



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112661193 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 19

(21) 申请号 202011505632.5

C01B 33/12 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.18

B01J 13/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112661193 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.04.16

CN 108658130 A, 2018.10.16

CN 107694490 A, 2018.02.16

(73) 专利权人 河北工业大学

CN 109012517 A, 2018.12.18

CN 108911599 A, 2018.11.30

地址 300401 天津市北辰区西平道5340号

US 2014/0007795 A1, 2014.01.09

US 3872217 A, 1975.03.18

(72) 发明人 段昕辉 洪伟 汤庆国 梁金生
丁燕 王颖慧

审查员 张广华

(74) 专利代理机构 河北冀华知识产权代理有限公司 13151

专利代理师 侯迎新

(51) Int. Cl.

C01G 49/06 (2006.01)

C01F 7/021 (2022.01)

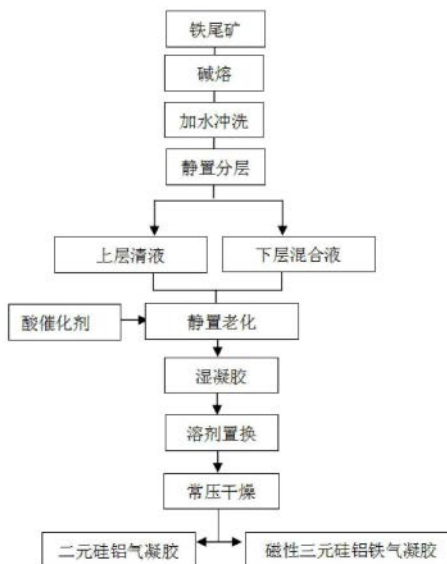
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用铁尾矿制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,包括以下步骤:将铁尾矿与氢氧化钠混合碱熔活化,冷却后用去离子水冲洗固液分离,洗液静置分层后,将上层清液与下层混合液分离,碱性条件下加入酸性催化剂后静置老化得到湿凝胶,将湿凝胶进行溶剂置换后常压干燥,得到二元和三元复合气凝胶。本发明以铁尾矿为原料,价格低廉、来源广泛,制备条件温和、工艺简单、设备要求低,易于实现工业化制备,可以同时获得二元和磁性三元复合型硅基气凝;所制备的气凝胶的振实密度小于0.20g/cm³,其中二元气凝胶和三元气凝胶的比表面积分别可达986m²/g和612m²/g,对亚甲基蓝的吸附量超过300mg/g。



1. 利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征包括如下步骤:(1)以铁尾矿为原料,与粉体氢氧化钠均匀混合后,置于马弗炉中,加热保温反应完全后冷却至室温,加热温度为700-900℃,保温时间为1-5小时,将得到的混合物用去离子水冲洗4-10次并收集洗液;(2)将步骤(1)中得到的洗液置于容器中静置10-60分钟直至洗液明显分层,用吸管吸出上层清液,分别向上层清液和下层混合液中加入酸性催化剂,并分别调节pH至9-10.5,静置直至块状凝胶形成后,将凝胶分别取出置于去离子水中继续老化12-24小时得到湿凝胶,老化过程中更换去离子水3-6次;(3)将步骤(2)获得的湿凝胶分别置于置换剂溶液中12-24小时进行溶剂置换,期间每2-6小时更换新鲜置换剂溶液,以完全除去湿凝胶中的水和其他残留试剂;(4)将步骤(3)溶剂置换完成后的湿凝胶分别取出,进行常压干燥,即可获得所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

2. 根据权利要求1所述的制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征是:所述铁尾矿为粉末状,含有二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾和氧化钠。

3. 根据权利要求1所述的制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征是:步骤(1)中,铁尾矿与氢氧化钠的质量比为1:1-3,冷却后的混合物每次冲洗用水量,为混合物质量与水的体积的比为1克:20-100毫升,操作温度为室温。

4. 根据权利要求1所述的制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征是:步骤(2)中,所用的酸性催化剂为上层清液选用磷酸、硝酸、盐酸、硫酸或柠檬酸溶液催化凝胶,所用酸溶液的质量分数为2-15%,下层混合液选用磷酸、硝酸、盐酸、硫酸或柠檬酸溶液搭配纯酒石酸或纯抗坏血酸催化凝胶,所用酸溶液的质量分数为2-15%,酒石酸、抗坏血酸与其他酸的质量比为1:1-1:5。

5. 根据权利要求1所述的制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征是:步骤(3)中,所用的置换剂为乙醇、叔丁醇、丙酮、甲醇、乙二醇中的一种或几种,每次用量为至少完全浸没湿凝胶。

6. 根据权利要求1所述的制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,其特征是:步骤(3)中常压干燥的方法是将湿凝胶放于敞口容器中,用保鲜膜密封,在保鲜膜上开孔5-30个,孔大小为1x1mm,以便在干燥过程中调控湿凝胶的干燥速率,减少凝胶骨架坍塌,最后将容器置于烘箱中在50-150℃条件下烘干24-72小时至湿凝胶完全干燥。

利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以铁尾矿为原料同时制备二元和三元复合气凝胶的方法,属于气凝胶的制备领域。

背景技术

[0002] SiO_2 气凝胶是一种由纳米级二氧化硅颗粒组合而成的一种具有三维网状多孔结构的纳米材料,具有较高的比表面积,极低的密度,和较低的常温热导率,在保温隔热、吸附、 CO_2 隔离、催化剂载体、航空航天等等很多领域都有良好的应用前景。二氧化硅气凝胶的主要制备工艺通常包括溶胶凝胶和干燥两个典型步骤,分别用以形成并最大限度保持凝胶三维结构,从而最终获得气凝胶产品,目前公认的成熟工艺通常以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源经过超临界干燥获得二氧化硅气凝胶,但其在技术以及应用方面仍存在很多挑战,例如TEOS硅源价格较高,而超临界干燥设备要求严苛,技术难度大,不利于大范围工业化推广,因此,为了克服上述缺点,寻找更廉价的硅源和更简便的干燥方式现实意义重大。

[0003] 铁尾矿是选矿后的废弃物,是工业固体废弃物的主要组成部分。目前,我国的尾矿综合利用率只有7%,堆存的铁尾矿量高达十几亿吨,占全部尾矿堆存总量的近1/3。因此,铁尾矿的综合回收利用问题已受到全社会的广泛关注。一般而言,铁尾矿中主要以二氧化硅,氧化铝,氧化铁、氧化镁和氧化钙的含量最多,其余为少量的伴生元素氧化物,目前对于铁尾矿的利用主要在尾矿再选、矿区采空区填充、尾矿建筑材料、土壤改良剂等方面,这些方法虽然可以在数量上解决部分尾矿堆存的问题,但在相关更具市场竞争力的高附加值产品方面仍然有待研究和推广,这不利于铁尾矿的资源化高效利用。铁尾矿中的二氧化硅是天然的硅源,经过碱处理后即可提取作为制备高附加值二氧化硅气凝胶的原料,在实现绿色生态发展的同时又可以提升铁尾矿综合利用效率。同时,尾矿中的氧化铝和氧化铁同样是制备气凝胶的潜在原料,通常这些有价元素含量相对较低,单独提纯或利用涉及工艺复杂、成本高,因此本发明提出将其作为必要组分保留在气凝胶中,与二氧化硅复合制备复合气凝胶,起到协同增益功能化的效果。目前利用尾矿中的二氧化硅制备气凝胶的相关报道目前较少,公开号CN108658130A公开了一种从铁尾矿同时制备氧化铁和二氧化硅气凝胶的方法,该方法包括酸洗提铁和碱熔提硅以分别获得铁源和硅源,但并未将二者合并制备复合材料的问题解决;公开号CN109133072A公开了一种以铁尾矿为原料超快速制备疏水二氧化硅气凝胶的方法,公开号CN109012517A公开了一种以铁尾矿为原料制备复合型硅基气凝胶的方法,上述方法虽然通过碱熔的工艺在一定程度上获得了氧化铝和二氧化硅的复合材料,但由于初始碱熔处理温度较低,氧化铁仍在滞留于碱熔渣中,无法将尾矿中的氧化铁提出制备氧化铁/二氧化硅气凝胶复合材料。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的技术问题,本发明要解决的技术问题在于提供一种利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,以固体废弃物铁尾矿为原料,价格低

廉、来源广泛,制备条件温和、工艺简单、设备要求低,易于实现工业化制备,可以同时获得二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。所制备的气凝胶的振实密度小于 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 平均孔径为 $5.25\text{-}8.67\text{nm}$,其中二元复合气凝胶的比表面积可达到 $986\text{m}^2/\text{g}$,可以作为优良的载体催化剂,三元磁性复合气凝胶比表面积可达到 $600\text{m}^2/\text{g}$,对亚甲基蓝的吸附量超过 $300\text{mg}/\text{g}$,吸附性能优良且容易分离,二者均具有良好的应用潜力。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采取的技术方案为:

[0006] 利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,包括如下步骤:(1)以铁尾矿为原料,与粉体氢氧化钠均匀混合后,置于马弗炉中,加热保温反应完全后冷却至室温,将得到的混合物用去离子水冲洗4-10次并收集洗液;(2)将步骤(1)中得到的洗液置于容器中静置10-60分钟直至洗液明显分层,用吸管吸出上层清液,分别向上层清液和下层混合液中加入酸性催化剂,并分别调节洗液pH至9-10.5,静置直至块状凝胶形成后,将凝胶分别取出置于去离子水中继续老化12-24小时得到湿凝胶,老化过程中更换去离子水3-6次;(3)将步骤(2)获得的湿凝胶分别置于置换剂溶液中12-24小时进行溶剂置换,期间每2-6小时更换新鲜置换剂溶液,以完全除去湿凝胶中的水和其他残留试剂;(4)将步骤(3)溶剂置换完成后的湿凝胶分别取出,进行常压干燥,即可获得所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

[0007] 铁尾矿为粉末状,粒度50目以上,含有二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾和氧化钠。

[0008] 步骤(1)中,铁尾矿与氢氧化钠的质量比为1:1-3,冷却后的混合物每次冲洗用水量,为混合物质量与水的体积的比为1:20-100(克/毫升),操作温度为室温。

[0009] 步骤(1)中加热温度为 $700\text{-}900^\circ\text{C}$,保温时间为1-5小时。

[0010] 步骤(2)中,所用的酸性催化剂为上层清液选用磷酸、硝酸、盐酸、硫酸或柠檬酸溶液催化凝胶,所用酸溶液的质量分数为2-15%,下层混合液选用磷酸、硝酸、盐酸、硫酸或柠檬酸溶液搭配纯酒石酸或纯抗坏血酸催化凝胶,所用酸溶液的质量分数为2-15%,酒石酸、抗坏血酸与其他酸的质量比为1:1-1:5。

[0011] 步骤(3)中,所用的置换剂为乙醇、叔丁醇、丙酮、甲醇、乙二醇中的一种或几种,每次用量为至少完全浸没湿凝胶。

[0012] 步骤(3)中常压干燥的方法是将湿凝胶放于敞口容器中,用保鲜膜密封,在保鲜膜上开孔5-30个,孔大小为 $1\times 1\text{mm}$,以便在干燥过程中调控湿凝胶的干燥速率,减少凝胶骨架坍塌,最后将容器置于烘箱中在 $50\text{-}150^\circ\text{C}$ 条件下烘干24-72小时至湿凝胶完全干燥。

[0013] 步骤(4)所获得的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶的振实密度为 $0.158\text{-}0.194\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $320\text{-}986\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $5.25\text{-}8.67\text{nm}$,二者对于典型染料亚甲基蓝的吸附能力分别可达到 $322\text{mg}/\text{g}$ 和 $354\text{mg}/\text{g}$ 。

[0014] 本发明的有益效果在于:

[0015] 1、本发明仅以铁尾矿为原料,具有来源广泛、价格低廉、绿色环保无毒的优势,符合国家节能减排的发展要求,同时利用铁尾矿中自有的氧化铁、氧化铝同步实现复合材料的制备,获得具有高比表面积,高吸附性能的硅铝及硅铝铁复合气凝胶,有效提升了产品的功能性和附加值。

[0016] 2、本发明通过高温碱熔处理,使铁尾矿中氧化铁向铁酸盐进行有效转化,实现了

难溶铁向可溶铁的转变,再通过简单的溶胶凝胶工艺、静置分层、溶剂置换和常压干燥处理,一步获得了铝硅二元复合气凝胶和铝硅铁三元磁性复合气凝胶,同时,利用氧化铝和氧化铁对二氧化硅气凝胶协同增强,硅铝二元复合气凝胶孔结构发达,比表面积可达到 $986\text{m}^2/\text{g}$,亚甲基蓝吸附量超过 $300\text{mg}/\text{g}$,而硅铝铁三元磁性复合气凝胶虽然比表面积稍低,但其比表面积也可超过 $600\text{m}^2/\text{g}$,氧化铁的催化氧化作用使得其对亚甲基蓝的吸附能力接近甚至高于硅铝二元复合气凝胶,超过 $350\text{mg}/\text{g}$,体现出了优良的吸附潜能,同时经过溶胶凝胶过程和有机酸的还原作用,三元磁性复合气凝胶中的氧化铁具有磁性,主要以磁性 γ 氧化铁形态存在,无需额外添加磁性物质,一步实现了尾矿中铁源的磁性功能化,使得三元磁性复合气凝材料更易于分离。

[0017] 3、本发明所用工艺,无需额外硅源,无需离子交换,无需表面改性,无需超临界干燥,无需磁性添加剂,仅以铁尾矿中的有效成分实现气凝胶自体复合增强,制备条件简单温和,设备要求低,能耗小,节能环保的同时也为固废资源的利用提出了新的思路,易于工业化生产。

附图说明

[0018] 图1为本发明的工艺流程图;

[0019] 图2为实施例3洗液静置分层效果图;

[0020] 图3为实施例3三元磁性复合气凝胶(左)和二元复合气凝胶实物图;

[0021] 图4为实施例3三元磁性复合气凝胶磁性展示图;

[0022] 图5为实施例3复合气凝胶SEM-EDS图;

[0023] 图6为实施例3复合气凝胶XRD图谱;

[0024] 图7为实施例3复合气凝胶氮气吸附等温线。

具体实施方式

[0025] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0026] 实施例1

[0027] 一种利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,具体制备步骤如下:(1)将50目以上的粉末状铁尾矿与粉体氢氧化钠按质量比1:1放入坩埚中并混合均匀,将坩埚放入马弗炉中,设置马弗炉升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 700°C 后保温4小时得到铁尾矿与氢氧化钠反应后的混合物,将反应后的混合物与去离子水按固体质量与液体体积比1:20冲洗4次得到洗液。

[0028] (2)将洗液在静置30分钟后明显分层,吸取上层清液至其他玻璃容器中。将质量分数为5%的盐酸+抗坏血酸(质量比2:1)分别加入两个容器中调节容器中液体至 $\text{pH}=9.1$,静置两个容器中的液体直至形成块体凝胶。

[0029] (3)将两个块体凝胶取出分别浸入去离子水中并在室温下静置16小时老化得到湿凝胶,期间更换3次去离子水。

[0030] (4)将老化湿凝胶取出浸入90mL乙醇溶剂中静置20小时,期间更换3次溶剂,以完全去除湿凝胶孔隙中的水和残留试剂。

[0031] (5) 将湿凝胶从置换溶剂中取出后置于500ml烧杯中,用保鲜膜将容器口封住并在保鲜膜上扎4个小洞,常压状态下将上层清液得到的湿凝胶在85℃并保持36小时干燥,下层混合液得到的湿凝胶在110℃保持36小时干燥,即可得到所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

[0032] 实施例2

[0033] 一种利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,具体制备步骤如下:(1) 将50目以上的粉末状铁尾矿与粉体氢氧化钠按质量比1:2放入坩埚中并混合均匀,将坩埚放入马弗炉中,设置马弗炉升温速率为5℃/min,加热至780℃后保温3.5小时得到铁尾矿与氢氧化钠反应后的混合物,将反应后的混合物与去离子水按固体质量与液体体积比1:30冲洗6次得到洗液。

[0034] (2) 洗液在静置40分钟后明显分层,吸取上层清液至其他玻璃容器中。将质量分数为5%的硫酸+抗坏血酸(质量比2:1)分别加入两个容器中调节容器中液体至pH=9.3,静置两个容器中的液体直至形成块体凝胶。

[0035] (3) 将两个块体凝胶取出分别浸入去离子水中并在室温下静置20小时老化得到湿凝胶,期间更换4次去离子水。

[0036] (4) 将老化湿凝胶取出浸入100mL甲醇溶剂中静置22小时,期间更换5次溶剂,以完全去除湿凝胶孔隙中的水和残留试剂。

[0037] (5) 将湿凝胶从置换溶剂中取出后置于500ml烧杯中,用保鲜膜将烧杯口封住并在保鲜膜上扎8个小洞,常压状态下将上层清液得到的湿凝胶在80℃保持48小时干燥,下层混合液得到的湿凝胶在120℃保持48小时干燥,即可得到所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

[0038] 实施例3

[0039] 一种利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,具体制备步骤如下:(1) 将50目以上的粉末状铁尾矿与粉体氢氧化钠按质量比1:2.5放入坩埚中并混合均匀,将坩埚放入马弗炉中,设置马弗炉升温速率为5℃/min,加热至850℃后保温3小时得到铁尾矿与氢氧化钠反应后的混合物,将反应后的混合物与去离子水按固体质量与液体体积比1:40冲洗8次得到洗液。

[0040] (2) 洗液在静置50分钟后明显分层,吸取上层清液至其他玻璃容器中,将质量分数为10%的磷酸+酒石酸(质量比3:1)分别加入两个容器中调节容器中液体pH=9.7,静置两个容器中的液体直至分布形成块体凝胶。

[0041] (3) 将两个块体凝胶取出分别浸入去离子水中并在室温下静置18小时老化得到湿凝胶,期间更换5次去离子水。

[0042] (4) 将老化湿凝胶取出浸入120mL乙二醇溶剂中静置24小时,期间更换7次溶剂,以完全去除湿凝胶孔隙中的水和残留试剂。

[0043] (5) 将湿凝胶从置换溶剂中取出后置于500ml烧杯中,用保鲜膜将烧杯口封住并在保鲜膜上扎12个小洞,常压状态下将上层清液得到的湿凝胶在75℃并保持60小时干燥,下层混合液得到的湿凝胶在120℃保持60小时干燥,即可得到所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

[0044] 实施例4

[0045] 一种利用铁尾矿同时制备二元和三元高性能复合气凝胶的方法,具体制备步骤如下:(1)将50目以上的粉末状铁尾矿与粉体氢氧化钠按质量比1:3放入坩埚中并混合均匀,将坩埚放入马弗炉中,设置马弗炉升温速率为5°C/min,加热至900°C后保温2.5小时得到铁尾矿与氢氧化钠反应后的混合物,将反应后的混合物与去离子水按固体质量与液体体积比1:50冲洗8次得到洗液。

[0046] (2)洗液在静置58分钟后明显分层,吸取上层清液至其他玻璃容器中。将质量分数为15%的柠檬酸+酒石酸(质量比3:1)分别加入两个容器中调节容器中液体pH=10.2,静置两个容器中的液体直至分布形成块体凝胶。

[0047] (3)将两个块体凝胶取出分别浸入去离子水中并在室温下静置15小时老化得到湿凝胶,期间更换7次去离子水。

[0048] (4)将老化湿凝胶取出浸入140mL叔丁醇溶剂中静置21小时,期间更换6次溶剂,以完全去除湿凝胶孔隙中的水和残留试剂。

[0049] (5)将湿凝胶从置换溶剂中取出后置500ml于烧杯中,用保鲜膜将烧杯口封住并在保鲜膜上扎18个小洞,常压状态下将上层清液得到的湿凝胶在70°C并保持72小时干燥,下层混合液得到的湿凝胶在130°C保持72小时干燥,即可得到所述的二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶。

[0050] 表1

编号	二元复合气凝胶气凝胶				三元磁性复合气凝胶			
	振实密度g/cm ³	平均孔径nm	比表面积m ² /g	亚甲基蓝吸附量mg/g	振实密度g/cm ³	平均孔径nm	比表面积m ² /g	亚甲基蓝吸附量mg/g
[0051] 实施例1	0.158	5.28	875	300	0.168	7.41	338	297
[0052] 实施例2	0.182	6.65	812	265	0.194	7.86	309	271
[0052] 实施例3	0.163	5.27	986	322	0.175	8.14	612	354
[0052] 实施例4	0.179	8.23	907	294	0.185	9.22	477	285

[0053] 从表1可以得出,根据实际用酸性催化剂种类不同,产品的比表面积相差较多,这是由于酸的浓度和种类对二元复合气凝胶和三元磁性复合气凝胶的形成存在一定的影响,进而对胶体三维网络骨架结构的强度产生影响,中强酸催化作用下胶体的骨架结构比较完整,在干燥过程中配合表面张力小的置换剂,不会引起较大的骨架坍塌,从而保持良好的孔隙结构。对于三元磁性复合气凝胶而言,铁的存在会使得胶体在形成过程中由于氧化铁的掺杂而受到影响,导致最终气凝胶产品的比表面积降低,但氧化铁优异的催化氧化作用可

以显著提升三元气凝胶对于亚甲基蓝染料的吸附净化作用,使得三元气凝胶在低比表面积的情况下仍然具有较高的亚甲基蓝吸附量,同时具有磁性易于分离,而可溶性铁盐前驱体在低温条件下难以生成,因此在碱熔阶段提升碱熔温度至700℃以上并适当增加NaOH配比是十分必要的。

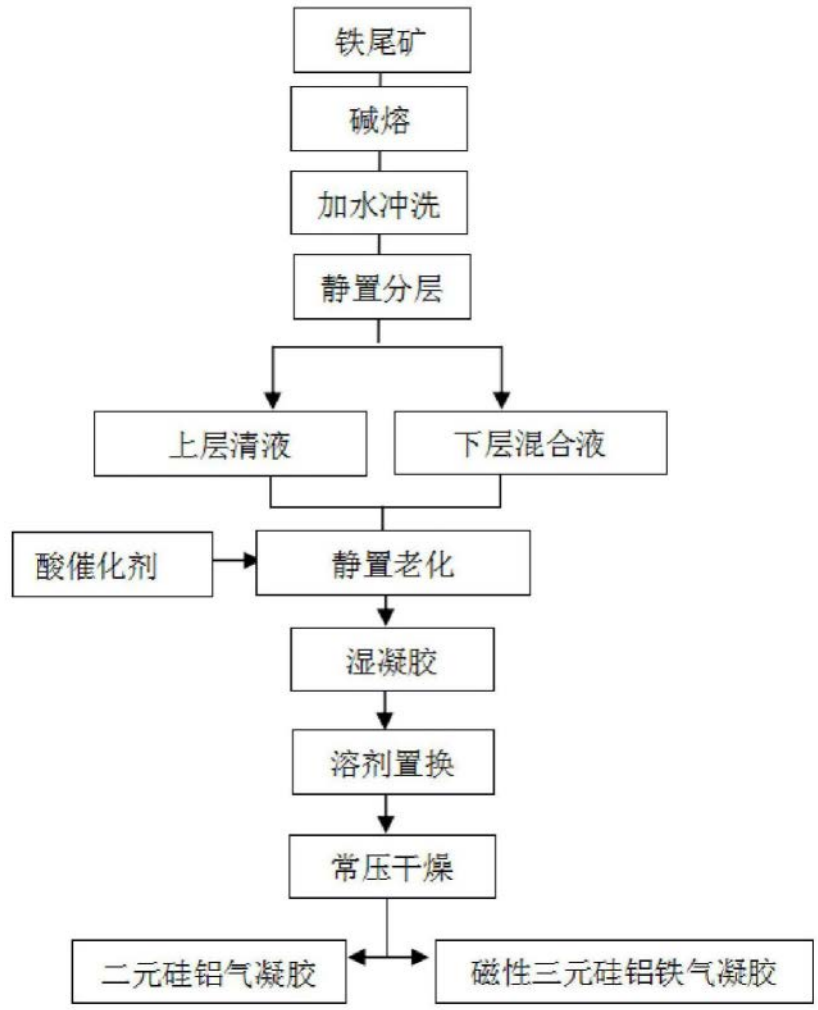


图1



图2

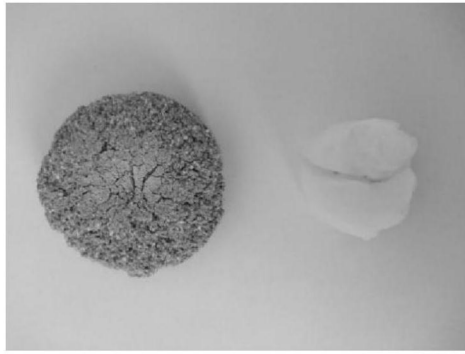
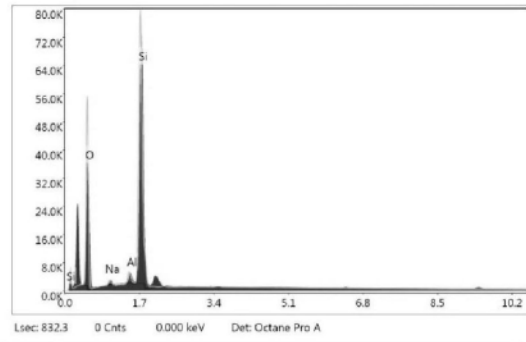
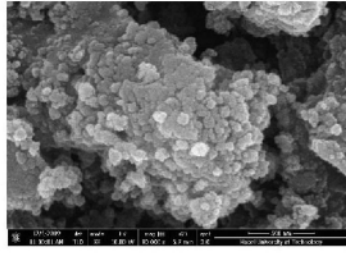


图3



图4

二元复合气凝胶



三元复合气凝胶

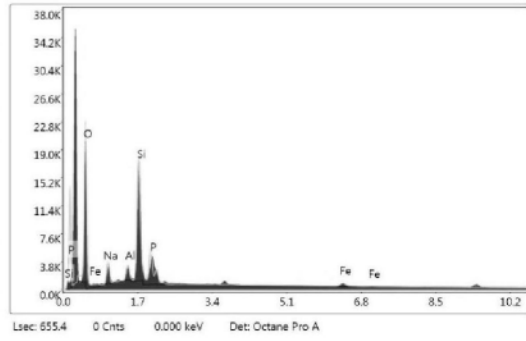
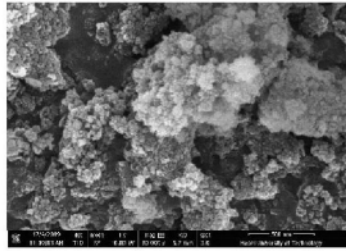


图5

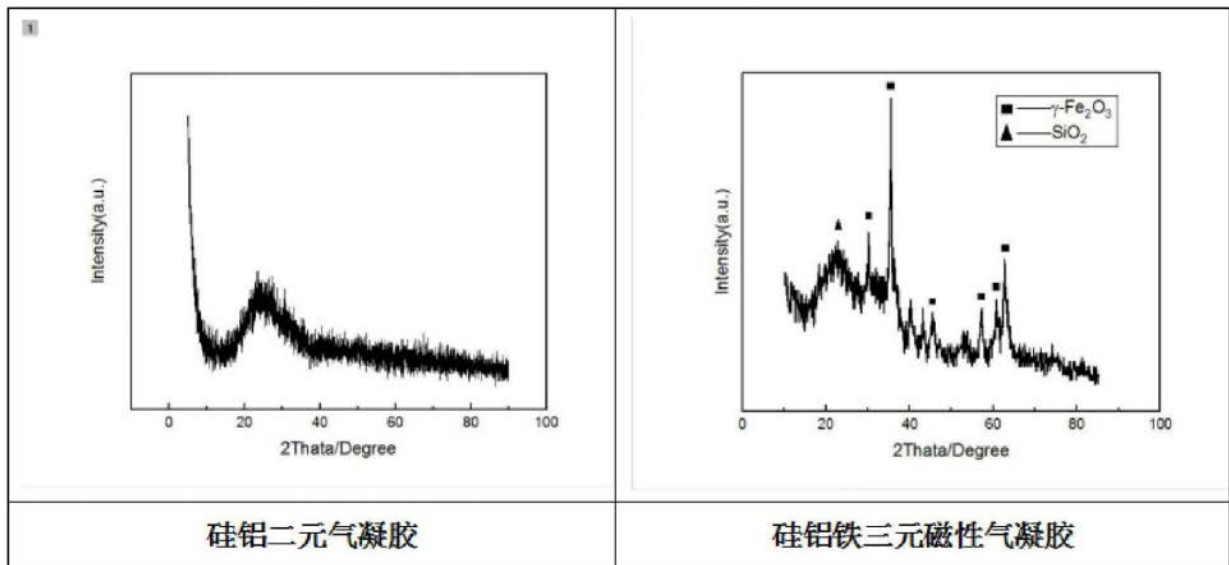


图6

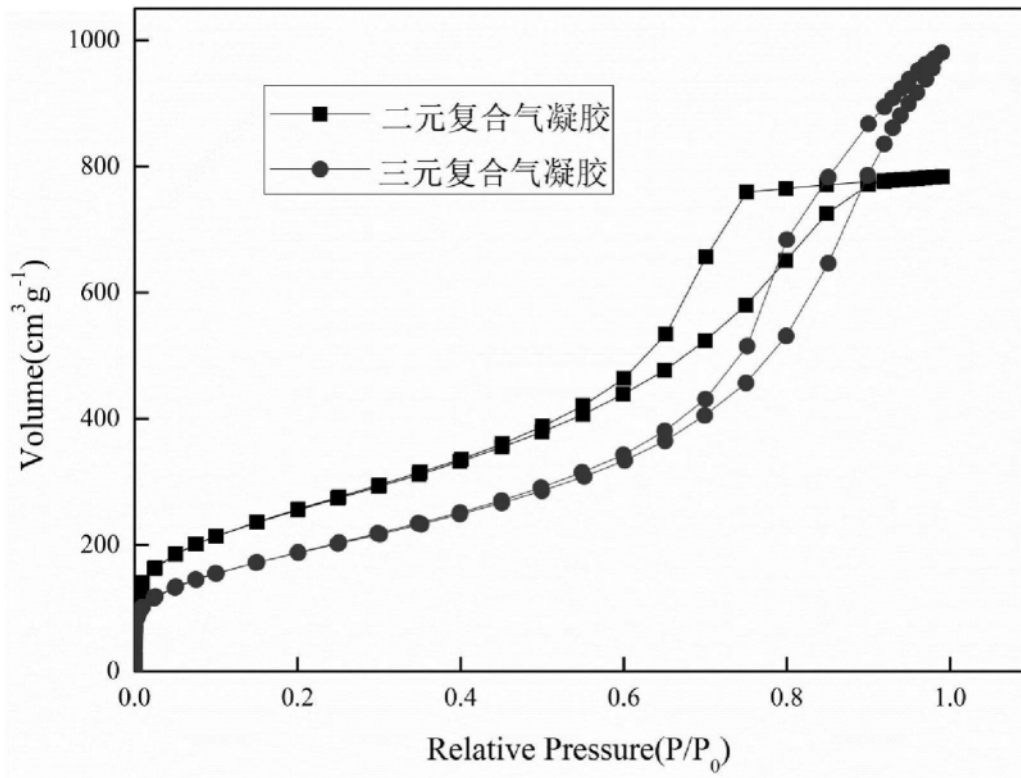


图7