

引用格式: 犹子涵, 肖劲, 于谱生, 等. 煅烧温度对煅后石油焦微观结构演变的影响[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 8-16.

YOU Zihan, XIAO Jin, YU Pusheng, et al. Effect of calcination temperature on microstructure evolution of calcined petroleum coke[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 8-16.

煅烧温度对煅后石油焦微观结构演变的影响

犹子涵¹, 肖劲¹, 于谱生², 周宇¹, 甘小双¹, 仲奇凡¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南长沙 410083; 2. 济南澳海炭素有限公司, 山东济南 250101)

[摘要] 煅后石油焦是铝电解用炭阳极等冶金炭素材料的主要原料, 现有研究缺乏对不同煅烧温度下煅后焦微观结构演变的深入探索, 导致冶金炭素材料的制备难以智能调控, 降耗困难。针对上述问题, 本文利用一种基于高分辨透射电镜(HRTEM)检测的碳材料晶格条纹智能提取技术, 结合数学拟合对不同煅烧温度下煅后焦微观结构的演变规律进行了深入探究。结果表明, 煅后焦的平均晶格条纹长度、堆叠占比和45°集中分布的特征值在600℃以下会随温度升高而轻微劣化, 而在600~1600℃的温度范围内, 各项微观结构特征值的变化规律符合Sigmoid函数模型, 随着温度升高先迅速提升后平缓增加; 利用拟合曲线的推导公式求得煅后焦各项微观结构特征的有效升温区间, 进一步得到煅后焦微观结构特征随温度变化而演变的优先级为晶格取向>晶格堆叠>晶格尺寸生长; 通过拉曼光谱分析得到煅后焦的石墨化度 R 值在25~1600℃的温度范围内由0.86变化到0.59, 石墨化度在不同温度下的变化规律映证了上述各项微观结构特征演变分析的结果。

[关键词] 冶金炭素; 煅后焦; 晶格条纹; 微观结构演变; 铝电解; 炭阳极; 煅烧

[中图分类号] TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0008-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.002

0 引言

煅后石油焦(煅后焦)是铝电解用炭阳极、电解槽石墨/半石墨阴极和炼钢用石墨电极等冶金炭素材料的主要原料, 质量占比在85%以上^[1-2]。现有研究表明, 煅烧会使石油焦的物理和化学性质发生一系列变化^[3-4]; 焦体中的挥发物和水分被大量去除, 使体积收缩率和真密度增加; 芳香烃在煅烧过程中先后经历热解、生长和重新排列, 使导电性提高;

H、O、N、S等杂质元素也可在高温下脱除, 使焦体骨架抗氧化性提高。煅烧温度是影响煅后焦性能的主要工艺参数之一, 挥发分在煅烧温度大于150℃时开始析出, 在600℃左右大量析出, 当煅烧温度低于700℃时, 煅后焦的体积和电阻率较大, 只有在1200℃以上才能获得理想的真密度、机械强度和电阻率^[5]。目前, 对于冶金炭素材料制备的煅烧工序, 通常需要大量人工经验调整生产参数以应对不同产品性能需求的改变, 这成为了制约冶金炭素乃至全行业智能化生产发展的主要瓶颈之一。而突破此类瓶颈的关键, 在于能在微观层面精确表征煅后焦微观结构特征的同时, 还能深入揭示焦体在不同煅烧温度下微观结构的演变规律。但现有的关于煅后焦微观结构演变和煅烧温度影响的研究大多基于传统试验, 一些规律总结偏向于对试验结果的推测^[6-8], 高精度微观结构解析仍是冶金炭素研究领域的主要空白。本文将前人研究^[9]总结出的基于高分辨透射电镜(HRTEM)检测与计算机图像二值化处理的炭材料晶格条纹提取技术进一步优化, 加

[收稿日期] 2023-09-11

[第一作者] 犹子涵(1998—), 男, 贵州遵义人, 博士研究生, 主要从事冶金炭素领域的研究工作。

[通信作者] 仲奇凡(1990—), 男, 山东兖州人, 博士, 教授, 主要从事铝冶金、冶金炭素与冶金固废综合利用等领域研究。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52174338 & 52374421); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ20086 & 2021JJ30796); 中南大学创新驱动项目(2023CXQD005); 云南省科技计划项目(202202AB080017); 贵州省科技计划项目([2023]General212)。

入图像色调均化处理步骤,并结合拉曼光谱检测与数学拟合等方法研究了某铝冶炼厂炭素车间石油焦在不同煅烧温度下的微观结构特征的演变规律,为冶金炭素材料制备工艺的智能化发展提供了可靠的理论依据。

1 试验

1.1 试验原料

石油焦样品:Coke1,某铝冶炼企业炭素车间原料;Coke2,宁波市石油化工厂生产;Coke3,天津市石油化工厂生产。

1.2 样品制备

对石油焦样品(Coke1)进行研磨和筛选,选择 $-106\ \mu\text{m}$ 的粉末用于煅烧制样。每批称取约70 g的Coke1粉末,干燥后放入直径为10 cm石墨坩埚,并用盖子将石墨坩埚密封,放置于直径为16 cm刚玉坩埚的底部中央。向刚玉坩埚的间隙填充填埋料,并用盖子密封,在煅烧期间隔离空气。将经上述处理的刚玉坩埚分批次放入箱式炉中,然后分别在 $25\sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 范围内的13个温度段煅烧Coke1,以制得不同煅烧温度下的煅后焦样品。加热速率设定为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ($1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以下时)和 $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ($1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上时),箱式炉的型号是KSL-1700X,由合肥科晶材料科技有限公司制造。此外,选用石油焦(Coke2和Coke3)作为验证组,验证组样品采取的煅烧温度宜在上述所选13个Coke1煅烧温度之外,且在高温区有明显跨度,故选择Coke2和Coke3分别在 $850\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 温度下进行与Coke1相同的煅烧处理并用于验证下文推导公式的准确性。

1.3 微观结构解析方法

HRTEM检测在先进研究中心研究所(中南大学)使用Tecnai G2 F20场发射电子显微镜(FEI,美国)进行。用石英杵将样品粉碎成细粉(约30 min),干燥2 h,并悬浮在酒精中。样品在超声波浴中充分混合20 min后,再滴入铜网中分散。HRTEM仪器的点和线的分辨率分别为0.24 nm和0.102 nm,加速电压范围为 $20\sim 200\ \text{kV}$ 。利用图像量化分析插件(QIA-64)对不同温度下煅后焦的HRTEM图像进行处理,得到相应的晶格条纹图像。晶格条纹提取方法包括傅里叶变换、色调均化、阈值函数和骨架化等步骤,长度小于 $3\ \text{\AA}$ (考虑图像噪声)的条纹被过滤。在条纹提取过程中,对HRTEM

图像进行二值化处理,生成数据文件,包括各晶格条纹的长度、中心点笛卡尔坐标和角度等信息。原理和操作细节与You等^[9]的研究相似,且加入了色调均化这一优化步骤。

通过晶格条纹的长度来量化不同温度下煅后焦芳香片层的生长程度,晶格条纹的平均长度以HRTEM图像中晶格条纹长度之和除以总晶格条纹的个数计算。利用基于MATLAB平台开发的Stack脚本分析煅后焦芳香片层的堆叠结构,Stack脚本基于以下3个参数来判断2个及以上的晶格条纹是否为堆叠:2个晶格条纹的夹角;2个晶格条纹的中心点距离;以条纹为底向对方中心点作垂直线的长度。因为石墨片层间的距离为 $3.5\ \text{\AA}$,所以对于石油焦这种典型的无定形碳结构,夹角小于 20° ,中心点距离小于 $5\ \text{\AA}$,垂直线长度小于 $4\ \text{\AA}$ 的可以归类于堆叠^[10]。三层、四层和五层等堆叠的循迹规律均与两层堆叠的判定规则一致。通过多次相邻晶格条纹的判定,可以归纳出二层、三层、四层和五层等多种堆叠结构。利用HRTEM图像中晶格条纹的角度分布以及每 15° 范围(360° 被划分为24区域)内的条纹贡献(每 15° 范围内所含条纹长度与所有条纹长度总和之比)来量化煅后焦芳香片层的取向^[11]。每张图像被旋转,直到最大条纹贡献集中在 $60^\circ\sim 105^\circ$ (简称 45° 集中分布 A_T),以便不同煅烧温度下煅后焦芳香片层取向的比较。

在Rigaku衍射仪(Rigaku TTR-III, Cu-K α 辐射, $\lambda = 1.54\ \text{\AA}$,管电压=40 kV,电流=250 mA)上采集XRD图,以获得样品的石墨微晶特征和形态特点。拉曼光谱使用Alpha 300R(WI Tec公司,德国)进行,采用来自氦离子激光器的激光波长为532 nm的辐射,输出功率为100 mW,行程为60 mm,用于分析样品的石墨化程度。

2 结果与讨论

2.1 晶格条纹形貌和长度演变

2.1.1 煅烧温度对煅后焦晶格条纹形貌的影响

煅后焦晶格条纹在不同煅烧温度下生长概况如图1所示。在 $25\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 低温范围内,晶格条纹生长不明显。整体结构呈无序排列,具有无定形碳特征。当温度达到 $800\ ^\circ\text{C}$ 时,整个结构的边缘出现了较长的条纹,表明在煅烧过程中,温度在 $800\ ^\circ\text{C}$ 以上时芳香片层才开始由颗粒表面生长。在 $800\sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 温度范

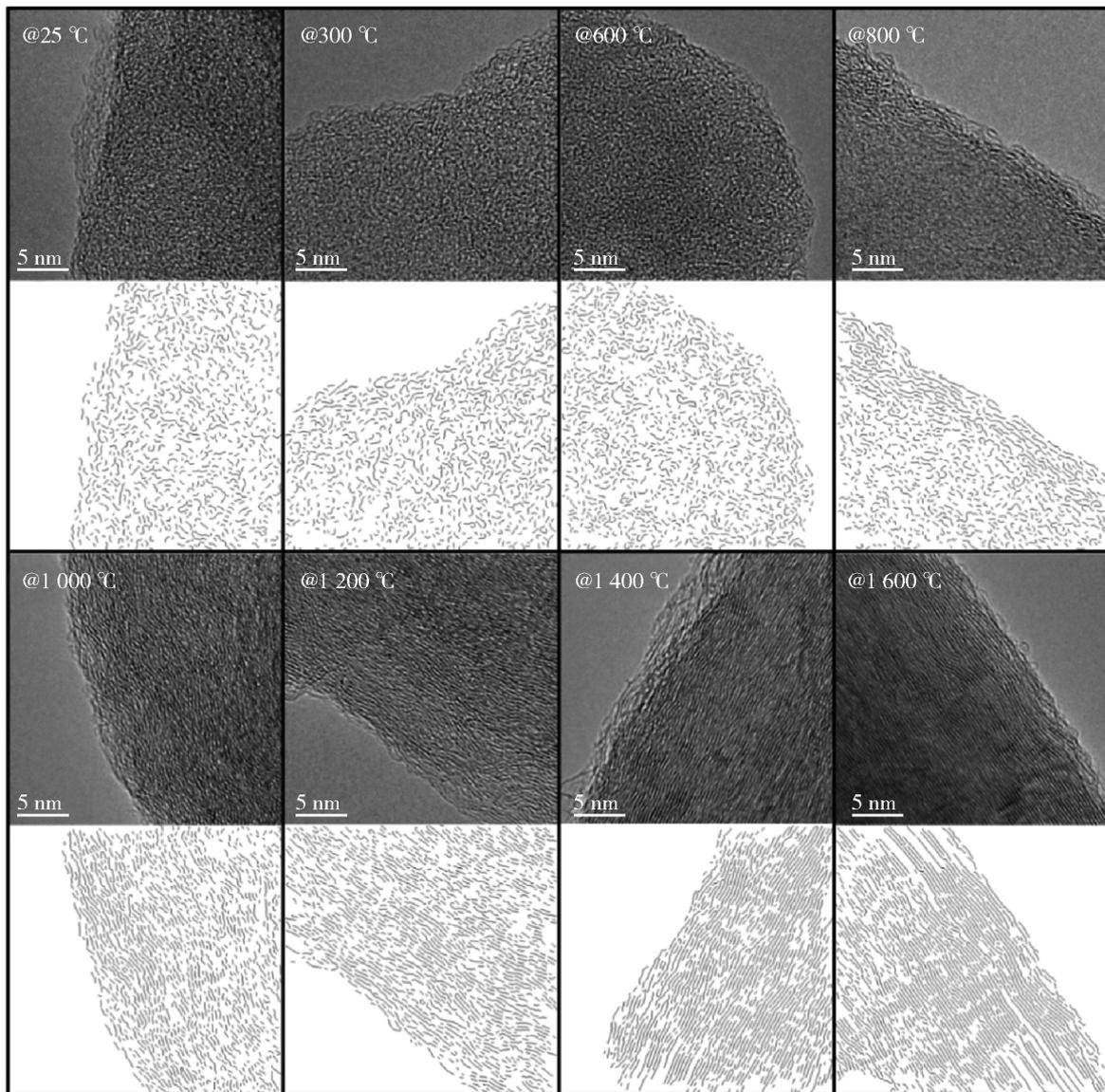


图1 不同煅烧温度下煅后焦的 HRTEM 显微图(上)和对应的晶格条纹显微图(下)

Fig.1 HRTEM micrograph and corresponding lattice stripe micrograph of calcined petroleum coke under different calcination temperatures

围内,条纹长度逐渐增大,整体结构逐渐有序,石墨晶型的特征逐渐显现。煅后焦的 XRD 谱图在 $15 \sim 35^\circ$ 和 $40 \sim 47^\circ$ 的 2θ 范围内进行峰拟合,所得煅后焦样品的晶体直径(L_a)、晶体高度(L_c)和层间间距(d_{002})等结构参数见表1。煅烧温度在 800°C 以上时煅后焦才出现了有意义的 L_a 值,并且随着温度的上升 L_a 不断增大,证实了上述对图1观察分析结果。

2.1.2 煅烧温度对煅后焦不同长度晶格条纹占比的影响

将不同煅烧温度下煅后焦晶格条纹按 $3 \sim 11 \text{ \AA}$ 、 $11 \sim 22 \text{ \AA}$ 和 $22 \sim 50 \text{ \AA}$ 的长度范围进行分类并分别定义为初级条纹、中等条纹和长条纹。初级条纹、中等条纹和长条纹的占比随着煅烧温度的变化如

表1 不同煅烧温度下煅后焦的 XRD 结构参数

Table 1 XRD structural parameters of calcined petroleum coke

$T/^\circ\text{C}$	L_a/nm	L_c/nm	N_m
25	—	2.69	2.25
300	—	2.47	2.07
600	—	2.05	1.77
800	1.43	2.67	2.22
1000	1.49	3.55	2.88
1200	1.81	4.91	3.86
1400	2.57	6.33	4.97
1600	3.13	7.29	5.71

表2和图2(a)所示。结果显示:在 25°C 时,3种条

纹的占比分别为 81.78%、17.01% 和 1.21%，并在 25 ~ 600 °C 温度范围内略有波动；在 600 °C 以上，初级条纹占比逐渐下降，而在 800 ~ 1 200 °C 范围内，中等条纹频率迅速上升，表明在这个温度范围内，大量芳香碎片转化为芳香中间体；煅烧温度达到 1 200 °C 以上，芳香碎片转化为中间体的同时，中间

产物开始逐渐生长为大的芳香片层，导致中等条纹的占比增加缓慢，而长条纹的占比显著增加；在 1 600 °C 时，约 30% 的初级条纹在煅烧过程中转变为中等条纹与长条纹，中等条纹和长条纹的占比分别为 30.92% 和 13.61%，远高于先前研究所报道的生焦和煤等无定形碳的值^[12-13]。

表 2 不同煅烧温度下初级条纹、中等条纹和长条纹的占比

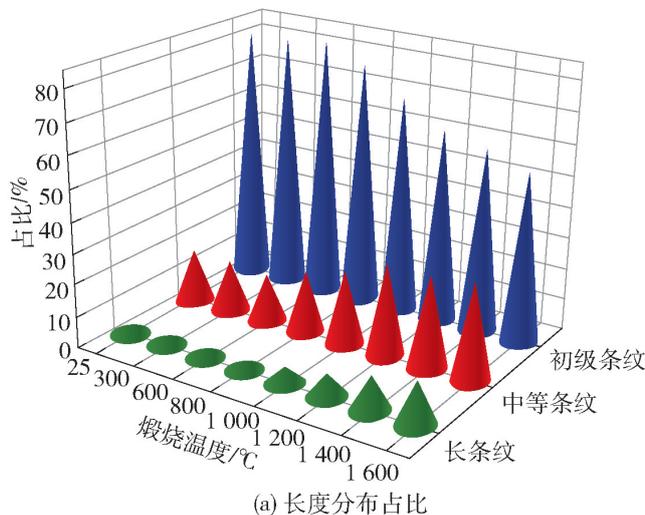
Table 2 Proportions of primary fringes, medium fringes and long fringes at different calcination temperatures

$T/^\circ\text{C}$	25	300	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600
3 ~ 11 Å	81.78	82.21	82.96	78.39	70.62	62.87	59.04	55.47
11 ~ 22 Å	17.01	16.60	15.97	16.80	24.05	29.66	29.84	30.92
22 ~ 50 Å	1.21	1.19	1.07	1.81	5.33	7.47	11.13	13.61

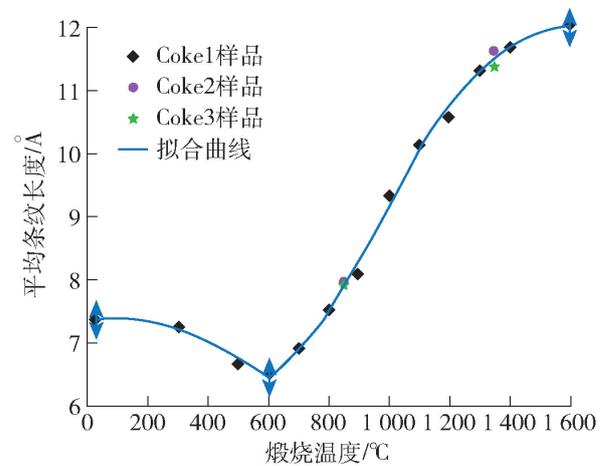
2.1.3 煅烧温度对煅后焦平均晶格条纹长度的影响

为了探究不同煅烧温度下的平均晶格条纹长度 (L_T) 与煅烧温度的变化规律，使用多个数学函数模型对 13 个煅烧温度段的 L_T 值进行曲线拟合。结果如图 2(b) 所示，当温度低于 600 °C 时， L_T 值变化趋势最符合二次函数模式；当温度处于 600 ~ 1 300 °C 时， L_T 值的变化趋势与 Sigmoid 函数模型^[14] 最为吻合，其数学方程由式(1)表示，校正误差平方 $R^2 = 0.996$ 。为了验证拟合曲线和推导公式的通用性，利用式(1)计算出煅烧温度为 850 °C 和 1 350 °C 时 L_T 的计算值，再与石油焦 coke2 和 coke3 在 850 °C 和 1 350 °C 煅烧后的 L_T 实际值进行比较， L_T 计算值与实际值基本吻合，最大误差为 1.50%，可见所得关于 L_T 与煅烧温度变化的拟合曲线和推导公式的准

确性高及通用性好。根据拟合曲线的变化趋势，可将煅后焦芳香片层随煅烧温度的生长分为 3 个阶段：在第一阶段 (25 ~ 600 °C)， L_T 值最开始为 7.12 Å，略有降低，晶格条纹略有缩短，600 °C 到达最小值，为 6.63 Å，表明这阶段主要发生芳香族片层的挥发分和氢的去除，但芳香族聚合反应活性较低^[12]；在第二阶段 (600 ~ 1 300 °C)， L_T 值较 25 °C 时已增长至 1.5 倍， L_T 值从 7.12 Å (25 °C) 上升到 11.31 Å (1 300 °C)， L_T 值显著增加，表明大量新芳香烃的产生和细小芳香片段的聚合；在第三阶段 (1 300 ~ 1 600 °C)， L_T 值从 11.31 Å 增加到 11.79 Å，但增加趋势变得缓慢，表明在此温度范围内难以产生更大的芳香片层 (超大芳香片层的出现需要进行如石墨化等超高温工艺)。



(a) 长度分布占比



(b) L_T 的曲线拟合及验证

图 2 不同煅烧温度下煅后焦晶格条纹的长度分布占比与 L_T 的曲线拟合及验证

Fig. 2 Curve fitting and verification of length distribution ratios and L_T of calcined coke lattice fringes at different calcination temperatures

煨后焦煨烧温度的选择宜在有效升温区间内,在此区间内,煨后焦的微观结构特征达到了可观的数值,且提升温度对微观结构特征的优化作用较大,利用上述分析的结果可将有效升温区间具体量化,将公式(1)在 600 ~ 1 600 °C 区间进行求导,其导数在 985 °C 达到极大值,该温度下 L_T 值随温度的变化速率最快,其导数在极大值缩小至 1/5 后,即温度为 1 490 °C 时, L_T 值随温度的变化速率趋于平缓,可得煨后焦芳香片层生长的有效升温区间为 985 ~ 1 492 °C。

$$L_T = \frac{6.37}{1 + \exp[-0.0057 \times (T - 984.85)]} + 5.63$$

(600 °C ≤ T ≤ 1 600 °C) (1)

2.2 堆叠结构演变

2.2.1 煨烧温度对不同堆叠结构占比的影响

芳香片层的堆叠是类石墨碳材料重要并特殊的微观结构,采用 Louw 等^[15] 开发的方法从 HRTEM 显微照片中分析出不同煨烧温度下煨后焦晶格条纹的堆叠结构。煨后焦晶格条纹之间相互的堆叠结构

分为两层堆叠、三层堆叠、四层堆叠和五层堆叠(五层以上堆叠在煨后焦结构中几乎不存在)。不同煨烧温度下 4 种堆叠的占比如图 3(a) ~ (d) 所示。4 种堆叠类型中,两层堆叠占主导地位,其占比在温度从 600 °C 到 1 600 °C 逐渐增加,在 1 600 °C 达到 24.14%。三层堆叠的占比变化与两层堆叠相似,在 600 °C 时达到最小值 0.56%,逐渐增大,在 1 600 °C 时达到最大值 15.11%。低温阶段四层和五层堆叠占比趋近于零,在 800 °C 以上逐渐攀升,在 1 600 °C 分别达到 6.06% 和 5.27%。4 种堆叠占比的变化对平均堆叠数(N_A)的影响较大,其在 600 °C 以下均略有下降,而在 600 °C 以上则持续上升(图 3e),表 1 所展示的 XRD 结构参数 L_c 与 N_m 也呈现出类似的变化趋势,堆叠结构的生长决定着微晶的高度,XRD 分析很好地映证了 HRTEM 的分析结果。综上可知,在较低煨烧温度下挥发分脱除与活性位点的生长过程对晶格结构有轻微破坏,在 800 °C 以上,芳香片层的堆叠开始迅速增加,提高了煨后

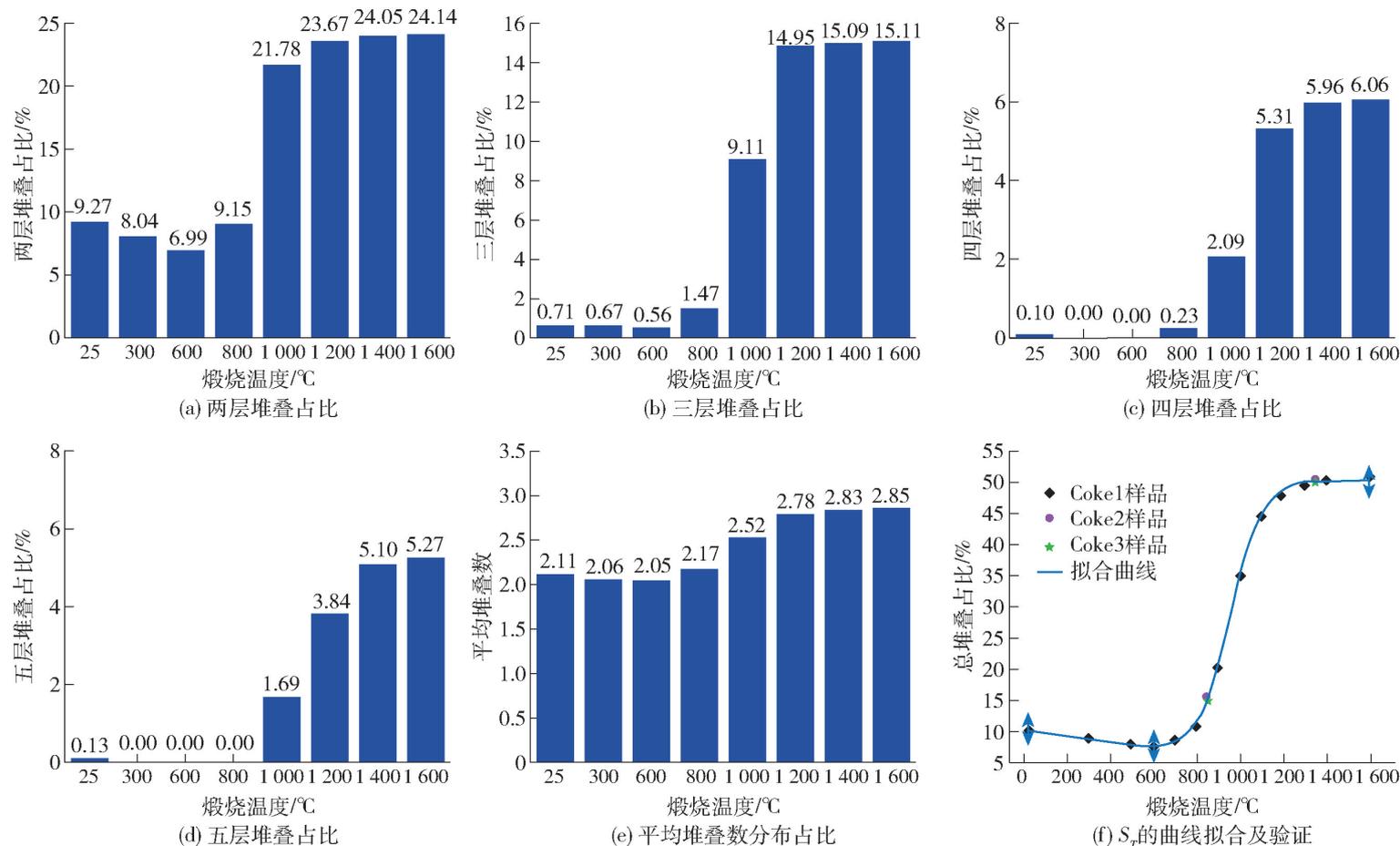


图3 不同煨烧温度下煨后焦晶格条纹的二、三、四、五层堆叠占比,平均堆叠数分布占比与 S_T 的曲线拟合及验证

Fig. 3 Curve fitting and verification of distribution ratios of every stacking type, average stacking frequency, and S_T of lattice fringes of calcined petroleum coke at different calcination temperatures

焦整体微观结构的有序度。

2.2.2 煅烧温度对总堆叠占比的影响

进一步地,由不同煅烧温度下4种类型堆叠的占比之和可得到总堆叠占比(S_T), S_T 随煅烧温度的演变及曲线拟合如图3(f)所示。对13个煅烧温度段的 S_T 值的拟合结果表明,在25~600℃温度范围内, S_T 随煅烧温度的演变符合二次函数模型,在600~1600℃温度范围内, S_T 随煅烧温度的演变符合Sigmoid函数模型,数学方程如式(2)所示, $R^2 = 0.999$ 。在850℃和1350℃煅烧温度下, S_T 计算值与煅烧coke2和coke3的实际值基本吻合,最大误差为1.89%。

根据拟合曲线的变化趋势,用3个阶段来描述堆叠结构的演化过程:在第一阶段(25~600℃),由于挥发分的去除(主要发生在150~450℃温度范围内)产生了大量自由基,导致横向交叉键增加,抑制了内部结构的堆积, S_T 值从10.02%下降到7.37%,然而,当温度超过临界值(600℃)后,这种现象消失;在第二阶段(600~1200℃),随着 S_T 值的急剧增加,内部结构重新调整开始;在第三阶段(1200~1600℃), S_T 值接近平衡,在1600℃时达到50.39%,第三阶段煅后焦的 S_T 值远高于生焦、无烟煤^[16-17],但低于石墨^[18],这表明第三阶段煅后焦的

有序度介于无定形碳和石墨之间,其微观结构中含有类石墨特征。公式(2)的导数在600~1600℃区间达到极大值的温度为960℃,该温度下 S_T 值随温度的变化速率最快,随后其导数在温度为1180℃时缩小至1/5, S_T 值随温度的变化速率趋于平缓,可得煅后焦芳香片层堆叠结构形成的有效升温区间为960~1180℃。

$$S_T = \frac{42.99}{1 + \exp[-0.0136 \times (T - 960.01)]} + 6.93 \quad (600^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}) \quad (2)$$

2.3 条纹取向演变

2.3.1 不同煅烧温度下每15°的晶格角度分布

芳香片层的取向是评价碳材料微观结构有序度的另一个重要微观结构特征^[19],本文利用HRTEM图像中晶格条纹的角度分布以及每15°范围内的条纹贡献占比来量化不同煅烧温度下煅后焦芳香片层的取向,分析结果如图4所示,详细数据见表3。在25~600℃的低温范围内,玫瑰风向图中的分束呈现明显的发散状,表明晶格条纹呈多方向随机分布,整体微结构有序度较低。在800~1600℃的高温范围内,随着温度的升高玫瑰风向图中的分束迅速收束,大部分晶格条纹的角度偏转在45°以内,表明在此范围的煅烧温度下,芳香片层的取向逐渐一

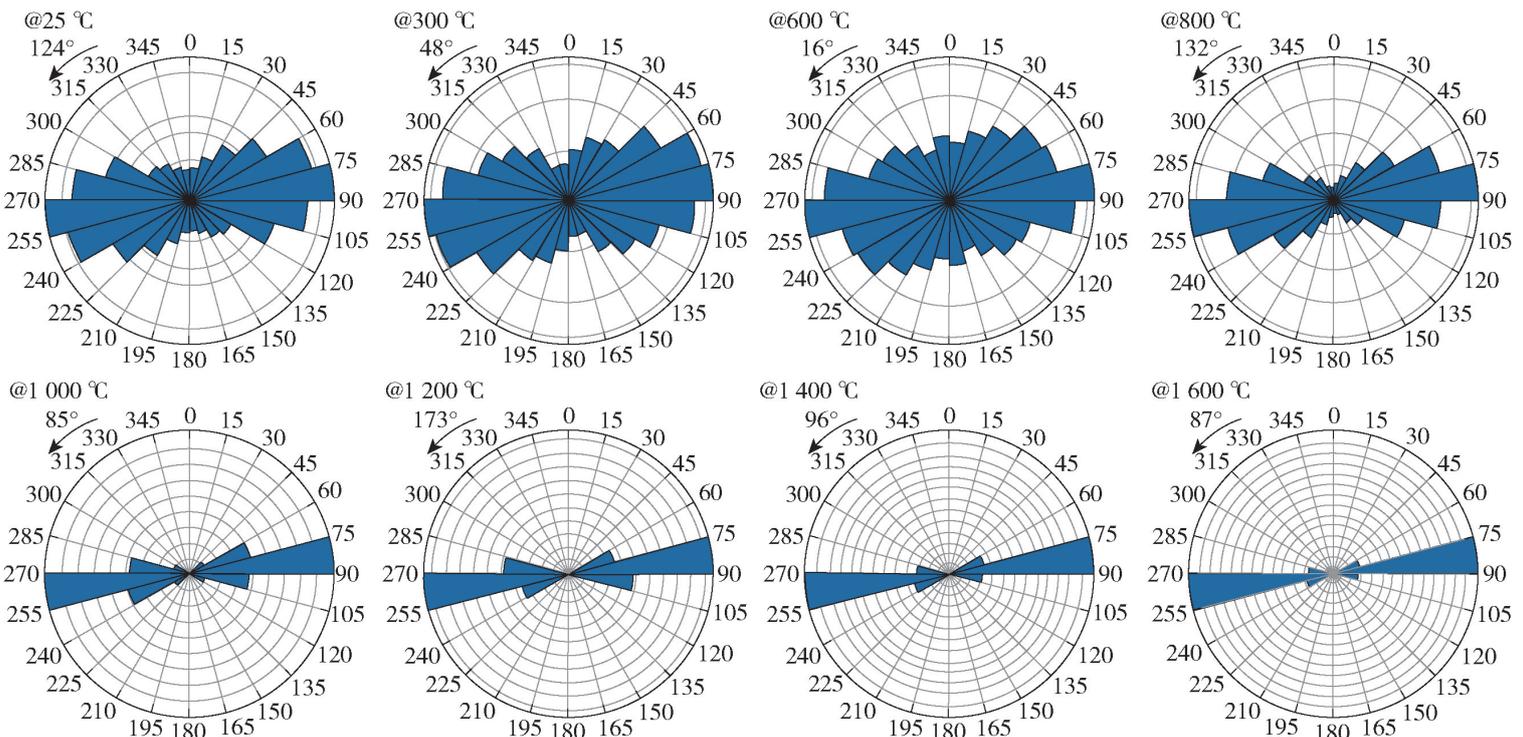


图4 不同煅烧温度下每15°的晶格角度分布的玫瑰风向图

Fig.4 Rose wind direction diagram of lattice angle distribution every 15° at different calcination temperatures

表3 不同煅烧温度下每15°的晶格角度分布

Table 3 Lattice angle distribution every 15° at different calcination temperatures

晶格角度/(°)	条纹贡献占比/%							
	25 °C	300 °C	600 °C	800 °C	1 000 °C	1 200 °C	1 400 °C	1 600 °C
0 ~ 15	3.84	5.17	5.67	2.55	0.11	0.02	0.05	0.14
15 ~ 30	5.31	6.58	6.97	3.87	0.59	0.37	0.07	0.06
30 ~ 45	7.59	7.13	8.31	6.55	1.67	0.40	0.22	0.22
45 ~ 60	10.29	10.58	9.99	10.26	5.59	1.61	0.69	0.43
60 ~ 75	14.55	13.51	10.64	16.06	19.79	17.44	16.68	14.31
75 ~ 90	16.73	14.38	13.76	20.91	45.73	52.83	65.79	71.41
90 ~ 105	13.61	12.49	12.02	15.69	18.61	23.83	15.06	12.97
105 ~ 120	9.88	9.32	7.97	10.83	4.98	2.66	1.06	0.27
120 ~ 135	5.53	7.63	7.40	5.32	1.47	0.63	0.29	0.07
135 ~ 150	5.02	5.92	6.09	3.79	0.83	0.22	0.03	0.01
150 ~ 165	4.01	3.51	4.95	2.29	0.55	0.00	0.01	0.08
165 ~ 180	3.64	3.77	6.24	1.89	0.04	0.00	0.04	0.00
45°集中分布(%)	44.89	40.38	36.42	52.66	84.13	94.11	97.53	98.69
超越随机值(%)	19.89	15.38	11.42	27.66	39.13	69.11	72.53	73.69

致化,有序度显著提高。

2.3.2 不同煅烧温度下晶格条纹的45°集中分布

对于13个煅烧温度段的45°集中分布(A_T)的曲线拟合结果与 L_T 和 S_T 的拟合结果相似。如图5所示, A_T 的演变趋势在600 °C以下符合二次函数模型,在600 °C以上符合Sigmoid函数模型,其数学方程式如式(3)所示, $R^2 = 0.996$ 。在850 °C和1 350 °C温度下煅烧Coke2和Coke3的 A_T 值与式(3)计算值吻合,最大误差为1.36%。

从拟合曲线的趋势来看, A_T 值在25 ~ 600 °C温度范围内从44.91%先缓慢下降,600 ~ 1 200 °C迅速上升和1 200 ~ 1 600 °C后最后趋于缓慢平衡。在1 600 °C时 A_T 最大值为98.69%,远优于无定形碳材料(小于50%),但在1 600 °C时,15°范围内的条纹贡献占比例最大为71.41%,比石墨要低,表明高温煅烧使煅后焦的微观结构向更高的有序度演化,但要达到石墨的有序度还需要进一步的高温处理。对公式(3)求导可知在600 ~ 1 600 °C区间内,在864 °C温度下 A_T 值随温度的变化速率最快,与上述分析同理,在高于1 155 °C时 A_T 值随温度的变化速率趋于平缓,可得煅后焦晶格取向优化的有效升温区间为864 ~ 1 155 °C。

$$A_T = \frac{65.46}{1 + \exp[-0.0099 \times (T - 863.50)]} + 32.03 \quad (600 \text{ °C} \leq T \leq 1300 \text{ °C}) \quad (3)$$

2.4 石墨化度演变

煅后焦晶格条纹的各项结构特性随着煅烧温度

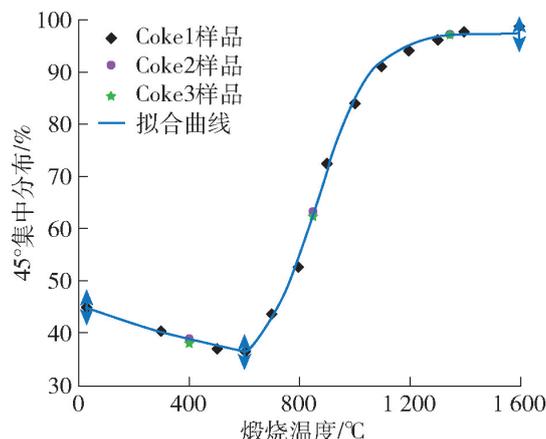


图5 不同煅烧温度下煅后焦晶格条纹的 A_T 的曲线拟合及验证

Fig. 5 Curve fitting and validation of A_T for lattice fringes of calcined petroleum coke at different calcination temperatures

的变化演变程度巨大,微观结构整体有序度大幅改变,而微观结构整体有序度可以利用煅后焦的石墨化度表征。不同煅烧温度下煅后焦样品的拉曼光谱测试图如图6所示。由图可知,样品均出现了2个峰,分别为在 1360 cm^{-1} 左右处的D峰(A_{1g} 振动模式)和在 1590 cm^{-1} 左右处的G峰(E_{2g} 振动模式),D峰称为结构无序峰,代表碳材料的无序程度,而G峰为石墨晶型峰,代表碳材料中的石墨微晶。2个峰均较尖锐,表明样品中均含有无序碳和石墨结构。D峰与G峰积分强度的比值为R值($R = I_D/I_G$),用于表征碳材料的石墨化度,R值越小表示有序程度越高,且越接近石墨结构,石墨化度越高。比

较经计算得到的各煅后焦样品的 R 值可知,煅后焦的石墨化度在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下随着煅烧温度的升高有轻微降低的趋势,最大值 R_{\max} 为 0.92 ; 在 $600\sim 1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内石墨化度随着煅烧温度的升高

迅速增加,而在 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上再升高煅烧温度,石墨化度无明显变化,最终达到最小值 R_{\min} ,为 0.59 。拉曼光谱分析得到的石墨化度变化趋势映证了上文所述的煅后焦各项结构特征随煅烧温度演变的规律。

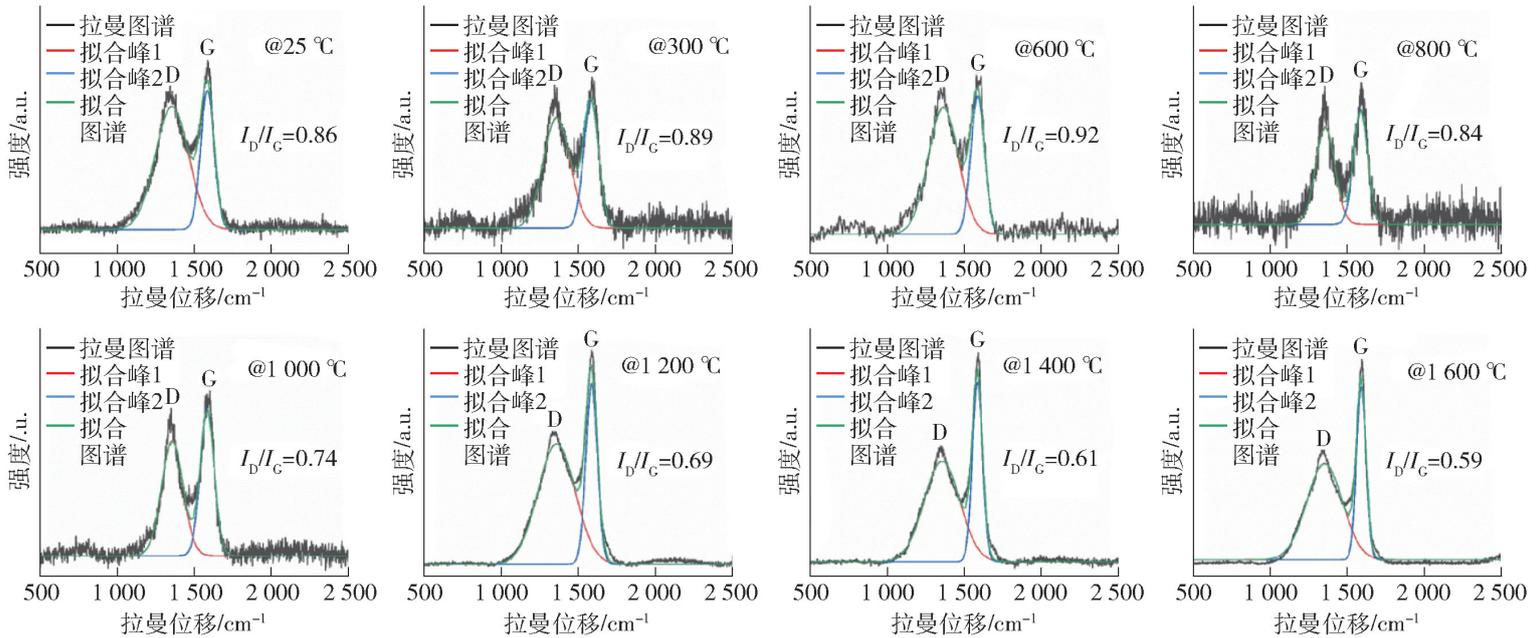


图6 不同煅烧温度下煅后焦样品的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectroscopy of calcined petroleum coke samples at different calcination temperatures

3 结论

本文基于前人研究^[9]的方法与发现,采用优化后的 HRTEM 晶格条纹智能提取技术,并结合拉曼光谱检测及数学量化拟合等方法针对不同煅烧温度下煅后焦微观结构的特征与演变规律进行了深入探究与分析,得出以下结论。

1) 在 $25\sim 1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,煅后焦的平均晶格条纹长度、总堆叠占比 (S_T) 和 45° 集中分布分别由起始值 $7.12\text{ }\text{\AA}$ 、 10.02% 和 44.91% 变化到 $11.79\text{ }\text{\AA}$ 、 50.39% 和 98.69% ; 各项微观结构特征值在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下会随温度升高而轻微劣化,而在 $600\sim 1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,各项微观结构特征值的变化规律符合 Sigmoid 函数模型,随着温度升高先迅速提升后平缓增加。

2) 利用拟合曲线的推导公式求得煅后焦各项微观结构特征的有效升温区间,煅后焦芳香片层生长、堆叠结构形成与晶格取向优化的有效升温区间分别为 $985\sim 1\,492\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $960\sim 1\,180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $864\sim 1\,155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。比较各区间的左端点,可得煅后焦微观结构特征随温度变化而演变的优先级为:晶格取向 > 晶格堆叠 > 晶格尺寸生长。

3) 通过拉曼光谱分析得到煅后焦微观结构的石墨化度在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下随着煅烧温度的升高有轻微降低的趋势;在 $600\sim 1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内石墨化度随着煅烧温度的升高迅速增加,而在 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上再升高煅烧温度,石墨化度无明显变化,表征石墨化度的 R 值在 $25\sim 1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内由起始值 0.86 变化到 0.59 。

[参考文献]

- [1] KURAMOCHI T, RAMIREZ A, TURKENBURG W, et al. Comparative assessment of CO_2 capture technologies for carbon-intensive industrial processes [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(1):87-112.
- [2] KUMAR S, KUMAR R, BANDOPADHYAY A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries [J]. Resources Conservation and Recycling, 2006, 48(4):301-314.
- [3] XIAO J, LI F C, ZHONG Q F, et al. Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 117:64-71.
- [4] MARTINS M A, OLIVEIRA L S, FRANCA A S. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns [J]. Fuel, 2001, 80(11):1611-1622.
- [5] EDWARDS L. The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting [J]. Jom, 2015, 67(2):308-321.

- [6] XIAO J, HUANG J D, ZHONG Q F, et al. A real-time mathematical model for the two-dimensional temperature field of petroleum coke calcination in vertical shaft calciner [J]. *Jom*, 2016, 68(8):2149–2159.
- [7] ZHANG Z C, YU E Q, LIU Y J, et al. The effect of composition change and allocation in raw material on the carbonaceous structural evolution during calcination process [J]. *Fuel*, 2022, 309.
- [8] HUANG X A, KOCAEFE D, KOCAEFE Y. Utilization of biocoke as a raw material for carbon anode production [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8):8537–8544.
- [9] YOU Z H, XIAO J, MAO Q Y, et al. Microstructural features transformation at various temperature stages and multi-scale atomistic representations of calcined petroleum coke based on HRTEM [J]. *Fuel*, 2022, 330:125521.
- [10] WANG C A, HUDDLE T, LESTER E H, et al. Quantifying curvature in high-resolution transmission electron microscopy lattice fringe micrographs of coals [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4):2694–2704.
- [11] WANG X L, WANG S Q, HAO C, et al. Quantifying orientation and curvature in HRTEM lattice fringe micrographs of naturally thermally altered coals: New insights from a structural evolution perspective [J]. *Fuel*, 2022, 309.
- [12] WU Y, YAO L, WU X, et al. 3D imaging of individual burning char and volatile plume in a pulverized coal flame with digital inline holography [J]. *Fuel*, 2017, 206:429–436.
- [13] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6):1219–1225.
- [14] FAGERLAND M W, HOSMER D W. A generalized hosmer-lemeshow goodness-of-fit test for multinomial logistics regression models [J]. *Stata Journal*, 2012, 12(3):447–453.
- [15] LOUW E. Structure and combustion reactivity of inertinite-rich and vitrinite-rich South African coal chars: quantification of the structural factors contributing to reactivity differences [M]. The Pennsylvania State University, 2013.
- [16] ZHANG Y, HU S R, ZHONG Q F, et al. A large-scale molecular model of Fenghuangshan anthracite coal [J]. *Fuel*, 2021, 295.
- [17] WANG X Q, ZHU Y M, SONG Y, et al. Structure and partial ordering of terrestrial kerogen: Insight from high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Fuel*, 2020, 281.
- [18] YUAN L, LIU Q F, MATHEWS J P, et al. Quantifying the structural transitions of Chinese coal to coal-derived natural graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM image analyses [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3):2335–2346.
- [19] MATHEWS J P, SHARMA A. The structural alignment of coal and the analogous case of Argonne Upper Freeport coal [J]. *Fuel*, 2012, 95(1):19–24.

Effect of calcination temperature on microstructure evolution of calcined petroleum coke

YOU Zihan¹, XIAO Jin¹, YU Pusheng², ZHOU Yu¹, GAN Xiaoshuang¹, ZHONG Qifan¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Jinan Aohai Carbon Products Co. Ltd, Jinan 250101, China)

Abstract: Calcined petroleum coke is an important raw material of metallurgical carbon materials such as carbon anode for aluminum electrolysis. The existing research lacks of in-depth exploration of the microstructure evolution of calcined coke at different calcination temperatures, which makes it difficult to intelligently control and reduce the consumption of metallurgical carbon production. In order to solve the above problems, an intelligent extraction technology of lattice fringes of carbon materials based on HRTEM detection and mathematical fitting were used to investigate the evolution law of the microstructure of calcined coke at different calcination temperatures. When the temperature was below 600 °C, the average lattice fringe length, total stacking frequency, and 45° contribution of the calcined cokes slightly deteriorated with the increase of temperature. While in the temperature range of 600 to 1 600 °C, the variation patterns of the characteristic values were consistent with the Sigmoid function model, which increased rapidly and then gently with the increase of temperature. The effective temperature intervals of the microstructure characteristics were obtained via the deduced formula of the fitting curves. The priority of the microstructure characteristics changing with temperature was as follows: lattice orientation > lattice stacking > lattice growth. The graphitization degree R of calcined coke varied from 0.86 to 0.59 in the temperature range of 25 ~ 1 600 °C by Raman spectrum analysis. The evolution law of graphitization degree at different temperatures demonstrated the result of the variation patterns analysis of the above microstructure characteristics.

Key words: metallurgical carbon; calcined coke; lattice fringe; microstructure evolution; aluminum electrolysis; carbon anode; calcination