

文章编号:0253-9993(2012)02-0336-04

# 添加稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物对煤沥青成焦行为的影响

黄蕴青,林起浪,马志超,唐海燕

(福州大学 材料科学与工程学院,福建 福州 350108)

**摘要:**采用 TGA 研究添加稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物(LSH)前后煤沥青的热行为;采用偏光显微镜和 XRD 研究稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物对煤沥青焦化产物的光学组织和微晶结构的影响;采用 SEM 和 EDS 研究稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物对煤沥青焦化产物结构的影响。研究表明:稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物的添加不仅提高煤沥青的耐热性能,而且显著影响煤沥青焦化产物的光学组织和结构。

**关键词:**稻壳木质素;SiO<sub>2</sub>;煤沥青;光学组织;焦化

**中图分类号:**TQ522.65 **文献标志码:**A

## Effect of lignin/silica hybrid addition on the coking behavior of coal-tar pitch

HUANG Yun-qing, LIN Qi-lang, MA Zhi-chao, TANG Hai-yan

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** The thermal behavior of coal-tar pitch with different lignin/silica hybrid (LSH) contents was studied by thermogravimetric analysis (TGA). The optical texture and micro-crystal structure of resultant cokes from carbonization of the coal-tar pitch with different LSH contents were characterized by reflected polarized light microscopy and X-ray diffraction (XRD), respectively. In addition, the microstructure of resultant cokes was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that the thermal stability of coal-tar pitch increases with the addition of LSH. Moreover, the addition of LSH markedly changes the optical texture and microstructure of resultant cokes.

**Key words:** lignin; SiO<sub>2</sub>; coal-tar pitch; optical texture; coking

炭材料由于其优异而独特的性质在高科技领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>,为了进一步提高材料性能,向炭材料中引入硼、硅、钛和锆等元素可以显著提高炭材料的性能<sup>[3-4]</sup>。掺硅炭材料可以克服碳化硅和石墨材料在某些性能方面的不足,既保留了石墨材料的自润滑性、导电、导热以及抗热震性,又具有碳化硅的抗氧化性、耐磨性及在常温和高温下液态和气态腐蚀性介质中长时间工作的优点<sup>[5]</sup>。研制综合性能优良的炭材料基体前驱体是研制低成本、高性能掺硅炭材料的关键所在<sup>[6]</sup>。煤沥青具有价格低廉、含碳量高、流动性好、易石墨化等优点<sup>[7-10]</sup>,因此,煤沥青常用来作为炭材料基体前驱体<sup>[9]</sup>。利用煤沥青制备掺硅炭材料的方法主要是添加含硅化合物,如苯基硅烷、硅粉、二氧化硅、碳化硅等<sup>[11]</sup>。然而,这些含硅炭材料的制备存在着分散困难、成本高等问题。稻壳是稻米碾制

过程的副产品,尽管稻壳有着多种实际的或潜在的工业用途,但目前只有很小比例的稻壳被利用。稻壳的主要成分是纤维素、半纤维素、木质素和 SiO<sub>2</sub>,其中 SiO<sub>2</sub> 的含量占稻壳 16% ~ 20%<sup>[12-13]</sup>。稻壳中 SiO<sub>2</sub> 是以水合二氧化硅形态存在的,因而具有较强的化学活性。从稻壳提取的稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物(LSH)被认为是碳化硅的优质前驱体<sup>[14-15]</sup>。本文研究了添加 SiO<sub>2</sub>/稻壳木质素复合物对煤沥青成焦行为的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

浓硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;煤沥青:软化点 103 °C,喹啉不溶物含量 12.7%,甲苯不溶物含量 46.0%,残炭率 60.0%,C, H, N 三种元

收稿日期:2011-04-19 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50802015);福建省自然科学基金资助项目(2010J01280)

作者简介:黄蕴青(1988—),男,福建泉州人,硕士研究生。E-mail:hyunqing1988@sina.com。通讯作者:林起浪(1973—),Tel:0591-22866532, E-mail:linqilang@fzu.edu.cn

素质量分数分别为 92.71%、4.11%、0.75%，武钢焦化厂。本文所使用的稻壳来自福建福州碾米厂，其有关组分（质量分数）如下：灰分 18.3%，木质素 20.6%，纤维素 39.0%，半纤维素 19.4%。

### 1.2 稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物的制备

将稻壳洗涤除去泥土和粉尘，经干燥、粉碎后进行气爆，然后在 100 ℃ 下烘 24 h 并粉碎至 80 目。上述处理后的稻壳于浓度为 72% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中浸泡 24 h，经去离子水稀释 10 倍后煮沸 1 h，趁热过滤并洗涤至中性，然后于 100 ℃ 干燥 24 h 得到稻壳木质素/SiO<sub>2</sub> 复合物 (LSH)。该复合物中木质素和 SiO<sub>2</sub> 的质量分数分别为 57.1% 和 42.9%。

### 1.3 煤沥青改性

将 100 g 煤沥青和一定量的 LSH 放入三口烧瓶，在氮气保护下升温至 180 ℃，然后在一定的搅拌速度下搅拌 20 min，冷却后出料。LSH 添加量为 0, 10, 20, 40 g 所制备的煤沥青-LSH 混合物分别标记为 PL<sub>0</sub>, PL<sub>10</sub>, PL<sub>20</sub>, PL<sub>40</sub>。取 3 g 左右的样品放入坩埚，然后置于氩气保护的气氛炉中以 5 ℃/min 的速率升温至 800 ℃ 并保温 1 h，随炉冷却后取出。

### 1.4 性能测试

采用 SDT-Q600 型热分析仪研究添加 LSH 前后煤沥青的热行为，操作条件：在 N<sub>2</sub> 氛中以 10 ℃/min 的速率升温，N<sub>2</sub> 流量 100 mL/min。采用 OLYPUMS-B061 型光学偏光显微镜观察添加 LSH 前后煤沥青焦化产物的光学组织，焦化产物用环氧树脂固化后，经磨片、抛光后制得样片。采用 NANOSEM-430 型场发射扫描电镜观察煤沥青-LSH 混合物焦化产物的形貌，操作条件：成像电压 1 kV，能谱分析电压 20 kV。

采用 Philip X'Pert 型衍射仪研究添加 LSH 前后煤沥青焦化产物的微晶结构，焦化产物研磨至 300 目后采用浓度为 10% 的 HF 溶液处理 12 h 去除 SiO<sub>2</sub>，烘干后进行 XRD 测试，仪器参数：铜靶，管电压 40 kV，管电流 35 mA，扫描范围 20°~70°，步长为 0.033°。微晶层间距 ( $d_{002}$ )、平均微晶高度 ( $L_c$ )、平均微晶大小 ( $L_a$ ) 分别由下列各式进行计算。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta_{002}) \quad (1)$$

$$L_c = 0.89 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (2)$$

$$L_a = 1.77 \lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (3)$$

式中， $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ； $\theta$  为衍射角； $\beta_{002}$  及  $\beta_{100}$  为各峰的半峰高。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加 LSH 前后煤沥青的热行为

图 1 为添加 LSH 前后煤沥青的 TG/DTG 曲线。

从 TG 曲线可以看出，添加 LSH 前后煤沥青的热行为发生了很大的变化。根据 TG 曲线通过双切线法可求出改性煤沥青的热分解起始和终止温度。未添加 LSH 的煤沥青 (PL<sub>0</sub>) 的热分解起始温度为 228 ℃，热分解终止温度为 536 ℃，整个过程的失重率为 60.8%。随着 LSH 添加量的增加，LSH 改性煤沥青的热分解起始温度增加，热分解终止温度和失重率降低。当 LSH 的添加量为煤沥青质量的 40% 时，LSH 改性煤沥青 (PL<sub>40</sub>) 的热分解起始温度、热分解终止温度和失重率分别为 260 ℃、503 ℃ 和 47.2%。添加 LSH 后煤沥青的残炭率有明显的提高，这是由于 LSH 含有较高的 SiO<sub>2</sub> 含量，而 SiO<sub>2</sub> 在所测定的温度下不发生失重。另外，从 DTG 曲线可以看出，LSH 的加入使得改性煤沥青的 DTG 曲线的峰形变得尖锐。这说明 LSH 的加入改变煤沥青热解过程，从而提高煤沥青的耐热性。

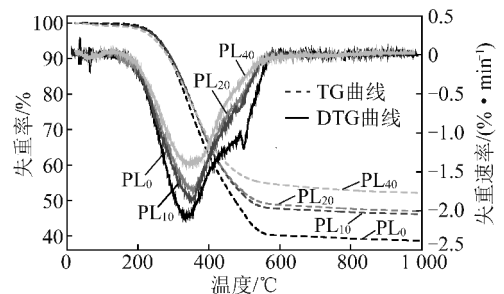


图 1 添加 LSH 前后煤沥青的 TG/DTG 曲线

Fig. 1 TG/DTG curves of coal-tar pitch with different LSH contents

### 2.2 添加 LSH 前后煤沥青焦化产物的光学组织

图 2 是 LSH 改性煤沥青 PL<sub>0</sub>, PL<sub>10</sub>, PL<sub>20</sub>, PL<sub>40</sub> 经 800 ℃ 处理 1 h 所得焦化产物的偏光照片。由图 2 可知，LSH 的加入对煤沥青焦化产物的光学组织影响很大。未添加 LSH 煤沥青 (PL<sub>0</sub>) 经 800 ℃ 处理 1 h 后，其光学组织是超镶嵌组织。当 LSH 的添加量为煤沥青质量的 10% 时，LSH 改性煤沥青 (PL<sub>10</sub>) 焦化产物的光学组织是细粒镶嵌组织和超镶嵌组织的复合体；当 LSH 的添加量为煤沥青质量的 20% 时，LSH 改性煤沥青 (PL<sub>20</sub>) 焦化产物的光学组织是细粒镶嵌组织和一小部分的超镶嵌组织；当 LSH 的添加量为煤沥青质量的 40% 时，LSH 改性煤沥青 (PL<sub>40</sub>) 焦化产物的光学结构是细粒镶嵌组织。可以看出，随着 LSH 添加量的增加，光学组织由超镶嵌组织向细粒镶嵌组织转变。这是由于稻壳木质素是一种高度交联的天然高分子，添加 LSH 后导致体系的黏度增大，这不利于中间相迁移、吸收周围各向同性基质长大。

### 2.3 添加 LSH 的煤沥青焦化产物的微晶结构

图 3 为添加不同含量 LSH 的改性煤沥青

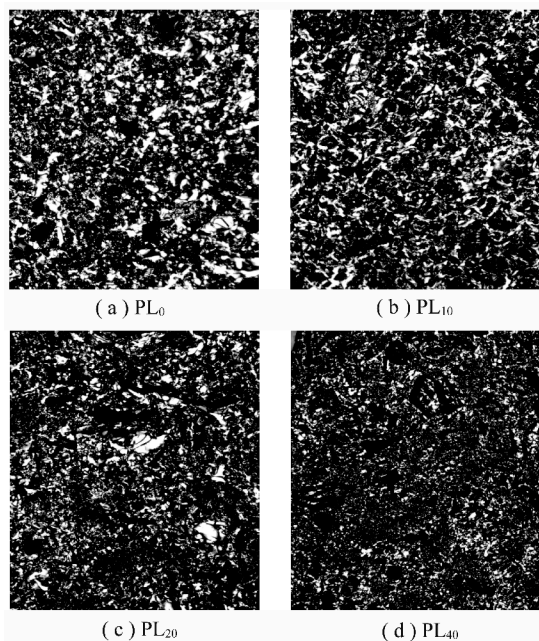


图 2 添加 LSH 前后煤沥青经 800 °C 处理 1 h 所得焦化产物的偏光照片

Fig. 2 Polarized-light micrographs of cokes obtained from coal-tar pitch with different LSH contents carbonized at 800 °C for 1 h 经 800 °C 处理 1 h 所得焦化产物脱除 SiO<sub>2</sub> 前后的 XRD 谱图。可以看出, XRD 谱图都出现石墨微晶结构所产生的特征衍射即衍射峰(002)和(100)。脱除 SiO<sub>2</sub> 前焦化产物的 XRD 谱图呈现出明显的不对称, 说明煤沥青和 LSH 改性煤沥青焦化产物的晶体结构不完善。考虑到 XRD 谱图中 SiO<sub>2</sub> 的吸收峰与石墨的特征衍射重叠, 为了消除 SiO<sub>2</sub> 对微晶结构参数计

算的影响, 我们对焦化产物进行脱除 SiO<sub>2</sub> 后再进行 XRD 测试。从脱除 SiO<sub>2</sub> 后焦化产物的 XRD 谱图可以看出, 随着 LSH 含量的增加, (002) 晶面衍射峰和 (100) 晶面衍射峰逐渐变得漫散和模糊, 说明焦化产物的结构随 LSH 物含量的增加其有序度和规整度逐渐减小。依据式(1)~(3)计算 LSH 改性煤沥青焦化产物的微晶结构参数, 结果见表 1。可知, 随着 LSH 含量的增加, 其微晶层间距  $d_{002}$  增大, 平均微晶高度  $L_c$  减小, 平均微晶宽度  $L_a$  减小。

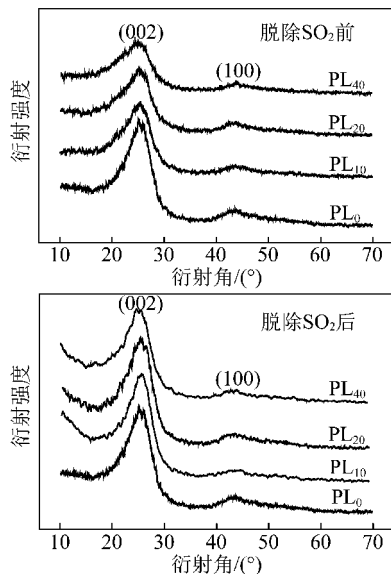


图 3 添加 LSH 前后的煤沥青经 800 °C 处理 1 h 所得焦化产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of cokes obtained from coal-tar pitch with different LSH contents carbonized at 800 °C for 1 h

表 1 LSH 改性煤沥青焦化产物的微晶结构参数

Table 1 Microstructure parameters of cokes obtain from coal-tar pitch with different LSH contents

样品	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	$\beta_{002}/(^{\circ})$	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	$2\theta_{100}/(^{\circ})$	$\beta_{100}/(^{\circ})$	$L_a/\text{nm}$
PL <sub>0</sub>	25.57	5.42	0.348 1	1.486	43.57	4.18	4.025
PL <sub>10</sub>	25.32	5.54	0.351 3	1.453	43.40	4.29	3.919
PL <sub>20</sub>	25.08	5.73	0.354 6	1.404	43.23	4.52	3.717
PL <sub>40</sub>	24.94	5.96	0.356 6	1.359	43.06	4.83	3.476

## 2.4 添加 LSH 的煤沥青焦化产物的微观结构

图 4 为 LSH 改性煤沥青 PL<sub>20</sub> 和 PL<sub>40</sub> 经 800 °C 处理 1 h 所得焦化产物的 SEM 图。可以看出, PL<sub>20</sub> 和 PL<sub>40</sub> 焦化产物都存在大量尺寸小于 2 μm 的粒子, 并且大部分的粒子均匀地镶嵌在焦化产物中。与图 4(a) 比较, 图 4(b) 中粒子的尺寸较大。这是由于 LSH 的流动性差, 添加越多的 LSH 易导致团聚。对图 4(b) 中的粒子(S) 进行能谱分析可以看出该粒子含有 C, O 和 Si 三种元素, 其所占质量分数分别为

14.23%、30.65% 和 55.12%, 说明这种粒子是 LSH 的热解产物。考虑到 LSH 中的 SiO<sub>2</sub> 是以纳米颗粒分散在稻壳木质素中<sup>[13-14]</sup>, 因此这种粒子是纳米 SiO<sub>2</sub> 和炭材料的复合物。另外, 由于木质素含有大量的芳香基、羰基、酚羟基、甲氧基和共轭双键等活性基团<sup>[12]</sup>, 这些基团在热解时能够与煤沥青发生共炭化反应, 因此 LSH 热解产物所形成的这种结构有望使得纳米 SiO<sub>2</sub> 与炭材料基体获得良好的界面结合, 这有助于提高最终炭材料的性能。

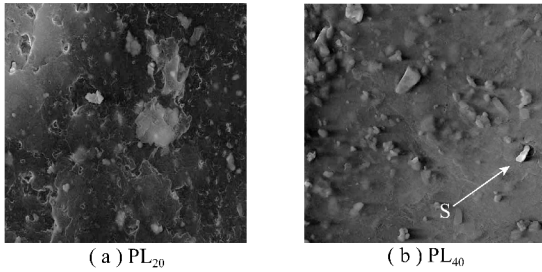


图4 LSH 改性煤沥青经 800 °C 处理 1 h 所得焦化产物的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of cokes obtained from coal-tar pitch with two LSH contents carbonized at 800 °C for 1 h

### 3 结 论

(1) 添加 LSH 前后煤沥青的热行为发生了很大的变化。随着 LSH 添加量的增加, LSH 改性煤沥青的热分解起始温度增加, 热分解终止温度和总失重率降低, 耐热性变好。

(2) LSH 的加入对煤沥青焦化产物的光学组织影响很大。随着 LSH 添加量的增加, LSH 改性煤沥青焦化产物的光学组织由超镶嵌组织向细粒镶嵌组织转变。

(3) LSH 的加入使得煤沥青焦化产物的微晶层间距增大, 平均微晶高度和平均微晶宽度减小, 其有序度和规整度逐渐减小; LSH 热解产物以尺寸小于 2 μm 的粒子均匀镶嵌在焦化产物中。

### 参考文献:

- [1] 林起浪, 李铁虎. 对甲基苯甲醛改性煤沥青的流变行为[J]. 煤炭学报, 2007, 32(10): 1075-1078.  
Lin Qilang, Li Tiehu. Rheological behavior of coal-tar pitch modified with p-methyl benzaldehyde [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(10): 1075-1078.
- [2] 程有亮, 李铁虎, 李凤娟, 等. 沥青基纳米球状炭的制备与表征[J]. 煤炭学报, 2010, 35(3): 490-493  
Cheng Youliang, Li Tiehu, Li Fengjuan, et al. Preparation and characterization of pitch-based carbon nanospheres [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(3): 490-493.
- [3] Yamamoto O, Imai K, Sasamoto T. Preparation of carbon material with SiC-concentration gradient by silicon impregnation and oxidation behaviour [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1993, 12(6): 435-440.
- [4] Carreira P, Martínez-Escandell M, Santamar R, et al. Copyrolysis of an aromatic petroleum residue with triphenylsilane [J]. Carbon, 2001, 39(7): 1001-1011.
- [5] Schwendinger J, Zhang W G, Hüttinger K J. 从煤焦油软沥青和苯

基硅烷制备硅取代聚芳烃中间相的研究 [J]. 新型炭材料, 2003, 18(1): 1-9.

Schwendinger J, Zhang W G, Hüttinger K J. Studies on the synthesis of silicon-substituted polyaromatic mesophase from coal tar soft pitch and phenylsilanes [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(1): 1-9.

- [6] Czosnek C, Wolszczak J, Drygas M, et al. Nano-SiC implantation into the structure of carbon/graphite materials made by pyrolysis (carbonization) of the precursor system coal tar pitch/poly (dimethylsiloxane) [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(2-3): 647-653.
- [7] 李凤娟, 李铁虎, 庄 强, 等. 添加碳纳米管对中间相炭微球制备的影响 [J]. 煤炭学报, 2010, 35(4): 676-679.  
Li Fengjuan, Li Tiehu, Zhuang Qiang, et al. Effect of carbon nanotubes addition on the preparation of mesocarbon microbeads [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(4): 676-679.
- [8] 常宏宏, 陈荣荣, 魏文珑, 等. 粒度 ≤ 300 目高温煤沥青粉的制备及稳定性 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(9): 1254-1257.  
Chang Honghong, Chen Rongrong, Wei Wenlong, et al. Preparation process and stability of ≤ 300 mesh high temperature coal-tar pitch powder [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1254-1257.
- [9] 林起浪, 田鹏飞, 陈杰林, 等. 添加碳纳米管对煤沥青成焦行为的影响 [J]. 煤炭学报, 2008, 33(4): 449-453.  
Lin Qilang, Tian Pengfei, Chen Jieli, et al. Effect of carbon nanotubes addition on the carbonization behavior of coal-tar pitch [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(4): 449-453.
- [10] 张中明, 吴晓苏. 煤沥青最佳热处理工艺条件的研究 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(12): 1688-1692.  
Zhang Zhongming, Wu Xiaosu. Study on the condition of optimal thermal treatment technology of coal tar pitch [J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(12): 1688-1692.
- [11] 邱海鹏, 宋永忠, 刘 朗, 等. 掺杂硅再结晶石墨微观结构及其性能的研究 [J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 16-21.  
Qiu Haipeng, Song Yongzhong, Liu Lang, et al. Investigation on microstructure and properties of recrystallized graphite by Si [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002, 22(3): 16-21.
- [12] Jin Y Q, Cheng X S, Zheng Z B. Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 2046-2048.
- [13] Qu Y, Tian Y, Zou B, et al. A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol-gel method [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8402-8405.
- [14] Liou T H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk [J]. Materials and Science and Engineering A, 2004, 364(1-2): 313-323.
- [15] Czosnek C, Janik J F, Olejniczak Z. Silicon carbide modified carbon materials. Formation of nanocrystalline SiC from thermochemical process in the system coal tar pitch/poly(carbosilane) [J]. Journal of Cluster Science, 2002, 13(4): 487-502.