热变质方式(深成变质作用或异常热变质作用)由于所受温度、时间、压力有所不同,煤中富氢结构演化及生烃类型存在一定差异^[55-57],静应力和构造应力虽然作用机理有所区别,但均会改变煤结构特征及生烃类型^[58-59]。不仅如此,多期构造应力叠加下,煤普遍发生多期热演化阶段和二次生烃过程^[60],不同热演化路径或热演化类型对煤中富氢结构的影响有待考量。

2.2.4 富油煤显微组分差异演化规律

尽管不同显微组分随煤化程度的分子演化趋势相似,但其内部结构存在较大差异。稳定组的芳香性最低,而惰质组芳香性最高且拥有相对更高的分子量^[62-63]。稳定组生烃能力最强,含有较多的长链脂肪结构、硫元素和较少的氧、氮元素;惰质组在泥炭化阶段发生丝炭化作用,烷基侧链最短且氧、氮、硫等杂原子团含量最少,含有较为复杂的交联结构^[64-66]。镜质组往往介于二者之间,酚类和烷基芳香类物质相对较多,其脂肪结构高于原煤,含氧官能团和烷基侧链随着煤化程度的提高而不断减少^[67]。官能团类型的差异造成不同显微组分具有各自的热演化路径,即使在相同的油浸反射率(R_o)时,不同显微组分所具有官能团类型及丰度差异性较大(图7),其脂肪结构同样表现出阶段性相似或不同的演化规律^[68]。因此,不同显微组分中富氢结构演化及对热解油气贡献需要更为系统的认识。

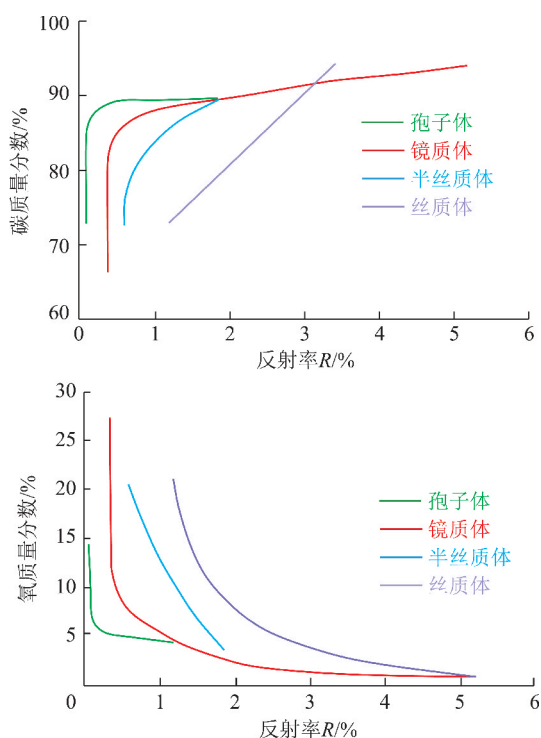


图7 不同显微组分碳和氧质量分数热演化规律^[61]

Fig. 7 Evolution of the carbon and oxygen content in different macerals^[61]

2.3 富油煤聚集的地质评价与预测理论

“摸清家底”是现阶段富油煤地质工作的重要內容。富油煤聚集的地质模式、富“油”特征和有利地质区块、关键层位的精准识别是实现富油煤高效、清洁、低碳开发的前提。因此,在富油煤勘查、评价和预测工作中亟需开展以下3方面内容:

(1)富氢结构演化模式及富“油”性响应。基于现代对应植物、泥炭和典型煤阶煤对比,多尺度分析上述物质的成分、微观结构、富氢特点及其焦油产率特征,构建富氢结构来源-演化典型序列模式,进而结合分子模拟手段揭示其能量分配、元素迁移、结构转化等分子动力学过程,探讨不同成因富氢结构演化的热解油气产出共性规律与富“油”性特点。

(2)富油煤关键层位的高分辨识别。以煤系地层沉积旋回为基础,精细分析煤系沉积相、沉积基底及三维空间分布特点,研究主要富油煤煤层的层序地层格架位置。基于单井沉积序列及其测井响应构建富油煤煤层的识别技术。分析沉积体系对富油煤富氢结构的关键控制作用,提取其中测井响应信息。

(3)富油煤聚集的地质预测模式。基于地质驱动过程,探讨低、中、高焦油产率富油煤聚集的有利地质配置,构建构造-沉积-热演化宏观体系下富油煤聚集的有利模式,耦合提炼不同地质背景富油煤岩石

学、煤质、微观结构及焦油产率特征与差异,建立针对富油煤聚集的预测模式与理论方法。

3 富油煤原位热解开发技术途径

《“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要》明确指出:“坚持立足国内、补齐短板、多元保障、强化储备,增强能源持续稳定供应和风险管控能力。夯实国内产量基础,保持原油和天然气稳产增产,做好煤制油气战略基地规划布局和管控”“制定 2030 年前碳排放达峰行动方案,完善能源消费总量和强度双控制度,推动煤炭等化石能源清洁高效安全利用”。可见,立足于“国内油气自主供给能源安全”“碳中和、碳达峰”双重战略要求,利用

富油煤禀赋的油气属性特点,探索科学、高效的“取氢留碳”的油气资源提取开发技术势在必行。而富油煤中油气资源开发与常规油气资源存在显著差异,需要借助外在手段(人工热解)实现煤中不稳定化学键裂解形成油气,属于人为诱导化学开采方式。立足于富油煤的绿色低碳化利用发展,应重点加快富油煤热解、半焦综合利用、煤气和焦油深加工等技术研发,实现梯级化充分利用煤中固定碳、油气等资源。其中,最大化提取煤中以油为主的油气资源,是富油煤热解技术研发的核心工作。目前,适用于富油煤的绿色低碳化开发技术包括:地面热解技术、井工热解技术及钻孔热解技术等。其存在的特点及方式对比见表 4。

表 4 富油煤绿色低碳化开发技术方法对比
Table 4 Technology and method of green and low-carbon utilization of tar-rich coal

技术方法	核心原理	关键技术	科学难题
地面热解一体化技术	通过地面一体化反应装置,实现富油煤热解-气化一体化、热解-化工-发电一体化高效清洁利用	(1)热解一体化反应系统; (2)高效油气分离、油气回收系统集成及智能控制	(1)气-固两相稀相流与热解反应相耦合模型问题; (2)油气尘在线高效分离机制问题
井工式原位热解技术	通过井巷工程布置方式,再利用井下巷道开展煤层分割、保温封闭,而后通过井工开展煤层加热前热解实现井下收油	(1)热解油气通道布设及煤层密封保温适宜性加热方式的选取; (2)热解后煤焦油的高效收集技术	(1)富油煤热解过程多相多场耦合机制问题; (2)加热过程中高效热交换与热对流问题; (3)煤焦油长距离输送管路保温问题
钻孔式原位热解技术	通过注热孔和油气抽采孔,采用人工辅助造缝作,通过高温介质或电加热进行热解,并通过收油钻孔实现二次加热收油	(1)注热孔与抽采孔合理化布设; (2)适宜性加热方式的选取及高效控制; (3)人工辅助造缝问题; (4)热解后煤焦油的高效收集	(1)加热过程中富油煤高效热交换与热对流问题; (2)煤焦油长距离输送管路保温问题

3.1 富油煤地面热解一体化技术

现阶段,清洁高效的富油煤地面热解一体化技术正成为该领域的发展方向,代表性技术包括:富油煤热解-气化一体化、热解-发电-化学一体化等。如:陕西延长石油集团自主研发了万吨级粉煤热解-气化一体化技术(CCSI)。该技术针对富油煤热解利用过程中,煤焦油产率低、煤焦油与粉尘分离难、半焦转化利用难、产品同质化严重等问题,依据煤的组成、结构特征以及不同组分反应性差异,独创了“一器三区”粉煤热解与气化一体化反应器,并以空气为气化剂(或氧气),将粉煤一步转化为高品质中低温煤焦油和合成气,油气尘在线分离效果明显,并实现了粉煤热解、半焦气化的分级转化和优化集成,具有流程短、能耗低、资源利用率高等优点,为富油煤地面热解-气化一体化提供了全新思路。此外,龙东生^[69]提出了以分质产品、物料互给、热能循环、积木组合、塔

状结构等为理念的一体化技术路线,并构想了一种双塔结构的低阶粉煤低温热解-气化一体化装置。此外,富油煤热解-发电一体化技术也得到煤炭界的高度关注;王建国等^[70]提出煤炭清洁高效梯级利用的解决方案,指出低阶煤热解-发电一体化技术应是后期重点发展方向;潘生杰等^[71]提出实现低阶煤分质利用的产业方向应结合煤炭资源的全联产构架,推进煤热解-化工-发电一体化高质量发展。岑可法等^[72]提出低阶煤分级转化发电技术发展路线,并指出以发电为主的煤热解气化燃烧分级转化,开展近零排放污染物灰渣资源化回收技术研究同样具有巨大潜力。可见,面向富油煤地面热解一体化技术发展,具有较强的发展潜力及预期性。

3.2 富油煤井工式原位热解技术

富油煤地面热解技术属于开采后异位热解方法,而富油煤原位热解技术因可实现“取氢固碳”的目

的,同样具有绿色低碳开发的巨大潜力。前期相关学者对煤炭地下原位热解开采技术进行过一定探索。如:葛世荣^[73]曾提出煤炭地下原位热解的2种方案,即:①通过含催化剂的高温介质开展地下煤炭原位干馏技术;②通过电磁感应、微波辐射加热技术的原位热解技术,而上述技术在页岩油原位开采中亦有探讨^[74-76]。此外,谢和平等^[77]提出煤炭原位流态化开采技术,并指出实现该技术的关键在于:小型化、精准化及稳定可控性。立足于富油煤井工式原位热解技术,通过将热量直接引入富油煤层,把煤层作为天然地下化工厂,以实现原位提取煤中焦油和煤气、并将半焦存留地下待二次开发。与低中成熟度页岩油原位开采相比,富油煤具有更大的热解生油潜力;而与煤炭地下气化技术相比,由于多数碳被固定在地下,不存在明显的采动空间而造成上覆岩层大规模损伤变形、地下水污染等问题,技术发展潜力巨大。

井工式原位热解技术是在富油煤有利区开展井巷工程布置,并利用井下巷道开展煤层分割、保温封闭处理、加热前工程布置、井下收油等;基本流程分为3步:首先,按照传统井工式开采方式,从地面凿出井筒,并采用煤层平巷分割煤层,同时开展井下油气收集系统布置;其次,在分隔煤层内部进行加热通道、热解油气通道布设,同时开展煤层密封保温;最后,开展煤层原位热解,并通过专门井下热解油气系统进行热解油气产物收集,并通过专门输运管道实现地面输送和提质(图8)。

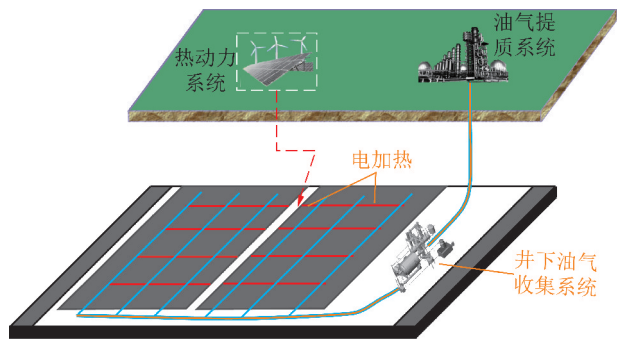


图8 富油煤井工式原位热解工艺示意

Fig. 8 Schematic map of underground in situ pyrolysis of tar-rich coal

其中,加热方式是实现井工式原位热解的重点工作之一。笔者推荐采用:①向煤层布置等密度加热棒,采用电加热方式进行热解;②采用含有催化剂的高温介质(如过热水蒸气等)进行加热。此外,探索发展大功率电加热原位热解、过热水蒸气原位热解、小型核反应堆加热原位热解、微波/电磁波加热原位热解等技术也是未来实现井工式原位热解的重要方向。但采用高功率热源面临关键的瓶颈是:煤基质导

热性低、热量易积聚,需提高煤层中流体热对流条件,因此,开展煤层预增透以实现高温介质的有效热传导与热交换,是解决煤层导热系数低的前期性工作。目前在井下煤层增透方面已积累大量成功经验^[78-79]。而煤层注热热源可通过矿区布设的太阳能、风能等可再生能源系统产生。相关热源供给方式可大幅降低地下气化热源成本,也可缓解分布式能源弃用等问题。

此外,富油煤热解后煤焦油的高效收集技术是该方法的另一关键问题。考虑热解焦油在高温条件呈气态流出,但在常温下易形成流动较弱的黏稠状或固体状。而采用井工式原位热解+井下油气收集的开采方式,可有效缩短油气运气距离,便于二次加热和储集。其不仅可大幅提高工程布置效率和准确性,同时有利于提高富油煤热解的油气产出量。此外,井工式原位热解技术为加热方式的选择提供了开放的空间条件,为热量输入提供了最短输入时间。因此,相较钻孔式原位热解技术,井工式原位热解不失为富油煤原位开发预期性较强的技术方法。

3.3 富油煤钻孔式原位热解技术

钻孔式原位热解技术是通过注热孔和油气抽采孔实现抽采循环过程,其以小钻孔为基础,并采用人工造缝作为辅助方法,通过高温介质或电加热方式开展富油煤热解,并在收油钻孔开展二次加热收油。基本流程同样可分为3步:①通过水平井形成电加热通道,抽采井与水平井相连,并在孔底造穴形成油气抽采过渡区;②在煤层中开展人工造缝形成微裂隙,并保持孔壁完整;③放置电加热棒并持续一定时长,再开展热解油气产物抽取。对应的热源供给同样可来自矿区的太阳能、风能等分布式能源。

此外,隔层式钻孔原位热解技术也可作为富油煤热解后期重点考虑的方式之一,其通过将主加热源布置在距离煤层一定距离的岩层中,并通过羽状分支与煤层沟通,通过加热使热解油气流入隔层及油气抽采过渡区(孔底洞穴),并通过油气分离与收集系统实现油气抽采(图9)。相较煤层钻孔原位热解技术而言,优点体现为:①岩层热传导性较煤层较好,可使上下煤层受热更加均匀,防止热量出现局部积聚;②围岩在低中温(200~600℃)条件下热稳定性相对较好、渗透性较高,有利于油气产物运移、产出。但隔层式加热关键在于:隔层的选取与定位,其既要保证隔层与煤层的充分沟通,同时需避免隔层在顺层方向的热损失问题。

而加热方式也是实现钻孔式原位热解需考虑的重点问题之一。其中,大功率电加热原位热解开发技

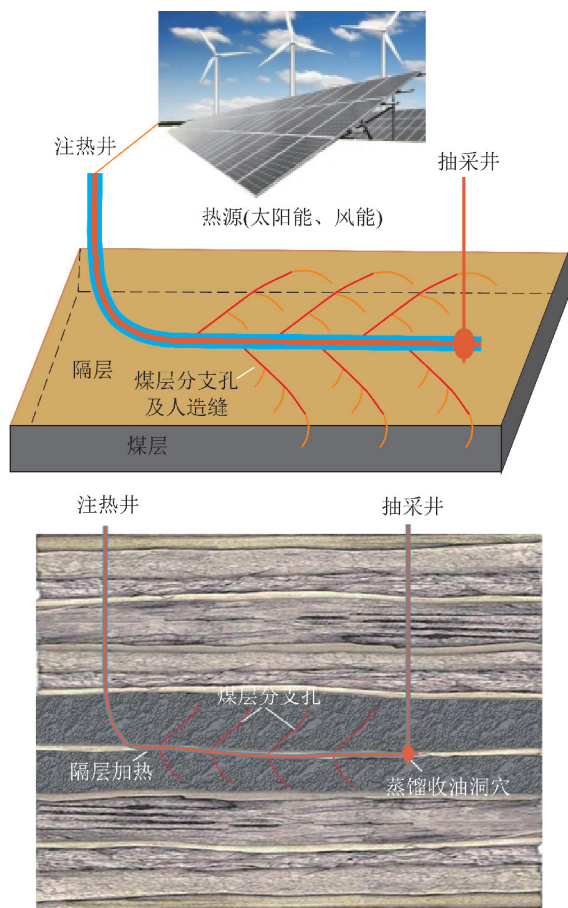


图9 富油煤钻孔式原位热解工艺示意

Fig.9 Schematic map of Borehole in-situ pyrolysis of tar-rich coal

术、过热水蒸气、超临界水加热、微波/电磁波加热等方式,在钻孔式原位热解技术同样具有较好的应用条件。但目前存在亟待解决的问题包括:①富油煤导热性相对较低,大功率热源虽可有效提高油气产出效率,但地下温度场可控性及热量局部积聚效应亟待开展专项攻关研究;②富油煤具有低孔、低渗的天然地质条件,而过热水蒸气和超临界水虽可有效改善油气产出率和产出品质,但如何最大化实现热对流与热交换,是此2种技术面临的关键科学问题;③富油煤热解不仅涉及煤层空间调整的过程,同样多相多场条件下动态热传导特性也影响热解油气的产出规律,需要关注热解过程中的煤层多相多场耦合机制问题;④煤焦油易在常温条件下凝固形成黏稠状、半固结状,如何实现煤焦油在煤层、钻孔中长距离保温运移是后期同样亟需攻克的技术难题。

4 结 论

(1)对富油煤概念及油气属性特点进行了系统化阐述,明确了富油煤主要赋存于中低阶煤类中,核心特点为因富含较多热解可生成油气的富氢结构,焦

油产率较高;其中,热解生成的半焦主要成分为固定碳,与无烟煤相近;生成的气主要为 CH_4 、 H_2 、 CO 和烃类气体等;生成的油为煤焦油,类似于重质石油,可通过前处理、加氢精制和加氢催化裂化工艺等达到清洁燃料油标准。

(2)富油煤赋存的关键地质问题为形成机理及预测理论,后期研究建议以富氢结构为切入点,从分子水平研究富氢结构的岩石学、沉积学特征及控制规律;同时,关注富油煤物质来源、沉积转化、变质演化、聚集规律及地质驱动机制;着力于富油煤作为煤基油气资源的预测模式与评价理论构建研究。

(3)富油煤绿色低碳化开发方向为:中低温热解“提取氢留碳”,笔者尝试提出了地面热解综合开发技术、井工热解技术及钻孔热解技术3条技术构想;其中,地面热解综合开发技术可通过富油煤热解-气化一体化、热解-化工-发电一体化反应装置,实现富油煤高效、清洁利用;而井工式原位热解技术通过井巷工程布置方式,利用井下巷道开展煤层分割、保温封闭,通过煤层原位加热实现井下热解收油;钻孔式原位热解技术通过注热孔加热和油气抽采孔收油,并借助人工辅助造缝,可实现加热收油。同时,对以上技术构想存在的关键性科学难题进行了简要评述。

参考文献 (References):

- [1] 中国石油集团经济技术研究院. 2020年国内外油气行业发展报告[M]. 北京:石油工业出版社, 2021.
- [2] 谢昌昌. “十四五”期间现代煤化工发展的几点思考[J]. 煤炭经济研究, 2020, 40(5): 1.
XIE Kechang. Several thoughts on the development of modern coal chemical industry during the “14th Five-Year Plan” period [J]. Coal Economic Research, 2020, 40(5): 1.
- [3] QIN Y, MOORE T A, SHEN J, et al. Resources and geology of coal-bed methane in China: A review[J]. International Geology Review, 2018, 60(5-6): 777-812.
- [4] 孔繁珠. 煤炭综合利用手册[M]. 太原:山西经济出版社, 1992: 220.
- [5] 杨倩, 伏瑜, 郭延红, 等. 陕北低阶煤低温干馏特性研究[J]. 煤炭转化, 2015, 38(4): 71-74.
YANG Qian, FU Yu, GUO Yanhong, et al. Research on low-temperature dry distillation characteristics of low-rank coal in northern Shaanxi[J]. Coal Conversion, 2015, 38(4): 71-74.
- [6] 秦勇. 化石能源地质学导论[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2017: 102.
- [7] 张磊, 林银波. 半焦替代部分无烟煤喷吹的试验研究[J]. 河南冶金, 2019, 27(5): 4-5, 50.
ZHANG Lei, LIN Yinbo. Experimental research on injection of semi-coke to substitute partial anthracite[J]. Henan Metallurgy, 2019, 27(5): 4-5, 50.
- [8] 胡发亭, 李军芳. 我国典型重质油供氢及热解性能[J]. 洁净煤

- 技术,2018,24(5):60-64,71.
- HU Fating, LI Junfang. Hydrogen supply and pyrolysis performances of typical heavy oils in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(5):60-64,71.
- [9] 史权,徐春明,张亚和,等. 低温煤焦油分子组成与加氢转化[J]. *中国科学:化学*, 2018, 48(4):397-410.
- SHI Quan, XU Chunming, ZHANG Yahe, et al. Molecular composition of low temperature coal tar and its transformation in the hydrogenation-refining process[J]. *Science China Chemistry: Chemistry*, 2018, 48(4):397-410.
- [10] 孙智慧,李稳宏,马海霞,等. 中低温煤焦油重组分分离与表征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(9):2187-2192.
- SUN Zhihui, LI Wenhong, MA Haixia, et al. Separation and characterization of middle and low temperature coal tar heavy fraction[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(9):2187-2192.
- [11] 毛学锋,李军芳,钟金龙,等. 中低温煤焦油化学组成及结构的分子水平表征[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(3):958-964.
- MAO Xuefeng, LI Junfang, ZHONG Jinlong, et al. Composition and structure molecular characterizations of medium and low temperature coal tar[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(3):958-964.
- [12] 熊道陵,陈玉娟,欧阳接胜,等. 煤焦油深加工技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2012, 18(6):53-57,83.
- XIONG Daoling, CHEN Yujuan, OUYANG Jiesheng, et al. Research progress of coal tar deep processing[J]. *Clean Coal Technology*, 2012, 18(6):53-57,83.
- [13] 范建锋,张忠清,姚春雷,等. 中温煤焦油加氢生产清洁燃料油试验研究[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(10):1868-1872.
- FAN Jianfeng, ZHANG Zhongqing, YAO Chunlei, et al. Study on hydrogenation of medium temperature coal tar to clean fuel[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(10):1868-1872.
- [14] 李保庆. 煤加氢热解研究 I. 宁夏灵武煤加氢热解的研究[J]. *燃料化学学报*, 1995, 23(1):57-61.
- LI Baoqing. Hydroprolysis of chinese coals I. Hydroprolysis of lingwu bituminous coal[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1995, 23(1):57-61.
- [15] 廖洪强,孙成功,李保庆. 焦炉气气氛下煤加氢热解研究进展[J]. *煤炭转化*, 1997, 20(2):38-43.
- LIAO Hongqiang, SUN Chenggong, LI Baoqing. Progress of coal hydroprolysis with coke-oven gas [J]. *Coal Conversion*, 1997, 20(2):38-43.
- [16] 廖洪强,孙成功,李保庆,等. 煤-焦炉气共热解特性研究 III. 热解焦油分析[J]. *燃料化学学报*, 1998, 26(1):7-12.
- LIAO Hongqiang, SUN Chenggong, LI Baoqing, et al. Copyrolysis of coal with coke oven gas III. Analyses of tar[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, 26(1):7-12.
- [17] 杨景标,蔡宁生. 应用 TG-FTIR 联用研究催化剂对煤热解的影响[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(6):650-654.
- YANG JingBiao, CAI Ningsheng. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(6):650-654.
- [18] ZHANG L, XU S, ZHAO W, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[J]. *Fuel*, 2007, 86(3):353-359.
- [19] 郝丽芳,李松庚,崔丽杰,等. 煤催化热解技术研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2012, 40(10):108-112.
- HAO Lifang, LI songgeng, CUI Lijie, et al. Research progress of coal catalytic pyrolysis technology [J]. *Coal Science and Technology*, 2012, 40(10):108-112.
- [20] 钟梅,马凤云. 不同气氛下煤连续热解产物的分配规律及产品品质分析[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(12):1427-1436.
- ZHONG Mei, MA Fengyun. Analysis of product distribution and quality for continuous pyrolysis of coal in different atmospheres [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(12):1427-1436.
- [21] HAN J, WANG X, YUE J, et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 122:98-106.
- [22] 高超,马凤云,马空军,等. 热解气氛对煤催化热解焦油品质的影响[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(8):1956-1962.
- GAO Chao, MA Fengyun, MA Kongjun, et al. Effect of pyrolysis gas on the tar quality from coal catalytic pyrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(8):1956-1962.
- [23] MUSHTAQ F, MAT R, ANI F N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39:555-574.
- [24] DONG C, JIN L, LI Y, et al. Integrated process of coal pyrolysis with steam reforming of methane for improving the tar yield [J]. *Energy & fuels*, 2014, 28(12):7377-7384.
- [25] VASSILEV S V, VASSILEVA C G, VASSILEV V S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview [J]. *Fuel*, 2015, 158:330-350.
- [26] FU Y, GUO Y H, ZHANG K X. Effect of three different catalysts (KCl, CaO, and Fe₂O₃) on the reactivity and mechanism of low-rank coal pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3):2428-2433.
- [27] JIANG H, WANG M, LI Y, et al. Integrated coal pyrolysis with steam reforming of propane to improve tar yield [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 147:104805.
- [28] 张代钧,鲜学福. 煤大分子结构研究的进展[J]. *重庆大学学报:自然科学版*, 1993, 16(2):58-63.
- ZHANG Daijun, XIAN Xuefu. The advance in the study of the macromolecular structure of coals [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1993, 16(2):58-63.
- [29] 张双全,吴国光. 煤化学 [M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2015:33-45.
- [30] SPEIGHT J G. The chemistry and technology of coal [M]. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [31] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1993, 72(5):587-597.
- [32] 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):1431-1438.
- LIU Zhenyu. Advancement in coal chemistry: Structure and reactivity [J]. *Science China Chemistry: Chemistry*, 2014, 44(9):1431-1438.
- [33] FLETCHER T H. Review of 30 years of research using the chemical percolation devolatilization model [J]. *Energy & Fuels*, 2019,

- 33(12):12123-12153.
- [34] NIE F, MENG T, ZHANG Q. Pyrolysis of low-rank coal: from research to practice[J]. *Pyrolysis*, 2017, 319-339.
- [35] GRANT D M, PUGMIRE R J, FLETCHER T H, et al. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics[J]. *Energy & Fuels*, 1989, 3(2): 175-186.
- [36] FLETCHER T H, KERSTEIN A R, PUGMIRE R J, et al. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of ^{13}C NMR data to predict effects of coal type[J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(4): 414-431.
- [37] WATT M, FLETCHER T H, BAI S, et al. Chemical structure of coal tar during devolatilization[A]. *Symposium (International) on Combustion* [C]. Elsevier, 1996, 26(2): 3153-3160.
- [38] LIU P, WANG L, ZHOU Y, et al. Effect of hydrothermal treatment on the structure and pyrolysis product distribution of Xiaolongtan lignite[J]. *Fuel*, 2016, 164: 110-118.
- [39] LIU P, LE J, WANG L, et al. Relevance of carbon structure to formation of tar and liquid alkane during coal pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2016, 183: 470-477.
- [40] XU W C, TOMITA A. Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals[J]. *Fuel*, 1987, 66(5): 627-631.
- [41] FREIHAUT J D, PROSCIA W, KNIGHT B, et al. Combustion properties of micronized coal for high intensity combustion applications [R]. United Technologies Research Center, East Hartford, CT (USA), 1989.
- [42] FLETCHER T H, KERSTEIN A R, PUGMIRE R J, et al. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon- 13 NMR data to predict effects of coal type[J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(4): 414-431.
- [43] 朱丽英. 早古生代高变质藻煤的煤岩特征及其地质意义[J]. *地质论评*, 1983, 29(3): 245-261.
ZHU Liying. Petrography of early paleozoic highly metamorphosed boghead coal and its geological significance [J]. *Geological Review*, 1983, 29(3): 245-261.
- [44] CADLE A B, CAIRNCROSS B, CHRISTIE A D M, et al. The karoo basin of South Africa: Type basin for the coal-bearing deposits of southern Africa [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1993, 23(1-4): 117-157.
- [45] HAN Z. Organic geochemistry and petrology of torbanite, cannel coal and their constituent macerals[D]. Carbondale: Southern Illinois University, 1995.
- [46] 柳益群, 冯乔, 郝建荣. 吐-哈盆地侏罗系油藏煤成油问题的讨论[J]. *石油与天然气地质*, 2002, 23(4): 326-331.
LIU Yiqun, FENG Qiao, HAO Jianrong. Discussion on oil derived coal in the Jurassic oil pool in Turfan-Hami Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2002, 23(4): 326-331.
- [47] YANG H, YAN R, CHEN H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [48] HATCHER P G, LERCH III H E, KOTRA R K, et al. Pyrolysis GC-MS of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal [J]. *Fuel*, 1988, 67(8): 1069-1075.
- [49] MOORE T R, LARGE D, TALBOT J, et al. The stoichiometry of carbon, hydrogen, and oxygen in peat [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, 123(10): 3101-3110.
- [50] DAI S, BECHTEL A, EBLE C F, et al. Recognition of peat depositional environments in coal: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103383.
- [51] 吴观茂, 赵师庆. 不同还原型腐植煤及其镜质组化学工艺性质研究[J]. *中国煤田地质*, 1994, 6(3): 34-40.
WU Guanmao, ZHAO Shiqing. Study of chemical technological properties of different types of reducing coal and its vitrinites [J]. *Coal Geology of China*, 1994, 6(3): 34-40.
- [52] 叶道敏. 试论等变质煤镜质体性质差异之普遍性[J]. *煤田地质与勘探*, 2003, 31(2): 1-4.
YE daomin. On the universality of the vitrinite property diversity in iso-metamorphosed coals [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2003, 31(2): 1-4.
- [53] LIU P, ZHANG D, WANG L, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment [J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [54] GHOSH A K, BANDOPADHYAY A K. Formation of thermogenic gases with coalification; FTIR and DFT examination of vitrinite rich coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103379.
- [55] FREDERICKS P M, WARBROOKE P, WILSON M A. A study of the effect of igneous intrusions on the structure of an Australian high voltage bituminous coal [J]. *Organic Geochemistry*, 1985, 8(5): 329-340.
- [56] 陈义林. 基于精细解吸过程的无烟煤重烃浓度异常及其成因探讨[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
CHEN Yilin. Abnormal concentration and origin of heavy hydrocarbon in anthracite based on refined desorption process [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.
- [57] SHI Q, QIN B, BI Q, et al. An experimental study on the effect of igneous intrusions on chemical structure and combustion characteristics of coal in Daxing Mine, China [J]. *Fuel*, 2018, 226: 307-315.
- [58] CAO D Y, LI X M, ZHANG S R. Influence of tectonic stress on coalification; Stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(1): 43-54.
- [59] DUAN T H, WANG Z T, LIU Z J, et al. Experimental study of coal pyrolysis under the simulated high-temperature and high-stress conditions of underground coal gasification [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1147-1158.
- [60] 秦勇, 张有生, 朱炎铭, 等. 煤中有机质二次生烃迟滞性及其反应动力学机制[J]. *地球科学*, 2000, 25(3): 278-282.
QIN Yong, ZHANG Yousheng, ZHU Yanming, et al. Lagging and reaction kinetic mechanism of hydrocarbon regeneration from organic matters in coals [J]. *Earth Science*, 2000, 25(3): 278-282.
- [61] MASTALEZ M, BUSTIN R M. Electron microprobe and micro-FTIR analyses applied to maceral chemistry [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1993, 24(1-4): 333-345.
- [62] CHEN Y, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, et al. Character-

- ization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 104: 22–33.
- [63] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS H W, et al. Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals[J]. *Fuel*, 2015, 142: 9–20.
- [64] PANDOLFO A G, JOHNS R B, DYRKACZ G R, et al. Separation and preliminary characterization of high-purity maceral group fractions from an Australian bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 1988, 2(5): 657–662.
- [65] 唐修义. 有关煤成烃的基本认识[J]. *地学前缘*, 1999, 6(B5): 204–208.
- TANG Xiuyi. Some basic understandings of coal-generated hydrocarbons[J]. *Earth Science Frontiers*, 1999, 6(B5): 204–208.
- [66] WALKER R, MASTALERZ M. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: Controls on coking[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 58(3): 181–191.
- [67] LI W, ZHU Y, CHEN S, et al. Research on the structural characteristics of vitrinite in different coal ranks[J]. *Fuel*, 2013, 107: 647–652.
- [68] O'KEEFE J M K, BECHTEL A, CHRISTANIS K, et al. On the fundamental difference between coal rank and coal type[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 118: 58–87.
- [69] 龙东生. 低阶粉煤热解-气化一体化装置构想[J]. *洁净煤技术*, 2017, 23(5): 46–49, 55.
- LONG Dongsheng. Integration of pyrolysis and gasification of low rank pulverized coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2017, 23(5): 46–49, 55.
- [70] 王建国, 赵晓红. 低阶煤清洁高效梯级利用关键技术与示范[J]. *中国科学院院刊*, 2012, 27(3): 382–388.
- WANG Jianguo, ZHAO Xiaohong. Demonstration of key technologies for clean and efficient utilization of low-rank coal[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2012, 27(3): 382–388.
- [71] 潘生杰, 陈建玉, 范飞, 等. 低阶煤分质利用转化路线的现状分析及展望[J]. *洁净煤技术*, 2017, 23(5): 7–12.
- PAN Shengjie, CHEN Jianyu, FAN Fei, et al. Present situation analysis and prospect of low rank coal quality-based utilization conversion route[J]. *Clean Coal Technology*, 2017, 23(5): 7–12.
- [72] 岑可法, 倪明江, 骆仲泮, 等. 基于煤炭分级转化的发电技术前景[J]. *中国工程科学*, 2015, 17(9): 118–122.
- CEN Kefa, NI Mingjiang, LUO Zhongyang, et al. The prospect of power generation technology based on coal staged conversion[J]. *Strategic Study of CAE*, 2015, 17(9): 118–122.
- [73] 葛世荣. 深部煤炭化学开采技术[J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(4): 679–691.
- GE Shirong. Chemical mining technology for deep coal resources[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(4): 679–691.
- [74] 刘洪林, 刘德勋, 方朝合, 等. 利用微波加热开采地下油页岩的技术[J]. *石油学报*, 2010, 31(4): 623–625.
- LIU Honglin, LIU Dexun, FANG Chaohe, et al. Microwave heating technology of in-situ oil shale developing[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(4): 623–625.
- [75] 李隼, 汤达祯, 薛华庆, 等. 中国油页岩原位开采可行性初探[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(1): 58–64.
- LI Jun, TANG Dazhen, XUE Huaqing, et al. Discussion of oil shale in-situ conversion process in China[J]. *Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition)*, 2014, 36(1): 58–64.
- [76] 王薇. 油页岩热解反应特性及机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
- WANG Wei. Characteristics and mechanism of oil shale pyrolysis[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2016.
- [77] 谢和平, 鞠杨, 高明忠, 等. 煤炭深部原位流态化开采的理论与技术体系[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(5): 1210–1219.
- XIE Heping, JU Yang, GAO Mingzhong, et al. Theories and technologies for in-situ fluidized mining of deep underground coal resources[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(5): 1210–1219.
- [78] 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.
- [79] 秦勇, 李恒乐, 张永民, 等. 基于地质-工程条件约束的可控冲击波煤层致裂行为数值分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(1): 108–118, 129.
- QIN Yong, LI Hengle, ZHANG Yongmin, et al. Numerical analysis on CSW fracturing behavior of coal seam under constraint of geological and engineering conditions[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 108–118, 129.