



移动扫码阅读

邵 燕, 陈小珍, 李晔熙, 等. 中煤阶煤结构演化的 Raman 光谱表征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(8): 295–303.
SHAO Yan, CHEN Xiaozhen, LI Yexi, *et al.* Raman spectroscopy characterization of structural evolution in middle-rank coals[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 295–303.

中煤阶煤结构演化的 Raman 光谱表征

邵 燕^{1,2}, 陈小珍^{1,2}, 李晔熙^{1,2}, 左家琦^{1,2}, 崔 曦^{1,2}, 蒋恒宇^{1,2}, 李美芬^{1,2}

(1. 太原理工大学 地球科学与工程系, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 发生在中煤阶阶段的第二次煤化作用跃变导致煤的许多物理化学性质出现了转折性变化, 而聚集态结构变化可能是导致这种转折性变化的根本原因。为详尽研究中煤阶煤结构演化特征及其与第二次煤化作用跃变的关系, 选取了 6 个跨越第二次煤化作用跃变的中煤阶煤样 ($R_{o,max}=1.10\% \sim 1.63\%$), 应用拉曼光谱法 (Raman) 对其进行结构表征, 并利用分峰拟合软件分别对其一级模和二级模光谱曲线进行分峰拟合, 在此基础上计算了相关结构参数。结果表明: Raman 结构参数随 $R_{o,max}$ 的演化不是线性的, 反映煤结构演化的复杂性, 据 Raman 结构参数的演化特征, 可以将 $R_{o,max}=1.10\% \sim 1.63\%$ 阶段的煤化作用分为 3 个阶段, 转折点分别位于 $R_{o,max}=1.30\%$ 和 $R_{o,max}=1.50\%$ 附近, 正好与前人发现的第 2 次和第 3 次煤化作用跃变发生的位置相当, 说明 Raman 结构参数可以反映煤化作用跃变的发生, 同时也表明 Raman 光谱是一种研究煤结构的有效手段。第 1 阶段为 $R_{o,max}=1.10\% \sim 1.30\%$, 以长链脂肪族结构裂解生成液相物质为主, 同时断裂后的较短链的脂肪烃及芳环上的脂肪族取代基会形成脂肪环结构, 煤结构的支链化程度增加, 阻碍了芳香体系之间的定向排列, 芳香体系排列有序度达到最差, 表现为 W_G 最小 (G 峰位置), $F_{G/D}$ 最大 (F 为两峰半高宽比), A_D/A_G 最小 (A 为峰面积), A_S/A_1 增加, $A_{(2G)R}/A_2$ 大幅减小; 第 2 阶段为 $R_{o,max}=1.30\% \sim 1.50\%$, 上一阶段形成的脂肪环发生芳香化作用, 导致芳香 C—H 结构含量增加, 无定形碳含量达到最少, 芳香化程度及芳香结构有序度均增加, 表现为 $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 、 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 和 $F_{G/D}$ 大幅减小, A_D/A_G 增加, W_G 及 $d_{(G-D)}$ 快速增加; 第 3 阶段为 $R_{o,max}=1.50\% \sim 1.63\%$, 一方面, 第二阶段形成的芳香环之间发生缩聚反应, 导致 $A_{(2G)R}/A_2$ 减小, 另一方面, 芳香环体系间的各种桥键继续断裂, 导致一些小尺寸芳香结构的生成, 表现为 $A_{(2G)R}/A_2$ 减小, W_G 小幅减小, $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 和 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 增加。这些结果是深入理解煤化作用跃变机制及煤化作用机制的基础。

关键词: 中煤阶煤; Raman 光谱; 结构演化; 聚集态结构; 煤化作用跃变

中图分类号: TD315 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)08-0295-09

Raman spectroscopy characterization of structural evolution in middle-rank coals

SHAO Yan^{1,2}, CHEN Xiaozhen^{1,2}, LI Yexi^{1,2}, ZUO Jiaqi^{1,2}, CUI Xi^{1,2}, JIANG Hengyu^{1,2}, LI Meifen^{1,2}

(1. Department of Earth Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Coal and Coal Measure Gas Geology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The second coalification jump which occurred during the middle-rank led to abrupt changes of many physical and chemical properties of coal, and the change of the aggregate structure may be the fundamental reason. In order to investigate the structural evolution characteristics of middle-rank coal and its relation with the second coalification jump in detail, the structure characteristics of six middle-rank coals ($R_{o,max}=1.10\% \sim 1.63\%$) that across the second coalification jump were studied by Raman spectroscopy, and the structural parameters were calculated by fitting the first-order and second-order Raman spectrum using the fitting software. The results indicated that the

收稿日期: 2022-05-12 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0718

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1910204, 41772165, 41572144)

作者简介: 邵 燕(1996—), 女, 山西平定人, 硕士研究生。E-mail: ssyan1996@163.com

通讯作者: 李美芬(1982—), 女, 山西应县人, 副教授, 博士。E-mail: limeifen1982@126.com

evolution of Raman structural parameters with $R_{o,max}$ is not linear, reflecting the complexity of the structural evolution of coal. According to the evolution characteristics of Raman structural parameters, the coalification during the stage of $R_{o,max}=1.10\%–1.63\%$ can be divided into three stages. The turning points are located near $R_{o,max}=1.30\%$ and $R_{o,max}=1.50\%$, respectively, which are exactly equivalent to the positions of the second and the third coalification jump discovered in previous research. It indicated that the Raman structural parameters can reflect the occurrence of the coalification jump, moreover, Raman spectroscopy is an effective method to study the coal structure. The first stage is $R_{o,max}=1.10\%–1.30\%$, the long-chain aliphatic structures cracked and the remained shorter-chain aliphatic hydrocarbons and aliphatic substituted structures on the aromatic rings will form new alicyclic structures, which caused the branched degree increases and hindered the alignment of aromatic systems in coal. The order degree of aromatic system is thus reached the least near $R_{o,max}=1.30\%$, with the smallest W_G , the largest $F_{G/D}$, the smallest A_D/A_G , the increase of A_S/A_1 , and the significant decrease of $A_{(2G)R}/A_2$. In the second stage of $R_{o,max}=1.30\%–1.50\%$, the aromatization of the alicyclic structures formed in the previous stage resulted in an increase in the content of aromatic C—H structure and the least of amorphous carbon structure. Besides, the degree of aromatization and aromatic structural both increased, which showed that $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$, $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ and $F_{G/D}$ decreased significantly, A_D/A_G increased, W_G and $d_{(G-D)}$ increased quickly. The last stage is $R_{o,max}=1.50\%–1.63\%$, the condensation reaction occurred between the aromatic rings formed in the second stage, leading to the reduction of $A_{(2G)R}/A_2$. Meanwhile, the various bridging bonds between aromatic ring systems continued to break, resulting in the formation of some small-scale aromatic structures, as evidenced by a decrease in $A_{(2G)R}/A_2$, a small decrease in W_G , and an increase in $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ and $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$. These results are the basis for deeply understanding the mechanism of coalification jump and coalification.

Key words: middle-rank coal; Raman spectroscopy; structural evolution; aggregate structure; coalification jump

0 引 言

煤化作用过程中存在 4~6 次煤化作用跃变,其中发生在中煤级阶段的第二次煤化作用跃变被认为是最重要的一次跃变,因为在第二次跃变附近煤的许多物理化学性质都发生了突变^[1-4]。第二次煤化作用跃变发生在镜质组最大反射率($R_{o,max}$)约为 1.30% 附近,与石油的“消亡线”和湿气开始大量生成阶段相当^[1]。无疑这些性质的转折性变化意味着煤的组成与结构在第二次煤化作用跃变附近发生了显著变化,学者们对煤化作用跃变的结构变化特征展开了研究,目前大多数研究都集中在分子水平上的结构研究,如溶剂抽提法研究表明,煤的抽提率在第二次跃变附近达到最大^[5-8]。冯杰等^[9]的研究表明三环芳烃在煤的第二次跃变附近其 CS_2/NMP 抽提物中占有最大比例(1/3),随煤级增高,抽提物中便检测不到三环芳烃。张卫等^[10]和郑庆荣等^[11]对中煤级煤的 FTIR 研究显示各类官能团含量均在第二次煤化作用跃变附近达到了极值,如氢键含量及芳香 C=C 键强度均达到最低,而脂肪物质含量达到最多。

ROBERT^[12]认为煤结构具有层次性,一次结构为煤的大分子结构,二次结构为煤的聚集态结构,三次结构为煤的显微组分。MATHEWS 等^[13]对不同煤阶煤的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)的晶格条纹进行量化处理,发现处于第二次煤化作用跃变附近的煤中芳香层片堆积不像在低煤阶煤和高煤阶煤中表现出的“平行堆积”或“阶梯堆积”,而是显示类似“T”型堆积。他们认为芳香层片在中等变质阶

段煤中的这种短暂堆积方式可能与处在第二次跃变附近煤的抽提率最高有关。ROBERTS 等^[14]对聚集态结构的研究表明,微晶参数 L_a 有望成为探索煤的结构-反应性关系的突破口,这可以理解为煤的聚集态结构是连接煤分子组成与结构及其宏观性质之间的桥梁和纽带^[15]。

聚集态结构特征主要通过 HRTEM、XRD 及 Raman 光谱试验等方法来研究^[16-19]。与其他测试方法相比,Raman 技术因其快速无损、简单精准及高分辨率等优势,已被广泛应用于煤结构的表征研究。前人的研究大多基于 Raman 光谱一级模区,并将其划分为 5 个峰,而近年来的报道显示,对于煤这种高度无序的碳材料,用 10 个峰对 Raman 光谱的一级模进行拟合是非常有效的,但对于二级拉曼光谱的系统性研究相对较少^[20-22]。苏现波等^[23]将二级光谱划分为 2D₁ 峰、D+G 峰和 2G 峰,然而在低煤阶煤中难以划分,XU 等^[24]提出用 8 个峰拟合二级 Raman 谱图,并建立了 Raman 结构参数与煤质信息间良好的相关关系。目前,学者们将 Raman 光谱用于表征煤结构方面已完成大量工作,同时,将 Raman 结构参数与煤的成熟度、结构有序度、微晶大小等结合,用于反映煤的结构特征^[22,24-27]。基于此,选取跨越第二次煤化作用跃变($R_{o,max}=1.10\% \sim 1.63\%$)的 6 种中煤阶煤样,运用 Raman 光谱法及分峰拟合技术分析中煤阶煤聚集态结构的演化特征,并主要考察一级模和二级模的 Raman 结构参数与第二次煤化作用跃变的关系,为煤化作用跃变机制及煤分子设计提供基础数据。

1 试验部分

1.1 样品准备

试验样品分别采自内蒙古乌海地区的黄白茨(WH)矿区,山西河东煤田的柳林(LL)矿区及西山煤田的屯兰(TL)、杜儿坪(DEP)和东曲(DQ)5个矿区,其中屯兰矿区采集了2号和8号煤层两个样品。采样时遵循国标 GB/T 482—2008 执行,将采集的新鲜煤样立即放入样品袋密封保存。依据国标 GB/T 212—2008、GB/T 31391—2015 及 GB/T 6948—2008 对煤样分别进行工业分析、元素分析以及镜质组反射率的测定,测定结果见表1。从表1中可知,样品的镜质组反射率 $R_{o,max}$ 介于 1.10%~1.63%,灰分 A_{ad} 均低于 10%,挥发分 V_{daf} 介于 27.57%~15.62%。

表 1 煤样基本属性特征

Table 1 Basic characteristics of the coal samples

样品	$R_{o,max}/\%$	工业分析/%			元素分析/%				
		M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
WH	1.10	1.06	0.41	27.57	86.26	5.00	4.54	1.71	1.02
LL	1.17	0.96	0.10	25.08	88.45	4.93	3.36	1.60	0.60
TL-2	1.30	0.98	0.22	23.00	87.76	4.72	4.13	1.62	0.57
TL-8	1.44	0.45	7.46	21.36	86.09	3.91	6.12	1.08	2.71
DQ	1.51	0.56	9.92	16.67	89.92	4.17	3.21	1.26	1.43
DEP	1.63	1.05	0.17	15.62	89.58	4.32	2.98	1.45	0.45

1.2 Raman 光谱测试

将新鲜煤样粉碎研磨至粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$,经真空干燥后密封保存备用。在 Raman 测试前对各样品进行 HCl-HF-稀 HCl 脱灰处理,除去煤中碳酸盐类和硅酸盐类矿物,以减少矿物质对测试结果的影响,具体试验步骤参照文献^[28]。

煤样的 Micro-Raman 测试在 Renishaw inVia 激光共聚焦拉曼光谱仪上完成,以氩离子激光器为激发光源,激发线波长为 532 nm,激光输出功率为 20 mW。仪器采用 50 倍物镜将激光束聚焦在样品表面,照射到样品表面的激光功率控制在 2 mW 左右,光斑直径约 4 μm ,从而避免功率过大造成样品烧坏。谱线分辨率选用 4 cm^{-1} ,扫描范围 800~4 000 cm^{-1} 。考虑到样品的不均一性,为保证数据准确性,采用多点检测并求均值得到相应光谱数据。

2 结果与讨论

2.1 Raman 光谱图特征分析

与其他碳质材料相似,煤样的特征 Raman 光谱

包含两级模区,图1为经基线校正后的 Raman 光谱图。Raman 光谱一级模为 1 800~800 cm^{-1} 范围内(图1a),可以看到每条谱线均包含 2 个明显的振动谱带,分别是一个峰形不对称且相对宽缓的 D 峰(1 350 cm^{-1} 附近)和一个相对尖锐的 G 峰(1 580 cm^{-1} 附近)。且 G 峰强度明显高于 D 峰强度,D 峰归因于 A_{1g} 振动模式,主要由石墨晶格缺陷、边缘无序排列、低对称碳结构以及杂原子结构引起,用于表征煤分子结构的平面缺陷及杂原子结构;而 G 峰归属于理想石墨晶格的 E_{2g2} 振动模式,由芳香环呼吸振动引起,主要与石墨结构有关^[22,25,29-30]。二级 Raman 光谱位于 3 400~2 100 cm^{-1} (图1b),该区域对三维石墨晶体结构更敏感,其特征峰是一级模特征峰的倍频峰或组合峰的和频峰,提供了甲基或亚甲基的 C—H 结构信息、交联结构等信息,用于描述碳质材料有序度,与层片堆垛结构有关,为一级 Ra-

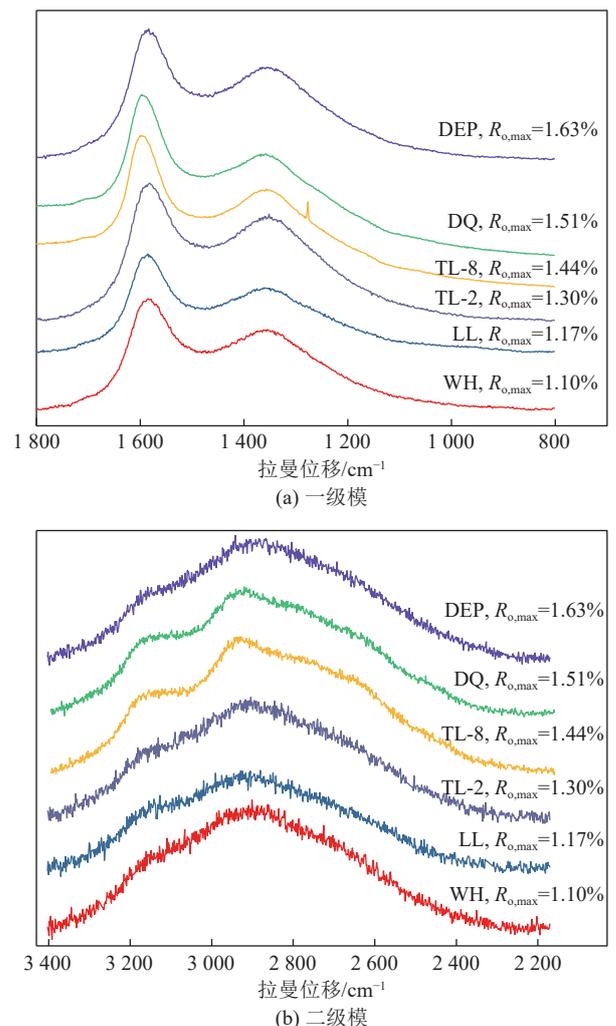


图 1 经基线校正后煤样的 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectrum of coal samples after baseline correction

man 光谱提供更多有用的附加结构信息^[24,31]。从图 1 可以看出,随煤阶升高($R_{o,max}$ 增大),一级模内的 D 峰和 G 峰逐渐分离,两峰的差异逐渐变得明显,G 峰向高波数偏移且峰形变窄、变高,D 峰向低波数偏移,峰形趋于宽缓;二级模谱带是多个峰相互重叠综合作用形成近似为单一峰形,随 $R_{o,max}$ 增大,各峰逐渐分离,表明煤的二级 Raman 谱带是多峰叠加的结果,这与前人研究结果一致^[24,32-33]。

由于煤结构的复杂性,原始谱图中各特征峰之间存在一定程度的叠加,为获得更详细的煤结构骨架信息,学者们提出了 Raman 光谱精细结构分析方法,结合本次试验数据以及前人研究成果,本研究采用 XU 等^[22,24-26] 提出的分峰拟合方法,将一级模区划分为 10 个谱带、二级模区用 8 个谱带拟合,各峰的化学位移归属总结见表 2,以 WH 煤样为例的 Raman 光谱分峰拟合图谱如图 2 所示。

表 2 Raman 光谱各峰谱带归属^[22,24-26]Table 2 The assignment of chemical shift in Raman spectrum in coal^[22,24-26]

谱带	拉曼位移/cm ⁻¹	描述
(2G) _L	3 320	1 670 cm ⁻¹ 处峰的倍频峰,羰基C=O键
2G	3 180	G峰倍频峰,芳环结构
(2G) _R	3 060	芳香C—H键伸缩振动峰
D+G	2 925	D峰和G峰的和频峰,大尺寸芳香结构
(2D) _L	2 810	无定形碳结构,甲基和亚甲基的C—H键拉伸振动峰
2D	2 670	D峰倍频峰,芳环间的C—C键伸缩振动,大尺寸芳香结构
(2D) _R	2 480	大尺寸芳香结构
2S	2 300	1 150 cm ⁻¹ 处峰的倍频峰,芳基碳—烷基碳,C=O键
G _L	1 680	羰基C=O键
G	1 580	石墨特征峰E _{2g2} 振动;石墨芳环呼吸振动
G _R	1 540	无定形碳结构,3~5个芳环体系
V _L	1 500	无定形碳结构,例如由有机分子、片段或官能团产生的sp ² 键和形式的碳;非晶碳结构,例如亚甲基或甲基及PAHs的类似结构
V _R	1 465	无定形碳结构,甲基结构
D	1 350	石墨结构中不少于6个环的芳香结构及芳环系统中的缺陷结构
S _L	1 270	芳基—烷基醚;对芳香结构
S	1 185	sp ² -sp ³ 含碳结构,例如芳基碳—烷基碳;芳基—烷基醚;氢化芳环之间的C—C键;芳环上的C—H键;钻石六方碳
S _R	1 060	苯环上的C—H键;苯(邻二取代)环
R	960~800	芳香环上的C—H键;烷烃以及环烷烃上的C—C键

2.2 Raman 光谱一级模结构参数演化特征

从图 1a 可知,D 峰和 G 峰是 Raman 光谱的 2 个主要特征峰,D 峰更多的归因于煤中芳环之间的 C—C 键振动吸收,特别是 ≥ 6 个苯环但还不是石墨的较大尺寸芳环结构;G 峰则指示石墨微晶结构,主要归因于芳香环呼吸振动^[21-22]。从 Raman 光谱拟合图(图 2)可以得到各拟合峰的位置、半峰宽、面积等信息。由 D 峰位置(W_D)随 $R_{o,max}$ 的变化趋势图(图 3a)可以看出,随煤阶的增加, W_D 逐渐向低频范围偏移,在 $R_{o,max}=1.50\%$ 附近略有增加,而 G 峰位置(W_G)则呈现 3 个阶段的变化特征,最低点位于 $R_{o,max}=1.30\%$ 附近,该点正好是第二次煤化作用跃变发生的位置。 W_G 减小代表 sp² 含量的减小,碳原子朝无序的结构

演化,即 W_G 最小意味着第二次跃变附近煤结构的有序度最差。两峰峰位差 $d_{(G-D)}$ 随 $R_{o,max}$ 增加而增加(图 3b),两峰半高宽比 $F_{G/D}$ 随 $R_{o,max}$ 增加整体呈先增加后减小的变化趋势(图 3c),在 $R_{o,max}=1.30\%$ 附近 $F_{G/D}$ 达到最大值,这个现象也表明煤结构有序度在第二次煤化作用跃变附近最差,这与前人的报道一致^[34-36],他们对不同煤的 FTIR 结构参数研究发现,在第二次煤化作用跃变点附近脂肪类物质的支链化程度较高,芳香结构体系间生成脂环类物质,这些都会阻止芳香结构之间的有序排列,导致芳香层片的有序度在第二次跃变附近变差,同时这也可能是导致第二次煤化作用跃变附近密度最小的原因。

峰面积比是组合峰强度和半峰宽的整体性参数,

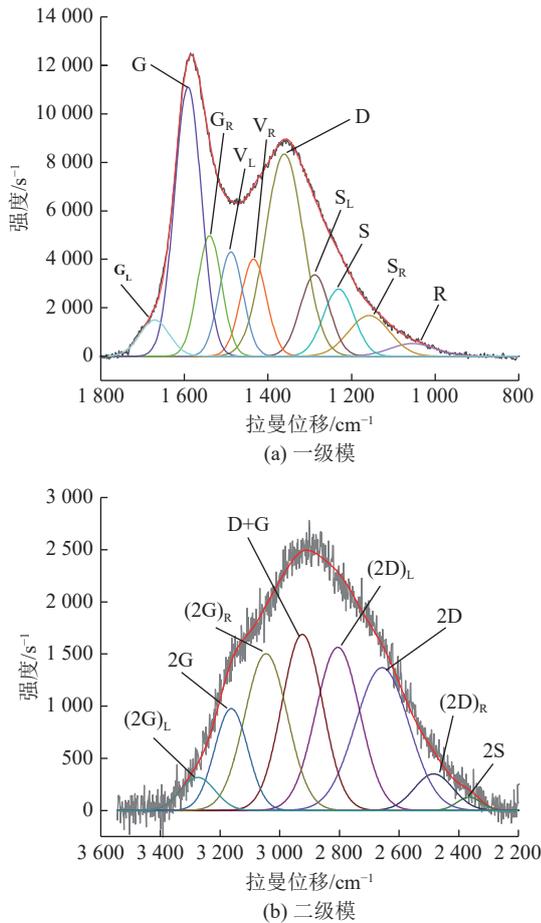


图2 WH 煤的 Raman 光谱分峰拟合
Fig.2 Curve fitting Raman spectra of WH coal

前人认为利用峰面积比来研究煤结构的演变趋势更为全面准确^[27],故采用特征峰面积表征峰强度比。Raman 的一级模光谱曲线积分总面积用 A_1 表示,根据表 2 各谱带归属信息, A_D/A_G (D 峰与 G 峰面积比) 被用于表征煤中芳环的增长程度,即煤中大尺寸芳香结构 (≥ 6 个环) 的相对含量^[22]。G 峰和 D 峰之间的重叠部分用 G_R 、 V_L 和 V_R 这 3 个峰拟合,代表煤中无定形碳结构,特别是具有 3~5 个苯环的尺寸相对较小的芳环系统,因此这 3 个峰的面积之和与 D 峰面积之比 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_D$ 可以表征小尺寸芳香结构 (3~5 个芳环) 与大尺寸芳香结构 (≥ 6 个环) 的相对含量, $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 可表征煤中无定形碳的相对含量^[21-22]。在 1200 cm^{-1} 附近还存在一个小峰 (S 峰), 这与 sp^3 杂化碳原子有关,因此 S 峰的相对强度 (A_S/A_1) 可以表征煤中的氢化芳香结构、交联密度和芳香取代基的相对含量^[22,37]。此外,根据表 2 峰位归属可知, G_L 、S 和 S_L 这 3 个峰主要与煤中含氧官能团有关,但 S 和 S_L 也与煤中芳基碳-烷基碳等结构相关,因此这 2 个峰并不能完全反映煤中的含氧官能团,而 G_L 峰则主要表示羰基 $\text{C}=\text{O}$ 结构,因此 G_L

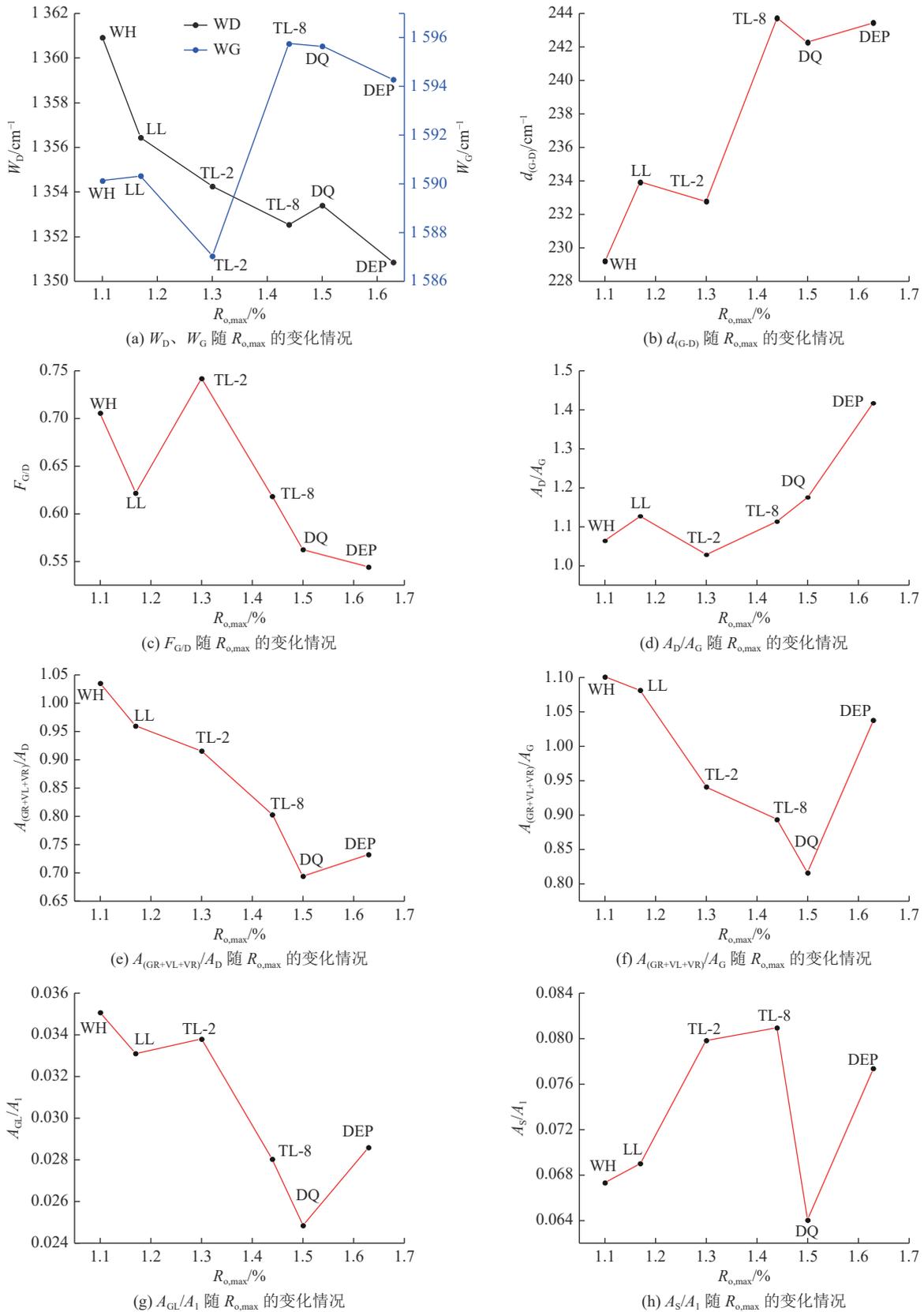
峰的相对强度 (A_{G_L}/A_1) 可以在一定程度上表征煤中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 结构的相对含量。图 3d-h 分别给出了这几个结构参数随 $R_{o,\text{max}}$ 增加的变化趋势。

图 3d 为 A_D/A_G 与 $R_{o,\text{max}}$ 的关系图,从图中可以看出, A_D/A_G 随 $R_{o,\text{max}}$ 的增大先减小后增大,最小值位于 $R_{o,\text{max}}=1.30\%$ 附近,这表明随着煤阶升高,煤中 ≥ 6 个苯环的大尺寸芳烃结构相对含量先减少随后迅速增多。这是由于在 $R_{o,\text{max}}=1.10\% \sim 1.30\%$ 阶段,煤化作用以煤中长链脂肪烃结构的断裂脱落为主,到 $R_{o,\text{max}}$ 为 1.30% 附近时,这些长链烃类脱除殆尽,连接芳香环的脂肪烃结构断裂的同时,导致芳香体系裂解, ≥ 6 个苯环的大尺寸芳烃含量减少,因此导致 A_D/A_G 减小。在 $R_{o,\text{max}}$ 高于 1.30% 后,煤中挥发分含量 (表 1) 逐渐减少,煤化作用由侧链的大量脱除转为芳香环之间的缩合作用,因此 ≥ 6 个苯环的大尺寸芳烃含量逐渐增多,导致 $R_{o,\text{max}}$ 高于 1.30% 后 A_D/A_G 值快速增加。 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_D$ 及 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 随 $R_{o,\text{max}}$ 的增大呈现两个阶段的变化特征 (图 3e 和图 3f),分界点位于 $R_{o,\text{max}}=1.50\%$ 附近,在 $R_{o,\text{max}}=1.10\% \sim 1.50\%$ 阶段, $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_D$ 及 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 明显减小,在 $R_{o,\text{max}}=1.50\% \sim 1.63\%$ 阶段, $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_D$ 及 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 呈增加趋势,尤其是 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 的增加幅度较大,表明无定形碳在 $R_{o,\text{max}}=1.50\%$ 处达到最低。随 $R_{o,\text{max}}$ 增加, A_S/A_1 总体上呈现 3 个阶段的变化特征 (图 3h),最小值位于 $R_{o,\text{max}}=1.50\%$ 附近,这个突变点与 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_D$ 及 $A_{(G_R+V_L+V_R)}/A_G$ 的突变点一致。

图 3g 为 A_{G_L}/A_1 与 $R_{o,\text{max}}$ 的相关关系图,随煤阶升高, A_{G_L}/A_1 先减小后增加,最低值也出现在 $R_{o,\text{max}}=1.50\%$ 附近,表明煤中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 结构随煤阶升高先减少后增加,在 $R_{o,\text{max}}=1.50\%$ 附近达到最小,在 $R_{o,\text{max}}=1.10\% \sim 1.30\%$ 阶段减小趋势较为平缓,达到 $R_{o,\text{max}}=1.30\% \sim 1.50\%$ 阶段急剧减小,而增大到 $R_{o,\text{max}}=1.50\% \sim 1.63\%$ 阶段出现增加趋势,这可能是煤结构中的一些醚氧或酚羟基转化为 $\text{C}=\text{O}$ 结构的缘故^[37]。

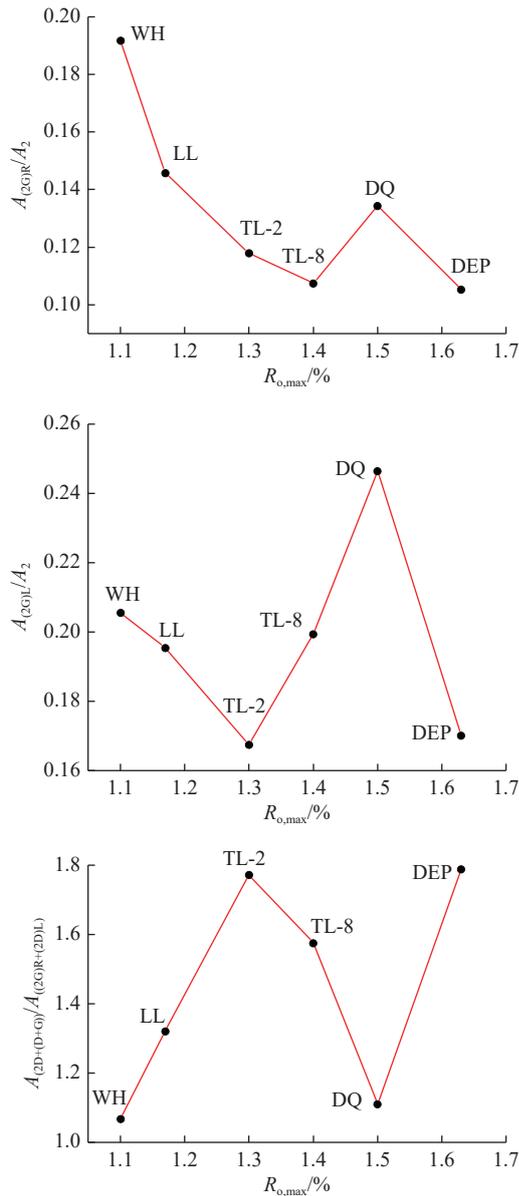
2.3 Raman 光谱二级模结构参数演化特征

由图 2b 可知, 2D 峰是一个峰强度相对较大的主峰,它是一级模 D 峰的倍频吸收峰,主要归因于芳环结构,特别是 ≥ 6 个环的大尺寸芳烃结构^[24]。此外,另一个相对明显的主峰为 D+G 峰,随煤级增大该峰强度逐渐增强,它是一级模 D 峰和 G 峰的和频峰,被认为与一级模 D 峰表征的结构信息相似,因此 D+G 峰也可归因于煤中尺寸相对较大的芳香结构^[24,26,31,38]。另外 2 个峰 $(2G)_R$ 和 $(2D)_L$ 与煤结构中

图3 一级模 Raman 结构参数随 $R_{o,max}$ 的变化情况Fig.3 Correlation of the first-order Raman structural parameters with $R_{o,max}$

的 C—H 键拉伸振动有关,但 $(2G)_R$ 主要与芳香化合物中的 C—H 键拉伸振动有关,而 $(2D)_L$ 更多地与甲

基和亚甲基的 C—H 键拉伸振动有关^[24,31,39-40]。其他峰的归属解释目前仍存在争议,且随 $R_{o,max}$ 变化各

图 4 二级模 Raman 结构参数随 $R_{o,max}$ 的变化Fig. 4 Correlation of the second-order Raman structural parameters with $R_{o,max}$

峰强度变化不明显,说明它们对煤结构的变化不敏感,故此处没有对这几个峰作太多讨论^[24,31-40]。利用二级模的分峰拟合结果,计算了 Raman 光谱二级模总面积 A_2 以及特征峰面积与 A_2 的比值的结构参数。从图 4 可以看出, $A_{(2G)R}/A_2$ 、 $A_{(2D)L}/A_2$ 与 $R_{o,max}$ 的关系图均呈现 3 个阶段的变化特征,转折点分别出现在 $R_{o,max}=1.30\%$ 和 $R_{o,max}=1.50\%$ 附近。受此影响,比值 $A_{(2D+(D+G))/A_{((2G)R+(2D)L)}}$ 随 $R_{o,max}$ 增加也呈现 3 个阶段的变化特征。

2.4 中煤阶阶段煤结构演化机制

根据 Raman 光谱一级模和二级模结构参数随 $R_{o,max}$ 的变化图可以得出, $R_{o,max}$ 为 1.10% ~ 1.63% 阶

段的煤化作用可以分为 1.10% ~ 1.30%、1.30% ~ 1.50% 及 1.50% ~ 1.63% 三个阶段,转折点分别位于 $R_{o,max}=1.30\%$ 和 $R_{o,max}=1.50\%$ 附近,其中 $R_{o,max}=1.30\%$ 是公认的第二次煤化作用跃变发生的位置,而 $R_{o,max}=1.50\%$ 与 BUSTIN 等^[5] 报道的结果一致,他们根据 FTIR 参数的变化揭示了 6 次煤化作用跃变,其中第三次煤化作用跃变正好位于 $R_{o,max}=1.40\% \sim 1.50\%$ 。

当 $R_{o,max}$ 为 1.10% ~ 1.30% 时,煤结构中的长链脂肪族结构含量较高,脂肪族基团以 CH_2 为主,随着煤化作用的进行,长链脂肪族结构由于键能较低逐渐裂解脱落形成液相物质,当 $R_{o,max}$ 达到 1.30% 附近时,长链脂肪烃基本完全裂解, CH_2/CH_3 相对含量比达到最低^[35,41],此时煤结构的支链化程度最高,同时断裂后较短链的脂肪烃及芳环上的脂肪族取代基会形成脂肪环结构,这些脂环结构的存在阻止了芳香体系间的定向排列,导致 W_G 最小, $F_{G/D}$ 最大,表明芳香体系排列有序度在 $R_{o,max}=1.30\%$ 附近达到最差。由于芳香体系上形成脂肪环结构,导致芳香碳-脂肪碳键的含量增加,而芳香 C—H 结构大幅减少,表现为 A_S/A_1 增加, $A_{(2G)R}/A_2$ 大幅减小。同时,以交联结构联接的大尺寸芳环系统裂解,形成一些尺寸较小的芳环结构,导致 ≥ 6 个苯环的芳烃相对含量减少,即 A_D/A_G 在 $R_{o,max}=1.30\%$ 最小。参数 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 也呈减小趋势,说明无定形结构在这一阶段减小的幅度更大。而这一阶段 C=O 结构含量变化不明显,表现为 A_{GL}/A_1 在这一阶段变化幅度不大。

随着煤化作用的进行,当 $R_{o,max}$ 增加到 1.30% ~ 1.50% 时,上一阶段形成的脂肪环结构在这一阶段会发生芳香化作用,导致芳香碳-脂肪碳键转化为芳香碳-芳香碳键,芳香碳-脂肪碳键的含量减少,此外,羰基 C=O 结构在这个阶段也大量减少,导致交联密度降低,这些都会导致 A_{GL}/A_1 和 A_S/A_1 在这一阶段大幅减少。同时由于脂肪环的芳香化作用导致芳香 C—H 结构含量增加,表现为比值 $A_{(2G)R}/A_2$ 增加,这与 BUSTIN^[5] 的结果一致,他们的结果显示红外结构参数中芳香氢的面外变形振动在 $R_{o,max}=1.40\% \sim 1.50\%$ 附近最大,因此把 $R_{o,max}=1.40\% \sim 1.50\%$ 定义为第三次煤化作用跃变发生的位置。 $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 和 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 在 $R_{o,max}$ 为 1.50% 附近最小,反映出此时体系中无定形碳含量达到最少,这与前人的结果一致^[5],即伴随着 C=O 结构的减少,芳香化程度增加,同时芳香结构有序度增加,表现为 $F_{G/D}$ 大幅减小, A_D/A_G 增加, W_G 及 $d_{(G-D)}$ 快速增加。

当 $R_{o,max}$ 增加到 1.50% ~ 1.63% 阶段时,一方面,

由于前一阶段形成的芳香环取代基数量很少^[42],芳香环之间发生缩聚反应,导致芳香氢含量减小,即 $A_{(2G)R}/A_2$ 减小。另一方面,芳香环体系间的各种桥键继续断裂,导致一些小尺寸芳香结构的生成,因此 $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 和 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 均表现出增加的趋势,同时这也导致芳香取代基增加,表现为 A_S/A_1 增加。我们注意到这一阶段 W_G 呈小幅减小趋势,这可能是由于前一阶段脂肪环芳香化作用生成的芳香环数量较少,而芳香环体系间各种桥键的断裂为这一阶段的主导反应,因此缩聚作用效果不明显,正如张爽等^[42]指出,煤化作用过程的缩聚反应具有明显的阶段性,首先是长链脂肪烃发生芳构化产物的缩聚,煤中原有的芳香族结构由于芳环取代基及桥键的阻碍作用,其缩聚反应需依赖去甲基化作用的进行。此外,这一阶段羰基 $C=O$ 结构含量增加,这可能是由于煤结构中的一些醚氧或酚羟基等转化为 $C=O$ 结构的缘故^[33]。

3 结 论

Raman 结构参数随 $R_{o,max}$ 的演化呈现阶段性变化特征,反映煤结构演化的复杂性。据 Raman 结构参数的演化特征, $R_{o,max}$ 为 1.10%~1.63% 阶段的煤化作用可分为 1.10%~1.30%、1.30%~1.50% 及 1.50%~1.63% 3 个变化阶段,转折点分别位于 $R_{o,max}=1.30%$ 和 $R_{o,max}=1.50%$ 附近,正好与前人发现的第 2 次和第 3 次煤化作用跃变发生的位置相当,说明 Raman 结构参数可以反映煤化作用跃变的发生,具体演化机制如下:

1) 第 1 阶段($R_{o,max}$ 为 1.10%~1.30%)的煤化作用以长链脂肪族结构的裂解为主,当 $R_{o,max}$ 为 1.30%附近时,长链脂肪烃基本完全裂解,煤结构的支链化程度最高,同时断裂后的短链脂肪烃及芳环上的脂肪族取代基会形成脂肪环结构,这些结构的存在阻止了芳香体系之间的定向排列,芳香体系排列有序度达到最差,表现为 W_G 最小, $F_{G/D}$ 最大, A_S/A_1 增加, $A_{(2G)R}/A_2$ 大幅减小, A_D/A_G 最小,而 $C=O$ 结构变化不大;

2) 第 2 阶段($R_{o,max}$ 为 1.30%~1.50%)主要发生的反应是上一阶段形成的脂肪环芳香化作用,芳香 $C-H$ 结构含量增加,无定形碳含量达到最少,芳香化程度增加,同时芳香结构有序度增加,表现为 $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 、 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 和 $F_{G/D}$ 大幅减小, A_D/A_G 增加, W_G 及 $d_{(G-D)}$ 快速增加;

3) 第 3 阶段($R_{o,max}$ 为 1.50%~1.63%)的煤化作

用较复杂,一方面,第 2 阶段形成的芳香环之间发生缩聚反应,导致 $A_{(2G)R}/A_2$ 减小;另一方面,芳香环体系间的各种桥键继续断裂,导致一些小芳香环的生成,为后续的缩聚反应打好基础,表现为 $A_{(2G)R}/A_2$ 减小, W_G 小幅减小, $A_{(GR+VL+VR)}/A_D$ 和 $A_{(GR+VL+VR)}/A_G$ 增加。

参考文献(References):

- [1] STACH E, MACKOESKY M, TEICHMÜLLER M, *et al.* Stach's textbook of coal petrology[M]. Berlin, Germany: Gebrüder Borntraeger, 1982.
- [2] 杨起. 煤变质作用研究[J]. 现代地质, 1992, 6(4): 437-443. YANG Qi. The study of coal metamorphism[J]. Geoscience, 1992, 6(4): 437-443.
- [3] 侯慧敏, 胡社荣, 潘响, 亮, 等. 腐植煤生油显微组分研究现状与进展[J]. 中国煤田地质, 1997, 9(2): 24-29. HOU Huimin, HU Sherong, PAN Xiangliang, *et al.* Research status and progress of micro-components of humic coal-derived oil[J]. Coal Geology of China, 1997, 9(2): 24-29.
- [4] SHUI H F, ZHAO W, SHAN C, *et al.* Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118: 64-68.
- [5] BUSTIN R M, GUO Y. Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals and inertinite in coals[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 38: 237-260.
- [6] IINO M. Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2/3): 89-101.
- [7] GIRAY E S V, CHEN C, TAKANOHASHI T, *et al.* Increase of the extraction yields of coals by addition of aromatic amines[J]. Fuel, 2000, 79(12): 1533-1538.
- [8] TAKANOHASHI T, KAWASHIMA H. Construction of a model structure for upper freeport coal using ^{13}C NMR chemical shift calculations[J]. Energy & Fuels, 2002, 16: 379-387.
- [9] 冯杰, 王宝俊, 叶翠平, 等. 溶剂抽提法研究煤中小分子相结构[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 160-164. FENG Jie, WANG Baojun, YE Cuiping, *et al.* Structure determination of small molecular phase in coal by solvent extraction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2): 160-164.
- [10] 张卫, 曾凡桂. 中等变质程度煤中羟基的红外光谱分析[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(5): 545-547. ZHANG Wei, ZENG Fangui. FTIR analysis of hydrogen bond in middle maturate coals[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2005, 36(5): 545-547.
- [11] 郑庆荣, 曾凡桂, 张世同. 中变质煤结构演化的FTIR分析[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 481-486. ZHENG Qingrong, ZENG Fangui, ZHANG Shitong. FTIR study on structure evolution of middle maturate coals[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3): 481-486.
- [12] ROBERT A M. Coal structure [M]. New York - London - Paris-Toronto: Academic Press, 1982.
- [13] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal-A review[J]. Fuel, 2012, 96: 1-14.
- [14] ROBERTS M J, EVERSON R C, NEOMAGUS H W J P, *et al.* Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals[J]. Fuel,

- 2015, 142(15): 9–20.
- [15] 曾凡桂, 谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论[J]. *煤炭学报*, 2004, 29(4): 443–447.
ZENG Fangui, XIE Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry[J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(4): 443–447.
- [16] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using High-Resolution Transmission Electron Microscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14: 1219–1225.
- [17] KELEMEN S R, FANG H L. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 653–658.
- [18] NIEKERK D V, MATHEWS J P. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals[J]. *Fuel*, 2010, 89: 73–82.
- [19] ULYANOVA E V, MOLCHANOV A N, PROKHOROV I Y, *et al.* Fine structure of Raman spectra in coals of different rank[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 37–43.
- [20] ZHU H L, YU G S, GUO Q H, *et al.* In situ Raman spectroscopy study on catalytic pyrolysis of a bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 5817–5827.
- [21] LI X J, HAYASHI J I, LI C Z. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal[J]. *Fuel*, 2006, 85: 1700–1707.
- [22] XU J, TANG H, SU S, *et al.* A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals[J]. *Applied Energy*, 2018, 212: 46–56.
- [23] 苏现波, 司青, 宋金星. 煤的拉曼光谱特征[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(5): 1197–1202.
SU Xianbo, SI Qing, SONG Jinxing. Characteristics of coal Raman spectrum[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(5): 1197–1202.
- [24] XU J, TANG H, SU S, *et al.* Micro-Raman spectroscopy study of 32 kinds of Chinese coals: second-order Raman spectrum and its correlations with coal properties[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 7884–7893.
- [25] XU J, LIU J W, ZHANG X, *et al.* Chemical imaging of coal in micro-scale with Raman mapping technology[J]. *Fuel*, 2020, 264(15): 116826.
- [26] XU J, XIANG X R, XU K, *et al.* Developing micro-Raman spectroscopy for char structure characterization in the scale of micro-and bulk: A case study of Zhundong coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 2021, 219: 120168.
- [27] SHENG C D. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2316–2324.
- [28] 赵云刚, 李美芬, 曾凡桂, 等. 伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(2): 546–554.
ZHAO Yungang, LI Meifen, ZENG Fangui, *et al.* FTIR study of structural characteristics of different chemical components from Yimin Lignite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(2): 546–554.
- [29] WANG S Q, CHENG H F, JIANG D, *et al.* Raman spectroscopy of coal component of Late Permian coals from Southern China[J]. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 132: 767–770.
- [30] ZHANG Y L, LI Z S. Raman spectroscopic study of chemical structure and thermal maturity of vitrinite from a suite of Australia coals[J]. *Fuel*, 2019, 241: 188–198.
- [31] WANG S, LI T T, WU L P, *et al.* Second-order Raman spectroscopy of char during gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135: 105–111.
- [32] CHEN H, WANG S Q, DENG J S, *et al.* Petrologic characteristics and chemical structures of macerals in a suite of thermally altered coals by confocal Raman[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 33409–33418.
- [33] 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的Raman谱特征及与XRD结构参数的关系[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2446–2449.
LI Meifen, ZENG Fangui, QI Fuhui, *et al.* Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structural parameters[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2446–2449.
- [34] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的拉曼光谱表征[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(9): 2298–2304.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, *et al.* Raman characterization of structural evolution in the low-middle rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(9): 2298–2304.
- [35] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的FTIR表征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2900–2908.
LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, *et al.* FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2900–2908.
- [36] ZHOU S D, LIU D M, KARPYN Z T, *et al.* Effect of coalification jumps on petrophysical properties of various metamorphic coals from different coalfields in China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 60: 63–76.
- [37] 刘冬冬, 高继慧, 吴少华, 等. 热解过程煤焦微观结构变化的XRD和Raman表征[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(7): 39–45.
LIU Dongdong, GAO Jihui, WU Shaohua, *et al.* XRD and Raman characterization of microstructure changes of char during pyrolysis[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(7): 39–45.
- [38] ANTUNES E F, LOBO A O, CORAT E J, *et al.* Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation[J]. *Carbon*, 2006, 44(11): 2202–2211.
- [39] COLANGELI L, MENNELLA V, BARATTA G A, *et al.* Raman and infrared spectra of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules of possible astrophysical interest[J]. *Astrophysical Journal*, 1992, 396(1): 369–377.
- [40] ZAIDA A, BAR-ZIV E, RADOVIC L R, *et al.* Further development of Raman Microprobe spectroscopy for characterization of char reactivity[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 1881–1887.
- [41] WANG S Q, TANG Y G, SCHOBERT H H, *et al.* FTIR and ¹³C NMR investigation of coal component of Late Permian coals from Southern China[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25: 5672–5677.
- [42] 张爽, 姚素平, 尹宏伟. 煤成烃反应机制的红外光谱证据[J]. *石油实验地质*, 2018, 40(4): 538–544.
ZHANG Shuang, YAO Suping, YIN Hongwei. FTIR study of hydrocarbon generation reactions of coal[J]. *Petroleum geology & Experiment*, 2018, 40(4): 538–544.