



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105801077 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201610089067.6

(22)申请日 2016.02.17

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市南明区观水路  
46号

(72)发明人 顾汉念 王宁 田佳伟 崔姗姗  
田元江

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11411

代理人 郑自群

(51)Int. Cl.

*C04B 30/00*(2006.01)

*C04B 18/04*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### (54)发明名称

一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:a、将赤泥装入温度可控的耐高温反应器内,加热反应器,设定反应温度;b、往反应器内通入惰性气体,同时开启输送气体管道的加热控制器,设定管道温度;c、当反应器温度达到设定温度,抽取甲醇液体至载体气体的管道,设定甲醇的输送速率,控制反应器中的压力,反应一段时间即可得到赤泥/碳基磁性复合材料。本发明所采用的原料赤泥和甲醇来源广泛,反应温度低,生产成本较低,可以大量利用废渣;所得产品的活性高,比表面积大,所含的 $Fe_3O_4$ 或 $\gamma-Fe_2O_3$ 具有磁性,使得整个复合材料具有磁性,便于应用时分离;副产物为氢气,可以回收利用。

1. 一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

a、将赤泥装入温度可控的耐高温反应器内,加热反应器,设定反应温度;  
b、往反应器内通入惰性气体,同时开启输送气体管道的加热控制器,设定管道温度;  
c、当反应器温度达到设定温度,抽取甲醇液体至载体气体的管道,调节甲醇的输送速率,控制反应器中的压力,反应一段时间即可得到赤泥/碳基磁性复合材料。

2. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤a中所述赤泥氧化铁含量在6%以上。

3. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤c中所述惰性气体为氩气。

4. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤b和c中,管道温度控制为300~350℃。

5. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤c中反应温度为400~550℃,时间为0.5~6h。

6. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述反应器为耐高温的管状反应器。

7. 根据权利要求1所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤c中通过控制载体气体的速率,控制反应器内气氛压力,1h后为1Mpa,并趋于稳定。

8. 一种赤泥/碳基磁性复合材料,其特征在于,它由权利要求1至6任一项所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法制备出来的,其中碳的质量分数为1~72%,比表面积为47~312m<sup>2</sup>/g。

9. 根据权利要求8所述赤泥/碳基磁性复合材料,其特征在于,所述赤泥/碳基磁性复合材料中碳的质量分数为55~72%,比表面积为74~312m<sup>2</sup>/g。

## 一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及碳基复合材料制备领域,具体地说涉及一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 赤泥(red mud,bauxite residue)是铝土矿生产氧化铝过程中产生的一种工业固体废弃物。其处置成本约占氧化铝企业产值的5%,目前世界范围内尚未实现赤泥的大规模综合利用。赤泥的特点可概括为:①主量化学组成差异大,赤泥主量元素组成一般包括 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Na_2O$ 以及 $K_2O$ 、 $MgO$ 八种化学成分,但元素差异特别大,如 $Fe_2O_3$ 含量可以从7-8%左右到50%以上, $CaO$ 的含量可以从1%以下到40%左右, $Na_2O$ 含量从1%左右到15%以上不等。②微量元素的种类多,微量元素虽不是赤泥的主要组成元素,但是对赤泥的特性重要意义。③赤泥的物相组成复杂,赤泥原料铝土矿的物相组成就十分复杂,常见副矿物近百种,在氧化铝工艺条件下,各物相的转变情况差别大,因此赤泥的物相组成十分复杂,尤其是次要的物相。

[0003] 碳基复合材料有两种制备方法:一是浸渍法,即用增强体浸渍熔融的石油等,再经碳化和石墨处理,为石墨碳基体,各向异性;用增强体浸渍糠醇或酚醛等热固性树脂,可得无定型碳结构,各向同性。另一是化学气相沉淀法(CVD法),即把烃类化合物的热解碳沉积在增强体上来进行复合,这种方法的碳基体是类似玻璃碳的热解碳。

[0004] 赤泥的物质组成复杂、颗粒尺寸小等特点使赤泥表现出一些特别的性质和功能,如在水环境领域,利用改性赤泥制备吸附剂去除或吸附重金属、有机质等。以赤泥为基体制得的碳基复合材料,既具有赤泥的优势,又兼备活性炭材料的特征,如具有比表面积大、活性高、具有磁性等。本发明将提供一种赤泥资源化的新方法,同时也是一种制备赤泥-石墨碳-碳纳米纤维复合材料的新方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是克服上述技术缺陷,提供一种原料来源广、反应温度低,生产成本较低的赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法。

[0006] 实现本发明的技术方案为:一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0007] a、将赤泥装入温度可控的耐高温反应器内,加热反应器,设定反应温度;

[0008] b、往反应器内通入惰性气体,同时开启输送气体管道的加热控制器,设定管道温度;

[0009] c、当反应器温度达到设定温度,抽取甲醇液体至载体气体的管道,调节甲醇的输送速率,控制反应器中的压力,反应一段时间即可得到赤泥/碳基磁性复合材料。

[0010] 作为优选,所述步骤a中所述赤泥为拜耳法高铁赤泥,氧化铁含量在10%以上。对于原料赤泥的选择来说,铁是关键成分,含量高成品的质量较好。

- [0011] 优选地,所述步骤c中所述惰性气体为氩气。
- [0012] 作为优选,所述步骤b和c中,管道温度控制为300~350℃。
- [0013] 优选地,所述步骤c中反应温度为400~550℃,时间为0.5~6h。
- [0014] 优选地,所述反应器为耐高温的管状反应器。
- [0015] 作为优选,所述步骤c中通过控制载体气体的速率,控制反应器内气氛压力,1h后为1Mpa,并趋于稳定。
- [0016] 本发明还提供了一种赤泥/碳基磁性复合材料,它由权利要求1至6任一项所述赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法制备出来的,其中碳的质量分数为1~72%,比表面积为47~312m<sup>2</sup>/g。
- [0017] 优选地,所述赤泥/碳基磁性复合材料中碳的质量分数为55~72%,比表面积为74~312m<sup>2</sup>/g。
- [0018] 与现有技术相比本发明的有益效果是:1、原料赤泥和甲醇来源广泛,反应温度低,生产成本较低,可以大量利用废渣;2、所得产品的活性高,比表面积大,所含的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>或γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有磁性,使得整个复合材料具有磁性,便于应用时分离;3、副产物为氢气,可以回收利用。

#### 附图说明

- [0019] 图1为实例3中反应时间为5h后的赤泥/碳基复合材料扫描电镜照片的形貌和能谱分析图;
- [0020] 图2为实例6赤泥/碳基复合材料的拉曼分析图;
- [0021] 图3为实例6赤泥/碳基复合材料的热分析图。

#### 具体实施方式

- [0022] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。
- [0023] 实施例1:
- [0024] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:
- [0025] 第一步,样品准备,选取一般的拜耳法赤泥,其氧化铁含量约为36%,比表面积17m<sup>2</sup>/g;
- [0026] 第二步,称量0.25g的赤泥,放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度为400℃;
- [0027] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;
- [0028] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器;反应时间5h后,得到复合材料的含碳量约为1%,BET分析其比表面积为47m<sup>2</sup>/g。
- [0029] 实施例2:
- [0030] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:
- [0031] 第一步,样品准备,选取一般的拜耳法赤泥,其氧化铁含量约为36%,比表面积

17m<sup>2</sup>/g。

[0032] 第二步,称量0.25g的赤泥,放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度为450℃;

[0033] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;

[0034] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器;反应时间5h后,得到复合材料的含碳量为55%,BET分析其比表面积为124m<sup>2</sup>/g。

[0035] 实施例3:

[0036] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0037] 第一步,样品准备,选取一般的拜耳法赤泥,其氧化铁含量约为36%;

[0038] 第二步,称量0.5g,0.25g,0.15g的赤泥,分别放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度均为500℃;

[0039] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;

[0040] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器。反应器内气压逐渐升高,1h后为1Mpa,并趋于稳定,反应时间分别为0.5h、5h、6h后,得到复合材料的含碳量为6%、71%、72%,BET分析其比表面积为74m<sup>2</sup>/g,176m<sup>2</sup>/g,312m<sup>2</sup>/g。

[0041] 对反应5h的复合材料进行电镜下的形貌分析,发现其既含有块状的石墨碳也同时含有纳米级的碳纤维(如图1所示)。

[0042] 实施例4:

[0043] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0044] 第一步,样品准备,选取一般的拜耳法赤泥,其氧化铁含量约为36%;

[0045] 第二步,称量0.25g的赤泥,放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度为550℃;

[0046] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;

[0047] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器;反应器内气压逐渐升高,1h后为1Mpa,并趋于稳定,反应时间5h后,得到复合材料的含碳量为60%,BET分析其比表面积为166m<sup>2</sup>/g。

[0048] 实施例5:

[0049] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0050] 第一步,样品准备,选取一般的烧结法赤泥,其氧化铁含量约为6%;

[0051] 第二步,称量0.25g的赤泥,放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度500℃;

[0052] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;

[0053] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器;反应时间5h后,得到复合材料的含碳量为4%。

[0054] 实施例6:

[0055] 本发明一种赤泥/碳基磁性复合材料的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0056] 第一步,样品准备,选取一般的拜耳法赤泥,其氧化铁含量约为8%;

[0057] 第二步,称量0.15g的赤泥,放在耐高温的管状反应器中,开始加热反应器,设置温度500℃;

[0058] 第三步,通入惰性气体氩气,同时开启管道的加热控制器,温度控制在300℃左右;

[0059] 第四步,当反应器温度达到设定温度,开启输送泵,抽取甲醇液体,送入载体气体的管道,甲醇则以气态通过管道进入反应器。反应时间5h后,得到复合材料含碳量为63-66%,BET分析其比表面积为163m<sup>2</sup>/g。

[0060] 拉曼光谱分析表明(如图2所示),该复合材料出现明显的D峰和G峰,热分析表明其含有两种不同的碳,根据案例3可知,分别为石墨碳和纳米碳纤维材料的复合。

[0061] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

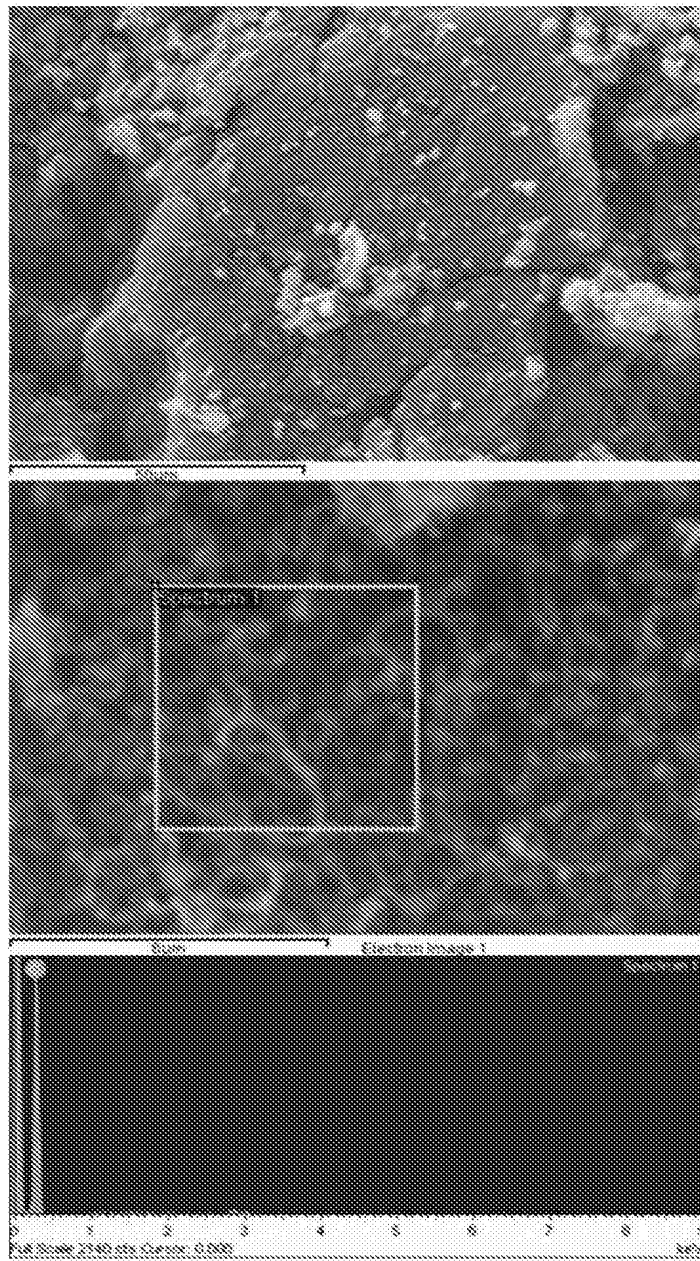


图1

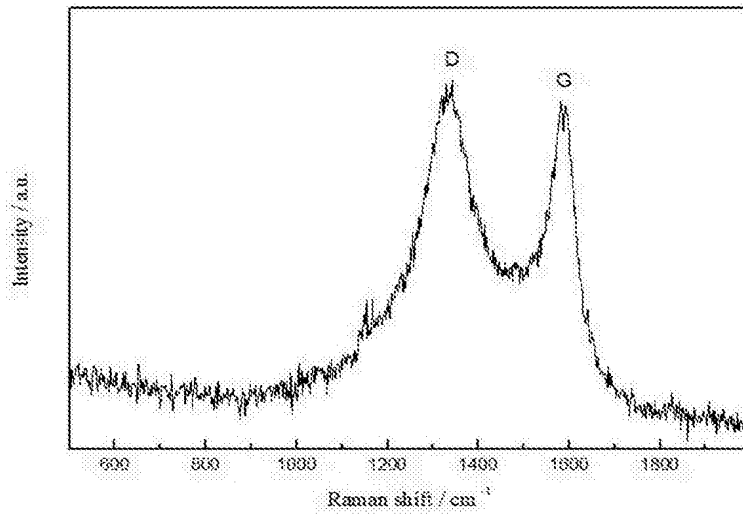


图2

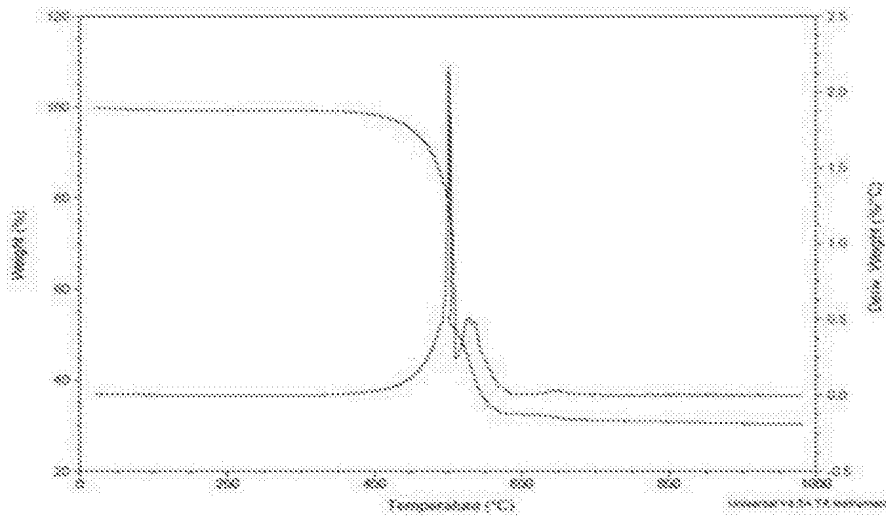


图3