

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021057

镶嵌结构沥青焦的制备与表征: 重相沥青中 QI 含量的影响

张春阳¹, 朱亚明^{1,2,*}, 徐允良¹, 胡朝帅¹, 赖仕全¹, 高丽娟¹, 赵雪飞^{1,2,*}

(1. 辽宁科技大学 化工学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 辽宁科技大学 辽宁省化学冶金工程实验室, 辽宁 鞍山 114051)

摘 要: 镶嵌结构沥青焦作为一种特种人造炭材料, 是制备高品质各向同性石墨和核石墨的重要原料。镶嵌结构沥青焦的性质在很大程度上决定了其石墨制品的质量。为进一步明确重相沥青中 QI 含量对其镶嵌结构沥青焦的结构及性质的影响, 本研究以九种 QI 含量迥异的重相沥青为原料, 制备了系列镶嵌结构沥青焦。利用偏光显微镜、扫描电镜、XRD、Raman 光谱及分峰拟合的方法对镶嵌结构焦的微观结构进行了判定, 并对九种镶嵌结构沥青焦的显微强度进行了研究。结果表明, 重相沥青中 QI 含量越高, 在液相炭化过程中越有利于镶嵌结构的生成。并且, 随着重相沥青 QI 含量的增加, 镶嵌结构沥青焦中趋于规整炭微晶含量逐渐降低, 无定型炭含量逐渐增加, 强度越大。当重相沥青中 QI 含量超过 7% 时, 制备的镶嵌结构沥青焦中镶嵌结构总含量(细粒镶嵌、中粒镶嵌和粗粒镶嵌)超过 82%, 显微强度超过 85%。换言之, QI 含量超过 7% 的重相沥青是生产优质镶嵌结构沥青焦的优选原料。

关键词: 重相沥青; 镶嵌结构沥青焦; 微观结构; 微晶参数

中图分类号: TQ016.1

文献标识码: A

Preparation and characterization of pitch-based mosaic coke from heavy-phase coal pitch: Effects of quinoline insoluble

ZHANG Chun-yang¹, ZHU Ya-ming^{1,2,*}, XU Yun-liang¹, HU Chao-shuai¹,
LAI Shi-quan¹, GAO Li-juan¹, ZHAO Xue-fei^{1,2,*}

(1. Institute of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Key Laboratory of Chemical Metallurgy Engineering Liaoning Province, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Mosaic coke is a kind of special artificial carbon material, which is usually used as the raw material to produce high-quality nuclear graphite. The quality of graphite has been usually focused on the properties of mosaic cokes. In order to investigate the influence of the quinoline insoluble (QI) content of heavy-phase pitch on the micro-structure and properties of mosaic coke, 9 kinds of heavy-phase pitches with varied QI contents were used as the raw materials to produce series of mosaic cokes in this study. Optical micro-scope, scanning electronic micro-scope, X-ray diffraction, Raman spectrum and curve-fitted methods were used to judge the micro-structure of 9 kinds of mosaic cokes. Also, the micro-strength of mosaic cokes was determined. The results show that the higher content of QI in heavy-phase pitch has the mosaic structure easier to be produced during the liquid-phase carbonization process. What's more, with the increase of QI content, the content of regular carbon microcrystals decreases, but the content of amorphous carbon and micro-strength are improved. When the QI contents in the heavy-phase are higher than 7%, the derived mosaic cokes have the total contents of mosaic structure (the sum of fine mosaic structure, medium mosaic and coarse mosaic) higher than 82% and the micro-strength higher than 85%. In other words, the heavy-phase pitch with the content of QI higher than 7% is a promised raw material to produce high-quality mosaic coke.

Key words: heavy-phase coal pitch; pitch-based mosaic coke; microstructure; microcrystalline parameter

煤沥青是一种呈玻璃相的稠环类复杂有机化合物, 具有芳香性高、碳含量高、理化性质优异的

特点^[1,2]。因此, 煤沥青被广泛用作人造炭材料(针状焦、中间相碳微球、镶嵌结构焦、碳纤维、中间

Received: 2021-03-26; Revised: 2021-04-20

* Corresponding author. E-mail: zhuyaming0504@163.com, zhao_xuefei@sohu.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U1361126), Liaoning Provincial Department of Education Project (2020LNQN03), Natural Science Foundation of Liaoning Province (2021-MS-306), Excellent Talent Training Project of University of Science and Technology Liaoning (2018RC07).

国家自然科学基金(U1361126), 辽宁省教育厅优秀青年科技人才项目(2020LNQN03), 辽宁省自然科学基金(2021-MS-306)和辽宁科技大学优秀人才培养项目(2018RC07)资助

相沥青、炭/炭复合材料)的优质前驱体,在储能领域、体育器械以及航空航天领域大放异彩^[3-9]。通常而言,煤沥青根据来源不同分为高温煤焦油沥青、中低温煤焦油沥青、低阶煤萃取物以及合成沥青(蒽油或蒽为原料经化学改性后合成)^[10,11]。

煤沥青基炭材料的质量受煤沥青性质的影响较大,而煤沥青的性质与其来源息息相关。众所周知,高品质针状焦、碳纤维和中间相沥青的生产过程中,往往要求原料沥青中 QI 含量极低($<0.2\%$),称之为精制沥青(或净化沥青)^[12,13]。目前,企业生产精制沥青的工艺,大多为溶剂萃取沉降法,即将沥青与混合溶剂油按一定比例混合,经萃取沉降处理后,将上层沥青混合液(越占总量 50% 左右)抽出,蒸馏得到精制沥青,下层沥青混合液经蒸馏处理后即得到重相沥青^[14]。因此,重相沥青中 QI 含量相对较高。在传统的工艺中,重相沥青作为燃料处理。随着研究的进一步深入,研究者发现重相沥青可作为生产镶嵌结构沥青焦(各向同性焦)的原料^[15,16]。

镶嵌结构焦是中间相沥青焦的一种,在光学显微镜下以细粒镶嵌、中粒镶嵌和粗粒镶嵌结构为主(镶嵌结构总量超过 75% 左右),是制备各向同性石墨和核石墨的原料^[17]。目前,相关报道^[18,19]表明煤沥青中 QI 含量对镶嵌结构沥青焦的生成有一定影响。但是,重相沥青中 QI 含量对其衍生的镶嵌结构沥青焦微观结构的影响并不明确。鉴于此,本实验以重相沥青为原料,考察了 QI 含量对镶嵌结构焦的微观结构和显微强度的影响,为煤沥青的高附加值利用提供一定的理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

实验所用高温煤焦油沥青由鞍钢提供,其软化点(SP)为 82 ℃,甲苯不溶物(TI)为 17.02%,喹啉不溶物(QI)为 2.05%,结焦值(CV)为 49.21%。喹啉(AR)和甲苯(AR)分别购于天津市瑞金特化学品有限公司和国药化学试剂有限公司。

1.2 重相沥青的制备

本研究中所用重相沥青均采用混合溶剂萃取-沉降法制备得到。其中,混合溶剂由焦化洗油和航空煤油按照一定比例混合而成。具体制备工艺如图 1 所示,操作步骤参照作者的前期报道^[20]。所得重相沥青的命名方式为 AGMP- X - Y ,其中, X 指

代混合溶剂中航空煤油的比例, Y 指代抽取上层轻相沥青溶液的含量。例如 AGMP-0.3-50% 指混合溶剂中焦化洗油和航空煤油的比例为 1:0.3,抽取上层轻相沥青溶液 50% 后,剩余的重相沥青溶液蒸馏至 360 ℃ 后得到的重相沥青。

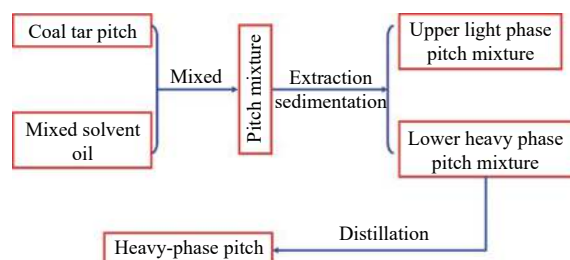


图 1 重相沥青的制备过程

Figure 1 Preparation process of heavy-phase pitch

1.3 镶嵌结构沥青焦的制备

镶嵌结构沥青焦的制备过程分为两步:第一步为镶嵌结构沥青焦生焦的制备;第二步为生焦的煅烧。镶嵌结构沥青焦生焦的制备过程又称作液相炭化,即称取 25 g 左右质量的重相沥青放入支口试管中,然后再放在延迟焦化电阻炉中进行液相炭化处理得到生焦;再将生焦转移至电阻炉中在 N_2 保护下升温至 1300 ℃ 得到镶嵌结构沥青焦。具体的操作步骤参照作者的前期工作^[21-23]。镶嵌结构焦的命名为 AGMP- X - Y -C。其中,AGMP- X - Y 代表重相沥青,即 AGMP-0.3-50%-C 是以重相沥青 AGMP-0.3-50% 为原料制备得到的镶嵌结构沥青焦。

1.4 分析表征

1.4.1 重相沥青的工业分析、元素分析和红外光谱分析

重相沥青的工业分析参照相应国家标准和行业标准进行^[24];元素分析在 Vario EL III 型(Elmentar 公司生产)元素分析仪上进行;采用 PerkinElmer Spotlight-400 型红外光谱仪对重相沥青的官能团进行表征。

1.4.2 镶嵌结构沥青焦的光学显微结构分析

镶嵌结构沥青焦的光学显微结构参照 YB/T 077—1995 标准,在 Axio Scope A1 pol 型光学显微镜(德国 ZEISS 公司生产)下进行划分。

1.4.3 XRD 和 Raman 光谱分析

镶嵌结构沥青焦的 XRD 和 Raman 光谱检测分别在荷兰帕纳科公司(PANalytical)生产的 X 射线衍射仪(衍射角为 10° – 90°)和法国 JOBIN YVON 公司生产的 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪上

进行检测分析。利用分峰拟合的方法对相应数据进行进一步挖掘,拟合标准参照文献^[25, 26]和作者的前期工作^[27, 28]。

1.4.4 镶嵌结构沥青焦的扫描电镜(SEM)分析

利用德国 Carl Zeiss 公司生产的 SIGMA-HD 型场发射扫描电镜对镶嵌结构沥青焦的表面微观结构进行观察。

1.4.5 镶嵌结构沥青焦的显微强度分析

镶嵌结构沥青焦的显微强度参照 Ragan 和 Marsh 提出的测试方法^[26]进行测试,具体的测试方法参照作者的前期工作^[21-23]。

2 结果与讨论

2.1 重相沥青的基本性质研究

沥青的工业分析和元素分析是反映其基础物性的重要方法。重相沥青的工业分析如表 1 所示。由表 1 可知,随着混合溶剂中航空煤油的比例逐渐增加,重相沥青的 SP、TI、QI 和 CV 都逐渐增大,这主要是由于航空煤油具有一定絮凝的作用,随着航空煤油用量的增加,沉降过程进行的越彻底,下层中相中沥青分子量更大。同样,当上层轻相沥青溶液抽取越多,则剩余沥青溶液中沥青分子量越大,QI 含量越多。因此,重相沥青 AG-0.8-80% 的 SP 最高为 156 °C, QI 含量同样达到最高,达到 20.22%。

表 1 重相沥青的工业分析

Table 1 Proximate analysis of heavy-phase pitches

Sample	SP / °C	TI / %	QI / %	CV / %
AGDP-0.3-50%	78	20.31	4.99	53.84
AGDP-0.4-50%	79	22.50	7.04	55.93
AGDP-0.5-50%	80	25.67	7.06	54.77
AGDP-0.6-50%	82	24.18	7.21	55.36
AGDP-0.7-50%	82	23.72	6.13	54.00
AGDP-0.8-50%	86	25.90	6.64	58.99
AGDP-0.8-60%	120	31.55	9.70	61.00
AGDP-0.8-70%	130	37.23	14.02	64.49
AGDP-0.8-80%	156	45.21	20.22	67.82

沥青的另一基础物性指标为元素分析,重相沥青的元素分析如表 2 所示。由表 2 可知,九种重相沥青均具有极高的 C 含量,且随着萃取溶剂油中航空煤油的比例增加,上层轻相沥青溶液抽取量越多,重相沥青的 H 含量逐渐减少, O 含量则略有增加。这主要是随着沥青中 QI 含量增加,分子量越大,芳香缩合度越高,导致 H 含量逐渐降低。

表 2 重相沥青的元素分析

Table 2 Ultimate analysis of heavy-phase pitches

Sample	C / %	H / %	N / %	S / %	O* / %
AGDP-0.3-50%	92.21	4.09	1.08	0.75	1.87
AGDP-0.4-50%	93.2	3.91	0.86	0.57	1.46
AGDP-0.5-50%	93.25	3.88	0.91	0.54	1.42
AGDP-0.6-50%	93.01	3.95	1.01	0.59	1.44
AGDP-0.7-50%	93.03	4.03	1.12	0.62	1.2
AGDP-0.8-50%	92.76	4.06	1.00	1.17	1.01
AGDP-0.8-60%	91.90	3.60	1.02	0.94	2.54
AGDP-0.8-70%	91.82	3.64	1.03	0.79	2.72
AGDP-0.8-80%	91.81	3.23	0.95	0.78	3.23

*: by difference

红外光谱(FT-IR)是用来表征有机物官能团情况的重要手段,重相沥青的 FT-IR 光谱谱图如图 2 所示。

由图 2 可知,AGDP-0.3-50% 等九种重相沥青的吸收峰位置和峰型基本相似。其中,在 a' 区间的吸收峰 -OH、-CH₂-、CH₃- 和 Ar-H 的伸缩振动引起的,而 b' 区间的吸收峰是由沥青分子中官能团(C=C、C=O 和 C-O)的伸缩振动引起的。换句话说,九种重相沥青的官能团基本相似,这主要是由于九种重相沥青均来源于同一种原料沥青,具有相似的官能团。实际上,在溶剂萃取-沉降法的操作,是一个物理性的变化,主要是改变了重相沥青中的 QI 含量(如表 1 所示)。

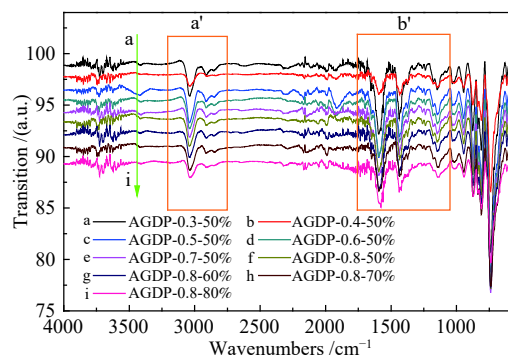


图 2 重相沥青的红外光谱谱图

Figure 2 FT-IR spectra graph of heavy-phase pitch

2.2 镶嵌结构沥青焦的偏光显微结构研究

偏光显微镜是判定焦炭类材料光学显微结构的重要方法之一,参照相关文献报道^[29, 30]的沥青焦光学显微结构的判定标准,将沥青焦的光学显微结构分为六种:片状结构(Leaflet structure, L)、粗纤维状结构(Coarse fibrous structure, Fc)、细纤维状结构(Fine fibrous structure, Ff)、粗粒镶嵌结构(Coarse

mosaic structure, Mc)、中粒镶嵌结构 (Medium mosaic structure, Mm) 和细粒镶嵌结构 (Fine mosaic structure, Mf)。九种重相沥青制备的镶嵌结构沥青焦的六中光学显微结构如图 3 所示。

众所周知, 对于沥青焦而言, 其偏光显微结构中同时含有六种典型光学显微结构, 根据六种典型光学显微结构含量的不同, 可将沥青焦分为典型的针状焦和镶嵌结构沥青焦。对于镶嵌结构沥青焦而言, 指代沥青焦光学显微结构中粗粒镶嵌结构、中粒镶嵌结构和细粒镶嵌结构之和高于 75% 左右, 即 $\Sigma M > 75\%$ ^[20]。九种镶嵌结构沥青焦的光学显微结构的分布情况如表 3 所示。

由表 3 可知, 沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 中镶嵌结构的总含量分别为 70.00%、70.43% 和 70.98%, 均低于 75%; 而其他六种沥青焦中镶嵌结构总含量均高于 75%。说明 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 三种沥青焦严格意义上不能称之为镶嵌结构焦, 而其他六种沥青焦则是达到分类标准的镶嵌结构沥青焦。这主要是由于制备这九种沥青焦的原料中 QI 含量不同引起的。重相沥青 AGDP-0.3-50%、AGDP-0.7-50% 和 AGDP-0.8-50% 的 QI 含量分别为 4.99%、6.13% 和 6.14%。而其他六种重相沥青的 QI 含量均高于 7%。也就是说, 当重相沥青中 QI 含量低于 7% 时, 其液相炭化处理得到的沥青焦镶嵌结构含量低于 75%。由相关研究报道可知^[21, 26], QI 含量越低, 在热转化过程中产生的中间相越易于生成“流线型”和“域型”中间相; 而 QI 含量较高时, 在热转化过程中更易于生

成“球形”中间相, 当 QI 含量越高, “球形”中间相的含量越多, 尺寸越小。因此, 当重相沥青中 QI 含量越高时, 在液相炭化的前阶段生成较多尺寸较小的“球形”中间相, 随着温度 and 时间的进一步升高和延长, 生成镶嵌结构的沥青焦。

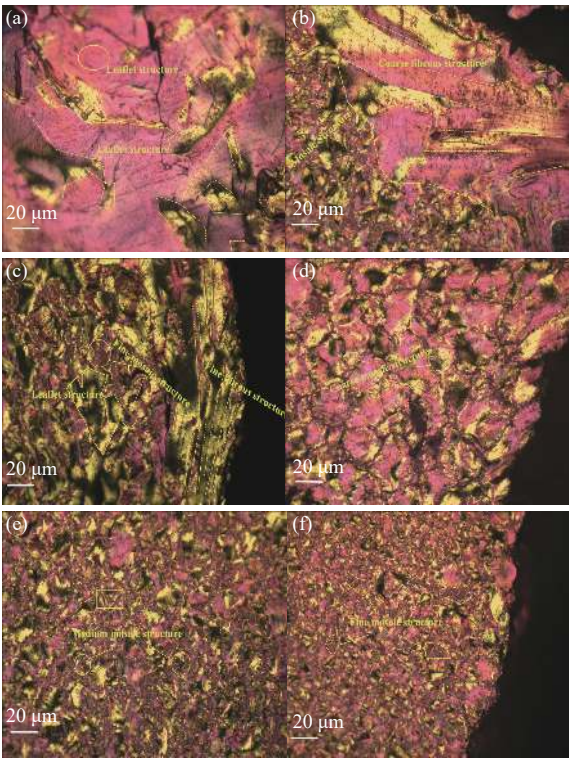


图 3 镶嵌结构沥青焦中六种典型偏光结构: (a)片状结构, (b)粗纤维结构, (c)细纤维结构, (d)粗粒镶嵌结构, (e)中粒镶嵌结构, 和(f)细粒镶嵌结构
Figure 3 Six kinds of typical optical structure in mosaic coke: (a) leaflet structure, (b) coarse fibrous structure, (c) fine fibrous structure, (d) coarse mosaic structure, (e) medium mosaic structure, and (f) fine mosaic structure

表 3 九种镶嵌结构沥青焦的光学显微结构分布
Table 3 Distribution of optical micro-structure of 9 kinds of mosaic cokes

Sample	Optical microstructure /%						ΣM^*
	L	Fc	Ff	Mc	Mm	Mf	
AGDP-0.3-50%-C	24.00	2.50	3.50	14.50	16.00	39.50	70.00
AGDP-0.4-50%-C	15.19	0.63	0.63	23.42	19.62	40.51	83.55
AGDP-0.5-50%-C	13.94	0.00	1.92	19.71	23.08	41.35	84.14
AGDP-0.6-50%-C	12.93	0.68	4.08	14.29	25.17	42.85	82.31
AGDP-0.7-50%-C	26.71	1.43	1.43	16.86	16.43	37.14	70.43
AGDP-0.8-50%-C	25.81	1.07	2.14	18.04	11.23	41.71	70.98
AGDP-0.8-60%-C	20.12	0.61	2.44	21.95	16.47	38.41	76.83
AGDP-0.8-70%-C	11.94	1.00	0.50	20.40	21.89	44.27	86.56
AGDP-0.8-80%-C	11.41	1.04	0.34	17.41	24.83	44.97	87.21

ΣM : Mc + Mm + Mf

由表 3 还可以看出,随着重相沥青中 QI 含量的逐渐升高,片状结构明显减少,细粒镶嵌结构(Mf)则逐渐增多,当 QI 含量超过 7% 时,镶嵌结构含量增加幅度增大。当重相沥青 QI 含量高于 7% 时,通过液相炭化和煅烧处理得到的沥青焦中镶嵌结构含量均高于 75%,并且 QI 含量越高,镶嵌结构含量越大。也就是说,利用重相沥青制备镶嵌结构沥青焦时,应控制 QI 含量高于 7%。

2.3 镶嵌结构沥青焦的 XRD 分析

XRD 是表征炭材料微晶结构的重要方法之一,但是考虑到未石墨化炭材料的微晶结构复杂,通常采用分峰拟合的方法来获取炭材料微晶结构的参数信息。九种镶嵌结构沥青焦的 XRD 谱图见图 4。

由图 4 可知,九种镶嵌结构沥青焦在 2θ 为 26° 左右出现一个明显的不对称宽峰,是典型的非石墨化炭(002)峰,并且九种镶嵌结构沥青焦的衍射峰强度和峰宽存在一定的差异。因此,利用分峰拟合的方法^[21-23,26],将镶嵌结构沥青焦的(002)峰进行分峰拟合处理,在 2θ 为 21° 和 26° 处分别得到一个衍射峰,分别对应非石墨化炭材料的 γ 峰和 π 峰。

利用 XRD 拟合谱数据可以计算出趋于规整石墨微晶含量(I_g),微晶尺寸(L_c),炭微晶堆垛层数(N),单层炭微晶堆垛中芳香炭环的个数(n)^[26]。九种镶嵌结构沥青焦的炭微晶结构参数如表 4 所示。

由表 4 可知,沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 中趋于规整石墨微晶含量均高于 84%,明显高于其他六种沥青焦;并且该三种沥青焦的晶粒尺寸(L_c)分别为 1.78、1.76 和 1.77 nm,同样高于其他六种沥青焦;此外,三种沥青焦的炭微晶堆垛层数(N)和单层炭微晶堆垛

中芳香炭环的个数(n)同样高于其他六种沥青焦。这主要是由于制备此三种沥青焦的原料重相沥青中 QI 含量相对较低,在液相炭化过程中易于生产“域型”和“流线型”大尺度中间相,导致镶嵌结构含量相对较少,得到的沥青焦更易于石墨化。当 QI 含量高于 7% 以后,重相沥青液相炭化过程中更易于生成小尺寸“球型”中间相,导致衍生的沥青焦中镶嵌结构较高,而镶嵌结构不易于石墨化处理。因此,镶嵌结构沥青焦的晶粒尺寸均较小。这一结果与沥青焦的光学显微结构分析结果相吻合。

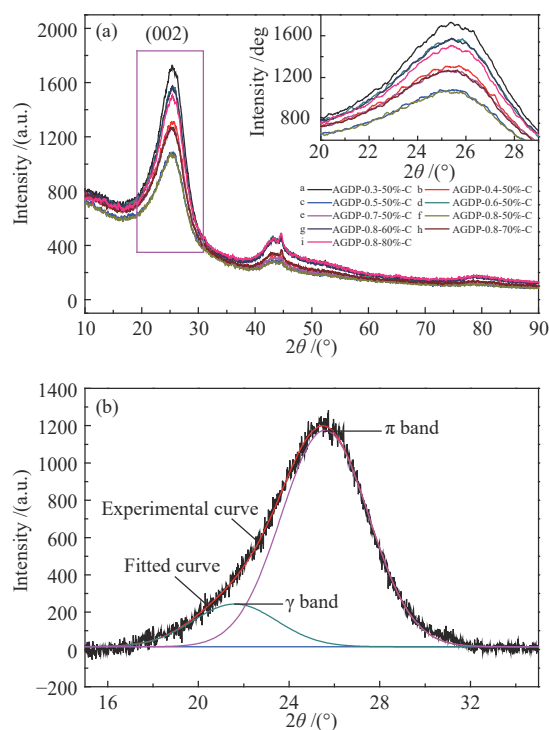


图 4 镶嵌结构沥青焦的 XRD 谱图(a)和 AGDP-0.3-50%-C 拟合谱图(b)

Figure 4 XRD graph of mosaic cokes (a) and curve-fitted graph of AGDP-0.3-50%-C (b)

表 4 镶嵌结构焦中炭微晶结构参数

Table 4 Structural parameters of the microcrystalline structure in mosaic cokes

Sample	$\gamma / ^\circ$	$\pi / ^\circ$	A_γ	A_π	$I_g / \%$	L_c / nm	N	n
AGDP-0.3-50%-C	21.61018	25.58083	743.27	3920.46	84.06	1.78	6.13	12.01
AGDP-0.4-50%-C	21.52343	25.47738	553.91	2665.36	82.79	1.68	4.76	7.25
AGDP-0.5-50%-C	22.18675	25.46421	591.04	2874.09	82.94	1.73	4.71	7.09
AGDP-0.6-50%-C	21.38190	25.44661	413.72	2140.85	83.80	1.70	4.44	6.30
AGDP-0.7-50%-C	21.85182	25.5768	433.77	2476.17	85.09	1.76	6.02	11.61
AGDP-0.8-50%-C	21.77165	25.54868	547.42	2964.72	84.41	1.77	5.75	10.57
AGDP-0.8-60%-C	21.85996	25.43312	842.34	3380.21	80.05	1.75	4.40	6.20
AGDP-0.8-70%-C	21.38620	25.38444	548.10	2816.61	83.71	1.72	3.80	4.61
AGDP-0.8-80%-C	21.31012	25.41089	517.70	2672.65	83.77	1.69	4.04	5.23

2.4 镶嵌结构沥青焦的 Raman 光谱分析

Raman 光谱同样是表征炭材料微晶结构的重要方法, 九种镶嵌结构沥青焦的 Raman 光谱谱图如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 几种镶嵌结构沥青焦在 1360 和 1580 cm^{-1} 左右出现了两个非对称宽峰, 分别对应富炭非石墨化材料的 D 峰和 G 峰。为获得炭微晶更多详细信息, 将镶嵌结构沥青焦的 Raman 光谱进行分峰拟合处理^[22, 23, 26]。AGDP-0.3-50%-C 的分峰拟合谱图如图 5(b) 所示。

分峰拟合处理后, 镶嵌结构沥青焦的 D3 峰是由材料中无定形炭引起的, G 峰是材料中理想石墨炭引起的。九种镶嵌结构沥青焦的 Raman 光谱分峰拟合数据如表 5 所示。由表 5 可知, 沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 中理想石墨微晶含量分别为 10.35%、10.85% 和 9.82%, 均高于其他六种镶嵌结构沥青焦。而无定形炭含量分别为 9.18%、9.09% 和 9.21%, 均低于其他六种镶嵌结构沥青焦。相同焙烧温度下, AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 中理想石墨微晶含量高, 而无定形炭含量低。这主要是由于此三类沥青焦中“域型”和“流线型”中间相含量均高于其他六中沥青焦, 而“域型”和“流线型”中间相的高温可石墨化性优于镶嵌结构中间相。另外, 镶嵌沥青焦 AGDP-0.8-80%-C 中, 镶嵌结构含量最高(高达 87.21%)。因此, AGDP-

0.8-80%-C 中理想石墨炭的含量最低为 7.55%, 而无定形炭含量最高为 9.85%。Raman 光谱的分析结果与偏光显微结构分析结果和 XRD 分析结果相一致。

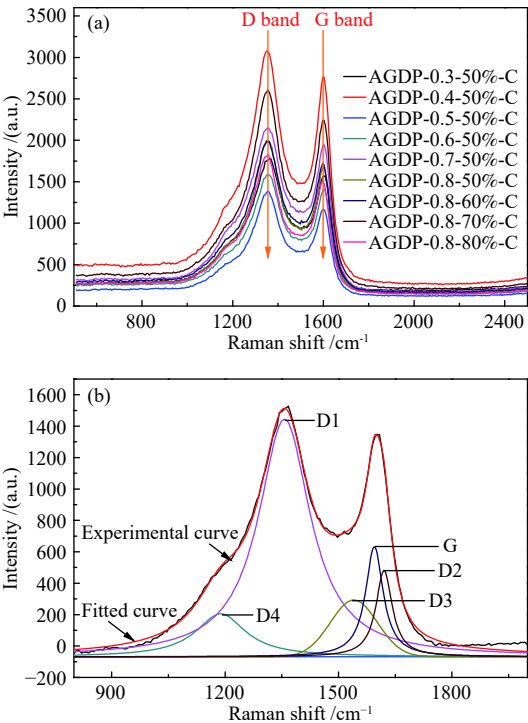


图 5 镶嵌结构焦的 Raman 光谱谱图(a)和 AGDP-0.3-50%-C 的拟合谱图(b)

Figure 5 Raman spectra of mosaic cokes (a) and curve-fitted graph of AGDP-0.3-50%-C (b)

表 5 镶嵌结构焦的分峰拟合数据
Table 5 Curve-fitting data of mosaic cokes

Sample	Integrate area					Ratio /%	
	I_{D1}	I_{D2}	I_{D3}	I_{D4}	I_G	I_G/I_{All}	I_{D3}/I_{All}
AGDP-0.3-50%-C	241513.7	29201.65	35629.39	41520.8	40177.34	10.35	9.18
AGDP-0.4-50%-C	541957.9	61585.15	88291.38	114910	81506.39	9.18	9.94
AGDP-0.5-50%-C	365501.6	41021.28	57707.57	88800.16	53698.82	8.85	9.51
AGDP-0.6-50%-C	274546.2	36099.4	45174.6	58339.46	39870.09	8.78	9.95
AGDP-0.7-50%-C	615535.8	63206.43	95462.96	162349.3	113947.1	10.85	9.09
AGDP-0.8-50%-C	419794.9	41435.38	64913.62	109506	69256.43	9.82	9.21
AGDP-0.8-60%-C	406857.8	50986.83	65061.17	96048.75	56192.3	8.32	9.64
AGDP-0.8-70%-C	503672.7	54928.00	78977.61	103660.2	66017.56	8.18	9.78
AGDP-0.8-80%-C	328627.9	46658.08	54453.43	81594.12	41748.72	7.55	9.85

2.5 镶嵌结构沥青焦的 SEM 分析

扫描电镜(SEM)是表征材料表面微观结构的重要方法, 九种镶嵌结构沥青焦的 SEM 照片如图 6 所示。

由图 6 可知, 九种镶嵌结构沥青焦的表面微观结构中均含有小片结构、纤维状结构和镶嵌结构。并且镶嵌结构沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 种小片结构和纤维

状结构更明显,而镶嵌结构沥青焦 AGDP-0.8-50%-C、AGDP-0.8-60%-C、AGDP-0.8-70%-C、和 AGDP-

0.8-80%-C 种镶嵌结构更明显,这一分析结果与偏光显微结构分析结果相吻合。

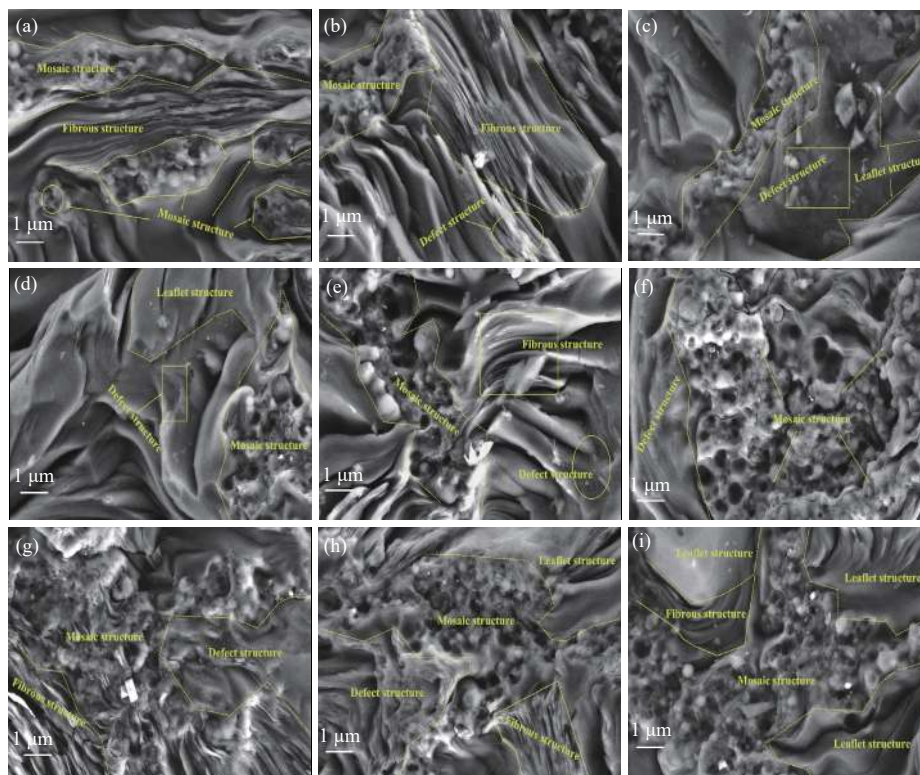


图 6 镶嵌结构沥青焦的 SEM 照片: (a) AGDP-0.3-50%-C, (b) AGDP-0.4-50%-C, (c) AGDP-0.5-50%-C, (d) AGDP-0.6-50%-C, (e) AGDP-0.7-50%-C, (f) AGDP-0.8-50%-C, (g) AGDP-0.8-60%-C, (h) AGDP-0.8-70%-C 和 (i) AGDP-0.8-80%-C

Figure 6 SEM graphs of mosaic cokes: (a) AGDP-0.3-50%-C, (b) AGDP-0.4-50%-C, (c) AGDP-0.5-50%-C, (d) AGDP-0.6-50%-C, (e) AGDP-0.7-50%-C, (f) AGDP-0.8-50%-C, (g) AGDP-0.8-60%-C, (h) AGDP-0.8-70%-C and (i) AGDP-0.8-80%-C

2.6 镶嵌结构沥青焦的显微强度分析

沥青焦的显微强度是表征炭骨架强度的重要方法,九种镶嵌结构沥青焦的显微强度分布情况如图 7 所示。

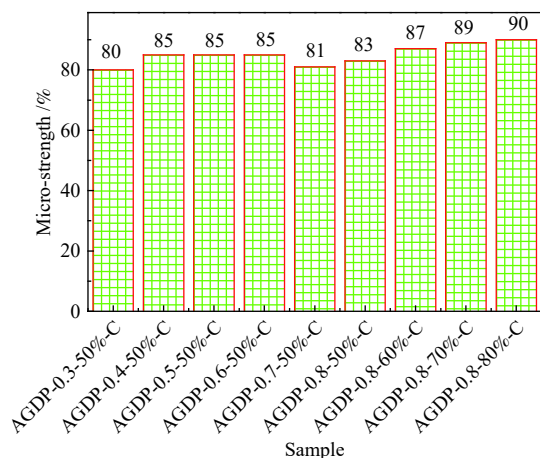


图 7 镶嵌结构沥青焦的显微强度

Figure 7 Micro-strength of mosaic cokes

沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 的显微强度分别为 80%、81% 和

83%,均低于其他六种镶嵌结构沥青焦。而镶嵌结构沥青焦 AGDP-0.8-80%-C 的显微强度最高,达到了 90%。这主要是由于制备沥青焦的重相沥青中 QI 含量不同引起的,制备沥青焦 AGDP-0.3-50%-C、AGDP-0.7-50%-C 和 AGDP-0.8-50%-C 的重相沥青中 QI 含量低于 7%,故而制备的沥青焦中镶嵌结构含量相对较低(表 3 所示)。而重相沥青 AGDP-0.8-50% 中 QI 含量高达 20.22%,因此,得到的镶嵌结构沥青焦 AGDP-0.8-50%-C 中镶嵌结构含量最高,达到 87.21%。根据相关文献报道^[20, 22, 23, 29]可知,沥青焦中镶嵌结构越高,其取向性较弱故而显微强度越高;而小片结构和纤维状结构的取向性强,故而显微强度相对较低。

3 结 论

本研究以高温煤焦油沥青为初始原料,通过混合溶剂萃取-沉降法获得九种 QI 含量迥异的重相沥青,并以重相沥青为原料制备镶嵌结构沥青焦。利用偏光显微镜、XRD、Raman 光谱、扫面电镜等方法重点考察了重相沥青中 QI 含量对沥青焦

光学显微结构分布、炭微晶分布情况以及显微强度的影响。

利用混合溶剂(焦化洗油和航空煤油)萃取沉降法处理煤沥青过程中,通过调节混合溶剂中焦化洗油和航空煤油的比例,以及抽取上层混合沥青溶液的质量可以调整重相沥青中 QI 含量。

QI 含量高于 7% 的重相沥青是制备镶嵌结构沥青焦的理想原料,制备的镶嵌结构沥青焦中镶嵌结构超过 82%,显微强度高于 85%。并且,重相沥青中 QI 含量越高,越有利于细粒镶嵌结构的生成。

参考文献

- [1] HOSSEINI M S, CHARTRAND P. Thermodynamics and phase relationship of carbonaceous mesophase appearing during coal tar pitch carbonization[J]. *Fuel*, 2020, **275**: 117899.
- [2] ZHANG X W, MA Z K, MENG Y C, XIAO M, FAN B L, SONG H H, YIN Y Z. Effects of the addition of conductive graphene on the preparation of mesophase from refined coal tar pitch[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2019, **140**: 274–280.
- [3] YUAN M, CAO B, MENG C Y, ZUO H M, LI A, MA Z K, CHEN X H, SONG H H. Preparation of pitch-based carbon microbeads by a simultaneous spheroidization and stabilization process for lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, **400**: 125948.
- [4] DONG Y, ZHU J Y, LI Q Q, ZHANG S, SONG H H, JIA D Z. Carbon materials for high mass loading supercapacitors: filling the gap between new materials and practical applications[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**: 21930–21946.
- [5] HU H, WU M B. Heavy oil-derived carbon for energy storage applications[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(15): 7066–7082.
- [6] LI L, LIN X C, HE J, ZHANG Y K, LV J X, WANG Y G. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2021, **155**: 105039.
- [7] YANG X, WANG X, TSANG D K L. The effect of thermal oxidation on the coefficient of thermal expansion of nuclear graphite[J]. *J Mater Sci*, 2020, **55**: 7805–7815.
- [8] NIU H, ZUO P, SHEN W, QU S. Evaluating multi: tep oxidative stabilization behavior of coal tar pitch-based fiber[J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, e50002.
- [9] 林雄超, 盛喆, 邵苛苛, 许德平, 王永刚. 煤焦油沥青族组成对针状焦中间相结构的影响[J]. 燃料化学学报, 2021, **49**(2): 151–159. (LIN Xiong-chao, SHENG Zhe, SHAO Ke-ke, XU De-ping, WANG Yong-gang. Influence of group component distribution of coal tar pitch on mesophase structure development of needle coke[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(2): 151–159.)
- [10] ZHU Y M, HU C S, ZHAO C L, XU Y L, GAO L J, ZHAO X F. Thermal conversion behavior of medium-low-temperature coal tar pitch during liquid-phase carbonization process[J]. *ChemistrySelect*, 2019, **4**: 11886–11892.
- [11] ZHU Y M, ZHAO X F, YUAN J, ZHAO C L, HU C S. Changes in structure of coal liquefied pitch during liquid-phase carbonization process[J]. *Carbon Lett*, 2019, **29**(1): 37–45.
- [12] GAO F, ZANG Y H, WANG Y, GUAN C Q, QU J Y, WU M B. A review of the synthesis of carbon materials for energy storage from biomass and coal/heavy oil waste[J]. *New Carbon Mater*, 2021, **36**(1): 34–48.
- [13] 许蕾, 王相君, 杨桃, 池永庆, 宋燕, 宋怀河, 刘占军. 高温煤沥青不同组分中间相形成过程[J]. 新型炭材料, 2020, **35**(5): 599–608. (XU Lei, WANG Xiang-jun, YANG Tao, CHI Yong-qing, SONG Yan, SONG Huai-he, LIU Zhan-jun. Formation of mesophase from the components of high temperature coal tar pitch[J]. *New Carbon Mater*, 2020, **35**(5): 599–608.)
- [14] ZHU Y M, SUN S S, XU Y L, ZHAO C L, HU C S, CHENG J X, ZHAO X F. Preparation and characterization of pitch coke from oxidized polymerized pitch[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2020, e2497.
- [15] 方登科, 杨栋梁, 杨侨, 李轩科. 以石油焦和高温煤沥青制备各向同性石墨材料的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2012, **35**(4): 298–303. (FANG Deng-ke, YANG Dong-liang, YANG Qiao, LI Xuan-ke. Preparation of isotropic graphite from petroleum coke and high-temperature coal tar pitch[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2012, **35**(4): 298–303.)
- [16] MOSKALEV I V, KISELKOVA D M, ABATUROV A L. Formation of isotropic coke microstructure. 1. Production of isotropic coke from mixtures of the anthracene fraction and coal pitch[J]. *Coke Chem*, 2021, **63**(10): 481–494.
- [17] ABATUROV A L, MOSKALEV I V, KISELKOVA D M, STRELNIKOV V N. Production of isotropic coke from shale: Microstructure of coke from the thermally oxidized distillation residue of shale tar[J]. *Coke Chem*, 2018, **61**(11): 433–446.
- [18] 袁观明, 薛政, 崔正威, 董志军, 李轩科, 张中伟, 王俊山. 高定向石墨块的控制制备及其导热性能影响因素研究[J]. 无机材料学报, 2017, **32**(6): 587–595. (YUAN Guan-ming, XUE Zheng, CUI Zheng-wei, DONG Zhi-jun, LI Xuan-ke, ZHANG Zhong-wei, WANG Jun-shan. Controlled preparation and thermal conductivity of highly oriented graphite blocks[J]. *J Inorg Mater*, 2017, **32**(6): 587–595.)
- [19] THEODOSIOU A, JONES A N, BURTON D, POWELL M, ROGERS M, LIVESEY V B. The complete oxidation of nuclear graphite waste via thermal treatment: An alternative to geological disposal[J]. *J Nucl Mater*, 2018, **507**: 208–217.
- [20] ZHU Y M, XU Y L, HU C S, YIN X T, ZHAO C L, GAO L J, ZHAO X F. Preparation and characterization of mosaic coke from heavy-phase coal pitch[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2019, e2369.
- [21] ZHU Y M, ZHAO C L, XU Y L, HU C S, ZHAO X F. Preparation and characterization of coal pitch-based needle coke (Part I): the effects of aromatic index (F(A)) in refined coal pitch[J]. *Energy Fuels*, 2019, **33**: 3456–3464.
- [22] ZHU Y M, HU C S, XU Y L, ZHAO C L, YIN X T, ZHAO X F. Preparation and characterization of coal pitch-based needle coke (Part II): the effects of β resin in refined coal pitch[J]. *Energy Fuels*, 2020, **34**: 2126–2134.

- [23] ZHU Y M, LIU H M, XU Y L, HU C S, ZHAO C L, CHENG J X, CHEN X X, ZHAO X F. Preparation and characterization of coal pitch based needle coke (Part III): The effects of quinoline insoluble in coal tar pitch[J]. *Energy Fuels*, 2020, **34**(7): 8676–8684.
- [24] YANG Y S, WANG C Y, CHEN M M, ZHENG J M. The role of primary quinoline insoluble on the formation of mesocarbon microbeads[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, **92**(1): 154–157.
- [25] PETROVA B, TSYNTSARSKI B, BUIDINOVA T, PETROV N, ANIA C O, PARRA J B, MLADENOV M, TZVETKOV P. Synthesis of nanoporous carbons from mixtures of coal tar pitch and furfural and their application as electrode materials[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, **91**: 1710–1716.
- [26] HE X Q, LIU X F, NIE B S, SONG D Z. FTIR and Raman Spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. *Fuel*, 2017, **206**: 555–563.
- [27] ZHU Y M, TANG S, ZHAO X F, GAO L J. Co-carbonization of single coking coal and pyrolytic extracts from datong long-flame coal[J]. *Metall Res Technol*, 2019, **116**(1): 115.
- [28] ZHU Y M, ZHAO X F, GAO L J, LV J, CHENG J X, LAI S Q. Study on the pyrolysis characteristic and the microstructure of the pyrolysis products of β resins from different coal tar pitch[J]. *J Chem Soc Pak*, 2018, **40**: 343–353.
- [29] 王成扬, 陈明鸣, 李明伟. 沥青基炭材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
(WANG Cheng-yang, CHEN Ming-ming, LI Ming-wei. Pitch-Based Carbon Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.)
- [30] 李磊, 林雄超, 刘哲, 张玉坤, 寇世博, 王永刚. 煤系针状焦偏光显微结构的识别及定量分析[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(3): 265–273.
(LI Lei, LIN Xiong-chao, LIU Zhe, ZHANG Yu-kun, KOU Shi-bo, WANG Yong-gang. Identification and quantitative analysis of polarized light microstructure of coal-derived needle coke[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(3): 265–273.)