

文章编号:1673-9981(2014)04-0219-03

草酸沉淀稀土废水的治理现状^{*}

朱薇,刘志强,郭秋松,李伟,曹洪杨,陈怀杰

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东省稀土开发及应用研究重点实验室,广东 广州 510650

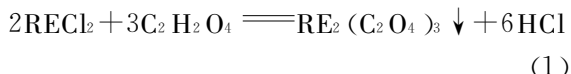
摘要:阐述了稀土冶炼过程中的草酸沉淀稀土废水的来源、成分和处理现状,介绍并总结了现有的各种处理方法,提出了对草酸沉淀稀土废水治理的建议。

关键词:稀土;草酸;废水

中图分类号:TF09

文献标识码:A

在湿法冶炼稀土的生产过程中会产生大量的各类废水,即使稀土原料和处理工艺不同,都有氯化稀土向氧化稀土转化的工序,都会产生草酸沉淀稀土废水。氯化稀土向氧化稀土转化的化学反应式为:

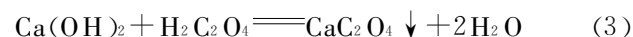


草酸沉淀稀土废水为盐酸(无机酸)与草酸(有机酸)的混合溶液,含盐酸约1.5~2.0 mol/L,含 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 约0.133~0.167 mol/L,此外,还含有微量草酸稀土和其它杂质。该类废水每年全国的排放量在270000 m³以上。因此,草酸沉淀稀土废水的处理一直是稀土冶炼废水治理的难点和重点。有效的治理草酸沉淀稀土废水可极大地减轻冶炼企业的环保压力,相应的治理措施及工艺具有广阔前景。

1 草酸沉淀稀土废水治理技术

1.1 石灰中和法

石灰中和法是目前工业上处理草酸沉淀稀土废水的主要方法。通过向废水中加入石灰乳液或烧碱,中和废水中的酸使废水达标。反应方程式为:



需要的设备主要有存储池、中和池、石灰乳配制

池和循环泵等。按此方法处理的废水清亮,pH为7~8,不含有害物质,达到了排放标准^[1]。刘祖文等人在此基础上增加了钡盐沉淀除镭和絮凝剂除锌、色素及悬浮物的工序,应用于处理赣州某稀土冶炼厂的草酸沉淀稀土废水,使其达到了排放标准^[2]。

石灰中和法操作简单、费用低廉,但劳动强度大、作业环境恶劣、渣量大且难处理,并且废水中的酸没有得到回收利用,石灰的大量使用还增加了资源浪费。在此基础上增加的钡盐沉淀和絮凝剂混凝工序,需增设各类反应池及泵等设备并购买钡盐等一次性试剂,增加了处理成本。

1.2 浓缩蒸馏法

根据草酸的特性和氯化氢与水共沸的原理,蔡英茂等人对包头市和发稀土厂草酸沉淀稀土废水进行了蒸发及冷凝试验研究。研究结果表明,通过蒸发冷凝,草酸沉淀稀土废水中盐酸的回收率约为93%,草酸的回收率可达98%^[3]。该方法回收了草酸沉淀稀土废水中的盐酸和草酸,既使废水达标排放,又回收了废水中的有用资源。但盐酸在较高温度下的腐蚀性极强,对设备的耐腐蚀性要求极高,大大增加了设备的投资,另外,在冷凝过程中,草酸会结晶析出,极易堵塞反应设备。

1.3 乳状液膜法

液膜法因其高效、选择性好、富集比高等特点,

收稿日期:2014-08-29

^{*} 基金项目:广州有色金属研究院青年基金(2013B004)

作者简介:朱薇(1981-),女,湖南长沙人,工程师,硕士。

在湿法冶金、废水处理等领域得到了广泛的应用。

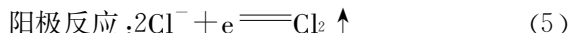
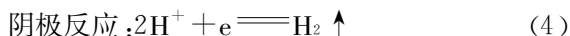
黄炳辉等人调节草酸沉淀稀土废水 $\text{pH} > 2.5$, 煤油:Span80:P₂₀₄ = 50:2:3(体积比),油:水 = 50:35 (3 mol/L HCl)(体积比),水:乳 = 33:1(体积比),在此条件下,经液膜一次性处理便可达到国家规定的排放标准,废水中的稀土回收率高达 99% 以上^[4]。

王晓娟等人用 NaAc 处理草酸沉淀稀土废水,使废水 pH 为 1.5~2.0,膜相:3% C272+2% L113B + N205(1:1)+煤油,内相 $c(\text{HCl}) = 2\text{mol/L}$,油内比 $R_{\text{oi}} = 3:1$,乳水比 $R_{\text{ew}} = 1:35$,提取时间 $t = 10\text{ min}$,温度为室温,搅拌机转速 250~300 r/min.在该工艺条件下,稀土废水经乳状液膜一次间歇式处理后,稀土的提取率为 96% 左右,处理后的稀土废水中的稀土浓度为 6.7 mg/L,达到了排放标准.乳液经破乳后,内水相溶液中 $c(\text{Re}_2\text{O}_3) = 18.4\text{ g/L}$,稀土的富集倍数在 100 以上^[5]。

乳状液膜法效率高,选择性好,广泛适用于各种稀土废水的处理,提高了稀土的收率,但需增加设备及试剂投入,未能对废水中的草酸和盐酸进行回收利用。

1.4 电解法

刘志强等人以钛基涂钎钛金属板或网为阳极,以钛板或网为阴极,用离子交换膜将阳极室与阴极室隔开,以 H^+ 浓度为 0.001~10 mol/L 的酸性溶液为阴极液,以含草酸根 0.5~30 g/L, H^+ 浓度 0.5~3 mol/L,稀土离子浓度 10~200 mg/L 的草酸稀土沉淀废水为阳极液,对废水进行电解.主要的化学反应为:



阳极室可能发生的反应:



电解法通过分解废水中的草酸,使废水可作为水资源循环利用,还可回收废水中的稀土,并且在处理废水的过程中没有新的“三废”产生,该方法已应用于企业生产^[6]。

1.5 直接回用

稀土草酸盐的溶解度是随着溶液酸性的增加而急剧增大的.刘志强等人通过实验发现,在一定的酸度条件下,若溶液中的草酸根浓度小于 10 g/L,不会与稀土生成草酸稀土沉淀.据此,将草酸稀土沉淀

废水与盐酸配制成溶液,其中草酸根浓度为 0.01~10 g/L, H^+ 浓度为 3.5~6 mol/L,可直接用于从负载稀土的萃取溶液中反萃取稀土^[8]。

草酸沉淀稀土废水直接回用,操作简单便捷,无新增成本,降低了反萃取稀土的酸耗,减少了最终沉淀稀土的草酸用量,但废水无法全部回用,只能解决部分废水的排放问题。

2 结 语

目前,国内对草酸沉淀稀土废水的治理存在的主要问题是,在实际生产中未能节能高效地处理草酸沉淀稀土废水。

若要绿色环保地处理草酸沉淀稀土废水,需要回收其中浓度较高的盐酸和草酸,使之变废为宝,并且还需回收废水中少量的稀土,实现“零排放”。

“简单处理-返回生产工序”的思路可以实现提高资源利用率,降低排放的目的,但简单处理后的溶液无法 100% 返回生产工序、无法实现“零排放”是限制其发展的重大瓶颈。

萃取法具有快速、高效、容量大的特点,或可实现盐酸、草酸、稀土的连续萃取及分步反萃,从而达到充分回收利用及“零排放”的目的.筛选合适的萃取剂是萃取法实用化的关键。

参考文献:

- [1] 蔡英茂.稀土生产废水治理方案综述[J].甘肃环境研究与监测,1993,14(2):100-101.
- [2] 刘祖文,唐敏康.采用混凝技术处理稀土冶炼废水[J].南方冶金学院学报,2001,22(3):220-224.
- [3] 蔡英茂,张志强,王俊兰.稀土草沉废水回收利用试验[J].稀土,2002,23(1):68-70.
- [4] 黄炳辉,黄培刚,汪德先,等.用液膜技术处理稀土废水[J].膜科学与技术,2004,24(5):74-76.
- [5] 王晓娟,李小康.乳状液膜法处理稀土废水[J].有色金属(冶炼部分),2010(3):31-33.
- [6] 刘志强,邱显扬,朱薇,等.一种从草酸稀土沉淀废水中回收盐酸和稀土的方法:中国,201310068459.0[P].2013-07-17.
- [7] 邱廷省,方夕辉.磁处理强化草酸沉淀稀土浸出液过程的研究[J].稀有金属,2004,28(4):811-813.
- [8] 刘志强,邱显扬,朱薇,等.一种草酸稀土沉淀废水的回收方法:中国,201310304975.9[P].2013-11-27.

Abstract: We analyzes the thermal effect on white LED by 20 milliseconds single pulse power supply and 20 seconds direct current (DC) power supply. The emission spectra, light output power, color temperature, phosphor energy conversion efficiency, light-color changed and so on was analyzed. The results show that the luminous flux increased slowly after lighting 20 seconds, the temperature color changed greatly, the phosphor conversion efficiency reduced and LED light-color changed a lot with the further increasing of injection current.

Key words: white LED; thermal effect; photoelectric parameters

(上接第 220 页)

Treatment status of waste water from rare earth deposition with oxalic acid

ZHU Wei, LIU Zhiqiang, GUO Qiusong, LI Wei, CAO Hongyang, CHEN Huaijie

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China

Abstract: The paper described the source, components, and treatment status of waste water from rare earth with oxalic acid deposition in the process of rare earth production. With the current various treatment methods summarized, it covers suggestions on treatment of waste water from rare earth with oxalic acid deposition.

Key words: rare earth; oxalic acid; waste water