



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105132719 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201510583380.0

(22)申请日 2015.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105132719 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 成都理工大学  
地址 610059 四川省成都市成华区二仙桥  
东三路1号

(72)发明人 刘菁 唐平 姚钰钰 胡子文  
邓苗

(51)Int.Cl.  
G22B 59/00(2006.01)  
G22B 3/10(2006.01)  
G22B 3/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 101705380 A,2010.05.12,说明书第  
[0009]、[0011]、[0015]、[0017]段.

CN 103819589 A,2014.05.28,说明书第  
[0002]、[0007]段.

CN 104046806 A,2014.09.17,全文.

US 4988487 A,1991.01.29,全文.

CN 103361498 A,2013.10.23,全文.

JP 特開2014-9395 A,2014.01.20,全文.

审查员 黄霞

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法

(57)摘要

本发明公开了一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,属于稀土资源回收利用领域,包括的步骤为:采用酸溶液浸取得到浸出液、采用螯合吸附材料吸附浸出液,然后采用酸进行反复洗脱;本发明的方法是采用高分子聚合物螯合吸附材料对稀土离子进行富集分离,相对于传统的酸碱法,该方法大量的减少了酸和碱的使用量,而且对稀土二次资源进行最大化回收利用,使得矿山地区的植被以及周围人类的居住环境得到很大的改善,尤其是对水资源的改善;本方法可以将稀土元素从尾矿矿泥中100%浸出,本方法的对稀土的回收率可以达到90%以上,而且螯合吸附材料的重复使用性能以及其对环境造成的危害小,可以很大程度上降低生产成本,具有很好的工业应用前景。

1. 一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 浸取:采用酸溶液浸取稀土尾矿矿泥,得到稀土尾矿浸出液;

(2) 吸附:将螯合吸附材料置于步骤(1)得到的稀土尾矿浸出液中,比例为螯合吸附材料:稀土尾矿浸出液=(0.02~0.2)g:50mL,调节溶液pH值为2~6,温度为20℃~60℃,振荡吸附1h~4h,抽滤得到附有稀土离子的螯合吸附微粒;

(3) 洗脱:将步骤(2)得到的吸附微粒用浓度为0.05mol/L~0.30mol/L的酸进行反复洗脱,得到稀土离子的富集溶液;

其中,步骤(1)中,所述酸溶液为浓度为2mol/L~5mol/L的盐酸溶液,所述稀土尾矿矿泥与盐酸溶液的质量体积比g/mL为1:3~1:5,浸取温度为45℃~75℃,浸取时间为60min~120min;所述盐酸溶液中还含有30% $H_2O_2$ ,所述30% $H_2O_2$ 与盐酸的体积比为1:3~1:6。

2. 根据权利要求1所述的稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述螯合吸附材料为水杨酸型螯合吸附材料。

3. 根据权利要求1所述的稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,其特征在于,步骤(2)中,采用氨水进行pH值调节。

4. 根据权利要求1所述的稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,其特征在于,将步骤(3)经过洗脱的螯合吸附材料重复使用。

## 一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及稀土资源回收利用领域,尤其涉及一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法。

### 背景技术

[0002] 我国是稀土资源大国,也是稀土生产、出口和消费大国。目前,由于技术落后等原因,稀土尾矿由于其中的稀土元素含量较低、杂质含量较高,难以对其中的稀土元素进行回收处理,造成稀土尾矿大量堆积。这种堆积处理方式,一方面造成了稀土资源和非稀土资源的严重浪费,而且对环境造成很大的污染,由于是对地下水的污染,已经到了非常严重的地步。

[0003] 为了回收利用稀土尾矿,目前一般对稀土尾矿矿泥进行酸浸出,酸浸出后的酸浸出液,这种浸出液中,主要成分包括Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd等稀土元素、还包括Mn、Fe、Pb、Ba等有回收价值的非稀土元素。

[0004] 目前对于这种稀土尾矿浸出液的处理,主要是采用酸碱法,这种方法主要存在以下缺点:

[0005] 一是对于主要稀土离子Ce、La等的回收率一般为68%左右,回收率较低;

[0006] 二是由于采用的酸碱等化学试剂消耗大,一般不能重复使用,成本高;

[0007] 三是由于采用大量的酸和碱,其废水废物的排放对于环境的污染很大,不利于环保。

[0008] 另外,现有的浸出方法,稀土元素的浸出率也不高,不能将稀土尾矿矿泥中的稀土元素完全浸出,这样一方面还是会造成环境污染,另一方面也浪费了稀土元素。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的就在于提供一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,以解决上述问题。

[0010] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是这样的:一种稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,包括以下步骤:

[0011] (1)浸取:采用酸溶液浸取稀土尾矿矿泥,得到稀土尾矿浸出液;

[0012] (2)吸附:将螯合吸附材料置于步骤(1)得到的稀土尾矿浸出液中,比例为螯合吸附材料:稀土尾矿浸出液=(0.02~0.2)g:50mL,调节溶液pH值为2~6,温度为20℃~60℃,振荡吸附1h~4h,抽滤得到附有稀土离子的螯合吸附微粒;

[0013] 调节pH值有利于稀土离子的富集;

[0014] 螯合吸附材料对稀土离子的螯合吸附为吸热过程,在稀土离子不发生水解的温度范围内,螯合吸附材料对稀土离子的富集随温度的升高而增大;在静电和螯合双重作用下,螯合微粒对稀土离子表现出较快的吸附动力学行为,即随着富集时间的增长,稀土离子的富集程度越好,直到达到某一时间而趋于饱和平衡;

[0015] (3)洗脱:将步骤(2)得到的吸附微粒用浓度为0.05mol/L~0.30mol/L的酸进行反复洗脱,得到稀土离子的富集溶液;

[0016] 优选盐酸作为稀土离子的洗脱剂,其可以很好地将螯合吸附在微粒表面的稀土离子与其分离而不影响螯合吸附材料的再使用性能;该酸浓度条件下,可以很好地实现稀土离子的分离,浓度过高分离效果增加不明显且提高了生产成本。

[0017] 作为优选的技术方案,步骤(1)中,所述酸溶液为浓度为2mol/L~5mol/L的盐酸溶液,所述稀土尾矿矿泥与盐酸溶液的质量体积比g/mL为1:3~1:5,浸取温度为45℃~75℃,浸取时间为60min~120min。

[0018] 本申请的发明人通过大量实验证明,盐酸对稀土尾矿矿泥中各种稀土元素成分的浸出率高,并有利于铅的回收。;

[0019] 另外,发明人通过大量实验和分析,采用上述工艺条件,稀土尾矿矿泥中稀土离子的浸出率可以达到98%以上。

[0020] 作为进一步优选的技术方案,所述盐酸溶液中还含有30% $H_2O_2$ ,所述30% $H_2O_2$ 与盐酸的体积比为1:3~1:6。

[0021]  $H_2O_2$ 在酸浸过程中起还原作用,其可以加强盐酸的还原性,利于铁锰胶体的破坏以及有用组分的溶解,从而使稀土元素的浸出率更高。

[0022] 作为优选的技术方案,步骤(2)中,所述螯合吸附材料为水杨酸型螯合吸附材料。

[0023] 作为优选的技术方案,步骤(2)中,采用氨水进行pH值调节。

[0024] 采用氨水可以避免杂质离子的引入。

[0025] 作为优选的技术方案,将步骤(3)经过洗脱的螯合吸附材料重复使用。

[0026] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明的方法是采用高分子聚合物螯合吸附材料对稀土离子进行富集分离,相对于传统的酸碱法,该方法大量的减少了酸和碱的使用量,而且对稀土二次资源进行最大化回收利用,使得矿山地区的植被以及周围人类的居住环境得到很大的改善,尤其是对水资源的改善;本方法可以将稀土元素从尾矿矿泥中100%浸出,本方法的关键不仅在于对稀土的回收率很高,可以达到90%以上,而且更重要的是螯合吸附材料的重复使用性能以及其对环境造成的危害小,可以很大程度上降低生产成本,具有很好的工业应用前景。

## 具体实施方式

[0027] 下面将结合实施例对本发明作进一步说明

[0028] 实施例1:

[0029] 本实施例的稀土尾矿矿泥,取自四川冕宁,其粒径为-300目;

[0030] 上述稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法,包括以下步骤:

[0031] (1)浸取:采用酸浸取稀土尾矿矿泥,得到稀土尾矿浸出液;浸出液中,主要的稀土离子Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd的含量分别为930.0767 ppm、613.9657 ppm、262.6931 ppm、89.20633 ppm、85.19218 ppm、45.08796 ppm;

[0032] 其中,酸溶液为浓度为3mol/L的盐酸溶液,该盐酸溶液中还含有30% $H_2O_2$ ,所述30% $H_2O_2$ 与盐酸的体积比为1:5,所述稀土尾矿矿泥与盐酸溶液的质量体积比为1 g:4/mL,浸取温度为65℃,浸取时间为120min;

[0033] (2) 吸附: 将螯合吸附材料 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub> 置于步骤(1) 得到的稀土尾矿浸出液中, 比例为 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub>: 稀土尾矿浸出液=0.15g: 50mL, 调节溶液 pH 值为 4, 温度为 45℃, 振荡吸附 4h, 抽滤得到附有稀土离子的螯合吸附微粒;

[0034] (3) 洗脱: 将步骤(2) 得到的吸附微粒用浓度为 0.25mol/L 的盐酸进行反复洗脱, 得到稀土离子的富集溶液;

[0035] 所得到的富集溶液为稀土离子的混合溶液, 其中含量较高的稀土离子 Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd 离子的含量分别为 880.0865 ppm、591.6501 ppm、239.2743 ppm、87.7355 ppm、76.67411 ppm、43.90377 ppm, 其回收率分别为 94.63%、96.37%、91.09%、98.35%、90.00%、97.37%。

[0036] 实施例 2:

[0037] 本实施例的稀土尾矿矿泥, 取自四川冕宁, 其粒径为 -300 目;

[0038] 上述稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法, 包括以下步骤:

[0039] (1) 浸取: 采用酸浸取稀土尾矿矿泥, 得到稀土尾矿浸出液; 浸出液中, 主要的稀土离子 Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd 的含量分别为 930.0767 ppm、613.9657 ppm、262.6931 ppm、89.20633 ppm、85.19218 ppm、45.08796 ppm;

[0040] 其中, 酸溶液为浓度为 4mol/L 的盐酸溶液, 该盐酸溶液中还含有 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 所述 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与盐酸的体积比为 1:4, 所述稀土尾矿矿泥与盐酸溶液的质量体积比为 1g: 5mL, 浸取温度为 75℃, 浸取时间为 70min;

[0041] (2) 吸附: 将螯合吸附材料 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub> 置于步骤(1) 得到的稀土尾矿浸出液中, 比例为 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub>: 稀土尾矿浸出液=0.2g: 50mL, 调节溶液 pH 值为 6, 温度为 60℃, 振荡吸附 1h, 抽滤得到附有稀土离子的螯合吸附微粒;

[0042] (3) 洗脱: 将步骤(2) 得到的吸附微粒用浓度为 0.30mol/L 的盐酸进行反复洗脱, 得到稀土离子的富集溶液;

[0043] 所得到的富集溶液为稀土离子的混合溶液, 其中含量较高的稀土离子 Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd 离子的含量分别为 883.0925 ppm、592.7863 ppm、239.9601 ppm、88.5329 ppm、77.0953 ppm、43.9901 ppm, 其回收率分别为 94.95%、96.55%、91.35%、99.25%、90.50%、97.57%。

[0044] 实施例 3:

[0045] 本实施例的稀土尾矿矿泥, 取自四川冕宁, 其粒径为 -300 目;

[0046] 上述稀土尾矿浸出液中稀土离子富集回收的方法, 包括以下步骤:

[0047] (1) 浸取: 采用酸浸取稀土尾矿矿泥, 得到稀土尾矿浸出液; 浸出液中, 主要的稀土离子 Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd 的含量分别为 930.0767 ppm、613.9657 ppm、262.6931 ppm、89.20633 ppm、85.19218 ppm、45.08796 ppm;

[0048] 其中, 酸溶液为浓度为 3.5mol/L 的盐酸溶液, 该盐酸溶液中还含有 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 所述 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与盐酸的体积比为 1:6, 所述稀土尾矿矿泥与盐酸溶液的质量体积比为 1g: 3mL, 浸取温度为 65℃, 浸取时间为 90min;

[0049] (2) 吸附: 将螯合吸附材料 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub> 置于步骤(1) 得到的稀土尾矿浸出液中, 比例为 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub>: 稀土尾矿浸出液=0.18g: 50mL, 调节溶液 pH 值为 5.1, 温度为 50℃, 振荡吸附 2h, 抽滤得到附有稀土离子的螯合吸附微粒;

[0050] (3)洗脱:将步骤(2)得到的吸附微粒用浓度为0.18mol/L的盐酸进行反复洗脱,得到稀土离子的富集溶液;

[0051] 所得到的富集溶液为稀土离子的混合溶液,其中含量较高的稀土离子Ce、La、Nd、Y、Pr、Gd离子的含量分别为889.9636 ppm、597.2609 ppm、243.9723 ppm、88.9696 ppm、79.8765 ppm、43.9993 ppm,其回收率分别为95.69%、97.30%、92.87%、99.73%、93.76%、97.59%。

[0052] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。