



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105154670 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510537011. 8

(22) 申请日 2015. 08. 28

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路  
122 号

(72) 发明人 张光旭 王战科

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 王守仁

(51) Int. Cl.

C22B 3/10(2006. 01)

C22B 3/24(2006. 01)

C22B 3/42(2006. 01)

C22B 59/00(2006. 01)

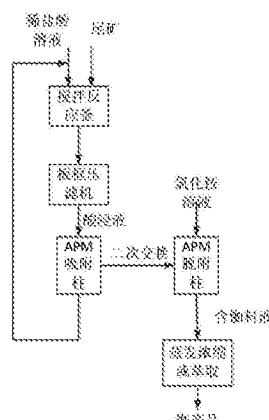
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法

(57) 摘要

本发明是一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法，具体是：将含铷尾矿与盐酸溶液按固液比1:1-1:10在搅拌釜中搅拌浸取，经过过滤后得到含铷溶液；该含铷溶液经过吸附剂吸附后，用质量浓度为10%-25%的氯化铵溶液解析后得到铷的富集液。本发明的优点是：充分利用了含铷尾矿中的铷资源，实现了资源的综合利用；采用载体负载磷钼酸铵，增大了吸附剂的颗粒直径，提高了含铷溶液流速，从而提高了吸附剂的处理能力，降低了操作成本；生产设备及操作简单，生产过程不产生任何污染；所使用吸附剂和解析液可循环使用。



1. 一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征是:将含铷尾矿与盐酸溶液按固液比1:1-1:10在搅拌釜中搅拌浸取,经过过滤后得到含铷溶液;该含铷溶液经过吸附剂吸附后,用质量浓度为10%~25%的氯化铵溶液解析后得到铷的富集液。

2. 根据权利要求1所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于:采用能够从含铷尾矿浸出液中吸附铷离子的吸附剂。

3. 根据权利要求2所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于:所述吸附剂为二氧化硅、三氧化二铝或焦磷酸钛中的至少一种负载磷钼酸铵。

4. 根据权利要求3所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于采用以下方法制备二氧化硅负载磷钼酸铵:取5~10g的钼酸铵溶于80~120mL的离子水中,搅拌溶解后缓慢滴加0.2~0.3mL的85%磷酸,加热至70~90℃后,在搅拌条件下滴加1~2mL质量浓度为55~70%硝酸,至溶液的pH到1~2后,加入活化的大孔硅胶,搅拌1~2h,静置陈化10h后抽滤,在80℃下干燥后,200℃焙烧4h。

5. 根据权利要求3所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于采用以下方法制备三氧化二铝负载磷钼酸铵:5~10g的三氧化钼搅拌溶解后,搅拌加热到100~120℃后加入3~5mL的质量浓度为85%的浓磷酸后,继续加热搅拌金黄色全部变为绿色后,用质量浓度为85%的浓磷酸调节溶液pH到9~10后,保持微沸反应2~3h;反应完毕后冷却到室温,边搅拌边滴加质量浓度为30%的双氧水至溶液变为黄色,继续充分搅拌,缓缓向里面滴加质量浓度为25%的氨水至产生最多的黄色沉淀,然后在黄色沉淀的产生过程中加入10~15g三氧化二铝,搅拌均匀后在100~120℃下蒸发结晶,抽滤后用去离子水水洗,最后在40℃下真空干燥。

6. 根据权利要求3所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于采用以下方法制备焦磷酸钛负载磷钼酸铵:在15℃条件下,取钼酸铵溶于水中,量取5~10g的硝酸溶液向其中加入1~3g的焦磷酸钾,混合均匀,再将此溶液在13~15小时内缓慢均匀滴加到钼酸铵溶液中直到溶液pH值下降到1~2为止;过滤洗涤烘干后得到粗粒磷钼酸铵;量取20~40mL的质量浓度为98%的硫酸于烧杯中,放置于油浴锅中,开始加热,温度调节为110~200℃,在加热过程中加入10~20g的硫酸铵固体,等硫酸铵固体完全溶解后加入1~4g的二氧化钛,维持200℃反应1~2小时,然后将烧杯取出,冷却至室温,向烧杯中滴加80~120mL的0.5mol/L焦磷酸钾溶液,滴加完毕后持续搅拌10~20min后,将得到的胶状物倾入0.5~1L的水中,再陈化12小时,抽滤,水洗,50℃干燥3~5h后得到白色胶状固体;称取1~8g的粗粒磷钼酸铵加入白色胶状固体状的焦磷酸钛中,搅拌至胶体全部变为黄色,将得到的黄色胶体平铺于玻璃板上,厚度为0.2~0.35cm,50℃干燥5h,将得到的固体倒入80mL的1mol/L硝酸溶液中,炸裂为均匀的颗粒;最后经抽滤,50℃继续干燥5h,得到AMP-TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>复合物。

7. 根据权利要求3所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于所述吸附剂吸附了铷离子后由一定浓度的氯化铵溶液解析,其方法是:将质量浓度为20~30%的氯化铵溶液缓慢流过吸附柱,解析后的吸附剂回用。

8. 根据权利要求1所述的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,其特征在于:所述的含铷尾矿为经过分解后的、含有可溶性铷的尾矿。

## 一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法,尤其涉及钾长石分解尾矿浸取液中铷的分离富集,属于尾矿综合利用技术领域。

### 背景技术

[0002] 铷及其化合物所具有的独特特性,如辐射能频率的高稳定性,易离子化,优良的光电特性和强烈化学活性等,已在国防工业、航天航空工业、生物工程、医学及能源工业等高新技术领域显现出广阔的应用前景和市场需求,特别是在能源领域中的应用更具巨大潜力和想像力。由于铷是一种分散元素,常与其他碱金属元素特别是丰度很大的钾共生,因此在钾长石尾矿中常常含有微量的铷元素,为了达到资源综合利用的目的,研究如何从含铷尾矿中富集分离铷意义重大。

[0003] 但是钾和铷无论是物理,还是化学性质都十分接近,这为铷的分离、提纯和产品深加工带来了很大困难,增加了铷提取、提纯工艺的复杂性。从最古老的分级结晶法开始,逐步开发出了沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等多种提铷工艺,并仍在研究其他有效提取方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种性能优良的吸附剂,采用离子交换的方法,使可溶性含铷尾矿中铷得到回收利用。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明提供的从含铷尾矿中分离富集铷的方法,具体是:将含铷尾矿与盐酸溶液按固液比1:1-1:10在搅拌釜中搅拌浸取,经过过滤后得到含铷溶液;该含铷溶液经过吸附剂吸附后,用质量浓度为10% -25%的氯化铵溶液解析后得到铷的富集液。

[0007] 所述的吸附剂,可以采用能够从含铷尾矿浸出液中吸附铷离子的吸附剂。

[0008] 所述吸附剂可以为二氧化硅、三氧化二铝或焦磷酸钛中的至少一种负载磷钼酸铵。

[0009] 本发明可以采用以下方法制备二氧化硅负载磷钼酸铵:取5-10g的钼酸铵溶于80-120mL的离子水中,搅拌溶解后缓慢滴加0.2-0.3mL的85%磷酸,加热至70-90℃后,在搅拌条件下滴加1-2mL质量浓度为55-70%硝酸,至溶液的pH到1-2后,加入活化的大孔硅胶,搅拌1~2h,静置陈化10h后抽滤,在80℃下干燥后,200℃焙烧4h。

[0010] 本发明可以采用以下方法制备三氧化二铝负载磷钼酸铵:5-10g的三氧化钼搅拌溶解后,搅拌加热到100-120℃后加入3-5mL的质量浓度为85%的浓磷酸后,继续加热搅拌金黄色全部变为绿色后,用质量浓度为85%的浓磷酸调节溶液pH到9-10后,保持微沸反应2-3h;反应完毕后冷却到室温,边搅拌边滴加质量浓度为30%的双氧水至溶液变为黄色,继续充分搅拌,缓缓向里面滴加质量浓度为25%的氨水至产生最多的黄色沉淀,然后在黄色沉淀的产生过程中加入10-15g三氧化二铝,搅拌均匀后在100-120℃下蒸发结晶,抽

滤后用去离子水水洗，最后在 40℃下真空干燥。

[0011] 本发明可以采用以下方法制备焦磷酸钛负载磷钼酸铵：在 15℃条件下，取钼酸铵溶于水中，量取取 5-10g 的硝酸溶液向其中加入 1-3g 的焦磷酸钾，混合均匀，再将此溶液在 13-15 小时内缓慢均匀滴加到钼酸铵溶液中直到溶液 pH 值下降到 1-2 为止；过滤洗涤烘干后得到粗粒磷钼酸铵；量取 20-40mL 的质量浓度为 98% 的硫酸于烧杯中，放置于油浴锅中，开始加热，温度调节为 110-200℃，在加热过程中加入 10-20g 的硫酸铵固体，等硫酸铵固体完全溶解后加入 1-4g 的二氧化钛，维持 200℃反应 1～2 小时，然后将烧杯取出，冷却至室温，向烧杯中滴加 80-120mL 的 0.5mol/L 焦磷酸钾溶液，滴加完毕后持续搅拌 10-20min 后，将得到的胶状物倾入 0.5-1L 的水中，再陈化 12 小时，抽滤，水洗，50℃干燥 3-5h 后得到白色胶状固体；称取 1-8g 的粗粒磷钼酸铵加入白色胶状固体状的焦磷酸钛中，搅拌至胶体全部变为黄色，将得到的黄色胶体平铺于玻璃板上，厚度为 0.2-0.35cm，50℃干燥 5h，将得到的固体倒入 80mL 的 1mol/L 硝酸溶液中，炸裂为均匀的颗粒；最后经抽滤，50℃继续干燥 5h，得到 AMP-TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>复合物。

[0012] 所述吸附剂吸附了铷离子后可以由一定浓度的氯化铵溶液解析，其方法是：将质量浓度为 20-30% 的氯化铵溶液缓慢流过吸附柱，解析后的吸附剂回用。

[0013] 所述的含铷尾矿为经过分解后的、含有可溶性铷的尾矿。

[0014] 本发明具有以下主要的优点：

[0015] 1. 充分利用了含铷尾矿中的铷资源，实现了资源的综合利用。

[0016] 2. 采用载体负载磷钼酸铵，增大了吸附剂的颗粒直径，提高了含铷溶液流速，从而提高了吸附剂的处理能力，降低了操作成本。

[0017] 3. 生产设备及操作简单，生产过程不产生任何污染。

[0018] 4. 所使用吸附剂和解析液可循环使用。

[0019] 经测试，本发明可以使进入溶液中的铷的一次吸附率可达到 60% 以上，解析率可达到 95% 以上。富集后其他杂质离子浓度降低 8～30 倍。吸附剂在酸性溶液中损失非常低，可以反复使用。

## 附图说明

[0020] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

## 具体实施方案

[0021] 本发明涉及一种从含铷尾矿中分离富集铷的方法，尤其涉及钾长石分解尾矿浸取液中铷的分离富集，属于尾矿综合利用技术领域。以钾长石分解后的尾矿为原料，将其与盐酸溶液按固液比 1:1-1:10 在搅拌釜中搅拌浸取，经过过滤得到含铷溶液。含铷溶液经过由吸附柱吸附后，由一定浓度的氯化铵溶液解析。铷的吸附率可达到 60% 以上，解析率可达到 95% 以上。富集后其他杂质离子浓度降低了 8～30 倍。吸附剂在酸性溶液中损失非常低，可以反复使用。

[0022] 下面结合具体实施例与附图对本发明作进一步说明，但不限定本发明。

[0023] 实施例 1：

[0024] 二氧化硅负载磷钼酸铵吸附剂的制备：称取 5g 钼酸铵溶于 100mL 去离子水，搅拌

溶解后缓慢滴加 0.25mL 的质量浓度为 85% 的磷酸, 加热至 80℃, 在搅拌条件下滴加 2mL 左右的质量浓度为 68% 的浓硝酸, 至溶液的 pH = 1, 生成大量黄色沉淀后, 加入 18g 活化的大孔硅胶, 搅拌 1.5h, 静置陈化 10h 后抽滤, 在 80℃ 真空下干燥 6h。将得到的固体于马弗炉中 200℃ 煅烧 4h 后得到 AMP-SiO<sub>2</sub>。

[0025] 取钾长石分解尾渣 200g 加 500mL 的 0.1mol/L 稀盐酸溶液, 用超声波震荡浸取 1.5h, 过滤后稀释至 1000mL 得到酸浸液。取 AMP-SiO<sub>2</sub> 10g 装于高径比为 10 的吸附柱中, 将酸浸液以 40mL/min 的速率淋到吸附柱上后, 测定前后溶液浓度变化可得铷的吸附率达到 70%。采用 100mL 的质量浓度为 20% 的氯化铵溶液解析, 计算所得解析液中铷含量, 得到铷的解析率为 95.6%。

[0026] 实施例 2 :

[0027] 工艺流程处理基本同实施例 1, 所不同在于采用的吸附剂为三氧化二铝负载磷钼酸铵。吸附率和解析率分别为 62% 和 97.5%。

[0028] 吸附剂制备过程为 : 取 6.0g 三氧化钼加入到 150mL 锥形瓶中搅拌溶解至成乳白色悬浊液。磁力搅拌下加热至 115℃, 反应物达到沸腾, 在加热过程中向锥形瓶中逐滴滴加 3mL 浓磷酸, 反应物由乳白色逐渐变为金黄色。继续加热搅拌, 当反应物由金黄色全部变为绿色后, 用质量浓度为 85% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调节溶液的酸碱度到 pH = 10 左右, 保持微沸反应 2.5h。保持液面高度。反应完毕后冷却到室温, 强烈搅拌下向里面滴加质量浓度为 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 到溶液中至颜色全部变为黄色。继续充分搅拌, 缓缓向里面滴加质量浓度为 25% 的氨水至产生最多的黄色沉淀。在黄色沉淀的产生过程中加入 15g 三氧化二铝。搅拌均匀后在 116℃ 下蒸发结晶。抽滤, 用去离子水水洗后在 40℃ 下真空干燥。

[0029] 实施例 3 :

[0030] 工艺流程处理基本同实施例 1, 所不同在于采用的吸附剂为焦磷酸钛铝负载磷钼酸铵。吸附率和解析率分别为 60.9% 和 96.3%。

[0031] 吸附剂制备方法为 : 在 15℃ 条件下, 称取 6.72g 钼酸铵溶于 40mL 水中。量取 5mL 质量浓度为 68% 的浓硝酸加入到 35mL 水中, 冷却至常温后向其中加入 2g 焦磷酸钾, 混合均匀。将此溶液在 13.3 小时内缓慢均匀滴加到钼酸铵溶液中。晶核出现后按一定的间隔时间迅速取样过滤, 同时测定溶液的体积, 直至溶液 PH 值下降到 1 为止量取 30mL 浓硫酸于烧杯中, 放置于油浴锅中, 开始加热, 温度调节为 200℃。在加热过程中加入 14g 硫酸铵固体。等硫酸铵固体完全溶解后加入 2g 二氧化钛。维持 200℃ 反应一小时。将烧杯取出, 冷却至室温。向其中滴加 100mL 0.5mol/L 焦磷酸钾溶液, 滴加完毕后持续搅拌 10 分钟。将得到的胶状物倾入 0.5L 水中, 陈化一晚, 抽滤, 水洗, 50℃ 干燥 5h。抽滤已经陈化一晚的焦磷酸钛得到白色胶状固体。称取 1g 的磷钼酸铵加入其中, 搅拌至胶体全部变为黄色。将得到的黄色胶体平铺于玻璃板上, 厚度约为 0.3cm, 50℃ 干燥 5h。将得到的固体倒入 80mL 的浓度为 1mol/L 的硝酸溶液中, 炸裂为均匀的颗粒。抽滤, 50℃ 继续干燥 5h, 得到 AMP-TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合物。

[0032] 实施例 4 :

[0033] 工艺流程处理基本同实施例 1, 所不同在于向钼酸铵用量为 10g。吸附率和解析率分别为 78.2% 和 93.4%。

[0034] 实施例 5 :

[0035] 工艺流程处理基本同实施例 2, 所不同在于三氧化钼的量为 10g。吸附率和解析率分别为 70. 2% 和 96. 0%

[0036] 实施例 6 :

[0037] 工艺流程处理基本同实施例 3, 所不同在于向白色胶状固体中加入的粗粒磷钼酸铵的量为 4g。吸附率和解析率分别为 64. 85% 和 97. 2%

[0038] 实施例 7 :

[0039] 工艺流程处理基本同实施例 3, 所不同在于向白色胶状固体中加入的粗粒磷钼酸铵的量为 8g。吸附率和解析率分别为 78. 77% 和 96. 9%。

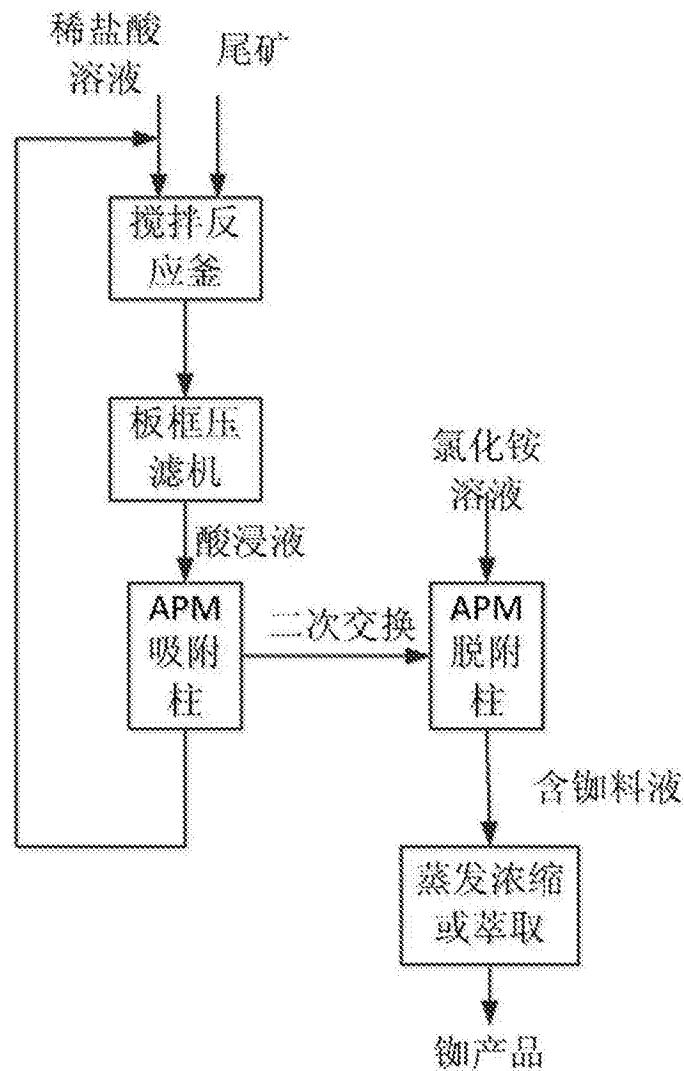


图 1