秦志宏,单　良,刘　旭,等. 基于源质的煤基中间相小球体生成与可控演化[J]. 煤炭学报,2015,40(11):2733-2740. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0176

Qin Zhihong,Shan Liang,Liu Xu,et al. Formation and controllable evolution of coal-based mesophase spherule from coal dense medium component[J]. Journal of China Coal Society,2015,40(11):2733-2740. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0176

基于源质的煤基中间相小球体生成与可控演化

秦志宏[1,2],单　良[1,2],刘　旭[1],郭　伟[1],卜良辉[1,2]

(1. 中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州　221116;2. 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室,江苏 徐州　221116)

摘　要: 煤全组分族分离所得的密中质组是中间相小球体生成的来源物质(即源质)。以该源质为原料,制备煤基碳质中间相。考察了炭化过程中温度、恒温时间、氮气流速、原料进样方式和添加剂等因素对中间相小球体生成过程的影响,探讨了中间相小球体演化过程的可控性。结果表明:温度、恒温时间、进样方式是影响中间相小球体生成的主要因素,能够控制生成中间相小球体粒径大小;温度升高或恒温时间延长均会加剧原料分子的热反应,促进中间相小球体的生成和融并;大面积的融并将使粒度迅速增加,部分球体解体,球体数目下降,最终形成体中间相;进样方式主要通过影响小球体演化过程中挥发性气体的逸出及原料颗粒间热传递效率影响小球体的生成和发展;氮气流速起到辅助调控作用;添加剂的加入促进了原料成核,加速了小球体的生成。

关键词: 煤;密中质组;源质;中间相小球体;生成规律

中图分类号: TQ533　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253-9993(2015)11-2733-08

Formation and controllable evolution of coal-based mesophase spherule from coal dense medium component

QIN Zhi-hong[1,2],SHAN Liang[1,2],LIU Xu[1],GUO Wei[1],BU Liang-hui[1,2]

(1. *School of Chemical Engineering and Technology,China University of Mining and Technology,Xuzhou*　221116,*China*;2. *Key Laboratory of Coal Processing & Efficient Utilization,Ministry of Education,Xuzhou*　221116,*China*)

Abstract: Coal dense medium component from the coal all-components group separation serves as the material. The coal-based carbonaceous mesophase was prepared from the coal dense medium component. By adjusting the carbonization temperature,holding time,flow rate of N_2,form of sample introduction and content of additives to investigate the effects on the generation of the mesophase spherule. The controllability in the evolution process of mesophase spherule was discussed. The results show that the carbonization temperature,the holding time and the manner of sample introduction are the major factors to effect the generation of the mesophase spherule. The particle size of the mesophase spherule is controlled by the factors. With the temperature raises and the holding time prolonges,the thermal reaction of resource material molecules is strengthened and the generation and aggregation rate of spherules increases. Then the size of spherules increases by aggregation. When the size is too much to keep the sphere,the spherules break up to form bulk mesophase,which results in the spherule number decreasing. The generation and growth of spherules can be affected by the manner of sample introduction which has influence on the escape of volatile gas and the thermal transmission efficiency among the material particles. The flow rate of N_2 assists the controllability in the evolution process of mesophase spherule. The additives promote the materials to generate the nucleus of the mesophase spherule,therefore

收稿日期: 2015-02-09　　**责任编辑:** 张晓宁

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214900);国家自然科学基金资助项目(51274201);国家自然科学基金煤炭联合基金资助项目(U1361116)

作者简介: 秦志宏(1963—),男,安徽安庆人,教授,博士生导师。E-mail: qinzh1210@163.com

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

accelerate the generation of the mesophase spherule.

Key words: coal; dense medium components; source material; mesophase spherule; rule of generation

中间相是由平面芳烃大分子平行排列而成的盘状相列型液晶，是制备优质炭材料的理想前驱体[1-3]。煤基碳质中间相通常由煤沥青制得[4]，而煤沥青则由煤经干馏得到的煤焦油进一步蒸馏后获得，其中烟煤的中间相小球体生成温度在 350 ~ 500 ℃。秦志宏等[5-7]在研究煤结构过程中，首次通过常压室温下的萃取反萃取法将煤分成四大组分，即重质组、密中质组、疏中质组和轻质组。其中密中质组具有煤焦油沥青的类似特点，在室温条件下生成了喹啉可溶性类小球体，并且在常温条件下实现了这种类小球体的长大、接触和合并[8]。当对各族组分进行炭化实验时，只有密中质组才能生成中间相小球体。密中质组是煤基中间相小球体的来源物质，即源质[8]。

中间相炭微球(MCMB)是用来制作锂离子电池负极材料和高比表面积活性炭的理想原料。MCMB 的粒径对锂离子电池电化学性能有重要影响，随着 MCMB 平均粒径的增大，电极的充电容量和不可逆容量减小，首次充放电效率增加[9-11]。小粒径 MCMB 的高比表面积、组分单纯以及独特的石墨韧带网状结构使其适合用来制备中间相炭材料基高比表面积活性炭[12]。而 MCMB 的平均粒径由中间相小球体的大小直接决定。因此研究煤基中间相小球体的生成规律，实现小球体的粒径可控，对于控制煤基 MCMB 的生成质量十分重要。本文以煤密中质组为原料制备煤基炭质中间相，考察炭化过程中温度、恒温时间、氮气流速、原料进样方式和添加剂等因素对中间相小球体生成过程的影响，为实现煤基中间相小球体演化过程的可控提供参考。

1 实 验

选择淮童亭煤为实验用煤。通过 CS_2/NMP 混合溶剂(体积比 1∶1)对煤样进行全组分分离[5]，将煤样分离为重质组、疏中质组、密中质组以及轻质组四大组分。原料煤和密中质组的工业分析、元素分析数据见表 1，密中质组的族组成、软化点及真密度分析数据见表 2。

表 1 煤样及密中质组的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal sample and dense medium component

煤样	工业分析/%				元素分析/%					H/C
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O^*_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	
原煤	1.27	24.20	24.94	75.06	84.46	5.13	8.24	1.73	0.33	0.77
密中质组	1.70	0.02	53.44	46.56	83.86	6.33	5.78	2.57	1.46	0.91

表 2 煤密中质组的组成及性质分析

Table 2 Analytical data of coal dense medium component

HS/%	HI-TS/%	TI-QS/%	QI/%	SP/℃	d_{true}/(g·cm^{-3})
21.94	60.74	17.32	0	145.8	1.12

注：HS 为正庚烷可溶物含量；HI-TS 为正庚烷不溶甲苯可溶物含量；TI-QS 为甲苯不溶喹啉可溶物含量；QI 为喹啉不溶物含量；SP 为软化点；d_{true}为真密度。

煤密中质组(约 0.5 g)的炭化反应在管式炭化炉中进行，以 N_2为保护气。方法为：从室温开始以一定的升温速率和 N_2流速升温到预定的温度后恒温一段时间，之后自然降温。考察炭化过程中炭化温度、恒温时间、N_2流速、进样方式以及添加剂对中间相小球体生成过程的影响。

取出富含中间相的炭化产物，经制片和抛光处理后，采用 Axioskop 40 Pol 型偏光显微镜进行中间相小球体观测、照相和分析。

按照中间相生成机理[13]，黏结性烟煤在炭化过程中，其镜质组变为胶质体时，一些聚合的芳香层片开始有序聚集形成很微小的球体，这些小球体逐渐接触、融并、长大，最后成为各向异性中间相。由于各个阶段的小球体均具有有序芳香层片结构，因而表现出各向异性。在偏光显微镜下观测时，转动不同角度，这些各向异性小球体便会呈现出不同亮度。

分析采用 Nano measure 1.2(Department of Chemistry, Fudan University)和 Image J 1.43(Sun Microsystems, U.S.A)软件进行，以某粒径范围内球体粒径的平均值代表该粒径范围内小球体的粒径，通过式(1)计算得到粒径分布，由式(2)得到球体的平均粒径，

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

并以单位面积内中间相的面积百分数作为中间相面积分数(简称面积分数) 。

$$D = \frac{N_i}{N_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \sum AD \quad (2)$$

式中,D 为颗粒分布,%; N_i 为某粒径小球体颗粒数; N_0 为所有小球体颗粒数; S 为平均粒径,μm; A 为某粒径范围内球体粒径的平均值,μm。

2　结果与分析

2.1　中间相小球体的观测

由图 1 可见,多数中间相小球体球形度较好,部分因为球体叠加形成不规则的形貌。小球体亮度不均,是因为各小球体芳香层片堆砌角度不同所致。小球体粒度有大有小,说明在该温度下小球体的生成、融并和长大是同步进行的。一些小球体通过融并长大为更大的球体,而另一些小球体则可能刚刚生成。由于源质的复杂性,其分解、聚合反应也是高度复杂的。源质中的不同组分会有不同的反应条件,这造成了小球体会在不同温度不同时间里生成。

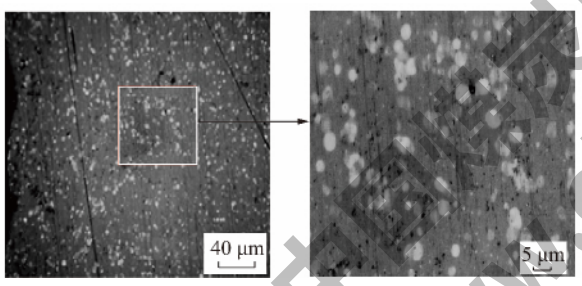


图 1　光学显微照片及局部放大图(炭化温度 425 ℃,恒温时间 1 h)

Fig. 1　Partial enlargement and optical micrograph(425 ℃,1 h)

2.2　温度对中间相小球体生成过程的影响

图 2 为炭化产物收率与温度的关系。可见,随着温度的升高,炭化产物收率总体呈下降趋势,在 400 ~ 410 ℃降尤为明显。引起炭化产物收率减少的主要原因有两方面: 一是液相炭化反应过程中原料中轻组分的挥发; 二是热解过程中形成的低分子化合物以气体形式逸出。因为炭化温度能够影响原料缩聚反应的深度,在相同的反应时间内,反应温度越高,热裂解和热聚合反应就越剧烈,从而造成了炭化产物收率随着炭化温度的升高呈逐渐降低的趋势。

在 400 ~ 450 ℃范围内,以 10 ℃作为一个温度点,考察炭化温度对生成中间相小球体的影响(图 3, 4) 。此时恒温时间均为 2 h,升温速率 1 ~ 4 ℃/min,氮气流速 0.2 L/min,坩埚散装进样。

从图 3,4 可以看出,不同温度下的球体粒径均基

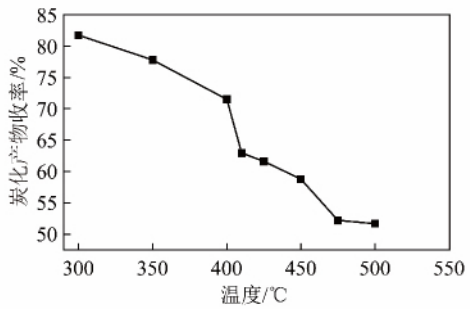


图 2　炭化产物收率与反应温度的关系

Fig. 2　Relationship between carbonization yield and reaction temperature

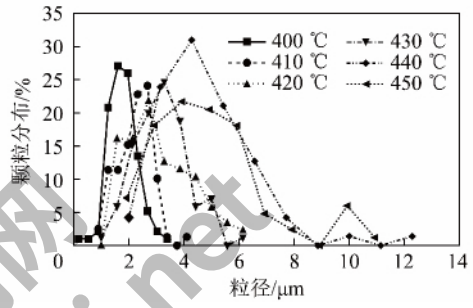


图 3　不同炭化温度下中间相小球体的粒度分布

Fig. 3　Size distribution of mesophase spherules at different carbonization temperatures

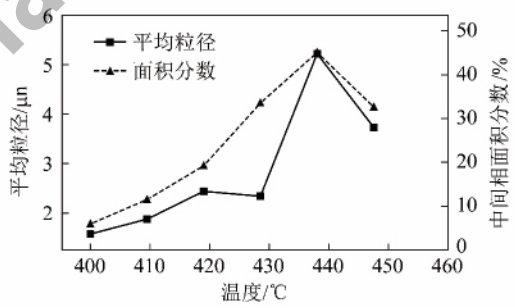


图 4　不同炭化温度下中间相小球体的平均粒径和中间相面积分数

Fig. 4　Average size and area fractions of mesophase spherules at different temperatures

本成正态分布,且随着温度升高,粒径分布曲线向大粒径方向移动,平均粒径和面积分数都有所增加。440 ℃时,平均粒径和面积分数最大。440 ℃之后,平均粒径和面积分数均减小。炭化温度是中间相小球体生成与发展的最重要影响因素。源质生成小球体的过程包括: 源质中的核心芳环结构通过缩聚和自组装过程生成中间相小球体基核,基核进一步转移与聚集融合成球包,球包融并形成小球体[8]。但 400 ℃时由于反应活性较低,生成的中间相小球体较少,粒径也较小。随着温度进一步提高,源质分子发生剧烈分解、聚合等一系列化学反应,形成更多的中间相小球体,且小球体之间发生融并,导致平均粒径

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

和面积分数均增加。温度达到 440 ℃后,表面张力难以维持其球形,球体发生解体[14],所以平均粒径和面积分数下降。450 ℃时,原来较小粒径的部分球体之间此时融并成更大粒径,原来较大的球体粒度达到一定程度而发生解体,还有部分中间相已经炭化,因此粒径分布曲线稍有转折。

2.3 恒温时间对中间相小球体生成过程的影响

图 5 为炭化产物收率与恒温时间的关系。可见,不同温度下,炭化产物收率随恒温时间呈下降趋势且逐渐变缓。源质的热转化过程分为 2 个阶段: 首先是通过热化学反应发生环烷烃和烷基侧链的断裂,生成很多小分子自由基,这些自由基进一步发生相互反应生成低分子挥发性物质并以气体的形式散逸到体系外; 随着炭化反应的进行,稠环芳烃经过缩合、聚合、环化和芳构化使结构逐渐变大,并缩合成中间相小球体。在热反应初期,源质中本身含有的轻组分和经过热分解产生的挥发性气体的逸出会导致炭化产物的收率急剧降低; 随着反应的进行,后期进行的主要是热缩聚反应,而热分解反应基本完成,所以炭化产物的收率下降速率变缓。

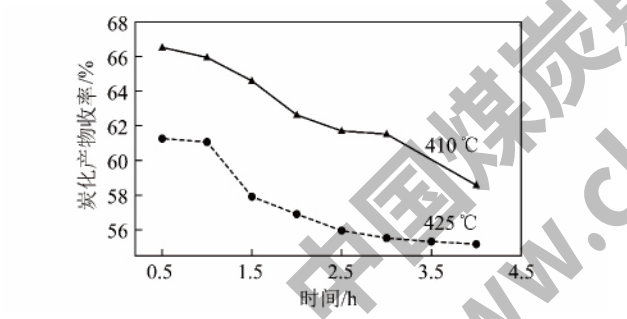


图 5 不同恒温时间对炭化收率的影响

Fig. 5 Effect of holding time on the carbonization yield

固定炭化温度 425 ℃时,考察恒温时间分别为 0.5,1.0,2.0,3.0,4.0 h 时炭化产物中间相小球体的生成与分布情况,结果如图 6,7 所示。此时升温速率为 1 ~ 4 ℃/min,氮气流速为 0.2 L/min,坩埚散装进样。

从图 6,7 可以看出,与温度对小球体粒径的影响相类似,随着恒温时间的延长,粒径分布曲线向大粒径方向移动。恒温 2.0 h 内,随着恒温时间的延长平均粒径不断增大; 2.0 h 后,平均粒径减小; 恒温时间到达 3.0 h,平均粒径又有所增大。面积分数随恒温时间的延长逐渐增加,3.0 h 后基本不变。恒温 0.5 ~ 1.0 h 时,源质通过热解和缩聚反应生成小球体基核,基核通过一系列的堆积和融并形成小球体[15-16]。但此阶段小球体数目较少,粒径虽不断增大但总体较小。随着反应时间的延长,新的小球体生

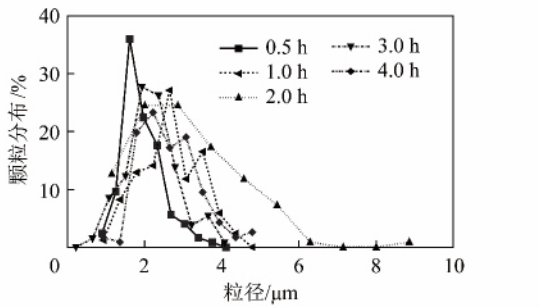


图 6 不同恒温时间下中间相小球体的粒径分布

Fig. 6 Size distribution of mesophase spherules at different holding time

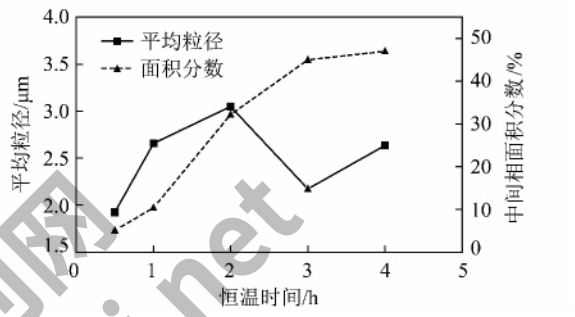


图 7 不同恒温时间下中间相小球体的平均粒径和中间相面积分数

Fig. 7 Average size and area fractions of mesophase spherules at different holding time

成速率不断加快,而小球体之间的融并持续进行,使得面积分数显著增加,平均粒径继续增大。反应 2.0 h 后,在面积分数依然增加的同时,平均粒径却大幅度下降,这是由于此时是小球体的爆发性生成阶段,在某一个短暂时间内小球体迅速生成,造成体系内液相量大量减少,融并速率减慢。反应 3.0 h 后,新的小球体生成极少,而融并持续缓慢进行,平均粒径增加,而面积分数基本不变。

2.4 氮气流速对中间相小球体生成过程的影响

图 8 为炭化产物收率与氮气流速的关系。可见,随着氮气流速的增加,炭化产物收率急剧下降,氮气流速达到 0.1 L/min 后,炭化产物收率基本不变。这说明当 N_2 流速较低时,热反应产生的挥发性气体不能及时排出,抑制了源质分子裂解缩聚反应的进一步进行,收率较高。而 N_2 流速超过 0.1 L/min 后,无论 N_2 流速多高,均能及时排出生成的挥发性气体,因而对炭化产物收率基本不造成影响。

在固定炭化温度 425 ℃、恒温时间 2 h 升温速率 1 ~ 4 ℃/min 的条件下,坩埚散装进样,考察不同的氮气流速对中间相小球体生成的影响。从图 9,10 可以看出,当氮气流速较低时,小球体粒度分布较均匀,总体来看平均粒径和面积分数较小。随着 N_2 流速的增

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

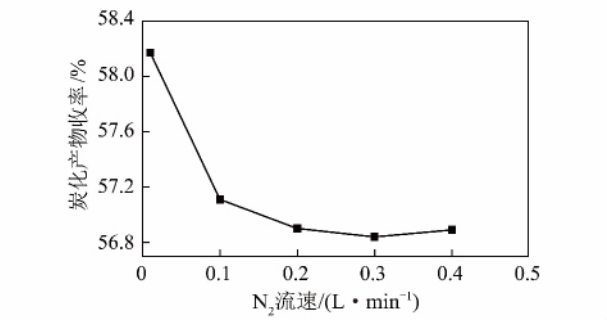


图 8　N_2 流速对炭化收率的影响

Fig. 8　Effect of flow rate of N_2 on the carbonization yield

大,平均粒径和面积分数增大,当 N_2 流速增大到 0.20 L/min,气体流速对于球体粒径的影响减小。在低氮气流速下,热反应过程中生成的小分子挥发性气体排出缓慢,热交换效率受到抑制,制备得到的中间相小球体不能进一步的融并、长大,所以得到的中间相小球体粒径小、中间相面积分数也较小。随着氮气流速的增大,反应过程中产生的挥发性气体被排出,中间相小球体的平均粒径和面积分数逐渐增大。但当气流速度进一步增大到 0.2 L/min 之后,足以及时排除体系内产生的挥发性气体,使体系周围总是充满氮气,热交换情况稳定,故中间相球体没有明显变化。

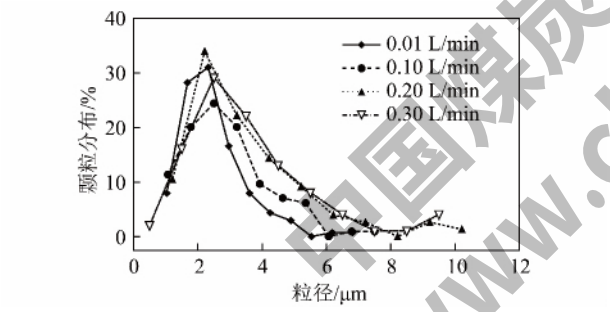


图 9　不同 N_2 流速下中间相小球体的粒径分布

Fig. 9　Size distribution of mesophase spherules at different flow rate of N_2

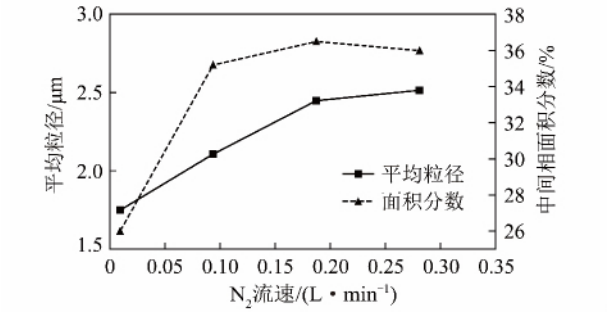


图 10　不同 N_2 流速下中间相小球体的平均粒径和面积分数

Fig. 10　Average size and area fractions of mesophase spherules at different flow rate of N_2

2.5　进样方式对中间相小球体生成过程的影响

图 11 为炭化产物收率与进样方式的关系。可见,压片方式下的炭化收率均高于坩埚散装物料的炭化收率。这是由于经过压片,源质颗粒接触成块,颗粒间隙缩小,热量传递到内部颗粒表面相对散装进样来说十分困难,同时热反应产生的挥发性气体不易散逸出去,从而抑制了源质裂解、缩聚反应的进行,炭化产物收率较高。而在同样压片进样时,压片的制备压力越高,炭化产物收率越低。这是因为随着制备压力的提高,压片更加密实,颗粒间隙更小,热量传递到内部相对更易,热反应更快。此时虽然挥发性气体逸出相对不易,但由于热量传递是反应的控制步骤,因而炭化收率降低。

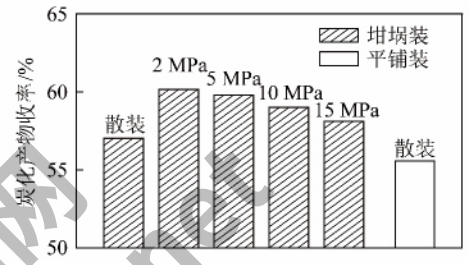


图 11　进样方式对炭化收率的影响

Fig. 11　Effect of different introduction manner on the carbonization yield

在固定炭化温度 425 ℃、恒温时间 2 h、升温速率 1~4 ℃/min、氮气流速 0.20 L/min 的条件下,分别将源质原料散装堆积、压片后放置于坩埚中以及散装平铺于浅平槽中 3 种方式进行炭化反应,结果如图 12 和图 13 所示。

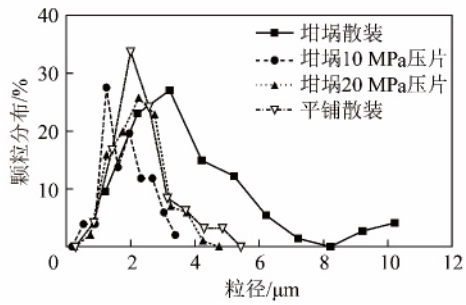


图 12　不同进样方式下中间相小球体的粒径分布

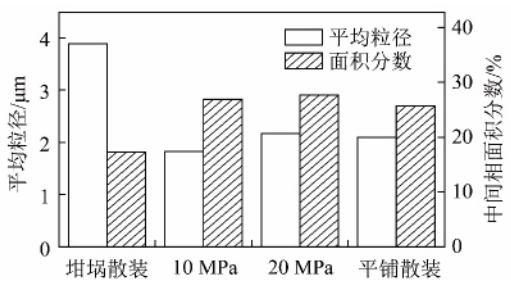


图 13　不同进样方式下中间相小球体的平均粒径和面积分数

Fig. 13　Average particle size and area fractions of mesophase spherules in different manner of sample introduction

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

由图 12,13 可以看出,原料以坩埚散装方式进样时,面积分数较小,平均粒径较大; 坩埚压片进样时,颗粒粒径变小,面积分数增大,而压力的增大使平均粒径略有增大。原因是压力的加入使原料颗粒变得紧密,有利于小球体基核的生成,基核不断转移并和形成小球体,但是压力限制了小分子物质挥发,影响了体系的热效率,从而不利于小球体的长大; 随着压力增大,源质颗粒间距离减小,有利于小球体之间的融并,因此粒径增加。相比于坩埚散装,平铺散装进样时,生成的小球体粒径分布更均匀,平均粒径较小,面积分数增大。因为平铺散装进样时,原料与炭化炉接触面积比较大,热分解、缩聚反应剧烈,体系形成较多的基核并转化为小球体,但由于体系内挥发性物质较早地逸出,体系流动性迅速变差,生成的小球体没有足够的时间发育、融并[17],因此虽数量多但粒径较小。

2.6 添加剂对中间相小球体生成过程的影响

图 14 反映了添加炭黑和煤焦油沥青对原料炭化产物收率的影响。可以看出,反应体系中加入炭黑后中间相收率明显增加,但低于理论计算值,说明炭黑的加入促进了源质炭化反应。煤焦油沥青本身在同样条件下的炭化收率约为 42.45%,比煤密中质组源质产生的挥发性物质更多,显然其添加量越多,炭化产物收率越低。

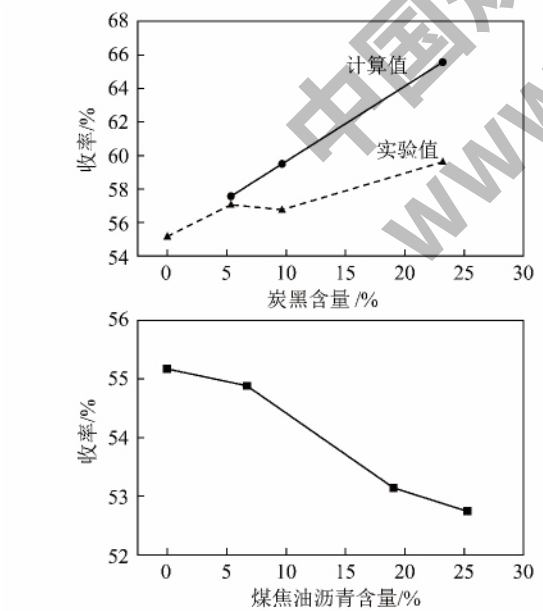


图 14 添加炭黑或煤焦油沥青对炭化收率的影响

Fig. 14 Effect of different content of carbon black or blended asphalt on carbonization yield

分别选择炭黑和煤焦油沥青作为添加剂。固定炭化温度为 425 ℃,恒温 2 h,升温速率 1 ~ 4 ℃/min,氮气流速 0.20 L/min,坩埚散装进样。

图 15,16 分别为加入不同含量的炭黑后中间相小球体的粒径分布、平均粒径和面积分数。可见,炭黑的加入使球体的粒径分布更加均匀,随着炭黑加入量的增加,生成小球体的平均粒径增大,面积分数基本不变。炭黑含量增加到 3.27% 后,面积分数开始增大,当炭黑加入量增加到 5.36% 后,随着炭黑含量的增加,平均粒径和面积分数开始减小。炭黑的加入降低了中间相生成的活化能[18],加速了小球体基核的形成,有利于小球体的初生,炭黑加入量过多时,炭黑颗粒吸附在小球体表面,中和了小球体之间相互融并的表面能,因此初生球体无法融并,平均粒径和面积分数减小。

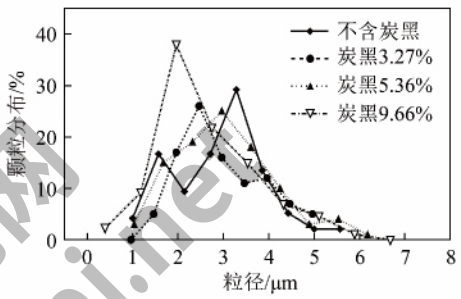


图 15 炭黑含量对中间相小球体粒径的影响

Fig. 15 Effect of different percentage of carbon black on size distribution of mesophase spherules

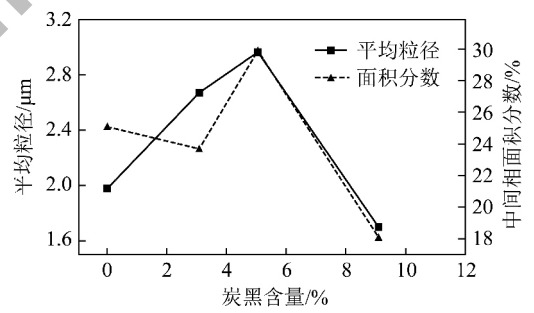


图 16 炭黑含量对中间相小球体平均粒径和面积分数的影响

Fig. 16 Effect of different percentage of carbon black on average size of mesophase spherules and area fraction

图 17,18 分别为加入不同含量的煤焦油沥青后中间相小球体的粒径分布、平均粒径和面积分数。可以看出,与纯密中质组炭化产物相比,加入少量(6.71%)煤焦油沥青后,粒径分布相对均匀,集中分布在 2.32 ~ 4.46 μm 粒径范围内,平均粒径与面积分数均有一定量的增加; 加入 18.99% 煤焦油沥青时,粒度显著增大,81% 分布在 4.11 ~ 8.39 μm 大粒径区域,而面积分数变化不大; 当加入过量煤焦油沥青(25.17%)后,粒度分布散乱,在不同粒径范围均有一定分布,平均粒径迅速下降。

表 3 为不同煤焦油沥青混合物族组成。可以看出,不同含量煤焦油沥青混合物的各族组成中正庚烷

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

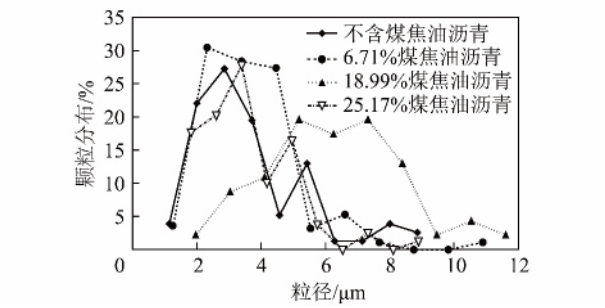


图 17　煤焦油沥青含量对中间相小球体粒径的影响

Fig. 17　Effect of different percentage of coal tar pitch on size distribution of mesophase spherules

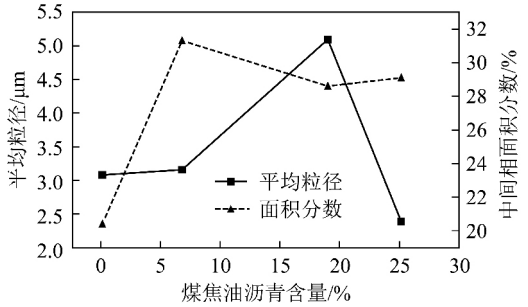


图 18　不同煤焦油沥青含量对中间相小球体平均粒径和面积分数的影响

Fig. 18　Effect of different percentage of coal tar pitch on average size and area fraction of mesophase spherule

表 3　不同比例共混沥青的族组成

Table 3　Group compositions of different proportion of blended asphalt　%

煤焦油沥青含量	HS	HI-TS	TI-QS	QI
0	21.94	60.74	17.32	0
6.71	21.07	61.84	16.70	0.40
18.99	19.47	63.85	15.56	1.13
25.17	18.66	64.86	14.98	1.49
100	8.92	77.12	8.03	5.93

可溶物(HS)含量、正庚烷不溶甲苯可溶物(HI-TS)含量、甲苯不溶喹啉可溶物(TI-QS)相对含量基本没变,而喹啉不溶物(QI)相对含量则有较大变化。QI 在中间相生成过程中有降低活化能的作用,促进成核,有利于中间相初期形成的小球体均匀化[19]。因此当煤焦油沥青含量较少时(6.71%),混合沥青中 QI 含量虽仅为 0.40%,球体的生成速度优于其融并速度,球体数量增多,但粒径较小。当煤焦油含量增至 18.99%时,QI 含量显著增加至 1.13%,此时体系生成更多的球体,这些球体相互融并成更大的球体;当达到一定尺寸时,由于表面张力不能再维持球体形状而解体,进一步形成体中间相。而当煤焦油沥青含量达到 25.17%时,QI 含量进一步提高,较多的 QI 容易聚集在小球体表面,阻碍球体间相互靠近融并,形成中间相分布不均匀的镶嵌型体中间相。

2.7　中间相小球体的生成规律

在所有影响中间相小球体演化过程的因素中,炭化温度、恒温时间以及进样方式方式可控性更强。400 ℃以下或恒温 0.5 h 以下时,没有小球体生成;当温度升高或者恒温时间延长后,原料分子的热反应加剧,促进了中间相小球体的生成;温度继续升高或恒温时间继续延长,球体通过进一步的融并,粒径增大。

之后,球体间因为大面积的融并粒度迅速增加,部分球体裂解,球体数目下降,最终形成体中间相。进样方式主要通过影响小球体演化过程中挥发性气体的逸出及原料颗粒间热传递效率影响基核的生成和发展。

当炭化温度在 400~410 ℃范围内,恒温 2 h,源质坩埚散装进样;或当炭化温度为 425 ℃,恒温 0.5 h,源质坩埚散装进样;亦或当炭化温度为 425 ℃,恒温 2 h,坩埚 10 MPa 压力压片进样,均可得到平均粒径为 1~2 μm 的小粒径球体。当炭化温度在 420~430 ℃范围内,恒温 2 h,源质以坩埚散装进样;或当炭化温度为 425 ℃,恒温 2 h,源质以 20 MPa 压力压片置于坩埚中或以平铺散装方式进样,均可得到平均粒径为 2~3 μm 的小球体。而当源质以散装置于坩埚中进样,通过调节炭化温度至 440 ℃,恒温 2 h,或调节炭化温度为 425 ℃,恒温 1~2 h,均可得到平均粒径为 3 μm 以上的大粒径球体。

3　结　　论

(1) 炭化温度、恒温时间及进样方式是影响源质生成中间相小球体的主要可控因素。

(2) 温度 400 ℃以下或恒温时间小于 0.5 h 时,没有小球体生成;当温度升高或者恒温时间延长后,原料分子的热反应加剧,促进了中间相小球体的生成;温度继续升高或恒温时间继续延长,球体通过进一步的融并,粒径增大。之后,球体间因为大面积的融并粒度迅速增加,部分球体解体,球体数目下降,最终形成体中间相。

(3) 进样方式主要通过影响小球体演化过程中挥发性气体的逸出及原料颗粒间热传递效率影响小球体的生成和发展。

(4) 氮气流速在中间相小球体演化过程中起到辅助调控的作用,而添加剂的加入可促进原料成核,加速小球体的生成。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

感谢江苏高校优势学科建设工程项目的资助;感谢中国矿业大学资源与地球科学学院金法礼老师在测试分析方面所给予的帮助。

参考文献:

[1] 大谷杉郎,真田雄三. 张名大,杨俊英,译. 炭化工学基础[M]. 兰州: 兰州炭素厂研究所,1985: 166-167.

[2] 花双平,张 博,宋怀河,等. 煤沥青基中间相沥青的制备研究[J]. 炭素技术,2009,28(6):6-10.
Hua Shuangping, Zhang Bo, Song Huaihe, et al. The preparation of coal tar based mesophase pitch [J]. Carbon Techniques, 2009, 28(6):6-10.

[3] 李生华,梁文杰,朱亚杰. 碳质中间相研究的进展Ⅱ. 向列相液晶与碳质中间相[J]. 炭素,1993(3):7-12.
Li Shenghua, Liang Wenjie, Zhu Yajie. Research progress of carbonaceous mesophase Ⅱ. Nematic phase liquid crystal and the carbonaceous mesophase [J]. Carbon, 1993(3):7-12.

[4] 周 颖,安 光,王六平,等. 中间相沥青及其应用研究进展[J]. 化工进展,2011,30(11):2456-2460.
Zhou Ying, An Guang, Wang Liuping, et al. The research progress of the mesophase pitch [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(11):2456-2460.

[5] 秦志宏,张 迪,侯翠利,等. 煤全组分族分离及应用展望[J]. 洁净煤技术,2007,1(4):61-65.
Qin Zhihong, Zhang Di, Hou Cuili, et al. Group separation of coal components and prospect of application [J]. Clean Coal Technology, 2007, 1(4):61-65.

[6] 秦志宏. 煤有机质溶出行为与煤嵌布结构模型[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2008.
Qin Zhihong. The coal organic matter dissolution behavior and disseminated structure model [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2008.

[7] Qin Zhihong, Hou Cuili, Chen Juan, et al. Group separation of coal components and new ideas of coal utilization as petroleum [J]. Mining Science and Technology, 2009, 19(5):636-641.

[8] 田誉娇. 中间相小球体源质分离及碳质中间相制备与应用[D]. 徐州: 中国矿业大学,2013.
Tian Yujiao. Source material separation of mesophase spherule and preparation and application of carbonaceous mesophase [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.

[9] 徐 斌. 小粒径中间相炭微球的制备及其电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学,2010.
Xu Bin. Preparation and electrochemical properties of small-sized MCMB [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

[10] 王红强,张安娜,李庆余,等. 粒度对锂离子电池用中间相炭微球电化学性能的影响[J]. 金属材料与冶金工程,2007,35(5):7-9.
Wang Hongqiang, Zhang Anna, Li Qingyu, et al. The influence of granularity on electrochemical performance about mesocarbon microbeads for lithium ion battery [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2007, 35(5):7-9.

[11] 张 宝,郭华军,李新海,等. 中间相炭微球的粒径对其结构和性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2005,36(3):443-447.
Zhang Bao, Guo Huajun, Li Xinhai, et al. Effects of particle size on structure and characteristics of mesa carbon microbeads [J]. J. Cent. South Univ. (Science and Technology), 2005, 36(3):443-447.

[12] 陈青香,李铁虎,李风娟,等. 中间相沥青基泡沫炭的研究进展[J]. 炭素技术,2010,29(1):28-32.
Chen Qingxiang, Li Tiehu, Li Fengjuan, et al. Research progress of mesophase pitch-based carbon foams [J]. Carbon Techniques, 2010, 29(1):28-32.

[13] 张双全. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2009.
Zhang Shuangquan. Coal chemistry [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2009.

[14] 贺 福. 中间相沥青的生成机理及其性质[J]. 碳素,1983(1):1-11.
He Fu. The generation mechanism and properties of mesophase pitch [J]. Carbon, 1983(1):1-11.

[15] 侯翠利. 煤族组分的结构特征及类聚机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学,2010.
Hou Cuili. The research of the structure of he coal components and the mechanism polyethenoxy [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2010.

[16] Tian Yujiao, Wang Xinying, Guo Linfeng, et al. A graphite foam reinforced by graphite particles [J]. Carbon, 2007, 45(13):2547-2550.

[17] 李同起,王成扬. 影响碳质中间相形成和发展的因素—I. 原料和热缩局条件[J]. 炭素技术,2007,26(1):34-40.
Li Tongqi, Wang Chengyang. Factors of influencing the formation and development of carbonaceous mesophase: Ⅰ. Raw materials and pyrolysis conditions [J]. Carbon Techniques, 2007, 26(1):34-40.

[18] 宋怀河,沈曾民. 添加炭黑对催化裂化渣油中间相沥青炭微球制备的影响[J]. 石油学报,1999,15(6):63-68.
Song Huaihe, Shen Zengmin. Effects of carbon black addition on preparation of meso-carbon microbeads from catalytic cracking residual oil [J]. ACTA, Petroleisinica, 1999, 15(6):63-68.

[19] Arshad Hussain Wazir, Lutfullah Kaka Khail, Ghosia Lutfullah, et al. Preparation of mesophase from coal tar pitch [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(4):281-285.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net