

# 从稀土废水中回收制备氧化稀土试验研究

罗宇智, 沈明伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

**摘要:** 稀土冶炼废水中含有一定浓度的稀土元素, 如不加以回收, 会造成稀土资源的浪费。为使回收稀土废水中的稀土, 试验采用化学沉淀-萃取反萃-草酸精制的工艺回收废水中的稀土。化学沉淀试验表明, 以氢氧化钠为沉淀剂, 废水中稀土的沉淀率可达 97.51%; 沉淀经酸溶, 水解除铁后进行稀土萃取试验, 萃取级数 2 级, 稀土元素的萃取率为 97.33%; 萃取后的稀土富集有机相经 3 级反萃, 草酸精制后获得氧化稀土产物。整个工艺流程中稀土总回收率为 90.93%。

**关键词:** 稀土废水; 化学沉淀; 萃取; 草酸精制

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.03.022

中图分类号: TD989; X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)03-0093-04

我国是稀土生产大国, 稀土产量占世界 97%, 每年稀土行业产生的废水量达 2000 多万 t。稀土冶炼废水中的稀土元素浓度通常在 50 ~ 800 mg/L 的范围内, 如不加以回收利用而直接排放, 我国每年将损失稀土氧化物资源近千吨, 稀土资源流失量较大, 经济损失严重。目前我国生产工艺造成的废水, 如果每年回收废水中的 75% 的稀土元素, 将直接回收稀土资源 720 t, 减少经济损失约 5.7 亿元。本文根据试验研究的稀土废水中稀土的浓度, 采用化学沉淀法, 水解除杂, 萃取反萃和草酸精制工艺制备了氧化稀土产物, 进行了多种条件的试验研究, 使稀土废水中的稀土元素得到回收。

## 1 试验部分

### 1.1 稀土废水水质

稀土废水取自广东省某稀土冶炼企业, 稀土废水水质见表 1。

表 1 稀土废水水质

成分	H <sup>+</sup>	TREO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	TiO <sub>2</sub>	Pb
浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	430	300	96	7.5	0.8	18.6	0.5	0.2

### 1.2 主要药剂与仪器

氢氧化钠、盐酸、碳酸钠、氨水: 分析纯; P507: 工业级; 磺化煤油: 工业级; 草酸: 优级纯; 恒温磁力搅拌器: 85-2 型, 上海司乐仪器有限公司; pH 计: 型号 SG8, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司; 马弗炉: 型号: Thermolyne Furnace 6000, Barnstead 公司。

### 1.3 试验与分析方法

试验流程见图 1。



图 1 试验原则工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of the test

取稀土废水于烧杯中, 加入氢氧化钠溶液, 调节废水 pH 值至一定值, 沉淀稀土废水中稀土。待反应完全后固液分离, 用水洗涤沉淀, 测定其中总稀土的含量。

将沉淀固体用盐酸溶解, 调节溶液 pH 值至一定值水解沉淀 Fe<sup>3+</sup>, 滤去沉淀后控制溶液 pH 值。用皂化度为 40% 的 P<sub>507</sub>-磺化煤油体系萃取溶液中

收稿日期: 2015-12-10; 改回日期: 2016-03-03

作者简介: 罗宇智(1985-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事冶金环境工程技术研究工作。

的稀土,测定萃余液中稀土的浓度。

将稀土富集有机相用 6 mol/L 盐酸进行 3 级反萃,反萃得到的稀土富集液调节 pH 值至一定值,加入饱和草酸溶液精制草酸稀土沉淀,用水洗涤沉淀,烘干后于 650℃ 下煅烧。测量氧化稀土产物中总稀土的含量。

上述试验流程中的各种主要元素采用 ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土废水化学沉淀试验

#### 2.1.1 沉淀 pH 值条件试验

以氢氧化钠溶液调节废水 pH 值,不同沉淀 pH 值条件试验结果见表 2。

表 2 沉淀 pH 值条件试验结果

Table 2 Conditional test results of different precipitation

	pH value					
沉淀 pH 值	6	7	8	9	10	11
沉淀质量/g	0.93	1.55	1.82	2.00	2.06	2.08
沉淀中 TREO 含量/%	32.32	35.38	37.98	42.36	42.81	42.76
TREO 沉淀率 /%	33.39	60.93	76.80	94.13	97.99	98.82

从表 2 可以看出,随着废水的 pH 值的上升,稀土废水中总稀土的沉淀率也不断增加。当废水 pH 值调节至 10 时,总稀土的沉淀率已达 97.99%,继续提高沉淀 pH 值至 11,总稀土的沉淀率为 98.82%,相较仅仅上升了 0.83%。为保证废水中稀土的沉淀率,防止废水 pH 值过高影响废水处理和排放,确定调节废水 pH 值至 10。

#### 2.1.2 沉淀时间条件试验

进行沉淀时间条件试验,试验结果见表 3。

表 3 沉淀时间条件试验结果

Table 3 Conditional test results of different

	precipitation time			
沉淀时间/min	5	10	15	20
沉淀质量/g	2.00	2.04	2.06	2.03
沉淀中 TREO 含量/%	42.64	42.77	42.81	42.68
TREO 沉淀率/%	94.76	96.95	97.99	96.27

从表 3 可以看出,沉淀 5 min 以后,TREO 的沉淀率达到 94.76%,延长沉淀时间,TREO 的沉淀率

没有多大变化,考虑到调节 pH 和试验操作需要一定时间,确定实际沉淀时间为 15 min。

#### 2.1.3 稀土沉淀除杂试验样品的制备

取 200 L 稀土废水进行沉淀试验。制得含稀土的沉淀 137.1 g,总稀土沉淀率为 97.77%。样品主要成分见表 4。

从表 4 可以看出,含稀土的沉淀物中稀土的含量为 42.80%,其中含有较多的钙,镁,铁,铝,等杂质,需要进一步除去。

表 4 沉淀主要化学元素多项分析结果/%

Table 4 Results of major chemical elements in precipitation

TREO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	TiO <sub>2</sub>	Pb
42.80	6.26	0.77	0.08	2.17	0.03	0.01

### 2.2 稀土萃取试验

#### 2.2.1 稀土溶液水解除铁试验

稀土沉淀物用盐酸溶解后,进行水解除铁试验除铁试验后的稀土溶液分析结果见表 5。

表 5 水解除铁后的稀土溶液化学多项分析结果

Table 5 Results of major chemical elements in rare earth solution

元素名称	TREO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe*	TiO <sub>2</sub> *	Pb*
浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	21.14	3.10	0.38	0.03	26.4	<0.5	<0.5

\* 单位为 mg/L。

从表 5 可以看出经过水解除铁后,稀土溶液中的铁离子浓度已降至 26.4 mg/L,稀土元素的回收率为 98.81%,水解除铁试验取得了良好的效果。

#### 2.2.2 萃取剂浓度试验

以 P<sub>507</sub> 为萃取剂,进行稀土萃取浓度稀土萃取率见图 2。

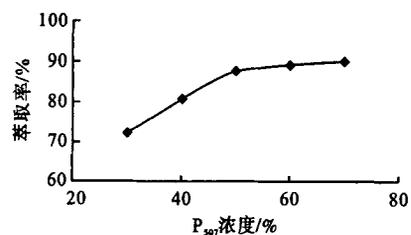


图 2 萃取剂浓度对稀土萃取的影响

Fig. 2 Effect of extractant concentration on rare earth extraction

从图2可以看出,随着萃取剂  $P_{507}$  浓度逐渐增大,萃取体系对稀土的萃取率也相应上升,但当萃取剂浓度从50%增加到70%时,溶液中稀土的萃取率从87.8%增加到了90.1%,增量不明显。为保证稀土萃取率并控制萃取剂用量,选取萃取剂  $P_{507}$  的浓度为50%。

### 2.2.3 萃取相比试验

进行了  $P_{507}$  萃取相比试验,稀土萃取率见表6。

表6 萃取相比对稀土萃取的影响

Table 5 Effect of extraction phase ratio on rare earth extraction

萃取相比 O/A	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
萃余液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	1.71	2.93	4.20	4.88
萃取率/%	91.90	86.12	80.13	76.91

从表6可以看出,相比 O/A 越小,稀土的萃取率越高,但相比变小后,萃取剂用量较大,萃取有机相中稀土离子浓度较低,不利于稀土富集。根据相关文献,当稀土的一级萃取率为85%左右时,采用2-3级逆流萃取,萃取率能达到95%以上。试验最终选定萃取相比为1:1,并将进行萃取级数试验。

### 2.2.4 稀土萃取时间试验

进行了  $P_{507}$  萃取时间试验,萃取剂浓度为50%,萃取相比 O/A 为1:1,萃取时间为5 min,10 min,15 min,20 min,25 min,30min。稀土萃取率见图3。

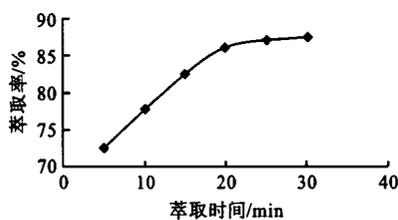


图3 萃取时间对稀土萃取的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on rare earth extraction

从图3可以看出,随着萃取时间的延长,稀土的萃取率也逐渐上升,当萃取时间超过20分钟后,稀土萃取率增长缓慢,从保证稀土萃取率和控制萃取时间两方面综合考虑,选取萃取时间为20 min。

### 2.2.5 萃取级数试验

逆流串级萃取有利于提高稀土的萃取率,进行

了萃取级数试验,试验结果见表7。

表7 萃取级数试验结果

Table 7 Test results of extra extraction stages

萃取级数	1	2	3
萃余液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	2.91	0.56	0.37
萃取率/%	86.12	97.33	98.21

从表7的试验结果可以看出,级数越多,稀土的萃取率越高,但当萃取级数从2级到3级时,萃取率增加量不大,故选用2级萃取。

### 2.2.6 稀土萃取综合条件试验

综合条件试验结果见表8,稀土的萃取率达97.33%,稀土萃取取得了良好的效果。

表8 综合条件试验结果

Table 8 Test results of comprehensive conditions

试验编号	1*	2*	3*	平均
萃余液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	0.56	0.53	0.61	0.57
萃取率/%	97.35	97.51	97.12	97.33

### 2.2.7 稀土富集有机相的制备

稀土溶液依据萃取综合条件进行萃取,萃取后的萃余液中主要成分见表9,总稀土的萃取率达97.20%。

表9 萃余液大样分析结果

Table 9 Test results of raffinate bulk sample

元素名称	TREO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe*	TiO <sub>2</sub> *	Pb*
浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	0.61	3.02	0.33	0.03	23.4	<0.5	<0.5

\* 单位为 mg/L。

## 2.3 氧化稀土的制备

### 2.3.1 稀土富集有机相的反萃试验

稀土富集有机相用6 mol/L 盐酸进行3级串级反萃,得到稀土反萃富集液中总稀土 TREO 的浓度为199.01 g/L,反萃率为96.94%,反萃液残酸浓度为2.95 mol/L。

### 2.3.2 草酸精制试验

草酸沉淀除杂试验完成后进行固液分离。将沉淀过滤烘干后送入马弗炉于650℃煅烧获得氧化稀土产物。煅烧后的氧化稀土氧化产物分析结果见表10。总稀土 TREO 在富集物中的含量达99.10%,草酸精制的稀土回收率达99.53%,整个工艺流程中稀土总回收率为90.93%。

表 10 氧化稀土产物分析结果/%

Table 10 Test results of rare earth oxide concentration

TREO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe	TiO <sub>2</sub>	Pb
99.10	0.10	<0.05	<0.05	<0.02	<0.05	<0.05

### 3 结 论

(1) 稀土废水化学沉淀试验以氢氧化钠为沉淀剂, 稀土元素的沉淀率 97.77%, 废水沉淀中总稀土含量 42.80%。

(2) 稀土萃取试验以 P<sub>507</sub> 为萃取剂, 经两级萃取稀土元素的萃取率为 97.33%。

(3) 萃取后的稀土富集有机相经 3 级反萃, 草酸精制后获得氧化稀土含量为 99.10% 的稀土产物。整个工艺流程中稀土总回收率为 90.93%。从稀土废水中回收制备氧化稀土产物试验取得了良好的效果。

#### 参考文献:

[1] 徐光宪. 稀土(上册), 2 版[M]. 北京: 冶金工业出版社,

2005. 469-470.

- [2] 黄桂文. 我国稀土萃取分离技术的现状及发展趋势[J]. 稀土, 2003, 23(6): 62-68.
- [3] 池汝安, 徐景明, 何培炯. 低品位稀土矿浸出液萃取生产氯化稀土研究[J]. 稀土, 1994, 15(6): 8-16.
- [4] 刘瑞金, 赵治华, 桑小云, 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.
- [5] 罗宇智, 沈明伟, 李博. 化学沉淀—折点氯化法处理稀土氨氮废水[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2015, 7(7): 63-65.
- [6] 邹震中, 余凤仙, 王国梁, 等. P-507 回流萃取法富集镨的研究[J]. 有机化学, 1982, 6(3): 176-184.
- [7] 苑志伟, 孟佳, 赵世伟. 从废 FCC 催化剂中回收稀土的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 33-39.
- [8] 张玉良, 赵军. 用 P507-煤油-HCl 稀土从 YCl<sub>3</sub> 溶液中萃取分离 La<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> [J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 138-141.
- [9] 廖春生. 一种萃取分离稀土元素的混合萃取方法及萃取剂[R]. 中国: 101230420A, 2008-07-30.
- [10] 李红卫, 黄小卫, 龙志奇, 等. 一种有机萃取剂的皂化方法[P]. 中国: CN100435899C, 2008-11-26.

## Research on Recycling Rare Earth Concentration from Rare Earth Wastewater

Luo Yuzhi, Shen Mingwei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences,

Chinese Geological Survey Metal Mineral Resource Utilization Technology Center, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** There are certain concentrations of rare earth elements in rare earth waste water, and it would be a waste of rare earth resources if the elements were not recycled. In purpose of recycling rare earth in wastewater, a process, which includes chemical precipitation, extraction and reextraction, oxalic acid refining, is used to recycle rare earth in waste water. Test results of chemical precipitation indicate that the precipitation ratio of rare earth in waste water can reach up to 97.51% when using sodium hydroxide as precipitant. Tests of rare earth extraction are carried out after the sediment were soluted by acid and removed ferric ion. The extraction ratio of rare earth is 97.33% after 2 extraction stages. Concentrations of rare earth oxides are acquired from concentrated organic phase of rare earth through 3 stages of reextraction and oxalic acid refining. The gross recovery of rare earth in the whole technological process is 90.93%

**Keywords:** Rare earth waste water; Chemical precipitation Extraction; Oxalic acid refining