(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106475056 B
(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201610261334.3

(22)申请日 2016.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106475056 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(30)优先权数据
10-2015-0123062 2015.08.31 KR

(73)专利权人 高丽大学校产学协力团
地址 韩国首尔特别市

(72)发明人 金之滢 崔明灿 崔钟馥 李镕譹

(74)专利代理机构 北京尚伦律师事务所 11477
代理人 张俊国

(51)Int.Cl.
B01J 20/22(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)
G21F 9/10(2006.01)
C02F 1/28(2006.01)
C02F 1/66(2006.01)

(56)对比文件
KR 91-4082 B1,1991.06.22,
KR 10-2012-0105310 A,2012.09.25,
CN 1704157 A,2005.12.07,
KR 10-0734924 B1,2007.07.02,

审查员 汤密

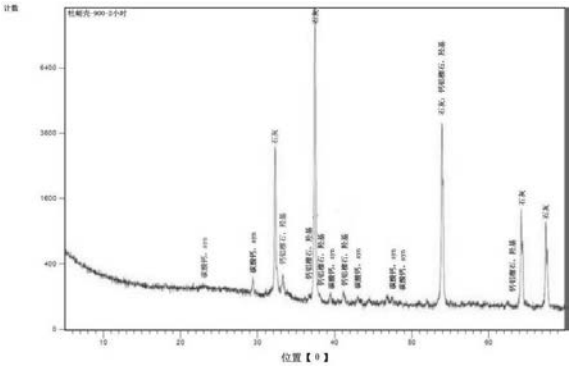
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

水处理用载体制造方法、水处理方法、水处理用组合物及其载体

(57)摘要

本发明涉及稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法、稀土元素提取废水的水处理方法、水处理用组合物以及利用其的载体。依据本发明在对稀土元素提取废水进行水处理时，除了重金属，还能够有效处理其它放射性物质、砷、氟等，而且通过资源化贝类外壳废弃物，从而可以创造出附加价值。



CN 106475056 B

1.一种稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,用于去除稀土元素提取废水中的铀(U)、钍(Th)、铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)和氟(F),所述方法包括:

a)通过将煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯及多羟基化合物填入载体基底中制造粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤;以及

b)干燥并分级所述a)步骤中制造的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤,

所述硫盐是碱金属的硫化物,

所述煅烧的贝类外壳和所述碱金属的硫化物以5:5的重量比混合,

所述煅烧的贝类外壳及所述碱金属的硫化物、二苯基甲烷二异氰酸酯、多羟基化合物以4:1:1至4:3:3的重量比混合,

所述a)步骤的填入按照所述重量比将煅烧的贝类外壳及所述碱金属的硫化物、二苯基甲烷二异氰酸酯、多羟基化合物放入搅拌机中,在20℃至40℃下以60rpm至120rpm的速度搅拌20分钟至40分钟。

2.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述碱金属的硫化物是Na_2S。

3.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述a)步骤的煅烧在850℃至1000℃下加热1-3小时进行煅烧。

4.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述a)步骤中煅烧的贝类外壳包含由碳酸钙和生石灰组成的组中选择的1种或2种。

5.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述煅烧的贝类外壳的粒子尺寸为0.01mm至0.50mm。

6.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述稀土元素提取废水的水处理用载体的孔隙尺寸为0.1μm至0.8μm。

7.根据权利要求1所述的稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其特征在于,所述干燥在15℃至30℃下执行2小时至4小时。

水处理用载体制造方法、水处理方法、水处理用组合物及其载体

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法、利用其的稀土元素提取废水的水处理方法、稀土元素提取废水的水处理用组合物及利用其的载体。

背景技术

[0002] 稀土元素(Rare Earth Elements)是原子序数57至71的15个镧(lanthan)系元素和原子序数21的钪(Sc)以及原子序数39的钇(Y)等17个元素的统称。

[0003] 提取这种稀土元素的工艺中会产生包含重金属等的废水,目前作为去除稀土元素提取废水中的重金属的普遍使用的方法为通过注入化学物质的液状NaOH来调节pH以去除重金属沉淀等方法。

[0004] 然而,提取稀土元素的工艺为利用化学物质提取稀土类矿石中包含的稀土元素,由于提取过程中投放的化学物质(HCl或者H_2SO_4)的浓度不同,因此除了稀土类矿石中含有的稀土元素,其它重金属、放射性物质、砷、氟等的溶析浓度也不同,因此存在处理这种物质的化学药品的调节非常难的问题。

[0005] 在大韩民国专利授权公告第0823151号中,虽公开了多孔性聚氨酯发泡载体、其制造方法及流态化生物膜反应装置用曝气池,但也没能解决如上所述的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 非专利文献

[0008] 大韩民国专利授权公告第0823151号

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供稀土元素提取废水的水处理用载体,并利用其提供稀土元素提取废水的水处理方法,其中,煅烧贝类外壳,并混合由一定比例的碳酸钙和生石灰组成的物质及硫盐,从而产出不仅能够调节pH且溶解度(Ksp)低的硫化重金属,由此制造出能够同时去除稀土元素提取废水中的重金属及其它污染物质的稀土元素提取废水的水处理用载体。

[0011] 本发明的另一目的在于提供一种新颖的稀土元素提取废水的水处理用组合物。

[0012] 此外,本发明的又一目的在于提供一种将上述稀土元素提取废水的水处理用组合物填入载体基底中的稀土元素提取废水水处理用载体。

[0013] 技术方案

[0014] 为了实现上述目的,本发明提供一种稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法,其包括a)通过将煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯及多羟基化合物填入载体基底中制造粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤;以及b)干燥并分级所述a)步骤中制造的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤。

[0015] 本发明还提供一种稀土元素提取废水的水处理方法，其包括a)将煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯及多羟基化合物填入载体基底的步骤；b)通过干燥并分级所述a)步骤中制造的混合物来制造粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤；以及c)将所述稀土元素提取废水的水处理用载体投放到稀土元素提取废水中从而进行水处理的步骤。

[0016] 本发明还提供一种稀土元素废水水处理用组合物，其包含煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯及多羟基化合物。

[0017] 本发明还提供一种将所述稀土元素提取废水水处理用组合物填入载体基底的稀土元素提取废水水处理用载体。

[0018] 有益效果

[0019] 依据本发明对稀土元素提取废水进行水处理时，除了重金属以外还可对其它放射性物质、砷、氟等进行有效处理，此外能够资源化贝类外壳废弃物，从而可以创造出附加价值。

附图说明

[0020] 图1为表示对贝类外壳在900℃下进行2小时煅烧后的XRD分析结果的曲线图。

[0021] 图2为表示粒状化的载体的照片。

[0022] 图3为表示对稀土元素提取废水进行水处理时，稀土元素提取废水的随时间pH变化的曲线图。

[0023] 图4为表示对稀土元素提取废水进行水处理时，稀土元素提取废水的随时间重金属、放射性物质以及其它污染源变化的曲线图。

具体实施方式

[0024] 本发明涉及稀土元素提取废水的水处理用载体制造方法，其包括a)将煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯及多羟基化合物填入载体基底，从而制造粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤；以及b)干燥并分级a)步骤中制造的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤。

[0025] 以下将对本发明进行更详细的说明。

[0026] 在全篇说明书中，“稀土元素提取废水”是指利用强盐酸或者强硫酸在高温下从稀土类精矿中提取稀土元素的过程中产生的废水，所述稀土元素提取废水具有pH 1以下的强酸性，并含有重金属(Pb、Cd、Zn、Cd、Ni等)、砷、氟、放射性物质(Th、U)以及由提取过程中所使用的化学药品诱发的有机物质($(C_8H_{17})_2HPO_3$、草酸等)。

[0027] 在本发明的一实施例中，所述硫盐可以是碱金属的硫化物，优选为钠(Na)的硫化物Na_2S，但并非仅限于此，只要是能够实现本发明目的的硫盐，其范围没有限制。

[0028] 所述硫盐与重金属结合时具有非常低的溶解度(Ksp)，因此其优点在于，由于重金属处理效率高；并防止沉淀的沉淀物中的重金属再溶析，因此具有减少沉淀物处理费用的效果。

[0029] 在本发明的另一实施例中，所述a)步骤的煅烧优选在850℃至1000℃下加热1-3小时进行煅烧，但并非仅限于此。

[0030] 在所述范围内进行煅烧的情况下，碳酸钙(calcite，$CaCO_3$)的主峰最低，而且几乎全部的碳酸钙转换为生石灰(quicklime，CaO)，因此是煅烧加工的最佳条件。

[0031] 在本发明的又一实施例中，在所述a)步骤中煅烧的贝类外壳优选为由碳酸钙($CaCO_3$)和生石灰(CaO)组成的组中选择的1种或2种，但并非仅限于此。

[0032] 在本发明的一实施例中，优选地，所述煅烧的贝类外壳和硫盐以10:1至1:10的重量比混合，更优选为以相同的重量比混合，但并非仅限于此。

[0033] 以所述范围混合的原因在于，为了促进重金属离子和硫盐的化学反应，能够最为有效地将稀土元素提取废水的低pH调节为中性。

[0034] 在本发明的另一实施例中，为了聚氨酯(urethane)系列载体的粒状化而使用所述二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和多羟基化合物，所述煅烧的贝类外壳及硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯、多羟基化合物优选以4:1:1至4:3:3的重量比混合，更优选为以2:1:1的重量比混合，但并非仅限于此。

[0035] 以所述重量比混合的原因在于，能维持最佳的孔隙率和强度，因此是优选的。

[0036] 在本发明的又一实施例中，所述煅烧的贝类外壳的粒子尺寸优选为0.01mm至0.50mm，但并非仅限于此。

[0037] 具备所述范围内的粒子尺寸时，其优点在于，有利于形成粒状化的载体。

[0038] 在本发明的一实施例中，所述a)步骤的填入优选为，按照所述重量比将煅烧的贝类外壳及硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯、多羟基化合物放入搅拌机中，在15℃至30℃下以60rpm至120rpm的速度搅拌20分钟至40分钟，但并非仅限于此。

[0039] 通过所述过程排放CO_2从而形成孔隙，并构成粒状化。所述搅拌速度和搅拌时间是为了均匀混合材料并形成孔隙的条件，并且是构成粒状化并维持高强度的条件。如果超出所述范围，孔隙率和强度都较低，因此即使构成粒状化也容易被破坏。

[0040] 在本发明的另一实施例中，优选地，所述稀土元素提取废水的水处理用载体的孔隙尺寸为0.1μm至0.8μm，但并非仅限于此。

[0041] 具有所述范围的孔隙尺寸时的优点在于，能够诱导包含在稀土元素提取废水中的污染物质的吸附，且诱导水处理用载体中硫盐的溶析。

[0042] 在本发明的又一实施例中，优选地，所述干燥在15℃至30℃下执行2小时至4小时，但并非仅限于此。

[0043] 所述干燥是为了稳定具有孔隙的粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体，并且所述干燥条件是为了维持物质特性。

[0044] 完成所述干燥的粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体能够以较宽范围的粒度加工，为了设置于处理用反应器(吸收塔形态)并为了获得通过有效流体流动的用于污染物质处理的最佳粒度，可进行破碎、粉碎及粒度筛选工艺。

[0045] 另外，本发明涉及一种稀土元素提取废水的水处理方法，其包括a)将煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯以及多羟基化合物填入载体基底的步骤；b)干燥并分级所述a)步骤中制造的混合物，从而制造粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体的步骤；以及c)将所述稀土元素提取废水的水处理用载体投放到稀土元素提取废水中从而进行水处理的步骤。

[0046] 在本发明的一实施例中，优选地，所述水处理执行30分钟至2小时，但并非仅限于

此。

[0047] 所述水处理时间随着污染浓度等是可变的。通过所述水处理可同时去除重金属、放射性物质等其它污染源。

[0048] 另外，本发明涉及一种稀土元素提取废水水处理用组合物，其包含煅烧的贝类外壳、硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯以及多羟基化合物。

[0049] 在本发明的一实施例中，所述硫盐可以是碱金属的硫化物，优选为钠(Na)的硫化物Na_2S，但并非仅限于此，只要是能够实现本发明目的的硫盐，其范围没有限制。

[0050] 所述硫盐与重金属结合时具有非常低的溶解度(Ksp)，因此其优点在于，由于重金属处理效率高；并防止沉淀的沉淀物中的重金属再溶析，因此具有减少沉淀物处理费用的效果。

[0051] 在本发明的另一实施例中，优选地，所述贝类外壳和硫盐以10:1至1:10的重量比混合，但并非仅限于此。

[0052] 更优选地，以相同的重量比混合，但并非仅限于此。

[0053] 以所述范围混合的原因在于，为了促进重金属离子和硫盐的化学反应，能够最为有效地将稀土元素提取废水的低pH调节为中性。

[0054] 在本发明的又一实施例中，为了聚氨酯系列载体的粒状化而使用所述二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和多羟基化合物，所述煅烧的贝类外壳及硫盐、二苯基甲烷二异氰酸酯、多羟基化合物优选以4:1:1至4:3:3的重量比混合，更优选为以2:1:1的重量比混合，但并非仅限于此。

[0055] 以所述重量比混合的原因在于，能维持最佳的孔隙率和强度，因此是优选的。

[0056] 另外，本发明涉及将所述稀土元素提取废水水处理用组合物填入载体基底的稀土元素提取废水水处理用载体。

[0057] 以下，将根据实施例对本发明进行详细说明，但以下公开的本发明的实施形态仅仅是示例性的，因此本发明的范围并不限制于这种实施形态。本发明的范围体现在权利要求书中，并进一步包含与权利要求书的记载均等的含义及范围内的所有变更。另外，在以下实施例和比较例中，表示含量的“%”和“份”在没有特殊说明的情况下，以重量为基准。

[0058] 实施例

[0059] 实施例1.稀土元素提取废水的水处理用载体的制造

[0060] a)填入到载体基底的步骤

[0061] a-1)贝类外壳的加工步骤

[0062] 为了加工贝类外壳，清洗贝类外壳后，在900℃下煅烧处理2小时。在下述表1中显示了煅烧前后的贝类外壳的成分分析结果(单位：重量%)。对贝类外壳(WOS)进行XRF分析的结果，检测出少量的为重金属的Zn。

[0063] 而后，粉碎(APEXEL，纳米3D磨粉机，大韩民国)煅烧的贝类外壳。

[0064] a-2)填入到载体基底的步骤

[0065] 将所述a-1)步骤中获得的3μm的贝类外壳及Na_2S、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、多羟基化合物以2:1:1的重量比放入搅拌机中，在常温(20℃至25℃)下以100rpm的速度搅拌30分钟，并填入到载体基底(气石(airstone)；多孔石(尺寸2.5cm)，亚马逊社，中国)。通过该过程将二氧化碳挥发，从而在粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体中形成了孔

隙。孔隙率为0.48％。

[0066] b)干燥并分级步骤

[0067] 为了稳定形成有所述孔隙的粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体而进行了干燥工艺。干燥条件为常温(20℃至25℃)下3小时。完成干燥的载体通过破碎(HS 50/90，SungBo机电株式会社制造)、粉碎(球磨)及粒度筛选工艺(生态分离器，Russell Finex制造)制造了0.25㎜的粒状化的稀土元素提取废水的水处理用载体。

[0068] 【表1】

[0069]

化学组成	煅烧前	煅烧后
SiO_2	3.5053	2.5908
Al_2O	1.3594	0.9585
Na_2O	0.8574	0.7317
MgO	0.7059	0.8579
P_2O_5	0.2816	0.2486
SO_3	0.6884	0.6548
Cl	0.3952	0.2809
K_2O	0.266	0.1347
CaO	88.0697	87.6876
TiO_2	0.07438	0.05
MnO	0.04447	0.0432
Fe_2O_3	0.5253	0.4033
CuO	–	–
ZnO	0.00816	0.00522
Ga_2O_3	–	–
Rb_2O	–	–
SrO	0.1932	0.171
ZrO_2	–	–
BaO	–	–
PbO	–	–
Br	0.00718	0.00209
La_2O_3	0.074	0.0788
LOI*	2.9	5.1

[0070] *烧失量

[0071] 应用例1.稀土元素提取废水的水处理方法

[0072] 利用所述实施例1中制造的稀土元素提取废水的水处理用载体，对稀土元素提取废水进行水处理。通过所述水处理去除稀土元素提取废水中的重金属、放射性物质及其它(砷、氟)，水力停留时间为1小时。确认了pH 8.5时具有最大的重金属处理效率(参考表2、图3及图4)。

[0073] 【表2】

[0074]

	Th	U	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	As	F	COD_{Cr}
流入口的污染物质浓度 (Concentrations of pollutants in inlet) (mg L^{-1})	1.35	0.12	7.1	23.7	90.9	80.5	18.1	14.2	29	238
流出口的污染物质浓度 (Concentrations of pollutants in outlet) (mg L^{-1})	0.92	0.05	0.09	0.07	0.1	0.1	0.07	1.85	8	182
去除率 (%)	31.9	58.3	98.7	99.7	99.9	99.9	99.6	87.0	72.4	23.5

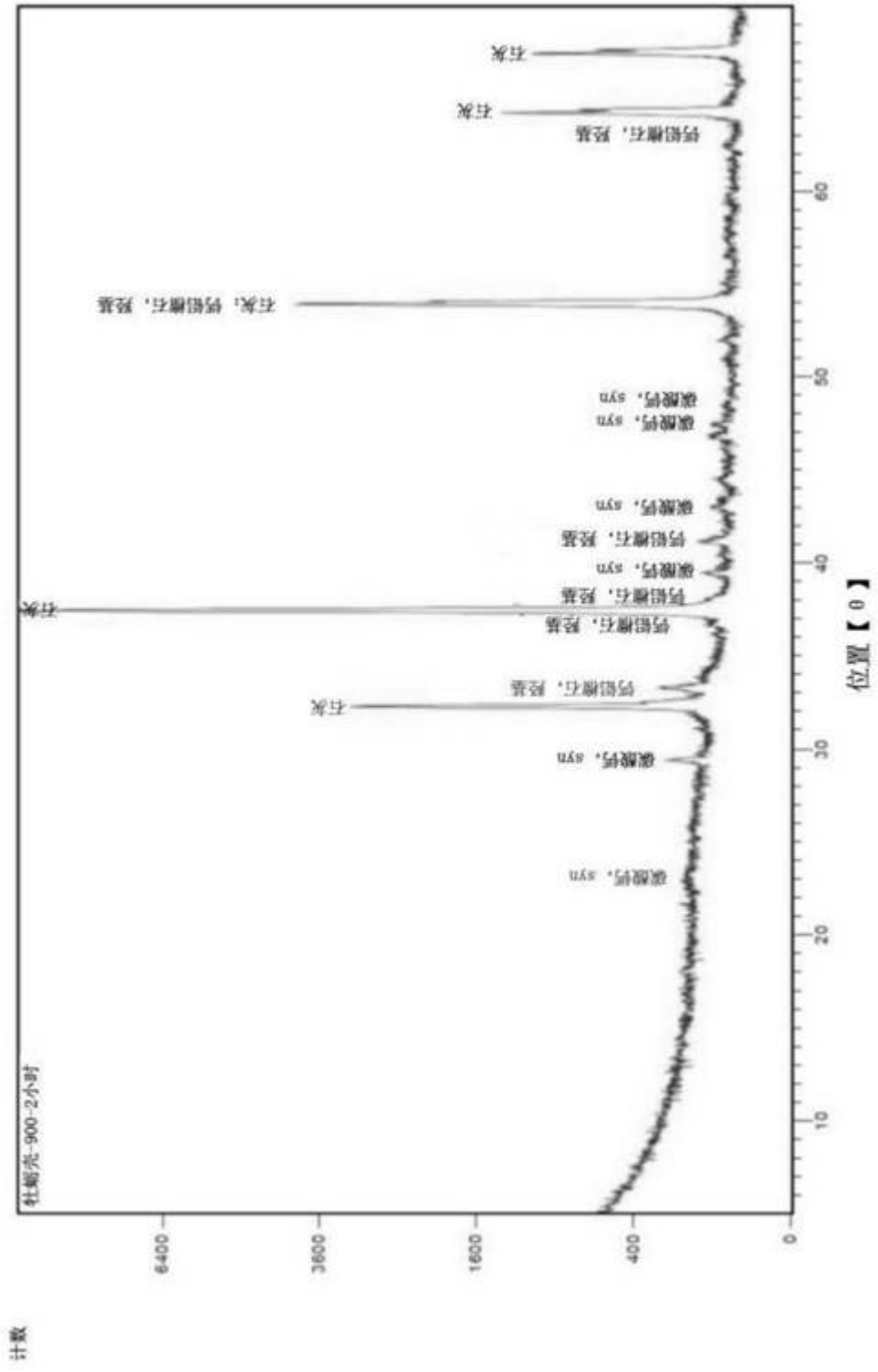

牡蛎壳-900-2小时
计数
6400
3600
1600
400
0
10
20
30
40
50
60
位置【°】
碳酸钙, syn
碳酸钙, syn
石灰
碳酸钙, syn
石灰
羟铝磷石, 羟基
碳酸钙, syn
碳酸钙, syn
羟铝磷石, 羟基
碳酸钙, syn
羟铝磷石, 羟基
石灰
羟铝磷石, 羟基
石灰
石灰, 羟铝磷石, 羟基
碳酸钙, syn
碳酸钙, syn
羟铝磷石, 羟基
石灰
石灰

图1



图2

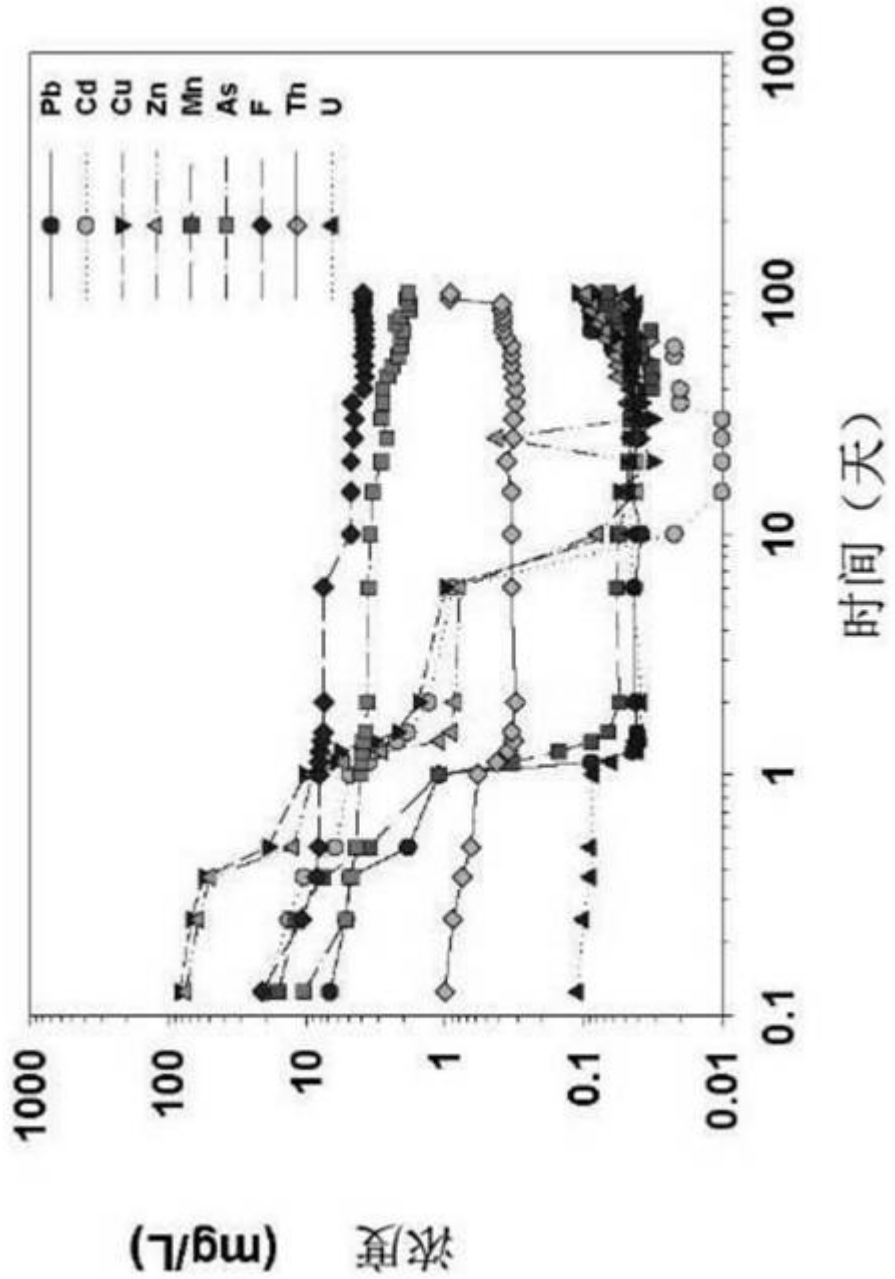

Pb
Cd
Cu
Zn
Mn
As
F
Th
U
1000
100
10
1
0.1
0.01
浓度 (mg/L)
0.1
1
10
100
1000
时间（天）

图3

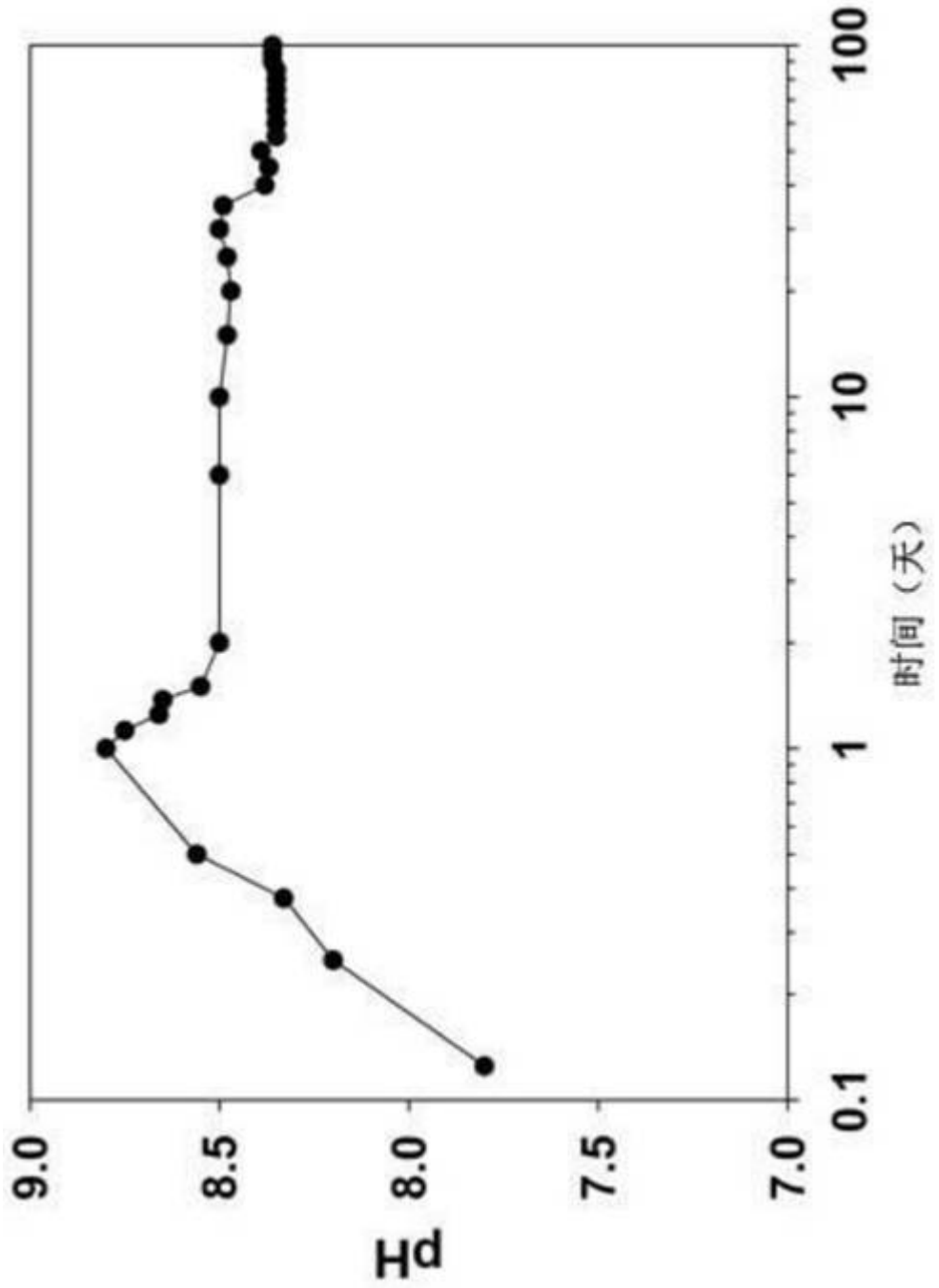


图4