

# 富油煤地下热解过程中纳米孔隙结构特性演化规律

许涛<sup>1</sup>, 陈杰<sup>1</sup>, 伍永平<sup>1</sup>, 柯于斌<sup>2</sup>, 解盘石<sup>1</sup>, 吕文玉<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学能源学院, 陕西 西安 710054; 2. 中国散裂中子源, 广东 东莞 523803)

**摘要:**富油煤地下热解是一种可有效提取煤中油气资源的绿色低碳技术, 是煤炭清洁低碳利用的前沿方向。煤中纳米孔隙是地下热解过程中吸附和解吸焦油气的主要空间, 因此探明地下热解条件下纳米孔隙结构特性演化规律, 是提高富油煤地下热解工艺油气产率的关键科学问题。利用中国散裂中子源 (CSNS)-小角中子散射 (SANS) 技术, 模拟煤层地下热解环境, 定量表征富油煤在无围限压力条件下不同加热速率与温度下纳米孔隙的散射强度、平均孔径与分形维数演变, 结合低温吸附 (BET)、热重实验 (TG)、扫描电镜 (SEM) 等多种物理表征方法, 揭示富油煤地下热解过程中纳米孔隙结构特性演化规律。研究表明: 在地下热解过程中, 纳米孔隙的平均孔径随温度的升高逐渐增大, 在热解干燥脱气阶段 (< 300 °C) 发育较缓慢, 在活泼阶段 (300~500 °C) 纳米孔隙发育最为剧烈, 增长幅度为 57.1%, 在随后二次脱气阶段发育再次减缓; 在低-中-高温 (≤800 °C) 条件下热解没有引起富油煤表面分形维数  $D_s$  的明显变化。基于 SANS 散射光谱, 分析发现热解过程中富油煤纳米孔隙分布呈现各向同性特征, 表明热解反应不会影响本实验样品中纳米孔隙发育的方向性。对比不同加热速率 (5 °C/min 与 20 °C/min), 实验发现加热速率对地下热解过程中富油煤纳米孔隙平均孔径与分形维数影响较小; 较慢加热速率下富油煤的最终整体散射强度更高, 纳米孔隙结构发育更充分, 更有利于地下热解反应的进行。此外, 与 BET 等常规表征方法相比, CSNS-SANS 技术可检测到样品中的闭孔, 且实验条件更符合原位环境, 实验结果更具可靠性。

**关键词:**富油煤; 地下热解; 原位分析; 纳米孔隙; 小角中子散射

中图分类号: TQ530 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)11-4553-10

## Evolution law of nanopore properties during underground in-situ pyrolysis of tar-rich coal

XU Tao<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, WU Yongping<sup>1</sup>, KE Yubin<sup>2</sup>, XIE Panshi<sup>1</sup>, LYU Wenyu<sup>1</sup>

(1. School of Mineral Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. China Spallation Neutron Source, Dongguan 523803, China)

**Abstract:** Underground pyrolysis of tar-rich coal is a green and low-carbon technology that effectively extracts oil and gas resources from coal. It represents the forefront of clean and low-carbon utilization of coal. The nano-pores present in coal play a vital role in the adsorption and desorption of tar and gas during the underground pyrolysis process. Therefore, understanding the evolution of nano-pore structure under underground pyrolysis conditions is a key scientific issue for enhancing the oil and gas yield of tar-rich coal through this process. To address this, the China Spallation Neutron Source (CSNS) - Small-Angle Neutron Scattering (SANS) technique was employed to simulate the in-situ pyrolysis environment

收稿日期: 2023-10-29 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1390

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174126, 52174127); 陕西省自然科学基金面上资助项目 (2022JM-232)

作者简介: 许涛 (1987-), 男, 江苏江阴人, 副教授, 博士。E-mail: xutao@xust.edu.cn

引用格式: 许涛, 陈杰, 伍永平, 等. 富油煤地下热解过程中纳米孔隙结构特性演化规律[J]. 煤炭学报, 2024, 49(11): 4553-4562.

XU Tao, CHEN Jie, WU Yongping, et al. Evolution law of nanopore properties during underground in-situ pyrolysis of tar-rich coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(11): 4553-4562.



移动阅读

of coal seams. This allows for the quantitative characterization of the scattering intensity, average pore size, and fractal dimension evolution of nano-pores in tar-rich coal in different heating rates and temperatures under unconfined pressure conditions. The complementary physical characterization methods such as physical adsorption (BET), thermogravimetric analysis (TG), and scanning electron microscopy (SEM) were also utilized. The research findings reveal the evolution of nano-pore structure characteristics during the underground pyrolysis of tar-rich coal. The research results demonstrate that during the underground pyrolysis process, the average pore size of nano-pores gradually increases with the rise in temperature. Nanopore development is relatively slow during the pyrolysis drying and degassing stage ( $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), while the most significant growth occurs during the active stage ( $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), resulting in a 57.1% increase. Subsequently, nanopore development slows down during the secondary degassing stage. Importantly, it was observed that the low-medium-high temperature ( $\leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pyrolysis conditions does not cause any significant changes in the surface fractal dimension ( $D_s$ ) of tar-rich coal. Based on SANS spectroscopy analysis, it was discovered that the distribution of nano-pores in tar-rich coal during the pyrolysis process exhibits isotropic characteristics. This suggests that the pyrolysis reaction does not impact the directional development of nanopores in this experimental samples. Furthermore, a comparison between different heating rates ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) reveals minimal influence on the average pore size and fractal dimension of nanopores during underground pyrolysis of tar-rich coal. Notably, under slower heating rates, tar-rich coal exhibits higher overall scattering intensity, indicating more substantial development of the nano-pore structure. This, in turn, facilitates the progress of the underground pyrolysis reaction. In addition to these findings, the CSNS-SANS technique proves advantageous over the conventional characterization methods such as BET. It enables the detection of closed pores within the samples and provides experimental conditions that closely resemble the in-situ environment, thereby ensuring more reliable results.

**Key words:** tar-rich coal; underground pyrolysis; in-situ analysis; nanopores; small-angle neutron scattering

## 0 引 言

富油煤是一种焦油产率为 7%~12% 的特殊煤炭资源, 储量高达 5 000 亿 t, 主要分布在我国西部。近年来随着我国油气资源对外依存度逐年上升, 这种集煤油气属性为一体的煤炭资源逐渐引起各界的重视<sup>[1-3]</sup>。煤炭地下热解技术是将热量直接导入地下加热煤层, 使煤中固态有机质裂解, 产生液态和气态产物并抽送至地面。相比于传统热解工艺, 该技术具有投资少、能耗少、安全性高、环境影响少等优点, 特别适用于难采煤层(薄煤层、急斜煤层和高硫、高灰、高瓦斯煤层)与矿井遗弃煤炭资源的利用。围绕富油煤高效利用, 发展富油煤地下热解技术, 提高“原位解聚提油”产率, 可满足我国能源安全战略重大需求<sup>[4-5]</sup>。

在富油煤地下热解过程中, 煤中孔隙构成了油气赋存、扩散和渗流的网络通道。尤其是在受热过程中, 孔隙的空间分布与形态演化会影响到油气的最终产出方式。煤中孔隙类型繁多, 形态复杂, 根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)对煤中孔隙结构进行划分, 主要分为微孔(孔径  $< 2\text{ nm}$ )、中孔(孔径  $2\sim 50\text{ nm}$ )和大孔(孔径  $> 50\text{ nm}$ )<sup>[6-9]</sup>。其中微孔和中孔是气体吸附与扩散的主要场所, 而大孔则构成气体渗流的重要通道。可见纳米尺度孔隙是煤热解反应中吸

附和吸解气体的主要空间, 且该部分结构对受热过程敏感, 在热解反应中会产生复杂的发育与衍生, 直接影响热解焦油气的产率<sup>[10]</sup>。国内外对煤等矿产资源纳米孔隙的探索多集中于常规条件下不同煤阶煤孔隙分布规律及瓦斯吸附特征研究<sup>[11-13]</sup>。单长安等<sup>[14]</sup>运用 BET、扫描电镜等监测分析方法, 探究了富镜质组和富惰质组高阶煤纳米孔隙结构特征, 发现孔隙度与渗透率之间具有非常明显的指数正相关关系。为探讨煤纳米孔隙对瓦斯运移的影响, 赵洪宝等<sup>[15]</sup>对煤样进行小角 X 射线散射试验, 结果得出该煤样纳米孔隙的结构参数和分布特征。虽然目前对煤纳米孔隙的研究已取得一定的成果<sup>[16-18]</sup>, 但是, 具体针对地下热解条件下的纳米孔隙发育演化机理的相关探索较少。其中主要原因是由于缺乏可实现地下热解实验条件的检测分析设备。煤炭的地下热解是一个复杂的过程, 在该过程中纳米孔隙的演化主要受温度和加热速率影响。

中国散裂中子源(CSNS)小角中子散射仪(SANS)是国内首台基于脉冲中子源(25 Hz)的通用型飞行时间小角散射仪<sup>[19]</sup>, 可实现高温加载条件下对纳米结构动力学演变过程的原位观测<sup>[20]</sup>。相比于传统检测方法, CSNS-SANS 技术具有以下独特优势: ①散裂中子源光源强度高, 通过温度和加热速度控制, 即可实现

地下热解环境的模拟, 又可实现热解化学反应中的实时直接检测分析, 这对于研究富油煤热解过程中孔隙特征演化至关重要; ②微观分析精度高, 可实现 1~100 nm 尺度全孔隙(闭孔和开孔)结构信息观测。但是, 目前该技术仅在页岩纳米孔隙方面有一些研究<sup>[21]</sup>, 在煤炭领域的研究较少。

因此, 以富油煤为研究对象, 创新性利用 CSNS-SANS 实验技术, 模拟煤层地下热解环境, 研究不同温度(室温至 800 °C)与加热速度(5~20 °C/min)下富油煤纳米孔隙的散射强度、平均孔径和分形维数演化, 结合物理吸附(BET)、热重实验(TG)、扫描电镜(SEM)等多维度物理表征验证, 揭示富油煤地下热解

过程中纳米孔隙结构特性演化规律, 为富油煤地下热解技术的发展提供可靠的研究结论。

## 1 研究对象与方法

### 1.1 煤样选取

本次实验选取延安禾草沟矿区 5 号煤层和神木小保当 2 号煤层的地下原煤煤样作为研究对象, 两者分别为气煤和长焰煤, 均属于低阶煤。实验前依据煤的铝甌低温干馏试验方法(GB/T 480—2010)<sup>[22]</sup>对样品进行焦油产率测定。煤样的工业分析、元素分析及焦油产率数据见表 1。由表 1 可知, 所选 2 种煤样的铝甌法焦油产率为 10.35%~11.97%, 皆属于富油煤。

表 1 煤样化学性质

Table 1 Chemical property of coal feedstock

样品来源	工业分析/%				元素分析/%					铝甌法焦油产率/%
	$FC_{ad}$	$M_{ad}$	$A_{ad}$	$V_{ad}$	$C_{ad}$	$H_{ad}$	$N_{ad}$	$S_{ad}$	$O^*_{ad}$	
小保当矿区	49.89	5.65	5.57	38.89	71.43	4.39	0.78	0.37	11.81	10.35
禾草沟矿区	45.28	6.31	7.54	40.87	74.78	5.05	1.73	0.38	4.21	11.97

注: \*:由差减法所得。

### 1.2 样品制备与试验方法

#### 1.2.1 小角中子散射试验

本实验采用 CSNS-SANS 小角中子散射仪, 谱仪入射中子波长 0.1~1 nm, 探测器分辨率 10 mm(3He LPSD)。通过中子小角散射实验, 可以获得初步的散射曲线等信息。根据样品的实际情况, 建立相应的模型, 可进一步解析得到微结构信息(形状、大小与分布等)。中子小角散射实验装置的主要部件与原理如图 1 所示。

小角中子散射实验所得信号强度  $I$  通常表示为

$$I = \sum_i \varphi_i \Delta\Omega_s \frac{d\Sigma}{d\Omega} V_{\text{sample}} T \eta \Delta\Omega_d \quad (1)$$

其中,  $\varphi_i$  为中子波长  $i$  下的源通量;  $\Delta\Omega_s$  为煤样所包含的中子源立体角;  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  为单位体积的煤样中子散射截面;  $V_{\text{sample}}$  为样品体积;  $T$  为煤样透过率;  $\eta$  为探测器效率;  $\Delta\Omega_d$  为探测器所包含的煤样立体角。中子散射截面由样品中原子的中子散射长度和分布状态, 即煤结构所决定。

实验模拟的地下热解环境为 3 m 厚水平煤层在

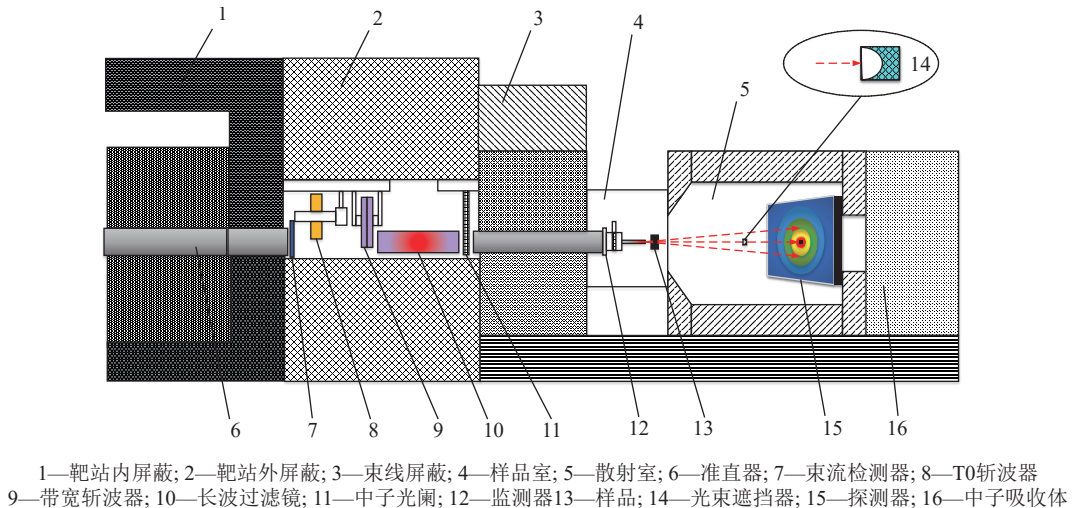


图 1 CSNS-SANS 实验装置原理

Fig.1 Principle of CSNS-SANS experimental setup

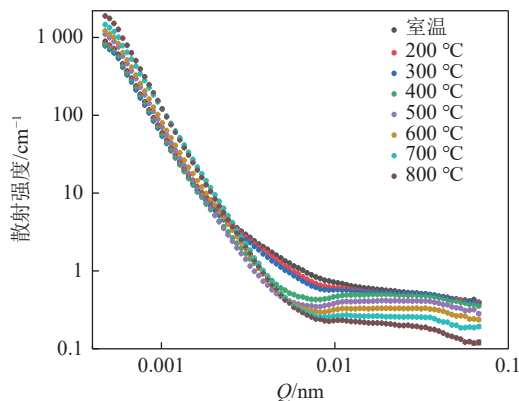
无地应力、无氧和不同温度条件下进行热解反应。模拟的富油煤地下热解区域顶部临空,四周设置有隔热层,在此工艺下热解区域处于无应力状态。同时,由于实验条件限制,SANS无法模拟煤层地下应力条件,因此主要研究富油煤地下热解过程中温度的影响。

SANS实验所用样品是使用线切割将原煤样处理成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的长方体煤块,以 $1:2000$ 的比例模拟地下热解煤层区域。为去除线切割过程中样品表面所沾水分,将样品在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中放置 $12\text{ h}$ 后置于真空负压样品室。在热解过程中所生成的焦油和甲烷气体等成分会被真空泵迅速抽离样品室,因此煤样在实验过程中始终保持煤-孔两相介质状态。

在此状态下,将小保当样品以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,禾草沟样品以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 由室温分别连续加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,并在室温( $29\text{ }^\circ\text{C}$ )、 $200$ 、 $300$ 、 $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时停留 $1\text{ h}$ ,使所生成的气、液相产物充分抽离至样品室外。之后对样品进行检测,获取相应的散射强度光谱。实验过程中,样品室内始终维持恒压 $0$ 。收集到的液相产物质量与该样品的焦油产率数据基本一致,说明检测时样品仅存在煤-孔两相介质。实验中实际散射矢量为 $0.000\ 473\ 8\sim 0.067\ 563\ 1\text{ nm}$ ,实验中倒易空间( $q$ 空间)与实空间存在对应关系,根据Bragg定律<sup>[23]</sup>可以得到散射体的真实空间维数,具体表达式如下:

$$\frac{2\pi}{q_{\max}} \leq d \leq \frac{2\pi}{q_{\min}} \quad (2)$$

其中, $q_{\max}$ 为最大散射矢量; $q_{\min}$ 为最小散射矢量; $d$ 为孔隙直径,nm。因此实验理论可测的孔隙尺寸范围为 $0.9\sim 132.6\text{ nm}$ 。本次实验分别对不同干燥煤样进行不同加热速率下的小角中子散射强度测定,对比分析温度和加热速率对富油煤热解中孔隙变化规律影响。



(a) 小保当,  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

## 1.2.2 物理吸附试验

BET测试采用micromeritics-ASAP 2460型比表面积与孔隙度分析仪,以氮气作为吸附气体,样品预处理温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,测试温度为 $-195.769\text{ }^\circ\text{C}$ 。本实验样品同样采用 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的长方体煤块,样品由SANS实验同块煤所制备。使用管式炉将小保当与禾草沟样品以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 分别在氮气气氛中加热至 $300$ 、 $400$ 、 $500$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。将热处理后的样品进行BET测试,得出对应温度下样品的孔径变化信息,并与小角中子散射试验结果进行对比验证。

## 1.2.3 热重分析

热重分析测试采用美国TA-TGA550型热重分析仪,实验温度范围为室温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,加热速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,且以氮气为保护载气。实验样品粒径为 $200\sim 300$ 目( $0.053\sim 0.074\text{ nm}$ )原煤粉末,得出两种不同富油煤热解过程的热重变化曲线,结合小角中子散射实验结果,综合分析不同热解阶段下富油煤纳米孔隙演化特征。

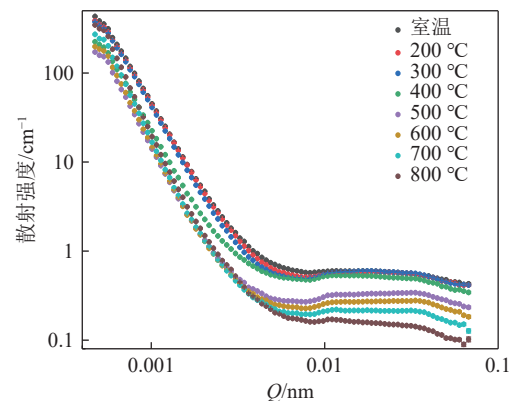
## 1.2.4 扫描电镜试验

扫描电镜测试采用美国Quanta 650型基于场发射电子显微镜,分辨率为 $3.0\text{ nm}$ (高真空模式),放大率为 $\times 6\sim \times 500\ 000$ 。本实验样品为SANS实验前后样品,观测位置均为样品的中心区域。SEM实验主要用于样品微区表面形貌观察与成像,为富油煤热解始末孔隙演化状态提供可视化信息。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 小角中子散射结果对比

由于煤体内部电子密度分布不均一,总散射强度会出现对小角散射理论的正负偏离导致结果失真,因此需要对原始Porod曲线进行校正。校正后的样品散射强度与散射矢量随温度变化结果如图2、图3所示。



(b) 禾草沟,  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

图2 不同煤样散射强度变化曲线

Fig.2 Variation curve of scattering intensity of different coal samples

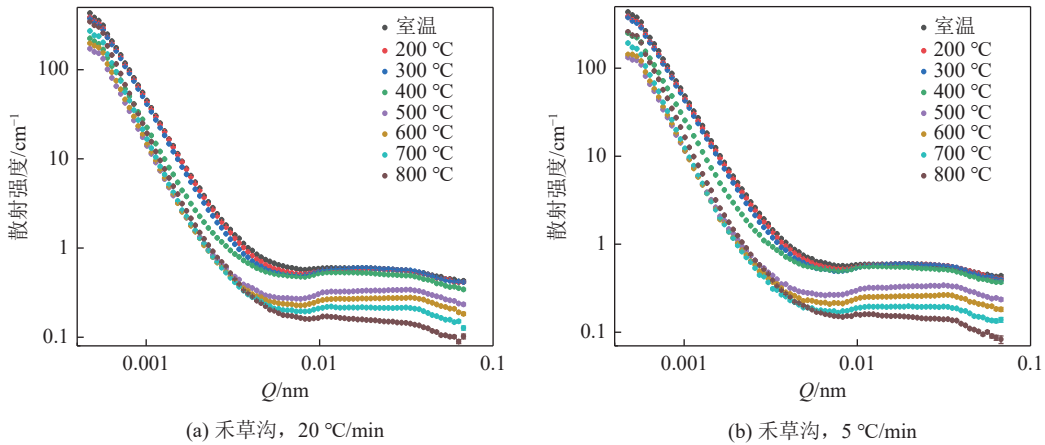


图 3 不同加热速度下散射强度变化曲线

Fig.3 Scattering intensity variation curves at different heating speeds

对比不同煤样的 SANS 曲线可知 (图 2), 小保当样品本身在散射矢量  $Q=0.006 \text{ nm}^{-1}$  左右位置存在衍生的纳米结构, 尺寸大致在  $10 \text{ nm}$ 。可以看出该部分结构对温度变化非常敏感, 在加热过程中该结构的尺寸不断增大, 在温度达到  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  以后就超过百余纳米, 并在曲线上不再出现散射特征。小保当样品在加热过程中发生了较明显的含 H 有机质裂解挥发现象, 这导致了散射强度曲线高散射区非相干弹性散射本底的降低。

对比不同加热速度下的 SANS 曲线可知 (图 3), 禾草沟系列样品在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  以前的散射强度数据显示其含 H 的有机质基本没发生损失,  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  与  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  样品在热解初期均仅有很小的孔隙结构变化。之后的加热过程中, 禾草沟系列样品发生的纳米孔隙结构整体变化相较于小保当样品所发生的结构变化较小, 散射曲线上的变化主要发生在  $0.01 \text{ nm}^{-1}$  的高散射区范围, 该部分主要是由于含 H 的有机质裂解挥发所引起曲线高散射区的非相干弹性散射本底的降低。

### 2.2 地下热解中富油煤纳米孔隙孔径特征演化

富油煤中孔隙结构具有非均质性, 是典型的多分散体系。由于纳米孔隙的形态与尺寸随机, 理论上无法使用小角中子散射试验准确测定孔隙的大小与形状。通常首先假定孔隙形状, 根据 Guinier 定律<sup>[24]</sup>, 利用散射强度与回转半径的关系计算出体系内孔隙的平均孔径。具体如式 (3) 所示:

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (3)$$

其中,  $I(q)$  为散射强度;  $\rho_0$  为平均电子密度;  $V$  为体积;  $q$  为散射矢量;  $R_g$  为回转半径。对式 (3) 进行幂律变换:

$$\ln I(q) = -\frac{1}{3} q^2 R_g^2 + \ln \rho_0^2 V^2 \quad (4)$$

以  $\ln I(q)$  对  $q^2$  作图, 斜率为  $-\frac{1}{3} R_g^2$ , 根据回转半径  $R_g$  与孔隙半径  $r$  有式 (5) 所示关系, 即可求出样品平均孔径。

$$r = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (5)$$

本研究利用 SASview 软件对小角数据进行拟合分析。依据有机质孔隙的常用设定<sup>[25-26]</sup>, 拟合过程中假定孔隙形状为球形。根据式 (5) 所得平均孔径随热解温度变化如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 小保当样品的纳米孔隙平均孔径在热解过程中随温度的升高整体呈增大趋势, 在  $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  纳米孔隙平均孔径由  $112.8 \text{ nm}$  增长至  $124.8 \text{ nm}$ , 增长幅度为  $57.1\%$ 。纳米孔隙在该阶段下发育最为剧烈。 $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  阶段样品纳米孔隙平均孔径由  $124.8 \text{ nm}$  增长至  $131.3 \text{ nm}$ , 增长速率放缓, 这是由于部分较大孔径结构已发育至百余纳米以上, 超出检测范围, 但仍可判定为孔隙的活泼发育阶段。该阶段下, 煤中主要发生裂解反应和芳香核重排, 这些反应会导致煤基物质的体积膨胀<sup>[27]</sup>。此外, 随着温度升高, 煤内部的分子会因热膨胀而扩张。由温度升高所导致的物理化学变化共同促使从纳米孔隙的逐渐增大。 $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  内, 样品的平均孔径呈现震荡上升趋势, 这是由于高温阶段煤热解反应剧烈导致有机质裂解挥发严重, 部分温度下 SANS 强度曲线的本底降低明显。禾草沟样品在热解过程中的纳米孔隙发育则主要发生在  $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 平均孔径由  $116.3 \text{ nm}$  增长至  $124.3 \text{ nm}$ , 增长幅度为  $62.5\%$ 。其余加热过程中样品的纳米孔隙结构变化规律与小保当样品变化规律相同。对比不同加热速率 ( $5 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 下纳米孔隙的平均孔径演化可以看出,  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率下样品在室温至  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  阶段和  $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  阶段的平

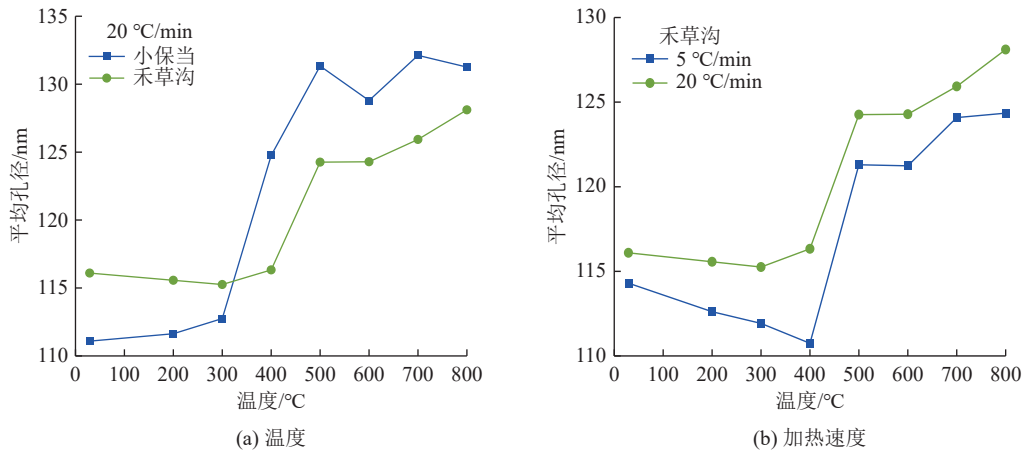


图 4 温度与加热速度对平均孔径变化情况

Fig.4 Temperature and heating rate on average pore size variation

均孔径略有减小,这是由于较慢的加热速率导致样品受热时间变长,有机质挥发程度加重,导致散射本底偏差。这属于散射原理所导致的不可避免的实验误差,但不影响测试结果的整体变化趋势。由整体平均孔径变化趋势可以看出,加热速率对地下热解过程中纳米孔隙平均孔径演化趋势影响较小,不同加热速率下仍是呈现分阶段上升趋势。

图 5 为 20 °C/min 升温速率下 BET 与 SANS 试验数据对比,为使数据具有可比性与便捷性, BET 所测平均孔径为 0.9~132.6 nm 范围内的孔径数据所得,实验样品选取 300、400、500 和 700 °C 热解后的煤样。

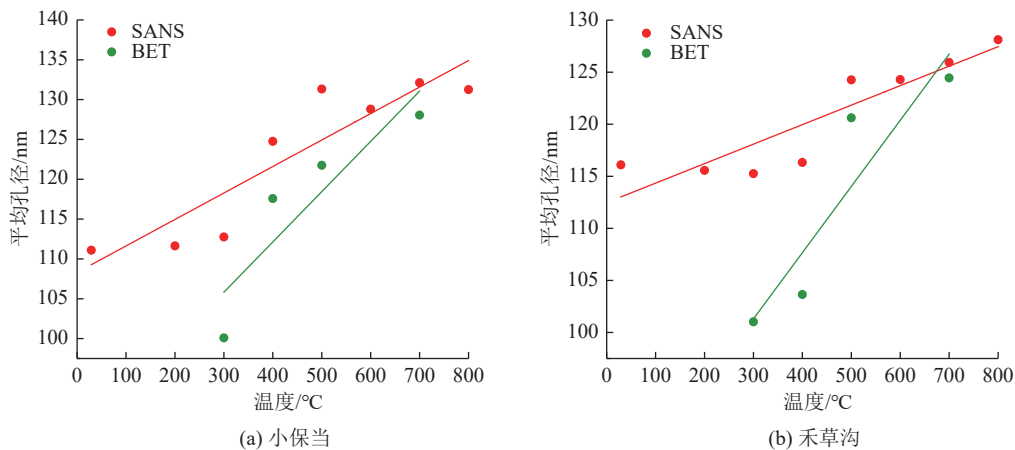


图 5 不同煤样 SANS 与 BET 实验数据对比

Fig.5 Comparison of SANS and BET experimental results for different samples

从各样品始末状态的 2D-SANS 散射光谱图可以看出(图 6),所有样品中心散射区域面积均会随温度的升高而逐渐增大,20 °C/min 加热速度下,小保当样品 800 °C 散射面积较室温散射面积增大 91.7%;禾草沟样品散射面积则增大 125%。所有样品整体散射强度增加,整体纳米孔隙结构在热解过程中始终处于发育状态。所有样品 2D 散射光谱均呈现圆形数据图像,

可以看出,两种检测方法所测平均孔径的最终趋势相近,均随温度的升高逐渐增大,但是 SANS 所测纳米孔隙平均孔径尺寸比 BET 所测样品平均孔径尺寸略微偏大。这是由于 SANS 检测实验可以全面获取材料内部纳米尺度下的微观结构,其检测范围包含闭合孔隙; BET 的实验原理则是利用氮气的低温态吸附特性,其检测范围不包含闭合孔隙。此外,CSNS-SANS 属于原位检测技术,样品高温状态下的孔隙形态较低温气体吸附状态下的孔隙形态更为疏松。因此,实验验证在检测富油煤地下热解过程中纳米孔隙演化时,CSNS-SANS 数据更具有准确性和先进性。

即纳米孔隙结构呈现各向同性,说明试验所选样品中的纳米尺度孔隙均为随机分布,且热解温度与加热速度几乎不影响孔隙发育的方向性。对比禾草沟系列样品在不同加热速率下的 2D-SANS 散射光谱可以看出,5 °C/min 升温速率下的样品散射最终整体散射强度更高,说明缓慢的升温速率可使富油煤中纳米孔隙结构发育更充分。

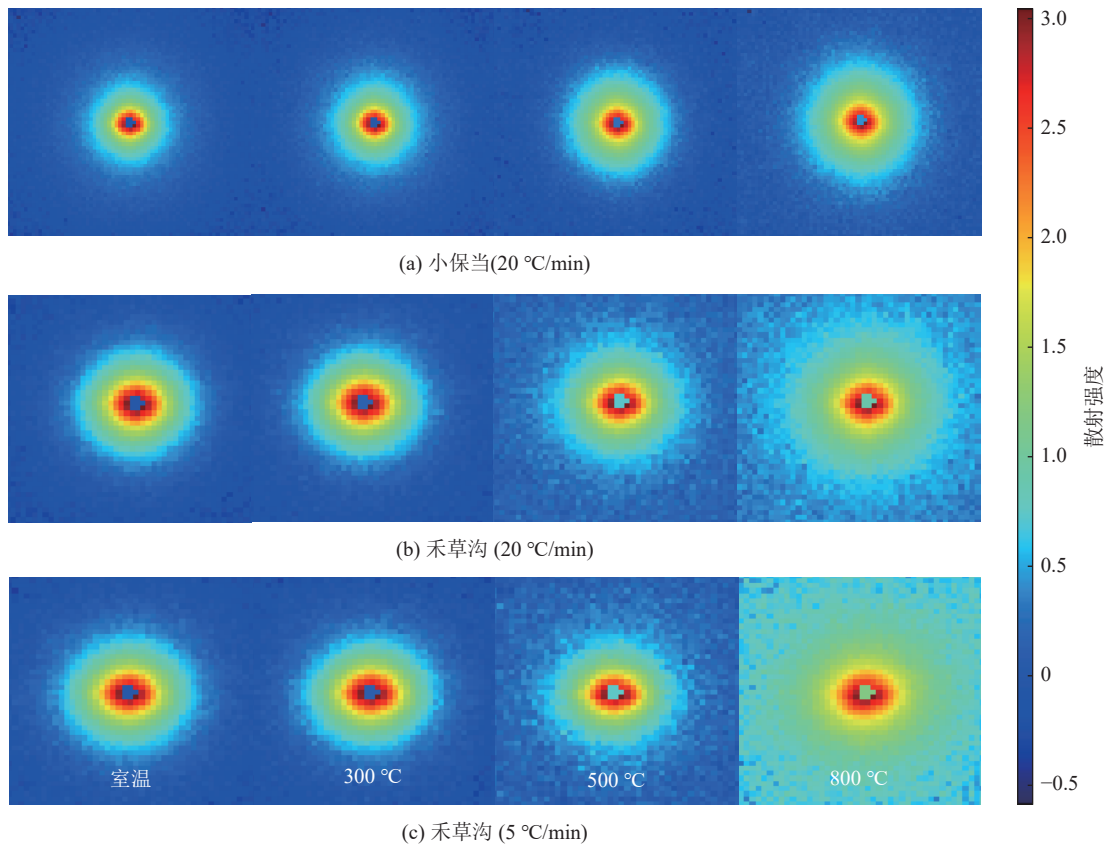


图 6 不同热解条件下煤样 2D-SANS 散射光谱

Fig.6 2D-SANS scattering spectra of coal samples under different pyrolysis conditions

2.3 地下热解中富油煤纳米孔隙分形特征演化

研究表明,若  $\ln I(q) \sim \ln q$  散射曲线中存在线性范围,则表明样品存在分形特征<sup>[28]</sup>。对散射强度曲线进行幂律形式转换,公式如下:

$$\ln I(q) = -\alpha \ln q + \ln I_0 \quad (6)$$

其中,  $I_0$  为  $q=0$  时的初始散射强度,  $\alpha$  为与分形维数有关的参数。对  $\ln I(q) \sim \ln q$  散射曲线进行线性拟合,若斜率  $\alpha$  在 3~4 之间,表面分形维数  $D_s = 6 - \alpha$ ,表明存在表面分形特征;若  $\alpha$  在 0~3,则质量分形维数  $D_m = \alpha$ ,表明样品存在质量分形特征。物理意义上,  $D_s$  为表面粗糙度的测量,  $D_m$  为质量分配不均匀性的测量。根据拟合直线的斜率  $\alpha$  求得不同样品表面/质量分形维数随温度变化见表 2。

由表 2 可见,小保当样品在热解低温段(室温~300 °C)呈现质量分形特征,且  $D_m$  逐渐增大,趋近于 3,说明随温度的升高该样品中的纳米孔隙结构趋于不规则。这主要是由于在低温段煤孔隙中水分子大量流失,气化水释放充满孔隙导致孔结构的非均质性增强,纳米孔结构更加复杂。而随着温度升高至  $\geq 400$  °C,样品呈现出表面分形特征,  $D_s$  由 2.757(400 °C)减小至 2.385(800 °C),但整体受温度影响而产生的变化较小。在该条件下,煤中的一些官能团和碳链可能发

生缩聚反应,形成更复杂的结构单元,如脂肪族化合物、多环芳烃等。这些复杂结构单元使孔表面更加紧实,表面粗糙程度降低。禾草沟系列煤样在热解过程中始终呈现表面分形特征,且  $D_s$  随温度的升高整体呈下降趋势,说明样品受纳米孔隙演化而导致的表面粗糙程度有所降低,但相对变化较小。通过比较禾草沟在不同加热速度(5 °C/min 和 20 °C/min)下  $D_s$  的变化,发现相同温度条件下,慢速加热的  $D_s$  数值略微增长。说明更慢的加热速度会使孔表面更加粗糙。禾

表 2 在不同温度与加热速度下富油煤表面/质量分形维数  
Table 2 Surface/mass fractal dimension of tar-rich coal at different temperatures and heating rates

温度/°C	不同升温速率下样品分形维数			
	小保当(20 °C/min)		禾草沟( $D_s$ )	
	$D_m$	$D_s$	20 °C/min	5 °C/min
室温	2.458	—	2.705	2.728
200	2.485	—	2.653	2.704
300	2.557	—	2.487	2.569
400	—	2.757	2.609	2.614
500	—	2.380	2.503	2.512
600	—	2.641	2.488	2.486
700	—	2.438	2.486	2.473
800	—	2.385	2.617	2.645

草沟样品受热所导致的纳米孔隙演化主要发生在结构内部。

#### 2.4 基于 SEM 的纳米孔隙形态演化

为研究热解前后富油煤纳米孔隙形态变化,对 CSNS-SANS 实验前后小保当、禾草沟样品进行 SEM 实验观察。

如图 7 所示,图 7a 和图 7b 分别为小保当原煤样品和 800 °C 热解后样品纳米孔隙形态的 SEM 图像。SEM 属于非原位检测方法,无法实现同区分析。SEM 实验观所测发现纳米孔隙的分布规律具有普遍性,因此研究中选择最具代表性的图像。小保当原煤样品表面较为光滑,所含纳米孔隙形态多呈圆形,所观察到的孔隙直径在 63.7~72.8 nm。小保当样品热解过

后的纳米孔隙直径整体增大,且孔隙形态趋于不规则化,多呈现椭圆形或楔形,样品表面趋于粗糙。图 7c 和 7d 分别为禾草沟原煤样品和 800 °C 热解后样品纳米孔隙形态的 SEM 图像。禾草沟原煤样品表面呈现层理结构,形态较为粗糙,所观察到的纳米孔隙多分布于层理之间,且多集中于某一区域。禾草沟样品热解后的纳米孔隙演化多发生于样品内部,所形成的圆形气孔居多,尺寸在 241.7~396.6 nm,多为原煤中纳米孔隙发育所形成。气孔周围伴有大量尺寸较小的纳米孔隙,此类孔隙多为衍生孔隙。SEM 的观察支持了 SANS 平均孔径与分形维数的测定结果,即富油煤纳米孔隙的平均孔径在热解过程中随温度的升高而增大, $D_s$  则随温度的升高而减小。

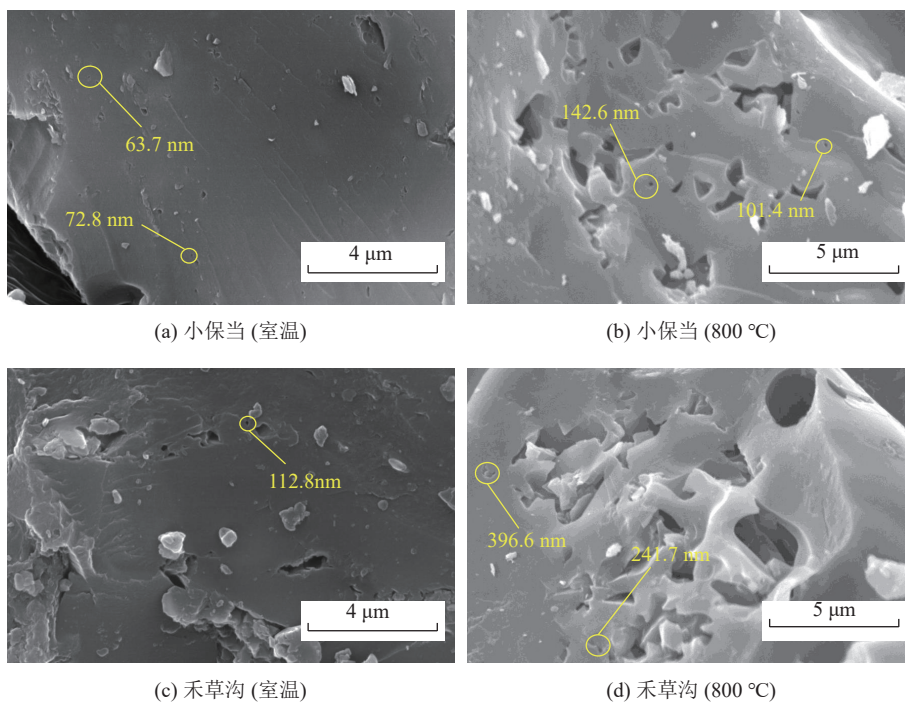


图 7 煤样热解前后形态对比

Fig.7 Comparison of morphology of coal samples before and after pyrolysis

#### 2.5 基于 TG 分析不同热解阶段下纳米孔隙演化

对两种不同煤样以相同的加热速率 (20 °C/min) 进行热重 TG 实验,结合 SANS 所得平均孔径变化结果进一步分析富油煤热解中纳米孔隙演化特征。实验结果如图 8 所示。

由图 8 可知,在干燥脱气阶段,样品中的纳米孔隙孔径在该阶段仅发生微小变化。这是由于煤样在该阶段质量略微下降,所损失质量主要源于样品中自由水的蒸发和内部残余气体的脱吸附。由于自由水多集中在大孔和样品表面,残余气体含量极少。在活泼分解阶段,样品纳米孔隙平均孔径明显增大,且增长速率最快。样品质量因发生解聚和分解反应而急

剧下降,且出现失重速率最大点  $A_{ix}$ 。该阶段是焦油析出的主要发生阶段,随着大量挥发物(甲烷气体和焦油)的排出和样品逐渐软化、熔融,煤样中的纳米孔隙在挥发物的推动和受热环境下剧烈膨胀。同时,温度升高会引起孔隙表面分子的热运动,这会导致孔隙壁的扩张<sup>[29]</sup>。在二次脱气阶段,样品孔径的发育能力逐渐减弱,扩大速率远低于活泼发育阶段。样品在该阶段主要发生缩聚反应,挥发分主要是甲烷气体,析出焦油极少。半焦逐渐转化为焦炭,样品本身密度增加,体积收缩。因此,样品中的纳米孔隙虽仍在析出气体的推动下呈膨胀趋势,但由于煤结构的逐渐固化。由此可见,富油煤中纳米孔隙的演化受地下热解反应影

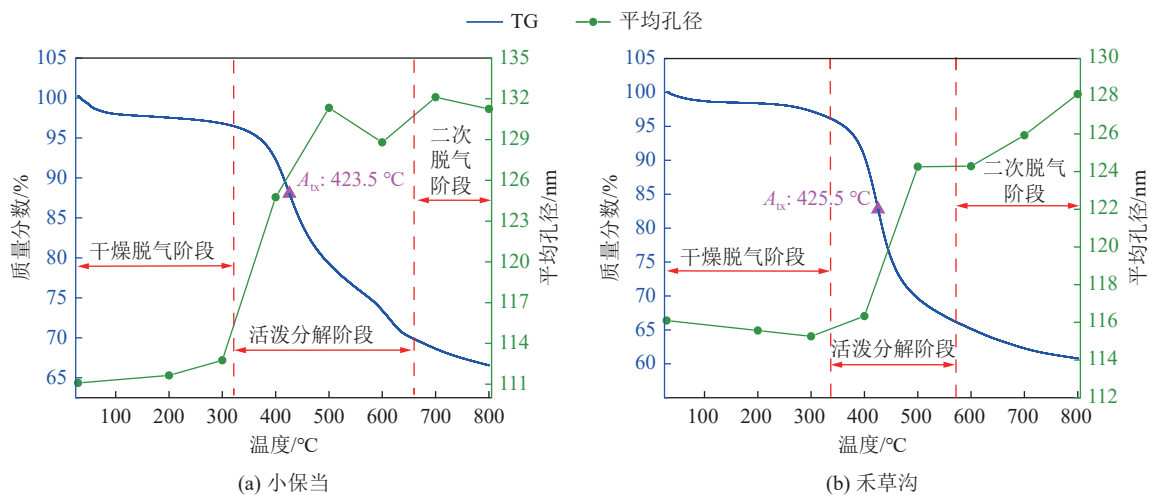


图 8 不同温度下富油煤 SANS 与 TG 实验数据对比

Fig.8 Comparison of SANS and TG experimental data of tar-rich coals at different temperatures

响,与各热解阶段反应有较强关联性。

### 3 结 论

1) 相比于传统检测技术, CSNS- SANS 技术可定量表征富油煤地下热解过程中纳米孔隙散射强度、平均孔径和分形维数演化,实现化学与地质层面特定条件下的实时检测,且能更全面检测孔隙结构,包含传统检测无法测定的闭孔,数据更准确。

2) 富油煤地下热解过程中纳米孔隙的发育主要发生在 300~500 °C。与 20 °C/min 的加热速度相比, 5 °C/min 的加热速率下煤中纳米孔隙发育更加充分。因此,采用较慢加热速率,增加 300~500 °C 温度下的停留时间,可有效促进纳米孔隙平均孔径的增长,进而提升油气产率。

3) 在地下热解过程中,富油煤纳米孔隙的演化主要发生在样品结构内部,分形维数为 2.3~2.7,样品表面粗糙度受热解影响较小。实验中富油煤纳米孔隙均为随机分布,且在地下热解过程中始终保持各向同性。

4) 在热解过程中,富油煤纳米孔隙的发育速度受不同热解阶段反应直接影响,在热解干燥脱气阶段 (< 300 °C) 发育较缓慢,在活泼阶段 (300~500 °C) 纳米孔隙发育最为剧烈,在随后二次脱气阶段发育速度再次减缓。

### 参考文献(References):

[1] 王双明,师庆民,王生全,等. 富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发[J]. 煤炭学报, 2021, 46(5): 1365-1377.  
WANG Shuangming, SHI Qingmin, WANG Shengquan, et al. Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas[J]. Journal of China Coal

Society, 2021, 46(5): 1365-1377.

- [2] 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.
- [3] 桑树勋,袁亮,刘世奇,等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430-1451.  
SANG Shuxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Geological technology for carbon neutrality and its application prospect for low carbon coal exploitation and utilization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1430-1451.
- [4] 师庆民,米奕臣,王双明,等. 富油煤热解流体滞留特征及其机制[J]. 煤炭学报, 2022, 47(3): 1329-1337.  
SHI Qingmin, MI Yichen, WANG Shuangming, et al. Trap characteristic and mechanism of volatiles during pyrolysis of tar-rich coal[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(3): 1329-1337.
- [5] 张雷,韩智坤,舒浩,等. 陕北富油煤低温热解提油基础特性[J]. 煤炭工程, 2022, 54(9): 124-128.  
ZHANG Lei, HAN Zhikun, SHU Hao, et al. Basic characteristics of tar extraction in low temperature pyrolysis of tar-rich coal from Northern Shaanxi[J]. Coal Engineering, 2022, 54(9): 124-128.
- [6] 贺小标,李鑫,魏永恒,等. 塔里木盆地北缘库拜煤田陡倾斜煤储层纳米孔隙特征及其地质控制[J]. 地质科学, 2021, 56(3): 740-757.  
HE Xiaobiao, LI Xin, WEI Yongheng, et al. Nano-pore characteristics and their geological control of the steeply inclined coal reservoir in the Cubey coalfield, the northern Tarim Basin[J]. Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica), 2021, 56(3): 740-757.
- [7] 梁运涛,王树刚,蒋爽,等. 煤炭自然发火介尺度分析: 从表征体元宏观模型到孔隙微观模型[J]. 煤炭学报, 2019, 44(4): 1138-1146.  
LIANG Yuntao, WANG Shugang, JIANG Shuang, et al. Analysis of mesoscale in coal spontaneous combustion: from macro-model of representative elementary volume scale to micro-model of pore scale[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(4): 1138-1146.
- [8] 张尚军. 煤炭地下气化过程受热媒体的渗透特性及热解析气模型

- [D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020: 3-8.
- ZHANG Shangjun. Seepage Characteristics of Coal and Pyrolysis Model Optimization in the Context of Underground Coal Gasification[D]. Beijing: China University of Mining & Technology- Beijing, 2020: 3-8.
- [9] ZHAO Yixin, GUO Xiaodong, TAI Zhenyu, et al. Evolution of anthracite nanopores with CO<sub>2</sub> adsorption at different pressures by synchrotron radiation small angle X-ray scattering[J]. *Fuel*, 2023, 345.
- [10] 伦嘉云. 煤体纳米孔隙结构气体吸附特性研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020: 3-14.
- LUN Jiayun. Study on Gas Adsorption Characteristics in Coal Nanopore[D]. Beijing: China University of Mining & Technology- Beijing, 2020: 3-14.
- [11] 张开仲, 程远平, 王亮, 等. 基于煤中瓦斯赋存和运移方式的孔隙网络结构特征表征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(10): 3680-3694.
- ZHANG Kaizhong, CHENG Yuanping, WANG Liang, et al. Pore network structure characterization based on gas occurrence and migration in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(10): 3680-3694.
- [12] 程远平, 胡彪. 基于煤中甲烷赋存和运移特性的新孔隙分类方法[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 212-225.
- CHENG Yuanping, HU Biao. A new pore classification method based on the methane occurrence and migration characteristics in coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 212-225.
- [13] 王登科, 李文睿, 魏建平, 等. 基于分形表征的粗糙微纳米孔隙瓦斯气体传输方程[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(11): 3432-3440.
- WANG Dengke, LI Wenrui, WEI Jianping, et al. Gas transport equation based on fractal characterization of rough micro-nano pores[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(11): 3432-3440.
- [14] 单长安, 张廷山, 梁兴, 等. 富镜质组和富惰质组高阶煤纳米孔隙结构特征[J]. *石油学报*, 2020, 41(6): 723-736.
- SHAN Chang'an, ZHANG Tingshan, LIANG Xing, et al. Nanopore structure characteristics of high-rank vitrinite- and inertinite-coal[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(6): 723-736.
- [15] 赵洪宝, 秦逢缘, 李作泉, 等. 煤层纳米孔隙结构对瓦斯运移特性的影响研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2022, 39(6): 1256-1264, 1271.
- ZHAO Hongbao, QIN Fengyuan, LI Zuoquan, et al. The influence of coal seam nano-pore structure on gas migration characteristics[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2022, 39(6): 1256-1264, 1271.
- [16] LI Q, LIU D M, CAI Y D, et al. Investigation on the methane adsorption capacity in coals: considerations from nanopores by multi-fractal analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6633-6643.
- [17] ZHANG R, LIU S M, SAN-MIGUEL A, et al. Nanoscale coal deformation and alteration of porosity and pore orientation under uniaxial compression: An *in situ* SANS study[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2021, 54(7): 3593-3608.
- [18] 张攀攀, 郭红光, 段凯鑫, 等. 无烟煤厌氧代谢产物对其纳米孔隙的影响[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(11): 3841-3852.
- ZHANG Panpan, GUO Hongguang, DUAN Kaixin, et al. Effects of microbial anaerobic metabolites on nanoporosity of anthracite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(11): 3841-3852.
- [19] 韩泽华, 左太森, 马长利, 等. 小角中子散射谱仪技术的发展及未来展望[J]. *世界科技研究与发展*, 2022, 44(3): 371-391.
- [20] CHEN J, WU Y P, XU T, et al. A review on *in-situ* process analytical techniques for the thermochemical conversion of coal and biomass[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2024, 40(4): 435-455.
- [21] 王国栋, 沈瑞, 柯于斌, 等. 页岩油储层微纳米孔隙小角中子散射实验研究[J]. *天然气与石油*, 2023, 41(1): 59-67.
- WANG Guodong, SHEN Rui, KE Yubin, et al. Experimental study on small angle neutron scattering of Micro-nano pores in shale oil reservoir[J]. *Natural Gas and Oil*, 2023, 41(1): 59-67.
- [22] 张莉, 宁树正, 舒新前, 等. 格金干馏炉与铝甑干馏炉在煤热解焦油产率上的对比分析[J]. *中国煤炭地质*, 2021, 33(10): 76-78.
- ZHANG Li, NING Shuzheng, SHU Xinqian, et al. Comparative analysis of coal pyrolysis tar yields from gray-king gas retort and aluminum gas retort[J]. *Coal Geology of China*, 2021, 33(10): 76-78.
- [23] 吕冬, 卢影, 门永锋. 小角 X 射线散射技术在高分子表征中的应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(7): 822-839.
- LYU Dong, LU Ying, MEN Yongfeng. Typical applications of small-angle X-ray scattering technique in polymer characterization [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(7): 822-839.
- [24] 范楠. 煤孔隙结构多尺度表征及其对瓦斯运移特性影响的实验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021: 63-66.
- FAN Nan. Experimental Study on Multi-scale Pore Structure Characterization of Coal and Its Effect on Gas Migration Characteristics[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021: 63-66.
- [25] WANG Y, JIANG H Q, KE Y B, et al. Investigation of pore structures in shallow longmaxi shale, South China, via large-area electron imaging and neutron scattering techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 7974-7984.
- [26] ZHAO Y X, PENG L, LIU S M, et al. Pore structure characterization of shales using synchrotron SAXS and NMR cryoporometry[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 102: 116-125.
- [27] GENG C C, LI S Y, YUE C T, et al. Pyrolysis characteristics of bituminous coal[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 89(4): 725-730.
- [28] ZHOU S D, LIU D M, CAI Y D, et al. Comparative analysis of nanopore structure and its effect on methane adsorption capacity of Southern Junggar coalfield coals by gas adsorption and FIB-SEM tomography[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272: 117-128.
- [29] XIN Lin, AN Mingyu, FENG Mingze, et al. Study on pyrolysis characteristics of lump coal in the context of underground coal gasification[J]. *Energy*, 2021, 237: 121626.