

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.01.020

硫酸稀土镁皂废水的循环利用

刘磊¹, 李赫¹, 李娜², 谢军¹, 于博¹, 周菁¹, 牟保畏³

- (1. 包头华美稀土高科有限公司, 内蒙古 包头 014010;
2. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;
3. 包头师范学院 化学学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:针对硫酸稀土镁皂废水浓缩结晶法处理工艺运行成本高、能耗大的问题,采用石灰中和法处理硫酸镁废水,研究了石灰用量、反应时间、反应温度对废水中钙镁离子和硫酸根浓度的影响。结果表明,在反应温度 20 ℃、石灰加入量 70~80 g、反应时间 2 h 的条件下,可将硫酸镁废水中的 SO_4^{2-} 浓度由 33.24 g/L 降至 10 g/L 以下, MgO 浓度由 24.6 g/L 降至 15 g/L 以下,两者去除率分别达 81.68%、47.20%, CaO 浓度保持在 2.6 g/L 以下。中和滤液回用于焙烧矿浸出工艺,在浸出温度 20~30 ℃,液固比 8 的条件下,稀土浸出率达到 93.76%。反应中和渣的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,可用于制备硫酸钙晶须。

关键词:石灰中和法;硫酸稀土镁皂废水;循环利用

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)01-0146-06

Recycling of Magnesium Oxide Saponification Wastewater of Rare Earth Sulfate

LIU Lei¹, LI He¹, LI Na², XIE Jun¹, YU Bo¹, ZHOU Jing¹, MU Bao-wei³

- (1. Baotou Huamei Rare Earth High Tech Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia, China;
2. State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,
Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Inner Mongolia, China;
3. School of Chemistry, Baotou Normal University, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Address to high operation cost and large energy consumption of magnesium sulfate wastewater treatment process by concentrated crystallization, lime neutralization was used to treat magnesium sulfate wastewater. The effects of lime dosage, reaction time and reaction temperature on concentration of calcium magnesium ions and sulfate radical in wastewater were studied. The results show that under the conditions of reaction temperature of 20 ℃, lime dosage of 70—80 g, and reaction time of 2 h, SO_4^{2-} concentration in magnesium sulfate wastewater can be reduced from 33.24 g/L to 10 g/L below (removal rates of 81.68%), MgO concentration can be reduced from 24.6 g/L to 15 g/L below (removal rates of 47.20%), and CaO concentration can be kept 2.6 g/L below. The neutralization filtrate is reused for roasting ore leaching process, leaching rate of rare earth is 93.76% under the conditions of leaching temperature of 20—30 ℃ and L/S=8. The main components of reaction neutralization residue are $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which can be reused to prepare calcium sulfate whiskers.

Key words: lime neutralization; magnesium oxide saponification wastewater; cyclic utilization

收稿日期:2022-10-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909100)

作者简介:刘磊(1983-),女,硕士,高级工程师

包头白云鄂博矿是世界上储量最大的稀土矿床,目前主流冶炼工艺为浓硫酸强化焙烧分解—水浸—中和除杂—P507 氧化镁/氨水皂化萃取转型—溶剂萃取分离^[1]。硫酸稀土水浸液经氧化镁皂化萃取转型过程中产生了大量硫酸稀土镁皂废水(以下简称镁皂废水),镁皂废水主要含 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。目前该废水多采用浓缩结晶法处理,该工艺存在能耗大、运行成本高的缺点^[2-11]。科研院所针对镁皂废水的特点开展了相关研究工作,孙宁磊等^[12]采用氨沉淀法处理硫酸镁废水制备氢氧化镁,但由于滤饼含有铵根、硫酸根等杂质需要洗涤除杂,产生大量洗涤废水。WANG 等^[13]采用 CO_2 碳化法从硫酸镁溶液中制备碳酸氢镁($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)溶液,研究 $n(\text{CaSO}_4)/n(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ 、 $n(\text{MgSO}_4)/n(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 矿浆浓度、反应温度等对 $(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)$ 转化率的影响,在优化工艺条件下 $(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)$ 转化率达到 95% 以上。但试验用硫酸镁溶液为分析纯 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置而成,未考虑镁皂废水中杂质离子对转化率的影响。王涛等^[14]以石灰作为沉淀剂将硫酸镁高盐废水中镁离子转化成氢氧化镁,硫酸根转化为二水硫酸钙,但该研究未考虑废水处理回用。本文采用石灰中和法处理镁皂废水,考察了石灰用量、反应时间、反应温度对杂质离子去除效果的影响。将石灰中和后产生的中和滤液回用于稀土焙烧矿浸出工艺,研究了石灰用量、浸出温度对回用水浸出稀土的影响,进而获得了镁皂废水循环利用的最优工艺条件。

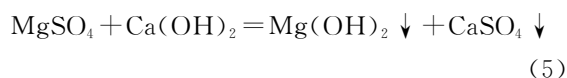
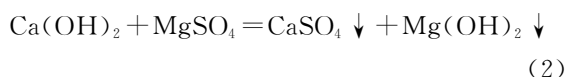
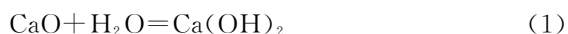
1 试验

1.1 试验原料与药剂

镁皂废水、硫酸稀土焙烧矿取自包头华美稀土高科有限公司,镁皂废水的主要成分(g/L): SO_4^{2-} 33.24、 MgO 24.60、 CaO 1.19、 Cl^- 31.09。硫酸稀土焙烧矿 REO 的含量为 34%,稀土配分为(%): La_2O_3 27.25、 CeO_2 51.03、 Pr_6O_{11} 4.90、 Nd_2O_3 14.95、 Sm_2O_3 1.01、 Eu_2O_3 0.22、 Gd_2O_3 0.39、 Y_2O_3 0.25。生石灰(工业级,纯度 $\geq 90\%$)。试验用水为自来水。

1.2 试验原理

生石灰经消化后生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与废水中的钙、镁等离子生成沉淀,从而将钙、镁离子除去,同时中和废水中少量的酸。主要反应有:



1.3 试验步骤

石灰中和镁皂废水:取一定量的石灰,调整自来水 pH 至 7.0,用中和后的水按水与石灰的质量比 6 的比例进行消化,起始消化温度为室温,消化时间 0.5 h。控制一定的搅拌速度,将消化的石灰浆料倒入皂化废水中进行中和反应,中和后的浆料经过滤得到滤液和中和渣。分析滤液中钙、镁、硫酸根含量,分别以 CaO 、 MgO 、 SO_4^{2-} 含量计。

水浸:硫酸稀土焙烧矿取自车间,经粉碎机粉碎至一定粒度后置于上述中和滤液中浸出。每组试验固定水浸时间 2 h,液固比为 8(体积质量比, mL/g,下同),搅拌转速 400 r/min。工艺流程如图 1 所示。

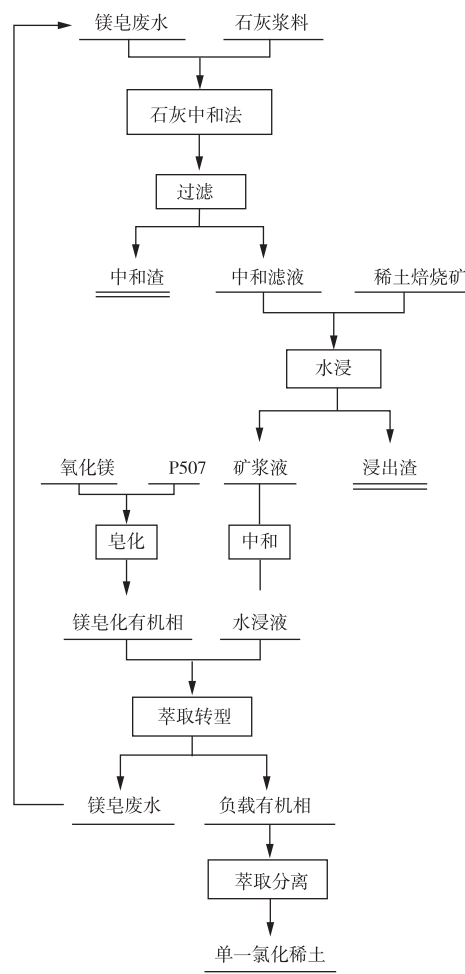


图 1 硫酸稀土镁皂废水循环利用的工艺流程

Fig. 1 Process flow for recycling of magnesium oxide saponification wastewater of rare earth sulfate

1.4 分析方法

采用 ICP 法测定水中的钙、镁离子含量,比浊法测定 SO_4^{2-} 含量,采用 EDTA 容量法测定 REO 含量。

2 结果与讨论

2.1 石灰用量及反应时间对镁皂废水中离子浓度的影响

在室温下于 2 400 mL 镁皂废水中加入一定量的石灰浆料,考察石灰用量及反应时间对镁皂废水中离子浓度的影响。从图 2 可以看出,在相同的反应时间内,随着石灰用量的增加, SO_4^{2-} 和 MgO 含量逐渐降低。在石灰用量相同的条件下,随着反应时间延长, SO_4^{2-} 和 MgO 的含量逐渐降低并趋于稳定。反应时间在 0.5 h 内, SO_4^{2-} 和 MgO 的浓度下降幅度较大。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度较低,20 ℃ 下约 0.16 g,微溶于水,分析认为,石灰中和法处理镁皂

废水的反应速率受 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解速率控制,因此适当延长反应时间可使沉淀反应更为完全,石灰利用更为充分。

当石灰加入量 ≤ 80 g (约为理论量的 1.6 倍) 时,随着反应时间的延长,中和后水中的 CaO 含量先增加后基本趋于不变,说明过程发生反应 5;当石灰的加入量 > 80 g 时,随着反应时间的延长,中和后废水中的钙含量逐渐增加,且石灰过量得越多,中和后废水中的 CaO 含量越高,说明过程发生反应 5 和反应 3,此时若将该条件下得到的滤液回用于浸出,则会发生反应 4,使过滤板框上析出大量的 CaSO_4 结晶。

因此,若考虑室温 20 ℃ 下反应 2 h,则可考虑石灰的加入量为理论量的 1.4~1.6 倍,即 70~80 g (2.4 L 镁皂废水,29.17~33.33 kg/m^3) 左右,既能保证较高的 SO_4^{2-} 和 MgO 去除率,又能保证回用水中 CaO 浓度相对较低($\text{SO}_4^{2-} < 10$ g/L, $\text{CaO} < 2.6$ g/L)。

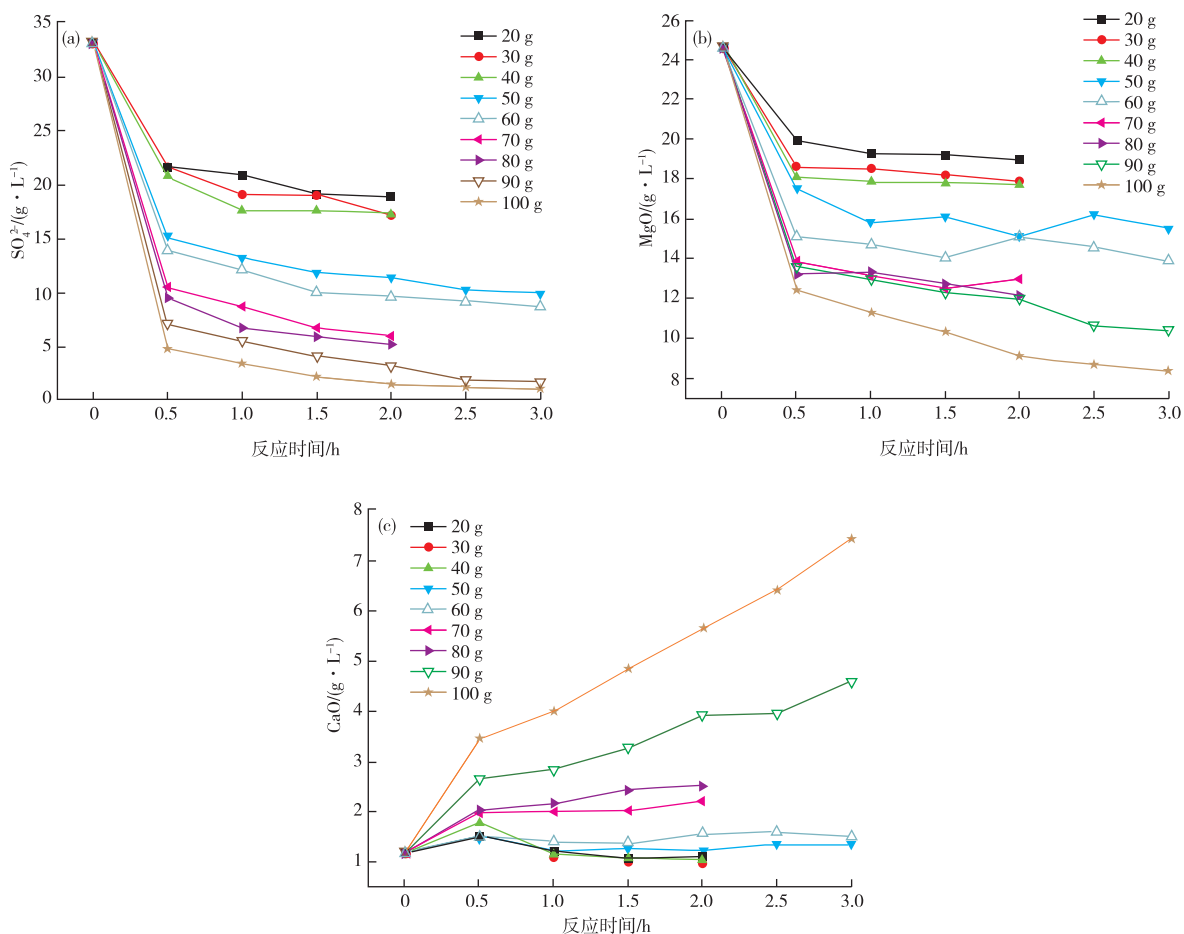


图 2 反应时间和石灰用量对 SO_4^{2-} (a)、 MgO (b)、 CaO (c) 浓度的影响

Fig. 2 Effects of reaction time and lime dosage on concentration of SO_4^{2-} (a), MgO (b), and CaO (c)

2.2 中和反应温度及石灰用量对镁皂废水中离子浓度的影响

通过改变中和反应的温度,考察中和后镁皂废水中离子浓度的影响,结果见表 1。相同的石灰用量条件下,20 ℃比 50 ℃下中和后的水中的 SO_4^{2-} 和 MgO 的含量偏低,而 CaO 的含量则略高。中和到

相近的水质,中和温度为 20 ℃时需要的氧化钙加入量是理论量的 1.4~1.6 倍,而在 50 ℃时则需要 1.8~2.0 倍。这是因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 20 ℃时的溶解度比 50 ℃时要大,前文分析石灰沉淀 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的反应速率主要受 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解速率控制。因此提高中和反应温度不利于该反应的进行。

表 1 反应时间和石灰用量对 SO_4^{2-} 、 MgO 、 CaO 浓度的影响

Table 1 Effects of reaction time and lime dosage on concentration of SO_4^{2-} , MgO , and CaO

氧化钙 加入量/g	反应温度 20 ℃			氧化钙 加入量/g	反应温度 50 ℃		
	SO_4^{2-} 浓度	MgO 浓度	CaO 浓度		SO_4^{2-} 浓度	MgO 浓度	CaO 浓度
50	11.46	15.10	1.23	50	26.38	19.40	1.07
60	9.74	15.09	1.55	62.5	14.59	18.09	1.23
70	6.09	12.99	2.21	70	8.19	15.49	1.73
80	5.27	12.17	2.53	87.5	6.51	13.39	2.23
90	4.33	11.98	3.92	100	4.37	11.69	2.77
100	1.58	9.13	5.65	125	0.90	4.49	11.36

随着温度升高硫酸钙溶解度呈先上升后下降的趋势(图 3),18 ℃时硫酸钙溶解度为 2.016 g/L,40 ℃达到最高值 2.097 g/L,50 ℃溶解度降至 2.038 g/L,而氢氧化镁的溶解度呈下降趋势。硫酸钙溶解度增加抑制了反应 2 的正向进行。

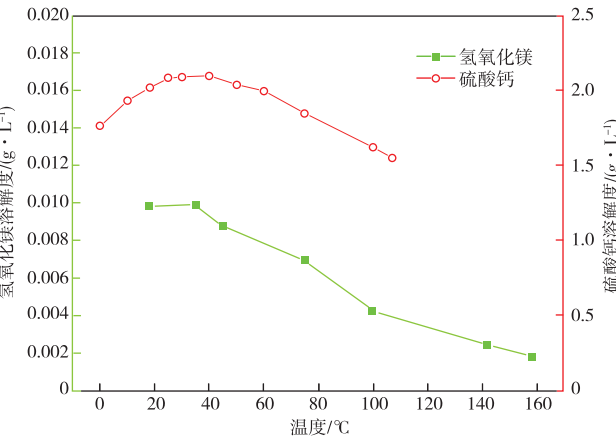


图 3 硫酸钙和氢氧化镁的溶解度曲线

Fig.3 Solubility curves of calcium sulfate and magnesium hydroxide

2.3 石灰用量对中和滤液浸出稀土的影响

将镁皂废水加入一定量的石灰反应 2 h 后,取中和滤液进行硫酸稀土焙烧矿的浸出,水浸过程用水水质指标分析如表 2 所示。浸出温度为室温,液固比为 8,CaO 用量分别为 30、40、50、60、70、80、90、100 g 时,稀土浸出率分别为 92.61%、92.94%、93.12%、93.40%、93.76%、93.62%、81.52%、76.86%。

表 2 加入不同量石灰得到的中和滤液的杂质含量

Table 2 Contents of impurity of neutralization filtrate obtained by adding different amounts of lime

石灰加入量/g	MgO	CaO	SO_4^{2-}
30	17.88	0.97	17.20
40	17.73	1.05	17.44
50	15.1	1.23	11.46
60	15.09	1.55	9.74
70	12.99	2.21	6.09
80	12.17	2.53	5.27
90	11.98	3.92	3.33
100	9.13	5.65	1.58

从表 2 可以看出,随着石灰用量的增加,中和滤液中 SO_4^{2-} 、 MgO 浓度降低,CaO 浓度升高。中和滤液回用至稀土焙烧矿水浸工序,随着石灰用量的增加,稀土浸出率呈先升高后下降的趋势。分析认为,由于回用水中 CaO 含量高,导致浸出过程中生产 CaSO_4 结晶析出,包裹在焙烧矿表面,阻碍硫酸稀土的进一步浸出。当石灰用量为 70 g 时,中和滤液的 CaO 含量小于 3 g/L、 SO_4^{2-} 小于 10 g/L,其稀土浸出率略低于自来水浸出的稀土浸出率 94%,因此石灰用量确定为 70 g。

2.4 镁皂废水中和滤液温度对水浸工序的影响

当镁皂废水中和滤液温度分别为 20、30、40、50、60 ℃ 时,硫酸稀土焙烧矿浸出率分别为 95.12%、93.76%、91.14%、88.78%、85.19%。可以看出,浸出温度对浸出结果影响比较明显,随着浸出温度的升高,浸出率明显降低,干渣中的稀土含量明显升高。分析认为,硫酸稀土溶解度随温度的升

高而下降,同时由于回用水中存在一定的硫酸根离子,同离子效应造成硫酸稀土溶解度的降低,因此将回用水的浸出温度低利于稀土浸出。

目前该工艺已经应用于包头某稀土生产企业,该企业处理 1 m^3 镁皂废水的费用较 MVR 蒸发工艺降低了 50%,经济效益显著。

2.5 硫酸稀土水浸液、中和渣表征分析

采用石灰中和法处理镁皂废水后,将中和滤液回用于硫酸稀土焙烧矿浸出工序,得到的水浸液杂质离子含量较低,符合产品要求。硫酸稀土水浸液的化学元素组成如表 3 所示。镁皂废水中和渣的物相分析如图 4 所示。

表 3 硫酸稀土水浸液的化学元素组成

Table 3 Chemical element composition of rare earth sulfate aqueous solution

组分	标准含量	实测含量
主量元素/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	REO	≥ 30
		33.09
稀土配分/%	La_2O_3	25.5~28.5
	CeO_2	49~53
	Pr_6O_{11}	4.5~5.5
	Nd_2O_3	14~16.5
	Sm_2O_3	0.9~1.5
	Eu_2O_3	0.17~0.25
	Gd_2O_3	0.2~0.5
	Y_2O_3	0.1~0.3
杂质元素含量*/%	Al_2O_3	≤ 0.03
	CaO	≤ 8
	Fe_2O_3	≤ 0.02
	MgO	≤ 95
	ZnO	≤ 0.15
		0.075

注: * 杂质含量为与 REO 的比值

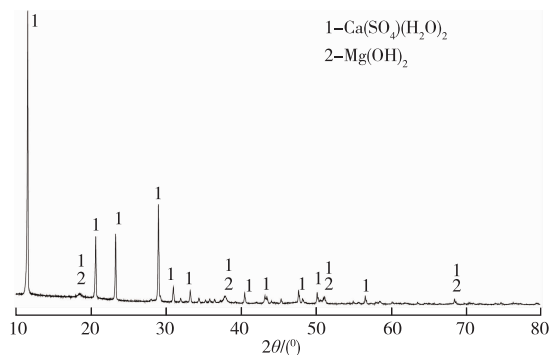


图 4 中和渣物相分析结果

Fig. 4 Phase analysis results of neutralization slag

从图 4 和中和渣化学分析结果可以看出,中和渣的氧化钙含量为 27.80%,氧化镁含量为 17.63%,主要成分是石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,从扫描电镜和能谱分析检测结果(图 5)可以看出,中和渣粒度分布不均匀,石膏多

呈板状、柱状、不规则片状,氢氧化镁多呈不规则颗粒状,晶体表面有絮状物(碎屑状)。中和渣主要成分是硫酸钙(MgO 17.63%、 CaO 27.80%、 SO_3 38.55%),可用于制备硫酸钙晶须,从而实现废水的零排放和有价资源的综合利用。

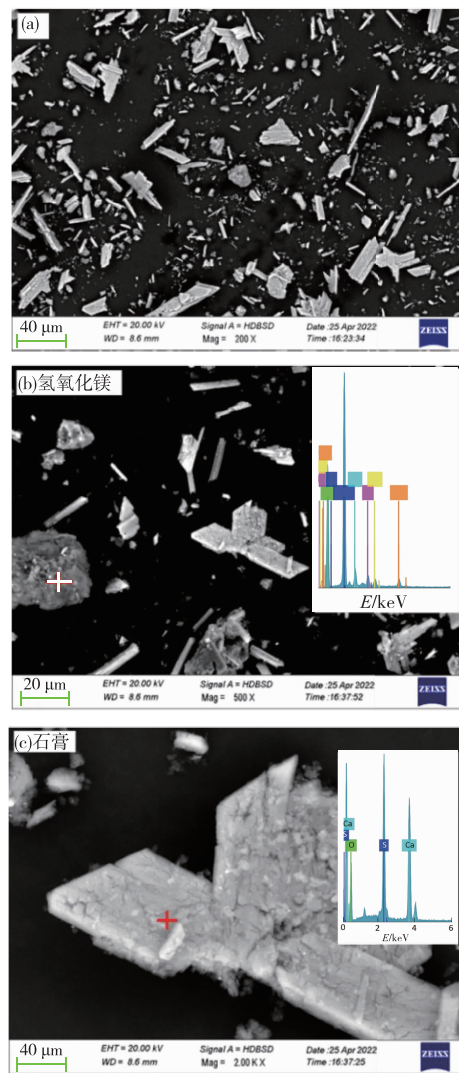


图 5 中和渣 SEM 和 EDS 分析结果

Fig. 5 SEM and EDS analysis results of neutralization slag

3 结论

1)采用石灰中和法处理镁皂废水的最佳工艺参数为:反应温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、石灰加入量 $70\sim 80\text{ g}$ 、反应时间 2 h ,中和反应后过滤所得滤液中杂质离子浓度 SO_4^{2-} 含量低于 10 g/L , MgO 浓度低于 15 g/L , CaO 含量低于 2.6 g/L 。该工艺条件下能保证镁皂废水中 SO_4^{2-} 和 MgO 的高去除率,又能保证回用水中 SO_4^{2-} 和 CaO 浓度较低。

2)中和滤液回用于焙烧矿浸出工艺,在浸出温度 $20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 8 的条件下,稀土浸出率达到

93.76%以上。目前该工艺已经应用于包头某稀土生产企业,该企业处理 1 m^3 镁皂废水的费用较MVR蒸发工艺降低了50%,经济效益显著。

3)中和渣的主要成分为石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,石膏多呈板状、柱状、不规则片状,可用于制备硫酸钙晶须,氢氧化镁可回用于萃取剂皂化工序。

参考文献

- [1] 冯宗玉,黄小卫,王猛,等.包头稀土矿新一代绿色冶炼分离工艺[C]//中国稀土学会.中国稀土学会2017学术年会摘要集.北京,2017:9.
FENG Z Y, HUANG X W, WANG M, et al. New generation green smelting and separation process for Baotou rare earth mine[C]//China Rare Earth Society. Abstract collection of 2017 Academic Annual Meeting of China Rare Earth Society. Beijing, 2017:9.
- [2] 崔佳娜,王明.稀土萃取分离皂化工艺研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2017,45(2):1-5.
CUI J N, WANG M. Research progress on saponification process of rare earth extraction separation[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(2):1-5.
- [3] 伍莺,周洁英,胡小咪,等.草酸反萃沉淀法从负载钇的P507中提取富钇[J].有色金属(冶炼部分),2020(8):68-71.
WU Y, ZHOU J Y, HU X M, et al. Extraction of yttrium-rich from P507 loaded with yttrium by oxalic acid stripping [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(8):68-71.
- [4] LIAO C S, WU S, CHENG F X, et al. Clean separation technologies of rare earth resources in China [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(4):331-336.
- [5] 刘瑞金,赵治华,桑晓云,等.稀土萃取分离皂化工艺及其废水资源化探讨[J].稀土,2015,36(4):132-137.
LIU R J, ZHAO Z H, SANG X Y, et al. Discussion of saponification process in rare earth extraction separation and utilization of waste water [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(4):132-137.
- [6] 谢东岳,伏彩萍,唐忠阳,等.我国稀土资源现状与冶炼技术进展[J].矿产保护与利用,2021,41(1):152-160.
XIE D Y, FU C P, TANG Z Y, et al. Current status of rare earth resources in China and progress of extracting technology [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1):152-160.
- [7] 王猛,黄小卫,冯宗玉,等.包头混合型稀土矿冶炼分离过程的绿色工艺进展及趋势[J].稀有金属,2019,43(11):1131-1141.
WANG M, HUANG X W, FENG Z Y, et al. Progress and trend of green technology in hydrometallurgy and separation of Baotou mixed rare earth concentrate [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(11):1131-1141.
- [8] 冯宗玉,王猛,赵龙胜,等.稀土元素萃取分离提纯技术发展现状与展望[J].中国稀土学报,2021,39(3):469-478.
FENG Z Y, WANG M, ZHAO L S, et al. Development status and prospect of rare earth extraction and separation technology [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(3):469-478.
- [9] 范庆忠,唐东梅,郭小龙.硫酸镁废水钙镁资源回收制备硫酸钙和氢氧化镁的工艺研究[J].中国金属通报,2019(11):250-251.
FAN Q Z, TANG D M, GUO X L. Study on preparation of calcium sulfate and magnesium hydroxide from calcium and magnesium resources of magnesium sulfate wastewater [J]. China Metal Bulletin, 2019(11):250-251.
- [10] 侯少春,马莹,张文娟,等.稀土转型硫酸镁废水草酸法除钙实验研究[J].稀土,2019,40(5):100-105.
HOU S C, MA Y, ZHANG W J, et al. Treatment of magnesium sulfate wastewater from rare earth transformation with oxalic acid precipitation method [J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(5):100-105.
- [11] 刘宏传.稀土分离冶炼硫酸镁废水的处理及循环利用[J].化工生产与技术,2020,26(2):38-40,51-52.
LIU H C. Treatment and recycling of wastewater from rare earth separation and smelting of magnesium sulfate [J]. Chemical Production and Technology, 2020, 26(2):38-40,51-52.
- [12] 孙宁磊,刘金山,王魁琰,等.硫酸镁体系中氨法制备氢氧化镁的工艺探讨[J].中国有色冶金,2010,39(3):59-62.
SUN N L, LIU J S, WANG K T, et al. Discussions on the process of magnesium hydroxide preparation via ammonia in magnesium sulfate solution [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(3):59-62.
- [13] WANG M, HUANG X W, XIA C, et al. Efficient preparation of magnesium bicarbonate from magnesium sulfate solution and saponification-extraction for rare earths separation [J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: 1-20 [2022-10-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20220330.1720.010.html>.
- [14] 王涛,张琦,高书宝,等.石灰-硫酸镁废水制备氢氧化镁联产硫酸钙技术开发与展望[C]//中国无机盐工业协会镁化合物分会2021年行业年会暨行业高质量发展研讨会论文集.北京,2021.
WANG T, ZHANG Q, GAO S B, et al. Development and prospect of lime-magnesium sulfate wastewater to produce magnesium hydroxide and calcium sulfate [C]//Proceedings of 2021 Industry Annual Meeting and Industry High Quality Development Seminar of Magnesium Compounds Branch of China Inorganic Salts Industry Association. Beijing, 2021.