

煤基炭-白炭黑双相复合填料的制备及其补强性能研究

张玉德 李广振 张 乾 刘圆圆 赵思佳 赵赛丹 张 静

(河南理工大学化学化工学院, 焦作 454000)

摘 要 煤泥在我国资源丰富, 主要由细粒煤和铝硅酸盐黏土矿物组成, 是一种富碳和富硅的原材料, 但其利用率极低。以煤泥为原料, 通过焙烧处理将煤颗粒转化成煤基炭材料, 然后采用化学沉淀法将硅酸盐矿物转化成纳米白炭黑, 原位包覆在煤基炭材料表面, 经表面改性后制备了煤基炭-白炭黑双相复合填料(CSDPF)。该 CSDPF 中 SiO_2 的含量为 32.80%, SiO_2 与煤基炭的比值为 51.69%。煤基炭颗粒表面彻底被白炭黑粒子所覆盖, 其表面接触角达到 91° , 疏水性较好, 与聚合物具有较好的亲和性。CSDPF 显著地改善了丁苯橡胶复合材料的力学性能, 可全部替代 N660 炭黑, 部分替代其他炭黑在橡胶中的应用, 是一种综合性能优良的复合型橡胶补强材料。

关键词 煤泥, 煤基炭, 白炭黑, 双相复合填料, 橡胶

Preparation of CSDPF and its reinforcing property

Zhang Yude Li Guangzhen Zhang Qian Liu Yuanyuan Zhao Sijia Zhao Saidan Zhang Jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000)

Abstract The coal slime is very rich in China, mainly composed of fine coal and aluminosilicate clay minerals. The coal slime is a kind of carbon-rich and silicon-rich raw material, but its utilization ratio is very low. The coal particles in the coal slime were transformed into coal based carbon materials by calcination, and silicate minerals were converted into nano silica by chemical precipitation method. Then the silica particles coated on the surface of coal based carbon materials in situ. The coal based carbon-silica dual phase composite filler (CSDPF) was prepared by surface modification. The content of SiO_2 in CSDPF was 32.80%, and the ratio of silica to coal-based carbon was 51.69%. The surface of the coal based carbon particle was completely covered by the silica particle. The surface contact angle of the CSDPF powder reached 91° and the hydrophobicity was fine. CSDPF had good affinity with polymer. CSDPF significantly improved the mechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) composites. CSDPF can replace N660 carbon black and partly replace other carbon black in rubber application, which was a kind of compound rubber reinforcing material with good comprehensive properties.

Key words coal slime, coal-based carbon, silica, dual phase composite filler, rubber

我国是少数几个以煤为主要能源的国家之一, 未来一段时期, 煤炭在我国一次能源消费结构中仍将占主导地位, 煤炭产量正在逐年快速增长。到 2020 年我国原煤产量预计将达 45 亿吨, 入选总量将超过 36 亿吨, 煤泥产生量将超过 3 亿吨。煤泥的大量堆积, 不仅占用大量土地, 而且对环境会造成严重的危害, 因此煤泥资源化利用问题迫在眉睫^[1-2]。目前, 煤泥的综合利用主要集中在煤泥的新型燃烧利用技术方面。但煤泥的燃烧利用一般需要特殊的燃烧设备和技术, 并且大部分煤泥的固定碳含量低,

硫分、灰分高, 发热量低^[3], 不宜作为燃料利用。最近 10 年来, 利用煤粉和煤泥制备聚合物粉体填料的研究受到了广泛的关注。卢建军等^[4]采用超细加工和烷基化表面改性制备煤基填料, 并考察了该填料对聚丙烯材料性能的影响。张乾等^[5]采用超细粉碎和表面修饰技术制备了对聚乙烯具有补强特性的有机煤泥粉体填料。陈亚飞^[6]、谢建忠^[7]、李侃社^[8]、龚勇^[9]、许逵^[10]和张玉德^[11]等分别对煤基橡胶填料的制备及复合材料的应用性能进行了深入的研究, 经超细粉碎和表面有机化改性的煤粉填料在橡胶中

基金项目:国家自然科学基金(51104060);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2014GGJS-040);河南理工大学“太行学者”发展计划项目(672103/002/037);河南省科技厅科技攻关项目(162102210225)

作者简介:张玉德(1976-), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为矿物基功能材料加工与应用。

取得了较好的补强效果。煤泥主要由细粒煤和铝硅酸盐黏土矿物组成,是一种兼具碳(C)源和硅(Si)源矿物的混合物。如果以煤泥为原料,采用超细研磨、焙烧、化学改性和表面修饰技术对其进行深加工处理,制备类似炭黑-白炭黑的双相填料^[12-13],将其掺入聚合物中制备煤/聚合物复合材料^[14-15],不仅能够改善聚合物材料的物理机械性能^[16],降低聚合物材料的成本,还能减少环境污染和资源浪费,同时为煤泥的高效洁净利用提供新途径^[15]。

因此,本研究拟以煤泥为原料,通过焙烧处理将煤颗粒转化成煤基炭材料,然后采用化学沉淀法将硅酸盐矿物转化成纳米白炭黑^[17],原位包覆在煤基炭材料表面,制备煤基炭-白炭黑的双相复合填料,改善橡胶复合材料的综合性能,为煤泥的高效利用提供新方法。

1 实验部分

1.1 材料

煤泥,河南焦作古汉山矿选煤厂;盐酸(浓度 37%,密度 1.18g/cm³)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵,上海麦克林生化科技有限公司;丁苯橡胶(SBR, 1502,工业品),吉林昆仑石化公司;促进剂 NS、氧化锌、脂肪酸、炭黑 N330、N550、N600、N774、气相法白炭黑(GS)、沉淀法白炭黑(PS),市售工业品;巯基硅烷偶联剂(KH-Si69)、氨基硅烷偶联剂(KH-550),江苏淮安和元化工有限公司。

1.2 煤泥基炭-白炭黑双相填料的制备

首先,以无烟煤煤泥作为原材料,利用研磨机对煤泥进行湿法研磨,实现煤泥中的煤颗粒和矿物颗粒的超细化。然后,对干燥后的超细煤泥物料,在氮气气氛和 800℃ 下进行一次焙烧处理。接着,将焙烧煤泥放入一定浓度的盐酸溶液中进行酸浸处理,将部分无机物溶解浸出,经洗涤、过滤、干燥,得到煤基炭颗粒和含硅无机物的混合物。之后,通过 NaOH 溶液溶解含硅无机物,形成硅酸钠溶液,氯化铵调节混合溶液 pH,硅酸以化学沉淀法^[18-20]包覆在煤基炭颗粒的表面,经二次低温焙烧后得到煤基炭-白炭黑双相复合物。最后,对煤基炭-白炭黑双相复合物进行表面改性,获得煤基炭-白炭黑双相复合填料(CSDPF)。

1.3 填充橡胶复合物材料的制备

首先将丁苯橡胶 1502 在开炼机(XS-K160 型)上进行塑炼,然后依次加入 NS、氧化锌、硬脂酸、填料、硫磺进行混炼,上述各成分的比例(质量份)为

100:1:3:1:50:1.75。打三角包混炼均匀后,薄通数次后出片,混炼胶经无转子硫化仪(M-3000A 型)测得正硫化时间 t_{90} ,然后在 160℃/10MPa 压力条件下,根据测得的正硫化时间,在平板硫化机上模压硫化成型,制得 CSDPF 填充的橡胶复合材料试样。

1.4 测试与表征

将煤泥在无水乙醇溶液中超声波分散 5min,根据 GB/T 13221 标准,采用激光粒度分布仪(Rise-2008 型)测定煤颗粒的粒度分布(D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 D_{98} ,其中 D_{10} 为颗粒累积分布为 10% 的粒径,其他依次类推);采用旋转阴极 X 射线衍射仪(XRD, D/max-A12kW 型)对试样进行 XRD 测试,Cu 靶,管电压 40kV,管电流 100mA,扫描速度 4°/min;采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型)观察煤颗粒的微观结构和粒度变化;采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF, XRF-1800 型),对研磨煤泥、酸碱处理煤泥、煤基炭-二氧化硅复合物的各元素含量进行分析,分析范围 10⁻⁶~100%;根据 GB/T 1658—1996 标准,采用无转子硫化仪(M-3000A 型,高特威尔检测仪器有限公司),在 160℃ 下测试橡胶复合材料的硫化特性,转角 ±0.5°;根据国家标准,采用伺服控制拉力试验机(TCS-2000 型,高特威尔检测仪器有限公司)测试橡胶复合材料的力学性能指标,测试项目包括:拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率(GB/T 531—99)、撕裂强度(GB/T 529—99)、硬度(GB/T 528—98)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

图 1 为煤泥研磨前后的 XRD 谱图。由图可见,未研磨煤泥中的无机成分主要为石英、高岭石、埃洛石和方解石等矿物。煤泥经研磨处理之后,石英、高岭石、埃洛石和方解石等晶体矿物的衍射峰强度显著降低,尤其是石英的衍射峰。这主要是由于湿磨处理过程中,部分无机矿物和似石墨结构煤颗粒物质的晶体结构遭到破坏,由有序状态转变成无序状

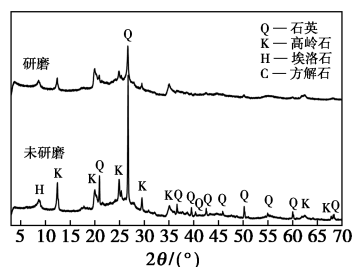


图 1 煤泥研磨前后的 XRD 谱图

态,故各衍射峰的强度明显减弱。煤泥经湿法研磨处理后,其 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 D_{98} 分别为 $1.18\mu\text{m}$ 、 $2.68\mu\text{m}$ 、 $4.77\mu\text{m}$ 和 $6.28\mu\text{m}$,后,烧失量为 54.58% (LOI), SiO_2 和 Al_2O_3 含量分别为 24.29% 和 12.41% , SiO_2 与煤基碳颗粒的质量之比 (SiO_2/LOI) 为 44.50% 。

图2为煤泥研磨前后的SEM图。由图可见,研磨之前的片状煤颗粒都是以面-面接触和较为有序的形式紧密堆积在一起[图2(a)],形成大颗粒聚集体;而研磨处理之后,大的片状煤颗粒被剥离开[图2(b)],片层的纵向和横向尺寸都显著变小,片层厚度为 20nm 左右,这些薄片状的颗粒多以边-面接触的形式[图2(c)]存在,变得相对无序。而且研磨前后,煤颗粒的表面都较为干净。

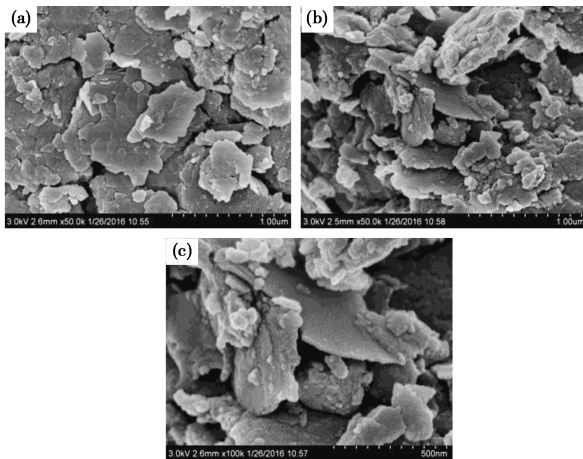


图2 煤泥研磨前后的SEM图
[(a)未研磨;(b-c)研磨,不同分辨率下]

2.2 XRF 分析

湿法研磨煤泥和酸浸处理不同温度焙烧后煤泥XRF分析的主要化学成分结果见表1。在盐酸用量比(盐酸溶液与煤泥质量比)为 $1.50:1$ 、盐酸溶液浓度 20% 、反应温度 80°C 、反应时间 120min 的条件下,焙烧煤泥经酸浸处理后,残余物中 SiO_2 的含量、烧失量(LOI)以及 SiO_2/LOI 值也见表1。

表1 湿法研磨煤泥和酸浸处理不同温度焙烧煤泥

XRF 分析的主要化学成分结果

样品	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	LOI/%	$\text{SiO}_2/\text{LOI}/\%$
煤泥	24.29	12.41	1.95	54.58	44.50
550°C	30.66	6.76	0.49	59.25	51.75
750°C	31.00	6.28	0.29	59.03	52.52
800°C	32.27	6.23	0.28	58.92	54.76
850°C	32.22	7.13	0.39	58.09	55.47

由表1可见,残余物中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量

显著降低, SiO_2 含量显著增大;另外, LOI 值略有增大,反应 SiO_2 与煤基炭相对含量的 SiO_2/LOI 值则显著增大。焙烧处理可以使煤泥中的无机物活性增强,更容易在盐酸溶液中溶出。随着焙烧温度的升高,酸浸残余物中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量呈现先减小后增大的趋势,在 800°C 时达到最小值; SiO_2 含量呈现先增大后减小的趋势,在 800°C 时达到最大值 (32.27%);另外,残余物的 LOI 值逐渐降低。 SiO_2/LOI 值也呈现先增大后减小的趋势,同样在焙烧温度 800°C 时达到最大值 (54.76%)。因此,煤泥焙烧的最佳温度为 800°C 。

2.3 煤泥的酸浸处理

酸浸残余物经洗涤烘干后,用 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值来衡量酸浸效果,其值越高效果越好。图3为不同条件下酸浸焙烧煤泥的实验结果。由图可见,焙烧煤泥经酸浸后,随着酸浸温度的升高,酸浸残余物中 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值都呈现先增大后减小的趋势,在 95°C 时达到最大值[图3(a)]。因此,酸浸的最佳温度为 95°C 。随着反应时间的延

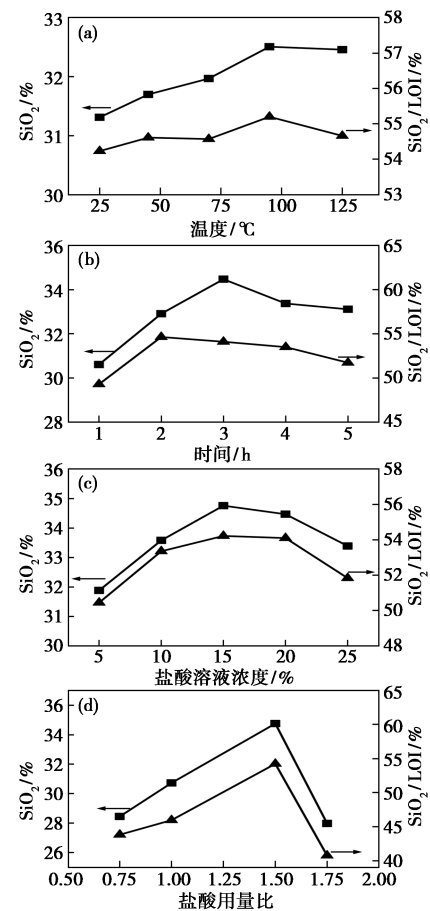


图3 不同条件下酸浸焙烧煤泥残余物中 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值的变化曲线图

[(a)温度;(b)时间;(c)盐酸溶液浓度;(d)盐酸用量比]

长[图 3(b)],酸浸残余物中 SiO_2 含量呈现先增大后减小的趋势,在 3h 时达到最大值; SiO_2/LOI 值同样呈现先增大后减小的趋势,在反应 2h 时达到最大值(54.64%),与 3h 时的 SiO_2/LOI 值(54.10%)差别较小。但考虑到反应 2h 时的 SiO_2 含量(32.91%)要明显低于 3h(34.47%),故酸浸的最佳反应时间为 3h。随着盐酸溶液浓度的升高, SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值都呈现先增大后减小的趋势,在盐酸溶液浓度 15% 时达到最大值[图 3(c)]。故酸浸处理时盐酸溶液的最佳浓度为 15%。随着盐酸用量比的增加,酸浸残余物中 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值都呈现先增大后减小的趋势,在盐酸用量比为 1.50 时达到最大值[图 3(d)]。故盐酸的最佳用量比为 1.50。

综合上述,由焙烧煤泥的酸浸单因素实验结果可知,酸浸的最佳条件为:酸浸温度 95℃、反应时间 3h、盐酸溶液浓度 15%、盐酸用量比 1.50。焙烧煤泥经酸浸后,残余物中 SiO_2 的含量为 34.76%, SiO_2/LOI 值为 54.22%。

2.4 煤泥的碱浸处理

碱浸残余物经洗涤烘干后,用 LOI 值和 SiO_2/LOI 值来衡量碱浸效果,其中 SiO_2/LOI 值越低效果越好,LOI 值则正好相反。图 4 为不同条件下碱浸煤泥的实验结果。由图可见,随着 NaOH 用量比的增大[图 4(a)],碱浸残余物的 LOI 值呈现先增大后减小的趋势,在 NaOH 用量比为 0.33 时达到最大值,88.17%。 SiO_2/LOI 值呈现先减小后增大的趋势,在 NaOH 用量比为 0.33 时达到最小值,11.83%。故 NaOH 的最佳用量比为 0.33。随着 NaOH 溶液浓度的增大[图 4(b)],碱浸残余物的 LOI 值在 NaOH 溶液浓度为 10% 时达到最大值 88.17%。 SiO_2/LOI 值随着 NaOH 溶液浓度的增大逐渐降低。当 NaOH 溶液浓度超过 10% 以后,混合物溶液比较黏稠,搅拌困难, SiO_2/LOI 值的降低幅度较小。因此,碱浸煤泥时 NaOH 溶液浓度定为 10% 较为合适。随着反应时间的延长[图 4(c)],碱浸残余物的 LOI 值呈现先增大后减小的趋势,在反应时间 120min 时达到最大值(88.17%)。 SiO_2/LOI 值呈现先减小后增大的趋势,在反应时间 120min 时均达到最小值,11.83%。故碱处理酸浸煤泥的最佳反应时间为 120min。随着反应温度的升高[图 4(d)],碱浸残余物的 LOI 值从 82.59% 逐渐增大到 90.28%。 SiO_2/LOI 值呈现逐渐减小的趋势,从 15.86% 逐渐降低到 5.05%,此时样品中的

无机物已被充分溶出,有机物的含量显著增大。由于温度继续上升,会加大实验的困难,并且易溶性含硅物质已经充分转变成可溶性硅酸盐。因此,碱浸实验的最终反应温度选定为 150℃。综合上述,由煤泥碱浸单因素实验结果可知,碱浸的最佳条件为:碱浸温度 150℃、反应时间 120min、NaOH 溶液浓度 10%、NaOH 用量比 0.33。煤泥经碱浸后,残余物中 SiO_2 含量为 4.56%,LOI 值为 90.28%, SiO_2/LOI 值为 5.05%。

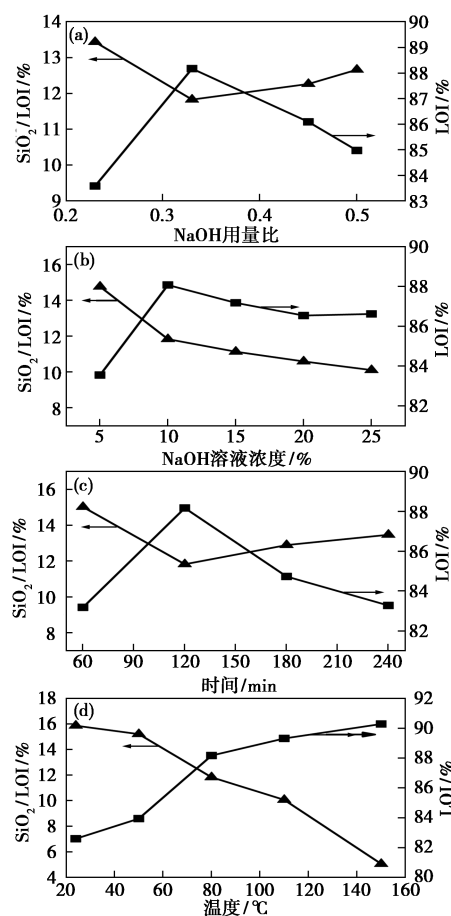


图 4 不同条件下碱浸煤泥残余物中 SiO_2/LOI 和 LOI 值的变化关系曲线图

[(a) NaOH 用量比; (b) NaOH 溶液浓度; (c) 时间; (d) 温度]

2.5 硅酸陈化处理

硅酸陈化处理的过程中考察了氯化铵用量比(氯化铵与煤泥质量比)和反应时间对 SiO_2 产率的影响。此过程中,用 SiO_2 含量、LOI 值和 SiO_2/LOI 值来评价陈化效果,其值越高越好。图 5 为碱浸煤泥混合溶液在 40℃ 和 120min 条件下陈化处理后的实验结果。

由图可见,随着氯化铵用量比的增加[图 5(a)],陈化产物的 LOI 值呈现先逐渐减小而后略有

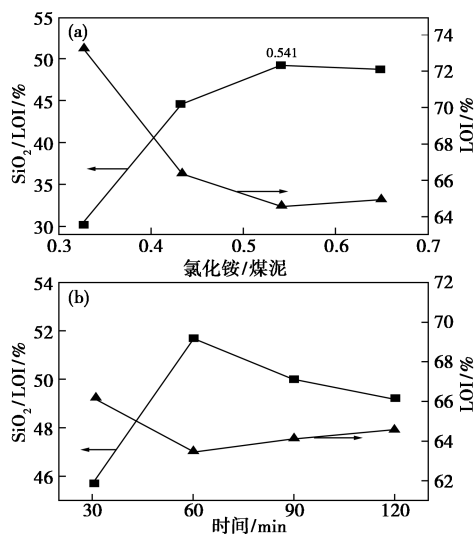


图5 氯化铵用量比(a)和反应时间(b)对硅酸陈化效果的影响

增大的趋势,在氯化铵用量比为 0.541 时达到最小值 64.56%。 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值都呈现先增大后减小的趋势,变化显著,在氯化铵用量比为 0.541 时达到最大值,分别为 31.78% 和 49.23%。 SiO_2 在陈化产物中的含量显著增大。故硅酸陈化过程中氯化铵的最佳用量比为 0.541。随着反应时间的延长[图 5(b)],陈化残余物的 LOI 值呈现先减小后增大的趋势,在陈化 60min 时达到最小值 63.45%。 SiO_2 含量和 SiO_2/LOI 值都呈现先增大后减小的趋势,在陈化 60min 时达到最大值,分别为 32.80% 和 51.69%。故硅酸最佳陈化时间为 60min。

2.6 CSDPF 的微观结构分析

图 6(a)为 CSDPF 和 PS 的 XRD 衍射图。由图可见,PS 在 $14\sim 40^\circ$ 范围内出现了一个不太尖锐的无定型结构 SiO_2 的衍射峰。在 CSDPF 的衍射曲线上出现了两个峰, 10° 之前出现的尖峰为煤中各种官能团的烃类支链形成的支链微晶衍射峰^[21]; $14\sim 40^\circ$ 范围内出现了一个相对较弱的馒头峰,这主要是煤中缩聚芳香核层层有序堆积形成的芳香微晶和含硅物质转化形成的无定形 SiO_2 的叠加衍射峰。

图 6(b)为未改性煤基炭-白炭黑复合物和 CSDPF 的 SEM 图。由图可见,煤基炭颗粒的表面覆盖上了一层细小的白炭黑颗粒,但分散不是特别均匀,煤颗粒没有被完全覆盖。而经硅烷偶联剂改性处理之后,煤颗粒表面的白炭黑粒子分散更加均匀,表面彻底被细小的白炭黑粒子所覆盖[图 6(c)],粉体表面接触角达到了 91° ,疏水性较强,与聚

合物具有较好的亲和性。

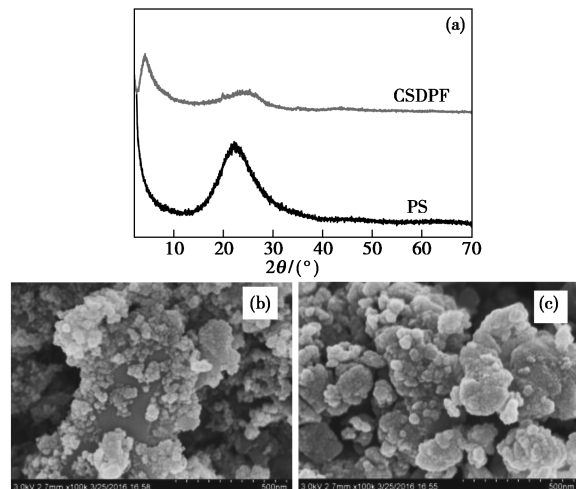


图6 CSDPF 和 PS 的 XRD 谱图(a)以及未改性煤基炭-白炭黑复合物(b)和 CSDPF(c)的 SEM 图

2.7 CSDPF 的补强性能分析

表 2 为 CSDPF、炭黑、白炭黑填充丁苯橡胶 (SBR) 复合材料的物理机械性能测试结果。

表 2 CSDPF、炭黑和白炭黑填充 SBR 复合材料的物理机械性能

样品名称	硬度/ HA	拉伸 强度/ MPa	100% 定伸应力/ MPa	300% 定伸应力/ MPa	扯断 伸长率/ %
Pure SBR	47	2.06	0.95	1.89	282.43
SBR-CSDPF-1	68	19.92	3.94	14.36	452.01
SBR-CSDPF-2	67	19.56	4.03	14.05	454.96
SBR-N330	73	21.55	4.20	19.20	331.42
SBR-N550	71	20.82	3.46	14.76	420.50
SBR-N660	68	19.39	3.20	13.85	416.97
SBR-N774	65	20.73	2.79	13.39	438.10
SBR-PS	61	10.15	1.56	2.96	769.53
SBR-GS	69	22.42	1.52	2.65	1071.26

注: Pure SBR 为纯丁苯橡胶; CSDPF-1 为巯基硅烷改性煤基炭-白炭黑双相复合物; CSDPF-2 为氨基硅烷改性煤基炭-白炭黑双相复合物。

由表 2 可知,填料对 SBR 复合材料的力学性能影响极为显著。填充 50 份填料后,PS 和 GS 填充胶的拉伸强度分别增加到 10.15MPa 和 22.42MPa,炭黑 N330、N550、N660、N774 分别增加到 21.55MPa、20.82MPa、19.39MPa、20.73MPa,巯基硅烷和氨基硅烷改性的 CSDPF 填充胶分别增加到 19.92MPa 和 19.56MPa,均远远高于纯 SBR 的强度。CSDPF 填充胶的各项性能指标与炭黑都极其接近,尤其与

N660 相比,各项指标都占优势,可全部替代 N660 炭黑在橡胶中的应用。CSDPF 与 PS 和 GS 相比,其填充胶伸长率相对较低,拉伸强度低于 GS 填充胶,但定伸强度都优于 PS 和 GS 填充胶。因此,CSDPF 对 SBR 复合材料的力学性能有了极大的提高和改善,可全部替代 N660,部分替代其他炭黑在橡胶中的应用,是一种综合性能优良的橡胶补强材料。

3 结论

以煤泥为原料,通过焙烧-酸浸-碱浸-化学沉淀-表面改性的联合工艺,原位制备了煤基炭-白炭黑双相复合补强剂(CSDPF)。该复合补强剂的 SiO_2 含量为 32.80%, SiO_2/LOI 为 51.69%,疏水性较好,与聚合物具有较好的亲和性,显著地提升了丁苯橡胶复合材料的力学性能,可全部替代 N660 和部分替代其他炭黑在橡胶中的应用,是一种综合性能优良的复合型橡胶补强材料。

参考文献

- [1] 姚文进.浅析粗煤泥的处理与利用[J].能源与节能,2015(4):176-178.
- [2] 司玉成,杜美利.煤泥利用研究进展[J].广东化工,2017,44(4):79-80.
- [3] 李宁,雷宏彬,田忠文,等.煤泥资源化利用关键技术研究分析[J].煤炭工程,2011(12):100-101,105.
- [4] 卢建军,谢克昌.煤基高分子复合材料研究现状及发展趋势[J].化工进展,2003,22(12):1265-1268.
- [5] 张乾,马爱玲,张玉德.有机化煤泥粉体的制备及其对聚乙烯的补强特性.化工新型材料,2013,41(9):87-89.
- [6] 陈亚飞,崔凤海,顾强,等.高硫煤制橡胶填料的应用研究[J].煤炭科学技术,1999,27(8):37-39.
- [7] 谢建忠.煤质橡胶填料的研究[J].煤矿现代化,1999,29(1):40.
- [8] 李侃社,周安宁.煤基材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(4):19-22.
- [9] 龚勇,陈建,张华知,等.煅后无烟煤粉作为橡胶补强剂的研究[J].弹性体,2014,24(2):1-4.
- [10] 许逵,陈静,潘荣楷,等.三种煤系粉体对天然橡胶补强性能的对比研究[J].弹性体,2013,23(4):20-22.
- [11] 张玉德,谭金龙,杨世诚,等.湿法球磨改性无烟煤对丁苯橡胶复合材料性能的影响[J].化工新型材料,2015,43(3):86-88.
- [12] 郭隽奎.炭黑-二氧化硅复合填料的开发[J].世界橡胶工业,2004,31(4):43-46.
- [13] 郭隽奎.炭黑-二氧化硅复合填料的开发(续)[J].世界橡胶工业,2004,31(5):39-42.
- [14] 张玉德,康小娟,谭金龙,等.煤基功能性填料的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(7):3-5.
- [15] 路阳,张崇,罗四海,等.聚合物/煤复合材料研究进展[J].中国塑料,2013,27(6):13-18.
- [16] Xiumin J, Chuguang Z, Che Y, et al. Physical structure and combustion properties of super fine pulverized coal particle [J]. Fuel, 2002, 81(6):793-797.
- [17] 李延洁.纳米二氧化硅的制备及表面改性的研究[D].苏州:苏州大学,2011.
- [18] Carvalho A, Sebastião P J, Fonseca I, et al. Silica and silica organically modified nanoparticles: water dynamics in complex systems [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217:102-108.
- [19] 邓生富.纳米二氧化硅的制备与表征[J].广州化工,2015,43(10):95-97.
- [20] 韩静香,余利娟,翟立新,等.纳米二氧化硅的制备及表面修饰的研究进展[J].材料导报,2010,24(S1):6-8.
- [21] 王超,王大庆,宋爱霞,等.中、低角区煤的 X 射线衍射特点初探[J].湘潭矿业学院学报,1996,11(4):62-66.

收稿日期:2018-12-12

(上接第 258 页)

- [12] 任楠,夏建超,董安钢,等.煤基活性炭制备工艺及表面性质的研究进展[J].洁净煤技术,2001,7(2):46-50.
- [13] 肖波,姚启康,张琢,王衍,王允林.高质量水处理活性炭的研制[J].冶金能源,1997,16(3):23-26,40.
- [14] 刘国强.介孔氧化硅气凝胶和微孔活性炭的制备、织构及氢气吸附性能[D].北京:北京化工大学,2010.
- [15] 代晓东.石油焦基活性炭的制备、修饰与应用基础研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2008.
- [16] 王晓瑞.煤沥青基活性炭的制备与研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [17] 蒋煜.大同煤配煤制备水处理用压块活性炭研究[D].北京:中国矿业大学,2018.
- [18] 刘闯.分离 CO_2 的煤基活性炭制备研究[D].北京:中国矿业大学,2017.
- [19] 王宇航.煤的变质程度对压块活性孔结构的影响研究[D].北京:煤炭科学研究总院,2016.
- [20] 杨洪楠.兰炭制备活性炭的方法研究[D].合肥:安徽工业大学,2015.
- [21] 郭彦江.非沥青粘结剂煤基活性炭制备及水处理的应用研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [22] 王坤.褐煤基吸附催化剂的制备及脱硝应用[D].北京:中国矿业大学,2013.

收稿日期:2018-11-06