

稀土湿法冶炼废水处理与资源化研究

饶义平

杨丕坤

(中国热带农业科学院测试中心, 海南儋州 571737)

(四川攀西稀土有限责任公司, 西昌 615000)

摘要 对某稀土湿法冶炼工艺进行了以清洁生产为核心的技改方案研究. 在清洁工艺设计的基础上, 通过工艺原理分析和试验, 说明其革新工艺的经济有效性: 从酸浸废液中回收硫酸亚铁 3000t; 从碱转废液中回收硫酸钠 3000t; 从废水中回收冰晶石, 氟回收率 86%; 生产废水排放量削减 58%; 废水泥量削减 90%; 直接经济效益年 150 万元以上; 排水中 F^- 和含盐量均可达到排放标准要求.

关键词 稀土, 清洁生产, 湿法冶炼, 废水处理, 资源回收.

Study on Resources and Separate Treatment of Wastewater from Rare Earths Hydro-Smelting

Rao Yiping

(Test Center, China Academy of Tropical Agriculture, Hainan Danzhou 571737, China)

Yang Pikun

(Panxi Rare Earths Company Ltd. Xichang 615000)

Abstract In the paper, cleaner production is being adopted to the technological transformation of rare earths hydro-smelting. On the basis of the cleaning process design the economy and reasonability were expounded by tests and analysis of process principle: reuse 3000t/a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ from acid wastewater; reuse 3000t/a Na_2SO_4 from alkaline wastewater; F^- could be recovered at the rate of 86%; the quantity of wastewater can be reduced by 58% and of waste rock can be reduced 90%; the economical benefits can reach above 150 ten thousand Yuan per year the effluent meet with the national standards.

Keywords rare earths, cleaner production, hydro-smelting, resource recovery, wastewater treatment.

某厂采用我国近年来研究推出的氧化焙烧氟碳铈精矿-化学法分离工艺生产纯铈产品和氯化稀土. 在生产过程中, 要排放较多含有化工原料的废水和废渣, 既浪费了资源又增大了环境治理费用, 影响了该工艺先进性的发挥和综合经济效益^[1]. 为此, 笔者对该厂工艺进行了以清洁生产为核心的技改方案研究.

1 生产过程中的清洁生产^[2, 3]

1.1 复盐分离工段和酸性溶液

该工段是根据轻稀土的硫酸盐与硫酸钠可生成难溶于过量硫酸钠酸性溶液的复盐沉淀的原理分离非稀土元素, 复盐滤饼去下工段, 酸性滤液去废水站处理.

(1) 酸性滤液性质 酸性滤液浓度较稳定, 含 F^- $5.2g \cdot L^{-1}$, $Fe_2(SO_4)_3$ $30g \cdot L^{-1}$, H_2SO_4 $8\% \sim 10\%$ 以及 Na_2SO_4 等, 日排量约 $60m^3$. 该废水用石灰直接中和处理, 折年损失硫酸 1400t, 耗石灰 1000t, 既浪费了化工原料, 又增加了废水处理费用, 产生大量化学泥浆.

(2) 回收硫酸亚铁 硫酸亚铁是本工艺使用的主要化工原料, 故采用铁屑法回收酸滤液中的高浓度硫酸, 所制取的硫酸亚铁可完全满足生产需要. 试验表明, 在恰当控制中和酸度和浓缩度条件下, 可获得工业级硫酸亚铁, 产品中

F^- 浓度小于 0.2%, NaF 、 Na_2SO_4 等杂质保留在分离硫酸亚铁结晶后的母液中. 母液日产生量约 $10m^3$, 去废水站处理, 日回收工业级 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 达 10t, 废水中硫酸回收率达 75%. 工艺流程如图 1.

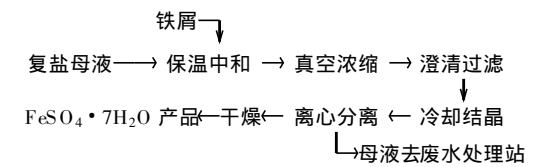


图 1 复盐酸母液中硫酸回收工艺流程

1.2 碱转化工段和硫酸钠废水

碱转化是用 $NaOH$ 水溶液处理复盐, 复盐先溶入溶液中, 溶液中的稀土再生成氢氧化物沉淀, 使其与杂质进一步分离. 稀土沉淀经分

离、洗涤后去下工段, 碱性硫酸盐废水去废水处理站.

(1) 碱性硫酸钠废水性质 该废水含 Na_2SO_4 $43g \cdot L^{-1}$, F^- $0.46g \cdot L^{-1}$, pH 值 9~10, 日排放量约 $300m^3$, 折年排放硫酸钠 3873t. 废水经除氟处理后外排, 其排水盐浓度超过农田灌溉水质标准 GB5084-85 约 10 倍, 造成周围农田盐危害.

(2) 回收硫酸钠 硫酸钠是本工艺中使用的主要化学原料, 因含有 F^- 、Th 杂质, 而未考虑回收利用, 造成资源浪费和环境污染. 经取样分析, 碱转母液和第 1 次洗涤液中化学品数量已占总量的 98.6%, 见表 1.

试验表明, 采用逆流洗涤及洗涤液套用增

表 1 碱转废水组成和性质/ $g \cdot L^{-1}$

项 目	产生量/ $m^3 \cdot d^{-1}$	Na^+	OH^-	SO_4^{2-}	F^-	Th/ $mg \cdot L^{-1}$
碱转母液+ 第 1 次洗液	60	70.6	1.56	143.5	1.24	0.001
滤饼洗涤液	240	0.24		0.498	0.009	< 0.001

浓方式, 可得到高浓度硫酸钠废液, 经热法浓缩结晶工艺, 即得到工业级 Na_2SO_4 , 成品中 F^- 浓度小于 0.2%, 残留母液 $8m^3 \cdot d^{-1}$ 左右, 废母液去废水站与硫酸亚铁废母液混合处理. 日回收

工业级 Na_2SO_4 达 10t, 废水中硫酸钠回收率为 80.1%. 工艺流程如图 2.

1.3 从混合废母液中回收冰晶石

当提取硫酸亚铁后的废母液与提取硫酸钠

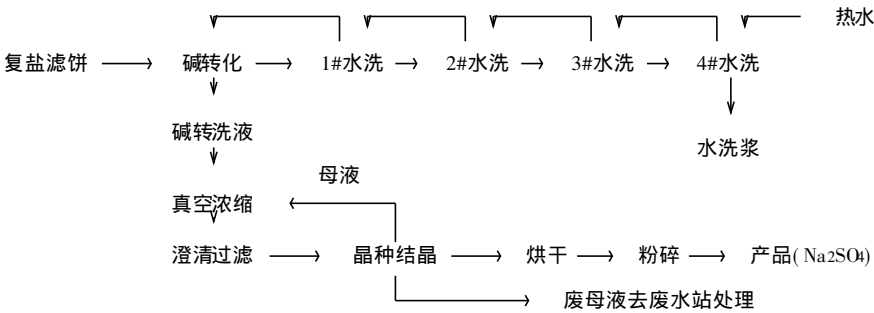


图 2 碱转洗液中硫酸钠回收工艺流程

后的废碱性母液混合后, 澄清过滤, 可得到 F^- 浓度为 $18.6g \cdot L^{-1}$ 的滤液, 加入硫酸铝可制取冰晶石, 回收氟元素. 试验表明, 用硫酸将滤液酸化到 pH5.0~5.5, 在加热搅拌下加入硫酸铝粉末, 反应 60min, 趁热过滤, 洗涤滤饼, 烘干后即得冰晶石(表 2). 废液和洗水去废水站处理.

工艺流程如图 3.

冰晶石回收过程中 F^- 回收率为 86%, 折年回收冰晶石 170t, 产品质量基本符合工业品标准. 回收冰晶石后的废水 F^- 浓度仅为 $2g \cdot L^{-1}$, pH 值为 2, 为石灰中和除氟创造了条件.

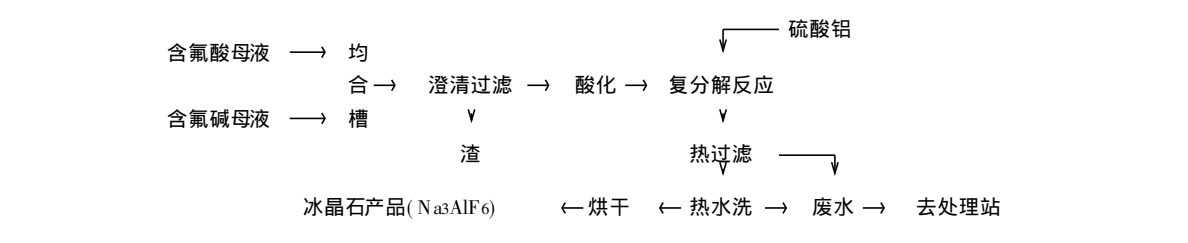


图3 冰晶石回收工艺流程

表 2 工业冰晶石与回收冰晶石质量指标/ %

项目	F	Na	Al	SiO ₂ + Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O
工业品	> 51.5	< 32.0	> 12.5	< 0.6	< 0.1	< 1.5
回收品	52.85	28.8	13.5	0.7	0.60	1.2

2 废水处理

2.1 废水性质和处理工艺

分类回收化学品的综合废水pH值约8.5,

F^- 为 $29.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 全盐量 (过滤性残渣) $830\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SS $468\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 排放量 $250\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. 采用图 4 所示废水处理工艺进行达标处理.

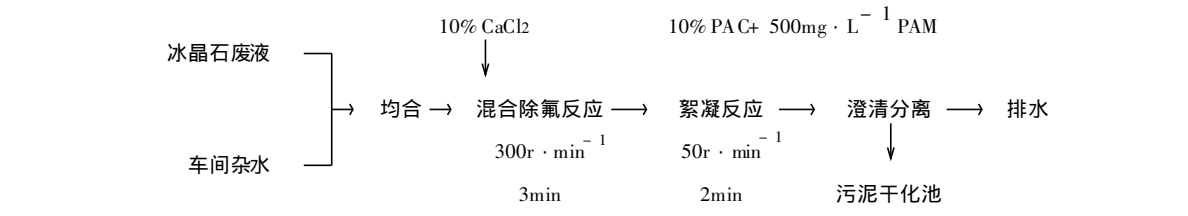


图 4 废水处理流程及控制条件

2.2 废水处理试验结果

从表 3、表 4、表 5 废水处理试验结果可知, 废水 Ca^{2+}/F^- 浓度比和 pH 值与残 F^- 关系极大. 当废水 pH 值 7.7~8.2, Ca^{2+}/F^- 比 7~10 时, 可实现废水达标排放 ($F^- \leq 10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 含盐量 $\leq 1500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 本废水按最佳条件投入药剂后, 其 pH 值正处于最佳范围, 废水处理操作十分简便.

表 3 Ca^{2+} 理论和实际用量与残 F^- 的关系/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

加 CaCl_2	投入 Ca^{2+}	处理后水中 F^-	Ca^{2+} 理论用量	Ca^{2+} 过量倍数
300	108	13.5	18.5	4.8
400	144	11.5	22.2	5.5
600	216	8.9	29.1	6.4
800	288	8.1	31.5	8.1
1000	360	7.5	33.5	9.1

3 综合分析

3.1 工艺比较

采用废水分类处理与原工艺相比有明显优点: ①利于废硫酸和硫酸钠的回收, 生产中不再外购硫酸亚铁和元明粉, 降低生产成本; ②综合废水中不象原工艺废水含大量腐蚀性极强的游离硫酸和氢氟酸, 因而废水处理设施防护要求相应降低, 可节约部分基建费用; ③由于回收废硫酸大大降低了化学污泥产生量, 回收元明粉后废水含盐量才能达标排放, 并节约大量洗涤水.

3.2 经济效益分析

采用废水分类处理和资源化技术的经济效益见表 6.

3.3 环境效益分析

表 4 排水中残 F⁻ 浓度与 pH 值的关系

pH 值	6.50	7.00	7.50	7.75	7.90	8.00	8.28	8.40	8.70
F ⁻ /mg·L ⁻¹	15.6	13.1	11.7	7.5	7.7	8.2	10.4	11.6	12.9

表 5 CaCl₂-PAC-PAM 复合絮凝试验结果/mg·L⁻¹

水样 编号	试验条件			试验结果			
	CaCl ₂	PAC	PAM	F ⁻	SS	pH	含盐量
废水				29.0	468	8.54	830
B-1	400	300	3	10.5	8.5	8.35	1014
B-2	600	300	3	8.4	7.2	8.03	1170
B-3	800	300	3	7.7	6.7	7.90	1325
B-4	1000	300	3	7.5	5.3	7.75	1510

表 6 废水分类处理的直接经济效益

项目	数量 /t·a ⁻¹	参考单价 /元·t ⁻¹	产值 /万元·a ⁻¹	利税 /万元·a ⁻¹
回收硫酸亚铁	3000	500	150	50
回收硫酸钠	3000	550	165	80
回收冰晶石	170			
节约石灰	1000	200	20	20
合计			335	150

表 7 监测结果与比较

项目	H ⁺ /mol·L ⁻¹	F ⁻ /mg·L ⁻¹	Na ⁺ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	废水量/m ³ ·d ⁻¹	污泥量/m ³ ·d ⁻¹
原处理废水	0.16	710	7250	17400	600	30
分类处理废水		29	240	510	250	3
减污量/t·d ⁻¹	-4.7 ¹⁾	-0.4	-4.3	-10.3	-350	-27 ²⁾

1) 折 100% H₂SO₄ 2) 含水量 70%

废水分类处理和资源化的减污效果与原废水之比较见表 7。

4 结论

(1) 采用废水分类处理和回收化学品工艺, 其减污增效作用十分显著, 年从废水中回收硫酸亚铁 3000t, 硫酸钠 3000t, 冰晶石 170t, 节省石灰 1000t, 直接经济效益年 150 万元; 废水量削减 58%, 污泥量削减 90%, 实现废水含盐量达标排放。

(2) 通过试验, 得到一组最佳药剂投加量数

据及控制条件, 聚合氯化铝 300mg·L⁻¹, 聚丙烯酰胺 3mg·L⁻¹. 废水中 Ca²⁺/F⁻ 7~10, pH 值 7.7~8.2, 在此条件下能使废水中残氟和含盐量等指标达到国家标准 (GB8979-88 和 GB5084-85)。

参 考 文 献

1 唐文浩等. 稀土工业酸性含氟废水处理研究. 中国环境科学, 1996, 16(4): 267~270
2 丁树荣主编. 绿色技术. 南京: 江苏科技出版社, 1993. 71~94
3 天津化工研究院编. 化工产品手册. 北京: 化学工业出版社, 1991. 220, 222, 252