

煤有机大分子碳结构石墨化机制

李 伍^{1,2,3}, 杨文斌^{1,2}, 战星羽^{1,2}, 李 锦^{1,2}

(1.中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室,江苏 徐州 221008;2.中国矿业大学 资源与地球科学学院,江苏 徐州 221116;3.北京大学 能源研究院,北京 100091)

摘 要:煤化作用和石墨化作用共同控制煤的形成和演化,因煤物质成分、化学结构的复杂性和石墨化作用的特殊性,使得研究煤大分子结构热演化过程非常困难。为了探索煤化过程和石墨化过程中的大分子结构变化特征,通过煤质分析、固体核磁共振、高分辨率透射电镜(HRTEM)、黄金管热模拟等实验技术和 Amsterdam Modeling Suite (AMS)量子化学计算技术,对不同煤阶煤和煤系石墨样品进行测试分析,从大分子量子化学角度构建不同煤阶煤的有机大分子结构,以揭示煤的有机质大分子碳结构演化及石墨化机制。① 随着成熟度升高,煤大分子结构中芳香结构的占比逐渐增大,脂肪结构含量逐渐减小,芳碳率在无烟煤阶段达到 0.9 以上;② 低煤级煤和中煤级煤大分子中 2×2、3×3 尺寸的芳香条纹含量占比最大,随着成熟度的升高优势方向(75°、90°和 105°)条纹占比由 26.47%增至 50.10%,在无烟煤和高级无烟煤阶段出现芳香条纹堆叠现象;③ 利用构建的三维大分子结构模型开展热解模拟计算,发现随着模拟温度升高,芳香层片间距有规律的减小,从 0.400 nm 降至 0.318 nm,这与低煤阶煤到高煤阶煤芳香层片层间距从 0.467 5 nm 降到 0.368 0 nm 的结果是一致的;④ 分析评价了煤石墨化过程中大分子结构体系的变化规律,初步认为杂原子和脂肪结构的脱除是煤芳香结构向晶簇转化的原因,并探讨了煤大分子石墨化机制,初步揭示煤化作用和石墨化作用过程中,碳结构的变化规律和演化机理。

关键词:煤;大分子结构;煤化作用;石墨化;热解

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2023)02-0855-14

Graphitization mechanism of coal organic macromolecular carbon structure

LI Wu^{1,2,3}, YANG Wenbin^{1,2}, ZHAN Xingyu^{1,2}, LI Jin^{1,2}

(1.Key Laboratory of Coalbed Methane Resource & Reservoir Formation Process, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2.School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3.Institute of Energy, Peking University, Beijing 100091, China)

Abstract:Coalification and graphitization jointly control the formation and evolution of coal. Due to the complexity of coal composition, chemical structure and the particularity of graphitization, it is very difficult to study the thermal evolution process of coal macromolecular structure. In order to carry out an exploratory research from the perspective of macromolecular quantum chemical calculation, different rank coals and coal measure graphite samples were selected in this study. The organic macromolecular structure system of different rank coals was constructed by using industrial analysis, elemental analysis, solid-state nuclear magnetic resonance, high-resolution transmission electron microscope, gold tube thermal simulation and AMS quantum chemical calculation technology, and the evolution of mac-

收稿日期:2022-12-03 修回日期:2022-12-28 责任编辑:韩晋平 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.XH22.1784

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(41972169)

作者简介:李 伍(1987—),男,安徽寿县人,教授,博士生导师,博士。E-mail:liwu@cumt.edu.cn

引用格式:李伍,杨文斌,战星羽,等.煤有机大分子碳结构石墨化机制[J].煤炭学报,2023,48(2):855-868.

LI Wu, YANG Wenbin, ZHAN Xingyu, et al. Graphitization mechanism of coal organic macromolecular carbon structure[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 855-868.



移动阅读

romolecular carbon structure and graphitization mechanism of coal organic matter were studied. The conclusions are as follows: ① With the increasing maturity, the proportion of aromatic structure in coal macromolecular structure gradually increases, the content of fat structure gradually decreases, and the aromatic carbon ratio reaches more than 0.9 in anthracite stage. ② The aromatic stripe content of 2×2 and 3×3 in the macromolecules of low grade coals and medium grade coals accounts for the largest proportion, and the stripe proportion in the dominant direction (75° , 90° and 105°) increases from 26.47% to 50.10% with the increase of maturity. The stacking of aromatic stripes occurs in the anthracite and high anthracite stages. ③ The three-dimensional macromolecular structure model was used to carry out pyrolysis simulation calculation. It was found that with the increase of simulation temperature, the aromatic lamellar spacing decreases regularly from 0.400 nm to 0.318 nm, which is consistent with the result that the aromatic lamellar spacing from low rank coal to high rank coal decreases from 0.467 5 nm to 0.368 0 nm. ④ The change law of macromolecular structure system in the process of coal graphitization was analyzed and evaluated. It was preliminarily considered that the removal of heteroatom and fat structure is the reason for the transformation of coal aromatic structure to crystal cluster. The graphitization mechanism of coal macromolecule was discussed, and the change law and evolution mechanism of carbon structure in the process of coalification and graphitization were preliminarily revealed.

Key words: coal; macromolecule; carbon cluster; graphitization; HRTEM

煤物质成分、化学结构的复杂性和石墨化作用的特殊性,使得煤石墨化过程研究具有一定难度和挑战^[1]。前人针对无烟煤化学结构和煤系石墨开展了卓有成效的研究工作^[2-6],例如在高阶无烟煤结构演化^[7]、煤系石墨的显微结构特征^[8]、煤系石墨的鉴别特征^[9]、煤系石墨的成因及其地质因素^[10]等方面的研究取得了一系列成果,丰富了我国煤系石墨矿产资源的成果。高煤级煤演化的过程中,芳构化作用、环缩合作用和拼叠作用是重要的地质作用机理,特别是在高煤级($R_{o,max} > 6.0\%$),煤大分子化学键的均裂提供了拼叠作用得以实现的微化学环境条件^[11]。虽然芳碳率、脂肪碳等参数未发生显著变化,但是大分子基本结构单元在增大^[12]。拼叠是由均裂形成的自由基大分子在构造应力参与下重新结合或者缩合的过程^[11]。高煤级煤后期阶段是煤中有机质BSU增大的主要阶段,核磁共振(NMR)得到的芳核平均碳原子数和平均芳环环数在 $R_{o,max} > 6.0\%$ 之后急剧增加,并有持续至石墨阶段的趋势^[13-14]。此演化过程表现为镜质组单组分拉曼光谱缺陷峰从无烟煤到石墨化煤逐渐增强,在持续温压条件下,碳原子发生定向排列形成局部有序分子畴^[15]。

曹代勇等^[16]从岩浆-构造作用角度对煤系石墨赋存的地质条件和成矿特征进行了深入分析,划分出3类石墨,并结合岩浆活动和构造运动,将我国石墨成矿区划分为滨太平洋成矿域、南岭成矿域、秦岭-大别山成矿域和阴山-燕山成矿域和9个成矿带^[17]李焕同等^[18]剖析了湖南新化地区煤变形变质特征与构造环境的关系,认为受天龙山构造挤压的局部应力场及叠加岩浆构造热的作用,煤逐渐转变为隐晶质石

墨。另有学者对福建大田-漳平地区构造-热对煤系石墨成矿及赋存的控制进行了分析,认为煤成石墨的分布受到岩浆-构造活动的控制^[19]。刘钦甫课题组^[20]从矿物材料角度,分析了其显微组分变化和晶体分布,并针对隐晶质石墨颗粒形貌特征进行了研究,获得了石墨化过程的有序化证据。提出由无烟煤向石墨结构转变过程中,煤的芳香层片首先形成类石墨结构的微柱体,然后这些微柱体之间相互联结,形成横向无限延展的石墨晶层的结论^[21]。研究者分析了石墨氧化过程中结构变化特征^[22]、湖南新化煤系石墨结构演化及其热反应行为^[23]、煤系石墨微晶结构与其导电性能的关系^[24]。其他学者从不同角度对超无烟煤中的石墨微晶结构进行解析,认为石墨微晶的碳质来源于壳质组和部分富氢镜质体,具有特色形貌、极高反射率及显著光学各向异性等特征^[25-28]。湖南涟邵煤田北段寒婆坳矿区煤及石墨矿地质特征研究给出煤系石墨发育的重点区域^[29],李阔^[15]深入分析了煤系石墨结构有序化过程,得出在煤石墨化过程中,芳香层片间距逐渐变小的结论。通过对不同石墨化煤系石墨的结构和成分特征分析,发现石墨化度较低的样品中,在碳六元环之间随机分布着五元环和七元环,部分碳原子上连接O、N、S等杂原子。多个五元环和七元环连接起来可引起碳层弯曲,形成无序畴,从而导致石墨平均层间距变大。无烟煤石墨化的过程,伴随着O、H、N、S等杂原子的脱除,以及翘曲结构的平面化,此过程称为无序畴演化为石墨理想晶体结构有序畴的过程^[30]。

而在煤系石墨鉴别和结构演化表征技术方面,因其涉及到大分子结构、晶体结构、有机质和无机矿物

等,煤系石墨化过程定量表征难度加大^[31]。常用技术为 Raman^[32-35]、HRTEM^[36-37]、XRD^[38-39],特别是 d_{002} 、 L_a 、 L_c 、 N 、 I_D/I_G 、 A_D/A_G 等参数的使用,为石墨化过程量化评价提供了一定的依据^[40]。研究工作中集中在如何解读透射照片中晶格条纹的分布特征及所包含的结构信息,特别是碳质物质的石墨化进程中的芳层石墨、微柱石墨、揉皱石墨与平直石墨阶段的分布结构特征^[41-43]。在石墨化阶段会发现透射照片上不同区域碳结构差异较大,分别发育 BSU 单体区、无序区和微柱区^[21],不同的几何单元出现斜交的现象,被相关的 BSU 单体和杂原子官能团等结构所交联^[23]。微晶石墨的晶粒小,有晶格缺陷,但在反应性和力学性质等方面优于鳞片石墨。无烟煤与微晶石墨变质程度不同^[44],因此,煤系石墨的研究离不开无烟煤和石墨的结构特征鉴别,煤向石墨的演化过程中,石墨微晶结构并不是随着石墨化度的增大而渐进演化,进入半石墨阶段之后,部分三维有序的结构导致了石墨化作用,中间相的显微结构存在着突然变化^[21]。随着邱钊^[45]开展了煤的石墨化过程及煤系矿物变迁规律研究,石墨化过程中矿物特征被研究者所重视^[46]。另外,碳同位素技术被用于分析胶北荆山群张舍石墨矿形成的地质过程^[47]。

人工热演化模拟是研究煤石墨化的重要手段,针对原煤和不同温度热解残渣结构的 HRTEM 照片发现,随着温度的升高,煤的化学结构表现出更好的有序度,且芳香条纹在不断增大,堆叠数和芳香层数也随之增大,认为这与煤本身的塑性程度有关,整体碳结构会出现优势方向展布规律^[48]。除此之外,有研究者在 2 200 ℃匹斯堡 3 号煤残渣中发现了类似石墨的规则分布碳区域,且具有很高的有序性^[49]。这

充分说明短时高温可以促进有序化,实验室人工合成石墨的温度条件一般超过 2 000 ℃,但这一温度远超过目前所知的岩石圈内任何类型地质体的温度。

综上,前人对煤结构演化开展了大量研究,明确了煤系石墨化是富碳、去氢、脱氧的过程,揭示了高阶煤石墨化过程中晶体结构的尺寸及分布特征,但在无烟煤碳结构石墨化和煤系石墨的成因演化机制方面研究薄弱,碳原子如何从有机碳演变为无机碳并形成有序晶体结构的过程尚不明确,对大分子结构中其他原子,特别是氢原子在此过程的作用未知。由此,笔者针对不同煤阶煤研究煤的石墨化期间有机碳转化为无机碳的地质过程,探讨含碳物质内部六元芳环结构向三维有序的碳原子点阵结构转化机理;对比分析不同石墨化度样品的碳层结构中的原生结构缺陷,探求中间过渡态的缺陷和有机-无机混合体,讨论相关杂原子的参与过程和去除机理,以揭示煤化作用和石墨化作用过程中碳结构的演化机理。

1 样品与方法

1.1 样 品

本次采集了 11 件样品,其中样品 1~10 分别是不同煤阶的煤样品,样品 11 为煤系石墨样品,其中样品采自黑龙江省依兰露天矿达连河组中煤层、内蒙古色拉井田 2 号煤层、河北省开滦矿区林南仓矿 8 煤层、安徽省淮北矿区祁南矿 6 煤层、安徽省淮北矿区石台矿 4 煤层、河北省开滦矿区范各庄矿 7 煤层、河北省开滦矿区吕家坨矿 8 煤层、山西省阳泉矿区新景矿 3 煤层、河北省邯邢矿区显德旺矿 1 煤层、山西省沁水盆地成庄矿 15 号煤和福苏桥井田童子岩组的煤系石墨。样品基本信息见表 1。

表 1 样品信息
Table 1 Sample details

编号	采样点	地层	煤阶	$R_{o,max}/\%$	工业分析/%			元素分析/%			
					M_{ad}	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}
1-YL	依兰矿	古近系达连河组	低阶煤	0.53	5.71	1.19	47.60	78.17	5.67	14.64	1.35
2-SL	色拉井田	二叠系山西组		0.58	9.66	12.73	35.76	75.48	5.31	17.91	0.98
3-LNC	林南仓矿	二叠系大苗庄组		0.80	4.80	43.00	41.43	69.19	6.37	22.50	1.25
4-QN	祁南矿	二叠系山西组	中阶煤	0.91	1.15	17.75	34.70	84.55	5.04	8.92	1.32
5-ST	石台矿	二叠系山西组		1.39	0.92	12.17	26.55	85.77	0.50	7.40	1.65
6-FGZ	范各庄矿	二叠系大苗庄组		1.59	2.34	31.09	29.86	87.73	5.02	4.96	1.71
7-LJT	吕家坨矿	二叠系大苗庄组		1.61	1.22	24.91	20.86	87.24	5.29	5.17	1.63
8-XJ	新景矿	二叠系山西组		2.18	1.16	9.50	10.06	90.53	3.78	3.98	1.31
9-XDW	显德旺矿	二叠系山西组	高阶煤	2.46	1.33	20.70	10.74	91.62	4.14	2.78	1.44
10-CZ	成庄矿	二叠系山西组		2.08	1.47	8.75	10.06	—	—	—	—
11-FSQ	福苏桥井田	童子岩组	煤系石墨	5.62	—	—	—	—	—	—	—

1.2 实 验

实验测试包括工业分析、元素分析、 ^{13}C 核磁共振、傅里叶红外光谱、高分辨率透射电镜 (HRTEM) 和黄金管热模拟实验。

根据 GB/T 221—2008、GB/T 476—2008、GB/T 214—2007、GB/T 215—2003 分别进行煤的工业分析、元素分析和镜质组反射率测定。

^{13}C NMR 测试采用 Bruker Avance III spectrometer 核磁共振仪进行测试。实验前,煤样被破碎至 200 目 (0.075 0 mm) 以下。实验中采用了双共振探针及 4 mm 的转子,接触时间为 3 ms,循环延迟时间为 3 s。在获得各样品 ^{13}C NMR 谱图之后,利用 Nuts 和 Origin 软件对谱图进行分峰拟合,并根据化学位移对各峰进行归类分析。

HRTEM 测试使用仪器为 JEM-2100F 高分辨透射电镜仪器。实验前,样品粉碎至 74 μm (200 目) 以下,然后将粉碎后的煤样放入无水乙醇中,并利用超声波使粉末充分分散在无水乙醇中。然后用 200 目铜网蘸取少量样品进行实验。实验设置加速电压:200 kV,电子枪:热场发射,TEM 分辨率:点分辨率 ≤ 0.24 nm,线分辨率为 0.102 nm,STEM 分辨率: ≤ 0.19 nm,能谱仪分辨率: ≤ 136 eV,STEM 放大倍率:150 ~ 230 000 000 倍。获得的透射电镜照片采用美国宾夕法尼亚州立大学 MATHEWS 课题组数据处理方法^[50]。

热模拟实验在高温高压黄金管热模拟装置中进行,将不同 20~50 mg 的样品装入定制好的金管中,进行封闭处理,装入高压反应釜中,该热模拟实验系统允许将 13 个高压反应釜放置于同一反应炉中进行序列热模拟,通过程序设定控制升温,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,加热时通过将水泵入容器调节压力为 50 MPa,热模拟实验的起始温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,最高温度为 590 $^{\circ}\text{C}$,设置约 24 $^{\circ}\text{C}$ 温度间隔,待到预定温度点后取出金管,对其中的热模拟残渣收集并进行 HRTEM 观察与统计分析,本次选择最高温度 590 $^{\circ}\text{C}$ 的热解样品残渣进行分析,详细的实验条件及处理过程在相关报道中可以找到^[51-52]。

1.3 模拟计算

基于 ^{13}C NMR 和元素分析结果,通过分峰拟合的方法,按照标准参数划分碳原子化学位移的结构归属,确定芳香结构、脂肪结构以及杂化原子类型,并将大分子碳骨架与得到的侧链基团连接起来。利用 ACD 软件初步构建大分子结构模型,并利用该软件的碳谱预测功能将结构进行调整从而获得最终的各煤阶煤的平面分子模型^[53]。

进一步地,利用 Material Studio 软件,分别构建了 1-YL、4-QN、5-ST、8-XJ、9-XDW 大分子结构模型。并对无烟煤大分子结构体系进行了 Reaxff 分子动力学热解模拟。模拟过程使用 NVT (系统的粒子数 N 、压力 P 和温度 T 恒定) 系综,在 HCONSB 反应力场下,完成对有关“H、C、O、N、S、B”原子之间断键或成键的相关分析。从 300 K 开始以 2 K/ps 的升温速率,程序升温分别到达 500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 K 六个温度阶段。模拟时间步长为 0.25 fs,总时长分别为 100、350、600、850、1 100、1 350 ps。

2 结 果

2.1 煤化过程中煤大分子结构演化

煤化作用是脱氢、脱氧和富碳的过程,包括了生烃作用、化学键断裂和脱除杂原子的复杂物理化学作用。从褐煤到无烟煤,脂肪结构主要存在于有机大分子结构体系中,与氢、氧、氮等非碳原子之间关系密切。煤样的 ^{13}C NMR 谱图如图 1 所示,芳碳率变化及芳香条纹分布特征如图 2、3 所示。

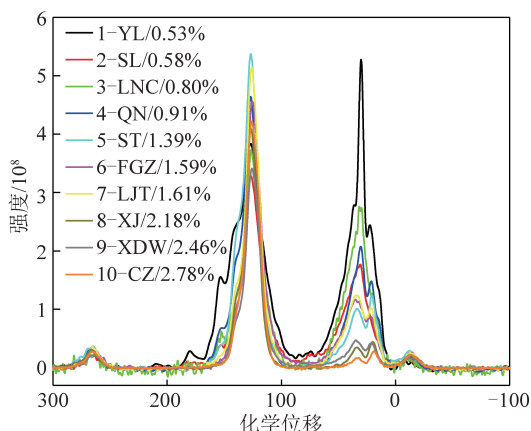


图 1 不同样品的 ^{13}C 核磁共振谱图

Fig.1 ^{13}C NMR spectra of various samples

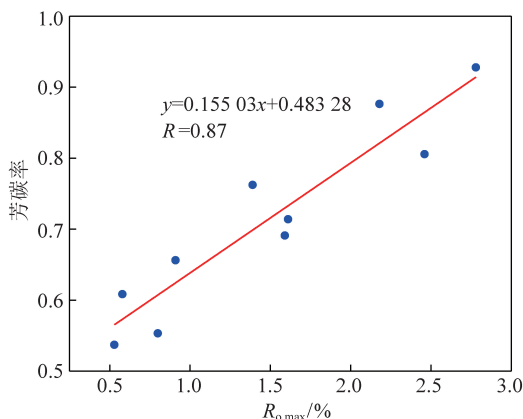


图 2 样品芳碳率变化曲线

Fig.2 Variations of ratio of aromatic carbons in samples

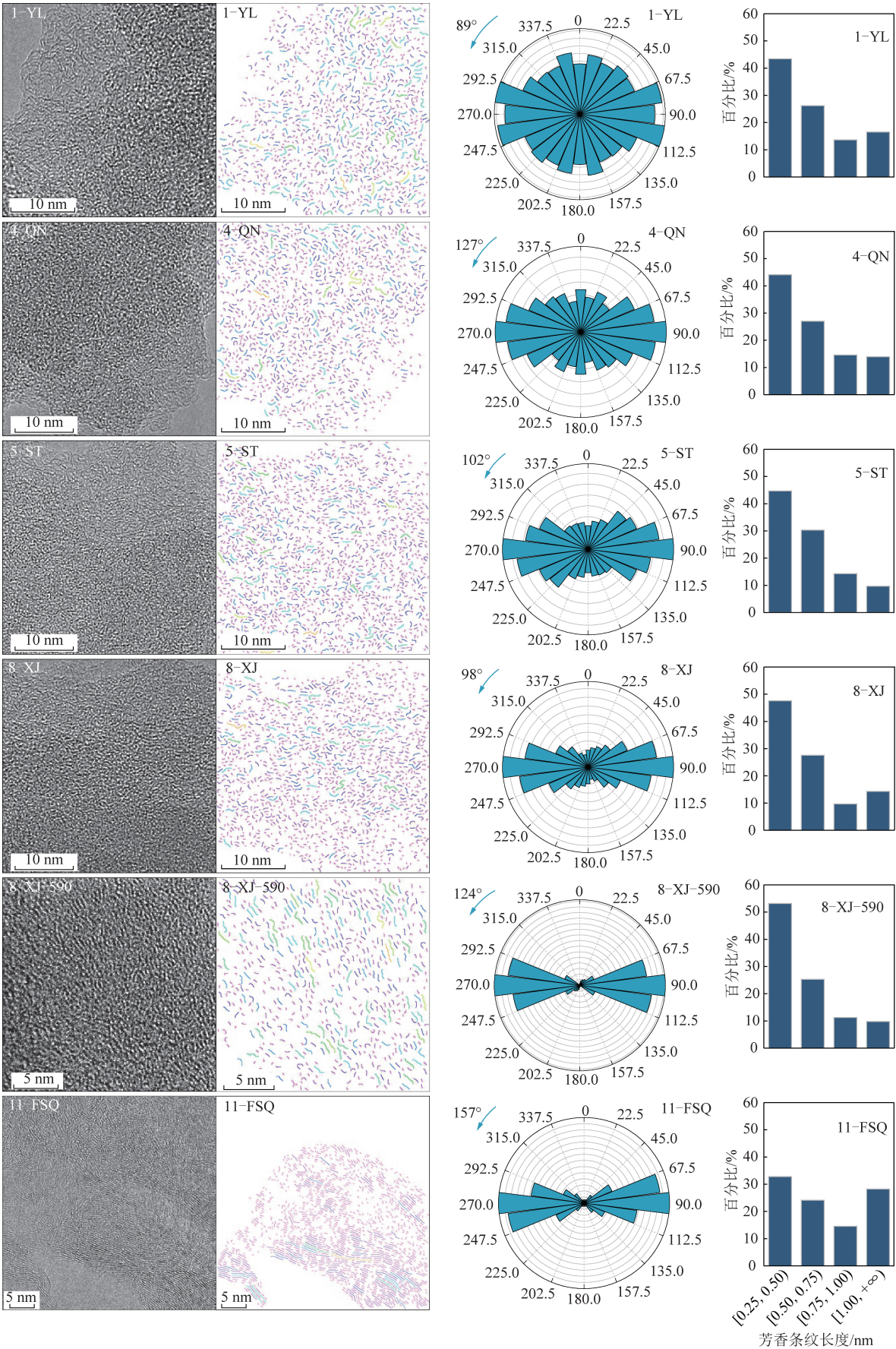


图 3 煤 HRTEM 图像、芳香条纹特征、方向性及芳香条纹长度分布
Fig.3 HRTEM images,profiles of aromatic fringes,orientation and the length distributions of aromatic fringes of coal

由图 1 可知,褐煤 1-YL 的脂肪结构含量较高,本次分析得出随着成熟度升高,煤大分子结构中芳香结构的占比逐渐增大,脂肪结构含量逐渐减小,到无烟煤阶段,除了少部分脂肪结构外,芳香层片结构大部分为 2×2、3×3 尺寸的芳香结构。

从图 3 可以看出,低煤阶芳香结构主要是弯曲的芳香层片,且这些层片方向杂乱各异,长短不一。说明低煤阶煤大分子结构富含脂肪结构和杂原子,导致

大分子结构发生弯曲作用以达到结构的稳定性,而至煤系石墨阶段芳香结构则表现出较平直的展布特征。

根据样品芳香结构特征(表 2),可以看出,低中煤阶煤中芳香结构主要以 2 ×2、3 ×3 尺寸的芳香条纹为主,中煤阶煤的芳香条纹长度有增大趋势,高煤阶煤至煤系石墨的>3×3 尺寸的芳香条纹明显增多,且相对较长条纹的占比有所增加(图 3)。

表 2 样品芳香结构特征

Table 2 Aromatic structural characteristics of the samples

样品	主要的芳香条纹长度范围的条纹占比/%				芳香层片占比/% (2×2 和 3×3)	优势方向占比/% (75°、90°和 105°)	2 层堆叠条 纹占比/%	3 层堆叠条 纹占比/%
	0.25~0.50 nm	0.50~0.75 nm	0.75~1.00 nm	>1.00 nm				
1-YL	43.41	26.16	13.64	16.55	89.25	32.10	较少	较少
4-QN	44.08	27.03	14.58	13.96	91.33	37.70	2.30	0.16
5-ST	44.65	30.26	14.25	9.64	94.31	40.60	2.19	0.14
8-XJ	53.17	25.26	11.24	9.80	92.21	50.10	1.20	0.30
8-XJ-590	47.62	27.59	9.69	14.29	88.02	70.66	5.09	0.33
11-FSQ	32.76	24.12	14.55	28.25	77.90	80.45	9.26	5.29

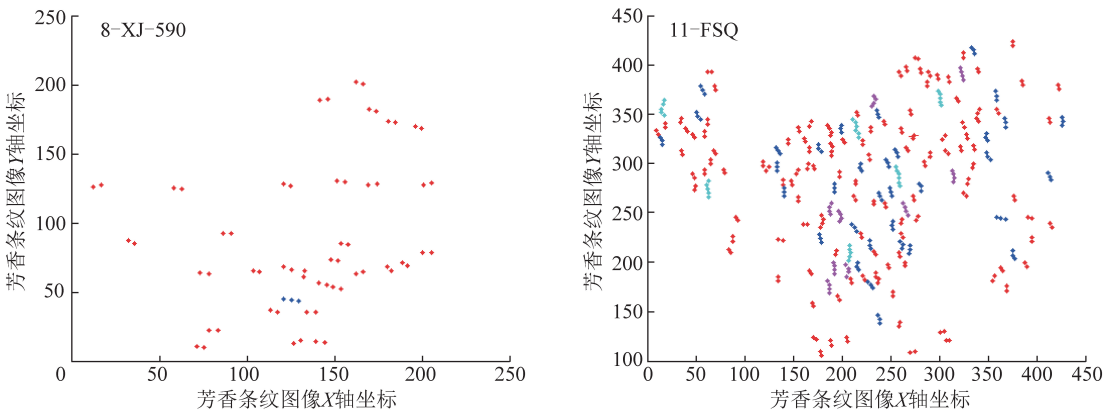


图 4 样品的 HRTEM 芳香条纹堆叠分布

Fig.4 Profiles of stacked structures corresponding to HRTEM aromatic fringes of the samples

整体芳香层片随着成熟度升高,不断变得有序,无烟煤局部定向化排列,但是整体看来,从褐煤到无烟煤仍然处于煤化作用范畴,有脂肪结构和杂原子的参与。8-XJ 热模拟 590 ℃ 下的 HRTEM 照片计算的芳香条纹堆叠情况发现(图 4),2 层堆叠芳香条纹数量占比 5.09%,3 层堆叠芳香条纹数量占比 0.33%。11-FSQ 样品的 2 层堆叠芳香条纹数量占比为

9.26%,3 层堆叠的占比为 5.29%,而且存在 4 层和 5 层堆叠(图 4)。反映出该照片局部碳结构石墨化的特征,这也可以从平均条纹间距小于 0.37 nm 来判断,石墨的芳香层片间距为 0.33~0.37 nm。

2.2 大分子结构模型

各大分子模型的原子比见表 3。结果显示,H/C 和 O/C 原子比随着成熟度升高逐渐减小,图 5 为建立

表 3 样品元素比值分布特征

Table 3 Characteristics of elemental ratio distribution of samples

样品	原子比			
	H/C	O/C	O/N	H/O
3-LNC	0.092	0.180	3.12	0.44
4-QN	0.083	0.079	6.86	1.05
5-ST	0.078	0.020	1.71	0.26
8-XJ	0.048	0.012	1.71	2.20
9-XDW	0.041	0.014	1.44	1.94

的煤大分子结构的晶胞体系图。

根据建立的大分子结构模型优化计算得到煤样大分子结构键能参数(表4)。可看出,优化的各分子

结构模型的键能明显下降,原因在于优化过程没有考虑温度,而分子整体能量高于常温条件下,退火计算后的键能只是代表大分子结构在常温状态下的键能。

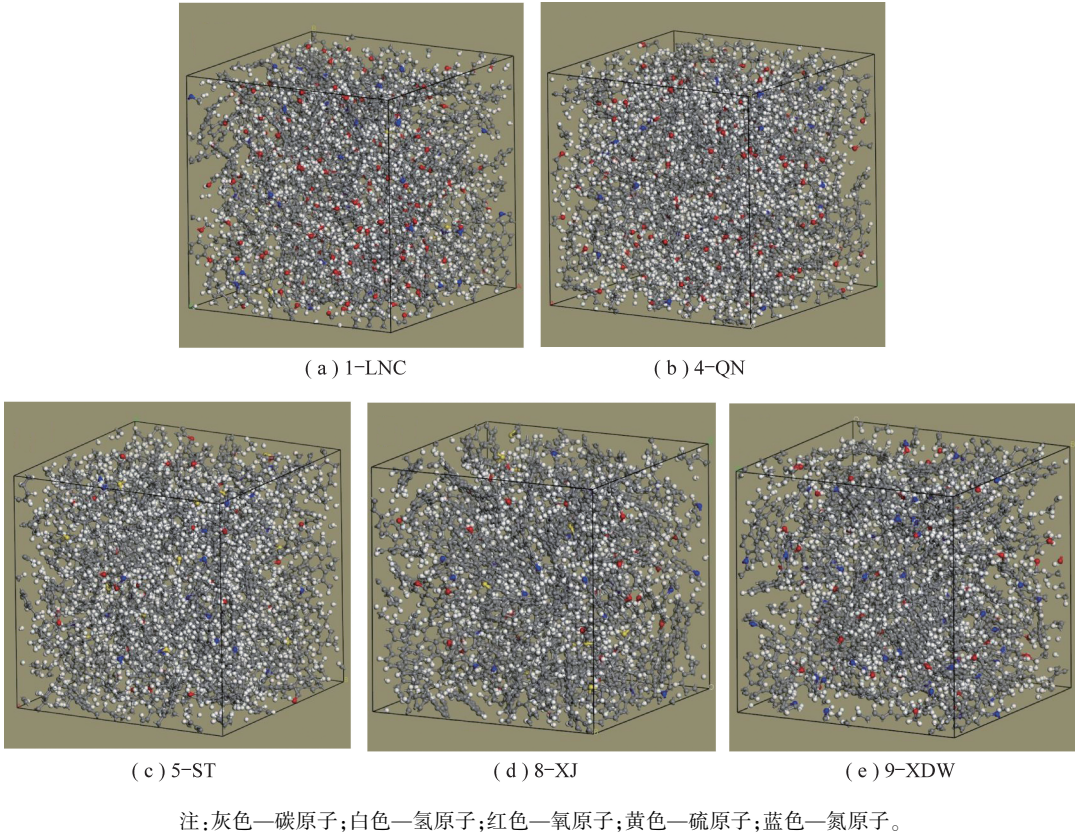


图5 三维分子结构模型

Fig.5 Three-dimensional molecular structure models

表4 分子模型优化、退火前后能量变化(1 kcal=4.19 kJ)

样品		$E_{total}/$ (kcal · mol ⁻¹)	$E_V/(kcal · mol^{-1})$				$E_N/(kcal · mol^{-1})$		
			E_B	E_A	E_T	E_I	E_{VAN}	E_H	E_E
3-LNC	初始条件	21 035.76	3 544.87	140.16	250.92	9.59	17 090.22	0	0
	分子几何优化	1 272.45	132.67	132.22	232.76	7.18	567.95	0	0
	分子退火	2 089.51	344.86	347.82	408.52	37.94	529.85	0	0
	晶胞建立	25 766.88	1 177.25	5 702.70	26 071.04	562.74	2 701.27	0	-8 428.99
4-QN	初始条件	16 392.02	2 589.73	85.32	243.38	9.42	13 464.20	-0.02	0
	分子几何优化	1 030.46	118.42	136.17	295.05	4.69	476.14	0	0
	分子退火	1 830.41	261.65	278.28	333.67	32.72	468.65	-0.06	0
	晶胞建立	34 287.95	1 053.89	3 054.98	37 211.72	742.91	1 868.97	0	-7 981.27
5-ST	初始条件	11 910.07	2 669.90	60.83	52.71	3.14	9 123.49	0	0
	分子几何优化	731.03	94.81	95.08	101.52	1.96	437.67	0	0
	分子退火	1 518.83	243.38	243.38	408.52	37.94	437.67	0	0
	晶胞建立	18 628.24	1 098.23	3 398.56	20 380.44	291.82	843.80	0	-4 860.95
8-XJ	初始条件	9 170.94	2 882.50	56.44	50.74	1.79	6 179.49	-0.02	0
	分子几何优化	918.96	108.94	109.48	184.64	5.39	510.52	0	0
	分子退火	1 550.69	238.16	177.15	254.09	34.72	531.23	0	0
	晶胞建立	28 862.18	737.71	2 675.62	27 293.95	281.64	583.17	0	-1 531.31

续表

样品	优化条件	$E_{\text{total}}/$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$E_{\text{V}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$				$E_{\text{N}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			E_{B}	E_{A}	E_{T}	E_{I}	E_{VAN}	E_{H}	E_{E}
9-XDW	初始条件	15 043.70	2 816.60	81.01	86.548	7.04	12 052.52	0	0
	分子几何优化	899.72	102.71	132.22	193.48	4.23	467.08	0	0
	分子退火	1 585.20	207.94	212.30	293.23	31.00	473.24	0	0
	晶胞建立	26 078.78	844.95	3 422.26	25 238.51	416.80	696.30	0	-3 164.33

注： E_{V} 为价电子能； E_{N} 为非成键能； E_{B} 为键伸缩能； E_{A} 为键角能； E_{T} 为扭转能； E_{I} 为反转能； E_{VAN} 为范德华能； E_{H} 为氢键能； E_{E} 为库伦能。

2.3 煤有机大分子拼叠作用

煤化过程中,煤的大分子结构演化表现为脱除杂原子和不稳定芳香结构芳香层片经过一系列的 C1 取代和 C2 加成相结合的反应不断生长。同时,煤样芳香结构的局部定向,芳香层片由弯曲到平直,煤化作用后期,芳香层片结构形成局部的堆叠特征^[54-55]。

在对 8-XJ 样品热模拟计算过程中发现很多局部堆叠的芳香层片,发生拼叠作用,层间距不断变小。起初,其层间距变小,最后趋于稳定。在 8-XJ 样品模拟计算过程中可以发现开始的层间距为 0.400 nm 左右,1 000 K 时该数值降低为 0.367 nm,1 500、2 000、2 500 K 时该值为 0.323、0.321、0.318 nm(图 6)。该变化趋势与前人研究结果相类似^[54-56],但是在高温模拟计算过程中,层间距要小于标准石墨的 0.335 4 nm。原因可能为理想状态下的分子动力学模拟,使得结构间距要比现实间距更小。

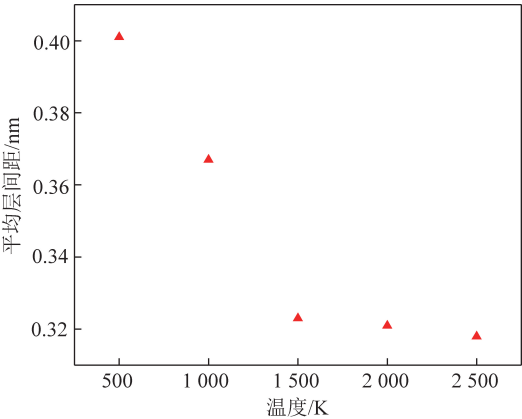


图 6 随着计算温度变化的平均层间距分布

Fig.6 Distribution of the mean interlayer spacing values as function of the calculated temperature

不同煤阶煤样品及煤系石墨的透射电镜照片局部进行晶格条纹间距测定(图 7)结果如图 8 所示,1-YL 样品晶格条纹的平均间距为 0.467 5 nm,4-QN 样品条纹的平均间距为 0.436 5 nm,5-ST 样品条纹的平均间距为 0.415 nm,8-XJ 样品条纹的平均间距为 0.389 nm,而 590 ℃热模拟条件下的 8-XJ 样品条纹的平均间距为 0.368 nm。11-FSQ 样品条纹的平均间

距为 0.368 nm,可见随着煤化程度增加,相应地,芳香条纹间距呈现随之减少的演化趋势。

此外,由图 7 可知,相对于较高煤阶煤,低阶煤样品透射电镜照片中能够观察到较小间距分布的条纹是比较少的,因为低阶煤芳香条纹尺寸较小,且排列无序,在不受外力作用的情况下,相邻芳香片能够进一步近距离“叠合”(即堆叠)的可能性较小;然而,即使是较高煤阶煤,大多数也仅在局部观察到条纹间距较小的情况,甚至可能出现的类石墨状结构也仅为局部分布特征,芳香层片不同演化阶段并未体现出整体均匀生长过程,而更多出现的是局部优势方向的生长、排列和轴向压实^[54-55]。在煤系石墨样品中则可见明显的堆叠分布的类石墨状结构。整体上来看,煤化过程中,芳香结构单元沿优势方向生长、排列,以及弯曲度逐渐降低(平直化),致使基本结构单元(BSUs)空间分布逐渐从局部有序化发展到更大尺度的三维有序化,而这也有利于芳香层片堆叠的形成(即层间间距减小,堆叠层数量增加)。此外,演化过程中芳香结构侧链的脱落以及交联结构等的减少,进一步为有机大分子碳结构向石墨化结构演变创造了平面上拼接、轴向上叠合的有利条件。本次热模拟的样品(8-XJ-590),尽管条纹间距有所减小,但从整体分布来看,对比理想石墨结构(尺寸、方向性、堆叠和弯曲度)仍有差距,说明其结构演化过程只进入拼叠作用的初级阶段^[11],相邻有序芳香层片之间可能仍然存在着阻碍类石墨化结构发展的无序结构或杂原子官能团等。从无烟煤至煤系石墨的 HRTEM 结果表明,其芳香层片的尺寸逐渐增大、方向性逐渐变好,以及出现了更多的堆叠层结构且层间距呈降低趋势,说明其结构逐渐向三维有序化转变,即大分子碳结构已进入石墨化发展阶段。

2.4 碳结构定向排列的模拟计算

AMS 软件中的 Reaxff MD 模块可以将反应物质在不同反应时间的分子形态可视化,并且具有分子追踪的功能,利用 Reaxff MD 的分子模拟的可视化结果,可以更直观地观察到无烟煤分子在受热环境下的分子排列演化过程。8-XJ 的热解模拟计算结果如图

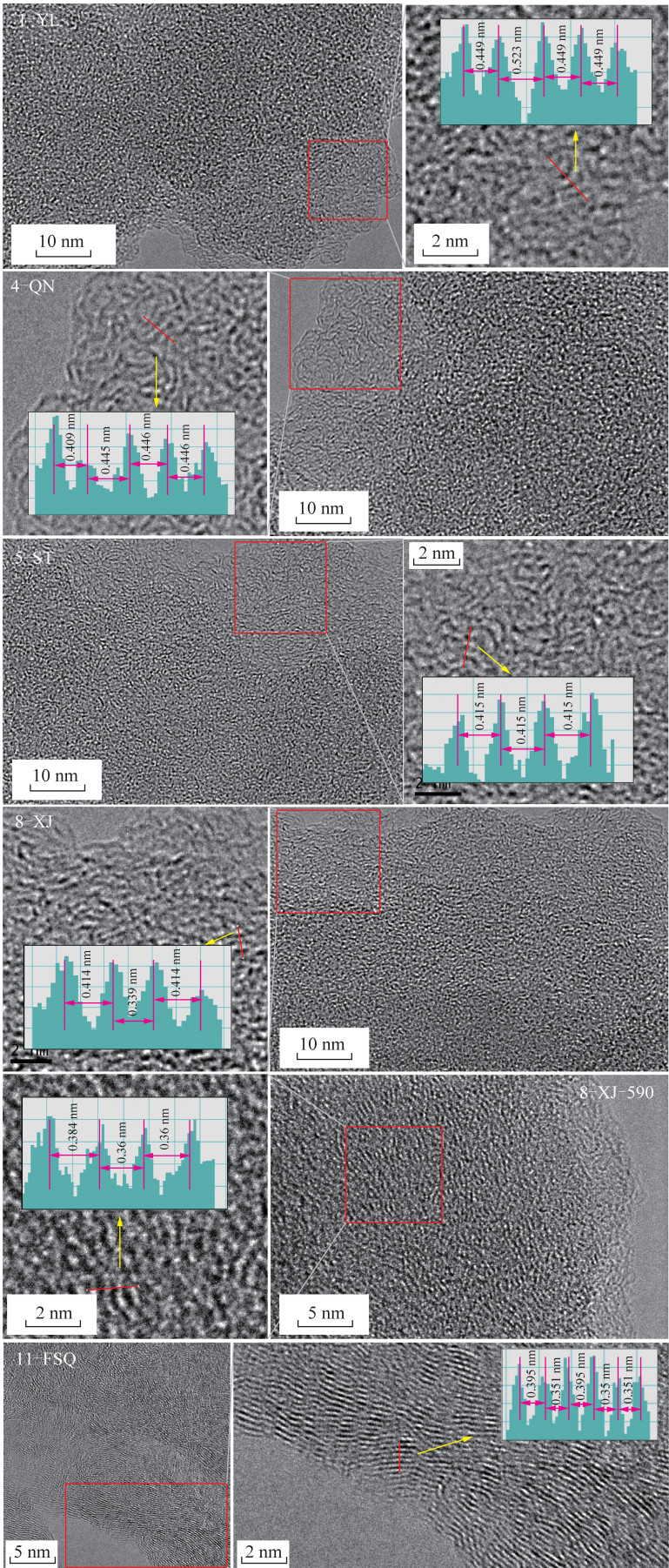
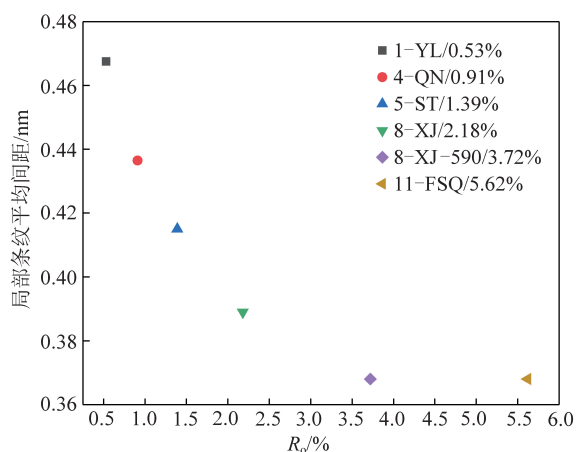


图 7 局部芳香条纹间距

Fig.7 Images of the spacing of the local aromatic fringes



注:8-XJ-590 为热模拟样品,其成熟度以 EASY% R_o 数值模拟结果作为参考^[57]。

图 8 局部芳香条纹平均间距随成熟度变化关系

Fig.8 Mean spacing of local aromatic fringes varied with maturity

9 所示,无烟煤在升温热解的过程中芳香结构的组成方式以及芳香条纹曲率在不断发生变化。在煤的缩聚反应过程中由于吸热的作用,无烟煤分子中无定型碳结构发生从无序到有序的熵减过程。大量研究表明,无定形碳的石墨化是一个由乱层结构碳转变为三维有序排列的石墨晶体的相变过程,此种相变需要在相当高的温度下才能进行^[58]。

通过对无烟煤分子在热解过程的部分分子追踪,可以看到在热解温度达到 700 K 时,碳原子的排列无

序且没有明显的层片现象。在 700 K 时的环状芳香层片结构呈现弯曲状,弯曲程度约为 50° 。在温度达到 1 500 K 时,追踪原子的排列逐渐由无序变成较为有序,且出现层片现象,层片间距为 0.34 nm。随着温度的进一步升高,定向排列的碳原子数量增多,分子链长度不断延伸。由于碳原子升温吸收大量能量,增强了分子间的范德华力,使得体系中的芳香层片间距缩短。通过图 9 可以更加直观地看到在无烟煤分子热解温度达到 2 000 K 时,环状芳香层片的曲率减小,分子链长度发生了明显的延伸,且分子层间距缩短至 0.32 nm。此模拟结果的变化趋势在 HRTEM 中也能得到证实(图 8),但分子动力学模拟结果的层间距略低一些。在无烟煤分子受热的过程中,晶格条纹的长度变大,间距不断缩短,碳原子的排列方式也趋于一致。而且此现象普遍发生于分子中,可以看出 1 700 K 和 2 000 K 时环状芳香分子的曲率变化,整个过程经历的时间较短,说明在较高温度下,更加有利于碳原子的定向排列(图 10)。并且这个变化贯穿了整个热解过程,在 2 000~2 500 K 的过程中依然出现了碳原子的定向排列,在 2 500 K 时的芳香层片间距为 0.32 nm,这与前文 2 000 K 时分子层片的间距相近,说明石墨化过程中,层片间距受到分子间作用力的影响,会达到某一临界值,当接近该值时,分子层间距将不再随着温度升高有明显变化。

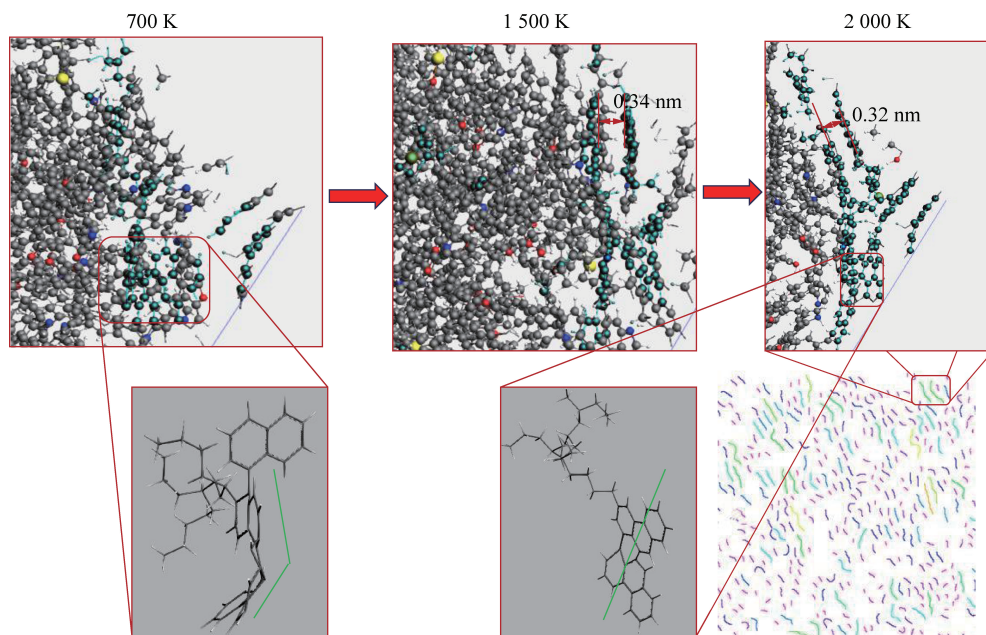


图 9 热解模拟计算过程中芳香条纹变化规律

Fig.9 Changes in aromatic fringes during the simulated calculation of pyrolysis

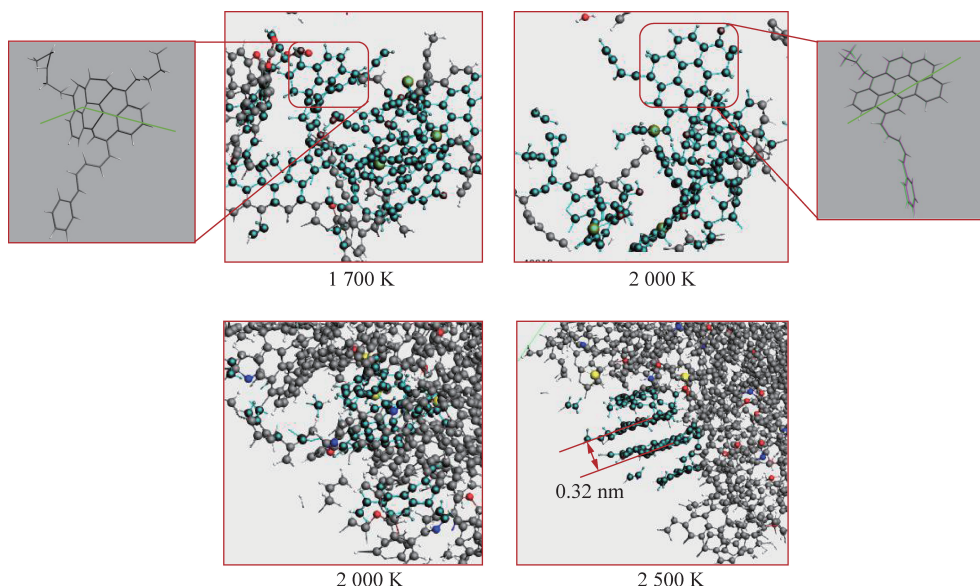


图 10 热解模拟计算过程中碳结构定向排列示意

Fig.10 Schematic diagram of the oriented arrangement of carbon structures in the simulated calculation of pyrolysis

3 讨 论

3.1 煤大分子结构石墨化机制

煤化作用主要是富碳、减氢、减氧的过程,煤生成甲烷、重烃气和少量轻质烃类物质,并保持典型的有机质高分子体系。煤化作用和石墨化作用共同影响煤层形成、演化和石墨化过程,该过程复杂的物理化学作用和地质作用使得煤从有机质大分子结构向石墨晶体结构演化,是有机无定形碳向无机晶体碳转化的过程。前人多次的实验模拟和分子模拟显示石墨化煤结构的重要标志是芳香层片面网间距的减小,芳香条纹的定向排列和长度的增大。本次工作可以看出从低煤级到高煤级,煤的有机大分子结构体系发生变化,HRTEM 结果显示煤的芳香条纹随着成熟度增大趋于定向化排列,芳香微晶结构层片间距从 0.523 nm 降至 0.339 nm。这说明实际地质条件下,煤化学结构石墨化作用是煤由大分子结构向石墨结构转化的过程。同时,在无烟煤热模拟和大分子结构模拟计算过程中发现芳香条纹的尺寸由 0.414 nm 向 0.339 nm 和 0.340 nm 过渡。这充分说明煤化作用后期和石墨化作用是芳香结构定向排列的过程。这与前人条纹间距数据 0.338 ~ 0.350 nm ($R_{o,max} = 5\% \sim 10\%$) 相符合^[54],这也接近理想的石墨层间距 0.335 nm。

3.2 煤石墨化相关地质证据

地质过程中的煤系石墨形成主要受控于温度压力的控制,在构造挤压带和岩浆岩接触变质带形成煤系石墨。也有科学家利用微波热解和加铁催化热解

等方式对煤进行处理制备石墨,实验过程中得到的石墨样品有别于地质条件下形成的煤系石墨或者石墨。实验室主要依据煤大分子结构对温度敏感的特性,基于短时高温条件使得煤有机质大分子体系发生脱氢、脱氧和富碳,是热力学过程。前人利用热解实验和 HRTEM 清晰发现了芳香族簇、类石墨结构演化特征,表面层向类石墨结构转变,内部芳香层形成芳香团簇^[56],揭示了煤芳香层片短时高温下层片间距值不断减小的特征^[59],这一规律的发现对煤基材料的石墨化利用提供了新思路 and 途径。而地质过程中重点考虑压力条件,属于动力学过程。因此,煤石墨化可以寻找的相关地质证据包括煤系石墨矿物压力计和 HRTEM 下的石墨碳晶体结构。研究发现高温石墨化显著改善了小发路无烟煤的微晶结构,晶粒尺寸增加,平均芳香层数可达 54.85^[60]。前人利用铁催化还原无烟煤成功制备石墨,并利用分子动力学模拟给出了机理解释^[61],这为无烟煤制备石墨提供了分子层面调控性能,可以使用 AMS 模拟软件对相关条件进行模拟计算。

4 结 论

(1) 随着成熟度升高,煤大分子结构中芳香结构的占比逐渐增大,脂肪结构含量逐渐减小,芳碳率在无烟煤阶段达到 0.9 以上。HRTEM 结果显示,低煤阶煤大分子结构富含脂肪结构和杂原子,导致大分子结构发生弯曲作用以达到结构的稳定性。低煤阶煤和中煤阶煤大分子中 2×2、3×3 尺寸的芳香条纹含量占比最大,无烟煤高温热解,局部碳结构石墨化。

(2)从低煤阶到高煤阶煤,芳香层片从无序向定向性排列,局部展现石墨晶体定向排列特征。芳香结构单元沿优势方向生长、排列,以及弯曲度逐渐降低(平直化),致使基本结构单元(BSUs)空间分布逐渐从局部有序化发展到更大尺度的三维有序化。芳香层片间距从0.467 5 nm减小至0.368 0 nm。

(3)无烟煤在升温热解的过程中芳香结构的组成方式以及芳香条纹曲率在不断发生变化。在煤的缩聚反应过程中由于吸热的作用,无烟煤分子中无定型碳结构的发生从无序到有序的熵减过程。并在热解模拟计算过程中找到了定向排列芳香层片存在的证据,其层间距为0.32 nm。

(4)煤化作用后期和石墨化作用是芳香结构定向排列的过程,石墨化机制是有机质大分子无定形碳向晶体碳转化的动力学过程。模拟计算为煤石墨化过程提供分子调控。

参考文献(References):

- [1] BADENHORST C, SANTOS C, LázARO-MARTÍNEZ J, et al. Assessment of graphitized coal ash char concentrates as a potential synthetic graphite source[J]. *Minerals*, 2020, 10(11): 986–996.
- [2] 陈飞. 湖南天龙山岩体侵位对寒婆岭煤系变形变质的综合效应[D]. 西安: 西安科技大学, 2019.
CHEN Fei. Comprehensive effect of Tianlongshan magmatic intrusion on the deformation and metamorphism of coal measures in Hanpoao Mining Area, Hunan Province[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2019.
- [3] 李阳, 王路, 曹代勇, 等. 江西崇义矿煤成石墨的发现及其地质意义[J]. *煤田地质与勘探*, 2019, 47(5): 79–85.
LI Yang, WANG Lu, CAO Daiyong, et al. The discovery and geological significance of coal-formed graphite in Chongyi coal mine in Jiangxi Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2019, 47(5): 79–85.
- [4] 李瑞青, 唐跃刚, 郇璇, 等. 煤基石墨烯原料与制备技术研究进展[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(5): 1–15.
LI Ruiqing, TANG Yuegang, HUAN Xuan, et al. Progress in the research on the raw materials and the preparation techniques of coal-based graphene[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(5): 1–15.
- [5] 刘佛刚, 李科伟, 常宇飞, 等. 陕西省洋县铁河一带晶质石墨矿地质特征及成矿规律研究[J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(1): 73–75.
LIU Fogang, LI Kewei, CHANG Yufei, et al. Research on geological characteristics and metallogenic law of crystalline graphite deposits in Tiehe Area, Yangxian County, Shaanxi Province[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2021, 39(1): 73–75.
- [6] 李阔, 刘钦甫, 张帅, 等. 煤系石墨显微组分与结构特征[J]. *矿物学报*, 2021, 41(1): 101–108.
LI Kuo, LIU Qinfu, ZHANG Shuai, et al. Characteristics of microscopically distinguishable components and structures of the coaly graphite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(1): 101–108.
- [7] CHEN Hao, WANG Shaoqing, ZHANG Xiaomei, et al. A study of chemical structural evolution of thermally altered coal and its effect on graphitization[J]. *Fuel*, 2021, 283: 119295.
- [8] MARQUES M, SUÁREZ-RUIZ I, FLORES D, et al. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 77(3–4): 377–382.
- [9] KWIECIŃSKA B, PETERSEN H I. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification-ICCP system[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 57(2): 99–116.
- [10] MOURA H, SUÁREZ-RUIZ I, MARQUES M M. et al. Influence of magmatic fluids on the organic and inorganic fractions of coals from the Peñarroya-Belmez-Espiel Basin (Spain) [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 235: 103679.
- [11] 秦勇. 再论煤中大分子基本结构单元演化的拼叠作用[J]. *地学前缘*, 1999, 6(S1): 29–34.
QIN Yong. Rediscussion on the evolution of basic structural units of macromolecules in coal[J]. *Earth Science Frontiers*, 1999, 6(S1): 29–34.
- [12] 张守仁, 曹代勇, 陈佩佩, 等. 高煤阶煤的阶跃性演化机理研究[J]. *煤炭学报*, 2002, 27(5): 525–528.
ZHANG Shouren, CAO Daiyong, CHEN Peipei, et al. Study on the step evolution mechanism of high rank coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2002, 27(5): 525–528.
- [13] 秦勇, 姜波, 宋党育, 等. 高煤级煤碳结构¹³C NMR 演化及其机理探讨[J]. *煤炭学报*, 1998, 23(6): 76–80.
QIN Yong, JIANG Bo, SONG Dangyu, et al. ¹³C NMR evolution of high rank coal structure and its mechanism[J]. *Journal of China Coal Society*, 1998, 23(6): 76–80.
- [14] 姜波, 秦勇. 变形煤镜质组反射率演化的地化机理及其地质意义[J]. *煤田地质与勘探*, 1999, 27(5): 19–22.
JIANG Bo, QIN Yong. Geochemical mechanism of vitrinite reflectance evolution in deformed coal and its geological significance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1999, 27(5): 19–22.
- [15] 李阔. 湖南新化煤系石墨结构有序化过程研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
LI Kuo. Investigation on the structural ordering of natural coaly graphite from Xinhua, Hunan Province, China[D]. Beijing: China University of Mining and Technology–Beijing, 2019.
- [16] WANG Lu, CAO Daiyong, PENG Yangwen, et al. Strain-Induced graphitization mechanism of coal-Based graphite from Lutang, Hunan Province, China[J]. *Minerals*, 2019, 9(10): 617–627.
- [17] 曹代勇, 王路, 刘志飞, 等. 我国煤系石墨研究及资源开发利用前景[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 1–11.
CAO Daiyong, WANG Lu, LIU Zhifei, et al. The research status and prospect of coal-based graphite in China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 1–11.
- [18] 李焕同, 莫佳峰, 武玉良, 等. 湖南新化地区煤变形变质与构造环境特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2017, 45(4): 7–12, 18.
LI Huantong, MO Jiafeng, WU Yuliang, et al. Coal deformation, metamorphism and tectonic environment in

- Xinhua, Hunan[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2017, 45(4): 7–12, 18.
- [19] 丁正云, 王路, 曾欢, 等. 福建大田—漳平地区构造-热对煤系石墨成矿及赋存的控制探讨[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 55–61.
- DING Zhengyun, WANG Lu, ZENG Huan, et al. The control of mineralization and occurrence of coal-based graphite by tectonic-heat in Zhangping-Datian area, Fujian[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 55–61.
- [20] LI K, RIMMER S M, LIU Q. Geochemical and petrographic analysis of graphitized coals from Central Hunan, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 267–279.
- [21] 刘钦甫, 袁亮, 李阔, 等. 不同变质程度煤系石墨结构特征[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1663–1669.
- LIU Qinfu, YUAN Liang, LI Kuo, et al. Structure characteristics of different metamorphic grade coal-based graphites[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1663–1669.
- [22] 张浩, 侯丹丹, 秦召, 等. 煤系石墨氧化过程中结构变化研究[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(1): 92–96.
- ZHANG Hao, HOU Dandan, QIN Zhao, et al. Study on structure change during the oxidation process of different graphitization graphite[J]. *Journal of Hebei University of Engineering (Natural Science Edition)*, 2017, 34(1): 92–96.
- [23] 李阔, 刘钦甫, 宋波涛, 等. 湖南新化煤系石墨结构演化及其热反应行为[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 42–47, 54.
- LI Kuo, LIU Qinfu, SONG Botao, et al. Investigation on structural evolution and thermal reaction of coal-based graphite from Xinhua County, Hunan Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 42–47, 54.
- [24] 余力, 刘钦甫, 乔志川, 等. 煤系石墨微晶结构与其导电性能的关系研究[J]. *炭素技术*, 2017, 36(5): 14–18.
- YU Li, LIU Qinfu, QIAO Zhichuan, et al. Study on the relationship between the microcrystalline structure of coal-based graphite and its electrical conductivity[J]. *Carbon Techniques*, 2017, 36(5): 14–18.
- [25] HATCHER P G, FAULON J L, WENZEL K A, et al. A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood) [J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(6): 813–820.
- [26] ZHOU Quan, ZHAO Zongbin, ZHANG Yating, et al. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: Preparation, decoration, and application[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5186–5192.
- [27] ZHOU Xiangyang, MA Lulu, YANG Juan, et al. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 698: 39–44.
- [28] 李久庆, 秦勇, 陈义林. 超无烟煤中石墨微晶产出状态与成因[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 27–33.
- LI Jiuqing, QIN Yong, CHEN Yilin. Occurrence and origin of graphite microcrystal in meta-anthracite[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 27–33.
- [29] 周旭林, 何艳林, 刘和生. 湖南涟邵煤田北段寒婆坳矿区煤及石墨矿地质特征[J]. *煤田地质与勘探*, 2017, 45(1): 9–13.
- ZHOU Xulin, HE Yanlin, LIU Hesheng. Geological characteristics of coal and graphite in Hanpoao mining area in northern section of Lianshao coalfield of Hunan Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2017, 45(1): 9–13.
- [30] 侯丹丹. 煤系石墨有序度对石墨烯结构变化的影响[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
- HOU Dandan. Influence of order degree of coal-based graphite on structure change of graphene [D]. Beijing: China University of Mining and Technology–Beijing, 2019.
- [31] GONZÁLEZ D, MONTES-MORÁN M A, SUÁREZ-RUIZ I, et al. Structural characterization of graphite materials prepared from anthracites of different characteristics: A comparative analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 365–370.
- [32] KWIECINSKA B, SUAREZ-RUIZ I, PALUSZKIEWICZ C, et al. Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 84(3–4): 206–212.
- [33] LI Kuo, RIMMER S M, LIU Qinfu, et al. Micro-Raman spectroscopy of microscopically distinguishable components of naturally graphitized coals from central Hunan Province, China[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 1037–1048.
- [34] LI Kuo, RIMMER S M, PRESSWOOD S M, et al. Raman spectroscopy of intruded coals from the Illinois Basin: Correlation with rank and estimated alteration temperature[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103369.
- [35] RANTITSCH G, LÄMMERER W, FISSLTHALER E, et al. On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159: 48–56.
- [36] LI Kuo, LIU Qinfu, RIMMER S M, et al. Investigation of the carbon structure of naturally graphitized coals from Central Hunan, China, by density-gradient centrifugation, X-ray diffraction, and high-resolution transmission electron microscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 232: 103628.
- [37] WANG Ruwei, SUN Ruoyu, LIU Guijian, et al. A review of the biogeochemical controls on the occurrence and distribution of polycyclic aromatic compounds (PACs) in coals [J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 171: 400–418.
- [38] LI Kuo, LIU Qinfu, CHENG Hongfei, et al. Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 249: 119286.
- [39] ZHANG Shuai, SONG Botao, CAO Chenxi, et al. Structural evolution of high-Rank coals during coalification and graphitization: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and reactive force field molecular dynamics simulation study[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3): 2087–2097.
- [40] NYATHI M S, BURGESS CLIFFORD C, SCHOBERT H H. Comparative study on structural parameters of graphitized coal-petroleum co-cokes and Pennsylvania anthracites, with implications for their use[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 2280–2285.
- [41] ZHENG Zhe, ZHANG Jue, HUANG J Y. Observations of microstructure and reflectivity of coal graphites for two locations in China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996(30): 277–284.
- [42] 郑敏. 煤基石墨微结构的高分辨电镜研究[J]. *矿物学报*,

- 1991, 11(3):214-218.
- ZHENG Zhe. HRTEM studies of microstructures of coal-based graphite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1991, 11(3): 214-218.
- [43] 郑轍, 陈宣华. 煤基石墨的 Raman 光谱研究[J]. *中国科学*, 1994, 24(6):640-647.
- ZHENG Zhe, CHEN Xuanhua. Raman spectroscopy studies of coal-based graphite[J]. *Science in China*, 1994, 24(6):640-647.
- [44] 任瑞晨, 张乾伟, 石倩倩, 等. 高变质无烟煤伴生微晶石墨鉴定与分析[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(5):1294-1300.
- REN Ruichen, ZHANG Qianwei, SHI Qianqian, et al. Identification and analysis of amorphous graphite associated with high metamorphosed anthracite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(5): 1294-1300.
- [45] 邱钊. 煤的石墨化过程及煤系矿物变迁规律研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- QIU Dian. Research on the graphitization process of coal and the migration rule of coal-derived minerals[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [46] WANG Lipeng, QIU Tian, GUO Zhimin, et al. Changes and migration of coal-derived minerals on the graphitization process of anthracite[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1):180-187.
- [47] 李凯月, 陈衍景, 余振兵, 等. 胶北荆山群张舍石墨矿碳同位素特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2018, 25(5):19-33.
- LI Kaiyue, CHEN Yanjing, SHE Zhenbing, et al. Carbon isotope compositions and geochemical characteristics of the Zhangshe Graphite deposit of the Jingshan Group, Jiaobei[J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(5):19-33.
- [48] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Quantitative evaluation of structural transformations in raw coals on heat-treatment using HRTEM technique[J]. *Fuel*, 2001, 80(10):1467-1473.
- [49] RUSSELL N V, GIBBINS J R, WILLIAMSON J. Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity[J]. *Fuel*, 1999, 78(7):803-807.
- [50] MATHEWS J P, SHARMA A. The structural alignment of coal and the analogous case of Argonne Upper Freeport coal[J]. *Fuel*, 2012, 95:19-24.
- [51] LI Wu, SONG Yu, YANG Wenbin, et al. Structural transformations for a subbituminous coal, impact of temperature on gold-tube pyrolysis chars evaluated using HRTEM[J]. *Fuel*, 2022, 311:122581.
- [52] YANG Wenbin, TOTH Pal, SONG Yu, et al. Structural alterations of aromatic fringes by HRTEM for Xinjing Vitrinite-rich anthracite; Impact of low-temperature pyrolysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 713:179230.
- [53] LI Wu, ZHU Yanming, SONG Yu, et al. Study of a vitrinite macromolecular structure evolution control mechanism of the energy barrier in hydrocarbon generation [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1):500-509.
- [54] LI Jiuqing, QIN Yong, CHEN Yilin, et al. HRTEM observation of morphological and structural evolution of aromatic fringes during the transition from coal to graphite[J]. *Carbon*, 2022, 187: 133-134.
- [55] QIAO Peng, JU Yiwen, YU Kun, et al. Nanoscale quantitative characterization of microstructure evolution of partly graphitized high rank coal: Evidence from AFM and HRTEM [J]. *Fuel*, 2022, 324:124802.
- [56] CHEN Hao, WANG Shaoqing, TANG Yuegang, et al. Aromatic cluster and graphite-like structure distinguished by HRTEM in thermally altered coal and their genesis [J]. *Fuel*, 2021, 292(8):120373.
- [57] LI W, ZHU Yanming, LIU Yu. Gas evolution and isotopic fractionations during pyrolysis on coals of different ranks[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 188:136-144.
- [58] 刘洪波, 徐仲榆, 张红波, 等. 高温热处理 PAN 基 CF 时硼的促进石墨化作用[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 1999(6): 33-37, 42.
- LIU Hongbo, XU Zhongyu, ZHANG Hongbo, et al. The action promoting graphitization for boron during the high temperature heat treatment of pan-based carbon fiber[J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition)*, 1999(6):33-37, 42.
- [59] WANG Shaoqing, TANG Yuegang, CHEN Hao, et al. Chemical structural transformations of different coal components at the similar coal rank by HRTEM in situ heating[J]. *Fuel*, 2018, 218: 140-147.
- [60] 唐跃刚, 徐靖杰, 郇璇, 等. 云南小发路无烟煤基石墨烯制备与谱学表征[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(2):740-748.
- TANG Yuegang, XU Jingjie, HUAN Xuan, et al. Preparation and spectroscopic characterization of coal-based graphene from anthracite in Xiaofalu, Yunnan, China [J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(2):740-748.
- [61] TANG Lei, MAO Qiuyun, YOU Zihan, et al. Catalytic graphitization in anthracite by reduced iron particles and investigating the mechanism of catalytic transformation via molecular dynamics [J]. *Carbon*, 2022, 188:336-348.