

湖 南 省 地 方 标 准

DB43/T 2919—2024

煤系石墨鉴别

Identification of coal-measures graphite

2024 - 03 - 26 发布

2024 - 05 - 26 实施

目 次

前言..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 鉴别指标及类型划分..... 1

5 质量分级..... 2

6 测试方法..... 3

7 鉴别报告..... 3

附录 A（规范性） 晶面间距及石墨化度的测定方法..... 4

附录 B（规范性） 激光拉曼光谱参数的测定方法..... 7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由湖南省自然资源厅提出并归口。

本文件起草单位：湖南省地球物理地球化学调查所、中国矿业大学（北京）。

本文件主要起草人：朱文卿、曹代勇、何红生、王路、肖金成、赵训林、王安民、廖凤初、胡希颖、徐军伟、魏迎春、贾亮亮、申志刚、何立宏、鲁江、骆检兰、刘磊磊、王君明、莫佳峰、朱林英、刘治宇、蔡宁波、刘志伟、郭军、陈高健。

煤系石墨鉴别

1 范围

本文件规定了煤系石墨相关的术语和定义、鉴别指标、类型划分、质量分级、测试方法、鉴别报告内容。

本文件适用于煤系石墨资源评价、勘查与开发中的原矿鉴别与分级。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 212 煤的工业分析方法
- GB/T 3521 石墨化学分析方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6948 煤的镜质体反射率显微镜测定方法

3 术语和定义

3.1

煤系石墨 coal- measures graphite

煤系石墨又称为煤成石墨，属于隐晶质石墨的主要成因类型，是煤和煤系有机质经受岩浆热变质及构造应力作用进入石墨化阶段的产物。

3.2

石墨化煤 graphitized coal

煤与煤系石墨的过渡类型。

4 鉴别指标及类型划分

4.1 初步鉴别指标

包括挥发分（ V_{daf} ）和反射率（ R_{max} ），用于初步鉴别煤系石墨。

4.2 精确鉴别指标

包括晶面间距（ d_{002} ）或石墨化度（ g ）、激光拉曼光谱参数（ R_2 ），用以精确鉴别煤系石墨。

4.3 煤系石墨类型

按表 1 所列指标鉴别煤系石墨，划分煤系石墨一号、煤系石墨二号，石墨化煤。

表 1 煤系石墨类型及石墨化煤划分

类型		初步鉴别指标		精确鉴别指标		
		$V_{daf}/\%$	$R_{\max}/\%$	d_{002}/nm	g	R_2
煤系石墨	一号	$V_{daf}/\% < 5.0$	$R_{\max}/\% > 6.0$	$0.3354 \leq d_{002} \leq 0.3380$	$g \geq 0.70$	$R_2 < 0.50$
	二号			$0.3380 < d_{002} \leq 0.3400$	$0.50 \leq g < 0.70$	$0.50 \leq R_2 \leq 0.60$
石墨化煤				$0.3400 < d_{002} < 0.3440$	$0.00 < g < 0.50$	
注1：当 $V_{daf}/\% < 5.0$ 或 $R_{\max}/\% > 6.0$ 时，进一步采用晶面间距（ d_{002} ）或石墨化度（ g ）、激光拉曼光谱参数（ R_2 ）精准鉴别煤系石墨，并划分煤系石墨类型。						
注2：如按晶面间距（ d_{002} ）或石墨化度（ g ）和激光拉曼光谱参数（ R_2 ）有矛盾时，以晶面间距（ d_{002} ）或石墨化度（ g ）划分的类别为准。						

5 质量分级

5.1 按固定碳含量进行质量分级

煤系石墨按固定碳含量分为 5 个等级，见表 2。

表 2 煤系石墨固定碳分级

等级序号	级别名称	$FC_d/\%$
C1	特高碳煤系石墨	$FC_d/\% > 85$
C2	高碳煤系石墨	$75 < FC_d/\% \leq 85$
C3	中高碳煤系石墨	$65 < FC_d/\% \leq 75$
C4	中碳煤系石墨	$55 < FC_d/\% \leq 65$
C5	低碳煤系石墨	$FC_d/\% \leq 55$

5.2 按硫含量进行质量分级

煤系石墨按硫含量分为 5 个等级，见表 3。

表 3 煤系石墨硫分分级

等级序号	级别名称	$S_{c,d}/\%$
S1	特低硫煤系石墨	$S_{c,d}/\% \leq 0.05$
S2	低硫煤系石墨	$0.05 < S_{c,d}/\% \leq 0.20$
S3	中硫煤系石墨	$0.20 < S_{c,d}/\% \leq 0.50$
S4	中高硫煤系石墨	$0.50 < S_{c,d}/\% \leq 1.00$
S5	高硫煤系石墨	$S_{c,d}/\% > 1.00$

6 测试方法

6.1 挥发分

挥发分按 GB/T 212 或 GB/T 3521 的规定进行测试。

6.2 反射率

反射率按 GB/T 6948 的规定进行测试。

6.3 晶面间距及石墨化度

晶面间距及石墨化度按附录 A 的规定进行测试。

6.4 激光拉曼光谱参数

激光拉曼光谱参数按附录 B 的规定进行测试。

6.5 固定碳

固定碳按 GB/T 3521 的规定进行测试。

6.6 硫含量

硫含量按 GB/T 3521 的规定进行测试。

7 鉴别报告

鉴别报告应包括以下内容：

- a) 样品信息（送样单位、送样人、样品名称、编号、采样地点、层位、深度等）；
- b) 测试标准编号；
- c) 测试项目及所采用测试仪器的名称、型号、参数；
- d) 测试原始数据及图表；
- e) 测试结果；
- f) 鉴别结论；
- g) 鉴别人、审核人和批准人签字；
- h) 鉴别单位及盖章。

附 录 A
(规范性)
晶面间距及石墨化度的测定方法

A.1 范围

本附录适用于煤系石墨晶面间距 (d_{002}) 及石墨化度 (g) 的测定。

A.2 原理

当一束单色 X 射线沿特定方向入射到晶体时, 由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与入射 X 射线波长有相同数量级, 故由不同原子散射的 X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强 X 射线衍射, 衍射线在空间分布的方位和强度, 与晶体结构密切相关, 每种晶体所产生的衍射花样都反映出该晶体内部的原子分配规律。据此原理, 可用 X 射线衍射法精确表征石墨试样的晶面间距 (d_{002}), 再经公式计算得到石墨化度 (g) 值。

A.3 试剂与材料

A.3.1 单晶硅粉: 光谱纯, 粒度全部通过 75 μm 标准筛。

A.3.2 氢氟酸: 密度约 1.15 g/mL。

A.3.3 氢氟酸 (1+2): 将 1 体积的氢氟酸 (见 A.3.2) 与 2 体积的水混合。

A.3.4 除另有说明, 在分析中仅使用确认为化学纯的试剂和符合 GB/T 6682 三级或以上的水。

A.4 仪器与设备

A.4.1 X 射线衍射仪: $\text{CuK}\alpha$ 靶, 综合稳定度优于 1%, 管电压大于等于 30 kV、管电流大于等于 10 mA。测角仪在 $20^\circ \sim 30^\circ$ (2θ) 的准确度优于 $\pm 0.01^\circ$, 能以小于等于 $1^\circ/\text{min}$ (步长小于等于 0.02) 的速度进行扫描。

A.4.2 标准筛: 75 μm 。

A.4.3 烘箱: 室温 $\sim 200^\circ\text{C}$, $\pm 5^\circ\text{C}$ 可控。

A.4.4 电热板: 室温 $\sim 200^\circ\text{C}$, $\pm 5^\circ\text{C}$ 可控。

A.4.5 电子天平: 感量 0.0001 g

A.4.6 真空抽滤装置。

A.4.7 聚四氟乙烯烧杯: 250 mL。

A.4.8 聚四氟乙烯棒。

A.4.9 玛瑙研钵。

A.4.10 滤纸。

A.4.11 精密 pH 试纸。

A.5 试样制备

A.5.1 将约 100 g 试样全部粉碎至通过 75 μm 标准筛 (粒度小于 75 μm 的粉末产品无需粉碎处理)。

A.5.2 称取约 20 g 试样置于聚四氟乙烯烧杯中, 然后往烧杯中加入约 100 mL 氢氟酸 (1+2) (见 A.3.3)。将烧杯置于电热板上于 100°C 加热 60 min, 期间每隔 10 min 用聚四氟乙烯棒搅拌试料, 结束后取下烧杯, 用定量滤纸在真空抽滤装置中快速过滤, 滤渣用水反复冲洗过滤, 直至 pH 大于等于 5。

操作均应在通风柜内进行。

注：灰分含量小于等于 2% 的试样可不进行提纯处理。

- A. 5.3 将滤渣置于烘箱内于 110 °C ± 5 °C 干燥至恒重，取出冷却后用玛瑙研钵充分研碎后备测。
- A. 5.4 按能使试样与单晶硅内标物衍射峰强接近（见图 A. 1）的比例（如 1:0.3）称取试样和单晶硅内标物，在玛瑙研钵中混合均匀制成衍射试样。取适量衍射试样置于试样板凹槽中，再用玻璃板压实刮平，保证试样表面平整，不应出现肉眼可见缺陷。

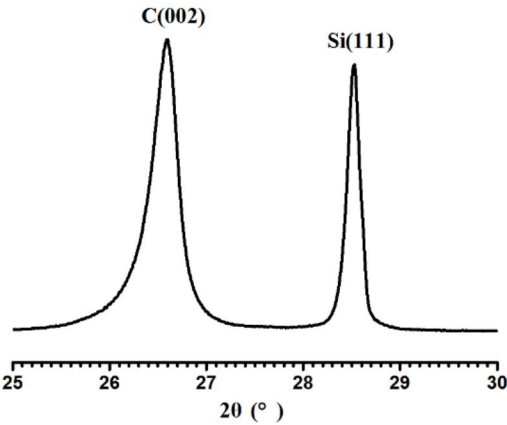


图 A. 1

A. 6 分析步骤

- A. 6.1 启动 X 射线衍射仪，按设备使用说明调整仪器状态。
- A. 6.2 将压有试样的试样板平稳放到测角仪的试验台上，抬升试验台至测试位置，关好防辐射窗门。
- A. 6.3 启动衍射测试程序，在 2θ 为 20° ~30° 的范围内以步长 0.02°、1° /min 的速度进行扫描，得到衍射图样。
- A. 6.4 采用仪器分析软件先自动扣除测试背景，再采用半高宽法对得到的衍射图进行分析，确定经修正的试样及单晶硅内标物衍射峰的角度值，见图 A. 2。

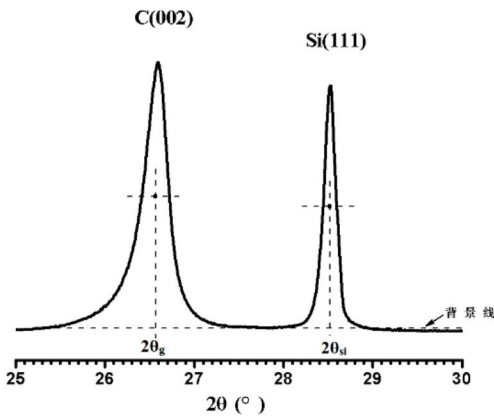


图 A. 2

A. 7 试验数据处理

- A. 7.1 试样衍射半角（θ）按公式（A. 1）计算，结果保留至小数点后 3 位。

$$\theta = \frac{28.4420 - 2\theta_{si} + 2\theta_g}{2} \quad (A. 1)$$

式中：

θ ——试样（002）晶面经校正后的衍射半角值，单位为度（°）；

28.4420 ——硅标样（111）晶面的衍射角标准值，单位为度（°）；

$2\theta_{\text{si}}$ ——硅标样（111）晶面的衍射角实测值，单位为度（°）；

$2\theta_{\text{g}}$ ——试样（002）晶面的衍射角实测值，单位为度（°）。

A.7.2 试样（002）晶面间距 d_{002} 按公式（A.2）计算，结果保留至小数点后4位。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{A.2})$$

式中：

d_{002} ——石墨试样（002）晶面间距，单位为纳米（nm）；

λ ——X射线波长，数值为0.15406，单位为纳米（nm）；

θ ——石墨试样（002）晶面经校正后的衍射半角值，单位为度（°）。

A.7.3 石墨化度 G 按公式（A.3）计算。

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \quad (\text{A.3})$$

式中：

g ——石墨化度；

d_{002} ——试样的（002）晶面间距，单位为纳米（nm）；

0.3440 ——完全未石墨化乱层结构晶面间距值，单位为纳米（nm）；

0.3354 ——理想石墨（002）晶面间距值，单位为纳米（nm）。

石墨化度测试结果取2次平行测试结果的平均值，结果保留至小数点后2位。

附 录 B
(规范性)
激光拉曼光谱参数的测定方法

B.1 范围

本附录适用于煤系石墨激光拉曼光谱参数 (R_2) 的测定。

B.2 原理

拉曼光谱是一种非弹性光散射技术, 固体有机质的拉曼峰形态和与位移可以揭示芳香碳环中原子与分子的振动信息, 完好石墨结构的拉曼光谱一级模只显示位于 1580 cm^{-1} 附近与 E_{2g} 振动模相应的 G 峰。由石墨层内晶格缺陷、碳层边缘缺陷和无序碳结构所引起的缺陷峰称为 D 峰, 根据不同缺陷类型可以分为 D1 峰 (1350 cm^{-1}), D2 峰 (1610 cm^{-1}), D3 峰 (1500 cm^{-1}), D4 峰 (1200 cm^{-1})。因此拉曼光谱 D 峰与 G 峰的面积比, R_2 值越小, 代表无序碳所占比例越小、结构缺陷越少、石墨晶格越完整。

B.3 样品处理

同 A.5。

B.4 测试条件

环境温度为 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 $\leq 60\%$, 标准大气压, 采用激发波长为 532 nm 的激光拉曼光谱仪, 激光功率为 100 mW , 光谱分辨率优于 2 cm^{-1} , 扫描范围 $100\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, 积分时间选择 10 s 。

B.5 分析步骤

B.5.1 将粉末样品铺陈到基底上, 用干净的小勺或载玻片轻压样品使样品铺平, 进行拉曼光谱测试。

B.5.2 对测试获得的拉曼光谱, 采用 Origin 软件或相似软件扣除基底信号, 使用洛伦兹 (Lorentz) 或高斯 (Gauss) 函数进行分峰拟合, 获得与石墨层内 sp^2 碳原子振动有关的石墨峰 G 峰、与石墨层内晶格及碳层边缘缺陷和无序碳结构有关的缺陷峰 D 峰 (图 B.1)。

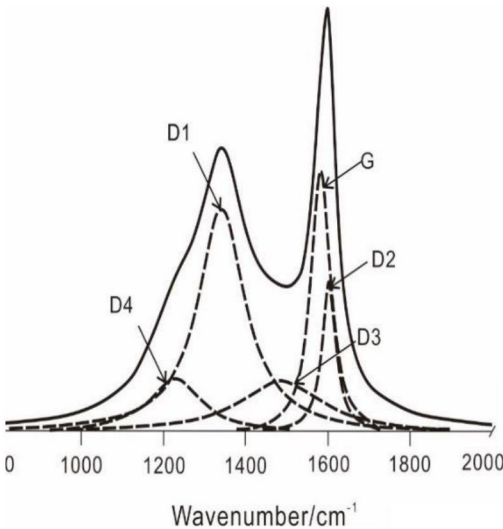


图 B.1 拉曼光谱分峰拟合示意图

B.5.3 按 Beyssac 公式 (B.1) 计算 R_2 ，计算结果保留小数点后 2 位。

$$R_2 = \frac{AD_1}{AD_1 + AD_2 + AG}$$

(B.1)

式中：

- R_2 ——D 峰与 G 峰的面积比；
 - AD_1 ——D1 峰的面积；
 - AD_2 ——D2 峰的面积；
 - AG ——G 峰的面积。
-