

Tween20 对中间相炭微球制备分离过程的影响

郑 义,张 琢,刘晓荣

(上海应用技术学院,上海 201418)

摘要:通过对中间相炭微球(MCMB)表面形貌的分析,说明添加 Tween20 样品 E4 的团聚现象明显低于原样 AY,煤沥青聚合的 MCMB 的形成过程以融并生长和球形基本单元构筑方式生长。针对 MCMB 制备过程中存在的中间相小球体分离困难、产品收率低、生产成本高等问题,研究了以煤沥青为原料,采用聚合法制备分离 MCMB 的过程中,非离子表面活性剂 Tween20 对 MCMB 分离效率及结构、性能的影响。结果表明:Tween20 对 MCMB 的最终性能未产生不利影响,在分离萃取剂中添加质量分数为 0.1% 的 Tween20 时,滤饼渗透性大幅提高,过滤时间明显减少,分离效率可提高近 25%,同时 MCMB 的分离收率最高,达到 23.3%。Tween20 的加入使得制备的 MCMB 及石墨 MCMB 均具有良好的分散性,从而保证了其作为制备锂电池负极材料的良好充放电性能。

关键词:中间相炭微球;煤沥青;分离效率;分离收率;Tween20;充放电性能

中图分类号:TB383;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)06-0077-04

20 世纪 70 年代,日本 Yamada 成功制备分离中间相炭微球(MCMB),由于独特而优异的性能,MCMB 得到了日益广泛的应用。制备 MCMB 的主要方法有聚合法、乳化法及悬浮法。制备 MCMB 的过程中,利用不同工艺在母液中生成高比例的小球体是重要的一步,但能否获得 MCMB 很大程度上还取决于能否将小球体完好地分离出来^[1]。无论以何种方法分离,在生产过程中都存在中间相小球体分离困难,产品收率低以及生产成本高等问题。本文以煤沥青为原料采用聚合法制备 MCMB,研究 MCMB 过滤分离过程,探讨分离过程中非离子表面活性剂 Tween20 对 MCMB 分离效率及结构、性能的影响。

1 试验部分

1.1 原料及 MCMB 的制备与分离

原料沥青为安阳钢铁公司焦化厂生产的改质煤沥青,原料沥青性质见表 1。

表 1 原料沥青性质

软化点/ ℃	水分/ %	QI/ %	TI/ %	灰分/ %	结焦值/ %
90.5	1.4	5.38	23.35	0.60	48.01

MCMB 聚合方法:将 2 kg 原料沥青装入 5 L 不锈钢反应釜中,在惰性气体保护下以一定的升温速率升温至 420 ~ 470 °C,恒温 90 min,恒温结束后自然冷却,得到含 MCMB 生球的聚合母液。

MCMB 分离方法:将溶剂加入聚合母液中搅拌溶解,进行过滤分离,滤饼经过真空干燥得到原样 AY 的 MCMB 生球;将溶剂与质量分数为 0.1% 的非离子表面活性剂 Tween20 混合后,加入聚合母液中搅拌溶解,再进行过滤分离,滤饼经过真空干燥即为 E4 的 MCMB 生球。

1.2 分析与表征

MCMB 的形貌分析采用 Philips XL-30TMP 扫

收稿日期:2011-10-19 责任编辑:白娅娜

基金项目:国家自然科学基金项目(51074107)

作者简介:郑 义(1964—),男,辽宁辽阳人,高级工程师,主要从事焦化及环保治理的研究工作。通讯作者:张琢,上海应用技术学院材料工程学院。

描电子显微镜,将粉末样品粘在样品台上并喷金,观察样品微观形貌。

MCMB 结构分析采用 Diffractometer 2000/PC 型 X-射线衍射仪 操作条件: Cu 靶 $\lambda = 0.1456 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 电流 30 mA, 采用步进扫描, 扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$, 步进宽度 0.04° , 步进时间 1 s。

2 MCMB 表面形貌分析

图 1 为样品的表面形貌分析。由图 1 可知, 溶剂中添加 Tween20 分离后, MCMB 生球 E4 的表面比未添加 Tween20 的原样生球 AY 表面光滑, 在放大 3000 倍时, E4 团聚现象明显低于 AY。

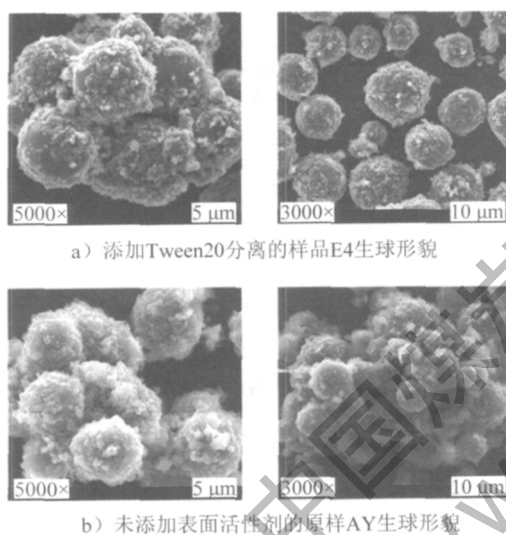


图 1 样品的表面形貌分析

SEM 放大 5000 倍时从 MCMB 的分散单球看, 添加 Tween20 分离后 MCMB 生球 E4 表面露出部分光滑本体, 而原样 AY 表面则布满粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒子, 由于分离溶剂中加入 Tween20 使得 MCMB 的球体表面分离比较彻底, 进而露出了球体的光滑表面。李同起等^[2]认为 MCMB 表面附着的是溶剂难溶的基本构筑单元, 由于这些基本构筑单元的粒径非常小, 为了降低表面能而附聚在 MCMB 表面, 当分离溶剂中加入 Tween20 后, 由于 Tween20 具有聚氧乙烯醚结构, 使其以铺展状态吸附于 MCMB 表面, 从而增加基本构筑单元的位阻, 使得 MCMB 露出比较多的光滑本底。

图 2 为 SEM 放大 50000 倍时, 样品的形貌分析, 由图 2 可知, 煤沥青聚合的 MCMB 的形成过程应以融并生长和球形基本单元构筑 2 种方式生长。

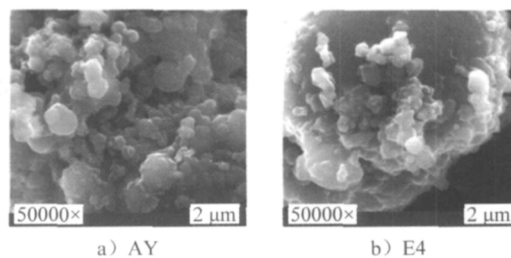


图 2 样品大倍率表面形貌

3 结果与讨论

3.1 Tween20 对 MCMB 分离效率的影响

MCMB 的实际生产分离采用板式过滤设备, 过滤介质由滤布、滤纸和编织金属滤网组合而成^[3], 实际生产过程中控制滤饼良好的通透性十分关键, 含 MCMB 的沥青母液是一种高粘度浆体, 沥青母液透过 MCMB 滤饼及过滤介质的过程与固液分离过滤过程相似, 改善分离效率的途径可通过改善母液粘度与滤饼结构来实现^[4-5]。图 3 为 Tween20 添加量对 MCMB 生球分离效率的影响。由图 3 可知, 当溶剂中 Tween20 的添加量为 0.1% 时, 过滤时间明显减少, 过滤效率提高近 25%, 这是由于 Tween20 通过多点粘结搭桥作用使得 MCMB 形成软聚集体^[4], 这种软聚集体具有一定的网络结构, 而网络结构提高了滤饼孔隙率, 使得沥青母液的渗透阻力减小, 渗透效率提高; 但当 Tween20 的添加量再增加时, 过滤时间明显延长, 导致分离效率降低的原因可能是多余的表面活性剂吸附在过滤介质表面, 形成高粘度阻力层, 降低了渗透效率^[6]。

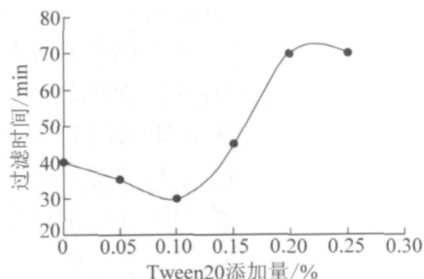


图 3 Tween20 添加量对 MCMB 生球分离效率的影响

3.2 Tween20 对 MCMB 分离收率的影响

图 4 为 Tween20 添加量对 MCMB 生球分离收率的影响。由图 4 可知, 溶剂中添加 Tween20 后, MCMB 的分离收率有所改变, 当溶剂中 Tween20 添加量合适时, 滤饼结构保持完整, 未出现与过滤介质分离或滤饼本身开裂的现象, Tween20 添加量为 0.1% 时, 形成了具有一定孔隙率的完整滤饼作为后

续过滤分离介质,保证了大部分 MCMB 能够保留在滤饼中,MCMB 的收率达到 23.3%。Tween20 添加量过高时,MCMB 收率反而有所降低,当溶剂中 Tween20 添加量达到 0.2% 以上时,滤饼出现不同程度的开裂现象,滤饼与过滤介质间发生脱离,导致部分小粒径 MCMB 的基本构筑单元通过滤饼裂纹随沥青母液一起流失。

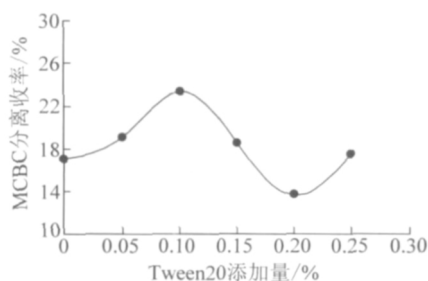


图4 Tween20 添加量对 MCMB 生球分离收率的影响

3.3 Tween20 对 MCMB 性能的影响

MCMB 的真密度是表征其晶体结构排列程度的一个有效指标,真密度越大晶体结构排列越规整有序。表 2 为样品的物理性能,由表 2 可知,与 AY 相比,分离过程中添加 Tween20 的 E4 炭化后及石墨化后真密度略有增加,石墨层片间距 d_{002} 有所降低,石墨化度略有增加,说明 Tween20 的加入对 MCMB 生球的高温有序化未产生不利影响。石墨化后样品的真密度都达到了 2.0 g/cm^3 以上,E4 样品的真密度为 2.23 g/cm^3 ,非常接近石墨真密度的理论值 2.266 g/cm^3 。

由于 MCMB 主要应用于锂离子电池中,作为负极材料对粉体压实性要求较高,这样电池的容量才会提高,与原样 AY 相比,表 2 中 E4 样品的振实密度明显提高。说明添加质量分数为 0.1% 的 Tween20

分离时,制得的 MCMB 压实程度很高,有利于制备高密度电极,提高锂离子电池的容量。

表2 样品的物理性能

样品	振实密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	碳化样品 真密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	石墨化样品 真密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	d_{002} / nm	石墨 化度/ %
AY	1.05	1.65	2.17	0.33676	84.2
E4	1.16	1.79	2.23	0.33672	84.7

将样品石墨化后制备为扣式电池进行电性能测试,测定样品制备电池后的充放电容量与充放电效率,具体见表 3。由表 3 可知,未添加表面活性剂的原样样品 AY 充放电效率与充放电容量均低于添加 Tween20 的 E4。从 SEM 结果可知,E4 样品分散良好,大部分保持单球体状态,而原样样品 AY 微球粘附聚比较严重。E4 样品石墨化后仍然保持良好的球形度且表面光滑;E4 样品的光滑表面和低比表面积可以减少其在充电过程中电极表面负反应的发生,从而降低第一次充电过程中的电量损失;同时良好的球形片层结构使锂离子可以在炭微球的各个方向插入和放出,解决快速大电流充放电的问题。

表3 样品的充放电性能

样品名称	充放电容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	充放电效率/%
AY	305.9	92.0
E4	313.4	95.5

图 5 为 MCMB 首次充放电曲线。由图 5 可知,MCMB 充放电曲线显示了较为平稳的充放电平台,平坦的放电曲线呈“U”型,属于典型的石墨化炭材料嵌锂机制。添加 Tween20 的 E4 样品具有更低的放电电压,电池使用更安全。

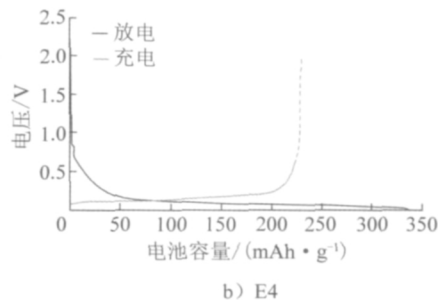
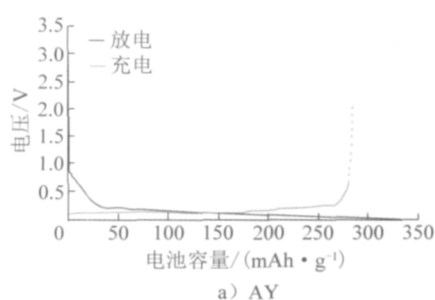


图5 样品充放电曲线

4 结 论

非离子表面活性剂 Tween20 对以聚合法制备

MCMB 的分离过程产生良好的作用,适当比例的非离子表面活性剂 Tween20 的加入能够降低分离萃取的粘度,有效提高分离收率,并显著提高分离效率。

非离子表面活性剂 Tween20 的添加未对 MCMB 的结构产生不良影响,而 Tween20 的添加使得制备的 MCMB 及石墨 MCMB 均具有良好的分散性,从而保证了其作为制备锂电池负极材料的良好充放电性能。

参考文献:

[1] 杨俊和,金鸣林. 中间相炭微球(MCMB)的制备与应用[J]. 材料导报, 2001, 15(8): 51-53.
[2] 李同起,王成扬. 碳质中间相形成机理研究[J]. 新型

炭材料, 2005, 20(3): 278-285.
[3] 曾范义,付振明,尚尔超. 高粘度物料固液分离设备的开发[J]. 燃料与化工, 2004, 35(4): 29-30.
[4] 张琢,郑义,张继民,等. 离子型表面活性剂对煤沥青制 MCMB 分离行为的影响[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 43-44, 69.
[5] 张琢,崔秀文,公育红. 煤液化产品的中间相微观结构分析[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(2): 53-57.
[6] 任呈强,李铁虎,孙效燕,等. 添加剂对煤沥青在喹啉不溶物滤饼中渗透性的影响[J]. 材料工程, 2006(2): 34-37.

Influence of Tween20 on preparation and separation of mesocarbon microbeads

ZHENG Yi, ZHANG Zhuo, LIU Xiao-rong

(Shanghai Institute of Technology, Shanghai, 201418, China)

Abstract: The analysis of mesocarbon microbeads (MCMB) surface appearance found that the sample AY aggregated more obviously than E4 which was added Tween20. It's difficult to separate the MCMB. In order to solve this problem, as well as lower product yield coefficient and higher production cost, study the influence of nonionic surface-active agent on separation efficiency, structure and properties of MCMB, which is made from coal tar pitch by polymerization process. The results show that: The influence of Tween20 on the final properties of MCMB is not bad. Added to extractant, Tween20 whose mass fraction is 0.1% can greatly improve the permeability of filter cake, shorten the filtration time, effectively improve the separation efficiency which is improved by nearly 25 percent. Meanwhile, the yield coefficient of MCMB is up to 23.3 percent. The addition of Tween20 contributes to the better dispersity of MCMB and MCMB graphite which ensures good charge and discharge performance of production as the lithium battery cathode materials.

Key words: MCMB; coal tar pitch; separation efficiency; separation yield coefficient; Tween20; charge and discharge performance

(上接第 46 页)

Coal optimal selection for CFB boiler

HUANG Zhong, XIAO Ping, JIANG Jian-zhong, SUN Xian-bin

(Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing, 100098, China)

Abstract: Test and analyze properties of coal which is designed to fuel 200 MW circulating fluidized bed boiler, investigate the coal resource around the plant. Taking the calorific value, volatile, ash, moisture, sulfur and coal particle size distribution as the main coal optimal selection standards, which could eventually guide the selection of fuel, also provide reference for the same type of CFB boiler.

Key words: CFB boiler; mixed coal; middlings; gangue; coal optimal selection