



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114480860 B

(45) 授权公告日 2022.12.23

(21) 申请号 202210024994.5

(22) 申请日 2022.01.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114480860 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号
专利权人 贵州师范大学

(72) 发明人 顾汉念 李宛研 杨永琼 王宁 李泽海

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901
专利代理师 袁善民

(51) Int.Cl.

G22B 7/04 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 59/00 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 55/07 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112011691 A, 2020.12.01

CN 102674643 A, 2012.09.19

CN 101182601 A, 2008.05.21

CN 103922416 A, 2014.07.16

CN 110607537 A, 2019.12.24

US 2015368755 A1, 2015.12.24

审查员 高志开

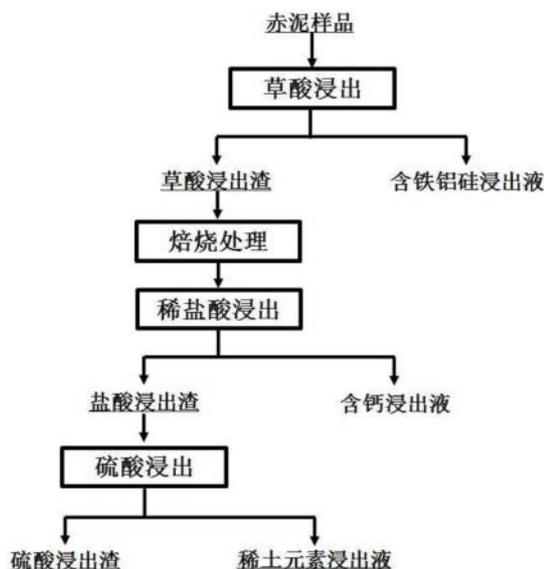
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法

(57) 摘要

本发明涉及稀土元素回收技术领域,具体涉及一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法。包括以下步骤:将赤泥用草酸溶液浸出后固液分离得到草酸浸出渣和草酸浸出液;将草酸浸出渣进行焙烧后用稀盐酸溶液浸出后固液分离得到盐酸浸出渣和盐酸浸出液;将盐酸浸出渣用硫酸溶液浸出后固液分离得到富含稀土的浸出液和硫酸浸出渣。本发明通过使用草酸-稀盐酸-硫酸多级提取稀土元素的方法,实现从赤泥中提铁-除钙-选择性浸出稀土元素,稀土元素浸出率在80%以上,且铁铝硅元素的浸出在20%以下的技术目的。



1. 一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将赤泥用草酸溶液浸出后固液分离得到草酸浸出渣和草酸浸出液;

(2) 将草酸浸出渣进行焙烧后用盐酸溶液浸出后固液分离得到盐酸浸出渣和盐酸浸出液;

所述焙烧为在520℃条件下保温0.5h,盐酸溶液的浓度为0.05mol/L,浸出反应时间2.5h,室温反应并在振荡条件下进行;

(3) 将盐酸浸出渣用硫酸溶液浸出后固液分离得到富含稀土的浸出液和硫酸浸出渣;

所述稀土元素为钪;

所述硫酸溶液浓度为1.0-2.0mol/L。

2. 根据权利要求1所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述步骤(1)中:赤泥在用草酸溶液浸出前经烘干、研磨和过筛处理,所述过筛为过100目筛。

3. 根据权利要求1所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述步骤(1)草酸溶液浓度为1mol/L,反应时间2h,反应温度75℃,浸出过程在振荡条件下进行,所述赤泥和草酸溶液的料液比为50g:750mL。

4. 根据权利要求1所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述草酸浸出渣和盐酸溶液的料液比为1g:100mL。

5. 根据权利要求1所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,反应时间0.5-5h,反应温度25-95℃,并在振荡条件下进行。

6. 根据权利要求5所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述盐酸浸出渣和硫酸溶液的料液比为1g:(5-10)mL。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,其特征在于,所述草酸浸出液用于回收铁。

一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土元素回收技术领域,具体涉及一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法。

背景技术

[0002] 稀土元素因其具有优异的磁、光、电性能,在大幅度改善其他产品的质量和性能方面拥有优异的效果,被广泛应用于冶金、军事、材料化工等领域。赤泥作为铝土矿生产氧化铝过程中产生的固体废弃物,每生产1吨氧化铝排放1-1.5吨赤泥。我国大部分铝土矿为一水硬铝石为主的喀斯特型铝土矿,伴生稀土元素含量高,经氧化铝提取,稀土元素在其排放赤泥中的含量是铝土矿的2倍,具有综合利用潜力。

[0003] 现已有公开了多种从赤泥中将稀土金属提取到溶液中的方法,主要涉及以下方法:(a)直接用无机酸浸出赤泥中的稀土元素,如中国专利(公开号CN108504860A),采用阴离子交换树脂吸附脱除氯化铁配合物离子,得到脱铁含钪溶液;该方法属于强酸浸出过程,酸用量大,铁钪分离步骤复杂,没有实现在浸出过程对稀土元素进行选择提取。(b)硫酸化焙烧赤泥后浸出稀土元素,如中国专利(公开号CN106086436A)公开了一种从赤泥中选择性浸出钪和钠的方法,该方法硫酸浓度高,且硫酸酸化过程涉及的焙烧温度高。类似地,中国专利(公开号CN106086436A)提出采用浓硫酸使赤泥硫酸盐化,后在高温下进行焙烧,球磨后进行多级水浸和水洗,得到富钪浸出液;该方法同样涉及浓酸和高温焙烧。(c)添加助剂与赤泥高温焙烧后进行浸出提取稀土,中国专利(公开号CN105483383A)和中国专利(公开号CN 110331289A)分别提出添加碳酸盐和铵盐和赤泥进行混合焙烧,然后进行稀土元素的浸出。另外,已报道的相关技术还包括有物理分选与化学溶出结合的手段,如通过还原焙烧-磁选除铁、酸浸除硅、氢氧化钠溶液浸出除铝得到含钪滤渣(中国专利,公开号CN 105331837A)。总体上,已有技术存在酸浓度高、焙烧温度高能耗大,或者是稀土浸出的选择性差,导致的铁、铝等元素与稀土分离过程复杂。

[0004] 已有研究表明,稀土元素的赋存形态主要以类质同象形式存在于钛质物相、磷酸盐和碳酸盐物相中,其中钪主要是以类质同象的形式赋存在含铁的物相中。强酸固然可以实现各种物相晶格的破坏溶出,稀土也进入液相。但是该过程提取很难实现对稀土的选择性浸出,也就是说铁、铝、钠、硅也会发生大量地溶解,造成后续的萃取或离子交换法的分离过程复杂,且成本高。浓硫酸焙烧或者是铵盐加入焙烧,主要是让赤泥中的大部分氧化物生成复盐,而钪等稀土元素的复盐可溶,从而实现了选择性。但是这种过程又出现铁等高含量的组份没能得到有效回收利用。上述分析可以看出,国内外从赤泥中提取稀土金属的方法众多,但较少涉及到先回收铁,再从回收铁的残渣选择性浸出得到富稀土的溶液。

发明内容

[0005] 基于上述内容,本发明提供一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,用草酸-稀盐酸-硫酸多级提取稀土元素的方法,实现从赤泥中提铁-除钙-选择性浸出稀土的技术目

的。

[0006] 本发明的技术方案,一种从赤泥中选择性浸出稀土元素的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将赤泥用草酸溶液浸出后固液分离得到草酸浸出渣和草酸浸出液(草酸可以和三价铁形成溶液,这个草酸三价铁是溶液态);

[0008] (2) 将草酸浸出渣进行焙烧后用盐酸溶液浸出后固液分离得到盐酸浸出渣和盐酸浸出液;

[0009] (3) 将盐酸浸出渣用硫酸溶液浸出后固液分离得到富含稀土的浸出液和硫酸浸出渣。

[0010] 进一步地,所述稀土元素为钪。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)中:赤泥在用草酸溶液浸出前经烘干、研磨和过筛处理,所述过筛为过100目筛,筛后赤泥粒径小于150 μm 。

[0012] 进一步地,所述步骤(1)草酸溶液浓度为1mol/L,反应时间2h,反应温度75 $^{\circ}\text{C}$,浸出过程在振荡条件下进行。

[0013] 进一步地,所述赤泥和草酸溶液的料液比为50g:750mL。

[0014] 进一步地,所述步骤(2)中,焙烧为在520 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温0.5h,盐酸溶液的浓度为0.05mol/L,浸出反应时间2.5h,室温反应并在振荡条件下进行。

[0015] 进一步地,所述草酸浸出渣和盐酸溶液的料液比为1g:100mL。

[0016] 进一步地,所述步骤(3)中,硫酸溶液浓度为1.0-2.0mol/L,反应时间0.5-5h,反应温度25-95 $^{\circ}\text{C}$,并在振荡条件下进行。

[0017] 进一步地,所述盐酸浸出渣和硫酸溶液的料液比为1g:(5-10)mL。

[0018] 进一步地,所述草酸浸出液用于回收铁,在太阳光或紫外光照射下可以转变成草酸亚铁沉淀,从而实现铁元素的回收和利用。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0020] 本发明制备的草酸浸出液中铁浸出率高于70%,因此得到的草酸浸出液可沉淀草酸亚铁进行回收利用;稀土则富集在草酸浸出渣中,草酸浸出渣经低温焙烧将其中的草酸钙转化为碳酸钙,然后用盐酸溶液浸出去除钙元素,稀土元素仍然存在于盐酸浸出渣中,再将盐酸浸出渣置于硫酸溶液中进行浸出,可以实现从赤泥中选择性浸出稀土元素,在最终的硫酸浸出液中稀土元素浸出率可达80%以上,铁、铝、硅浸出率20%以下。实现稀土浸出率明显高于常量化学元素铁、铝、硅等,有利于后续稀土的萃取等分离纯化。

[0021] 基于稀土元素在赤泥中的赋存状态,即钪主要以类质同象形式存在于铁氧化物(包括赤铁矿和针铁矿等)或钛氧化物中,稀土主要存在于铁质矿物相、磷酸盐和碳酸盐矿物中。一般湿法提取很难有选择性,也就是说强无机酸要溶解稀土,铁质矿物必须受到破坏并溶解,另外铝、钠、硅也会发生大量地溶解,从而导致稀土元素无法有效的分离提取。为解决上述技术问题,本发明利用草酸稀土盐不溶,但可以有效络合溶解铁、硅、铝,分离(其实是回收)大部分的铁和铝,让稀土元素富集在草酸渣中。进而采用中低温焙烧,让新生成的草酸钙转变为稀盐酸可以去除的碳酸钙。通过上述两步,稀土元素得到了富集。该过程的机理是①草酸稀土盐不溶,②稀盐酸也无法溶出稀土,所以本发明进一步采用相对较稀的硫酸提取了稀土元素,这个时候稀土的浸出率很高,而铁铝等相对低。因此,稀土损失率低,稀土元素在浸出渣中进一步富集。最终采用低浓度的硫酸选择性提取稀土元素,稀土提取率

高,而铁、铝、硅等的提取率明显比其它方法低,实现了选择性提取。

[0022] 本发明在不影响铁分离回收的基础上,实现稀土和铁的有效分离,具有明显选择性地得到富稀土的溶液。所用草酸、盐酸、硫酸浓度均不高,具有相对的环境友好性。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例分离流程图。

具体实施方式

[0024] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0025] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0026] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0027] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0028] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0029] 本发明以下实施例中,所用赤泥来源为贵州地区某拜耳法赤泥,各金属元素含量为氧化铁16%,氧化铝22%,氧化钙18%,氧化硅17.5%,氧化钠4%,氧化钛4.7%,氧化钾和氧化镁各1.5%。

[0030] 实施例1

[0031] 将赤泥烘干研磨后过100目筛,称取50g赤泥,加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L),置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h),过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液;将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为520℃,焙烧时间为0.5h,取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸,置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h),过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液;最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入1mol/L硫酸溶液(液固比5mL/g),置于95℃恒温水浴振荡器中反应3h,过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0032] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限;对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析,并通过如下公式计算元素浸出率:元素i浸出率=(硫酸浸出液中元素i浓度g/L×硫酸浸出液体积L)/(赤泥中元素i含量wt%×赤泥

用量g) × 100%; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为82.5%, 铁浸出率为3.4%、铝浸出率为3.3%、硅浸出率为1.5%。

[0033] 实施例2

[0034] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为520℃, 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入1mol/L硫酸溶液(液固比10mL/g), 置于95℃恒温水浴振荡器中反应0.5h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0035] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素i浸出率 = (硫酸浸出液中元素i浓度g/L × 硫酸浸出液体积L) / (赤泥中元素i含量wt% × 赤泥用量g) × 100%; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为87%, 铁浸出率12%、铝浸出率为2.6%、硅浸出率为1%。

[0036] 实施例3

[0037] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为520℃, 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入1mol/L硫酸溶液(液固比10mL/g), 置于95℃恒温水浴振荡器中反应4h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0038] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素i浸出率 = (硫酸浸出液中元素i浓度g/L × 硫酸浸出液体积L) / (赤泥中元素i含量wt% × 赤泥用量g) × 100%; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为92%, 铁浸出率15.8%、铝浸出率为4%、硅浸出率为1%。

[0039] 实施例4

[0040] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为520℃, 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入1mol/L硫酸溶液(液固比5mL/g), 置于95℃恒温水浴振荡器中反应5h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0041] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素i浸出率 = (硫酸浸出液中元素i浓度g/L × 硫酸浸出液体积L) / (赤泥中元素i含量wt% × 赤泥

用量g) × 100% ; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为85% , 铁、铝浸出率为3.5% , 硅浸出率为1.6%。

[0042] 实施例5

[0043] 将赤泥烘干研磨后过100目筛,称取50g赤泥,加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L),置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h),过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液;将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为520℃,焙烧时间为0.5h,取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸,置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h),过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液;最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入1mol/L硫酸溶液(液固比5mL/g),置于95℃恒温水浴振荡器中反应0.5h,过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0044] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限;对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析,并通过如下公式计算元素浸出率:元素i浸出率=(硫酸浸出液中元素i浓度g/L×硫酸浸出液体积L)/(赤泥中元素i含量wt%×赤泥用量g)×100%;计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为85.6%,铁浸出率3.2%,铝、硅浸出率分别为2.2%、1.6%。

[0045] 实施例6

[0046] 将赤泥烘干研磨后过100目筛,称取50g赤泥,加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L),置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h),过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液;将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为520℃,焙烧时间为0.5h,取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸,置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h),过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液;最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入2mol/L硫酸溶液(液固比5mL/g),置于80℃恒温水浴振荡器中反应3h,过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0047] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限;对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析,并通过如下公式计算元素浸出率:元素i浸出率=(硫酸浸出液中元素i浓度g/L×硫酸浸出液体积L)/(赤泥中元素i含量wt%×赤泥用量g)×100%;计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为85%,铁浸出率19%,铝浸出率为4.3%、硅浸出率为1.5%。

[0048] 实施例7

[0049] 将赤泥烘干研磨后过100目筛,称取50g赤泥,加入750mL草酸溶液(浓度为1mol/L),置于恒温水浴振荡器中反应(75℃反应2h),过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液;将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧,焙烧温度为520℃,焙烧时间为0.5h,取出后按照料液比1g:100mL加入0.05mol/L稀盐酸,置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h),过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液;最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入2mol/L硫酸溶液(液固比5mL/g),置于25℃恒温水浴振荡器中反应3h,过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0050] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限;对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析,并通过如下公式计算元素浸出率:元素i浸出率=(硫酸浸出液中元素i浓度g/L×硫酸浸出液体积L)/(赤泥中元素i含量wt%×赤泥

用量 g) $\times 100\%$; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为 80% , 铁浸出率 3% , 铝、硅浸出率均为 1.5% 。

[0051] 实施例8

[0052] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为 1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75°C 反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为 520°C , 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比 $1\text{g}:100\text{mL}$ 加入 0.05mol/L 稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入 2mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应2h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0053] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素 i 浸出率 = (硫酸浸出液中元素 i 浓度 $\text{g/L} \times$ 硫酸浸出液体积 L) / (赤泥中元素 i 含量 $\text{wt}\% \times$ 赤泥用量 g) $\times 100\%$; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为 83% , 铁浸出率 18% , 铝、硅浸出率分别为 3.9% 、 1.7% 。

[0054] 实施例9

[0055] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为 1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75°C 反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为 520°C , 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比 $1\text{g}:100\text{mL}$ 加入 0.05mol/L 稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入 2mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应5h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0056] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素 i 浸出率 = (硫酸浸出液中元素 i 浓度 $\text{g/L} \times$ 硫酸浸出液体积 L) / (赤泥中元素 i 含量 $\text{wt}\% \times$ 赤泥用量 g) $\times 100\%$; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为 85% , 铁浸出率 19% , 铝浸出率为 4.8% 、硅浸出率 1.7% 。

[0057] 实施例10

[0058] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取50g赤泥, 加入750mL草酸溶液(浓度为 1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75°C 反应2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 将赤泥的草酸浸出渣放入马弗炉中焙烧, 焙烧温度为 520°C , 焙烧时间为0.5h, 取出后按照料液比 $1\text{g}:100\text{mL}$ 加入 0.05mol/L 稀盐酸, 置于恒温水浴振荡器中反应(室温反应2.5h), 过滤得到赤泥的盐酸浸出渣和盐酸浸出液; 最后在赤泥的盐酸浸出渣中加入 1.5mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应3h, 过滤得到富含稀土元素的硫酸浸出液。

[0059] 分别对草酸浸出液、盐酸浸出液进行元素分析得知稀土元素含量低于检测限; 对富含稀土元素(钕)的浸出液中各元素进行分析, 并通过如下公式计算元素浸出率: 元素 i 浸出率 = (硫酸浸出液中元素 i 浓度 $\text{g/L} \times$ 硫酸浸出液体积 L) / (赤泥中元素 i 含量 $\text{wt}\% \times$ 赤泥

用量 g) $\times 100\%$; 计算得到富含稀土元素的浸出液中的稀土提取率为 80% , 铁浸出率 15% 、铝浸出率为 3.9% 、硅浸出率 1.7% 。

[0060] 如果不采用本技术提出的草酸-稀盐酸-硫酸多级提取稀土元素的方法, 直接采用 $1.0-2.0\text{mol/L}$ 的硫酸浸出本技术选用的赤泥样品, 进行了效果的对比:

[0061] 对比案例1

[0062] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取 50g 赤泥, 在赤泥中直接加入 1mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应 3h , 过滤得到硫酸浸出液(此对比案例的硫酸浸出条件对应于实施例1)。同样的方法计算得到浸出液中的稀土元素提取率为 5.8% , 铁浸出率为 1.7% , 铝的浸出率为 11.6% , 硅浸出率为 2% 。

[0063] 对比案例2, 在对比案例1基础上, 增加液固比进行对比。

[0064] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取 50g 赤泥, 在赤泥中直接加入 1mol/L 硫酸溶液(液固比 10mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应 0.5h , 过滤得硫酸浸出液(此对比案例中除反应时间外的硫酸浸出条件对应于实施例2)。同样的方法计算得到浸出液中的稀土元素提取率约为 74% , 铁浸出率为 19% , 铝的浸出率为 44% , 硅浸出率为 48% 。硅铝的溶出生成果冻状凝胶, 导致过滤分离困难。

[0065] 对比案例3, 在对比案例1基础上, 同时增加酸浓度和反应时间进行对比。

[0066] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取 50g 赤泥, 在赤泥中直接加入 2mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应 5h , 过滤得硫酸浸出液(此对比案例的硫酸浸出条件对应于实施例9)。同样的方法计算得到浸出液中的稀土元素提取率约为 86% , 同时铁浸出率为 40% , 铝的浸出率为达到 62% , 硅浸出率为 1.2% 。

[0067] 由上述对比案例可见, 虽然硫酸可以直接浸出赤泥中的稀土元素, 但是硫酸用量低时, 稀土元素浸出率低, 提高硫酸用量, 稀土元素其选择性差, 铁铝等元素的浸出高。不具有本技术提出的有益效果, 即最终的硫酸浸出液中稀土元素浸出率可达 80% 以上, 且铁、铝、硅浸出率均在 20% 以下。

[0068] 同样地, 如果在草酸浸后, 不采用焙烧处理和稀盐酸除钙, 直接采用 $1.0-2.0\text{mol/L}$ 的硫酸浸出本技术选用的赤泥样品, 也进行了效果的对比:

[0069] 对比案例4

[0070] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取 50g 赤泥, 加入 750mL 草酸溶液(浓度为 1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75°C 反应 2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 在赤泥的草酸浸出渣中直接加入 1mol/L 硫酸溶液(液固比 10mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应 0.5h , 过滤得硫酸浸出液(此对比案例的硫酸浸出条件对应于实施例2和对比案例2)。同样的方法计算得到硫酸浸出液中的稀土元素提取率约为 42% , 同时铁浸出率为 18% , 铝的浸出率为 1.8% , 硅浸出率为 2% 。

[0071] 对比案例5

[0072] 将赤泥烘干研磨后过100目筛, 称取 50g 赤泥, 加入 750mL 草酸溶液(浓度为 1mol/L), 置于恒温水浴振荡器中反应(75°C 反应 2h), 过滤后得到赤泥的草酸浸出渣和草酸浸出液; 在赤泥的草酸浸出渣中直接加入 2mol/L 硫酸溶液(液固比 5mL/g), 置于 95°C 恒温水浴振荡器中反应 5h , 过滤得硫酸浸出液(此对比案例的硫酸浸出条件对应于实施例9和对比案例3)。同样的方法计算得到硫酸浸出液中的稀土元素提取率约为 74% , 同时铁浸出率为 26% ,

铝的浸出率为4%，硅浸出率为2%。

[0073] 由上述对比案例可见，不经过稀盐酸除钙的话，由于草酸浸出生成的草酸钙可以包覆稀土物相，使硫酸难以接触稀土元素。本技术中通过焙烧转化去除钙，可实现稀土元素浸出率的提高。所以导致对比案例4和5的浸出率低于实施案例9；对比案例5提高了硫酸浓度，但稀土元素其选择性差不如实施案例9，铁元素的浸出高于20%。因此，同样不具有本发明技术方案的有益效果，即硫酸浸出液中稀土元素浸出率可达80%以上，且铁、铝、硅浸出率在20%以下。

[0074] 以上所述仅为本发明的较佳实施例，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、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

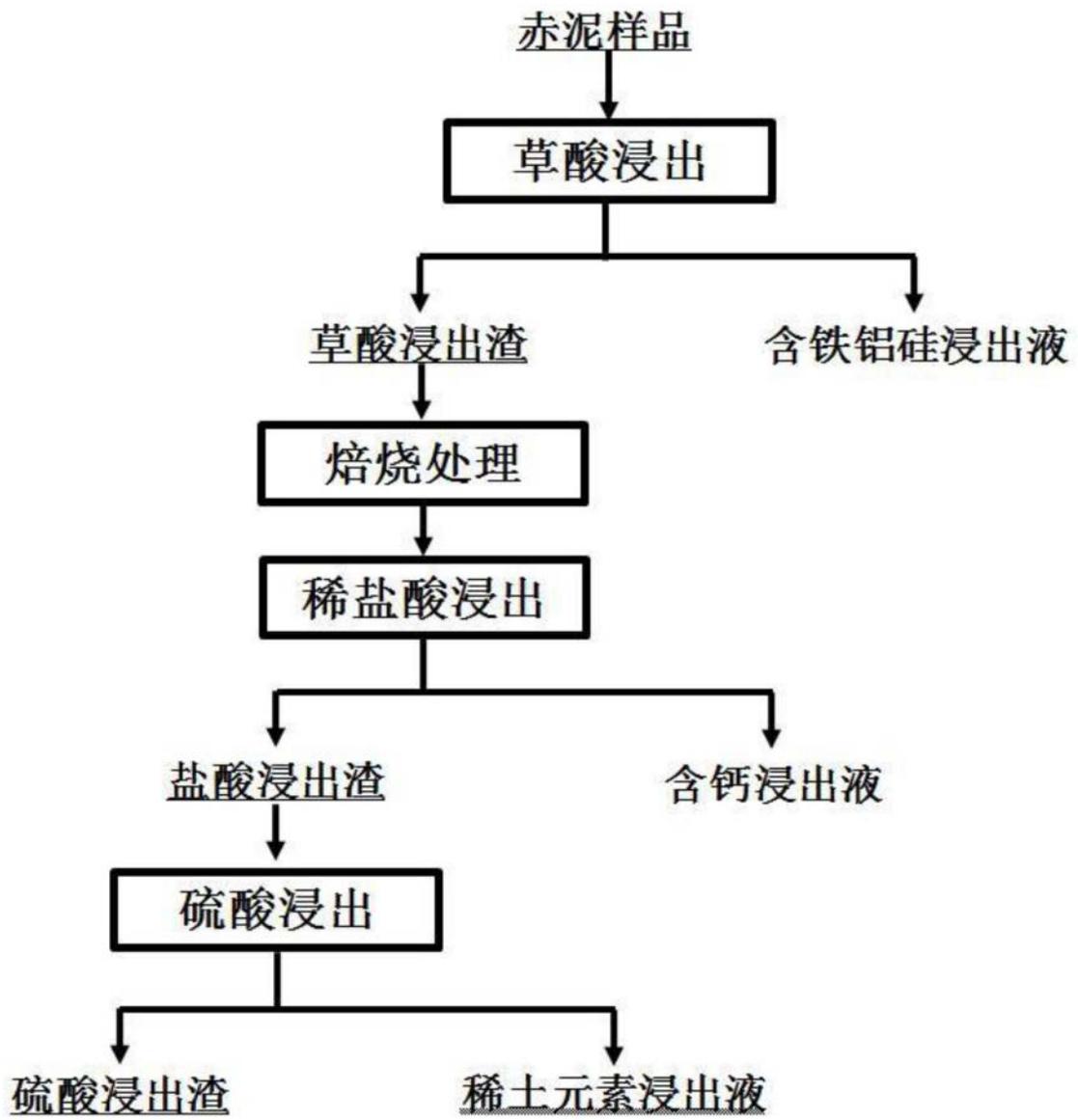


图1