

富油煤绿色低碳转化技术研究进展

吴志强,杨盼曦,郭伟,俞尊义,王晶,李红强,李明杰,魏进家,杨伯伦

(西安交通大学 陕西省能源化工过程强化重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要: 受限于我国相对富煤贫油少气的能源禀赋,拓展非常规油气资源供给途径保障我国能源安全至关重要。富油煤是一类富含易断裂弱键结构且具有较高焦油产率的强资源属性煤种,将其高效清洁转化提取其中潜在的油气资源是极有发展前景的煤炭利用方式。聚焦于富油煤地面快速热解提油、地下原位热解提油以及与生物质协同热解等3种典型工艺路线,分别从研究进展及面临的挑战、反应机理及研究方法、工艺过程分析及优化、工艺装置开发及应用方向等4个方面进行详细阐述与总结。富油煤地面快速热解提油具有焦油收率高的优势,但同时也面临焦油品质差、粉尘分离困难的挑战。阐述了富油煤快速热解动力学模型建立及修正、工艺参数调控及优化、相关工艺装置总结及分析等方面进展。地下原位热解提油指富油煤不经开采直接在地下加热、热解,所得油气产物经采出至地面分离加工的新技术,具有占地面积小、开采费用少、排放污染小的优势,但也面临储层非均质、产物运输路径长损失大、地层应力高、孔隙压力大等挑战。从地下原位热解的热力学特性分析、过程强化探究、模拟实验装置开发等方面进行论述。富油煤与生物质协同热解可协调二者各自作为碳基热解原料的局限性,实现“碳氢互补、协同调质”,在进一步提高挥发分收率的同时实现热解规模化生产。协同热解仍面临产物定向调控困难、固相产物结构演变机制不明晰、反应器内物料均匀混合不充分等挑战。综述了富油煤与生物质协同热解中关键有机组分间相互作用机理、固相产物结构影响机制及利用技术、系列化规模装置开发等,并简要介绍了富油煤高效转化的其他分支技术,包括微生物转化、直接制油以及间接制油3种工艺特点及发展现状。富油煤作为储量丰富的油气替代资源,明确其主要转化提油工艺可以为其合理高效低碳利用提供有力的理论指导,为我国未来的能源发展道路提供更多选择。

关键词: 富油煤;快速热解;地下原位热解;绿色低碳;协同热解

中图分类号: TQ530.2

文献标志码: A

文章编号: 2097-3357(2023)01-0138-28

Research progress on green and low-carbon conversion technology of oil-rich coal

WU Zhiqiang, YANG Panxi, GUO Wei, YU Zunyi, WANG Jing, LI Hongqiang, LI Mingjie, WEI Jinjia, YANG Bolun

(Shaanxi Key Laboratory of Energy and Chemical Process Intensification, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Due to China's energy endowment of rich in coal while poor in oil and gas, it is crucial to develop and expand new ways of supplying unconventional oil and gas resources in order to guarantee China's energy security. China has abundant coal resources, among which oil-rich coal is considerable and widely distributed. Oil-rich coal is a kind of coal with strong resource attribute and high tar yield (7%-12%). It is rich in breakable weak bond structure. Its efficient and clean conversion to extract the potential oil and gas resources is a very promising way of coal utilization.

收稿日期: 2023-11-05 **修回日期:** 2023-12-10 **责任编辑:** 张晓宁

基金项目: 华能集团总部科技课题能源安全技术专题资助项目(HNKJ20-H87);陕西省创新能力支撑计划资助项目(2023-KJXX-004, 2023-CX-TD-26)

作者简介: 吴志强(1987—),男,内蒙古赤峰人,教授。E-mail: zhiqiang-wu@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 吴志强,杨盼曦,郭伟,等.富油煤绿色低碳转化技术研究进展[J].绿色矿山,2023,1(1):138-165.

WU Zhiqiang, YANG Panxi, GUO Wei, et al. Research progress on green and low-carbon conversion technology of oil-rich coal[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 138-165.



移动阅读

This paper focuses on three mature oil-rich coal's conversion processes: ground fast pyrolysis for oil extraction, underground in-situ pyrolysis for oil extraction, and synergistic conversion of coal and biomass for oil extraction, respectively. From four aspects of the latest progress and challenges, the essential mechanism and research methods, process analysis and optimization, process device development and application, the basic development of each process was elaborated and summarized in detail. Rapid pyrolysis of pulverized coal for oil extraction is characterized by small particle size and high heating rate, therefore it has the advantage of high tar yield, but it also faces the challenges of poor tar quality and difficult gas-solid separation. This paper mainly reviewed the establishment and modification of fast pyrolysis kinetic models, process parameter regulation and optimization, as well as the summary and analysis of related process devices. Underground in-situ pyrolysis for oil extraction refers to the new technology that coal is directly heated and pyrolyzed underground without mining, with oil and gas products are transported to the ground through the extraction wells, which has the advantages of small footprint, low mining cost, and low emission pollution, but it also faces the challenges of non-homogeneity of the reservoir, large loss of the product in the long transport path, high formation stress, and high pore pressure. This paper provided a comprehensive summary from the thermodynamic characterization of underground in-situ pyrolysis, process enhancement investigation, simulation experimental device development and construction. Coal and biomass synergistic thermal conversion can coordinate the limitations of coal and biomass as carbon-based pyrolysis feedstocks, realize carbon and hydrogen complementary, achieving pyrolysis scale production while improving volatile fraction yield. However, the synergistic pyrolysis still faces challenges such as the difficulty of product orientation regulation, the unclear mechanism of solid-phase product structure evolution, and the difficulty of homogeneous mixing of materials in the reactor. This paper summarized in detail the mechanism of interaction between coal and biomass in synergistic pyrolysis, the mechanism of solid-phase product structure and utilization technologies, and the development and evaluation of series-scale devices. In addition, this paper also briefly introduced the characteristics and development status of other branch technologies for the efficient conversion of oil-rich coal, including microbiological conversion, direct oil production and indirect oil production. As an emerging oil and gas alternative resource with rich reserves, clarifying the characteristics of its main oil extraction processes can provide a strong theoretical guidance for its rational and efficient utilization, providing more choices for China's future energy development path.

Key words: tar-rich coal; rapid pyrolysis; underground in-situ pyrolysis; green and low-carbon; synergistic pyrolysis

2022 年煤炭全球消耗量为 160.10 EJ, 占全球能源消耗量的 26.90%^[1]。煤炭市场震荡剧烈价格暴涨, 需求增速 1.2%, 创历史新高, 首次突破 80 亿 t。俄乌冲突导致的欧洲能源危机使煤炭贸易动态、价格水平和供需格局发生了巨大变化, 高天然气价格导致欧洲部分国家重启燃煤发电^[2]。2022 年中国煤炭消费量占能源消费总量的 56.2%, 长期以来形成的“以煤为主”的能源结构短期内难以根本改变^[3]。煤炭在中国能源结构和国民经济中发挥着“压舱石”的作用^[4]。持续推进煤炭清洁高效利用技术进步, 把技术创新有机融入能源体系转型的全过程, 可为中国经济-社会-环境系统高质量和谐发展提供充分保障^[5]。

煤炭不仅是可直接利用的一次能源, 也是重要的化工生产原料。对其进行合理转化可充分提取其中潜在的物质资源价值, 生产多种高附加值化学品, 获得更高的经济收益。从矿产资源视角出发, 以煤转化

所得焦油产率的高低进行分类, 焦油产量较高的一类煤炭被划分为富油煤。焦油产率在 7%~12% 的煤炭为富油煤, 焦油产率大于 12% 的煤炭为高油煤^[6]。笔者基于广义富油煤概念展开讨论, 即为焦油产率大于 7% 的煤炭。作为一种中低成熟度的煤基油气资源, 富油煤挥发分大于 30%, 镜质体反射率为 0.5%~1.0%, 其最大的结构特点是含有富氢结构, 即反应活性较高的脂肪族桥键及侧链^[7-8]。国家能源局在《2023 年能源工作指导意见》明确指出, 开展富油煤分质分级利用示范, 提高清洁煤和油气供应保障能力^[9]。

笔者聚焦于 3 种典型的富油煤绿色开发低碳转化利用技术: 快速热解、地下原位热解以及与生物质协同热解。快速热解是指富油煤煤粉在大于 100 °C/s 的加热速率下迅速达到终温进行热分解^[10]。快速热解在短时间内完成, 具有焦油收率较高的优势, 但同样面临着焦油中重质组分过高、粉尘分离困难的挑

战^[11]。地下煤炭原位热解(UCP, Underground Coal Pyrolysis)是指富油煤在地下通过热载体传递热量进行加热,当达到一定温度时,煤层原位进行热解,挥发分经由地底煤层内多尺度裂隙结构或水平井流动至抽采井,采出至地面分离后获得油气产物,剩余焦炭留在地下,经余热回收后其疏松的多孔结构可用来封存CO₂^[12-13]。富油煤与生物质协同热转化是化石能源和可再生能源耦合利用重要途径之一,富油煤和生物质协同热解可实现碳氢互补,协同调质。笔者将围绕上述3种典型富油煤转化工艺及其他相关工艺,对工艺特点、科学研究方法、过程优化调控及工艺装置开发等方面进行详细论述,为富油煤的清洁高效利用提供更综合、更全面的视角。

1 富油煤粉煤地面快速热解提油研究进展

1.1 地面快速热解技术

随着现代机械化开采技术的普及,包括富油煤在内的不同类型煤炭粉煤率高达70%,开发粉煤清洁高效转化工艺至关重要^[14-15]。粉煤是指粒度小于6 mm的煤颗粒^[16],在相同的热流密度下能够达到更高的升温速率,因此包括富油煤在内的粉煤原料通常与快速热解工艺(升温速率为 $10^3 \sim 10^4$ K/s)相匹配。在快速热解过程中,挥发分在较短时间内释放,热解反应生成的一次产物及大分子碎片快速从煤颗粒内部向外扩散,可在一定程度上降低二次反应发生,从而提高焦油产率并降低半焦产率^[17]。粉煤快速热解焦油收率较高的工艺特点与富油煤本身产油潜力较大的原料属性相匹配,因此快速热解是富油煤转化制油中的重要工艺路线。相较于传统块煤慢速热解工艺,快速粉煤热解的区别主要体现在3个方面:高升温速率、短停留时间与挥发分高压差。高升温速率主要影响热解的一次反应;短停留时间主要影响了热解的二次反应;而颗粒内外巨大的压差则同时影响热解的一次与二次反应。由于挥发分的迅速释放,颗粒内部会形成极大的挥发分浓度梯度,从而导致颗粒内外产生巨大压差,煤粉颗粒内部存在高达兆帕且沿颗粒径向变化的压力分布,对非均相脱挥发分反应及均相挥发分之间的反应均存在显著影响。热解一次、二次反应的变化都对焦油产物的产率与品质存在显著影响,这也从原理上解释了粉煤快速热解区别于传统煤炭热解的工艺特点为何会导致产物分布的差异。

自20世纪80年代以来,为适应于数量不断增长的粉煤原料,我国已开发出多种快速热解工艺路线。尽管已存在大量成功运行的中试与示范工程,充分证明了其可行性,但目前仍缺少能够长时间稳定运行的

大规模热解技术^[18]。制约快速热解技术工业化的问题主要在于焦油品质差,其中重质组分与粉尘含量过高;热解过程中粉尘含量大且粒径小,不仅影响热解系统的稳定运行,也导致热解产物中夹带严重与后续三相分离困难^[19-20]。在重质焦油及粉尘夹带的共同影响下,焦油黏度增大,输运损耗增大,易造成器壁结焦、管道堵塞等问题,进一步阻碍了粉煤快速热解技术的连续化运行与工业放大^[21]。

快速技术面临挑战的根源来自于其区别于常规热解的工艺特点。刘振宇^[22]指出,热解过程中颗粒内部热质传递存在空间反向性,如图1(a)所示。快速热解过程中,尽管较高的升温速率降低了挥发分的停留时间,但实现高升温速率的前提是增大环境与颗粒之间的温差,即提高外热源温度。高温下一次产物发生缩聚反应的速率增大,导致焦油中重质组分比例增大。快速热解过程中升温速率与热解终温对产物比例分布与焦油质量有显著影响,实验证实高升温速率会同时提高焦油产率与焦油中重质组分比例^[23]。颗粒内部存在的压力梯度也会对热解过程造成不良影响,如图1(b)所示。当内外压差超过一定临界值后,会推动煤粉颗粒的破碎,从而产生大量粉尘^[24];高压会限制焦油的闪蒸释放过程,从而降低了焦油收率与轻质组分含量。针对富油煤粉煤等快速热解存在的“高焦油收率、低焦油品质、高粉尘夹带”的工艺特点,需要对整体工艺过程进行合理调控与优化以克服其现有局限性。然而,粉速热解工艺设计涉及过程变量众多,若仅依靠实验对每种工艺参数组合进行尝试并不可行。因此,需要基于快速热解过程中富油煤微观分子及宏观颗粒结构演化的机理特点,综合已获得的典型实验数据,对快速热解过程建立合适的动力学模型。合理的热解动力学模型不仅可高效准确地预测未知工况的三相产物分布及焦油组成,也可作为过程参数的优化及工艺流程的放大提供可靠的理论指导。

1.2 地面快速热解动力学特性

1.2.1 快速热解动力学模型的建立

描述复杂有机固体热解的动力学模型主要可分为经验动力学与半机理动力学及机理模型^[25]。经验动力学热解过程处理采用黑箱模型,不考虑具体的煤分子结构及演化过程,基于实验数据进行数学处理获得总包动力学表达式。最初常用的经验动力学模型包括单一反应模型^[26]、双竞争反应模型^[27]等,在一定温度范围内,动力学参数固定为常数。随着非等温热分析技术的发展,近年来等转化率法、分布式活化能法在经验动力学拟合中应用更为广泛^[28]。热解活化能及反应机理形式不再固定,而是随着热解转化率

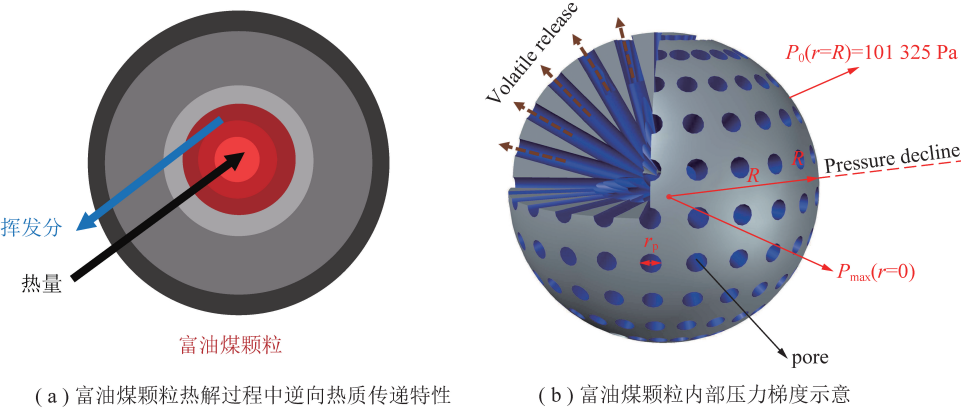


图 1 富油煤热解过程热质特性及内部压力梯度

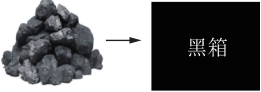
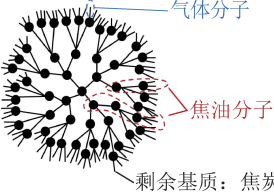
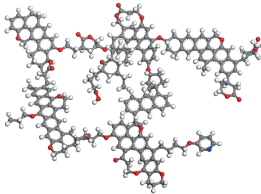
Fig.1 Heat and mass transfer characteristics during pyrolysis and internal pressure gradient of oil-rich coal

的增大而变化。将热解动力学参数处理为转化率的函数不仅可更直观地展示热解历程中反应发生的难易程度,也有助于导出更为准确的动力学表达式。半机理动力学模型则是通过对富油煤分子结构及热解反应网络进行合理简化,在部分考虑实际富油煤结构特性的情况下,进行计算预测热解产物分布。目前发展较为完善的半机理动力学模型主要为网格动力学模型,例如 CPD(Chemical Percolation Devolatilization)模型^[29]、FLASHCHAIN 模型^[30]与 FG - DVC (Functional Group - Devolatilization Vaporization

Crosslink)模型^[31]。其均将煤分子结构简化为点线连接的拓扑结构,将复杂反应体系简化为服从一级反应动力学的基元反应网络,基于晶格参数更新、渗透概率统计获得三相产物分布的经时变化。机理动力学主要是指 Reaxff MD(Reactive force field Molecular Dynamics)反应力场分子模拟。模型中不对煤分子结构及断键反应进行过多简化与假设。无需预先定义化学反应路径,直接构建出富油煤分子三维分子结构在匹配的反应力场中进行模拟,即可获得热解历程中断键反应、分子演化相关的信息^[32]。

表 1 3 种热解动力学模型对比

Table 1 Comparison of three pyrolysis kinetic models

热解动力学模型	经验模型	半机理模型	机理模型
典型代表	单一反应模型,竞争反应模型,分布式活化能模型	CPD 模型,FLASHCHAIN 模型,FG-DVC 模型	反应力场分子模拟
富油煤分子结构建模			
反应过程描述	将整体热解过程简化为具有固定动力学参数的单一反应或竞争反应	最外围侧链的断裂生成轻质气体,不稳定桥键断裂生成的独立碎片对应为胶质体,胶质体闪蒸生成焦油,剩余交联网络为半焦	将键级描述为原子间距离的函数,通过求解体系的能量方程,模拟化学反应中键的断裂与生成,从而得到不同种类的分子产物
输入参数获取方式	依据不同升温速率实验中热失重与产物分布随时间变化的实验数据进行拟合	¹³ C 固体核磁分析获取骨架碳信息,吡啶提取分析获取单体分子量分布信息	¹³ C 固体核磁分析获取骨架碳信息,红外分析/XPS 分析获取官能团分布信息
优点	数据处理简单 涉及输入参数少 动力学参数物理意义明确	对富油煤分子结构及热解反应过程进行了合理简化,较为准确地预测三相产物分布,求解效率高	能够模拟热解过程中富油煤分子具体的演化过程,能够获得具体全面的产物组成信息
局限性	无法反映热解过程本质,对不同体系的适用性差无法获得三相产物分布	无法获得产物具体的分子组成信息,网格动力学中概率统计计算数学表达繁琐	模拟工况与实际工况不匹配,计算效率低

随着对煤炭结构与热解机理认知的深入以及计算水平效率的提升,热解动力学模型正朝着动态化、微观化、精细化、复杂化的方向发展。从最初只能描述宏观失重的经验动力学模型,逐渐转向能够预测三相产物分布的半经验网格模型,再到能够精确描述产物分子结构与组成的分子模拟。热解动力学模型关注的空间尺度不断减小,描述的分子结构信息更为精细,但也需要同步缩小的时间尺度以及更多的结构描述输入参数。换言之,动力学模型实现更高预测精度的背后需要更多初始结构信息以及更大计算时间与资源的支撑。在富油煤快速热解的工程放大与实践中,动力学模型的选择存在一个平衡,应当在兼顾模型预测精度与计算细节的同时保证计算负荷在可接受的范围内。

1.2.2 快速热解动力学参数获取

经验模型中动力学参数的获取相对简单,主要依据不同升温速率实验中热失重与产物分布随时间变化的实验数据拟合。经验模型对热解过程的解析不涉及热解机理,将热解过程的数学描述简化为简单的表达式,该动力学拟合方法通用性强,但适用性差,一般只适用于预测与描述特定体系的热解特性。此外,该方法一般只适用于慢速热解体系的描述。慢速热解实验中升温速率与温度的调控更为精准,获得实验数据能够更好匹配实验工况参数,但对于快速热解,升温速率的准确控制以及原料温度的实时监测相对困难,且反应时间短,产物收率以及分布测量的准确性也难以保证。基于热重实验数据,采用等转化率法与分布式活化能法均可计算得到热解动力学参数随参数的变化,通过简单代数平均即可得到热解过程的表观活化能^[33-36]。然而,基于经验动力学模型导出的动力学表达式均不具有广泛的适用性,仅能作为辅助参数分析与预测相同原料在不同工况下的热失重特性。富油煤快速热解的目标产物为焦油,而以总挥发分产率为输出量的经验动力学函数也无法计算确切的焦油产率。但经验动力学模型数据处理方法简单,获得动力学参数物理意义明确,若只针对某一固定煤种探究其热解特性,则是一种高效便捷的方法。

尽管半经验动力学模型对富油煤分子结构进行了简化,但仍需要部分煤炭结构表征信息以半定量描述并建构煤分子二维拓扑结构。CPD模型将煤分子简化为点线连接的二维伪晶格结构,需要预先通过固体核磁共振谱分析获得煤炭骨架碳信息,继而确定煤分子结构中关键几何参数。FLASHCHAIN模型将煤分子结构简化为一系列大小不等的直链分子混合物。抽象煤分子模型中基本结构单元的比例与分子量除了依赖于骨架碳信息,还引入了吡啶萃取物提取分析

数据描述大分子结构中桥键连接、单体/中间体的分布情况。FG-DVC模型主要分为两大模块,描述气体释放行为的官能团分布子模型以及描述焦油释放行为的脱挥发分-蒸发-缩聚模型。其中描述焦油分子碎片行为的DVC模型主要涉及煤炭骨架变化的描述,因此同样需要核磁输入数据建立煤炭大分子结构框架以及萃取提取率与溶胀度确定初始单体/低聚体分布情况。描述气体释放行为的FG模型主要涉及煤炭侧链官能团的组成与脱落,官能团基础类型分类理论上可通过针对煤炭的表征分析得到,但同一种官能团内部按照脱落难易程度的区分无法直接通过煤炭结构表征实验分析得到,只能基于不同升温速率下煤热解气典型组分的经时变化曲线进行拟合与回归。早期考虑到煤炭结构表征实验开展的困难性,也有相关研究将煤炭特有结构参数与基础煤质分析数据相关联,降低动力学模型应用的局限性。GENETTI^[37]将煤炭中典型结构单元比例与分子量与元素、工业分析数据关联,ZHAO等^[38]则是将煤炭中初始前驱官能团分布与元素分析数据关联。简化后的网格动力学参数获取方法不可避免地降低了模型预测精度,但也增强了复杂模型的通用性。

目前基于典型网格动力学模型预测煤炭热解产物分布的研究,均能获得良好的预测效果^[39-41]。由于计算过程复杂,需要输入操作参数较多,半经验网格动力学模型相较于机理动力学应用相对较少。然而,半机理模型可获得与实际工况相对应的三相产物分布演变结果,特别是可为焦油产率的预测提供合理指导,且其对快速热解过程描述的可靠性已得到验证^[42],在计算资源充足的情况下,半机理模型是最适宜于描述快速热解脱挥发分特性的动力学模型。机理模型主要指基于键级的化学反应力场模拟,将键级处理为原子间距离的函数,从而实现复杂多原子化学体系化学键生成、断裂的模拟。为了尽量接近实际煤炭分子结构,在初始构建煤炭分子结构时通常需要基于固体核磁、红外光谱、X射线光电子能谱等多种表征手段。煤炭分子二维平面结构确定后,后续分子结构几何优化以及反应力场模拟中除了热解工况的设计,基本不涉及用户自定义的参数。机理模型可从分子层面更细致地分析焦油产物生成与演变的反应机理与反应路径^[43],获得焦油产物更具体的物质组成^[44],也可定性地探讨热解过程参数对焦油产率以及品质的影响^[45]。基于反应立场的模拟方法可获得详细的焦油分子结构组成,对于解析焦油生成机理与关联煤炭结构与产物特性构效关系提供了理论支撑。然而受限于计算速度,反应立场模拟热解过程的时间

很短,通常只有皮秒级;为了保证在可接受的时间范围内完成计算,模拟温度也往往高于实际温度^[32]。模拟设置的工况与实际操作条件较难匹配,难以为热解工艺参数优化提供指导。

1.2.3 快速热解动力学模型修正

基于快速热解区别与传统热解的特性,动力学参数需进行更正以更好描述热解产物分布。对于经验动力学模型,其动力学参数完全基于实验数据进行拟合与外推,因此只要能够获取快速热解实验工况下热解反应速率的准确信息,即可对体系的热解体系进行合理预测,无需对动力学参数进行修正。对于机理模型,只有最初煤炭分子结构构建时存在人为可调控的空间,后续结构优化及反应力场内分子演化计算均基于固定参数,无法对动力学参数进行调整。然而对于半机理模型,粉煤内部高压热解环境与基元反应设置及活化能参数均可作为可调参数。

针对颗粒内部较大的压力梯度,基于多孔分形介质的假设可构造一种满足分形特征的球形颗粒,并计算该分形颗粒内部压力分布^[46]。获得颗粒内部压力侧形后,再进行一定的数学处理将颗粒内部压力分布与原始 CPD 模型进行耦合,考虑快速热解过程中颗粒内部压力对焦油释放的抑制效应,对焦油产率进行修正,其模型修正思路如图 2 所示(k_i 为组分 i 在系统温度压力下的相平衡常数; z_i 为组分 i 在混合物中的摩尔分数,%; r_{atloe} 为有效体积分数; R 为颗粒半径,m; $r_{critical}$ 为颗粒临界闪蒸半径,m; $p_{average}$ 为平均闪蒸压力,Pa; f'_{tar} 为修正后的焦油产率; f_{tar} 为焦油产率)计算结果如图 3 所示(T_g 为温度,K; D_p 为颗粒直径, μm)。也有学者基于大量不同特性煤炭热解实验数据修正了 CPD 模型中不易脱落的小分子结构参数以及基元反应动力学活化能,求解得到了耦合颗粒内部温度分布的热解脱挥发分结果^[47]。

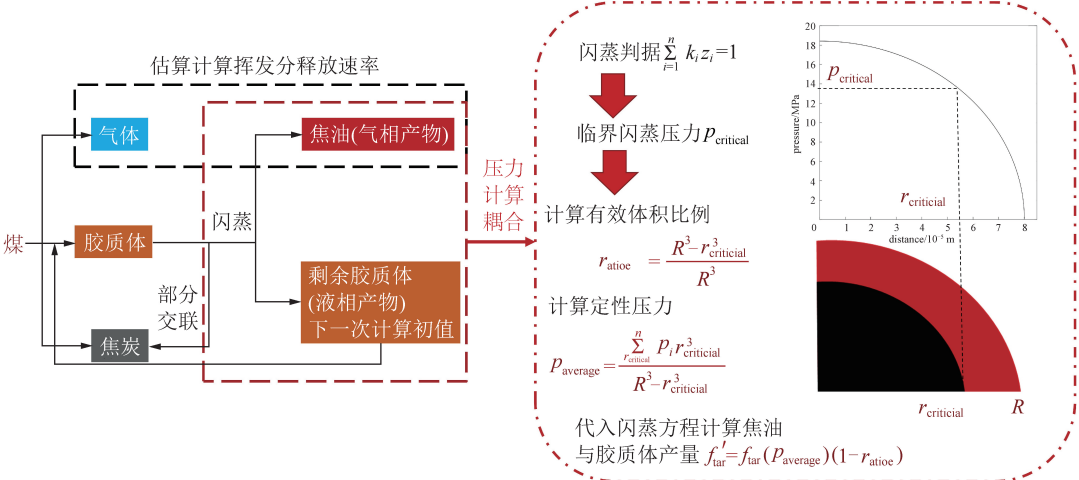


图 2 考虑颗粒内部压力分布的修正模型计算流程

Fig.2 Calculation flow of the modified model considering the pressure distribution inside the particle

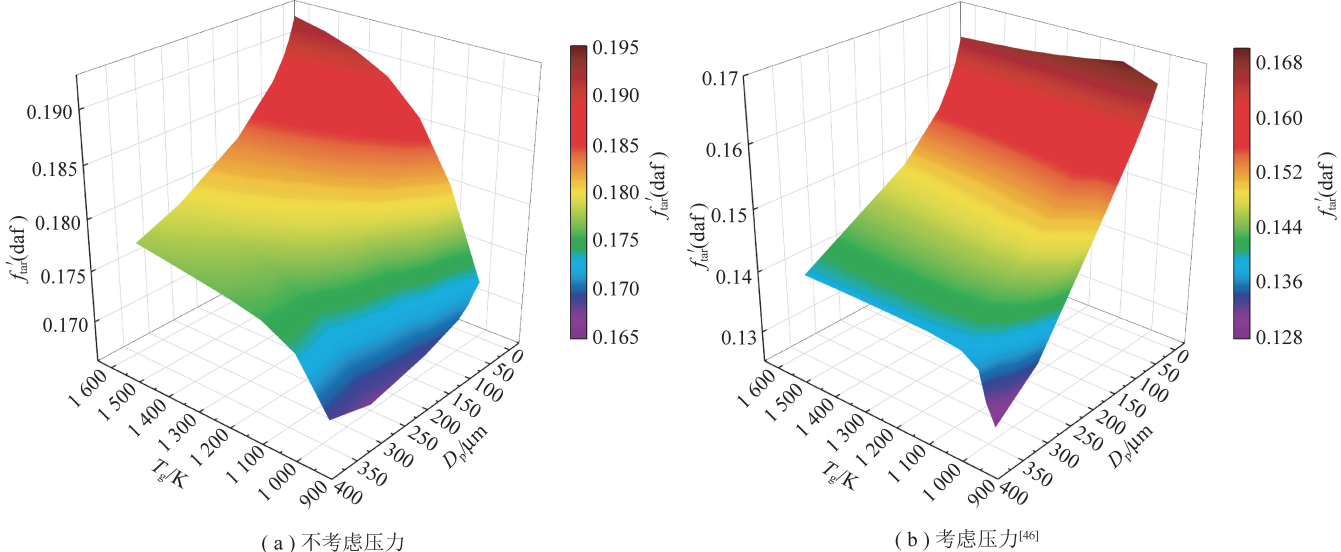


图 3 修正的焦油总产率

Fig.3 Modified total tar yield

1.3 地面快速热解过程参数分析与优化

1.3.1 关键参数影响规律

明晰各操作参数对热解产物分布的定性影响,是进行热解工况调优的基础与前提。由于富油煤热解的本身分子转化过程复杂,且涉及过程操作参数多样,因此目前针对快速粉煤热解进行优化的报道较少,但已有大量文献围绕单一或多个操作因素通过实验进行参数分析,初步描述并解释热解产物特性随某一操作参数的定性变化规律。影响快速热解的主要操作参数为粒径、热解终温、热解压力与升温速率。

煤炭颗粒粒径大小主要影响热解过程中的传质传热,颗粒温度与挥发分停留时间随着粒径改变而变化。颗粒越大,一方面传质阻力越大,挥发分在颗粒内部停留时间越长,发生二次反应的程度越高;另一方面颗粒升温速率变慢,内部温度梯度更大,热解存在一定滞后效应。总之,小粒径有利于热解过程中的传热与传质,可有效提高热解的挥发分产率^[48]。对于焦油品质,尽管粒径的增大加剧了热解的二次反应、减小了焦油收率,但此时焦油重质组分发生裂解反应的程度也更大,因此焦油品质(轻质焦油比例)反而有所提升^[49]。

随着热解温度的升高,煤中不稳定桥键断裂的概率增大,在不考虑二次反应的情况下,焦油与煤气产率都应随着温度的升高而单调增加,直至所有可能的桥键均断裂,挥发分收率随温度的升高不再变化,达到最大值。然而,实际上一次反应生成的分子碎片在高温环境下仍会发生断裂、缩聚、异构化反应,导致焦油向气固产物转化。因此过高的热解温度反而会降低焦油收率,随着温度的升高焦油产率通常呈先增加后减小的趋势^[50],这是由于热解一次反应与二次反应存在竞争。对于焦油产物组成,研究发现随着热解温度的升高,焦油中烷烃含量下降而芳烃含量增加^[36]。其推测热解过程的核心是不稳定桥,其存在裂解与缩聚2种竞争反应,低温时裂解占主导地位,而高温时缩聚占主导地位,因此低温促进脂肪烃的生成,而高温促进芳烃的生成。

压力对热解过程的影响主要体现在压力对热解反应本身的影响及对热解气相产物在颗粒内部传质的影响。高压环境下,热解中间产物胶质体的闪蒸过程会受到抑制,其中重质组分受到的影响更为显著,因此焦油轻质组分占比也会提升。同时,高压环境也会降低颗粒内外的压差,从而减小挥发分由内向外输运的驱动力,增大挥发分的停留时间,加剧二次反应的发生。理论上,体系压力的增大应导致总体挥发分及焦油产率的单调降低,然而试验结果表明,总失重率与焦油产率均随着压力的增大呈先增加后减小的

变化趋势^[51-52],其中略微加压工况下焦油产率提升的机理尚不明晰。

在实际热解过程中,特别是快速热解,颗粒的温度与升温速率很难实时监控与准确测量,因此在探究升温速率的影响时,大部分研究者利用可准确控制升温速率的热分析仪器,在升温速率较低的范围(10~50 K/min)探究升温速率对热解特性的定性影响。随着升温速率增加,热解及挥发分停留时间缩短,挥发分自身裂解二次反应及与半焦进一步交联的聚合反应被抑制,因此挥发分产率增大而半焦产率降低^[33]。随着升温速率增大而增加的挥发分产量中,煤气产率提升的贡献更为显著,而焦油产率的增加则较为平缓,存在滞后效应^[53]。慢速热解过程升温速率变化产生的影响可为快速热解过程提供一定的理论指导,但快速热解过程中升温速率对三相产物分布的具体作用机制还有待进一步研究。

1.3.2 基于焦油增产提质的过程优化

焦油产物作为富油煤的主要目标产物,其产率与品质均为富油煤转化过程的关键优化目标函数。在不考虑二次反应的情况下,热解焦油产率与品质直接存在一定的制约关系,随着焦油产率的提升,焦油中轻质组分比例也会随之下降,换言之,焦油产率增大的部分主要是由焦油中的重质组分贡献。通过采用耦合颗粒内部压力分布的化学渗透脱挥发分模型计算滴管炉中煤热解焦油产物特性,结果表明焦油的产率与品质之间存在矛盾关系,无法基于2者同时最优化得到优化工况。相关学者采用多目标优化方法,基于非支配遗传算法求解获得使得焦油产率与品质平衡最优的帕累托前沿,筛选得到了一组综合最优的热解粒径与温度工况,如图4、5所示^[46]($f_{tar,light}$ 为轻质焦油产率)。也有研究基于实验数据对不同反应器内工艺参数进行优化,旨在提高热解焦油收率并改善焦油品质^[54],实验结果表明热解焦油产率的增大往往伴随着焦油品质的降低。在固定床反应器中,权衡焦油产率与焦油品质,热解终温600℃为最佳温度。在固体热载体旋转床反应器中,筛选得到橄榄石热载体,在保证焦油收率的前提下可明显改善焦油品质。

1.3.3 基于热解低碳排放的过程优化

煤炭传统利用方式会产生大量碳排放,造成严重的环境污染与破坏。因此,对于不同的富油煤转化技术,过程中产生的碳排放强度也是考察该技术的重要指标。对于富油煤快速热解技术,除了提高焦油产率与品质,降低过程的碳排放也是重要目标。基于修正后的网格动力学模型模拟计算不同工况下煤热解的二氧化碳排放情况,发现对于同一种煤,在不同操作

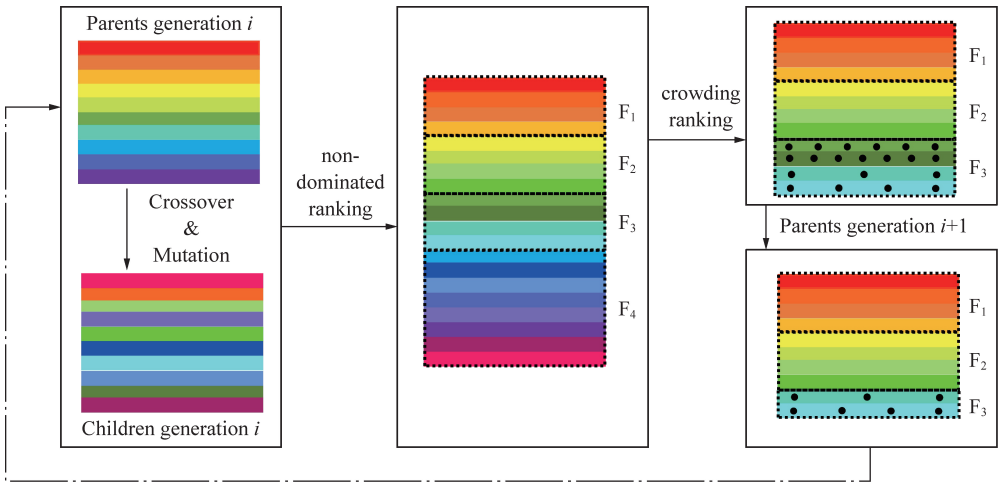


图 4 非支配多目标遗传算法求解框^[46]

Fig.4 Non-dominated multi-objective genetic algorithm to solve block diagram^[46]

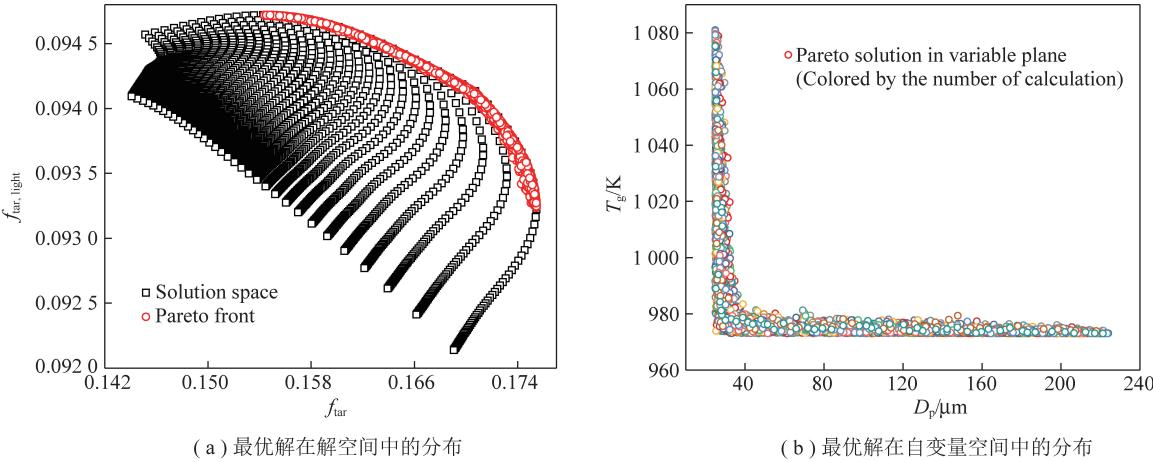
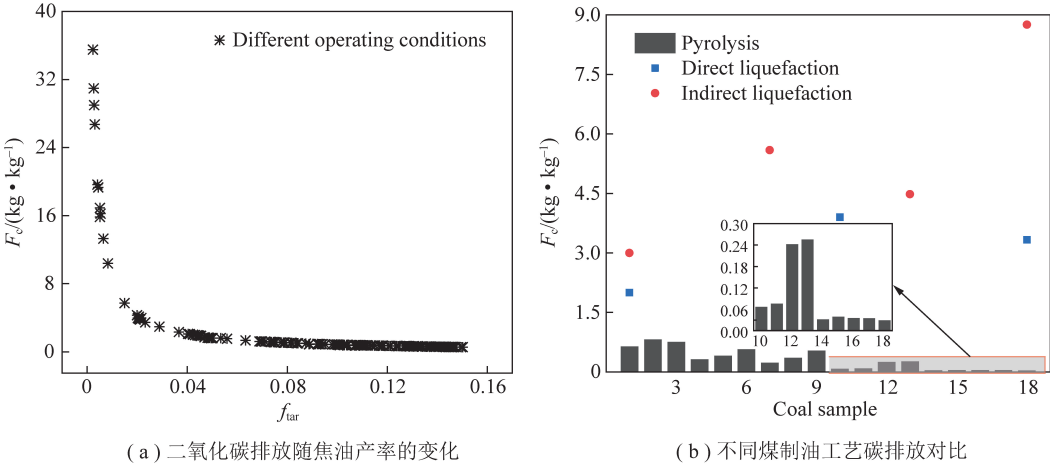


图 5 最优解的分布^[46]

Fig.5 Distribution of the optimal solution^[46]

参数下焦油总产率与碳排放强度负相关,如图 6 所示^[55](F_c 为碳排放系数,kg/kg)。因此使得焦油总产率最高的操作参数组合恰好也是使得碳排放最低的工况。进一步对比了不同煤炭样品在常规热解工况中与煤间接液化制油、直接液化制油工艺的碳排放量。

对比结果表明,热解工艺直接产生的碳排放显著低于其他煤制油工艺,热解产生的碳排放均低于 1 kg/kg (CO_2/tar),但直接液化与间接液化制油的碳排放高达 3.90、5.59 kg/kg (CO_2/tar)。而随着煤化程度增高,煤中氧含量降低,热解产生的碳排放强度也随之降低。



(a) 二氧化碳排放随焦油产率的变化 (b) 不同煤制油工艺碳排放对比

图 6 二氧化碳排放变化^[55]

Fig.6 Changes in carbon dioxide emissions^[55]

1.4 地面快速热解工艺装置的开发与应用

1.4.1 快速热解基本工艺与装置类型

针对富油煤块煤进行干馏的设备发展已成熟,但以固定床为主,对富油煤粉煤适应性较差,需开发适配

于粉煤快速热解工艺的设备^[56]。根据加热热源,热解工艺可分为固体热载体与气体热载体工艺;根据反应器形式,快速热解工艺分为回转窑、循环流化床、移动床、输运床等。目前较为完善的快速热解技术见表 2。

表 2 粉煤快速热解工艺对比
Table 2 Comparison of fast pyrolysis of pulverized coal

工艺	研发机构	加热方式	反应器类型	特点	规模	焦油收率及品质
回转窑热解技术 ^[57]	神华集团	热固载体	回转窑	主要关注粉煤快速热解粉尘夹带严重、影响焦油品质的问题,通过提出干燥辅助除尘、低转速回转减少煤炭破碎、温和机械提升减少半焦破碎等措施减少焦油含尘量	100 万 t/a 单台设备	焦油干基产率 7.2%
循环流化床分级转化技术 ^[58-59]	浙江大学	热固载体	双循环流化床	综合联产蒸汽、电力、灰渣、煤气、焦油。该工艺主体装置由燃烧炉与气化炉组成,2 台装置只存在固体介质的输运,燃烧炉向气化炉提供热源高温粉煤灰,气化炉向燃烧炉提供原料半焦	12 MW 工业示范装置	焦油产率最高可达 11% ^[60]
粉煤加压热解-气化一体化技术 ^[61-62]	延长石油集团	热气载体	分区反应器,兼具流化床与输运床特点	在同一反应器内实现粉煤快速热解以及半焦高效气化的有机耦合。热解区与气化区之间物料与热能相互利用,形成物料互供、热量自持的循环封闭体系。此外,由于在加氢、加压条件下进行快速热解,挥发分停留时间短,焦油收率与品质高 ^[63]	完成百万吨级产业化示范装置工艺设计包	焦油产率可达 17.12%,超过焦油格金产率 150% ^[64]
气固热载体双循环快速热解技术 ^[65]	陕西煤业化工集团	热固载体+热气载体	双循环流化床	工艺核心装置为提升管热解反应器与流化烧炭器。循环高温粉状半焦与高温热解气作为热解反应器的固相与气相热载体,同时在提升管中与粉煤充分混合,实现粉煤的快速加热与热解	120 万 t/a 工业示范装置	焦油收率高达 17.53% ^[66]
回转热解技术	陕煤集团,华陆集团	热气载体	回转窑	以小于 30 mm 的粉煤为原料,依次进入 2 台串联回转炉进行干燥与热解。炉中采用逆流、并流结合的方式进行供热,炉内温度分布更为合理 ^[56]	60 万 t/a 工业示范装置	焦油产率可达 10%
输运床粉煤快速热解技术 ^[65]	陕煤集团,西安建筑科技大学	热气载体	输运床	热解原料为平均粒径小于 200 目(74 μm)的干燥粉煤,由高温惰性气体热载体进行加热。在高温热载气的携带下,粉煤在输运床反应器中实现快速升温与热解	完成万吨级工业试验	无
外热式内构件移动床技术 ^[67]	中国科学院过程工程研究所	通过反应器壁面向体系内传递热量	移动床	移动床反应中增设多级折流/导热板、集气管以实现热对热解一次、二次反应的调控,提高热解焦油产率与品质 ^[68]	1 000 t/a 中试装置	焦油产率可达 8.22%,焦油品质含尘量为 0.16%,轻质组分含量高达 67.0% ^[69]
褐煤固体热载体干馏技术 ^[70]	大连理工大学	热固载体	移动床	核心设备主要为粉煤移动床热解反应器与流化燃烧炉。一部分原料煤直接进行干燥与快速热解。另一部分煤进行燃烧,生成的高温烟气用于加热半焦形成固体热载体	150 t/d 工业示范装置	焦油收率可达格金干馏焦油收率的 75%~85% ^[71]

续表

工艺	研发机构	加热方式	反应器类型	特点	规模	焦油收率及品质
低阶煤转化技术 ^[72]	大唐华银电力,中国五环工程	热气载体		原料煤与高温热风直接接触进行加热以实现干燥与热解。虽然只是轻度热解,但是转化率高,特别适用于含油率高的富油煤 ^[73]	30 万 t/a 工业示范装置	焦油收率约为 5%
多段回转炉温和热解技术 ^[74-75]	煤炭科学研究院北京煤化所	通过反应器壁面向体系内传递热量	回转炉	工艺主体包括三台串联的卧式回转炉,分别起到干燥提质、热解、半焦增炭的作用。热解反应器为外热式反应器,高温烟气在炉外流动,热量通过器壁传入体系,煤气不会被惰性气体稀释,后续分离能耗小。	60 t/d 规模的工业示范装置	实验室焦油收率可达 8%~9%,但实际运行中干基焦油收率仅为 2.5% ^[76]

1.4.2 快速热解工艺发展方向

针对富油煤粉煤快速热解目前面临的挑战,未来快速热解的发展目标主要包括焦油产物提质增产、热解过程粉尘控制、整体工艺耦合联产。目前已经发展的大部分大规模快速热解工艺难以实现较高的焦油收率与提油效率。

因此未来如何进一步调控工艺参数、抑制热解二次反应、提高焦油收率依旧是需要解决的重要问题。粉煤颗粒本身粒径较小,快速热解过程中往往又伴随颗粒的快速运动与频繁碰撞,导致体系内产生粉尘率较高,后续气固分离困难且会进一步影响下游工艺。

因此未来也需要改善颗粒破碎情况从根源上解决粉尘问题或开发高效的气固分离技术以避免其后续影响。热解过程是强吸热过程,通常需外部供给高热流量的热源以保证体系内粉煤颗粒能够实现快速升温。若能将该强吸热过程与其他放热过程进行耦合,充分利用体系中的物料与能量,可从整体上实现节能降耗。因此未来进一步开发热解与其他工艺相互互补耦合的多联产工艺也将具有广阔的前景。

采用气体热载体加热的快速热解气流床中,由于气速较高,颗粒在反应器中分布均匀,升温速率较快,停留时间短,挥发分产率较低,热解二次反应可得到一定程度的抑制;此外,由于反应器炉体较大,即使在较高的颗粒给料速率下,固定时刻反应器内固相分数也较低,颗粒碰撞概率小,有效避免了颗粒破碎形成粉尘。

因此,气体热载体加热的热解输运床能较好地解决粉煤快速热解过程中二次反应限制焦油品质以及粉尘率过高限制下游工艺的局限性,如何将半机理热解动力学与大规模颗粒在反应器中的流动换热进行耦合并进行过程模拟与工艺开发也是后续研究需要重点关注的内容。

2 富油煤地下原位热解提油留碳

2.1 地下原位热解技术概况

2.1.1 技术简介及特点

富油煤地下原位热解技术是指煤炭不经开采,直接在地下经过可控冲击波致裂或水力压裂等方式使煤层产生多尺度孔隙/裂隙,通过 N₂、CO₂或过热水蒸气等高温热载体传递热量加热煤层,热解所得油气产物经过采出井输送至地面,进行分离及后续加工的技术^[77-78],其工艺流程如图 7 所示。相较于地面常规热解,地下原位热解技术具有以下特点:① 地下原位热解不需要将富油煤开采至地面,且不需要后续繁杂的洗选、分离等工艺,避免了大型设备及装置的搭建,减少了前期的资金投入,具有占地面积小,开采费用低等显著的优势。② 煤炭原位热解后约 70%的半焦残留在地下,既实现了煤炭的低碳开发又可有效避免地层中空,降低了地层塌陷的风险^[12]。③ 地下原位热解所得焦炭层具有发达的孔隙结构,可作为 CO₂的良好储存场所^[77-80]。富油煤地下原位热解提油技术是一项新的煤炭绿色高效利用途径,可极大缓解我国油气能源压力,对于我国能源战略安全意义重大。

2.1.2 工艺挑战及研究进展

富油煤地下原位热解所面临的 3 个主要技术挑战分别为:高储层压力、煤层非均质、煤层多尺度。因此在地下原位热解工艺设计及生产过程中要充分考虑储层压力对井道钻设、管道布置以及加热方式、抽采方式等关键技术的影响。煤层中常含有煤矸石夹层,且夹矸层的位置、数量以及夹矸层的厚度因地质条件不同而不同,相关研究表明,煤矸石中含有丰富的金属元素,其中不乏一些碱金属元素、稀有金属元素以及过渡金属元素,其对煤炭热解所得焦油具有催化转化作用^[81]。另外,受地质及水文条件的影响,不同地区、不同埋深的富油煤煤层含水量不同,而含水量将直接影响热解需热量,且对热解所得焦油的产率及品质也会产生一定的影响,因此在地下工艺设计过

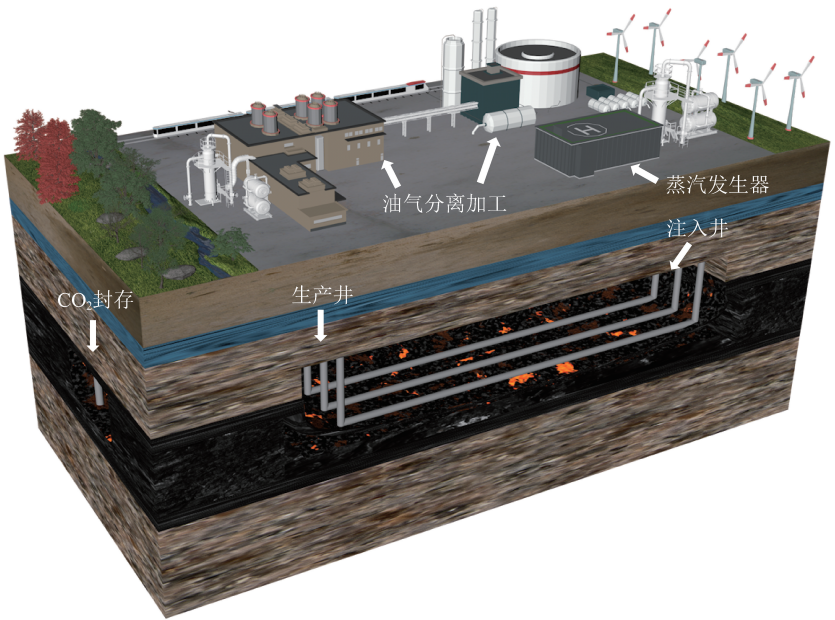


图 7 富油煤地下原位热解
Fig.7 In-situ pyrolysis of oil-rich coal

程中要充分结合煤层地质条件合理布局。地下原位热解的富油煤一般为煤层致裂后具有多尺度孔隙/裂隙结构的煤样,传统的针对颗粒状煤炭的加热方式及传热机制可能不适用,需要结合煤样多尺度特性,合理选择加热方式等工艺工况。表 3 为目前开展煤炭地下原位热解研究的相关代表性研究机构及其研究

表 3 煤炭地下原位热解代表性研究机构和进展^[7,8,13,82-92]

Table 3 Representative research institutions and progress of coal pyrolysis in situ ^[7,8,13,82-92]	
研究机构	研究进展
犹他大学	结合实验数据,基于地下原位热解慢升温速率的特点修正了煤炭热解 CPD 模型,使其更适应于煤炭地下原位热解操作工况
中国矿业大学	提出利用含催化剂高温介质、电磁感应、微波辐射加热的煤炭原位热解技术
太原理工大学	创立原位改性流态化采矿理论体系,拓展了对流加热方法,研发了模拟地下原位热解开采油气的中试系统
四川大学	提出原位流态化开采采动岩体力学理论、原位流态化开采“三场”可视化理论、原位转化多物理场耦合理论
西安科技大学	提出富油煤开发利用基本理念与技术构想,剖析了井工式原位热解、钻孔式原位热解技术特点;提出原位热解、气化一体化技术、原位热解半焦 CO ₂ 封存等关键技术
西安交通大学	提出富油煤地下原位热解封闭系统及其构建方法、布井方式、支撑剂选择、催化模块的制备策略、系统设置、加热方式等关键技术

进展。综合来看,富油煤地下原位热解技术的研究仍处于起步阶段,许多关键技术尚在论证阶段。

2.2 地下原位热解过程强化

2.2.1 地下原位热解加热方式

富油煤具有导热系数低、比热容高、热扩散系数低等特点,因此在对煤层加热过程中需要大量热注入和较长的加热时间,前期的资金成本和时间成本均较高。因此开发高效的加热方式是优化工艺过程、缩小成本投入的关键^[93]。目前可应用于地下原位热解过程的加热方式主要有传导加热、对流加热、化学加热和辐射加热。表 4 为不同原位加热技术的基本原理、技术特点以及代表性研究机构。目前已开展先导性实验的加热技术大部分以油页岩地下热解为主,有关富油煤地下原位热解加热技术的研究仍处于实验室论证阶段。由于富油煤和油页岩在热物理性质和热解特征不同,因此适用于油页岩地下原位热解的加热技术不可直接应用于煤炭地下原位热解,还需进一步改进。

2.2.2 地下原位热解渗流机制

富油煤是内部结构复杂的多孔介质,其孔隙结构和分布是影响原位热解过程中加热介质及油气运移、焦油析出和反应活性的关键因素^[96-97]。煤的孔隙结构可分为微孔(孔径<2 nm)、中孔(孔径在 2~50 nm)和大孔(孔径>50 nm),其中微孔是吸附气体的主要载体,中孔和大孔是游离气扩散和渗流的主要通道^[98]。渗透率是表征多孔介质渗流特性的物性参数,渗透率的变化不仅直接关系到煤炭地下热解过程中油气产出特性,还与煤层安全开采息息相关^[99]。

表 4 不同原位加热技术基本原理及技术特点^[93-95]

Table 4 Basic principles and technical characteristics of different in-situ heating technologies^[93-95]

加热方式	基本原理	典型技术	研究机构	技术阶段	加热载体	技术特点	存在问题
传导加热	利用加热棒或导电介质,将热量通过壁面传导给煤层	ICP 技术	壳牌公司	先导实验	加热棒	设备简单,	加热效率慢,易受地层含水量的影响
		Electrofrac 技术	埃克森美孚公司	先导实验	石油焦	工艺灵活,	
		HVF 技术	吉林大学	实验室论证	大电阻	易于操作和控制	
对流加热	向地层注入高温热流体,对煤层加热	MTI 技术	太原理工大学	小试实验	水蒸气	加热效率高,	对井道保温要求高,热量输运过程热损较大
		CRUSH 技术	雪佛龙公司	计划论证	二氧化碳	热流体可循环使用	
		CCR 技术	美国页岩油公司	计划论证	烃类蒸汽		
		Petro-Probe 技术	美国 Petro-Probe 公司	实验室论证	空气		
化学加热	通过煤层的可控温和原位氧化或燃烧,来产生热量加热煤层	原位燃烧技术	美国矿业局	先导实验	—	加热效率高,能量利用率	工艺复杂,实现困难
		局部温和氧化技术	吉林大学	先导实验	氮气	率高	
辐射加热	利用高频电磁波产生的交变电场加热煤层	RF/CF 技术	斯伦贝谢	实验室论证	高频电磁波	可灵活选择加热范围,能量利用率	尚在论证阶段,实现困难
		LLNL 技术	美国 LLNL 实验室	实验室论证	高频电磁波	率高	

目前,修正的达西定律可较为准确地反映真实煤层中的渗流规律(式(1))^[100-101]。

$$D_e = [(Q/kA)(L/h)(1/n)](1/m) \tag{1}$$

式中, D_e 为颗粒的有效粒径; m 为指数,对于水平放置的圆柱形试样, $m=2.65$;对于水平放置的三角形剖面试样, $m=2.71$; k 为渗透系数; L 为渗流总长度; h 为液体压头; A 为试样面积; n 为舒肯贝格指数。

基于大量渗流实验,总结煤岩裂缝渗流公式,并对煤岩体渗流演化规律进行深入研究,可得出符合三维应力、法向刚度的渗流系数公式和有效应力规律公式,并可进一步得出在固气耦合作用下均质岩体中渗流数学模型和解法^[102-104]。研究煤炭单一裂缝在三向应力作用下的渗流规律,建立渗流物理模型,得出在三轴应力作用下裂缝煤岩体的渗流计算公式^[105]。相关学者对裂隙岩体中的渗流规律和理论进行了实验研究,基于流固耦合模型,得出了裂隙岩体在三轴应力作用下的渗流关系式以及裂隙岩体渗透系数与应力改变及渗流量的关系式^[106-108]。学者研究了无烟煤和气煤在高温三轴应力作用下的煤体渗透特性,基于显微 CT 扫描技术对煤炭热解过程中孔隙和裂隙结构变化进行分析,得出煤层地下热解过程中煤层渗透特性的演化规律^[109-111]。综合来看,目前有关煤炭热解过程中渗流机制的研究主要集中在应力场和渗流场^[112]。富油煤地下原位热解与常规热解最大

的区别是煤层在地下环境中会受到来自地层的轴压和围压作用,已有相关学者利用三轴试验机等加压设备并结合热流固耦合等方法,模拟地下原位环境下(即三轴应力作用下)煤层热解渗流特性的演化规律,但目前仍缺少温度场尤其是高温热解条件对富油煤地下原位热解过程中煤岩渗流机制影响的研究。

2.3 地下原位热解热力学特性及地面模拟装置开发

2.3.1 地下原位热解热力学特性

宏观上看,富油煤热解是化学键断裂和重组的过程,其中存在复杂的一次反应和二次反应,这些化学反应由于种类多样、性质各异,其进行的程度将直接影响煤炭热解产物分布以及焦油的品质^[113]。此外,富油煤热解的主要目的之一是将煤炭通过热解进一步转化为苯、甲苯、酚、萘以及煤气等高附加值产品,而这些产物均是通过一系列热解反应得到,因此对富油煤热解过程中发生的典型一次反应和二次反应的热力学特性进行分析是研究煤炭热解热力学特性的关键^[77-78]。通过对富油煤热解过程中可能发生的典型二次反应进行热力学特性研究,计算生成各主要产物的吉布斯自由能,论证反应进行的限度,可对富油煤热解过程机理研究和产物定向调控提供理论支撑^[114-115]。基于煤在不同温度下热解产物的分布特性以及官能团理论和热解反应机理构建典型反应,对焦油中主要组分的产生原因进行热力学分析和反应

路径预测,进而建立富油煤热解的二次反应作用模型,将有助于准确、快捷地对富油煤热解过程的热力学特性进行剖析,大大降低富油煤热解过程理论的解析难度^[116-118]。从热解反应机理出发,探讨热解挥发分二次反应的种类、发生条件以及影响热解二次反应发生的温度、升温速率、气氛等关键参数对各主要反应的影响,从反应角度分析操作条件对富油煤热解产物分布的影响原因,将对实际生产过程中合理选择反应参数具有重要指导意义^[119-120]。相关学者对煤炭热解过程中热解反应的热力学特性开展了研究^[121-127],但综合来看,上述研究均聚焦在富油煤的快速热解或地面常规热解,关于富油煤地下原位热解过程的热力学研究鲜有报道。富油煤地下原位热解过程中煤层会受到来自加热介质的孔隙压力和地层的地应力的双重作用,对于孔隙压力作用下的热力学特性可利用小型加压实验装置,采用气体加压的方式实现,而地应力作用下的热力学特性则需采用三轴试验机等设备进行模拟实验。

相关学者基于富油煤元素分析构建了富油煤分子简式,利用经验公式和煤完全燃烧反应方程式确定了煤炭的标准生成焓,通过设计一系列热力学可逆过程,构建煤炭热解的标准熵、标准生成吉布斯自由能的计算函数。基于文献报道以及大量实验结果,总结了煤炭热解所得焦油中的主要组分,以主要组分为主要产物并结合煤炭热解过程中检测到的热解中间体,构建了煤炭热解过程中发生的典型一次反应和二次反应。采用经典热力学分析方法对各主要反应进行吉布斯自由能变 ΔG_r 和热解平衡常数 K_p 的热力学探究,大致确定了富油煤热解所得焦油中各典型组分生成的热力学可行域,为富油煤地下原位热解技术的开发提供了理论参考^[77-78]。部分结果见表 5 和图 8。

表 5 典型反应热力学分析结果(部分)

Table 5 Results of typical reaction thermodynamics analysis (part)		
主要组分	反应热力学可行 温度(10 MPa)/℃	与常压的反应热 力学可行温度差/℃
苯	341	45
甲苯	357	38
二甲苯	277	36
环己烷	251	27
辛烷	229	24
苯酚	311	58
甲酚	342	31
二甲酚	454	38
萘	223	19
二甲基萘	265	31

2.3.2 地下原位热解地面模拟装置设计思路及现有装置

富油煤地下原位热解最大特点是深部煤岩体往往承受较高的轴向压力、围压及孔隙压力^[128]。因此考虑到模拟更准确的热解环境,首先需要在加压环境下进行。其次,原位热解过程中富油煤呈多尺度分布,因此,在地下原位热解模拟装置搭建时要着重基于高储层压力和煤层宽尺度 2 个主要的技术挑战进行设计,同时也要兼顾到搭建的热解模拟装置可满足各种热解条件下的实验要求,且装置操作简便,实验安全系数高,实验过程高效、准确,使用寿命长等。目前用于富油煤加压转化的装置主要包括加压热重分析仪、加压沉降炉反应装置以及加压固定床反应装置。加压热重分析仪是基于热重分析仪,在一定压力、气氛和升温速率条件下测量样品质量随温度的变化并获得样品的失重曲线,根据其质量变化的导数用来评价样品质量的变化速率,主要适用于小批量(毫克~克)的煤样加压热解测试。加压沉降炉反应装置作为一种流化床反应器,是将样品从垂直的管式反应器顶部随气体进入到反应器内,并在底部进行样品的收集检测,特点是升温速率高,通常能达到 103 ~ 105 ℃/s,与实际生产相接近,但同样主要适用于粉煤的加压热转化。加压固定床反应装置是一种气固在线反应评价系统,采用控温仪精确控制反应温度,完成热解反应过程,能够在一定程度上近似模拟原位热解条件,但其加压过程主要依靠气体进行加压,与富油煤在地下承受的轴向压力、围压相比仍有一定差距。三轴试验机是一种通过伺服控制可独立施加多个方向载荷的实验装置,主要由主机加载系统、高温三轴压力室、测试系统等组成,可用来测试煤和岩石样品在测试过程中的温度、载荷、变形、渗透性等参数,因此广泛应用于深部开采、煤层气开采、深部油气开采、废物处理和矿山安全。表 6 为各加压热解实验装置的对比,综合来看三轴试验机的作用机理最为符合地下原位热解环境。

表 6 加压热解装置对比

Table 6 Comparison of pressure pyrolysis unit	
实验装置	主要特点
加压热重分析仪	主要适用于小批量(毫克~克)的加压测试
加压沉降炉	流化床,升温速率较高,主要适用于粉煤热解
加压固定床	气体加压,与原位热解条件存在差异
三轴试验机	可施加多个方向载荷,可测试热解过程中载荷、渗透性等参数变化

2.3.3 地下原位热解地面模拟装置搭建及应用

目前已有相关研究机构基于三轴试验机设计搭建了地下原位热解模拟实验装置,并开展了相关的实验论证。太原理工大学设计搭建了“600 ℃,20 MN 伺服控制高温高压岩体三轴试验机”,该装置采用固体传压方式对试样施加围压,独立控制加载轴压和侧

压载荷,试验机轴向和侧向的最大载荷可达 10 000 kN,试样最大轴向和侧向压力分别为 318 MPa 和 250 MPa,最大试样尺寸可为 200 mm×400 mm,稳定温度最高达 600 ℃,可自动采集应力、变形、温度等参数,是较为先进的模拟地下原位热解试验装置,基于该装置已开展了大量的针对油页岩或

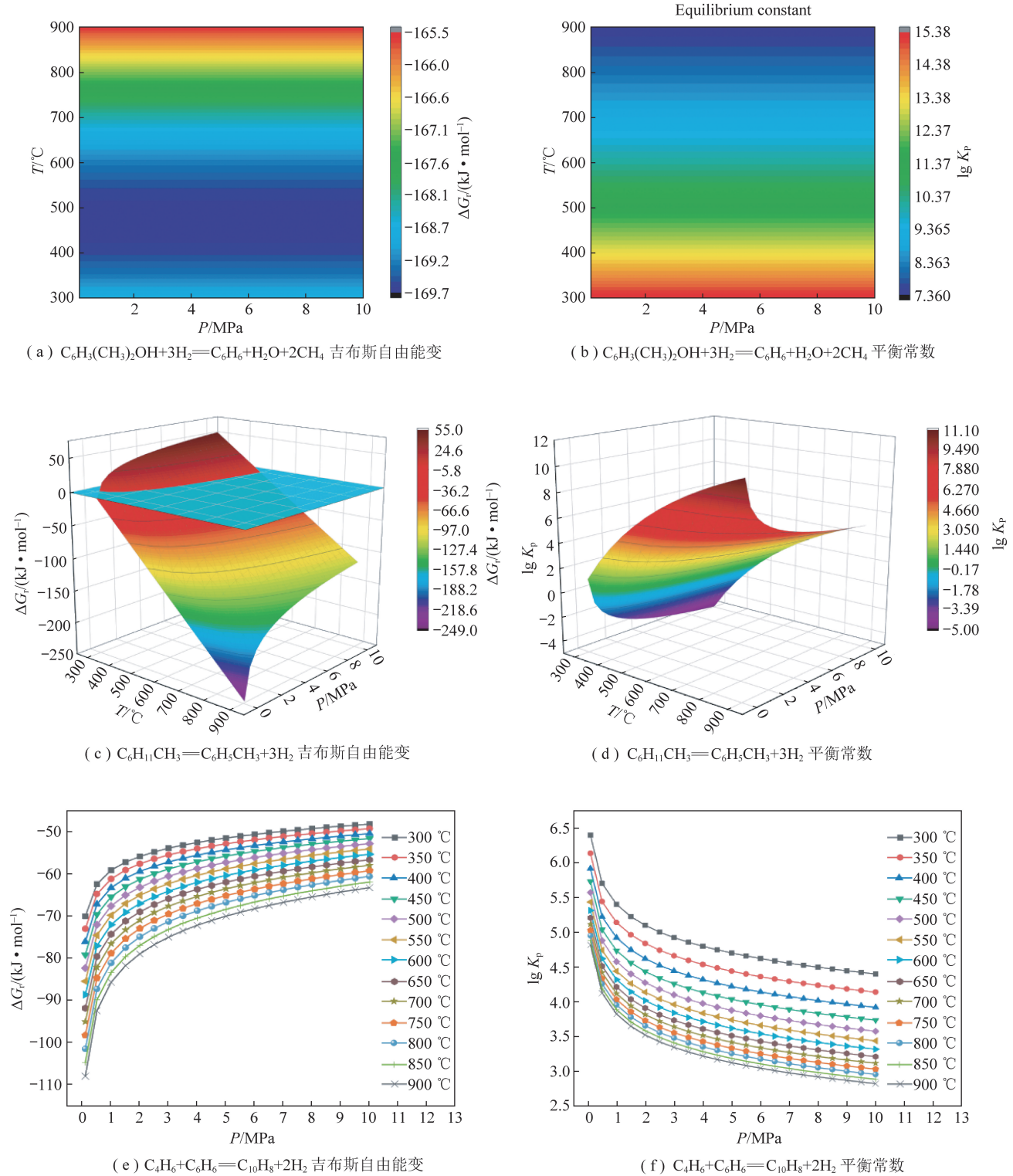


图 8 部分典型反应的热力学分析结果

Fig.8 Thermodynamic analysis of some typical reactions

煤炭的原位热解实验探究,取得了一系列研究成果^[129-130]。吉林大学针对油页岩地下原位热解产物演化以及油页岩基质渗流特性等方面开展了大量研究,目前采用的模拟设备除了常规的高温高压热重分析仪以及高温高压反应釜外,还有自主研发的油页岩原位热解试验台,目前已利用该装置开展了大量实验并与数值模拟结果基本吻合。此外为了模拟地应力条件下水力压裂过程中油页岩裂缝形态的演变规律,吉林大学还自主设计搭建了三轴水力压裂试验台^[131-134]。西安交通大学基于高温三轴仪设计搭建了富油煤地下原位热解实验平台,装置主要包括高温高压注气模块、原位热解模块、伺服控制模块以及产物分离冷却模块。可用来单独对围压和轴压进行加载,最高可实现 500 kN 的应力加载,加热装置最高可加至 800 ℃。可较为准确地探究不同热解氛围、热解温度、试样尺寸等关键参数对煤炭地下原位热解特性的影响,目前利用该装置已经开展了相关实验研究^[135-136]。

综上,目前有关地下原位热解模拟装置的搭建处于快速发展阶段,已有的模拟装置均基于三轴试验机进行设计搭建。除了以上几家机构外,西安科技大学、中国矿业大学、西安石油大学、山东科技大学等科研机构也在进行地下原位热解模拟实验装置的设计和搭建。

2.4 地下原位热解碳排放评估及工艺发展方向

2.4.1 地下原位热解碳排放评估

对富油煤地下原位热解技术开展碳排放评估,既可为合理利用地下热解焦炭层封存 CO₂ 提供理论指导,又可对地下原位热解技术的可行性和必要性提供理论支撑。相关学者采用全生命周期(LCA)的评价方法,对富油煤原位热解项目从煤层改造、原位加热、产品加工、产品输运以及进入消费终端的全过程碳排放量进行分析,同时与煤间接液化和煤直接液化的碳排放清单进行横向对比,系统分析了富油煤地下原位热解的碳排放量。结果表明,富油煤原位热解具有绿色低碳的巨大潜力,其中加热过程为最大的碳排放源,约占总排放量的 82.12%,当采用风电供能时,1 t 煤原位热解的全生命周期碳排放仅为 0.608 6 t (CO₂),显著低于采用电网功能的 2.234 5 t (CO₂)。煤地上间接液化和直接液化的全生命周期碳排放量分别为 2.703 3、2.765 4 t/(CO₂/煤),对比来看,即使地下原位热解采用电网功能,其仍具有低碳减排的优势^[137]。另外,地下原位热解可将煤炭中近 70% 的碳固定在地层中,可实现从源头上“封存固碳”,大大减少碳排放^[138]。富油煤地下原位热解过程中 CO₂ 封存

及低碳减排技术优化方面仍面临诸多认识瓶颈和技术挑战,CO₂ 封存空间形成与调控、封存潜力评价、封存地质条件选址与密闭性评价、地质风险探测等基础问题与应用技术仍需深入研究。

2.4.2 地下原位热解新工艺发展方向

立足于“国内油气自主供给能源安全”、“碳达峰、碳中和”双重战略要求,基于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^[7]。在热量传递方面,需进一步研究大功率电加热、过热蒸汽加热、井下小型核反应堆加热、微波加热等技术,形成地下富油煤热反应场,还可考虑与矿区可再生能源进行耦合利用,应用可再生能源进行井下加热,进一步减少化石能源使用量^[8]。此外,可尝试开发多元热流体耦合可控温和氧化的煤炭地下原位热解强化传热技术,建立多尺度非均质体系下的多孔床层孔隙-裂隙结构重构策略,研究 CO₂ 等热载体在大尺度煤层加热井内的对流传热及小尺度致裂缝隙渗流换热特性规律,探索基于多元热流体分区定向输送技术的部分煤层可控温和氧化释热技术^[139]。

在热解产物品质调控方面,可重点考虑开发适用于地下原位热解环境的具有催化煤炭热解、促进产物提质改性的新型催化剂。基于地下原位煤层中含有一定量的煤矸石夹层,而煤矸石中含有丰富的金属元素,具有促进煤炭热解、促进焦油轻质化的作用,在实际生产过程中可根据煤层地质条件以及实际生产需要,合理选择布井方式和热解条件,利用煤矸石中金属化合物的催化作用得到轻质煤焦油和高热值煤气。此外,还可考虑开发多功能支撑剂强化地下原位热解产物传递及品质调控技术,重点考察负载赤泥活性组分等生物质基多功能支撑剂、井口部署及操作方案对热解产物由注热井到采出井迁移特性影响规律,考察分析多功能支撑剂在微反应空间内催化提质焦油的构效关系^[91,140]。在热解产物分离提质方面,可重点根据地下原位热解所得气液固三相产物的相对含量及物化性质,合理设计热解产物的分离工艺,既充分利用热解余热,循环使用载气和吹扫气,又可达到将产物充分分离提质的目的^[141]。此外,还可考虑深入开发地下原位气化与热解一体化共采,用于地下原位热解的新型支撑剂的制备及填充、新型布井结构及其构建方法、煤炭地下原位热解与空气直接捕集二氧化碳相耦联等技术^[89-90,142-146]。总之,富油煤地下原位热解技术尚处于起步阶段,许多关键技术仍处在攻关期。

3 富油煤与生物质协同转化提油

3.1 富油煤与生物质协同热转化技术

由于富油煤受到其组成和结构限制,热转化产品的品质通常较差,热解产物调控受限,富油煤热解焦油产率高但品质较低,热解半焦活性差^[147]。生物质中含大量的氢氧,热转化的能量密度较低。生物质能源来源广泛,但实际可利用的资源分布不均匀,收集半径较小,导致其适宜规模受到限制^[148]。因此,可考虑富油煤和生物质协同热解,生物质相较于煤有更高的 H/C (1.26~1.58) 和 O/C (0.4~0.8) 摩尔比,反应活性也更高。2 者共利用实现碳氢资源互补,同时提高反应产物的产率和品质。富油煤和生物质共热解可实现合理调控 2 者共热解焦油收率,科学改善共热解半焦品质,解决煤热解过程热解产物调控受限、生物质热解规模化受限的问题,实现碳氢互补协同调质,对实现双碳目标有重大意义^[149-150]。

目前煤与生物质共热解仍存在许多挑战,首先,富油煤与生物质种类多样性导致共热解焦油和气体物质产率随反应条件呈多元化,为热解高值化产物定向调控带来挑战^[150]。富油煤可分离为镜质组、惰质组和壳质组,木质纤维生物质可看作由纤维素、半纤维素和木质素的混合物,而微藻纤维素的主要组成为其模型化合物甘氨酸、中链脂肪酸和淀粉。其次,2 者结构复杂性导致共热解非均匀结构演变机制不清晰,制约了依据表面形貌及碳微晶结构实现固相产物多元化利用^[151]。生物质会改变共热解焦表面形貌、孔隙特性、微晶结构及官能团分布等理化结构^[152],需进一步深入研究半焦的物理和化学性质,提高协同热解固相产物的高值化利用。最后,富油煤与生物质性质差异性带来反应器内物料均匀混合与强化的难题,需要克服密度及热值差异设计装置与开发工艺实现低碳化应用。

3.2 富油煤与生物质协同热解提高挥发性产物收率

3.2.1 富油煤显微组分与生物质共热解协同效应

基于煤的显微组分(镜质组、惰质组和壳质组)研究富油煤和生物质共热解的协同效应发现,显微组分对共热解的影响明显,酸洗煤、镜质组、惰质组和纤维素共热解实验最大质量变化速率均低于理论值,其中惰质组最为明显。酸洗煤与纤维素共热解行为是其显微组分的共同作用结果。生物质与低阶煤快速共热解过程中的具体行为与占比密切相关,25% 和 50% 的低阶煤能抑制气相产物的生成,从而促进焦油的生成。生物质与镜质组的协同作用与镜质组的占

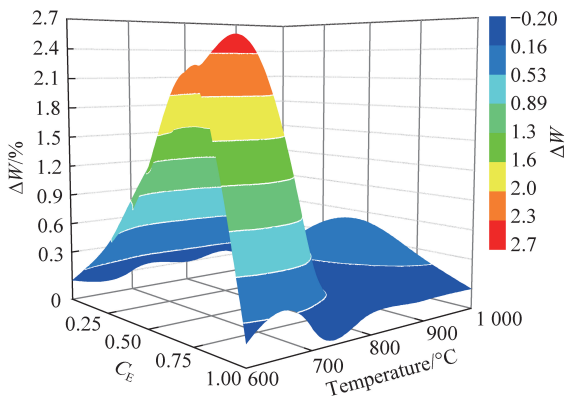
比密切相关^[150]。对于气相产物,低阶煤会抑制共热解 CH_4 和 H_2 的生成,且随着温度升高逐渐加深,对于 50% 低阶煤掺混条件时最为显著^[153]。研究表明,酸洗煤及其显微组分对纤维素具有不同的共热解协同效应^[152]。酸洗煤、镜质组、惰质组和纤维素共热解实验最大质量变化速率均低于理论值,其中惰质组最为明显。纤维素与镜质组的协同作用与镜质组的占比密切相关,25% 镜质组掺混条件下,呈积极的协同作用;50% 镜质组掺混条件下,无明显积极的协同作用;75% 镜质组掺混条件下,呈消极的协同作用^[150]。纤维素与惰质组的共热解会抑制最终挥发分的生成,即总体上对共热解呈现出消极的协同作用。

3.2.2 木质纤维生物质有机组分与富油煤共热解协同效应

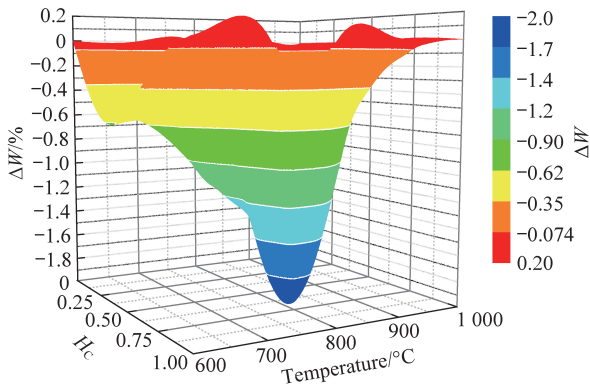
木质纤维生物质与富油煤共热解协同效应受纤维素、半纤维素、木质素和有机羧酸盐综合影响,生物质中不同的有机组分对烟煤的热解有不同的协同效应,共热解存在正协同效应还是负协同效应取决于混合比和温度^[154-155]。由图 9 (ΔW 为实验得到挥发分产率与计算值之差,%; C_E 为纤维素质量分数; H_C 为半纤维素质量分数; L_C 为木质素质量分数)可知,在对热解焦油产率的提升效果方面,纤维素>半纤维素>木质素。纤维素、半纤维素和木质素与富油煤共热解之间对气相产物分布存在不同的协同效应。当热解温度 $\leq 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,纤维素和半纤维素的添加分别提高了 CH_4 和轻烃(C_2H_4 和 C_2H_6) 的占比^[154,156]。纤维素在共热解过程中生成还原端基等含氢自由基为富油煤热解一次反应供氢,同时释放热量为其热解供热,促进了焦油和气体的生成^[147]。半纤维素热解中间产物酮类和羧酸等大分子与煤热解脂肪类化合物的交联反应以及芳香化进程,抑制了焦油和煤气生成。而木质素在较低掺混比时热解产生富氢小分子化合物与富油煤中大分子自由基反应,解聚反应占主导地位促进了焦油的生成,但随着木质素掺混比增加,其膨胀效应使得交联反应占主导作用,从而降低了焦油产率;有机羧酸钠盐在共热解过程中熔融抑制了大分子组分的扩散和析出,降低了焦油和气体的产率,这与生物质中无机盐相反^[157-158]。

3.2.3 微藻生物质模型化合物与富油煤共热解协同效应

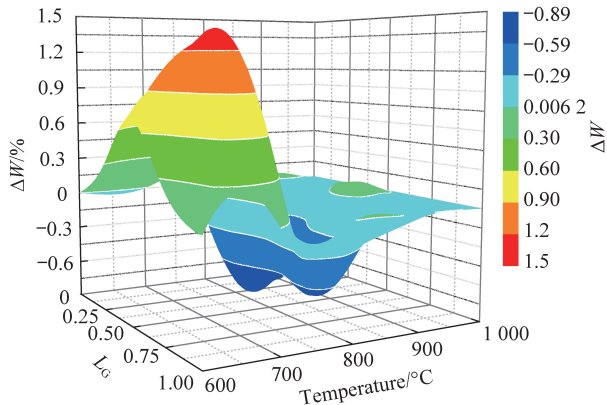
微藻生物质作为生物质的一个重要来源,可以选择和木质纤维生物质相同的研究方法,选择微藻中 3 种主要成分(甘氨酸、中链脂肪酸和淀粉)作为模型化合物与富油煤进行共热解来实现碳氢互补的协同



(a) 纤维素(促进焦油和气体)



(b) 半纤维素(抑制焦油和气体)



(c) 木质素(温度影响明显)

图9 木质纤维生物质与富油煤共热解协同效应^[150,154]Fig.9 Synergistic effect of co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and oil-rich coal^[150,154]

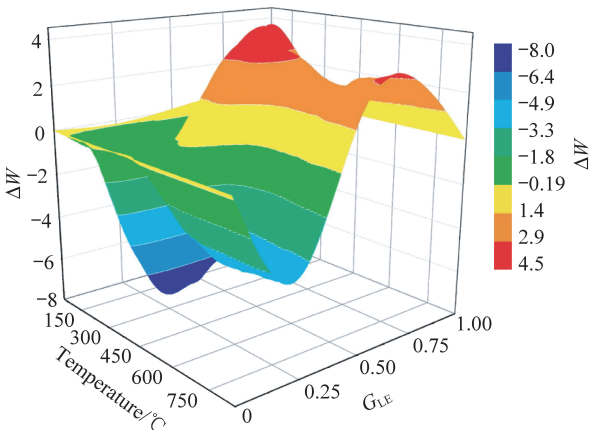
效应^[163],如图10所示(G_{LE} 为甘氨酸质量分数; M_{CT} 为中链脂肪酸质量分数; S_{TH} 为淀粉质量分数)不同形态的微藻初级化合物与富油煤共热解产生不同协同效应,中链脂肪酸和富油煤共热解具有明显的正协同效应,促进了焦油的生成。甘氨酸或淀粉与富油煤混合对产品收率的正或负协同效应取决于温度和混合比^[150]。在富油煤与绿藻的固定床热解实验中,共热解过程存在不同形式的协同效应,在600~850℃,绿藻促进了热解焦油的形成^[159]。当绿藻质量比为25%和75%时, CO 和 H_2 的生成过程有明显的协同效应,在600~850℃,共热解促进了 CO 和 H_2 的生成。这是由于在较高的绿藻混合比下释放较多的 OH 自由基,其可与煤中的脂肪族结构反应生成 CO ^[160-161]。基于产物分布(量)、产物品质(质)、动力学行为3个维度、过程参数与状态参数的多元化共热解协同效应评价指标体系,可解决共热解协同效应评价指标分散且不一致的难题。通过热解特性指数、协同效应值、均方差值、相关系数等指标全方位定量评价协同效应作用效果,为对比衡量共热解协同效应提供了参考基准。基于上述指标体系用于共热解产物收率优化,共

热解焦油产率提升10%,热解气中 H_2 占比最高提升至15%^[159,162]。

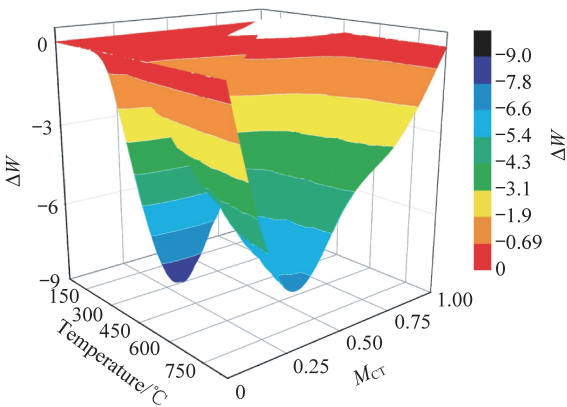
3.3 富油煤与生物质协同热解实现固相产物高值化

3.3.1 共热解改善半焦结构实现半焦规模化利用

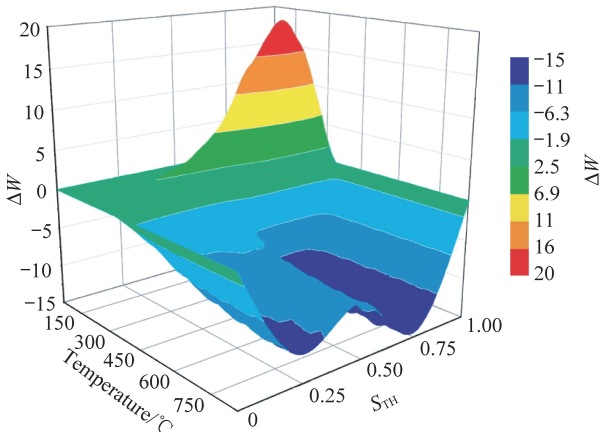
从生物质主要组分出发,探索纤维素、半纤维素、木质素及典型生物质对共热解焦理化结构与气化特性的影响机制(图11,其中, A_D 为拉曼光谱图中D波段的面积; A_G 为拉曼光谱图中G波段的面积; A_{All} 为拉曼光谱图中所有波段的面积; I_D 为D波段的峰高,代表具有不少于6个环的较大芳香体系; I_G 为G波段的峰高,代表具有小于6个稠环的较小芳香体系; $d_{002,m}$ 为相邻片层间距; $L_{c,m}$ 为平均微晶厚度; R_g 为气化特性指数),对共热解焦的深入研究具有重要意义^[151]。基于分形理论,可得到复杂形体的不规则性程度和空间占有的有效性。将分形理论相关方法应用到共热解焦研究中,根据共热解焦表面的统计自相似性和标度不变性特性,基于分形理论通过分形维数能够得到表面形貌及孔隙特性的定量变化规律,共热解焦比表面积与孔隙表面分形维数呈指数关系^[164]。



(a) 甘氨酸(混合比例影响明显)



(b) 中链脂肪酸(促进焦油和气体)



(c) 淀粉(温度影响明显)

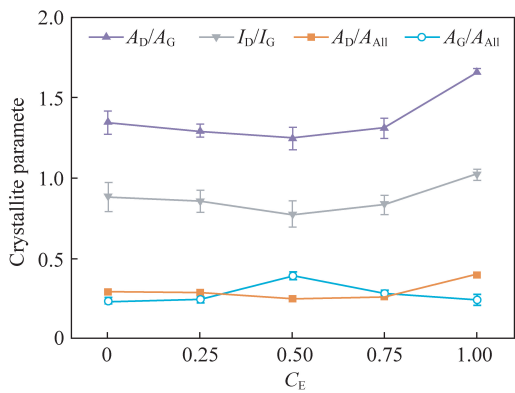
图 10 微藻生物质与富油煤共热解协同效应^[163]

Fig.10 Synergistic effect of co-pyrolysis of microalgae biomass and oil-rich coal^[163]

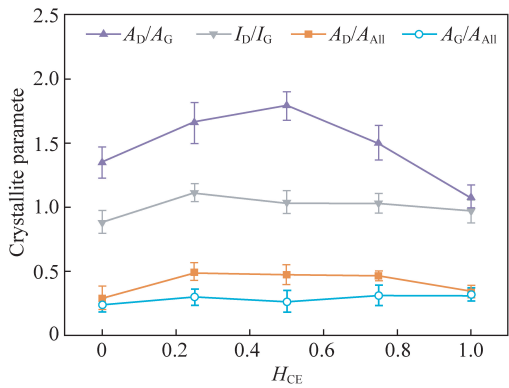
明确共热解焦持久稳定自由基变化规律,能够得到共热解焦气化特性并揭示理化结构参数与气化特性的内在联系,共热解焦的气化反应行为特性参数与焦样微晶结构特性参数存在指数关系。通过拉曼谱图拟合阐释纤维素、半纤维素及木质素对共热解焦微晶结构生成影响机制,纤维素提升了共热解焦微晶结构的有序性,而有机钠盐则降低了共热解焦样的有序性,典型生物质小麦秸秆与烟煤共热解焦微晶结构的有序性与生物质掺混比呈二次曲线关系^[165]。通过 XRD 谱图解析进一步证实了生物质 3 种有机组分和有机钠盐对共热解焦的影响存在差异^[159,166]。

3.3.2 共热解提高半焦反应活性实现半焦高值化利用
热解半焦具有化学活性高、固定碳富集程度高、孔隙发达等特点,活化后的半焦具有良好的吸附性能,可替代活性炭广泛应用于城市污水或工业废水的净化处理。富油煤与生物质共热解过程碱金属的存在及迁移规律对后续半焦的利用至关重要。热解温度对热解中 K/Na 析出量总体呈现稳定上升趋势并

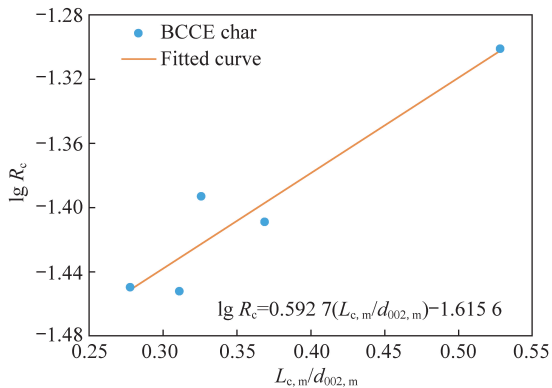
维持在一个较低水平。共热解时,碱金属 K/Na 向气相中的释放受到阻碍,使得更多的碱金属留存在固相,半焦可以固定生物质热解释放出的碱金属。生物质与富油煤中矿物质的交互作用及理化结构演变对共热解焦反应活性的影响较大,共热解焦的气化反应行为特性参数与焦样微晶结构特性参数存在指数关系。共热解半焦能用作焦油催化重整还原剂,并在惰性环境中将铝土矿渣中的氧化铁还原为金属铁。生物质气化产生的生物炭通过碳热还原反应直接还原铝土矿残渣中的氧化铁。气化生物炭在还原铁氧化物方面比热解生物炭更有效,这是由于其更大的表面积和更高的碱金属和碱土金属(Ca、Mg、K 和 Na)含量。铝土矿残渣-生物炭混合催化剂能够在潮湿的合成气环境中实现萘的高且持续的转化率,解决了蒸汽失活问题。将低成本富铁废料铝土矿残渣与生物质气化副产物生物炭物理结合产生有效的混合催化剂,有利于实现焦油的高值化转化^[167],研究结果为协同热解固相产物性能预测及高值化利用提供了技术支撑。



(a) 纤维素(有机钠盐提升微晶结构有序性)



(b) 半纤维素(木质素降低微晶结构有序性)



(c) 气化特性参数与微晶结构关系

图 11 富油煤和生物质共热解焦的结构影响因素^[164]

Fig.11 Factors affecting the structure of co-pyrolysis coke from oil-rich coal and biomass^[164]

3.4 富油煤与生物质协同热解工艺装置的开发与应用

3.4.1 富油煤与生物质协同热解系列化规模装置开发

富油煤和生物质共热解的规模化利用离不开热解装置工艺的设计与开发,以煤热解为龙头的煤分质利用技术已得到煤化工产业界的广泛认同,相关热解工艺装置已有大量研究^[168],用于煤热解的现行工艺主要有直立炉、带式炉、回转炉生产工艺。但生物质与煤在理化特存在较大差异,现有热解装置对原料适应性普遍较差,亟需开发新设备,需在进行规模化共热解应用时考虑 2 者特性差异对设备运行和产物分布的影响,需要在系统层面综合考虑预处理、共热解及产物高值化利用环节的能量综合利用,以提升能量利用率。结合“内构件”策略开发了内循环流化床多元物料热解装置,通过在气化装置密相区底部设置定向风帽及多风室布风装置等“内构件”,合理调控不同物料停留时间,实现其向热解气的高效转化^[154,160]。

3.4.2 工艺装置的能效与环保性能评估

富油煤和生物质共热解需从系统层面综合考虑

生物质热值低、协同热解吸热量高,如何实现能量综合利用提升能效。基于过程强化理念,构建前端生物质烘焙提质预处理、中端共热解液态熔渣余热提效及末端共热解产物化学链转化改质等多种强化手段相耦合的生物质与富油煤共热化学转化系统。针对中端共热解液态熔渣余热提效面临的处理量低、间隔出渣与连续余热回收工艺运行不匹配等挑战,提出基于模块化思想的熔渣离心粒化与移动床余热回收过程强化技术与系统集成方案^[169]。建立不同目标需求下的共热解反应参数优化策略和产物预测模型,能够明确生物质主要有机组分和典型生物质麦秆共热解有效气产率最优的操作可行域。结合流程模拟和技术经济学基本方法对以共热解气化为核心的多联产系统进行经济性评估,综合评价燃料价格、生物质掺混及上网电价等因素对系统技术经济性的影响,得到生物质掺混比例对技术经济性指标的影响呈非线性,H₂含量随生物质添加呈先增加后降低的趋势,在 10%生物质掺混比时达到最大值 30.87%,为提升能源供给侧原料多元性和灵活性提供了技术支持^[154]。

4 其他富油煤转化工艺

4.1 富油煤生物转化工艺

微生物转化又称微生物溶煤或煤的微生物降解,是指通过真菌、细菌和放线菌等微生物将煤溶解、降解、液化或气化,用以制取清洁燃料或其他化学产品^[170]。煤的微生物转化工艺具有设备要求简单、转化条件温和、所需能耗低、产物价值高等优点,是煤炭尤其是富油煤清洁高效转化的方式之一^[171]。微生物降解过程比较复杂,可分为 4 个阶段,即水解、酸化、产乙酸、产甲烷,其中限速步骤是水解阶段^[172]。能够实现富油煤降解转化的微生物,其分泌的酶、螯合剂等代谢产物具有攻击煤中或类似于煤的有机化合物中某些成分、结构的作用,可据此从现有的各种微生物中筛选出适用于煤的微生物转化的菌种^[173]。现有的溶煤方法主要有固体溶煤和液体溶煤 2 种。液体溶煤又根据不同的方式分为液体静置溶煤和液体动态溶煤,也可分为胞外液溶煤和细胞液溶煤。一般固体溶煤方式更适用于实验室的菌种纯化筛选,液体溶煤方式更有利于工业化应用^[171]。微生物为煤层气的开发提供厌氧生态群体,并依据生物发生原理把煤层中的有机物转化为甲烷,实现了煤的生物转化。在煤的微生物降解转化伊始,煤中的杂环高分子先被降解为小分子量的分子碎片,在微生物的降解作用下,大量中间产物产出,在细菌发酵作用后,中间产物被转化为生产甲烷的主要受料,而底物则是甲烷菌产生的甲烷,对煤层气产出起促进作用^[174]。

关于富油煤的生物转化研究仍处在探索阶段,富油煤生物转化是煤清洁高效转化利用中的新领域。目前富油煤的微生物降解机理尚不明确,已有的降解菌株数量有限,且稳定性较差,普适性不强,微生物降解产物的成分难以确定,难以将产物分离纯化,且已有的煤降解菌株是否可用于富油煤微生物降解尚未知。虽然煤的微生物转化工艺已经发展了几十年,也取得了显著的成果,但包括上述提到的诸多难题尚未解决,这限制了富油煤生物转化工艺的发展。后续可从富油煤的预处理、菌种、机理、降解提取和产物等方面进行研究,丰富能溶解富油煤的菌种资源,揭示富油煤生物转化的降解机制,不断开发新的降解产品,拓宽富油煤生物转化工艺的应用,加速富油煤的清洁高效利用进程。

4.2 富油煤液化制油工艺

直接液化工艺是指在供氢溶剂与催化剂的共同作用下,煤炭在高压条件下转化为液态燃料的工艺,具有转化率高、产出每吨煤耗煤少的优点,但对所需

煤种和反应条件要求苛刻,且生成的油品需进一步分离精制加工才能获得目标产物。研究表明^[175],煤液化制油厂投资收益率在 12%~15%,具有较好的经济效益,也进一步说明该技术的可行性。而相比普通煤炭资源,富油煤的焦油产率在 7%~12%,富含较多热解可生成油气的富氢结构,焦油产率较高,投资收益率高于普通煤炭资源。富油煤液化制油工艺是一种比较清洁高效的转化工艺,并且液化制得的油品品质较好,可用作煤基特种燃料,进而拓宽了军民燃料来源,应用前景广阔,有望在未来的能源转型中做更大的贡献^[176]。我国富油煤储量较多,可利用较多的富油煤资源,通过富油煤液化制油工艺生产石油,为相关行业提供所需用油,这既能清洁高效的利用富油煤资源,同时也降低了化石燃料对环境的污染破坏,显示了该技术的经济性和环保性。因此,要加快提高富油煤液化制油的工艺效率,扩大了富油煤液化制油的范围。

4.3 富油煤间接制油工艺

煤炭间接液化是指先将煤炭通过气化及调质转化为一定氢碳比的合成气,再利用催化剂在高压工况下直接将合成气转化为更长碳链的液态烃类。煤间接液化油品生产精细化学品技术的油品轻馏分碳数分布为 $C_4 \sim C_{20}$,具有高烯烃和高正构烷烃的特性。烯烃通过合成反应可生产异构溶剂油、PAO 基础油等产品。其余的产物通过加氢精制-精密分离等组合技术开发生产清洁无味溶剂油、二元酸、液体石蜡产品。高正构烷烃含有的无味溶剂油、液体石蜡广泛应用于农业、日化、生物发酵和表面活性剂等领域^[177]。目前国内中科院山西煤化所在煤间接液化工艺的研究中取得了一定进展。通过将传统的费托合成与沸石分子筛相结合,一段工艺在费托合成铁基催化剂上生成 $C_1 \sim C_{40}$ 宽馏分烃类,二段工艺在沸石分子筛的作用下进行烃类催化转化反应产生 $C_5 \sim C_{11}$ 汽油馏分。

5 结语与展望

富油煤作为一种特殊的煤炭资源,提取煤中以油为主的绿色低碳技术可分为通过地面快速热解、地下原位热解以及煤与生物质协同转化。目前粉煤快速热解面临焦油品质低、粉尘夹带严重等问题,快速热解输运床可有效抑制二次反应并避免颗粒碰撞粉碎形成粉尘,是未来粉煤快速热解工艺发展的重要研究分支。如何将半机理热解动力学与大规模颗粒在输运床反应器中的流动换热进行耦合进行过程模拟与工艺开发也是未来需要开展的重要研究方向。地下

原位热解研究仍处于起步阶段,其关键技术环节,如地下加热、布井结构构建、高效压裂、多功能支撑剂制备及填充、地底余热回收等,都需要参考发展较为成熟的油页岩地下热解工艺进行设计,并进行先导试验进一步验证其可行性。煤与生物质协同热转化技术已克服了焦油产率调控的难题,但仍需关注工艺的规模化放大以及工艺体系能效的提升。在反应器层面进行结构设计以合理调控不同物料的流动、热解行为的匹配是进行规模化共热解应用的关键。在系统层面综合考虑预处理、共热解及产物高值化利用环节的能量综合利用则可进一步提高共热解体系的能量效率。

持续发展富油煤制油工艺也可有效弥补我国油气资源的缺口。在我国石油需求逐步增大而国内产出无法有效跟进的形势下,利用好富油煤的油气资源特性,实现其高效清洁利用,是发挥我国煤炭资源优势、保障国家能源安全、稳步推进“双碳”战略目标的重要途径。准确把握富油煤主要转化提油工艺特点与发展趋势,是保证工艺合理选择的理论基础,也是实现技术放大与落地的实践前提,具有重要的基础研究价值。

致谢

衷心感谢邱爱慈院士和王双明院士对本文构思和相关工作开展的启发和指点。

参考文献(References):

[1] BP 世界能源统计年鉴(2022年版)[R].伦敦:英国石油,2022.
BP statistical review of world energy 2022 [R].Lodon:BP p.l.c.,2022.

[2] Coal 2022 analysis and forecast to 2025 [R]. Paris:International Energy Agency,2022.

[3] 中华人民共和国 2022 年国民经济和社会发展统计公报[R].北京:国家统计局,2023.
Statistical bulletin on national economic and social development of the People's Republic of China in 2022 [R].Beijing:National Bureau of Statistics,2023.

[4] 牛娜.“构建现代能源体系,统筹推进碳达峰碳中和”研讨会综述[J].中国发展,2022,22(2):26-30.
NIU Na. Overview of the seminar on "building modern energy system and promoting carbon peak and carbon neutrality[J]. China Development,2022,22(2):26-30.

[5] 王圣. 适应新型能源体系的煤炭清洁高效利用分析[J]. 环境保护,2023,51(23):32-35.
WANG Sheng. Analysis of clean and efficient utilization of coal adapted to the new energy system [J]. Environmental Protection, 2023,51(S3):32-35.

[6] 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2014.

[7] 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.

[8] 王双明,王虹,任世华,等. 西部地区富油煤开发利用潜力分析和技术体系构想[J]. 中国工程科学,2022,24(3):49-57.
WANG Shuangming,WANG Hong,REN Shihua,et al. Potential analysis and technical conception of exploitation and utilization of tar-rich coal in Western China [J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3):49-57.

[9] 2023 年能源工作指导意见[R].北京:国家能源局,2023.
Guiding opinions on energy work in 2023[R].Beijing:National Energy Administration,2023.

[10] DESYPRIS J, MURDOCH P, WILLIAMS A. Investigation of the flash pyrolysis of some coals[J]. Fuel,1982,61(9):807-816.

[11] 王鹏,文芳,步学朋,等. 煤热解特性研究[J]. 煤炭转化,2005,28(1):8-13.
WANG Peng,WEN Fang,BU Xuepeng,et al. Study on the pyrolysis characteristics of coal [J]. Coal Conversion, 2005, 28(1):8-13.

[12] 马丽,段中会,杨甫,等. “双碳”背景下煤炭原位地下热解采油意义研究[J]. 中国煤炭地质,2022,34(4):5-7.
MA Li,DUAN Zhonghui,YANG Fu,et al. Study on the significance of coal In-situ underground pyrolytic oil production under carbon peaking and carbon neutrality background [J]. Coal Geology of China,2022,34(4):5-7.

[13] 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.

[14] 王向辉,门卓武,许明,等. 低阶煤粉煤热解提质技术研究现状及发展建议[J]. 洁净煤技术,2014,20(6):36-41.
WANG Xianghui,MEN Zhuowu,XU Ming,et al. Research status and development proposals on pyrolysis techniques of low rank pulverized coal[J]. Clean Coal Technology,2014,20(6):36-41.

[15] 陈娟,李健,张智芳,等. 神木粉煤粒度对型煤型焦工业分析的影响[J]. 中国煤炭,2018,44(9):87-91.
CHEN Juan, LI Jian, ZHANG Zhifang, et al. Shenmu pulverized coal on industrial analysis of briquette coal and formed coke[J]. China Coal,2018,44(9):87-91.

[16] 姜秀民,杨海平,刘辉,等. 粉煤颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程学报,2002(12):143-146,161.
JIANG Xiumin, YANG Haiping, LIU Hui, et al. Analysis of the effect of coal powder granularity on combustion characteristics by thermogravimetry [J]. Proceedings of the CSEE,2002(12):143-146,161.

[17] LUO L,ZHANG H,JIAO A,et al. Study on the formation and dissipation mechanism of gas phase products during rapid pyrolysis of superfine pulverized coal in entrained flow reactor [J]. Energy, 2019,173:985-994.

- [18] 王芳,曾玺,王婷婷,等. 基于过程强化与反应调控的煤定向热解制高品质油气产物基础研究及中试验证[J]. 化工学报, 2021,72(12):6131-6143.
WANG Fang,ZENG Xi,WANG Tingting,et al. Fundamentals and pilot demonstration of coal directional pyrolysis to high quality tar and gas products based on process intensification and reaction regulation[J]. CIESC Journal,2021,72(12):6131-6143.
- [19] 王嘉瑞,李江,陈凡敏,等. 五彩湾煤快速热解及多联产路线研究[J]. 洁净煤技术,2011,21(1):77-80,85.
WANG Jiaer,LI Jiang,CHEN Fanmin,et al. Fast pyrolysis of Wucaiwan coal and poly-generation process [J]. Clean Coal Technology,2011,21(1):77-80,85.
- [20] 任文君,刘治华,周洪义,等. 粉状煤炭热解技术工业化现状与瓶颈[J]. 煤炭加工与综合利用,2020(4):48-52,4.
REN Wenjun,LIU Zhihua,ZHOU Hongyi,et al. Industrialization status and bottleneck of pulverized coal pyrolysis technology[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization,2020(4):48-52,4.
- [21] 白效言,张飏,王岩,等. 低阶煤热解关键技术问题分析及研究进展[J]. 煤炭科学技术,2018,46(1):192-198.
BAI Xiaoyan,ZHANG Yang,WANG Yan,et al. Analysis of key issues and research progress in pyrolysis of low rank coal [J]. Coal Science and Technology,2018,46(1):192-198.
- [22] 刘振宇. 煤快速热解制油技术问题的化学反应工程根源:逆向传热与传质[J]. 化工学报,2016,67(1):1-5.
LIU Zhenyu. Origin of common problems in fast coal pyrolysis technologies for tar;the countercurrent flow of heat and volatiles [J]. CIESC Journal,2016,67(1):1-5.
- [23] XU S,ZENG X,HAN Z,et al. Quick pyrolysis of a massive coal sample via rapid infrared heating[J]. Applied Energy,2019,242:732-740.
- [24] CUI T,XU J,FAN W,et al. Experimental study on fragmental behavior of coals and biomasses during rapid pyrolysis [J]. Bioresource Technology,2016,222:439-447.
- [25] MA J,LIU J,JIANG X,et al. Improved CPD model coupled with lattice vacancy evolution [J]. Combustion and Flame, 2022, 241:112076.
- [26] ANTHONY D B,HOWARD J B. Coal devolatilization and hydrogastification[J]. AIChE Journal,1976,22(4):625-656.
- [27] PITT G. The Kinetics of the evolution of volatile products from coal [J]. Fuel,1961,41:156-167.
- [28] 杨景标,张彦文,蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较[J]. 热能动力工程,2010,25(3):301-305,358.
YANG Jingbiao,ZHANG Yanwen,CAI Ningsheng. A comparison of a single reaction model with a distributed activation energy one based on a coal pyrolysis kinetics [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,2010,25(3):301-305,358.
- [29] FLETCHER T H. Review of 30 years of research using the chemical percolation devolatilization model[J]. Energy & Fuels, American Chemical Society,2019,33(12):12123-12153.
- [30] NIKSA S,KERSTEIN A R. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation[J]. Energy & Fuels, American Chemical Society,1991,5(5):647-665.
- [31] SOLOMON P,HAMBLE D,CARANGELO R,et al. A general model of coal devolatilization [J]. Energy & Fuels,1987,32:2891-2903.
- [32] 郑默. 基于GPU的煤热解化学反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟[D].北京:中国科学院研究生院,2015.
ZHENG Mo. Coal pyrolysis simulation by gpu-based reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences,2015.
- [33] 张凯,刘俊杰,张君涛,等. 神木煤的快速热解特性及其热解动力学研究[J]. 化工技术与开发,2023,52(Z1):6-12.
ZHANG Kai,LIU Junjie,ZHANG Juntao,et al. Flash pyrolysis behavior of Shenmu coal and its pyrolysis kinetics [J]. Technology & Development of Chemical Industry,2023,52(Z1):6-12.
- [34] 李改改,姜鹏飞,黄佳齐,等. 富油煤热解过程动力学参数变化规律研究[J]. 煤炭技术,2023,42(10):52-56.
LI Gaigai,JIANG Pengfei,HUANG Jiaqi,et al. Study on change of kinetic parameters of tar-rich coal during pyrolysis [J]. Coal Technology,2023,42(10):52-56.
- [35] 蔡连国,刘文钊,余剑,等. 煤程序升温与等温热解特性及动力学比较研究[J]. 煤炭转化,2012,35(3):6-14.
CAI Lianguo,LIU Wenzhao,YU Jian,et al. Comparative study on coal pyrolysis via programmed and isothermal heating [J]. Coal Conversion,2012,35(3):6-14.
- [36] 古玉宽,魏利平,刘学良,等. 基于Py-GC/MS热解温度对准东煤快速热解焦油产物分布的影响[J]. 应用化工,2021,50(8):2037-2041.
GU Yukuan,WEI Liping,LIU Xueliang,et al. Effect of pyrolysis temperature on distribution of rapid pyrolysis tar product in Zhundong coal based on Py-GC/MS [J]. Applied Chemical Industry,2021,50(8):2037-2041.
- [37] GENETTI D B. An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure [D]. Provo:Brigham Young University,1999.
- [38] ZHAO Y,SERIO M A,BASSILAKIS R,et al. A method of predicting coal devolatilization behavior based on the elemental composition[J]. Symposium (International) on Combustion,1994,25(1):553-560.
- [39] 杨亚慧. 渚毛湖煤慢速热解过程化学渗透热解模型研究[D]. 大连:大连理工大学,2021.
YANG Yahui. Study on chemical percolation devolatilization model for slow pyrolysis process of NMH coal [D]. Dalian:Dalian University of Technology,2021.
- [40] 雷甲玺,江国栋,魏利平,等. 神府低阶煤热解挥发分行为预测及热解机理研究[J]. 煤炭转化,2023,46(3):1-12.
LEI Jiaxi,JIANG Guodong,WEI Liping,et al. Study on devolatilization prediction and pyrolysis mechanism of Shenfu low-rank coal pyrolysis [J]. Coal Conversion,2023,46(3):1-12.
- [41] 张盛诚,何榕. 单颗粒煤粉热解时焦油的二次反应和扩散[J]. 清华大学学报(自然科学版),2016,56(6):605-610.
ZHANG Shengcheng,HE Rong. Secondary reactions and diffusion of tar during single coal particle pyrolysis [J]. J Tsinghua Univ (Science & Technology),2016,56(6):605-610.
- [42] GRANT D M,PUGMIRE R J,FLETCHER T H,et al. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics

- [J]. Energy & Fuels, American Chemical Society, 1989, 3(2): 175-186.
- [43] LEI Z, LIANG Q, LING Q, et al. Investigating the reaction mechanism of light tar for Shenfu bituminous coal pyrolysis[J]. Energy, 2023, 263: 125731.
- [44] ZHENG M, LI X, WANG M, et al. Dynamic profiles of tar products during Naomaohu coal pyrolysis revealed by large-scale reactive molecular dynamic simulation[J]. Fuel, 2019, 253: 910-920.
- [45] QIAN Y, ZHAN J H, XU W, et al. ReaxFF molecular dynamic simulation of primary and secondary reactions involving in sub-bituminous coal pyrolysis for tar production[J]. Carbon Resources Conversion, 2021, 4: 230-238.
- [46] YANG P, GUO W, YU Z, et al. Modelling the influence of pressure inside particle with fractal structure on the tar distribution and Pareto optimal during pulverized coal fast pyrolysis[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 272: 118585.
- [47] YAN B, CHENG Y, XU P, et al. Generalized model of heat transfer and volatiles evolution inside particles for coal devolatilization[J]. AIChE Journal, 2014, 60(8): 2893-2906.
- [48] 吕太, 张翠珍, 吴超. 粒径和升温速率对煤热分解影响的研究[J]. 煤炭转化, 2005(1): 17-20.
LÜ Tai, ZHANG Cuizhen, WU Chao. Study on the effect of coal diameter and heating rate on the coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2005(1): 17-20.
- [49] 武荣成, 张纯, 许光文. 基于格金干馏炉的煤热解焦油生成特性研究[J]. 煤炭技术, 2019, 38(12): 141-144.
WU Rongcheng, ZHANG Chun, XU Guangwen. Characteristics of tar producing of coal pyrolysis based on gray-king furnace [J]. Coal Technology, 2019, 38(12): 141-144.
- [50] 梅磊, 孙宝林, 陈水渺. 温度对徐矿长焰煤快速热解的影响规律[J]. 广东化工, 2020, 47(24): 36-40.
MEI Lei, SUN Baolin, CHEN Shuimiao. The influence of temperature on fast pyrolysis of Xukuang kennel coal[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(24): 36-40.
- [51] 吴洁, 狄佐星, 罗明生, 等. N_2 气氛下温度和压力对煤热解的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(S1): 116-121.
WU Jie, DI Zuoxing, LUO Mingsheng, et al. Study of the effects of temperature and pressure on the coal pyrolysis in the atmosphere of N_2 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(S1): 116-121.
- [52] 王贤华, 鞠付栋, 杨海平, 等. 神府煤加压热解特性及热解动力学分析[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(11): 40-44.
WANG Xianhua, JU Fudong, YANG Haiping, et al. Kinetics and properties analysis of Shenfu coal pressurized pyrolysis[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(11): 40-44.
- [53] 常娜, 甘艳萍, 陈延信. 升温速率及热解温度对煤热解过程的影响[J]. 煤炭转化, 2012, 35(3): 1-5.
CHANG Na, GAN Yanping, CHEN Yanxin. Study on the effects of heating rate and temperature to coal pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2012, 35(3): 1-5.
- [54] 乔凯. 低阶煤热解工艺优化及反应历程研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
QIAO Kai. The pyrolysis process optimization and reaction process research on low-rank coal [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [55] YANG P, GUO W, YU Z, et al. Modified network kinetic model for coal pyrolysis with high-value products and low carbon emissions[J]. Applied Energy, 2023, 351: 121763.
- [56] 崔阳. 粉煤热解技术的研究现状及展望[J]. 能源化工, 2018, 39(2): 33-38.
CUI Yang. Research status and prospects on pyrolysis technologies of the pulverized coal [J]. Energy Chemical Industry, 2018, 39(2): 33-38.
- [57] 李初福, 门卓武, 翁力, 等. 固体热载体回转窑煤热解工艺模拟与分析[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S1): 203-207.
LI Chufu, MEN Zhuowu, WENG Li, et al. Process simulation and analysis for coal pyrolysis with rotary kiln using solid heat carrier [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S1): 203-207.
- [58] 李超, 李广民, 夏芝香, 等. 50 MW 循环流化床煤炭分级转化多联产技术[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 157-163.
LI Chao, LI Guangmin, XIA Zhixiang, et al. 50 MW CEB coal pyrolysis and combustion multi-generation technology[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 157-163.
- [59] NI M, LI C, FANG M, et al. Research on coal staged conversion poly-generation system based on fluidized bed [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2014, 1: 39-45.
- [60] 方梦祥, 曾伟强, 岑建孟, 等. 循环流化床煤分级转化多联产技术的开发及应用[J]. 广东电力, 2011, 24(9): 1-7.
FANG Mengxiang, ZENG Weiqiang, CEN Jianmeng, et al. Development and application of CFB-based Polygeneration technique of coal grading conversion [J]. Guangdong Electric Power, 2011, 24(9): 1-7.
- [61] 王宁波, 黄勇. 粉煤加压热解-气化一体化技术(CCSI)的研究开发及工业化试验[J]. 煤化工, 2018, 46(1): 6-9, 40.
WANG Ningbo, HUANG Yong. Research development and industrial test of pulverized coal pressurized to coal-tar and syngas integration(CCSI) technology [J]. Coal Chemical Industry, 2018, 46(1): 6-9, 40.
- [62] 张启科, 段小锋, 胡小斌, 等. CCSI 中试装置试验开展及产业化探讨[J]. 中氮肥, 2023(1): 21-25.
ZHANG Qike, DUAN Xiaofeng, HU Xiaobin, et al. Exploration of CCSI pilot plant testing and industrialization [J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2023(1): 21-25.
- [63] 任健, 李鹏, 李启明, 等. CCSI 技术与清洁燃气发电耦合模式竞争性分析[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(4): 96-102.
REN Jian, LI Peng, LI Qiming, et al. Competition property analysis of gas power generation coupled with CCSI technology [J]. Clean Coal Technology, 2010, 16(4): 96-102.
- [64] 杨会民, 张健, 孔少亮, 等. 粉煤加压热解-气化一体化技术(CCSI)探讨[J]. 化肥设计, 2018, 56(6): 20-23.
YANG Huimin, ZHANG Jian, KONG Shaoliang, et al. Discussion on the Coal to Coal Tar and Syngas Integration(CCSI) Technology [J]. Chemical Fertilizer Design, 2018, 56(6): 20-23.
- [65] 尚建选, 张喻, 刘燕. 陕煤集团低阶煤分质利用绿色低碳发展研究[J]. 中国煤炭, 2022, 48(8): 39-47.
SAHNG Jianxuan, ZHANG Yu, LIU Yan. Research on green and

- low-carbon development of low-rank coal grading utilization in Shaanxi Coal and Chemical Industry Group [J]. *China Coal*, 2022, 48(8): 39-47.
- [66] 陈树群. 百万吨粉煤热解示范装置一次开车成功 [EB/OL]. (2023-11-03). <http://www.spangchem.com/ShowNews.aspx?Aid=1268>.
CHEN Shuqun. Successful start-up of the million ton pulverized coal pyrolysis demonstration device [EB/OL]. (2023-11-03). <http://www.spangchem.com/ShowNews.aspx?Aid=1268>.
- [67] 周琦. 折流内构件移动床新疆淖毛湖煤热解试验研究 [J]. *煤炭学报*, 2021, 46(12): 4054-4062.
ZHOU Qi. Experimental study on pyrolysis of Xinjiang Naomao-hu coal in a moving bed with baffled internals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(12): 4054-4062.
- [68] 周琦, 张旭, 白效言, 等. 移动床中内构件对煤热解反应过程调控作用 [J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1334-1343.
ZHOU Qi, ZHANG Xu, BAI Xiaoyan, et al. Regulation effect of internals in moving bed on coal pyrolysis reaction process [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(3): 1334-1343.
- [69] 武荣成, 张纯, 许光文. 内构件移动床碎煤热解中试产物分布特性 [J]. *煤炭转化*, 2019, 42(2): 13-17.
WU Rongcheng, ZHANG Chun, XU Guangwen. Product distribution characteristics of internals moving bed pulverized coal pyrolysis in pilot scale [J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(2): 13-17.
- [70] 郭树才, 罗长齐, 张代佳, 等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验 [J]. *大连理工大学学报*, 1995(1): 46-50.
GUO Shucan, LUO Changqi, ZHANG Daijia, et al. Industrial test of new technology of lignite solid heat carrier retorting [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1995(1): 46-50.
- [71] 周琦. 低阶煤提质技术现状及完善途径 [J]. *洁净煤技术*, 2001, 7(2): 25-30.
ZHOU Qi. Present situation and improvement way of low rank coal upgrading technology [J]. *Clean Coal Technology*, 2001, 7(2): 25-30.
- [72] 曾凡虎, 陈钢, 李泽海, 等. 我国低阶煤热解提质技术进展 [J]. *化肥设计*, 2013, 51(2): 1-7.
ZENG Fanhu, CHEN Gang, LI Zehai, et al. Progress in pyrolysis upgrading technology of low rank coal in China [J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2013, 51(2): 1-7.
- [73] 陈钢, 黄学群. LCC 低阶煤转化提质技术的开发与应用 [J]. *化肥设计*, 2011, 49(5): 7-11.
CHEN Gang, HUANG Xuequn. Development and application of LCC low rank coal conversion and upgrading technology [J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2011, 49(5): 7-11.
- [74] 戴秋菊, 唐道武, 常万林. 采用多段回转炉热解工艺综合利用年青煤 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 1999(3): 25-26.
DAI Qiuju, TANG Daowu, CHANG Wanlin. Multi-stage rotary furnace pyrolysis process was used to comprehensively utilize young green coal [J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 1999(3): 25-26.
- [75] 杜铭, 戴和武, 俞峰. MRF 年轻煤温和气化(热解)工艺 [J]. *洁净煤技术*, 1996, 2(1): 30-33.
DU Ming, DAI Hewu, YU Feng. MRF mild gasification(pyrolysis) process of young coal [J]. *Clean Coal Technology*, 1996, 2(1): 30-33.
- [76] 兰玉顺, 陈文文. 煤热解技术与开发进展 [J]. *煤化工*, 2017, 45(2): 66-70, 18.
LAN Yushun, CHEN Wenwen. Research and development progress of coal pyrolysis technology [J]. *Coal Chemical Industry*, 2017, 45(2): 66-70, 18.
- [77] YANG F, GAO K, YU Z, et al. Thermodynamic analysis of in situ underground pyrolysis of tar-rich coal: Primary reactions [J]. *ACS Omega*, American Chemical Society, 2023, 8: 18915-18929.
- [78] FU D, YU Z, GAO K, et al. Thermodynamic analysis on in situ underground pyrolysis of tar-rich coal: Secondary reactions [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(14): 12805-12819.
- [79] 段中会, 马丽, 傅德亮, 等. 大保当井田富油煤地下原位热解开发前景展望 [J]. *中国煤炭地质*, 2023, 35(8): 1-6.
DUAN Zhonghui, MA Li, FU Deliang, et al. Prospect of underground in-situ pyrolysis development of oil-rich coal in Dabaodang mine field [J]. *Coal Geology of China*, 2023, 35(8): 1-6.
- [80] 付德亮, 段中会, 杨甫, 等. 富油煤钻井式地下原位热解提取煤基油气资源的几个关键问题 [J]. *煤炭学报*, 2023, 48(4): 1759-1772.
FU Deliang, DUAN Zhonghui, YANG Fu, et al. Several key issues in the extraction of coal-based oil and gas resources by in-situ pyrolysis of tar-rich coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(4): 1759-1772.
- [81] 杜世麟. 高灰分煤矸石半焦催化裂解生物质焦油特性研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
DU Shilin. Study on catalytic cracking of biomass tar by high ash coal gangue semi-coke [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [82] 万志军, 毕世科, 张源, 等. 煤-热共采的理论与技术框架 [J]. *煤炭学报*, 2018, 43(8): 2099-2106.
WAN Zhijun, BI Shike, ZHANG Yuan, et al. Theoretical and technical framework of coal-heat co-mining [J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(8): 2099-2106.
- [83] 梁杰, 王喆, 梁妮, 等. 煤炭地下气化技术进展与工程科技 [J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 393-402.
LIANG Jie, WANG Zhe, LIANG Kun, et al. Underground coal gasification technology progress and engineering technology [J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 393-402.
- [84] 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. Theory and technology system of deep in-situ fluidized mining of coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(5): 1210-1219.
- [85] 谢和平, 高峰, 鞠杨, 等. 深地煤炭资源流态化开采理论与技术构想 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(3): 547-556.
XIE Heping, GAO Feng, JU Yang, et al. Fluidized mining theory and technical conception of deep coal resources [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(3): 547-556.
- [86] 赵阳升, 梁卫国, 冯子军, 等. 原位改性流体化采矿科学与技术工程 [J]. *煤炭学报*, 2021, 46(1): 25-35.

- ZHAO Yangsheng, LIANG Weiguo, FENG Zijun, et al. In-situ modified fluidization mining science, technology and engineering [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 25-35.
- [87] WANG D, FLETCHER T H, MOHANTY S, et al. Modified CPD model for coal devolatilization at underground coal thermal treatment conditions [J]. Energy & Fuels, American Chemical Society, 2019, 33(4): 2981-2993.
- [88] 赵阳升, 冯增朝, 杨栋, 等. 对流加热油页岩开采油气的方法: CN200510012473.4 [P]. 2010-05-05.
- [89] 王双明, 孙强, 薛圣泽, 等. 一种富油煤地下原位气化与热解一体化共采方法 87(西安): 2015-10-23.
- [90] 杨琳, 梁得亮, 张立石, 等. 一种煤炭地下原位热解系统及方法: CN202111250856.0 [P]. 2022-12-27.
- [91] 吴志强, 郭伟, 张杰, 等. 用于煤炭地下原位热解的支撑剂、制备方法和填充方法: CN202010992622.2 [P]. 2021-12-28.
- [92] 昂然, 尹聪, 王正上, 等. 原位地热能发电装置集成一体化系统: CN201711393103.9 [P]. 2020-05-15.
- [93] 唐颖, 吴丹, 李忠, 等. 富油煤原位热解地下加热技术及高效工艺 [J]. 洁净煤技术, 2005, 10(3): 1-10.
- TANG Ying, WU Dan, LI Zhong, et al. Underground heating technology for in-situ pyrolysis of oil-rich coal and its efficient process [J]. Clean Coal Technology, 2005, 10(3): 1-10.
- [94] 付德亮, 段中会, 杨甫, 等. 富油煤钻井式地下原位热解提取煤基油气资源的几个关键问题 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1759-1772.
- FU Deliang, DUAN Zhonghui, YANG Fu, et al. Several key problems in the extraction of coal-based oil and gas resources by underground in-situ pyrolysis of tar-rich coal drilling [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1759-1772.
- [95] 董付科. 油页岩原位注热开采污染物迁移规律的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- DONG Fuke. Study on the migration law of pollutants in in-situ heat injection mining of oil shale [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [96] XIN C, LU L, SHI B, et al. Numerical investigation of local thermal non-equilibrium effects in coal porous media with cryogenic nitrogen injection [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2018, 133: 32-40.
- [97] WEN H, LU J, XIAO Y, et al. Temperature dependence of thermal conductivity, diffusion and specific heat capacity for coal and rocks from coalfield [J]. Thermochimica Acta, 2015, 619: 41-47.
- [98] ZHAO Y, SUN Y, LIU S, et al. Pore structure characterization of coal by NMR cryoporometry [J]. Fuel, 2017, 190: 359-369.
- [99] 黄笑乐, 杨甫, 韩磊, 等. 富油煤(长焰煤)孔隙结构三维表征及渗流模拟 [J]. 化工学报, 2022, 73(11): 5078-5087.
- HUANG Xiaole, YANG Fu, HAN Lei, et al. Three-dimensional characterization and seepage simulation of pore structure of tar-rich coal (long flame coal) [J]. CIESC Journal, 2022, 73(11): 5078-5087.
- [100] 吴世跃. 煤层气与煤层耦合运动理论及其应用的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- WU Shiyue. Study on the theory and application of coupling movement of coalbed methane and coal seam [D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- [101] 孔祥言, 卢德唐. 渗流力学的理论应用及其前沿研究 [J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37(10): 1262-1266.
- KONG Xiangyan, LU Detang. Theoretical application and frontier research of seepage mechanics [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37(10): 1262-1266.
- [102] SNOW D T. A parallel plate model of fractured permeable media [D]. California: University of California, 1965.
- [103] 李广平, 陶振宇. 法向应力作用下单裂隙渗流规律的研究 [J]. 武汉水利电力大学学报, 1993(2): 167-173.
- LI Guangping, TAO Zhenyu. Study on the seepage law of single fracture under the action of normal stress [J]. Journal of Wuhan University of Water Resources and Electric Power, 1993(2): 167-173.
- [104] 赵阳升, 胡耀青. 孔隙瓦斯作用下煤体有效应力规律的实验研究 [J]. 岩土工程学报, 1995, 17(3): 26-31.
- ZHAO Yangsheng, HU Yaoqing. Experimental study on the effective stress law of coal under the action of pore gas [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1995, 17(3): 26-31.
- [105] 常宗旭, 赵阳升, 胡耀青, 等. 三维应力作用下单一裂缝渗流规律的理论与试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2004, 23(4): 620-624.
- CHANG Zongxu, ZHAO Yangsheng, HU Yaoqing, et al. Theoretical and experimental study on seepage law of single fracture under three-dimensional stress [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, 23(4): 620-624.
- [106] 张金才, 王建学. 岩体应力与渗流的耦合及其工程应用 [J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(10): 1981-1989.
- ZHANG Jincai, WANG Jianxue. Coupling of rock stress and seepage and its engineering application [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(10): 1981-1989.
- [107] 孙培德, 凌志仪. 三轴应力作用下煤渗透率变化规律实验 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, 23(S1): 28-31.
- SUN Peide, LING Zhiyi. Experimental study on the variation law of coal permeability under triaxial stress [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2000, 23(S1): 28-31.
- [108] 许江, 彭守建, 尹光志, 等. 含瓦斯煤热流固耦合三轴伺服渗流装置的研制及应用 [J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(5): 907-914.
- XU Jiang, PENG Shoujian, YIN Guangzhi, et al. Development and application of heat-fluid-solid coupling triaxial servo seepage device for gas-bearing coal [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(5): 907-914.
- [109] 冯子军, 万志军, 赵阳升, 等. 高温三轴应力下无烟煤、气煤煤体渗透特性的试验研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(4): 689-696.
- FENG Zijun, WAN Zhijun, ZHAO Yangsheng, et al. Experimental study on permeability characteristics of anthracite and gas coal under high temperature triaxial stress [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(4): 689-696.
- [110] 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 study on deformation characteristics of anthracite coal under thermal-mechanical coupling [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2010, 29(8): 1624–1630.
- [111] 冯子军, 赵阳升. 煤的热解破裂过程——孔裂隙演化的显微CT细观特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(1): 103–108.
- FENG Zijun, ZHAO Yangsheng. Pyrolysis fracture process of coal-micro CT microscopic characteristics of pore fracture evolution [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(1): 103–108.
- [112] 高飞. 固热耦合作用下褐煤单一裂缝渗流特性演化规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- GAO Fei. Study on the evolution law of seepage characteristics of single fracture of lignite under solid-heat coupling [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [113] 苏小平, 李宁, 王志超, 等. 低变质烟煤中低温热解机理研究进展[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(7): 1–6, 20.
- SU Xiaoping, LI Ning, WANG Zhichao, et al. Research progress on low temperature pyrolysis mechanism of low metamorphic bituminous coal [J]. Coal Geology of China, 2023, 35(7): 1–6, 20.
- [114] 李瑞震. 煤热解时产生芳香族烃过程中之热力学分析(上)[J]. 钢铁, 1954(2): 70–75.
- LI Ruichen. Thermodynamic analysis of aromatic hydrocarbon generation during coal pyrolysis(I) [J]. Steel, 1954(2): 70–75.
- [115] 李瑞震. 煤热解时产生芳香族烃过程中之热力学分析(下)[J]. 钢铁, 1954(3): 58–60, 46.
- LI Ruichen. Thermodynamic analysis of aromatic hydrocarbon generation during coal pyrolysis(II) [J]. Steel, 1954(3): 58–60, 46.
- [116] 徐芳. 霍林河褐煤分子模型构建及其热解反应分子动力学模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- XU Fang. Construction of molecular model of huolinhe lignite and study on the pyrolysis reactions by molecular dynamics simulations [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [117] 王康. 神东煤热解挥发分通过半焦层的二次反应研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- WANG Kang. Study on the secondary reaction of pyrolysis volatiles in Shendong coal through semi-coke layers [D]. Xi'an: North West University, 2018.
- [118] 陈永利, 何榕. 煤热解过程中二次反应作用建模[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2011, 51(5): 672–676.
- CHEN Yongli, HE Rong. Modeling of secondary reaction effects on coal pyrolysis [J]. Tsinghua Univ (Science & Technology), 2011, 51(5): 672–676.
- [119] 陈兆辉, 高士秋, 许光文. 煤热解过程分析与工艺调控方法[J]. 化工学报, 2017, 68(10): 3693–3707.
- CHEN Zhaohui, GAO Shiqiu, XU Guangwen. Analysis and control methods of coal pyrolysis process [J]. CIESC Journal, 2017, 68(10): 3693–3707.
- [120] 敦启孟. 煤热解挥发分二次反应特性研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
- DUN Qimeng. Characteristics of the secondary reactions of volatiles from coal pyrolysis [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017.
- [121] 陈一凡. 流化床中气体停留时间对煤热解过程释放产物的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- CHEN Yifan. Effects of gas residence time on the products of coal pyrolysis in fluidized bed [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [122] 陈昭睿. 煤热解过程中热解气停留时间对热解产物的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- CHEN Zhaorui. Influence of gas residence time on product distribution of coal pyrolysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [123] 陈一凡, 唐健, 王勤辉, 等. 气体停留时间对流化床褐煤热解产物的影响[J]. 热能动力工程, 2017, 32(11): 62–67, 131–132.
- CHEN Yifan, TANG Jian, WANG Qinhuai, et al. Effects of gas residence time on products of lignite pyrolysis in fluidized bed [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2017, 32(11): 62–67, 131–132.
- [124] ZHENG M, LI X, GUO L. Dynamic trends for char/soot formation during secondary reactions of coal pyrolysis by large-scale reactive molecular dynamics [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 105048.
- [125] HONG D, GUO X. Molecular dynamics simulations of Zhundong coal pyrolysis using reactive force field [J]. Fuel, 2017, 210: 58–66.
- [126] HE X, ZHU H, HUO Y, et al. Study on the formation mechanism of the pyrolysis products of lignite at different temperatures based on ReaxFF–MD [J]. ACS Omega, American Chemical Society, 2021, 6: 35572–35583.
- [127] PATHER T S, AL-MASRY W A. The influence of bed depth on secondary reactions during slow pyrolysis of coal [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1996, 37(1): 83–94.
- [128] 缪协兴, 刘卫群, 陈占清. 采动岩体渗流与煤矿灾害防治[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007(2): 74–77, 177–178.
- MIAO Xiexing, LIU Weiqun, CHEN Zhanqing. Seepage of mining mass and control of mine disasters [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2007(2): 74–77, 177–178.
- [129] 牛世伟. 褐煤高温渗透与细观特征的试验研究及原位注蒸汽开采油气数值模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- NIU Shiwei. Experimental investigation of the high temperature permeability and microscopic characteristics of lignite and numerical simulation of the in-situ oil-gas exploitation of lignite by steam injection [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [130] 冯子军. 褐煤原位注蒸汽开采油气的理论及试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- FENG Zijun. The Theory and experimental research of hydrocarbon resources extraction from in-situ lignite via injecting vapour [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [131] 王维. 油页岩水力压裂数值模拟及实验研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
- WANG Wei. Numerical simulation and experimental research on the oil shale hydraulic fracturing [D]. Jilin: Jilin University, 2014.

- [132] 邱淑伟. 油页岩原位开采对地下水化学特征的影响实验研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016.
- QIU Shuwei. Experimental study on the impacts of oil shale in-situ pyrolysis on groundwater hydrochemical characteristics[D]. Jilin: Jilin University, 2016.
- [133] 李强. 油页岩原位热裂解温度场数值模拟及实验研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2012.
- LI Qiang. Simulation of temperature field and experiment of in-situ oil shale pyrolysis[D]. Jilin: Jilin University, 2012.
- [134] 贺文同. 油页岩原位转化条件下热解产物演化规律与反应进程研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2021.
- HE Wentong. Study on the evolution law and reaction process of pyrolysis products under the conditions of oil shale in-situ conversion[D]. Jilin: Jilin University, 2021.
- [135] 车得福, 宁星, 邓磊, 等. 一种模拟地下有机质岩原位热解的装置及其使用方法: CN202210521509.5[P]. 2022-10-13.
- [136] 吴志强, 高琨, 杨伯伦, 等. 一种煤炭地下原位热解模拟装置及方法: CN202111675969.5[P]. 2021-02-18.
- [137] 薛香玉, 王长安, 邓磊, 等. 基于全生命周期的富油煤原位热解碳排放[J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1773-1781.
- XUE Xiangyu, WANG Changan, DENG Lei, et al. Study on carbon emissions from in-situ pyrolysis of tar-rich coal based on full life cycle analysis method[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1773-1781.
- [138] 段中会, 马丽, 傅德亮, 等. 大保当井田富油煤地下原位热解开发前景展望[J]. 中国煤炭地质, 2023, 35(8): 1-6.
- DUAN Zhonghui, MA Li, FU Deliang, et al. Prospect of in-situ pyrolysis development of oil-rich coal in Dabaodang[J]. Coal Geology of China, 2023, 35(8): 1-6.
- [139] 车得福, 陈美静, 王长安, 等. 一种富油煤温和氧化自生热与水蒸气加热耦合的原位热解系统: CN202211122730.X[P]. 2023-06-20.
- [140] 吴志强, 郭伟, 张杰, 等. 一种地下煤炭原位热解的催化模块、制备方法和使用方法: CN202010987908.1[P]. 2021-09-07.
- [141] 段中会, 赵林, 王长安, 等. 一种富油煤地下原位热解气液固三相产物分离系统: CN202211165556.7[P]. 2022-04-12.
- [142] 王柱军. 一种巨厚煤层的地下原位热解开采工艺: CN202210500511.4[P]. 2022-11-24.
- [143] 吴志强, 高琨, 杨伯伦, 等. 一种煤炭原位热解及空气直接捕集二氧化碳系统: CN202123442924.1[P]. 2022-10-14.
- [144] 吴志强, 张杰, 郭伟, 等. 一种煤炭地下原位热解的布井结构及其构建方法: CN202010987906.2[P]. 2021-12-28.
- [145] 吴志强, 张杰, 郭伟, 等. 一种煤炭地下原位热解的封闭系统及其构建方法: CN202010991618.4[P]. 2020-05-11.
- [146] 吴志强, 高琨, 杨伯伦, 等. 一种煤炭地下原位热解模拟系统: CN202123442942.X[P]. 2023-05-30.
- [147] 高丽慧, 胡明, 柴娜, 等. 纤维素与褐煤共热解协同规律研究[J]. 煤炭学报, 2023, 43: 1-9.
- GAO Lihui, HU Ming, CHAI Na, et al. Study on the co-pyrolysis characteristics of lignite and biomass and the evolution law of related gaseous products[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 43: 1-9.
- [148] 王志伟, 郭帅华, 吴梦鸽, 等. 生物质与塑料催化共热解技术研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(5): 2655-2665.
- WANG Zhiwei, GUO Shuihua, WU Mengge, et al. Recent advances on catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(5): 2655-2665.
- [149] GOUWS S M, CARRIER M, BUNT J R, et al. Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 135: 110189.
- [150] WU Z, ZHANG J, FAN Y, et al. Synergistic effects from co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with low-rank coal: A perspective based on the interaction of organic components[J]. Fuel, 2021, 306: 121648.
- [151] WU Z, YANG W, YANG B. Thermal characteristics and surface morphology of char during co-pyrolysis of low-rank coal blended with microalgal biomass: Effects of nanochloropsis and Chlorella[J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 501-509.
- [152] WU Z, ZHANG B, HU Q, et al. Products distribution and kinetic analysis on gaseous products during fast pyrolysis of two kinds of biomass pellet[J]. Fuel, Elsevier, 2019, 249: 8-14.
- [153] WU Z, LI Y, ZHAO J, et al. Fast pyrolysis behavior of lignocellulosic biomass model compound: releasing properties, kinetic analysis of the primary gaseous products and char structure evolution from cellulose[J]. Energy Procedia, Elsevier, 2019, 158: 79-84.
- [154] WU Z, LI Y, XU D, et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with low-quality coal: Optimal design and synergistic effect from gaseous products distribution[J]. Fuel, 2019, 236: 43-54.
- [155] 柯萍, 何选明, 冯东征, 等. 两种加热方式下玉米芯-褐煤共热解产物的特性[J]. 煤炭学报, 2018, 43(S2): 568-572.
- KE Ping, HE Xuanming, FENG Dongzheng, et al. Characteristics of co-pyrolysis products of corncob-lignite under two heating modes[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S2): 568-572.
- [156] WU Z, WANG S, ZHAO J, et al. Product distribution during co-pyrolysis of bituminous coal and lignocellulosic biomass major components in a drop-tube furnace[J]. Energy & Fuels, ACS Publications, 2015, 29(7): 4168-4180.
- [157] WU Z, LI Y, MENG H, et al. On-line analysis on fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: thermal behavior and kinetic analysis of hemicellulose[J]. Energy Procedia, 2018, 152: 1290-1295.
- [158] FAN Y, LI Y, WU Z, et al. Kinetic analysis on gaseous products during co-pyrolysis of low-rank coal with lignocellulosic biomass model compound: Effect of lignin[J]. Energy Procedia, 2018, 152: 916-921.
- [159] WU Z, YANG W, LI Y, et al. Co-pyrolysis behavior of microalgae biomass and low-quality coal: Products distributions, char-surface morphology, and synergistic effects[J]. Bioresource technology, 2018, 255: 238-245.
- [160] WU Z, LI Y, ZHANG B, et al. Co-pyrolysis behavior of microalgae biomass and low-rank coal: kinetic analysis of the main volatile products[J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 202-209.
- [161] LI S, CHEN X, WANG L, et al. Co-pyrolysis behaviors of saw dust

- and Shenfu coal in drop tube furnace and fixed bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148: 24–29.
- [162] WU Z, YANG W, LI Y, et al. On-line analysis on the interaction between organic compounds from co-pyrolysis of microalgae and low-rank coal; Thermal behavior and kinetic characteristics[J]. *Bioresource technology*, 2018, 268: 672–676.
- [163] WU Z, YANG W, TIAN X, et al. Synergistic effects from co-pyrolysis of low-rank coal and model components of microalgae biomass[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135: 212–225.
- [164] WU Z, WANG S, LUO Z, et al. Physico-chemical properties and gasification reactivity of co-pyrolysis char from different rank of coal blended with lignocellulosic biomass; Effects of the cellulose[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 235: 256–264.
- [165] WU Z, YANG W, CHEN L, et al. Catalytic effects of the typical alkali metal on gaseous products distribution and char structure during co-pyrolysis of low rank coal and lignocellulosic biomass[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 102–107.
- [166] WU Z, WANG S, ZHAO J, et al. Thermal behavior and char structure evolution of bituminous coal blends with edible fungi residue during co-pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 1792–1801.
- [167] CHENG L, WU Z, ZHANG Z, et al. Tar elimination from biomass gasification syngas with bauxite residue derived catalysts and gasification char[J]. *Applied Energy*, 2020, 258: 114088.
- [168] 尚建选, 牛犇, 牛梦, 等. 以煤热解为龙头的煤分质利用技术[J]. *洁净煤技术*, 2013, 19(2): 1–20.
- SHANG Jianxuan, NIU Ben, NIU Meng, et al. Coal graing utilization technologies based on coal pyrolysis[J]. *Clean Coal Technology*, 2013, 19(2): 1–20.
- [169] WU Z, MA C, ZHANG B, et al. Energy recovery of furnace slag from steel industrial and thermochemical conversion of lignocellulosic biomass; Thermal behavior and kinetic analysis on cellulose under fast pyrolysis conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 1111–1118.
- [170] 尹苏东. 微生物溶煤研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2000, 1(4): 34–38.
- YIN Sudong. Research progress of microbial dissolved coal[J]. *Clean Coal Technology*, 2000, 1(4): 34–38.
- [171] 李建涛, 刘向荣, 皮淑颖, 等. 煤的微生物转化研究进展[J]. *西安科技大学学报*, 2017, 37(1): 106–120.
- LI Jiantao, LIU Xiangrong, PI Shuying, et al. Research progress of microbial transformation in coal[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2017, 37(1): 106–120.
- [172] 张丽光. 微生物降解煤提取腐植酸研究现状[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2022(4): 63–69, 74.
- ZHANG Liguang. Research status of humic acid extraction from coal by microbial degradation[J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2022(4): 63–69, 74.
- [173] 徐敬尧, 张明旭. 绿色煤炭——煤炭的生物降解转化[J]. *中国煤炭*, 2009, 35(3): 67–70.
- XU Jingyao, ZHANG Mingxu. Green coal-Biodegradation and transformation of coal[J]. *China Coal*, 2009, 35(3): 67–70.
- [174] 史文芳. 煤层气增产改造技术发展现状与趋势[J]. *内蒙古煤炭经济*, 2023(14): 127–129.
- SHI Wenfang. Development status and trend of coalbed methane production improvement technology[J]. *Inner Mongolia Coal Economy*, 2023(14): 127–129.
- [175] 王忠臣, 李晓宏, 何炳昊, 等. 煤液化制油技术研究进展[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(2): 18–20.
- WANG Zhongchen, LI Xiaohong, HE Binghao, et al. Research progress of coal liquefaction to oil technology[J]. *Chemical Engineering Design Communication*, 2019, 45(2): 18–20.
- [176] 郭云飞. 煤制油现状及高质量发展途径研究——煤直接液化技术高质量发展研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2021, 47(9): 4–8.
- GUO Yunfei. Study on the status quo of coal to oil and high quality development approach; Study on high quality development of direct coal Liquefaction technology[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2021, 47(9): 4–8.
- [177] 姚春雷, 全辉, 孙国权. 煤基间接制油产业链研究[J]. *当代化工*, 2022, 51(5): 1189–1195.
- YAO Chunlei, QUAN Hui, SUN Guoquan. Research on the industrial chain of coal-based indirect oil production[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1189–1195.