



全国中文核心期刊

中国科技核心期刊

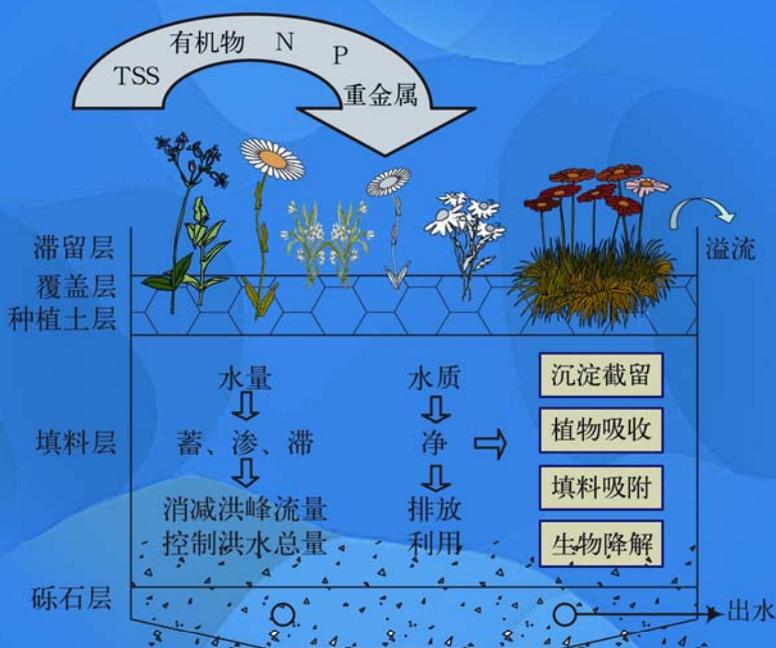
# 环境工程学报

## Chinese Journal of Environmental Engineering

### 封面文章

雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展

仇付国, 陈丽霞. 2016, 10(4): 1593-1602



中国科学院  
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 4

# 2016.4

## 目次

### 综合评述

新型材料碳纤维在水处理应用中的研究进展 .....	张小玲	王靖楠	施雪漪	林燕	王欣泽	孔海南(1577)
燃煤烟气中多种污染物干法同时脱除研究进展 .....			马丽萍	王倩倩	唐剑骁	马贵鹏(1584)
雨水生物滞留系统控制径流污染物研究进展 .....					仇付国	陈丽霞(1593)

### 水污染防治

悬浮和附着活性污泥反应器处理低温废水的特性比较 .....					周律	彭标	邢秀娟(1603)		
一种基于脱氮和除磷分开的强化污染物去除组合工艺中试研究 .....									
..... 杨世东	刘锦伟	刘志国	王培京	郭雪松	肖本益	刘俊新(1609)			
纳米 TiO <sub>2</sub> 光催化-超滤法处理模拟二级出水 .....			王旭东	唐婧	王磊	黄丹曦	夏四清(1615)		
异养硝化-好氧反硝化粪产碱杆菌处理高氨氮污泥厌氧消化液 .....	李建华	刘文静	高桥润一	正田诚	李宁	李宁(1621)			
细微泥沙粒径对活性污泥产率的影响及其计算公式 .....			吉芳英	来铭笙	何莉	周卫威(1627)			
臭氧催化氧化去除水中聚乙烯醇 .....	谭万春	谢鹏	孙士权	王云波	聂小保	万俊力	禹丽娥(1633)		
镧改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌 .....	李国亭	冯艳敏	柴晓琪	刘二明	王庆同	张昊(1638)			
饱和膨润土复合颗粒吸附剂吸附的重金属离子的固定及其再生 .....				肖丽萍	耿莘惠	裴格(1645)			
基于铝盐混凝污泥的新型 LCFM 吸附性能评价 .....	王文东	张银婷	周礼川	蒋云龙	王洪平	丁真真(1651)			
高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚 .....			王炼	张钱丽	王东田	魏杰(1657)			
组合工艺处理猪场废水中试实验研究 .....			赵雅光	蔡利芳	万俊锋	彭凯	王岩(1665)		
铁表面改性石英砂去除混凝出水中的 Cr(VI) .....	穆丹琳	徐慧	耿欣	肖峰	王东升	段晋明(1674)			
天津市某污水处理厂脱氮效率的评价 .....				张羽	孙力平	钟远(1681)			
生活污水 PVA 生物处理工艺 .....			王利娜	刘永红	闫爱军	刘磊	李佳凤(1688)		
硅质壳及硅藻土对亚甲基蓝吸附性能比较 .....				王丰喜	倪佩军	刘张敏	邓湘云(1693)		
陶瓷膜处理含镍电镀废水 .....	张金斌	曾坚贤	张学俊	申少华	喻谢	钱朝辉	张鹏	田俊(1699)	
季节气温变化对潜流人工湿地处理效果的影响 .....						张彩莹	杜瑞卿	王岩(1706)	
pH 对混凝超滤组合工艺性能的影响 .....						童少磊	孙昕	陈益清	尹娟(1713)
焙烧镁铝水滑石的制备及其对水中 Cl <sup>-</sup> 和 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 的吸附特性 .....									
..... 李春艳	蒋云福	赵俊	方超	沈跃跃	赵仕林(1719)				
模拟太阳光协同三维电极/电 Fenton 降解甲基橙 .....									
..... 刘钰鑫	喻泽斌	彭振波	项国梁	孙玲芳	龚祝清	朱洁	苏丹丹	刘源(1727)	
多孔载体中微型动物与原位剩余污泥减量的相关性 .....			隋海然	李宏君	巢云龙	董慧	林山杉(1735)		
赋活活性炭对 Cr(VI) 的吸附机理 .....				杨宝滋	毛磊	朱小涛	李振昌(1740)		
Box-Behnken 响应面分析法对双阳极电 Fenton 法处理垃圾渗滤液工艺的优化 .....									
..... 祝方	李璐玮	程畅	万鹏	任腾飞(1749)					
微纳米曝气技术对城市景观水体修复的影响 .....	陆晖	胡湛波	蒋哲	刘恺华	杨颀蒙	谢欣好(1755)			
复合混凝剂(PFC-PDMAAC)混凝性能与应用研究 .....			任宏洋	何敏	王兵	张聪(1761)			
悬浮填料缺氧成膜过程及其强化 TN 去除效能 .....	徐巧	张光生	谭阳	王硕	李激(1769)				
蒸发法处理不同填埋龄垃圾渗滤液中的有机物 .....			李济源	程振杰	张明	曹文平(1777)			
CMC/NI 复合材料净化水中的 As(III) .....	张晓华	周华	张水丽	卢泽湘	海热提	范立维(1783)			
稀土冶炼过程草酸沉淀废水资源化处理技术 .....		杨帆	晏波	权胜祥	李宁	张乐(1789)			
SBBR 工艺硝化过程中 DO 对 N <sub>2</sub> O 产生量的影响 .....		葛光环	赵剑强	高坤	陈爱侠	黄楠(1794)			
基于三角随机模拟和 ArcGIS 的河流水环境健康风险评价模型 .....									
..... 陈耀宁	智国铮	袁兴中	梁作显	曾光明	江洪炜(1799)				
香蕉皮改性吸附剂对氨氮吸附特性 .....		董建丰	平巍	张六一	倪斌	付川(1807)			
Ag-石墨棒制备及修饰电极对对苯二酚的电催化氧化 .....				齐亚娥	徐斌	任雪峰(1813)			
热解柚子皮吸油材料的制备及性能 .....	刘钊	文明	刘洋	黄爱萍	李厚	万富	柳阿芳(1818)		
改性木屑吸附除亚甲基蓝性能 .....							任丹丹	丁文明(1823)	
沉淀回流对石灰软化法去除地下水硬度的影响 .....			赵月兰	鄢琳	吴城锋	杨宏(1829)			
臭氧/微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能 .....	董蛟	董文艺	张先炳	杨浩	王宏杰(1835)				
半焦吸附养殖废水中的重金属 .....		廖玉华	程群鹏	邓芳	肖波(1842)				
不同铝系混凝剂处理印染废水 .....		郭玥	杜磊	李庆	徐慧(1847)				
钢渣催化剂处理难降解有机废水 .....			尹述伟	高博	陈向明(1853)				

### 大气污染防治

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂同时脱硫脱硝性能 .....			任晓光	刘怡宁	张倩楠	田晓良(1857)
基于 PSO-LSSVM 算法的工业废气净化装置电源参数预测模型 .....				荀倩	王培良	蔡志端(1863)

用数值模拟方法研究含硫颗粒物生成过程 .....	郭兴明	邢亚平 (1869)
贵阳市白云区大气 PM <sub>10</sub> 和 PM <sub>2.5</sub> 污染特征 .....	魏华炜 罗绪强 廖晶晶	罗光杰 彭庆康 (1874)
基于集成神经网络的汽车尾气检测系统设计 .....	刘萍	简家文 陈志芸 (1883)
双鸭山电厂 SCR 脱硝反应器结构优化的数值仿真分析 .....	王汉青 李福强 李端茹 叶明强 刘畅荣 易辉 李毓骏	易检长 (1888)
稀土元素对生物塔烟气同时脱硫脱氮的强化作用 .....	魏中华 孙珮石 邹平 毕晓伊 姜阅 任洪强	王艳茹 (1893)
2013 年北京市臭氧时空分布及预报 .....	贾海鹰 孟凡 柴发合 李红霞 李红	张永锋 (1900)
常温常压下采空区遗煤对电厂烟气的吸附 .....	高飞 邓存宝 王雪峰	戴凤威 武司苑 (1907)
不同后整理工艺方法对袋式除尘器滤料过滤性能的影响 .....	刘兴成	沈恒根 (1913)
修饰金电极对甲烷的电催化氧化 .....	张利琴	张彦 董川 (1919)
北京市交通干道空气中 CO <sub>2</sub> 和 δ <sup>13</sup> C 变化及来源分析 .....	孙守家 舒健骅 丛日晨	郑宁 何春霞 (1924)
不同过滤介质对 PM <sub>2.5</sub> 过滤性能与效果 .....	吴夏雯	陆茵 (1933)
预处理对 CNTs 低温催化氧化 NH <sub>3</sub> 性能的影响 .....	唐晓龙 李东 王文勤 易红宏 马玘	张波文 高凤雨 (1939)
SNCR 的喷雾与混合过程及其对脱硝效率的影响 .....	袁淑霞	樊玉光 胡宇波 (1945)
超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备 .....	徐泽丰 崔荣	金江 (1951)
静电除尘器气流分布数值模拟 .....		纪世昌 (1956)
入口速度对静电 monolith 过滤器通道过滤性能的影响 .....	李洪根	吴国江 (1961)

## 固体废物处理与处置

用电石渣、钢渣和煤矸石制备可控性低强度材料 .....	张骏 兰思杰 李阳 罗安然	赵由才 (1967)
温度和水蒸气流量对烟秆高温气化的影响 .....	田甜 李清海 李文妮 何榕	张衍国 (1973)
纤维素酶添加时间对碱性双氧水预处理玉米秸秆高温厌氧消化的影响 .....	吴丹 张盼月 金曙光 樊世漾 李藩 李东一 (1979)	
玉米秸秆滤料对猪粪发酵沼液过滤效果 .....	张智焯 李国学 袁京 孙巧萍 罗渊 张地方 (1985)	
盐酸林可霉素菌渣的厌氧处理可行性静态实验研究 .....	董焕成 买文宁 李海松 刘伟鹏 (1993)	
沼气增温与控制系统的设计与仿真 .....	常婧 任绳凤 李宪莉 (1997)	
高温微生物菌剂加速垃圾填埋场好氧稳定化进程的研究 .....	夏向利 唐和清 杨子陆 王继勇 林卓 (2003)	
土霉素对剩余污泥中温厌氧消化的短期和长期影响 .....	余博 田哲 池勇志 张昱 杨敏 (2009)	
共固定化酶对反胶束体系油酸酯化的催化条件优化 .....	包姗 袁兴中 彭馨 刘欢 马玉洁 曾光明 (2016)	
枯草芽孢杆菌液态发酵降解茶皂素 .....	刘以清 肖瑜 覃妍 唐沈涛 黄清 张丽丽 (2023)	
稻壳对多孔氮化硅陶瓷制备的影响 .....	荆涛 许晓敏 郭伟 (2031)	
初始含水率及固结特性对湿法磷石膏堆场渗滤液产量的影响 .....	黎明富 刘宁 姜平 (2035)	
印染污泥连续过滤压榨过程 .....	刘丽艳 仲霓 谭蔚 冯国红 (2041)	
垃圾焚烧飞灰的石材化固化处理 .....	姜正平 宋旭艳 周展钊 何耀晖 明维 (2046)	
金属离子强化餐厨垃圾高温厌氧发酵产酸 .....	王艳琴 张洁 赵晨曦 刘月娥 (2051)	

## 土壤污染防治

改良剂对土壤 Cu 形态转化及其生物可给性的影响 .....	李季 黄益宗 胡莹 金姝兰 保琼莉 王斐 向猛 李晓敏 (2057)
冶炼厂周边表层土壤重金属关联特征及污染评价 .....	王成军 冯涛 赵舒婷 任洋明 刘勇 (2064)
含水层介质对 Cr(VI) 的吸附特征 .....	李银 刘瑜 李昌乐 (2071)

## 环境生物技术

嗜盐杆菌 HSQAY1 对中肋骨条藻的溶藻物质特性 .....	黄珺 黄洪辉 吴凤霞 戴明 齐占会 (2077)
不同培养模式对钝顶螺旋藻生长和固碳速率的影响 .....	李安 徐倩 任洪艳 阮文权 (2083)

## 生态修复工程

基于熵权-集对分析的多级生态塘功效综合评价 .....	王高骏 王晓昌 刘言正 宋佳 (2093)
人工湿地宽叶香蒲对重金属的累积与机理 .....	李冰 舒艳 李科林 宋金凤 聂文博 汤春芳 (2099)
构筑根孔湿地夏季浮游植物群落结构特征 .....	王宝玲 王丽卿 张玮 王为东 (2109)

## 环境监测技术

基于紫外吸收原理的硝酸盐在线监测传感器研制及应用 .....	孙浩 郭慧 赵辉 王勤 威海燕 金庆辉 (2122)
三维荧光光谱评价污水处理厂 COD 去除效率 .....	帅磊 李卫华 申慧彦 杨琳 (2127)
地下水中潜在危害有机物识别与筛选方法 .....	曾颖 何江涛 马文洁 (2132)
碰撞池-电感耦合等离子体质谱测定海水重金属 .....	王静 王鑫 耿哲 赵一 王斌 (2139)

## 工程应用实例

CLR + 立式 A/O-MBR 组合工艺处理垃圾渗滤液的工程实例 .....	沈鹏 黄振兴 肖小兰 缪恒锋 赵明星 任红艳 阮文权 (2144)
城市生活垃圾焚烧飞灰与矿山废水共处置技术研究与工程应用 .....	孙福成 丁慧敏 柯伟 张佳萍 张玉环 孙璐 (2151)

# 稀土冶炼过程草酸沉淀废水资源化处理技术

杨帆<sup>1,2</sup> 晏波<sup>1\*</sup> 权胜祥<sup>1,3</sup> 李宁<sup>1,3</sup> 张乐<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东环境保护工程职业学院, 佛山 528216;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 为了实现稀土生产草沉废水的资源回用,对稀土草酸沉淀废水建立资源回收工艺,回收废水中的草酸和盐酸。研究包括草沉废水水质分析、草沉废水蒸馏分离工艺研究、蒸馏盐酸的回收利用、盐酸蒸发过程中的浓度变化趋势分析、草沉废水草酸回收研究以及工艺经济性分析。结果表明:草沉母液中 TOC 含量为 4 661 mg/L,金属离子总体含量不高;通过常压实沸点蒸馏发现,草沉母液可回收 5 mol/L 盐酸 330 mL/L 或 1 mol/L 盐酸 600 mL;蒸发后草酸产率超过 16 g/L 草沉废水;并且结晶草酸纯度 $\geq 99.5\%$ ,硫酸根未检出,灼烧残渣 $\leq 0.16\%$ ,重金属(以 Pb 计) $\leq 0.000 01\%$ ,铁离子 $\leq 0.004 5\%$ ,氯化物 $\leq 0.08\%$ 。通过上述研究,为草沉废水资源化处理技术的工业化应用提供了理论依据。

**关键词** 稀土冶炼废水 草酸 盐酸 资源回收

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)04-1789-05

## Recycling of oxalic acid precipitation wastewater from hydrometallurgy process of rare earth

Yang Fan<sup>1,2</sup> Yan Bo<sup>1</sup> Quan Shengxiang<sup>1,3</sup> Li Ning<sup>1,3</sup> Zhang Le<sup>1,3</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Vocational College of Environmental Protection Engineering, Foshan 528216, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The recycling technology of rare earth wastewater from deposited oxalic acid (REWOA) was investigated in this paper. First, the total organic carbon (TOC) content and metal concentrations of REWOA were tested. Second, the atmospheric pressure boiling point distillation of REWOA was studied. Lastly, the oxalic acid (OA) crystal and hydrochloric acid (HCl) from the distillation were evaluated. The results showed that the metal ion contents of REWOA were relatively low. The TOC of REWOA was 4661 mg/L. Following distillation, the recovery rate of 5 mol/L HCl was almost 330 mL/L. The HCl of 1 mol/L could reach 600 mL/L. Oxalate crystal productivity was 16 g/L REWOA. The purity, sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) content, incinerated residue content, heavy metal (Pb) content, iron (Fe) ion content, and chlorine ( $\text{Cl}^-$ ) of oxalic acid crystal were  $\geq 99.5\%$ , undetectable,  $\leq 0.16\%$ ,  $\leq 0.000 01\%$ ,  $\leq 0.004 5\%$ , and  $\leq 0.08\%$ , respectively. These results could provide a theoretical basis for an industrial application.

**Key words** rare earth wastewater; oxalic acid; hydrochloric acid; recycling

我国稀土资源丰富,据相关文献报道,截止 2012 年,我国探明稀土储量已达到 5 500 万 t,占当时世界总储量的 50%<sup>[1-2]</sup>。其中,轻稀土以包头、四川、山东、福建四大矿为主,重稀土以江西、广东、福建、广西、云南地区的离子型稀土矿为主,赣州是离子型矿的主要产地之一<sup>[3-4]</sup>。

稀土的生产和分离过程涵盖焙烧、浸出、洗涤和萃取等主要金属冶金工艺过程<sup>[5]</sup>。生产过程中会产生氨氮、盐酸及草酸等污染问题,对生态环境构成极大危害<sup>[6]</sup>。总的来说,通过合理的处理处置,降低稀土生产废水排放,实现循环利用是大势所

趋<sup>[7]</sup>。目前,已有国内外学者对稀土生产废水中的典型污染问题进行了深入研究。稀土废水氨氮污染问题研究中,国内外学者利用 MAP、反渗透及改性粉煤灰等对稀土废水氨氮的处理与资源回收进行了

**基金项目:**广东省科技计划项目(2014B090901040,2014B030301060);广东省省级环保专项资金项目(粤财工 2014-176 号)

**收稿日期:**2014-12-01; **修订日期:**2015-03-13

**作者简介:**杨帆(1985—),男,博士,主要从事废水污染处理与防治、固体废弃物资源化利用。E-mail:fenix1985@126.com

\* 通讯联系人,E-mail:yanbo2007@gig.ac.cn

诸多研究<sup>[8-11]</sup>。不过近年来稀土行业改进工艺,采用碱皂化工艺、非皂化工艺<sup>[12]</sup>分离生产稀土,降低氨氮污染。对于氟碳铈稀土矿冶炼过程中产生的氟污染,王满合等<sup>[13]</sup>通过低温焙烧-催化浸出新工艺,实现无氟排放;时文中等<sup>[14]</sup>发现,固氟氯化法提取氟碳铈矿中稀土反应速率遵从 Erofeev 动力学方程。

在稀土生产过程中,稀土草酸沉淀废水的处理回用问题同样值得关注。稀土冶炼过程中产生的草沉废水,是盐酸和草酸的混合溶液,再利用困难较大,排入环境污染严重。因此,草沉废水的治理是稀土工业亟待解决的问题之一。国内外有学者进行了相应的研究,其中,Tang 等<sup>[15-16]</sup>采用真空膜蒸馏回收稀土生产废水中的酸,该法降低蒸馏温度、具有较高回收效率,不过由于膜通量小、成本高和运行不稳定性等原因,相关研究多处于实验室研究阶段;Qiu 等<sup>[17]</sup>利用 TOB + 煤油 + 2-乙基己醇对稀土废水中草酸和盐酸进行萃取,大大提高了萃取过程的分配比。

本研究针对草沉母液废水资源回用的完整工艺进行考察,通过对草沉废水水质分析、草沉废水蒸馏分离工艺研究、蒸馏盐酸的回收利用、盐酸蒸发过程中的浓度变化趋势分析、草沉废水草酸回收研究,考察该废水分馏制取回用草酸的分离情况。通过实验室对草酸沉淀废水回用工艺的研发,为草沉废水资源化处理工艺的工业化应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用水样来自某离子型稀土生产企业草酸沉淀废水。生产过程包括酸溶、萃取、沉淀、冲洗等工艺,该稀土皂化过程采用钠皂化工艺。草沉废水产自稀土生产反萃后的草酸沉淀工段。

### 1.2 实验设备

#### 1.2.1 水质分析仪器

pH 计(雷磁 PHS-3C)、TOC 测定仪(TOC-V CPH)、TDS 测定仪(雷磁 DDSJ-308A)、ICP-MS(Agilent 7700X)。

#### 1.2.2 蒸馏仪器装置

分馏装置见图 1。

### 1.3 实验方法

在进行蒸馏操作前,先将草沉废水静置 30 min,取上清液 600 mL 倒入 1 000 mL 的三口圆底烧瓶中。先用电加热套加热草沉废水,在持续加热的状

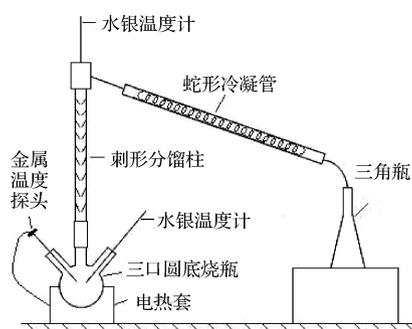


图 1 分馏装置图

Fig. 1 Experimental installation of fractionation

态下,用三角瓶收集馏分,每收集 50 mL 更换一个三角瓶。按照上述步骤,收集好 10 个三角瓶的草沉废水馏分并编号,记录每个馏分蒸发时烧瓶中草沉废水的起始温度。待收集完 10 瓶馏分后,停止加热,趁热将釜底液倒出,并在室温条件下冷却结晶并过滤分离。各馏分和釜底液的盐酸浓度通过 NaOH 溶液滴定。依据各馏分的浓度对累积蒸发馏分下盐酸浓度、百分浓度、盐酸蒸发量、累积蒸发量进行统计计算。过滤后的的结晶固体用超纯水冲洗 3 次后在 80 °C 下烘干 24 h。待烘干完毕后,按照工业草酸国家标准<sup>[14]</sup>对草酸质量分数、硫酸根质量分数、灼烧残渣质量、重金属(以 Pb 计)、铁(以 Fe 计)、氯化物(以 Cl 计)、钙(以 Ca 计)进行检测,分析实验回收草酸的纯度和杂质情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 草沉废水水质特性

#### 2.1.1 常规水质分析

通过对草酸沉淀废水 pH、TOC、氨氮、Cl<sup>-</sup> 等常规水质指标检测分析可知,稀土生产过程中产生的草酸沉淀废水属于酸性,pH < 1,这是由于废水中有大量的草酸和盐酸存在所导致;另外,草酸沉淀废水中 TOC 含量也很高,这是因为草沉母液中草酸含量较高,使草沉母液中有机物浓度指标偏高;通过对废水氨氮指标进行分析发现,废水中氨氮指标比较低,这是由于现在稀土生产过程中改进生产工艺,不再使用氨水进行皂化,而使用碱皂化工艺,所以该稀土废水中并没有氨氮较高的问题。而草沉废水中 Cl<sup>-</sup> 的高含量,则由于草酸沉淀废水中含有大量的盐酸所引起。

#### 2.1.2 ICP-MS 水质分析

草沉废水中金属组分及其含量通过 ICP-MS 分

析。通过分析发现,在草酸沉淀废水中,金属含量总体并不高,即便是数据中含量最高的Na和Fe,浓度也分别只有204.57 mg/L和1.15 mg/L;而废水中稀土金属元素残留很少,这说明在稀土生产过程中,稀土元素的生产收集很彻底,并不会有大量稀土元素残留在废水中;对于铀等放射性元素,在水中并未检测到。通过该结果还可以看出,虽然稀土原料含有放射性元素,本身也具有一定程度的放射性,但是草沉废水中的放射性元素含量极低,因此其放射性也有限;而该废水中Cr和As等毒害金属的浓度都非常低,并未超过相关污水排放标准。

## 2.2 草酸沉淀废水中盐酸回收

由于草酸沉淀废水中草酸比盐酸的沸点高,所以在蒸发时,通过收集冷凝的盐酸蒸汽回收盐酸,其馏分体积及相应的盐酸浓度变化见图2。

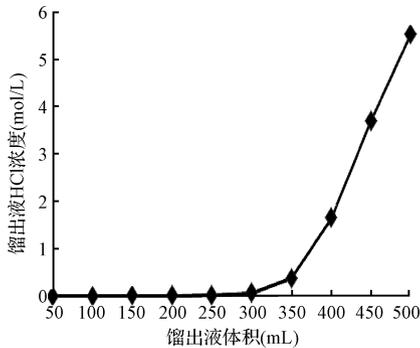


图2 草沉废水盐酸蒸发曲线

Fig.2 HCl evaporation curve of REWOA

在草沉废水的蒸发过程中,草沉废水从106℃开始有馏分馏出。馏分馏出温度集中在106~118℃。由图2可知,在前300 mL馏分中,盐酸浓度均未超过0.1 mol/L,从300 mL以后,馏分中盐酸浓度开始迅速提升。根据精馏原理,对于具有恒沸点的盐酸液相,在沸腾时会先蒸发出水,而液相中盐酸组分会得到富集,当液相中盐酸达到恒沸点组分时,蒸发的气相盐酸浓度与液相相同,盐酸蒸发量会明显升高。在馏出量超过470 mL左右时,盐酸的浓度已经超过5 mol/L,而在实际对450~500 mL馏分浓度监测中,盐酸馏分达到了5.5 mol/L,釜底液中盐酸浓度更是达到了7.022 mol/L。若将回收盐酸的浓度要求降低至5 mol/L,则可以回收近200 mL。

表1为蒸发过程中盐酸浓度、百分浓度、蒸发量、累计蒸发量的变化。通过表1可以看出盐酸在每一个阶段的总蒸发量。从盐酸浓度变化看出,在

蒸发量未超过300 mL时,盐酸的浓度均未超过0.1 mol/L,这说明先蒸发出的馏分盐酸含量较少。而从百分含量数据可以看出,先蒸发的250 mL馏分中盐酸的含量都未超过0.1%,之后盐酸蒸发出的馏分中含量逐渐升高,在釜底液中,盐酸百分浓度则达到了21.65%。如果从蒸发量上分析盐酸的蒸发情况可以发现,釜底液中占有盐酸总量的55.15%,而通过盐酸累计蒸发量可以发现,前300 mL馏分累计只蒸发出草沉废水中0.51%的盐酸。

表1 草沉废水盐酸累计蒸发浓度

Table 1 Cumulative evaporation concentrations of REWOA

累计蒸发液量 (mL)	盐酸浓度 (mol/L)	百分浓度 (%)	盐酸蒸发量 (%)	累计蒸发量 (%)
50	0.004	0.01	0.02	0.02
100	0.008	0.02	0.03	0.05
150	0.009	0.03	0.04	0.08
200	0.013	0.04	0.05	0.13
250	0.025	0.08	0.10	0.23
300	0.071	0.22	0.28	0.51
350	0.380	1.17	1.49	2.00
400	1.660	5.12	6.52	8.52
450	3.710	11.44	14.57	23.09
500	5.542	17.09	21.76	44.85
釜底	7.022	21.65	55.15	100.00

通过对盐酸不同馏分浓度、累计蒸发量等数据的分析可知,草沉废水可蒸发近400 mL浓度在1 mol/L的盐酸馏分;如以5 mol/L作为回收盐酸的浓度要求,则可以回收200 mL盐酸。回收的盐酸由冷却后的釜底液和最后蒸出的高浓度盐酸馏分组成。盐酸折合产率达到每处理1 L草沉废水回收5 mol/L的盐酸330 mL或1 mol/L盐酸600 mL。两浓度盐酸回收后都可直接用于稀土生产过程中。

## 2.3 回收草酸品质分析

对于结晶并干燥的草酸,通过对其产率和纯度指标进行分析,考察回收草酸晶体的品质。相关指标见表2。可以看出,稀土废水中回收的草酸主要指标为:纯度 $\geq 99.5\%$ ,硫酸根未检出,灼烧残渣 $\leq 0.16\%$ ,重金属(以Pb计) $\leq 0.00001\%$ ,铁离子 $\leq 0.0045\%$ ,氯化物 $\leq 0.08$ 根据工业用草酸的质量标准(GB/T 1626-2008),实验回收的草酸在纯度、硫酸根、灼烧残渣、重金属、Fe离子等指标上都达到工业用草酸合格品标准,氯化物不达标。这是由于在

回收过程中,会有少量盐酸残留在草酸中,这就导致了结晶后的草酸会含有少量的氯离子。因此,在今后工艺的改进中,通过提高盐酸回收效率,增加结晶草酸冲洗脱水工序,可进一步降低结晶草酸中氯离子的残留。

表2 草沉废水结晶草酸指标

Table 2 Parameters of REWOA oxalate crystal (%)

项目	实测值	标准值,合格品	达标程度
草酸	≥99.5	≥96.0	达标
硫酸根	未检出	≤0.40	达标
灼烧残渣	≤0.087	≤0.150	达标
重金属(以Pb计)	≤0.000 01	≤0.000 5	达标
Fe	≤0.005	≤0.005	达标
氯化物	≤0.04	≤0.01	不达标

通过图3可以看出,回收干燥后的草酸样品颜色纯净,宏观呈结晶颗粒状,纯度高,品质好,杂质少,回收效果较好。



图3 草沉废水结晶草酸样品图片

Fig. 3 Sample of REWOA oxalate crystal

## 2.4 经济可行性分析

通过对实验中浓盐酸和结晶草酸的回收效率可知,处理每吨草沉废水可回收草酸晶体超过15 kg。目前,工业草酸售价达到8 000元/t;以回收5 mol/L盐酸为例,则可以回收0.36 t,经计算,该盐酸需要0.17 t 37%浓盐酸配置,而37%浓盐酸价格为750元/t,则处理1 t草沉废水回收的草酸和盐酸总计产值近250元。普通蒸汽锅炉蒸发1 t水生产成本在150元左右,加上设备投资及人力成本,则蒸发1 t废水总成本在240元,因而处理每吨草沉废水可实现盈利10元,若采用多效蒸发设备,盈利还可以进一步提高,而稀土厂每处理1 t稀土矿,平均要产生约18~20 m<sup>3</sup>草沉废水。若将草沉废水回收利用,其经济效益和环境效益都十分可观。

## 3 结论

通过对上述稀土草沉废水资源化回用工艺的相关研究,我们可以得到如下结论:

(1)草酸沉淀废水可回收5 mol/L的高浓度盐酸330 mL或回收1 mol/L低浓度盐酸600 mL;

(2)草酸沉淀废水中回收结晶草酸产率能够达到16.39 g/L,其纯度≥99.5%,硫酸根未检出,灼烧残渣≤0.16%,重金属(以Pb计)≤0.000 01%,铁离子≤0.004 5%,氯化物≤0.08%,回收品质达到GB/T 1626-2008标准;

(3)通过对草酸沉淀废水进行资源回用技术研究,为其推广工业化回用工艺提供理论基础,减少稀土行业废水外排,达到废水循环利用的目标。

## 参考文献

- [1] 邹君宇,王建平,柳振江,等.中国稀土资源现状和问题及对策的思考.矿业研究与开发,2014,34(2):119-123  
Zou Junyu, Wang Jianping, Liu Zhenjiang, et al. Consideration on the present situation and problems of Chinese rare earth resources and its countermeasures. Mining Research and Development, 2014, 34(2): 119-123 (in Chinese)
- [2] 杨斌清,张贤平.世界稀土生产与消费结构分析.稀土,2014,35(1):110-118  
Yang Binqing, Zhang Xianping. Analysis of global rare earth production and consumption structure. Chinese Rare Earths, 2014, 35(1): 110-118 (in Chinese)
- [3] 程建忠,车丽萍.中国稀土资源开采现状及发展趋势.稀土,2010,31(2):65-69  
Cheng Jianzhong, Che Liping. Current mining situation and potential development of rare earth in China. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 65-69 (in Chinese)
- [4] 吴迪,钱贵霞.中国稀土产业经济研究现状与发展趋势分析.稀土,2014,35(5):104-112  
Wu Di, Qian Guixia. Research situation and development trend of China rare earth industry. Chinese Rare Earths, 2014, 35(5): 104-112 (in Chinese)
- [5] Humphries M. Rare earth elements: The global supply chain. Congressional Research Service, December 16, 2013
- [6] 罗才贵,罗仙平,周娜娜,等.南方废弃稀土矿区生态失衡状况及其成因.中国矿业,2014,23(10):65-70  
Luo Caigui, Luo Xianping, Zhou Nana, et al. Status and causes of ecological imbalance of abandoned rare-earth mine in South China. China Mining Magazine, 2014, 23(10): 65-70 (in Chinese)
- [7] 田颖,王雨,高峰,等.稀土冶炼废水处理及循环利用工

- 艺. 环境工程, **2014**, 32(11):15-17
- Tian Ying, Wang Yu, Gao Feng, et al. Processing method and cyclic utilization technology of rare earth refining wastewater. *Environmental Engineering*, **2014**, 32(11):15-17 (in Chinese)
- [8] Huang H. M., Xiao X. M., Yan B. Recycle use of magnesium ammonium phosphate to remove ammonium nitrogen from rare-earth wastewater. *Water Science and Technology*, **2009**, 59(6):1093-1099
- [9] 王浩, 成官文, 宋晓薇, 等. 响应面分析法优化稀土废水 MAP 沉淀法脱氮. 环境工程学报, **2013**, 7(12):4748-4754
- Wang Hao, Cheng Guanwen, Song Xiaowei, et al. Optimization of ammonia nitrogen removal from rare-earth wastewater using MAP precipitation by response surface methodology. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(12):4748-4754 (in Chinese)
- [10] Zhang Linnan, Xu Binghui, Gong Jida, et al. Membrane combination technic on treatment and reuse of high ammonia and salts wastewater in rare earth manufacture process. *Journal of Rare Earths*, **2010**, 28(S1):501-503
- [11] 陈莉荣, 李玉梅, 杜明展. 改性粉煤灰吸附稀土废水中的氨氮. 环境工程学报, **2013**, 7(2):518-522
- Chen Lirong, Li Yumei, Du Mingzhan. Adsorption of ammonia nitrogen in rare-earth wastewater by modified fly ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(2):518-522 (in Chinese)
- [12] Xiao Yanfei, Long Zhiqi, Huang Xiaowei, et al. Study on non-saponification extraction process for rare earth separation. *Journal of Rare Earths*, **2013**, 31(5):512-516
- [13] 王满合, 曾明, 王良士, 等. 氟碳铈矿氧化焙烧-盐酸催化浸出新工艺研究. 中国稀土学报, **2013**, 31(2):148-154
- Wang Manhe, Zeng Ming, Wang Liangshi, et al. Catalytic leaching process of bastnaesite with hydrochloric acid after oxidation roasting pretreatment. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, **2013**, 31(2):148-154 (in Chinese)
- [14] 时文中, 朱国才, 池汝安. 采用固氟氯化法从氟碳铈矿中提取稀土氯化动力学的研究进展. 稀土, **2006**, 27(1):65-69
- Shi Wenzhong, Zhu Guocai, Chi Ru'an. Kinetics of chlorinating rare earth in bastnaesite with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  chlorinating method after fixed fluorine treatment. *Chinese Rare Earths*, **2006**, 27(1):65-69 (in Chinese)
- [15] Tang Jianjun, Zhou Kanggen. Hydrochloric acid recovery from rare earth chloride solutions by vacuum membrane distillation. *Rare Metals*, **2006**, 25(3):287-292
- [16] Tang Jianjun, Zhou Kanggen, Zhao Fanghui, et al. Hydrochloric acid recovery from rare earth chloride solutions by vacuum membrane distillation (1) Study on the possibility. *Journal of Rare Earths*, **2003**, 21(S1):78-82
- [17] Qiu Tingsheng, Liu Qingsheng, Fang Xihui, et al. Characteristic of synergistic extraction of oxalic acid with system from rare earth metallurgical wastewater. *Journal of Rare Earths*, **2010**, 28(6):858-861