

高煤级煤石墨化轨迹阶段性的 XRD 和 Raman 光谱表征

李焕同^{1,2}, 曹代勇^{3*}, 张卫国^{1,2}, 王路⁴

1. 西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054
2. 陕西省煤炭绿色开发地质保障重点实验室, 陕西 西安 710054
3. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083
4. 重庆地质矿产研究院, 重庆 401120

摘要 为了研究石墨化过程中煤的分子结构有序化轨迹, 选取湖南、陕西 19 个不同变形-变质程度高煤级煤为研究对象, 采用工业分析、元素分析、X 射线衍射分析(XRD)和拉曼光谱分析(Raman)等手段, 结合分峰拟合的数学方法, 对系列样品分子结构参数(XRD 结构参数, 如石墨化度、延展度 L_a 、堆砌度 L_c 及面网间距 d_{002} 等; Raman 参数, 如 P_G , P_1 , R_1 , R_2 等)进行了统计与计算。研究表明: 煤化作用阶段 H/C 随变质程度增加而逐渐减小, 但在石墨化阶段以物理变化为主, 其趋势变缓或不显著; XRD 参数 d_{002} , L_a , L_c , N 及 L_a/L_c 等随变质程度呈现非线性连续(阶跃性)变化, 拐点大致对应 $R_m = 7.0\%$, $d_{002} = 0.338$ nm, 拐点之前 L_a , L_c 及 N 变化较小(或平稳增大), 拐点之后石墨晶体结构快速形成, 微晶尺寸增大, 拼叠作用开始并逐渐增强; L_a/L_c 变化亦反映石墨化过程由缩合作用向拼叠作用转变。高煤级煤石墨化轨迹可按有序化增加的三阶段模型来表述, 无定形碳(无烟煤)至变无烟煤阶段, G 峰位、峰位差 P_1 变化显著, I_{D1}/I_G 在表达无序程度时不服从 TK 关系; 变无烟煤至半石墨阶段, 即从石墨化开始结构演化轨迹呈现不同方向, R_1 随着有序的增加呈现截然相反的轨迹, 部分石墨组分演化服从 TK 关系, R_2 在石墨化度为 45% 时呈现截然相反的轨迹; 石墨阶段温、压作用导致微晶尺寸急剧增加(或阶跃), I_{D1}/I_G 减小服从 TK 关系。当不同石墨化程度的新生组分共存时, d_{002} 不足以代表样品最大的演化程度, 但其作为平均度量来标度高煤级煤石墨化过程中结构演化特征仍为较优的选择, 且(002)和(γ)峰半峰宽能较好地地区分石墨化煤的变质类型, H/C, I_{D1}/I_G 亦随 d_{002} 演化轨迹不同, 需利用 $d_{002} < 0.344$ nm, $R_1 < 2.0$, H/C < 0.12 等综合指标判别石墨化的开始。由此可以看出, 采用 XRD 和 Raman 光谱分析技术可以表征高煤级煤石墨化轨迹阶段性以及结构的差异性。

关键词 高煤级煤; 石墨化; 轨迹阶段性; Raman; XRD

中图分类号: TQ531.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2491-08

引言

煤中有机质演化是连续性过程, 石墨化作用作为煤化作用的延续, 其趋势是结构有序化、化学成分单一化(增碳脱氢及异种元素排出的过程), 结构缺陷消亡, 最终演变为以碳元素为主、三维有序结构的集合体(煤系石墨)^[1-3]。当煤的镜质体最大反射率 $R_m > 8\%$ 时, 基本结构单元延展度剧增, 标志着煤化作用的结束及石墨化作用的开始^[4-5]。尤其在岩浆热变质及构造应力作用下, 物理、化学和结构表现出

的连续和渐进的石墨化过程^[2, 6], 或具有中间结构状态的不连续过程(跃变)^[2, 7]。通过 XRD 估算的石墨化程度是变质级别的可靠近似指标^[8], 并且碳物质在足够高的温度和压力下都将转化为石墨, 由面网间距 $d_{002} = 0.344$ nm 开始, 乱层结构向有序结构演化^[9], 也被视为石墨化的起点。Raman 光谱是研究无序碳材料的有力方法, 具有需要少量样品和原位分析的优点, 从而减少结构信息的损失, 同样它也适用于天然石墨化煤的石墨化程度的定量表征^[10-11], 以揭示芳香碳环中原子与分子的振动信息, 反映结构有序程度和结构缺陷^[12]。

收稿日期: 2021-03-25, 修订日期: 2021-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41502160, 41772156), 西安科技大学优秀青年科技基金项目(2019YQ2-08)资助

作者简介: 李焕同, 1986 年生, 西安科技大学地质与环境学院讲师 e-mail: htlcumt@126.com

* 通讯作者 e-mail: cdy@cumtb.edu.cn

高煤级煤中芳香晶核经历芳构化、环聚合、拼叠作用和秩序化作用^[1], 向石墨结构发展的过程, 非定向的芳香碳经过一系列的微观结构和化学成分的变化产生各种中间相态, 有序轨迹演化可能存在阶段性区间。本文以湖南、陕西高煤级煤为研究对象, 借助元素分析、XRD 及 Raman 等测试结果, 探讨不同演化段的有机质结构参数的特征及演化轨迹, 以期对高煤级煤分级分质利用、煤炭由燃料向工业原料转变提供借鉴。

1 实验部分

1.1 样品处理

煤样采自湖南寒坡坳矿区(H1—H11), 五峰仙矿区(W12—W15), 以及陕西凤县岩湾矿区(Y16—Y19), 共 19

个不同煤级、不同变形程度的岩浆热变质煤样(表 1), 均为井下全层样。采样方法遵照 GB/T 482—2008《煤层煤样采取方法》执行, 样品采集后及时装入塑料样袋中封存, 以避免污染。

手工选取新鲜煤样, 其中粉碎粒度小于 0.1 mm 的煤样, 用于镜质体反射率测试, 样品制备符合 GB/T 16773—2008《煤岩分析样品制备方法》规定。另取 200 目(74 μm)的煤样 10 g 放入聚四氟乙烯烧杯中, 加入 30 mL 浓盐酸, 在搅拌状态下浸泡 24 h, 在电热板上煮沸蒸至近干, 加入蒸馏水稀释冲洗, 沉淀后去掉上部清液, 反复数次至中性, 滤出煤样; 在经盐酸处理后的样品中加入浓盐酸和浓氢氟酸的混合溶液 50 mL, 重复上述步骤; 最后将滤出的煤浆放入干燥箱中 24 h(温度 65 $^{\circ}\text{C}$)烘干, 研磨后用于 XRD 及 Raman 测试。

表 1 各煤样的工业分析、元素分析与镜质组最大反射率
Table 1 Vitrinite reflectance, proximate and ultimate analysis of samples

Samples	$R_m/\%$	Proximate analysis/ $\%$				Ultimate analysis/ $\%$					H/C	O/C
		M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	N_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	S_{daf}	O_{daf}		
H1	5.46	0.51	11.12	6.95	82.23	0.42	88.05	1.33	1.64	8.56	0.181	0.073
H2	6.13	6.22	13.30	4.23	77.08	0.25	90.70	1.26	1.23	6.56	0.167	0.054
H3	6.18	0.45	3.44	4.31	91.96	0.29	93.23	0.79	0.82	4.87	0.102	0.039
H4	6.29	0.59	1.23	4.76	93.50	0.38	94.54	1.05	0.40	3.64	0.133	0.029
H5	5.67	5.26	12.38	5.21	78.06	0.16	87.22	0.88	2.48	9.26	0.121	0.080
H6	7.20	1.81	1.39	5.79	91.19	0.18	93.05	0.93	0.26	5.58	0.120	0.045
H7	6.89	3.95	8.62	4.66	83.35	0.14	92.54	0.74	0.37	6.22	0.095	0.050
H8	7.29	1.97	6.26	4.65	87.51	0.10	91.68	0.71	0.31	7.20	0.093	0.059
H9	5.53	1.27	10.26	4.21	84.75	0.06	94.50	0.47	0.30	4.67	0.060	0.037
H10	7.89	3.05	11.62	4.85	81.19	0.02	95.27	0.44	0.26	4.00	0.056	0.031
H11	7.56	1.42	42.86	6.83	51.92	0.01	94.21	0.45	0.34	5.00	0.057	0.040
W12	5.98	2.29	19.52	4.52	73.68	0.61	89.96	1.25	0.48	7.70	0.166	0.064
W13	5.64	3.01	24.39	6.28	66.33	0.46	89.16	1.18	0.48	8.72	0.159	0.073
W14	6.32	2.73	11.88	4.09	81.31	0.65	88.54	1.91	0.95	7.95	0.258	0.067
W15	5.65	2.88	17.72	5.90	73.51	0.68	89.25	1.75	1.39	6.93	0.235	0.058
Y16	5.76	1.68	10.14	8.65	79.53	0.38	92.66	0.83	0.43	5.71	0.107	0.046
Y17	5.87	1.85	13.50	7.56	77.09	0.46	91.07	0.87	0.67	6.94	0.114	0.057
Y18	7.20	3.92	11.65	6.22	78.21	0.23	91.85	0.71	0.40	6.81	0.092	0.056
Y19	7.81	0.98	21.06	5.6	72.36	0.05	96.47	0.20	0.29	3.00	0.025	0.023

注: ad: 空气干燥基; d: 干燥基; daf: 干燥无灰基; *: 差减法获得

1.2 工业分析和元素分析

煤中水分、灰分和挥发分依据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》测定; 煤中元素依据 GB/T 31391—2015《煤的元素分析》测定; 煤镜质体反射率依据 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》测定。

1.3 XRD 与 Raman 分析

采用 MSAL-XD2 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, K 辐射, 管压 36 kV, 管流 30 mA, 发散狭缝 1 mm, 接收狭缝 0.16 mm, 步进式扫描, 步宽 0.02 $^{\circ}$, 扫描速度 2 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 测量范围为 5 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 2 θ , 进行样品大分子结构测定。采用 LabRam HR Evolution 型光谱仪对样品进行 Raman 测试, 激光波长 514.5 nm, 扫描范围 400~4 000 cm^{-1} , 由于煤样的非均质

性, 每次测试都在样品的 3~10 个不同位置进行, 再将所测结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 H/C 与 O/C 原子比

新生石墨化组伴随着石墨化程度增高而增多, 影响了反射率测定的规律性和灵敏度, 各煤样镜质组最大反射率(R_m)变化于 5.46%~7.89%, 反射值较低, 均值为 6.55%。灰分变化于 1.23%~13.30%, 均值为 7.96%(除 SXL100); 挥发分变化于 4.21%~6.95%, 均值为 5.13%(表 1); 固定碳变化于 51.92%~93.50%, 均值 80.92%; 煤化作用阶段

以降解和芳构化为主，氢、碳原子数目比(H/C)随着 R_m 的增加降低，进入石墨化阶段这一过程转变为碳结构层的有序化，H/C 降低趋势变缓或不显著[图 1(a)]，而氧、碳原子数目比(O/C)在 $R_m = 6.5\% \sim 7.0\%$ 前后呈阶段性演化[图 1(b)]。

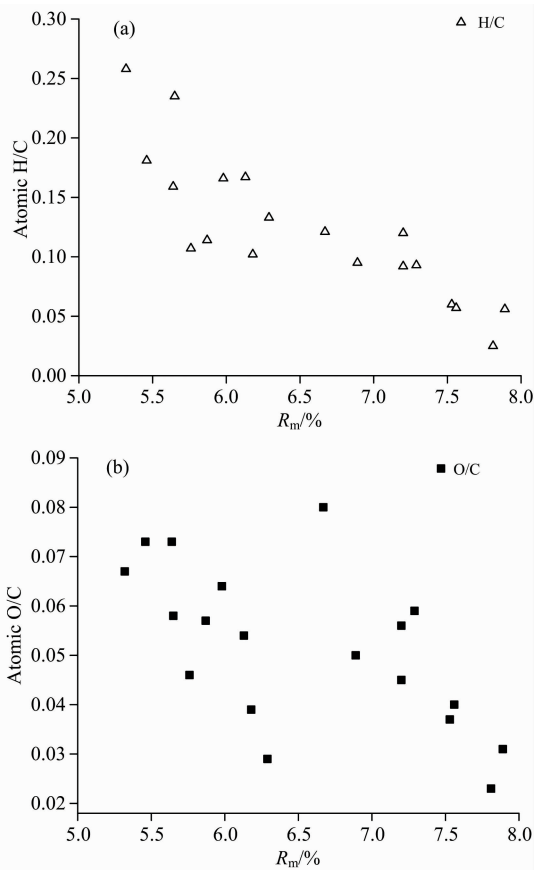


图 1 各煤样的 H/C(a), O/C(b)原子数目比与 R_m 关系图
Fig. 1 Correlation of H/C (a), O/C (b) atomic ratios and vitrinite reflectivity (R_m)

2.2 高煤级煤石墨化结构参数的 XRD 分析

XRD可以揭示“微晶”结构排列的规则性。通常XRD谱

图中 $\sim 26^\circ 2\theta$ 处的宽缓峰被认为是(002)峰和 γ 带叠加产生(图 2)，(002)峰反映芳香结构单元的平行定向程度， γ 带与分子中脂肪碳(脂链和脂环)结构相关，变质程度越低，脂肪碳结构越发育^[13]，相反，随着变质程度升高，(002)峰逐渐收窄，强度变强，反映芳香层结构逐渐规整、有序； $44^\circ 2\theta$ 处为(100)峰和(101)峰的叠合峰。通过分峰拟合可得到相应的峰位、衍射强度及半峰宽等参数(表 2)，利用 Bragg 方程和 Scherrer 公式^[14]，计算出基本结构单元结构参数芳香层面网间距 d_{002} 、堆砌度 L_c 和延展度 L_a 。

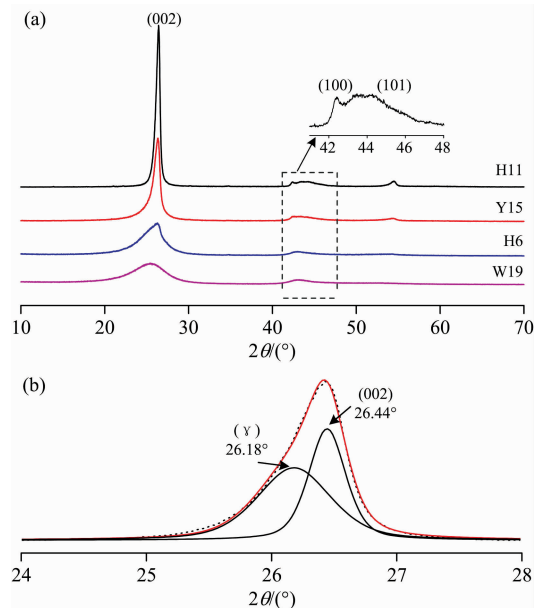


图 2 (a)典型样品的 XRD 谱图；(b) (002)衍射峰分峰拟合，(γ)峰为无定形碳，(002)峰为石墨化碳
Fig. 2 (a) X-ray diffraction profiles of the representative demineralized samples; (b) Curve-fitting of two Lorentz-Gaussian peaks for H11 coal at 26.44° (002-band) and 26.18° (γ -band) in 2θ range $24^\circ \sim 28^\circ$, signifying the number of crystalline carbon and aromatic carbon, respectively. The dots and the red line indicate the observed intensities and generated intensities respectively

表 2 各煤样 XRD 谱图(γ)、(002)峰峰位和半峰宽以及结构参数

Table 3 Peak positions, full width at half maximum (FWHM), and obtained structural parameters extracted from curve-fitting of (002), (γ) bands for samples of XRD spectra

Samples	$2\theta_{(002)}$ / $^\circ$	$FWHM_{(002)}$ / $^\circ$	$2\theta_{(\gamma)}$ / $^\circ$	$FWHM_{(\gamma)}$ / $^\circ$	d_{002} /nm	L_c /nm	L_a /nm	L_a/L_c	N	G. D
H1	25.64	4.48	22.66	6.84	0.347 2	1.80	5.42	3.01	5	—
H2	25.63	4.16	22.42	5.59	0.347 3	1.93	8.12	4.20	6	—
H3	25.48	4.54	22.39	7.86	0.349 3	1.77	7.17	4.04	5	—
H4	25.55	3.93	23.47	7.46	0.348 3	2.05	7.74	3.78	6	—
H5	25.97	2.75	24.51	4.90	0.342 8	2.94	10.70	3.64	9	0.140
H6	26.02	2.33	25.01	4.09	0.342 1	3.47	8.09	2.33	10	0.221
H7	26.25	1.33	25.23	3.74	0.339 3	6.06	9.44	1.56	18	0.547
H8	26.28	1.08	25.42	3.23	0.338 8	7.50	13.41	1.79	22	0.605
H9	26.30	0.66	25.64	1.85	0.338 5	12.18	27.18	2.23	36	0.640

续表 2

H10	26.44	0.35	26.18	0.69	0.336 8	23.20	55.68	2.40	69	0.837
H11	26.48	0.30	26.27	0.60	0.336 3	27.20	58.82	2.16	81	0.895
W12	25.29	5.07	20.91	5.07	0.351 9	1.59	6.65	4.19	5	—
W13	25.48	3.78	24.45	7.81	0.349 2	2.13	7.08	3.32	6	—
W14	25.55	3.77	24.27	8.03	0.348 4	2.14	4.66	2.18	6	—
W15	25.61	3.83	24.23	7.70	0.347 5	2.10	4.64	2.21	6	—
Y16	25.63	2.99	23.52	4.16	0.347 3	2.69	9.42	3.50	8	—
Y17	25.68	2.64	24.91	5.93	0.346 6	3.05	13.40	4.39	9	—
Y18	26.14	0.72	25.34	2.68	0.340 6	11.17	21.29	1.91	33	0.395
Y19	26.30	0.45	26.04	0.78	0.338 5	17.78	43.02	2.42	53	0.640

注：N：芳香层片平均堆砌层数；—：无石墨有序结构

图 3 显示, d_{002} 随 R_m 增高而减小, L_a , L_c 与堆砌层数 N 随 R_m 增高而增大[图 3(a, b, c)], 说明随着变质程度的增加, 煤中微晶尺寸逐步增大。然而, 当 $R_m < 7.0\%$ 时 d_{002} , L_c 和 L_a 变化较小, 之后呈现缓慢增大(平稳)至急剧增大的突变(或跃变)[图 3(b, c)]。 L_a 与煤受热温度有关, 较高的温度有利于 L_a 的增大, 而较高的压力有利于 L_c 增大^[1], 静压力和挤压力均有利于芳香层片的叠加^[2]。图 3(d)显示, 高煤

级煤石墨化结构演化轨迹的变化, 在热力条件下, L_a 和 L_c 稳定增加, N 由 5~6 层, 增大到 6~10 层, 但 L_a/L_c 值迅速增加, 此阶段结构演化主要形式仍是环缩合作用; 在较高温度和定向压力作用下, L_a 和 L_c 迅速增加, N 达到 10 层以上, L_a/L_c 值在较低的范围增加, 此阶段结构演化显示拼叠作用开始并逐渐增强。

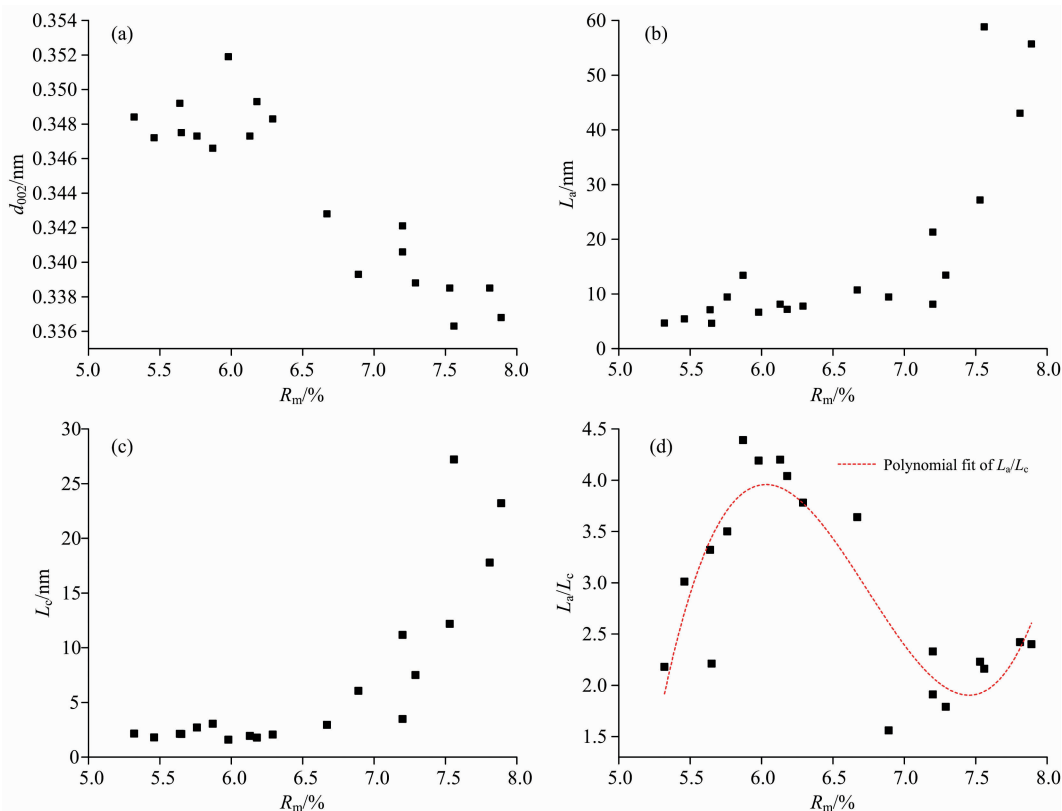


图 3 石墨化煤的 XRD 参数与镜质组反射率 (R_{max}) 相关分析图

Fig. 3 Correlation between XRD parameters and vitrinite reflectivity (R_{max}) for serial graphitized coals

常用结构参数 d_{002} 划分石墨 (< 0.338 nm)、半石墨 ($0.338 \sim 0.340$ nm)、变质无烟煤 ($0.340 \sim 0.348$ nm) 和无烟煤 (> 0.344 nm), 并且常用的“石墨化度”(即无定形碳演化接近完美石墨的程度)实质上也是依据 d_{002} 计算的, 其公式为: $G.D$ (graphitization degree) = $(0.344 - d_{002}) / (0.344 -$

$0.3354)$ (Mering and Marie, 1958)。然而, 即使 H9 与 Y19 石墨化程度一致(表 2), 其微晶尺寸 (L_a , L_c 及 N) 却有较大不同, 所以平均面网间距 d_{002} 不足以代表样品最大的演化程度, 尤其是不同石墨化程度的新生组分共存时。但是, 煤系石墨的形成是自身物质组成、温度、压力和矿物催化等

因素综合效应^[2], 其作为平均度量来标度高煤级煤石墨化过程中结构演化特征仍不失为较优的选择(图 6)。

随石墨化煤变质程度升高, 由于新生石墨组分增多, 测得的反射率值偏低, 利用其无法有效地划分石墨化煤的变质类型。如前文对比 H9 与 Y19 样品的 d_{002} 与石墨化程度相同, 但它们的微晶尺寸和堆砌层数有较明显的差异, Y19 平均堆砌层数大于 50 层, 说明 Y19 石墨微晶结构接近三维有序。因此, 利用(002)峰半峰宽反映的石墨结晶程度与(γ)峰反映的结构无序程度, 能较好地地区分系列石墨化程度煤(图 4), Y19 样品归为煤系石墨, 而 H9 中高度无序化的无定形碳含量较多, (γ)峰半峰宽较大为 $1.85^\circ 2\theta$ 。XRD 参数反映样品整体的平均结构, 参数对比演化趋势显示非线性连续(阶跃)变化, 但煤系石墨结构的不均一性、缺陷或有序化差异, 即使 Raman 光谱表征平均结构的演化时也可能存在其他途径。

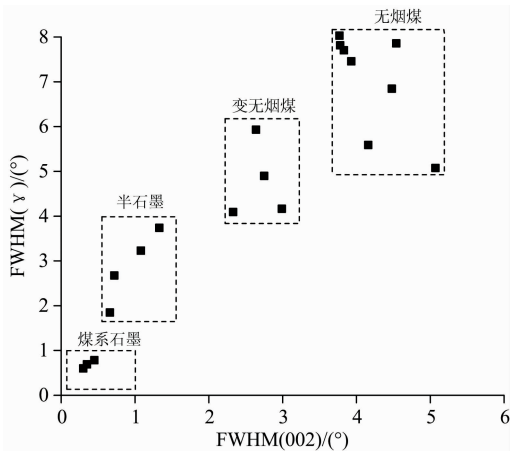


图 4 利用(002), (γ)峰半峰宽对石墨化煤的划分

Fig. 4 Grouping of graphitized coals according to (002) and (γ) FWHM

2.3 高煤级煤石墨化结构参数的 Raman 分析

拉曼光谱是碳材料的标准表征技术。一级模拉曼光谱包括 D_1 峰($1\ 325\sim 1\ 348\ \text{cm}^{-1}$), D_2 峰($1\ 609\sim 1\ 615\ \text{cm}^{-1}$), D_3 峰($1\ 483\sim 1\ 554\ \text{cm}^{-1}$), D_4 峰($1\ 137\sim 1\ 221\ \text{cm}^{-1}$)和 G 峰($1\ 570\sim 1\ 596\ \text{cm}^{-1}$), 完好石墨结构的拉曼光谱一级模只显示位于 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近与 E_{2g} 振动模相应的 G 峰(亦称石墨峰), 属于芳香族面域内环与链中所有 sp^2 晶格格位的伸缩振动, D_{6h} 对称群; 芳香层内存在缺陷或杂原子等无序结构, 显示为在 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近与 A_{1g} 振动模相应的 D_1 峰^[15]; 相对于无序碳而言, 该峰向高频率范围($1\ 580\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$)移动; D_2 峰为 sp^2 模式下的无序石墨晶格, A_{1g} 对称; D_3 峰为 sp^2 和 sp^3 模式下的芳基-烷基醚, 准芳香族化合物, 脂肪结构或类烯烃结构中 C—C 键振动; D_4 峰为 sp^2 和 sp^3 模式下的芳基-烷基醚及氢化芳环之间的 C—C、芳环 C—H 键振动、钻石六方碳。如图 5(a) 所示, 随着变质程度升高, D_1 峰半峰宽明显变窄, 峰强度先增大而后在高石墨化度样品中变弱, 峰位置未表现出明显的规律性变化; G 峰半峰宽亦呈现出减小的趋势, 峰强度逐渐变强, 峰位置从 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 大致变到 $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$, 其右侧肩峰(D_2)在高石墨化度样品中消失

[图 5(a, b)]。拉曼光谱二级模属于一级模谱峰的和频与倍频, 起源于双声子参与的双共振拉曼散射, 与石墨结构三维晶格的完整程度相关^[9, 15], 包括 $2D_1$ 峰($2\ 650\sim 2\ 700\ \text{cm}^{-1}$), $2D_2$ 峰($3\ 170\sim 3\ 240\ \text{cm}^{-1}$), D_1+G 峰($2\ 890\sim 2\ 940\ \text{cm}^{-1}$), $2D_4$ 峰($2\ 430\sim 2\ 540\ \text{cm}^{-1}$)。 $2D_1$ 峰为 sp^2 和 sp^3 模式下的小芳香环系、非晶碳结构; $2D_2$ 峰为 sp^2 模式下芳香环呼吸振动; D_1+G 峰为 sp^2 模式下芳基 C—H 伸缩振动; $2D_4$ 峰与 sp^2 和 sp^3 模式下的 $C_{aromatic}-C_{alkyl}$ 及氢化芳香环的 C—C 相关。随着无序向有序转化、结晶和缺陷消亡, $2D_1$ 峰不仅出现而且强度增大; 即使在一级模中 D_3 和 D_4 峰不显著或消失, 但是其倍频峰微弱出现。利用 origin 软件进行拉曼光谱(图 5)洛仑兹曲线分峰拟合, 可得到相应的峰位置、峰强度、峰面积及半峰宽等不同碳结构的定量参数信息(表 3)。

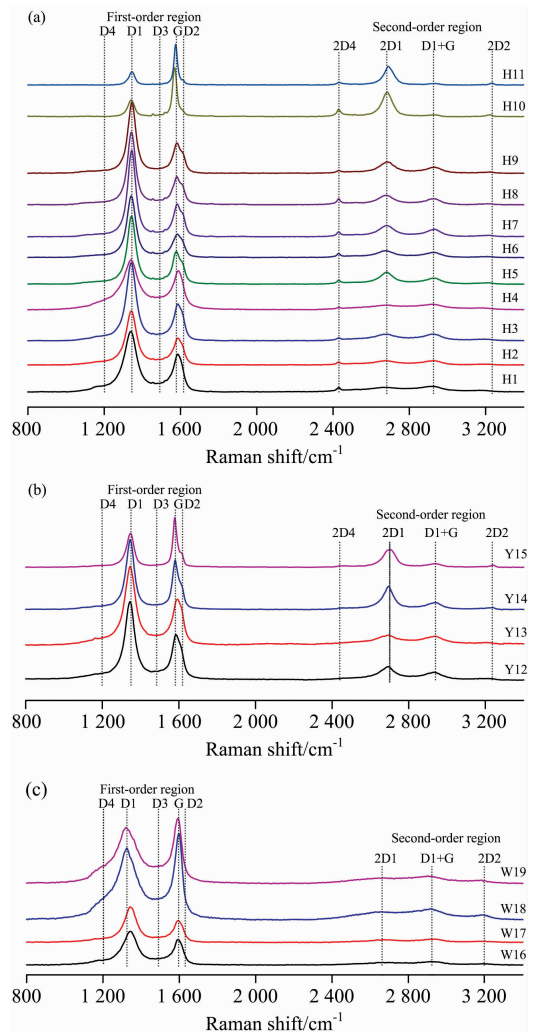


图 5 各煤样 Raman 光谱特征

Fig. 5 Raman spectra are composed of first-order regions, with the main peaks suggested (graphite G peak and D_1 to D_4 defect-activated peaks), and corresponding second-order regions resulting from overtone scattering

Tuinstra 和 Koenig (1970) 开始应用拉曼光谱研究石墨

碳,并首次获取了石墨拉曼光谱并发现微晶尺寸(芳香层片延展度 L_a , 由 XRD 估算), 缺陷峰(D_1 峰)与石墨 G 峰的强度比之间呈反比(TK 公式), 即 $I_{D1}/I_G \propto 1/L_a$ ^[16]。但是本研究中高煤级煤石墨化过程中 I_{D1}/I_G 与 L_a 未完全呈现此规律, I_{D1}/I_G 在表达无序程度时仅适用于石墨化阶段($d_{002} < 0.338$ nm)。高煤级煤石墨化是非线性连续-跃变的过程(XRD 数据, 图 3), 由于自身物化结构高度不均一, 在温压差异性作用下, 呈现不同石墨化程度的新生组分共存, 即在石墨化程度低的样品中微晶尺寸 L_a 较小, 与 I_{D1}/I_G 负相关。然而, 在高煤级煤石墨化过程中石墨组分含量连续增多, 拉曼光谱 D_1 峰、G 峰表现出规律性变化, 评价有序化程度的拉曼参数显示不同于 XRD 参数的演化轨迹(图 6)。

表 3 各煤样 Raman 光谱参数
Table 3 Raman spectroscopic parameters for the graphitized coals

Samples	D_1/cm^{-1}		G/cm^{-1}		P_1	R_1	R_2
	position	FWHM	position	FWHM			
H1	1 339	94	1 589	55	250	1.29	0.68
H2	1 341	61	1 584	39	243	2.60	0.80
H3	1 338	78	1 587	51	249	1.71	0.72
H4	1 341	64	1 584	39	243	2.49	0.81
H5	1 343	52	1 578	48	235	2.23	0.71
H6	1 342	54	1 579	53	237	2.98	0.75
H7	1 344	49	1 582	47	238	2.87	0.75
H8	1 345	50	1 580	43	235	2.54	0.74
H9	1 343	49	1 580	46	237	2.92	0.76
H10	1 341	39	1 570	25	229	0.34	0.34
H11	1 345	36	1 575	21	230	0.33	0.36
W12	1 342	90	1 595	49	253	1.35	0.71
W13	1 344	76	1 596	50	252	1.65	0.71
W14	1 325	130	1 591	46	266	0.87	0.71
W15	1 327	125	1 596	42	269	0.83	0.71
Y16	1 344	58	1 589	53	245	1.65	0.64
Y17	1 345	65	1 594	56	249	1.70	0.66
Y18	1 348	45	1 582	28	234	1.03	0.63
Y19	1 344	43	1 577	22	233	0.66	0.56

注: P_1 为 G 峰和 D_1 峰的分离度; $R_1 = I_{D1}/I_G$, 强度比; $R_2 = A_{D1}/(A_G + A_{D1})$, 面积比

如图 6 所示, 自然条件下高煤级煤石墨化过程中分子结构有序化增加可按三阶段模型来描述[图 6(e)], 先从无定形碳到石墨化无烟煤, 再到半石墨, 最终到有序石墨晶体。概括地说, 阶段 I 相应于温度诱导下芳香层片延展度 L_a 逐渐增大, 成键主要为 sp^2 , 可见光拉曼光谱中可完全忽略 C—H 模式。平均 G 峰位置从 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 大致变到 $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$ [图 6(a)], 平均峰位差 P_1 从 $270\ \text{cm}^{-1}$ 大致变到 $240\ \text{cm}^{-1}$ [图 6(b)]。D 峰的出现和其强度增加服从 $R_1(I_{D1}/I_G) \propto L_a^2$ ^[11], 即与参与平面延展的芳香环数量成正比, 此时 TK 关系($I_{D1}/I_G \propto 1/L_a$)不再有效。

阶段 II 由乱层结构向有序结构演化, 相应于面网间距(d_{002})由 $0.344\ \text{nm}$ 开始石墨化^[9], 芳香层片延展度 L_c 增速

较大, 即相对温度作用下的应力诱导增强, 参与三维晶体堆砌的芳香层片层数增多。此阶段平均 G 峰位置变化于 $1\ 585 \sim 1\ 575\ \text{cm}^{-1}$, 平均峰位差在 $235\ \text{cm}^{-1}$ 附近变动。实际上, 非定向的芳香碳经历一系列的物理、化学结构演变产生各种中间相态, 残留煤岩显微组分和新生的石墨组分及热解炭共存。随着变质程度(温压条件)升高, 石墨组分含量逐渐增多, 并且温压作用导致石墨化速率、产物不同, 表现为无序结构与有序石墨微晶混成不均一的集合体, 致使结构演化轨迹呈现不同方向, 即从石墨化开始, $R_1(I_{D1}/I_G)$ 随着有序的增加呈现截然相反的轨迹[图 6(c)], 部分样品(红色箭头)演化服从 TK 关系; $R_2(A_{D1}/(A_G + A_{D1}))$ 在石墨化度为 45% 时($d_{002} = 0.340 \sim 0.341\ \text{nm}$)呈现截然相反的轨迹[图 6(d)]。显然, 这种变化与样品中石墨化组分数量直接相关, 夹角 α 和 α' 大小一定程度上可代表温度、压力等作用强度导致有序轨迹偏离程度。

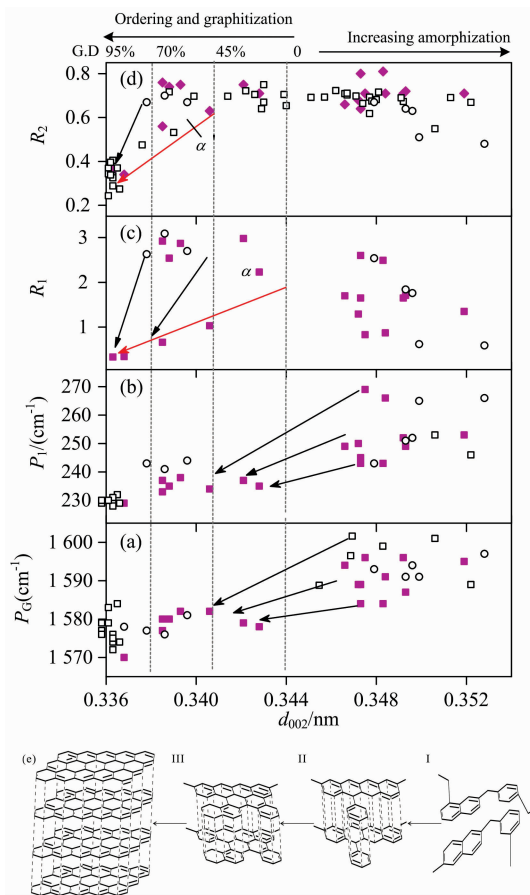


图 6 拉曼光谱参数随面网间距 d_{002} 变化的阶段模型

■: 本文; □: 数据源于^[3]; ○: 数据源于^[10]

Fig. 6 Raman spectroscopy parameters versus d_{002}

(a): P_G (G band position); (b): P_1 (G and D_1 band separation); (c): $R_1 = I_{D1}/I_G$, peak height ratio; (d): $R_2 = A_{D1}/(A_G + A_{D1})$, peak area ratio; (e): structure model

阶段 III 演变为最终在热动力条件下具有更稳定的 ABAB 型有序排列的三维石墨结构, 此阶段温、压作用导致堆叠度增加和结晶尺寸急剧增加[图 3(b, c)], 通常理解为石墨晶

体结构快速形成(突变或阶跃)。平均 G 峰位置 $< 1\ 585\ \text{cm}^{-1}$, 平均峰位差 $< 2\ 35\ \text{cm}^{-1}$ 。D 峰出现和其强度的减小服从 TK 关系。 d_{002} 与 H/C 原子数目比有较好的正相关关系[图 7(b)], 亦存在高度石墨化煤 H/C 低, 但有序化程度并不高; 图 7(a)显示 H/C 随 I_{D1}/I_G 演化的不同轨迹, 在 $R_1 <$

2.0, $H/C < 0.12$ 时开始石墨化, 即使在之后阶段 H 含量减小, 并不意味着其芳香层片的定向性很好。

3 结 论

(1)高煤级煤石墨化过程是化学成分单一化、分子结构有序化的过程, H/C 随变质程度增加而逐渐减小, 但在石墨阶段趋势变缓或不显著。

(2)XRD 参数表征微晶结构平均尺寸大小, d_{002} , L_a , L_c , N 及 L_a/L_c 等随变质程度呈现非线性连续(阶跃性)变化, 拐点大致对应 $R_m = 7.0\%$, $d_{002} = 0.338\ \text{nm}$, 拐点之前 L_a , L_c 及 N 变化较小(或平稳增大), 拐点之后石墨晶体结构快速形成; L_a/L_c 变化反映石墨化过程由缩合作用向拼叠作用转变。

(3)高煤级煤石墨化可按有序化增加的三阶段模型来表述, 无定形碳(无烟煤)至变无烟煤阶段, G 峰位、峰位差 P_1 变化显著, I_{D1}/I_G 在表达无序程度时不服从 TK 关系。变无烟煤至半石墨阶段, 即从石墨化开始结构演化轨迹呈现不同方向, R_1 随着有序的增加呈现截然相反的轨迹, 部分石墨组分演化服从 TK 关系; R_2 在石墨化度为 45% 时呈现截然相反的轨迹。石墨阶段温、压作用导致微晶尺寸急剧增加(突变或阶跃), I_{D1}/I_G 减小服从 TK 关系。

(4)不同石墨化程度的新生组分共存时, d_{002} 不足以代表样品最大的演化程度, 但其作为平均度量来标度高煤级煤石墨化过程中结构演化特征仍为较优的选择, 且利用(002)和(γ)峰半峰宽能较好地地区分石墨化煤的变质类型, H/C 随 d_{002} , I_{D1}/I_G 演化轨迹不同, 利用 $d_{002} < 0.344\ 0$, $R_1 < 2.0$, $H/C < 0.12$ 等综合指标判别石墨化的开始。

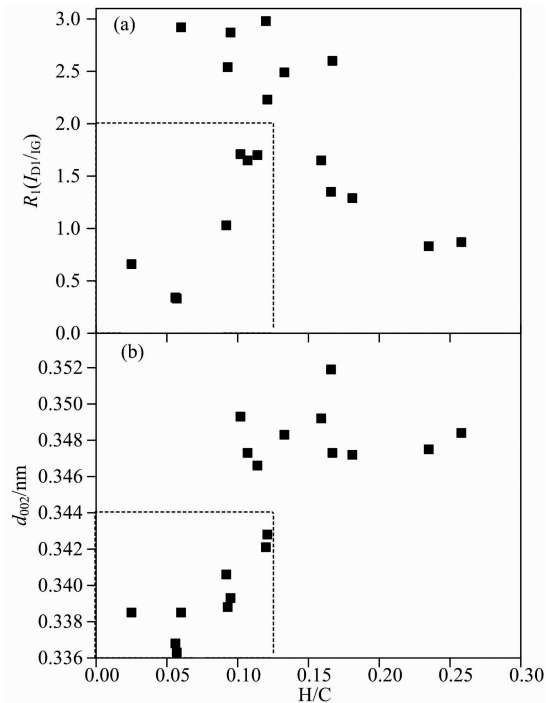


图 7 I_{D1}/I_G , d_{002} 与 H/C 原子数目比的关系

Fig. 7 Correlation of I_{D1}/I_G , d_{002} and H/C atomic ratio for serial graphitized coals

References

- [1] CAO Dai-yong, LI Xiao-ming, DENG Jue-mei(曹代勇, 李小明, 邓觉梅). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2009, 16(4): 52.
- [2] LI Huan-tong, WANG Nan, ZHU Zhi-rong, et al(李焕同, 王楠, 朱志蓉, 等). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2020, 94(11): 3503.
- [3] Wang L, Cao D, Peng Y, et al. Minerals (Basel), 2019, 9(10): 617.
- [4] LI Jiu-qing, QIN Yong, CHEN Yi-lin(李久庆, 秦勇, 陈义林). Coal Geology & Exploration(煤田地质与勘探), 2020, 48(1): 27.
- [5] QIN Yong(秦勇). Earth Science Frontiers(地学前缘), 1999, (S1): 29.
- [6] Grew E S. Journal of Geology, 1974, 82(1): 50.
- [7] Landis C A. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1971, 30(1): 34.
- [8] Wada H, Tomita T, Matsuura K, et al. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1994, 118(3): 217.
- [9] Franklin R E. Acta Crystallographica, 1951, 4(3): 253.
- [10] Li K, Rimmer S M, Liu Q. International Journal of Coal Geology, 2018, 195: 267.
- [11] Ferrari A C, Robertson J. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095.
- [12] ZHU Ya-ming, ZHAO Xue-fei, GAO Li-juan, et al(朱亚明, 赵雪飞, 高丽娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1919.
- [13] XIANG Jian-hua, ZENG Fan-gui, LIANG Hu-zhen, et al(相建华, 曾凡桂, 梁虎珍, 等). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2016, 41(6): 1498.
- [14] Sonibare O O, Haeger T, Foley S F. Energy (Oxford), 2010, 35(12): 5347.
- [15] Yui T F, Huang E, Xu J. Journal of Metamorphic Geology, 1996, 14(2): 115.
- [16] Tuinstra F, Koenig J L. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126.

XRD and Raman Spectroscopy Characterization of Graphitization Trajectories of High-Rank Coal

LI Huan-tong^{1, 2}, CAO Dai-yong^{3*}, ZHANG Wei-guo^{1, 2}, WANG Lu⁴

1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Geological Support for Coal Green Exploitation, Xi'an 710054, China

3. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

4. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 401120, China

Abstract In order to the interpretation of ordering and crystallinity of natural graphitized coal, nineteen kinds of different deformation-metamorphism degree high-rank coal from Hunan Province and Shaanxi Province were studied with proximate and ultimate analysis, X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum and curve-fitting analysis. The graphitization, crystal size (L_a and L_c), interplanar spacing (d_{002}) were calculated with XRD. The parameters of P_G (G band position), P_1 (G and D1 band separation), $R_1 = I_{D1}/I_G$, the peak height ratio, $R_2 = A_{D1}/(A_G + A_{D1})$, peak area ratio were calculated with Raman. The results showed that the H/C decreases gradually with the increase of metamorphic degree during the coalification stage, but during the graphitization stage, the change was primarily physical, and the trend was slow or not significant. The parameters of d_{002} , L_a , L_c , N and L_a/L_c had shown that the crystalline structure of natural graphitized coal presented nonlinear continuous (step) change with metamorphism degree. The inflection point corresponds roughly to $R_m = 7.0\%$ and $d_{002} = 0.338$ nm. Before the inflection point, L_a , L_c and N changed little (or increase steadily), and the graphite crystal structure formed rapidly after the inflection point, the stacking effect begins and gradually increases, as the crystallite size increases. L_a/L_c variation reflected that the graphitization process changed from condensation to overlap. The graphitization trajectory of high-rank coal can be given in a three-stage model of orderly increase. During the stage from amorphous carbon (anthracite) to meta-anthracite, the parameters of P_G and P_1 changed significantly, and I_{D1}/I_G did not obey the TK relation when expressing the degree of disorder. During the stage from meta-anthracite to semi-graphitization showed different directions, R_1 presented an opposite trajectory with the increase of order, the evolution of some graphite components followed the TK relation, and R_2 showed a completely contradictory trajectory when the graphitization degree was 45%. The temperature and pressure in the graphite stage led to a sharp increase in crystal size (step evolution), and the decrease of I_{D1}/I_G obeying the TK relation. As neogenesis-associated components in different graphitized coals, d_{002} cannot reflect the largest metamorphic degree of graphitized coal. However, it was still a superior choice to consider d_{002} as an average scaling of the graphitized coals in the process of graphitization. Moreover, full width at half maximum of the (002) and (γ) band are reliable indicators for distinguishing and classifying of metamorphism type of nature graphitized coals. H/C, and I_{D1}/I_G also evolved over d_{002} trajectory was altered, needed to use $d_{002} < 0.344$ nm, $R_1 < 2.0$, $H/C < 0.12$ and other comprehensive indicators to identify the beginning of graphitization. From this, it could be seen that XRD and Raman spectral analysis techniques could be used to characterize the graphitization track stages and structural differences of high rank coal.

Keywords High rank coal; Graphitization; Trajectory stage; Raman; XRD

(Received Mar. 25, 2021; accepted Jun. 10, 2021)

* Corresponding author