

煤液化残渣高压诱导缩聚制备冶金焦研究

罗化峰*, 李通达, 魏 征, 乔元栋

(山西大同大学煤炭工程学院, 山西 大同 037003)

摘要:将煤液化残渣与聚合因子混合,在一定温度和压力下制备聚合物,并将其高温炭化成冶金焦;研究不同聚合因子、温度、停留时间、添加量和灰分对聚合物缩聚率和真密度的影响。结果表明,糠醛因含有醛基和呋喃环官能团而表现出最佳诱导缩聚效果,温度对煤液化残渣缩聚影响最大,氢氟酸脱除煤液化残渣灰分所制炭化物真密度和硫含量分别为 2.63 g/cm^3 和 0.72% ,远远超出工业冶金焦标准,其表面结构呈现“岩石”状,所含碳微晶结构也趋于排列规整,石墨化程度提高。

关键词:煤液化残渣;脱除灰分;高压诱导缩聚;冶金焦

中图分类号:TQ529.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0164-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.032

Study on preparation of metallurgical coke from coal liquefaction residue by high pressure induced polycondensation

LUO Hua-feng*, LI Tong-da, WEI Zheng, QIAO Yuan-dong

(Coal Engineering College, Shanxi Datong University, Datong 037003, China)

Abstract:The polymer is prepared by mixing coal liquefaction residue with polymerization factor at a certain temperature and pressure, and carbonized at high temperature to metallurgical cokes. The effects of different polymerization factors, temperature, residence time, addition amount and ash content on polymer condensation rate and true density are systematically studied. The results show that furfural has the best induced polycondensation because it contains an aldehyde group and a furan ring functional group, and the temperature has the greatest effect on the polycondensation of coal liquefaction residue. The true density and sulfur content of carbides, which are produced through using hydrofluoric acid to remove ash from coal liquefaction residue, are $2.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and 0.72% , respectively, far exceeding the standard of industrial metallurgical coke. The surface structure of carbides is ‘rock’, its microcrystalline structure also tends to be arranged orderly and its graphitization degree is higher.

Key words: coal liquefaction residue; removing ash; high pressure induced polycondensation; metallurgical coke

当前,工业冶金焦主要通过化石资源(如焦煤和煤焦油等)^[1]作为原料生产,而这些资源正在逐渐枯竭,必须寻求新的资源来替代化石资源生产冶金焦^[2]。煤液化残渣^[3]作为煤直接液化厂副产物,约占原料煤用量 25%左右,它含有大量未转化碳元素,可作为碳源制备各种碳材料。目前,煤液化残渣已被广泛地制备成活性炭、型焦、功能炭材料和超级电容器等。张艳^[4]利用煤液化残渣制备活性炭,结果表明,所制活性炭比表面积高,微孔居多,碳颗粒大小分布不均。史军伟^[5]利用低变质粉煤和煤液化残渣制备型焦,结果表明,二者具有协同热解,煤液化残渣所含轻质组分能够供氢并释放大挥发分和胶质体,从而使得型焦内部形成各种孔洞。黄传峰等^[6]利用共炼残渣和榆林煤制备半焦,结果表明,二者存在协同作用,当共炼残渣添加量高于 20%,半焦燃烧性能变差。裴亮^[7]研究了煤液化残渣与神东煤混合热解性能,结果表明,随着煤液化残渣添加量增加,半焦粘结性加强,半焦产率下降且粒

径逐渐增大。何瑞玉^[8]研究了神东煤和煤液化残渣热解性能,结果表明,添加煤液化残渣可明显促进神东煤热解,其转化率达 37.47%。另外一些学者也尝试利用煤液化残渣来合成高强度炭材料,结果表明,所制炭材料强度较差,这可能是由其所含灰分以及轻质组分供氢所造成,该过程也会产生大量气体和焦油^[9]。徐春霞等^[10]利用脱灰煤液化残渣制备半焦,结果表明,煤液化残渣所制半焦更易形成微孔,而脱灰煤液化残渣半焦则更易形成中孔。Luo 等^[11]首先通过盐酸和氢氟酸处理煤液化残渣,再将其与一定数量聚合因子混合,并在常压下诱导缩聚,结果表明,矿物质脱除可促进聚合物热稳定性和无序度增加,所制炭化物微晶结构排列规整,趋于石墨化,氢氟酸脱除煤液化残渣灰分所制炭化物硫含量只有 0.81%,已达到冶金焦硫含量的要求。由于该过程采用常通氮气运行,势必造成大量反应物损失,不能实现完全聚合。本文拟在密闭状态下开展煤液化残渣诱导缩聚制备高强度焦炭研究,这将使得聚

收稿日期:2023-04-06;修回日期:2023-07-02

基金项目:山西省回国留学人员科研资助项目(2022174);山西省高校科技创新项目(2021L397)

作者简介:罗化峰(1981-),男,博士,副教授,主要从事煤的洁净利用和煤矸石的综合利用,通讯联系人, xzyzlhb@163.com。

合过程中气体不被排除并形成一定压力,从而实现煤液化残渣的完全聚合和生产高强度冶金焦的目的。

鉴于以上论述,如果能够有效地控制煤液化残渣在热解过程中缩聚和裂解速度,将有可能实现大量制备冶金焦的目的。笔者通过在合适热解温度,将一定数量聚合因子引入煤液化残渣并在密闭容器中实现煤液化残渣的分步缩聚,从而有效地抑制其过度热解和加氢,并通过高温炭化合成冶金焦。为此,详细地考察了不同聚合因子、温度、停留时间、添加量和煤液化残渣灰分对煤液化残渣缩聚率和真密度影响,并获得最优操作条件。重点考察在最优操作条件下所制聚合物和炭化物表面形貌、微晶结构和所含元素变化情况。该方法不仅延伸了煤液化残渣应用,也开辟了煤液化残渣制备冶金焦这一全新研究领域。

1 实验

1.1 原料和灰分脱除实验

选用中国神华煤直接液化厂所产煤液化残渣(记为YH)作为研究对象,将其粉碎至粒度小于60目并在105℃干燥2 h备用。聚合因子分别为分析纯糠醛(KQ)、甲醇(JC)、呋喃(FN)和羟基丙酮(QT),由天津大茂化工试剂厂生产,未作进一步纯化处理。将2份20 g煤样分别置于100 mL的5 mol/L盐酸和40%氢氟酸溶液中并在50℃搅拌10 h,之后经过滤、洗涤和干燥得到盐酸和氢氟酸洗脱煤液化残渣,它们分别被记为YH-HCl和YH-HF。YH、YH-HCl和YH-HF的工业和元素分析(干燥基)见Luo等^[1]已发表文献。

1.2 缩聚/炭化实验

缩聚实验在自己搭建的立式反应器中进行,该反应器外部通过一个温控电加热炉提供热量,一个内径3.50 cm和长度27.00 cm的圆柱形反应器被置于其内部。该圆柱形反应器上、下两部分通过高压锁套连接,上锁套分别设有气体进气管、排气管和热电偶探温管,气体进气管和排气管中分别装有截止阀和压力表。在使用时,首先将样品(5 g)和聚合因子(一定质量)混合均匀置于坩埚并放置于圆柱形反应器中,通过高压锁套将反应器密封。开启高纯氮气,充压至0.5 MPa,停留40 min,检查压力是否变化,如无变化则打开截止阀释放压力。关闭截止阀,开启加热电源,从室温以3℃/min速率加热至设定温度,并停留一定时间,记录该过程最高反应压

力。当实验结束后,关闭电源,冷却至室温,放掉余压,取出样品备用,所得样品被记为聚合物。炭化实验在常规卧式管式炉内执行,全程通入40 mL/min氮气,并以3℃/min从室温升温至900℃,保持30 min,整个过程为常压,所得样品被记为炭化物。缩聚产物记为YH(聚合物)、YH/KQ、YH/QT、YH/FN、YH/JC、YH-HCl/KQ和YH-HF/KQ;炭化产物记为YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和YH-HF/KQ(炭化物)。

1.3 抽提实验

抽提实验以甲醇/二氯甲烷(质量比5:1)作为溶剂,称取0.3 g聚合物分散在6 g溶剂中,剧烈摇晃一定时间,聚合物和溶剂被抽滤分离,所获抽提聚合物在40℃干燥4 h直到质量不改变,记录损失质量,该过程结果可以从一定程度上反映出聚合物的缩聚程度。

1.4 表征方法

采用比重瓶方法测定样品真密度;采用ASAP 2420型氮吸附仪测定样品的孔隙结构,比表面积、总孔容和平均孔径分别由BET方法、单点法吸附和4 V/A BET方法计算;采用VARIO EL cube型元素分析仪测定样品元素组成;采用sigma300场发射扫描电镜测定样品表面形貌;采用英国雷尼inVia显微拉曼光谱仪测定样品石墨化程度,激光波长532 nm、分辨率4 cm⁻¹,扫描从100~4 000 cm⁻¹。

2 结果和讨论

2.1 不同聚合因子和灰分对聚合物缩聚率影响

为提高煤液化残渣缩聚率,分别采用不同聚合因子与煤液化残渣混合开展缩聚反应,并探讨不同聚合因子以及煤液化残渣所含灰分对缩聚反应影响,见表1,其中缩聚率指所得聚合物质量与煤液化残渣(或脱灰煤液化残渣)质量比的百分数。从表1可知,YH(聚合物)的缩聚率为75.60%,反应最高压力为0.80 MPa,说明YH所含重质组分热解生成的自由基不能被及时的稳定,而生成大量焦油和气体,因此缩聚率较小,但其较常压下缩聚率提高8.60%,说明采用密闭高压较常压可提高煤液化残渣缩聚。YH/KQ、YH/QT、YH/FN和YH/JC的缩聚率分别为91.60%、90.00%、86.00%和85.00%,反应最高压力分别为2.20 MPa、2.50 MPa、1.20 MPa和1.80 MPa,它们较常压下缩聚率分别提高6.40%、6.20%、11.40%和13.80%,说明聚合因子可提高煤液化残渣缩聚率,同时密闭高压较常压可

进一步提高煤液化残渣缩聚,其中 KQ 效果最好。不同聚合因子对煤液化残渣缩聚率影响可能与它们所含官能团有关,其所含醛基或酮基对煤液化残渣缩聚率提高起重要作用,而 KQ 和 QT 相比效果更好,这可能是 KQ 所含呋喃环比 QT 所含羟基对煤液化残渣缩聚促进更好^[11]。YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ 的缩聚率分别为 120.00% 和 108.00%,反应最高压力为 2.00 MPa 和 1.40 MPa,它们较常压下缩聚率分别提高 35.80% 和 26.40%,说明脱除煤液化残渣中一定数量灰分,可减小其催化供氢反应影响^[12],从而大幅提高煤液化残渣与 KQ 缩聚率。

表 1 煤液化残渣或煤液化残渣/聚合因子的缩聚率

样品	缩聚率/%	常压缩聚率 ^[11] /%
YH(聚合物)	75.60	67.00
YH/KQ	91.60	85.20
YH/FN	86.00	74.60
YH/JC	85.00	71.20
YH/QT	90.00	83.80
YH-HCl/KQ	120.00	84.20
YH-HF/KQ	108.00	81.60

注:反应条件:聚合因子添加量为 4 g,温度为 450℃、停留时间 120 min,一定压力。

2.2 温度、停留时间和糠醛添加量对缩聚率影响

为摸索煤液化残渣诱导缩聚制备聚合物的最优操作条件,分别探讨不同温度、停留时间和糠醛添加量对 YH/KQ 缩聚率影响,见表 2。从表 2 可知,当温度为 350℃ 时,YH/KQ 缩聚率为 85.60%,当温度超过 450℃ 时,YH/KQ 缩聚率开始下降,说明温度升高可促进 YH 与 KQ 缩聚反应,但太高温则可能导致 YH 与 KQ 缩聚反应产生更多分解物,从而降低煤液化残渣缩聚率。随着停留时间增加,YH/

表 2 煤液化残渣/糠醛在不同条件的缩聚率

反应条件	缩聚率/%
350℃,停留 120 min	85.60
400℃,停留 120 min	85.80
450℃,停留 120 min	91.60
500℃,停留 120 min	86.20
550℃,停留 120 min	89.71
450℃,停止加热	87.41
450℃,停留 30 min	87.65
450℃,停留 60 min	89.23
450℃,停留 120 min,KQ 添加量为 8 g	93.20
450℃,停留 120 min,KQ 添加量为 16 g	92.42

注:YH 为 5 g,KQ 为 4 g,一定压力。

KQ 缩聚率呈现逐渐增加的趋势,说明延长停留时间可促进煤液化残渣缩聚反应,从而导致缩聚率增加。随着 KQ 添加量增加,YH/KQ 缩聚率呈现先增加后减小的趋势,当 KQ 添加量为 8 g 时,YH/KQ 缩聚率只有 93.20%,与 KQ 添加量为 4 g 相比,KQ 添加量增加 1 倍,而缩聚率只增加 1.60%,说明 KQ 添加量与煤液化残渣缩聚率不呈正比关系。因此,本文最优操作条件为煤液化残渣 5 g、温度 450℃、KQ 添加量 4 g、停留时间 120 min。

2.3 不同聚合物在有机溶剂中溶解性

由上述讨论可知,通过改变煤液化残渣与聚合因子操作条件,即由常压改为密闭(形成一定反应压力),不同聚合物缩聚率大幅提升,但这可能是一些有机组分未参与缩聚反应而被冷却于聚合物中,从而导致聚合物缩聚率提高,为此有必要对此展开详细研究。甲醇/二氯甲烷(质量比 5:1)是一种非极性溶剂,它对有机物具有良好溶解性能,一些未参与缩聚反应的有机组分能够被溶解,见表 3,损失率指溶解损失质量与聚合物质量比的百分数。从表 3 可知,随着甲醇/二氯甲烷溶解过程中摇晃时间增加,YH(聚合物)的损失率增加,当摇晃时间超过 20 min 之后,YH(聚合物)损失率变化不大,说明溶解摇晃时间对聚合物损失率有影响,最佳摇晃时间为 20 min。YH/KQ、YH/QT、YH/FN 和 YH/JC 的损失率分别为 3.40%、11.27%、3.90% 和 3.63%,说明在密闭条件下,YH/KQ、YH/FN 和 YH/JC 缩聚率增加归结于煤液化残渣与 KQ、FN 和 JC 聚合反应增强,而不是未反应物质冷凝于聚合物所造成。YH/QT 缩聚率增加幅度小于溶解损失率,说明其缩聚率提高是由于煤液化残渣与 QT 聚合反应后部分未反应物质冷凝于聚合物所造成。YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ 的溶解损失率较 YH/KQ 增加 2.80% 和 0.90%,但对于二者缩聚率增加幅度几乎可以忽略

表 3 不同聚合物的溶解损失率

样品	损失率/%
YH(聚合物)-5 min	1.67
YH(聚合物)-10 min	2.32
YH(聚合物)-20 min	2.46
YH(聚合物)-30 min	2.48
YH/KQ	3.40
YH/FN	3.90
YH/JC	3.63
YH/QT	11.27
YH-HCl/KQ	6.20
YH-HF/KQ	4.30

不计,说明脱除灰分的煤液化残渣与 KQ 聚合反应进一步加强,并不是未反应物质冷凝于聚合物所造成。

2.4 最优操作条件所制聚合物和炭化物特征

不同添加剂、温度、停留时间和聚合因子添加量对煤液化残渣诱导缩聚影响已被详细研究,并获得最优操作条件。基于该条件,首先通过 YH、YH-HCl 与 YH-HF 和 KQ 混合制备 YH/KQ、YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ,然后在氮气气氛和 900℃ 制备 YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)。不同聚合物/炭化物的比表面积、孔容、平均孔径和真密度见表 4。从表 4 可知,YH(聚合物)和 YH/KQ 比表面积均小于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$,说明它们所含孔隙少,然而 YH/KQ(炭化物)比表面积较 YH/KQ 增加 $1.634 \text{ m}^2/\text{g}$,说明在炭化过程中,YH/KQ 所含灰分可能导致其产生了更多裂纹与气孔。为验证这一假设,通过 HCl 和 HF 脱除 YH 灰分,YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ 较 YH/KQ 比表面积减少 $0.012 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.009 \text{ m}^2/\text{g}$,进一步炭化后 YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)较 YH/KQ(炭化物)比表面积减少 $1.544 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.434 \text{ m}^2/\text{g}$,说明脱除 YH 灰分可有效地减少所制炭化物裂纹和气孔生成。另外,从表 4 也可知,YH(聚合物)、YH/KQ 和 YH/KQ(炭化物)真密度分别为 $1.47 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $1.69 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $1.77 \text{ g}/\text{cm}^3$,说明 YH/KQ(炭化物)真密度已接近优质冶金焦密度($1.80 \sim 1.95 \text{ g}/\text{cm}^3$)。YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)真密度分别为 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $1.72 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $1.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $2.13 \text{ g}/\text{cm}^3$,说明通过脱除煤液化残渣灰分可提高所制聚合物与炭化物真密度,其中 YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)真密度已高于优质冶金焦密度要求。

表 4 聚合物/炭化物的孔结构和密度

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	真密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
YH(聚合物)	0.034	0.00073	86.60	1.47
YH/KQ	0.040	0.00043	43.38	1.69
YH-HCl/KQ	0.028	0.00086	72.53	1.73
YH-HF/KQ	0.031	0.00083	109.11	1.72
YH/KQ(炭化物)	1.674	0.00481	11.48	1.77
YH-HCl/KQ(炭化物)	0.13	0.00172	54.94	1.96
YH-HF/KQ(炭化物)	0.24	0.00135	22.97	2.13

为了从微观角度检测不同聚合物和炭化物的表观形貌,不同聚合物和炭化物的 SEM 图如图 1 所示。YH(聚合物)、YH/KQ、YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ、YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)为散装材料,在测试前,它们被粉碎、压片和检测。从图 1 可知,YH/KQ 与 YH(聚合物)的表面形貌明显不同,前者结构较为松散,而后者整体呈现密实,表面也更光滑,说明添加 KQ 可促进煤液化残渣缩聚,而 YH/KQ 经过炭化所制 YH/KQ(炭化物)结构则更为密实,整体呈现出“岩石”状,说明 YH/KQ 经炭化后可进一步提高聚合物密实度,使其结构接近工业冶金焦。通过脱除煤液化残渣灰分所制聚合物 YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ 较 YH/KQ 结构更加密实,经炭化后 YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)结构则

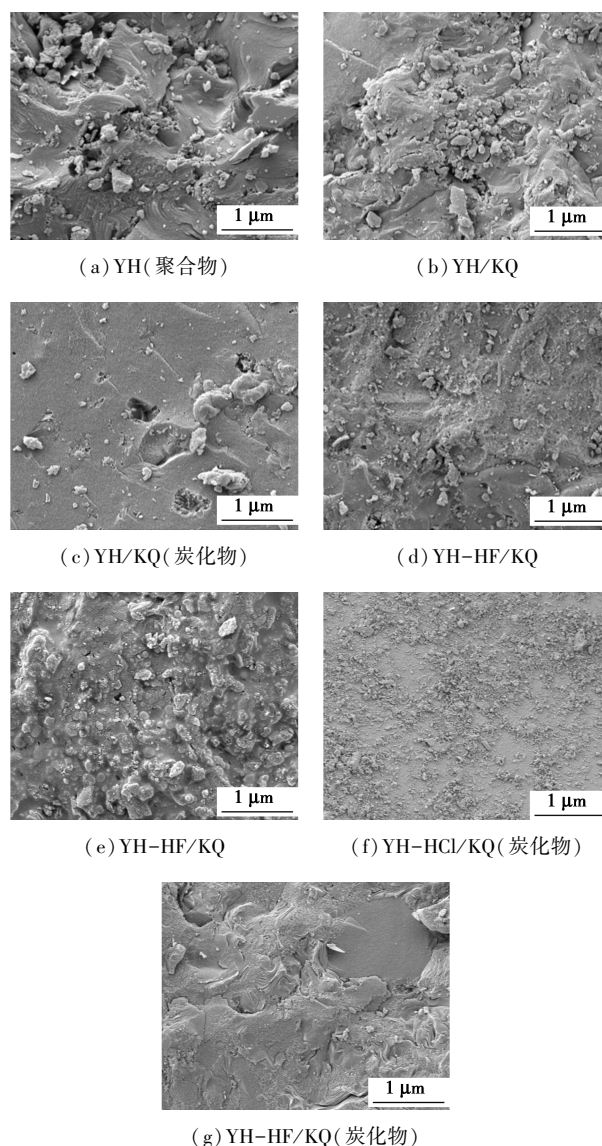
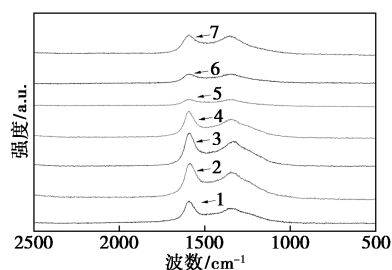


图 1 不同聚合物和炭化物的 SEM 图

趋于“岩石”状,说明二者已变为优质工业冶金焦,这与表 4 中结果一致。

为了从微晶结构角度研究不同聚合物和炭化物石墨化程度, YH(聚合物)、YH/KQ、YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ、YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)的微晶结构被通过拉曼光谱仪检测,如图 2 所示。从图 2 可知,在 1345 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} 两处的吸收峰分别是炭材料的 D 峰和 G 峰,其中 G 峰一般表示石墨层碳碳键的平面伸缩振动,而 D 峰表示石墨层的缺陷结构。一般 $I(D)/I(G)$ (D 峰与 G 峰强度比)越大,则表示炭材料结构的无序度越高^[13]。YH(聚合物)、YH/KQ、YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ、YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)的 $I(D)/I(G)$ 分别为 1.03、1.01、1.00、0.93、0.90、0.87 和 0.79。YH/KQ 较 YH(聚合物)的 $I(D)/I(G)$ 值轻微减小,说明 YH/KQ 碳微晶结构更有序,并开始趋于石墨化。YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ 较 YH/KQ 的 $I(D)/I(G)$ 值进一步减小,说明脱除煤液化残渣灰分所制聚合物碳微晶结构更有序,石墨化程度提高。随着进一步高温炭化, YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)较 YH/KQ、YH-HCl/KQ 和 YH-HF/KQ 的 $I(D)/I(G)$ 值进一步减小,说明 YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)碳微晶结构逐渐趋于完整和排列规整,其中 YH-HF/KQ 的石墨化程度最高,以上这些结果与 SEM 一致。



1—YH(聚合物);2—YH/KQ;3—YH-HCl/KQ;
4—YH-HF/KQ;5—YH/KQ(炭化物);
6—YH-HCl/KQ(炭化物);7—YH-HF/KQ(炭化物)

图 2 不同聚合物和炭化物的 Raman 图

YH(聚合物)、YH/KQ、YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ、YH/KQ(炭化物)、YH-HCl/KQ(炭化物)和 YH-HF/KQ(炭化物)的元素分析如表 5 所示。从表 5 可知, YH/KQ 较 YH(聚合物)中 C 和 H 含量轻微增加, O 含量轻微减少,说明添加糠醛可促进煤液化残渣缩聚,且 KQ 中一部分 H 元素进入 YH/KQ,

导致 YH/KQ 中 H 含量增加。随着进一步高温炭化, YH/KQ(炭化物)中 C 和 H 含量增加, C/H 比增大,说明温度升高可促进 YH/KQ 进一步缩聚。YH(聚合物)、YH/KQ 和 YH/KQ(炭化物)中 S 含量分别为 2.12%、1.62% 和 1.69%,冶金焦一般要求 S 含量低于 1.00%,说明 YH/KQ(炭化物)的 S 含量不能满足冶金焦标准,因此有必要通过脱除煤液化残渣中灰分来降低所制聚合物和炭化物中 S 含量,使其达到冶金焦标准。YH-HCl/KQ、YH-HF/KQ 较 YH/KQ 中 C 和 H 含量增加, S 含量减少 14.20% 和 55.56%,说明脱除煤液化残渣所含灰分可促进缩聚反应,而且可大幅降低所制聚合物中 S 含量。随着进一步高温炭化, YH-HF/KQ(炭化物)中含 S 量只有 0.72%,已达到冶金焦 S 含量要求。

表 5 不同聚合物和炭化物的元素组成

样品	N/%	C/%	H/%	S/%	O ^① /%	C/H ^②
YH(聚合物)	0.92	77.20	2.02	2.12	17.74	3.18
YH/KQ	0.88	79.94	2.28	1.62	15.28	2.92
YH-HCl/KQ	0.85	82.42	2.31	1.39	13.03	2.97
YH-HF/KQ	0.97	86.20	2.43	0.72	9.68	2.96
YH/KQ(炭化物)	0.63	79.06	0.60	1.69	18.02	10.98
YH-HCl/KQ(炭化物)	0.59	85.35	0.77	1.41	11.88	9.24
YH-HF/KQ(炭化物)	0.64	87.75	0.75	0.72	10.14	9.75

注:①通过差减法计算;②C/H 指摩尔比。

3 结论

(1) 在密闭和自压力条件下,添加不同聚合因子和脱除灰分可促进煤液化残渣缩聚,并提高所制聚合物缩聚率和真密度。除 YH/QT 之外,所制聚合物缩聚率提高均是煤液化残渣缩聚反应增强所造成,与未反应物质冷凝无关;温度对煤液化残渣缩聚率影响较大;最优实验条件为煤液化残渣 5 g、温度 450°C 、聚合因子 KQ、KQ 添加量 4 g、停留时间 120 min。

(2) YH/KQ 和 YH/KQ(炭化物)较 YH(聚合物)真密度提高, YH/KQ(炭化物)真密度已达 1.77 g/cm^3 ,基本上满足工业冶金焦对密度要求,但其硫含量为 1.69%,仍高于冶金焦 S 含量要求。

(3) YH-HF/KQ(炭化物)密度和 S 含量分别为 2.63 g/cm^3 和 0.72%,远远超出工业冶金焦对密度和 S 含量的要求,其表面结构呈现“岩石”状,所含碳微晶结构也趋于排列规整,石墨化程度增强。

(下转第 172 页)

空白碳纸的工作电压下降到 1.29 V 之后,随着放电的持续进行而呈加速下降的趋势。在恒流放电模式下,工作电压偏离平衡电压主要是由于极化现象所致^[19]。表明负载 CuO 之后,电极的催化活性得到显著的改善,减弱了在反应过程中的极化,从而具有更佳的放电稳定性。

3 结论

采用官能团化碳纸浸渍铜盐焙烧的方式制备 CuO/碳纸电极,结构表征显示 CuO 以亚微米球形颗粒附着在碳纤维表面,接触良好。电性能测试结果表明,在溶解氧还原催化上,负载 CuO 的碳纸放电能力和放电稳定性显著优于空白碳纸。在工作条件下,1 cm² 的 CuO/碳纸电极在 13 mA 电流下可以达到 12.35 mW 的最大放电功率。

参考文献

- [1] Xu Y, Lv H, Lu H, *et al.* Mg/seawater batteries driven self-powered direct seawater electrolysis systems for hydrogen production [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107295.
- [2] 陈继开, 遂成龙, 李浩茹, 等. 适用于镁海水电池的能量变换系统设计 [J]. *仪器仪表学报*, 2022, 43(12): 267-276.
- [3] 高捷, 赵斌, 杨超, 等. 海上储能技术发展动态与前景 [J]. *新能源进展*, 2020, 8(2): 136-142.
- [4] Xu L, Jiang T, Lin P, *et al.* Coupled triboelectric nanogenerator networks for efficient water wave energy harvesting [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1849-1858.
- [5] Szali N, Salleh W N W, Jamaludin A S, *et al.* New perspectives on fuel cell technology: A brief review [J]. *Membranes*, 2020, 10(5): 99.
- [6] 庄林. 燃料电池 [J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 2101003.
- [7] Hasvold Ø, Henriksen H, Melvaer E, *et al.* Sea-water battery for subsea control systems [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 65(1-2): 253-261.

(上接第 168 页)

参考文献

- [1] 王相龙, 李怡招, 宿新泰. 煤直接液化残渣衍生碳材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(11): 20-24.
- [2] Roest R, Lomas H, Hockings K, *et al.* Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Part 1: Cokes of single coal origin [J]. *Fuel*, 2016, 180: 785-793.
- [3] 吴艳. 煤直接液化残渣中芳香分子的分子水平表征 [J]. *石油化工*, 2018, 47(12): 1409-1414.
- [4] 张艳. 煤炭直接液化残渣制备新型炭材料 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [5] 史军伟. 陕北低变质粉煤与液化残渣制备型焦的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [6] 黄传峰, 韩磊, 霍鹏举, 等. 煤油共炼残渣与榆林煤共热解特性及半焦性质 [J]. *化工进展*, 2018, 37(S1): 57-62.

- [8] Wilcock W S D, Kauffman P C. Development of a seawater battery for deep-water applications [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1-2): 71-75.
- [9] 赵青, 桑林, 徐海波, 等. 镁海水溶解氧电池的制备与浅海测试研究 [J]. *电源技术*, 2022, 46(6): 625-629.
- [10] Gu Y X, Jiang J H, Xie Q Y, *et al.* Advances in magnesium alloys as anodes of seawater battery [J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 1-13.
- [11] Wang Y J, Jiang H T, Zhang Y, *et al.* Research progress on the electrochemical performance of anode materials for magnesium alloy seawater batteries [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(9): 9041-9048, 9076.
- [12] Du C, Gao X, Chen W. Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(7): 1049-1061.
- [13] Suyehiro K, Araki E, Shinohara M, *et al.* Deep sea borehole observatories ready and capturing seismic waves in the western pacific [J]. *Eos*, 2002, 83(53): 621-625.
- [14] Zhang L, Shao Q, Zhang J. An overview of non-noble metal electrocatalysts and their associated air cathodes for Mg-air batteries [J]. *Materials Reports: Energy*, 2021, 1: 100002.
- [15] Hamzah H H, Kamal N N A, Meneghello M, *et al.* Hexanediamine monolayer electrografted at glassy carbon electrodes enhances oxygen reduction reaction in aqueous neutral media [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167: 16650.
- [16] Devi K S S, Jain A, Huang S T, *et al.* Metal and heteroatoms-free carbon soot obtained from atmospheric combustion of naphthalene for sensitive dissolved oxygen reduction reaction and sensing in neutral media [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 407-417.
- [17] Meng R, Zhang C, Lu Z, *et al.* An oxygenophilic atomic dispersed Fe-N-C catalyst for lean-oxygen seawater batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 23(11): 2100683.
- [18] Liu X, He Z, Li T, *et al.* Enhancing oxygen reduction activity of α -MnO₂ by defect-engineering and N doping through plasma treatments [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58: 3066-3077.
- [19] Liao Q, Li G, Ding R, *et al.* Facile synthesis of CO/N-doped carbon nanotubes and the application in alkaline and neutral metal-air batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 31253-31261. ■

- [7] 裴亮. 煤直接液化残渣与神东煤共热解特性研究 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2021, (7): 52-57.
- [8] 何瑞玉. 神东煤与液化残渣热解特性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
- [9] 李玉龙, 葛泽峰, 薛永兵, 等. 煤液化残渣和天然沥青的热解及化学组成分析 [J]. *煤化工*, 2015, 43(4): 56-59.
- [10] 徐春霞. 神华煤直接液化残渣半焦表征特性分析 [J]. *煤质技术*, 2021, 36(3): 42-47.
- [11] Luo H F, Li T D, Wang F Q, *et al.* Study on the effect of ash in coal liquefaction residue on the preparation of high-density carbon materials by induced polycondensation [J]. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2022, 44: 340-352.
- [12] 李玉龙, 葛泽峰, 薛永兵, 等. 煤液化残渣和天然沥青的热解及化学组成分析 [J]. *煤化工*, 2015, 43(4): 52-55.
- [13] Kameya Y, Hanamura K. Kinetic and raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 627-635. ■