# 包头稀土矿冶炼分离废水废气资源化工艺简介*

许国华,柳凌云,刘 磊,杨 洁,彭 婧,谢 军,周 菁,于 博

(包头华美稀土高科有限公司,内蒙古 包头 014010)

**摘 要:** 阐述了包头白云鄂博稀土精矿经浓硫酸高温焙烧、水浸、转型、萃取、碳沉等工序制备单一碳酸稀土工艺过程中所产出废水及废气的来源、成分及处理工艺。文章在长期废水、废气治理技术研究试验的基础上,结合其处理工艺产业化的实际生产情况,对包头稀土矿浓硫酸高温酸法冶炼分离工艺产生的废水、废气的资源化工艺路线进行剖析,以期对稀土行业的绿色可持续发展起到一些积极的作用。

**关键词:** 稀土冶炼分离; 废水; 废气; 资源化

**中图分类号:** X753 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)06-0084-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.06.022

# Brief Introduction on Resource Technology of Waste Water and Gas in Smelting and Separating Rare Earth Ore of Baotou

*Xu Guo-hua, Liu Ling-yun, Liu Lei, Yang Jie, Peng Jing, Xie Jun, Zhou Jing, Yu Bo*

(*Baotou Huamei Rare Earth Hi-tech Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

**Abstract:** The source, composition and treatment technology of waste water and gas produced in the process of manufacturing single rare earth carbonate with rare earth ore concentrate of Bayan Obo of Baotou by such processes as high-temperature roasting of concentrated sulfuric acid, water leaching, transformation, extraction and carbon deposition are elaborated. In this paper, its resource process route is analyzed based on the long-term research trial on treatment technology of waste water and gas as well as combining with the actual production conditions of industrialization for its treatment technology, which is hoped to play a positive role in green sustainable development of rare earth industry.

**Key words:** smelting and separation of rare earth; waste water; waste gas; resource

包头白云鄂博稀土精矿多采用三代酸法高温冶炼分离工艺,该工艺具有工艺简单成熟、可规模化生产、放射性物质固化于渣等优点。但是酸法稀土冶炼分离生产过程中会产生大量废水及焙烧烟气,如直接外排,必然会对环境造成极大的危害,且废水及废气中含有大量有经济价值的物质,如煤油、萃取剂、$NH_4Cl$、$MgSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$ 等,为满足当今日益严格的环保要求,切实保护生态环境,同时回收有价资源,必须研究开发稀土冶炼分离清洁生产与废水废气资源化回收利用生产工艺[1]。文章针对包头稀土矿冶炼分离过程中所产生的废气、废水处理工艺进行了研究,采用合理的工艺流程,实现资源的循环利用。

* 收稿日期: 2020-05-18

作者简介: 许国华(1984-),女,内蒙古包头市人,硕士,高级工程师,现从事稀土冶炼分离工作。

## 1　冶炼分离中产生的废水种类

包头稀土矿冶炼分离过程中产生的典型废水主要来源于水浸液转型、稀土萃取分离以及后处理碳沉三个工序。以下是包头稀土精矿冶炼(浓硫酸高温焙烧)工艺流程示意(见图 1)及各工序产出的废水、废气情况(见表 1)。

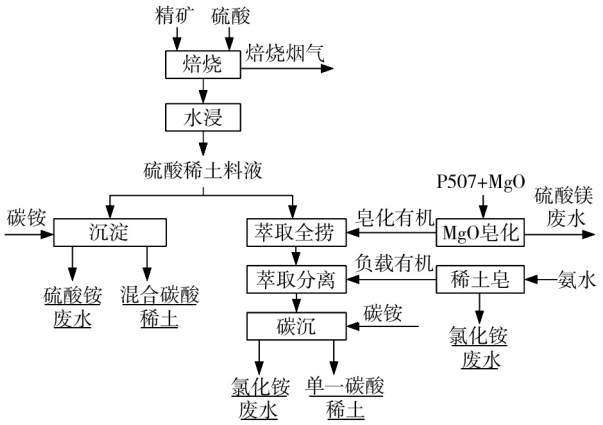



图 1　包头稀土矿冶炼分离工艺流程示意图

表 1　废水、废气主要化学成分

| 废水废气产生的工序 | 废水废气名称 | 主要化学成分 |
|---|---|---|
| 精矿焙烧 | 焙烧烟气 | $F$、$SO_3$、$SO_2$ |
| 硫酸稀土碳铵转型 | 硫酸铵废水 | $(NH_4)_2SO_4$、$CaSO_4$ |
| 硫酸稀土 P507 全捞转型 | 硫酸镁废水 | $MgSO_4$、$CaSO_4$ |
| 稀土萃取分离 | 氯化铵废水 | $NH_4Cl$ |
| 后处理碳沉 | 氯化铵废水 | $NH_4Cl$ |

包头稀土矿冶炼分离工艺现采用的是浓硫酸高温焙烧,首先稀土矿与浓硫酸混合后进入回转窑加热到 800 ℃反应,精矿中的氟碳酸稀土、磷酸稀土与硫酸发生反应生成可溶性的稀土硫酸盐,用回用水浸出形成硫酸稀土溶液,为了除去硫酸稀土溶液中的非稀土杂质,采用氧化镁调 pH 去除 Al、Fe、P 等,稀土浓度约 30 g/L 的硫酸稀土溶液进入到沉淀工序和萃取分离工序,通过萃取分离得到的混合氯化稀土溶液和单一氯化稀土溶液,通过以碳酸氢铵固体和氨水的混合沉淀剂连续沉淀,经过过滤、洗涤制备稀土碳酸盐。

## 2　废水废气资源化循环利用

### 2.1　焙烧烟气的循环利用

三代酸法高温焙烧稀土精矿工艺中会产生焙烧烟气,其中主要成分是 $F$、$SO_3$、$SO_2$,焙烧烟气经喷淋吸收后,形成酸性废水,该酸性废水以往采用熟石灰中和沉淀法处理[2-3]。该法处理工艺简单易行,但是产生废渣,不符合清洁化生产及循环经济的发展需要,不是规模化稀土产业发展的长久之路。结合稀土行业多年的实践,笔者建议可以采用喷淋循环吸收、气液混相换热、膜滤纯化、自流换热、破饱结晶等各种技术组合实现对焙烧烟气中混酸的净化富集,再通过减压低温、多级组合蒸发、纯化分离技术能实现焙烧烟气中混酸的浓缩和精制分离,回收氟酸和硫酸,其中氟酸可作为氟化工的原料,硫酸回到焙烧工序。焙烧烟气中的 $SO_2$ 经有机胺液吸收,再经解析后的 $SO_2$ 通过转化工段氧化成 $SO_3$,然后用稀硫酸吸收后变成浓硫酸,该浓硫酸回用于稀土精矿焙烧工段,烟气中 $SO_2$ 的吸收效率不低于 99.5%,脱硫后尾气 $SO_2$ 浓度不超过 100 mg/m$^3$,焙烧烟气不仅实现了达标排放,同时实现了焙烧烟气的资源回收利用,工艺流程见图 2。

### 2.2　硫酸稀土 P507 全捞转型废水的资源化

酸法水浸液 P507 全捞转型过程采用氧化镁皂化时,所产生的废水中主要化学成分为硫酸镁,其含量在 3.5% ~5.0% 左右,如果直接回用于焙烧矿浸出,会影响稀土的浸出率。常用的处理工艺是用氧化钙中和,然后经过板框过滤,可是得到的回用水中钙镁含量较高,回用水硬度高,导致系统输送管道产生结晶物,同时会产生不能再回用的硫酸钙和氢氧化镁混合的废渣。本文推荐采用膜分离集成和 MVR 蒸发新技术回收硫酸镁晶体,硫酸镁作为镁肥外售,蒸发结晶产生的冷凝水进入焙烧矿水浸工序。该工艺可实现镁资源的循环利用,减少钙镁渣堆存、能使回用水中钙含量由原来的 1.58 g/L 降低到 0.14 g/L,避免稀土产品质量不合格等系列问题。该工艺采用 MVR 蒸发技术而非多效蒸发,主要是因为,采用 MVR 蒸发吨水需要耗电 60 ~70 kWh,采用三效蒸发吨水需要耗蒸汽约 500 kg,所以采用 MVR 技术具有成本优势。工艺流程见图 3。

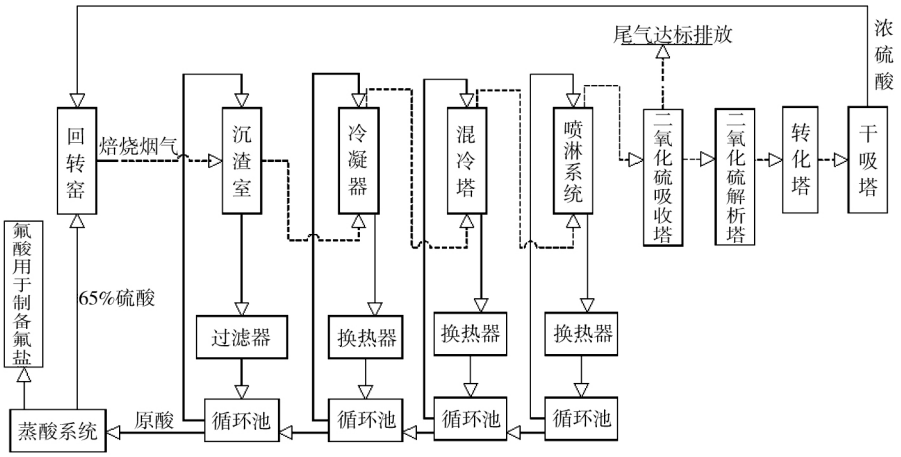



图2 焙烧烟气资源全循环工艺流程

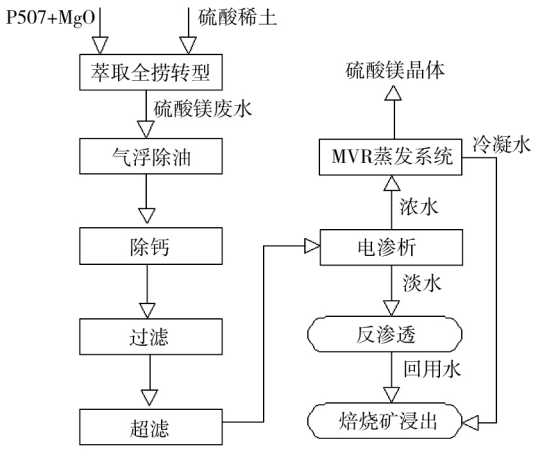



图3 镁皂废水全循环工艺流程

### 2.3 水浸液沉淀转型废水的资源化

由包头稀土矿冶炼分离工艺流程示意图1可知，水浸液与碳酸氢铵反应生成混合碳酸稀土，同时产生硫酸铵废水，该废水中硫酸铵含量为3.5%～4.0%，硫酸铵废水处理与硫酸镁废水处理的工艺基本相同，即经过除油、除钙镁后经过电渗析浓缩[4-5]，浓水进入MVR蒸发系统回收硫酸铵，淡水及蒸汽冷凝水回用于焙烧矿浸出工序，实现硫酸铵废水的资源化。就稀土企业目前使用上述工艺，有着运行稳定、系统能耗较低，回用水指标完全可以满足生产工艺用水等优点。

### 2.4 萃取分离及碳沉产生的氯化铵废水的资源化

氯化铵废水是稀土湿法冶金过程中产生的主要废水之一，在工业生产中，由于$NH_4HCO_3$具有价格低、产量大等特点，20世纪90年代开始在稀土工业中广泛用做沉淀剂[6]，进而产生$NH_3-N$废水，包括碳铵沉淀母液和碳铵沉淀洗水。氨氮废水直接排放将使受体水源富营养化，严重污染环境。氨氮废水的处理历来是稀土分离工厂污染处理的重点和难点。而这些年为了规避铵类沉淀剂的使用，有的企业已开始大量使用纯碱等进行沉淀，其将产生NaCl废水。随氨氮废水的种类、氨氮含量的不同有多种水处理工艺[7-8]。对该类废水的治理可以采用多效浓缩法、MVR机械蒸汽再压缩蒸发浓缩法、碱性蒸氨法等。

(1) 多效蒸发浓缩法。多效蒸发是最常用的蒸发方式，在MVR技术成熟应用以前一直是蒸发结晶的主导工艺，废水直接蒸发浓缩回收铵盐，工艺简单，废水可以回用，对各类氨氮废水均适用，但能耗较高。

(2) MVR机械蒸汽再压缩蒸发浓缩法。是指将蒸发过程的二次蒸汽用压缩机进行压缩，提高其温度、压力重新作为热源加热需要被蒸发的物料，从而实现循环利用蒸汽的目的，使蒸发过程不需要外加蒸汽，即用少量的电能获得较多的热能，从而减少系统对外界能源的需求的一项高效节能技术，适合于处理热敏性物料，不宜进行大温差传热的溶液蒸发，同时也可用于蒸发量较大的工艺场合，目前此类工艺在稀土行业已经开始工业化，且运转稳定。

(3) 碱性蒸氨法：包括蒸汽吹脱法和空气吹脱法，其机理是高浓度氨氮在碱性条件下转变为游离氨被气体由液相吹向气相而分离的方法[9]。蒸汽吹脱法氨氮去除效率高，可以回收氨水加以利用，空气吹脱法相对比较经济，操作方便，但与前述工艺相比，氨氮去除效率较低。北方某废水处理厂采用此

法利用氧化钙转化，回收氨水、氯化钙晶体和冷凝水，其中氨水和冷凝水回用于萃取分离工序，氯化钙作为融雪剂等外售，目前运转的情况较好。

根据以上论述，结合现稀土生产企业工艺对比，笔者认为对于萃取分离及碳沉产生的氯化铵废水推荐的处理方法是采用膜浓缩及 MVR 蒸发技术，因为 MVR 蒸发技术具有以下优点：①低能耗、低运行费用；②占地面积小；③运行平稳，自动化程度高；④工艺简单，实用性强；⑤无需原生蒸汽。

稀土冶炼分离生产工艺过程中，浓硫酸高温焙烧包头稀土矿产生的焙烧烟气，水浸液经碳酸氢铵转型或镁皂化萃取转型分别产生的硫酸铵废水或硫酸镁废水，萃取分离氨皂化及单一氯化稀土沉淀过程产生的氯化铵废水，这些废水、废气只要突出分流分治，选择合理的工艺流程，就能完全实现稀土生产过程的废水、废气资源化循环利用，创造良好的经济效益和社会效益。

## 3　结论

（1）三代酸法高温焙烧包头稀土矿工艺中产生的焙烧烟气，通过采用喷淋循环吸收、气液混相换热等技术组合能实现对焙烧烟气中混酸的净化富集，进而回收氟酸和硫酸，焙烧烟气中的 $SO_2$ 经有机胺液进过吸收—解析—制酸工艺，回收的浓硫酸全部回用于稀土精矿焙烧工段，实现了资源化循环利用。

（2）P507 全捞转型产生的废水、水浸液沉淀转型废水、萃取分离及碳沉产生的氯化铵废水均可以通过除油、除钙镁后采用膜浓缩以及 MVR 蒸发技术，实现废水的资源化循环利用。

## 参　考　文　献


[1] 凌诚，韩旗英. 稀土生产废水零排放工艺探讨[J]. 中国稀土学报，2010，28(4)：549－550.

[2] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 呼和浩特：科学技术出版社，2011.

[3] 王俊兰，丁文华，安卫国. 对稀土酸法冶炼污染治理的探讨[J]. 内蒙古环境保护，2003，15(4)：16－21.

[4] 马克印，蔡隆九，聂永强，等. 酸法稀土生产中酸性废水的治理及回收[J]. 包钢科技，1999，(2)：96－99.

[5] 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.

[6] 孙锦宜. 含氮废水处理技术与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2003.

[7] 郝先库，张瑞祥. 碳酸稀土沉淀废水自回用方法[P]. 中国专利：201010238904. X，2010－07－20.

[8] 全武刚，王继江. 高浓度氯氟废水治理技术[J]. 污染防治技术，2002，15(2)：24－26.

[9] 陈莉荣，武文斐，戴宝成. 稀土硫铵废水高浓度氨氮回收试验研究[J]. 环境科学与技术，2009，32(2)：147－150.


（上接第 45 页）


[5] 刘伟，蒲晓林，白晓东，等. 油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J]. 石油钻探技术，2008，36(1)：83－86.

[6] 柳曾典. 湿硫化氢环境用低合金高强钢[J]. 石油化工设备技术，1998，19(5)：57.

[7] API Bul 5C2，套管、油管和钻杆使用性能通报[S].

[8] NACE 0177—2005，硫化氢环境中金属抗 $H_2S$ 应力开裂及 $H_2S$ 应力腐蚀开裂实验室试验[S].