南方离子型稀土冶炼废水治理现状与展望

詹光，黄草明，朱景和，刘风琴
（中国有色矿业集团有限公司，北京　100029）

摘要：离子型稀土冶炼废水水质成分复杂，NH_3-N 浓度较高，直接排放不仅造成严重的环境污染而且形成巨大的资源浪费。本文论述了南方离子型稀土的原地浸出、稀土氧化物分离提纯等工艺过程，对该类资源的开采和分离加工技术进行了述评和讨论，包括矿山提取技术、萃取分离技术、沉淀结晶分离技术、材料前躯体制备技术。简述了南方离子型稀土冶炼分离过程废水的来源、种类及污染物特性，重点分析了稀土湿法冶炼废水中氨氮、酸性、高盐等废水资源综合回收与综合治理技术现状。结合南方离子型稀土浸出分离的生产流程，介绍了非皂化工艺、废水的分类收集－分级分质回用和优化沉淀方式等治理对策，源头上削减废水产生，过程中减少废水排放，结果上优化产品结构，为稀土冶炼废水的综合治理提供一条可行发展思路。

关键词：离子稀土；氨氮废水；酸性废水；废水处理；综合回收
doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.03.003
中图分类号：TD989；TF845　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-6532（2018）03-0018-08

我国离子型稀土占世界储量的 80% 以上，主要分布在江西赣州、福建龙岩等南方地区，综合利用价值极高 [1-3]。到 2006 年，我国稀土产量已达到 15.7 万吨，占世界总量的 90%[4, 6]。由于离子型稀土矿中稀土元素绝大部分以离子相存在，稀土含量低，采用传统的物理选矿法无法富集稀土，无法得到相应的稀土精矿，只能采用化学浸出的方法，其提取工艺流程包括原矿浸出、浸出液除杂、从浸出液中提取稀土等步骤，最终获得混合稀土碳酸盐、氧化物或氯化物等稀土产品 [1]。稀土产品的浸出、除杂、沉淀等生产过程都需要投入大量的原料试剂，导致在生产过程中会产生大量废水和废渣，严重污染生态环境，极大制约着稀土产业的可持续发展。因此，解决稀土工业的环境污染问题，实现稀土资源的清洁高效利用和可持续发展，是我国稀土产业发展面临的重大课题。

1　南方离子稀土生产工艺概述

1.1　稀土矿浸出过程

南方离子型稀土不同于包头混合型稀土矿和氟碳铈稀土矿，其稀土是以水合离子或羟基水合离子形式吸附在黏土矿物上，化学浸出技术成为提取这类稀土矿的唯一技术 [1]。经过我国科技工作者多年的研究，逐步开发出了池浸、堆浸、原地浸矿等三代浸出工艺，其中硫酸铵堆浸工艺应用最为广泛，其堆浸工艺流程见图 1[7]。

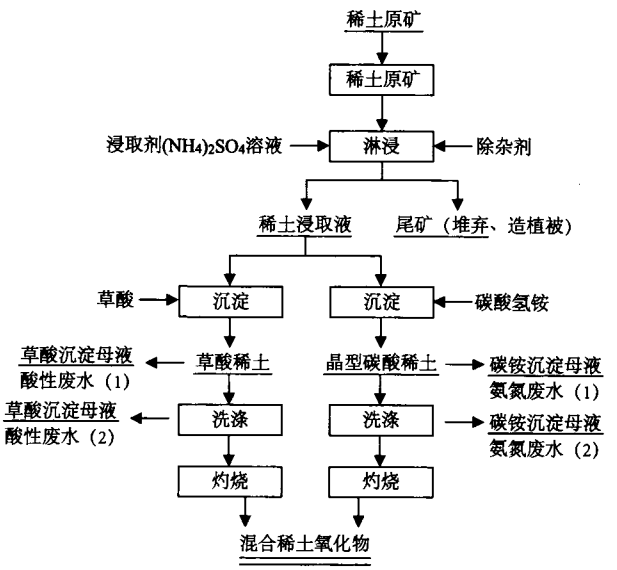

图 1　离子型稀土矿堆浸工艺
Fig.1　Leaching process of ion-absorbed rare earth

收稿日期：2016-12-20；**改回日期**：2017-01-10
作者简介：詹光（1985-），男，博士，主要从事科研项目管理工作。

万方数据

首先，在稀土矿附近，利用地形筑堆场地基。然后，将采出的稀土矿，剥离腐土层后堆积在堆场上，平整堆顶，并在堆顶构筑围堰并布置加液管，堆场底部较低一侧设有汇流渠和集液池。最后，从堆顶的加液管中注入硫酸铵溶液，控制加液流量，让铵盐浸矿剂自然向下渗透，到达堆场底部后，从堆场底部的低侧流出，流入汇流渠，再进入集液池，得到稀土浸出母液，稀土浸出母液经除杂后，用草酸或碳酸氢铵沉淀，然后经过洗涤、灼烧等工序得到混合稀土氧化物。

1.2 混合稀土氧化物分离与纯化过程

溶剂萃取是稀土提取与分离的最重要方法之一[8]。针对南方离子型稀土的分离，长春应化所和北京有色总院与南昌 603 和九江 806 合作完成的龙南非钇稀土全分离流程，以及包头稀土院与寻乌合作完成的南方稀土全分离流程等均采用了 P507-HCl 萃取分离体系[9]。因此，该体系是离子型稀土全分离技术的基础，也是目前全国应用最广的萃取分离技术。其通用工艺流程图见图 2[10-12]。

首先，将图 1 中的混合稀土氧化物采用盐酸进行溶解，得到稀土氯化物溶液。然后，对稀土氯化物溶液采用不同萃取剂进行萃取分组分离、HCl 反萃等操作，分别获得不同的单一稀土氯化物。最后，采用草酸或碳酸氢铵对上述单一稀土氯化物进行沉淀、洗涤、焙烧等操作，从而获得单一稀土氧化物产品。

分析以上浸出和分离工艺，可以发现离子型稀土矿在浸出和分离纯化过程中主要产生多种不同来源的废水，包括氨水皂化废水、强碱皂化废水、盐酸反萃废水、碳酸氢铵沉淀废水及草酸沉淀废水等。总体来看，分为三类：一类是酸性废水，第二类是氨氮废水，第三类为含盐及碱性废水。

2 废水种类及来源分析

2.1 氨氮废水

结合图 1 和图 2 离子型稀土矿浸出和混合稀土氧化物分离提纯工艺可知，离子型稀土矿稀土采选分离过程中主要产生两种氨氮废水，一种是萃取剂氨水皂化过程的皂化废水（氨氮废水 3）、氨皂萃取剂稀土萃取过程中的置换母液（氨氮废水 4）和萃取剂洗涤水（氨氮废水 5），另一种是碳酸氢铵沉淀废水，包括碳酸氢铵沉淀过程中的沉淀母液（氨氮废水 1、6）和洗涤水（氨氮废水 2、7）。

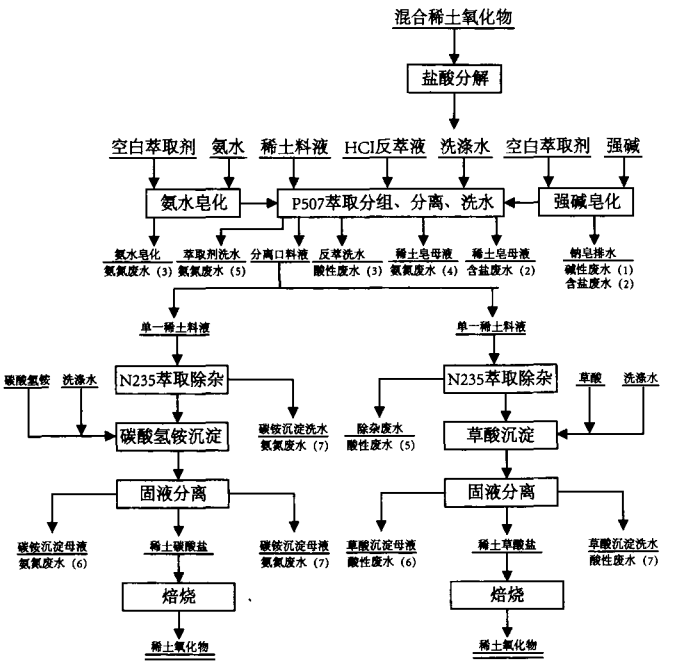

图 2　稀土分离工艺过程

Fig .2　Separate process of ion-absorbed rare earth

2.2 酸性废水

离子型稀土采选分离过程中产生两类酸性废水，一类是草酸沉淀过程，包括草酸母液（酸性废水 1、6）及其洗水（酸性废水 2、7），第二类是萃取工序，包括反萃取后的水洗排水（酸性废水 3）及单一稀土除杂废水（酸性废水 4、5）。

2.3 含盐及碱性废水

由于采用强碱皂化取代氨水皂化，在氢氧化钠皂化萃取剂的工序中，会产生皂化母液，其中会含有一定含量氢氧化钠（碱性废水 1）。同时，萃取工序在反萃取之后，萃取剂中含有（萃取或夹带）较多的盐酸，在强碱皂化过程中会消耗大量的液碱，生成含盐废水（含盐废水 1）。因此，在强碱皂化萃取剂工序，会产生既含盐又含碱的废水。在萃取过程中，钠皂化后的萃取剂与稀土氯化物发生置换萃取反应，产生大量置换母液，其中含有大量 NaCl（含盐废水 2）。

2.4 其他生产废水

其他生产废水为设备的冷却水、洗涤、冲洗地面、纯水制备、电渗析排出的浓缩水等，不含

万方数据

有害物质，可直接进入清水池，待进一步处理。

3 废水综合处理工艺概述

3.1 氨氮废水处理工艺

目前，氨氮废水的处理工艺主要包括蒸发浓缩结晶[13]、氨吹脱[14]、化学沉淀[15]、折点氯化[16]、反渗透[17-19]和生物处理[20-22]等方法。由于不同稀土冶炼工艺段所排放的废水氨氮浓度差别较大，国内大部分稀土企业处理氨氮废水是将稀土浸出分离各工段废水，根据其氨氮浓度高低，将废水分为高浓度氨氮废水（>10000 mg/L）和中低等浓度氨氮废水（<10000 mg/L）[23]。针对不同浓度选择不同处理工艺。

（1）高浓度氨氮废水

高浓度氨氮废水有氨水皂化废水(氨氮废水3、4）和碳酸氢铵沉淀母液（氨氮废水1、6），可采用真空加热法回收[24]。其处理方式是首先去除废水中的萃取剂，加入NaOH调节废水pH值，沉淀其中重金属元素，然后用HCl调节pH值为6左右，最后采用真空蒸发浓缩法回收氯化铵，所得到的农用级氯化铵，可作为化肥销售。冷凝水含有少量氨氮，进入综合集水调节池，待进一步处理。黄海明[25]等研究了高浓度氨氮稀土废水回收氯化铵试验，结果表明，采用真空加热法，可使高浓度氨氮废水的出水氨氮浓度降至15 mg/L以下，同时回收高品质氯化铵产品，实现较高的经济效益和环境效益。真空蒸发加热工艺简单，适用性强，废水可回用，理论上可达到零排放，但是存在能耗高等缺点。

（2）中低等浓度氨氮废水

中低等浓度氨氮废水有碳酸氢铵沉淀洗水（氨氮废水2、7）和氨皂萃取洗水（氨氮废水5），其处理方式吹脱法[26-28]。首先对氨皂萃取洗水用草酸沉淀母液或盐酸调节其pH值为2左右，采用气浮除油的方式去除其中的煤油和P507，然后将其与碳酸氢铵沉淀洗水混合，同时用碱调节pH值为12，沉淀其中的重金属离子和草酸，然后对沉淀清液进行氨吹脱，最后进入综合集水调节池，待进一步处理。

氨吹脱基本原理是气液传质，通过调节水体的pH值，使废水中铵根离子转化为游离态的氨，并通过吹入的蒸汽或空气，使游离态氨解吸进入气相，然后用水吸收获得氨水，进而达到去除氨氮的目的。黄海明[26]等研究了用吹脱法处理稀土废水中的中等浓度的氨氮，结果表明，氨氮去除效率高低的关键因素取决于pH值、温度和气液比，而废水中氨氮的初始浓度对去除效率基本没有影响。在最佳条件下，出水废水中氨氮浓度可降至100 mg/L以下，去除率达94%以上。窦艳铭[29]也得到类似研究结果。

蒸汽吹脱法的脱氨率和脱氨效率较空气吹脱法高，但蒸汽吹脱法能耗较高。空气吹脱法的成本较低，但是脱氨率较低，氨吹脱效果受pH值影响较大，需要加入石灰调整pH值，很容易生成碳酸钙堵塞塔板[29]。吹脱法操作简单、效果稳定，但氨水回收再利用价值不高，能耗高，容易产生二次污染。

（3）低等浓度氨氮综合废水

综合集水调节池中的废水，其氨氮浓度较低，需进一步处理，一般采用化学沉淀法[30-32]，加入Mg^{2+}和PO_4^{3-}，调节pH值为8～9，形成磷酸铵镁沉淀，使废水中的氨氮降为30 mg/L左右，然后再中加入少量NaClO，通过折点氯化法将废水中的氨氮和重金属离子浓度降低至1 mg / L以下，进入清水池进行深度处理。国内外大量学者[33-35]研究了运用磷酸铵镁化学沉淀法处理去除稀土废水中的氨氮，经处理，废水中氨氮浓度可降至为15 mg/L以下，氨氮的去除率可达98%以上。

化学沉淀法的氨氮去除率可达90%以上[30]，与同类氨氮处理方式相比，化学沉淀法效果较好，产生的磷酸铵镁沉淀可作为高品质肥料回用，但该方法成本较高，经济效益有待进一步优化，其反应方程式如下：

$$Mg^{2+}+PO_4^{3-}+NH_4^{+}+6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow \quad (1)$$

万方数据

折点氯化法[36-38]即将氯气或次氯酸钠加入到废水中，当加入一定量时，废水中的铵根离子被氧化为 N_2 排出，从而实现去除氨氮的目的。其化学反应式如下：

$$NH_4^+ + 1.5HClO \rightarrow 0.5N_2 \uparrow + 1.5H_2O + 2.5H^+ + 1.5Cl^- \quad (2)$$

折点加氯法处理低于 20 mg / L 的低浓度氨氮废水，其氨氮去除率为 90% 以上[36-37]，pH 值是影响折点氯化法的主要因素，pH 值高时产生 NO_3^-，pH 值低时产生 NCl_3；为保证完全反应，通常 pH 值控制在 6 ～ 8。应用该法处理高浓度稀土氨氮废水时需要消耗大量试剂，处理成本较高，且反应过程可能产生氯胺造成二次污染。

有人研究了液膜法[38-39]、离子交换法[40-41]、反渗透法[42-43]、电渗析法[44-46]和生物处理[20-22]等方式处理低浓度氨氮废水，均取得较好的效果。乳状液膜分离技术在乳状，液膜的溶胀等方面仍存在一些问题，需要进一步研究解决。膜处理法采用的微孔膜厚度比较薄，微孔膜两侧的水相易发生渗漏，影响废水处理效果；电渗析法对进水的水质要求十分苛刻，技术含量相对较高，控制难度大，处理的辅助设施多，工艺流程长，处理效果难以保证；沸石离子交换法只适用于含氨氮浓度较低的废水处理，而且沸石再生频繁，使操作困难，效率较低。生化法是利用微生物对氨氮进行降解，该法处理简单、无污染、成本低、氮去除率高，但菌种培养条件较苛刻，周期较长，生化法处理氨氮废水一般要求氨氮质量浓度不能高于 500 mg/L，否则不利于系统运行。

3.2 酸性废水处理工艺

酸性废水主要来自于盐酸反萃排水和草酸沉淀过程。盐酸反萃洗水（酸性废水 3）和沉淀除杂过程中的酸性废水（酸性废水 1、2、4、5、6、7），主要含有盐酸和杂质铁。草酸沉淀稀土废水为盐酸、无机酸与草酸。此外，还含有微量草酸稀土和其他杂质。

（1）浓缩蒸馏法

浓缩蒸馏法[47-49]是目前工业上处理草酸沉淀稀土废水的一种经济方法，特别是草酸沉淀母液，草酸和盐酸的含量较高，具有较大回收价值。根据草酸和氯化氢溶液共沸的原理，通过蒸发冷凝，将废水中盐酸挥发进入气相，经冷凝后收集回用，草酸结晶回用。蔡英茂[47]等研究了蒸发浓缩法回收草酸废水中草酸和盐酸的工艺，结果表明，采用该种方法处理草酸沉淀废水并将产生的稀盐酸和草酸回用于稀土生产，其盐酸和草酸的回收率可达 95% 以上。但盐酸在高温下挥发形成的 HCl 气体对设备的腐蚀性较强，要求设备具有较好的耐腐蚀性，设备投资较高。另外，蒸发母液中的草酸在冷凝结晶过程中，极易堵塞管道设备，维护费用较高。

（2）石灰中和法

石灰中和法[50-51]是目前工业上处理草酸沉淀稀土废水的主要方法。特别是低浓度的草酸沉淀洗水，由于其回收价值有限，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：

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O \quad (3)$$

$$Ca(OH)_2 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2H_2O \quad (4)$$

刘祖文[50]等报道赣州某稀土分离企业，采用石灰中和含草酸废水，并添加部分絮凝剂，取得良好效果。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，增加了处理成本。

此外，乳状液膜法[39, 52]、电解法[53]等工艺也被应用于稀土草酸废水的处理，液膜法高效、选择性好、富集比高，可提高稀土的收率，但需要增加设备及药剂投入，也未能对草酸废水中的草酸和盐酸加以回收利用，应用范围有限。电解法通过电解产生的 Cl_2、HClO 等分解废水中的草酸，电解完成液可回收稀土，但电解过程能耗较大，在目前稀土经济前提下，其经济可行性有待考虑，电解法的应用实例较少。

3.3 含盐及碱性废水处理工艺

采用氢氧化钠对稀土萃取剂进行皂化处理，

万方数据

虽然消除了氨水皂化带来的氨氮废水，但产生了大量含盐及碱性废水。其主要来自于萃取剂钠皂过程中钠皂排水（含盐废水 1、碱性废水 1）、钠皂萃取剂的稀土置换母液（含盐废水 2）。碱性废水中一般含有 OH^-、F^- 等污染物，在废水的处理过程中可以采用中和沉淀法的方式来进行废水处理，先通入废酸液，使 pH 值降至 5 左右，再加入熟石灰液沉淀析出有害氟化物 [54]。对于含盐废水，治理方案是经过有机物去除、重金属沉淀后，采用三效闪蒸法回收氯化钠 [55]。

万淑芳 [44] 等采用双极膜电渗析技术研究了稀土钠皂废水的处理工艺，将钠皂废水中的氯化钠电解转化为氢氧化钠和盐酸而回用。电解回收盐酸浓度为 1.24 mol/L，碱的浓度为 1.55 mol/L，为高盐废水综合处理提供了一个可行的方案。

3.4 其他生产废水

清水池中的废水，由于杂质含量较低，可通过二级高压渗透工艺，去除其中的盐度及少量其他杂质，是出水达到回用水标准。反渗透产生的浓液，采用蒸发浓缩结晶工艺回收工业盐 [23]。

4 稀土冶金废水污染治理展望

（1）源头削减，采用非皂化稀土萃取新工艺。

氢氧化钠皂化工艺可避免氨氮污染问题，以氢氧化钙为皂化剂的钙皂化工艺同样可避免氨氮污染 [56]。黄小卫等 [57-62] 针对我国稀土工业主要使用的几种稀土矿开发了适应性的非皂化萃取技术。针对北方硫酸盐型稀土氧化物，开发了协同萃取多出口非皂化萃取分离工艺 [57-60]，并在包头，山西，甘肃等稀土分离企业获得成功应用，获得 2012 年度国家科学技术发明二等奖；针对南方盐酸型稀土氯化物，开发了碳酸氢镁皂化 P507 萃取分离稀土规模化制备技术 [61-62]，完全替代液氨或高成本的液碱应用于稀土萃取分离，消除氨氮废水，镁和二氧化碳回收利用，减少了高盐废水的排放，该技术在江苏、广西部分稀土分离企业取得成功应用。

（2）分类处理，合理回用，减少废水排放。

针对稀土湿法冶炼过程各工艺废水水质特性，采用母液循环、平衡再利用等思路，废水浓稀分流，分类处理，合理回用废水，减少废水排放。张选旭 [63] 等研究了利用氨氮废水（萃取母液、碳铵沉淀稀土母液）代替硫酸铵溶液进行稀土原地浸矿，碳酸氢铵沉淀洗水用于萃取剂的洗涤和碳酸氢铵溶液的配制等氨氮废水回用工艺，成效明显，大幅减少了稀土生产用水量和单位产品排水量。盐酸反萃洗水主要含有盐酸和杂质铁，可将其返回稀土原料溶解工艺使用，既减少了废水总量，又回收了盐酸，减少废水产生。稀土草酸盐的溶解度是随着溶液酸性的增加而急剧增大 [64-67]，在一定的酸度条件下，若溶液中的草酸根浓度小于 10 g/L，不会生成草酸稀土沉淀。据此，将草酸稀土沉淀洗水与盐酸配制成溶液，控制其草酸根浓度，可直接用于从负载稀土的萃取溶液中反萃取稀土，减少反萃稀土的酸耗，草酸用量和酸性废水的排放量。付子忠 [65]、黄桂文 [66] 等研究了用草酸溶液从负载钕的 P204 和 P507 有机相中直接反萃取沉淀钕的台架和半工业试验，结果表明，采用草酸溶液直接反萃沉淀 Nd 工艺相比传统盐酸反萃 - 调 pH 值 - 草酸沉淀工艺，节省大量盐酸和草酸用量，产品收率得到相应提高，取得良好经济效益。

（3）灵活选择沉淀方式，优化产品结构。

目前稀土浸出和分离纯化过程，主要采用的沉淀剂为草酸，具有沉淀晶体结晶好，沉淀完全，纯度高的特点。由于草酸价格昂贵，可根据稀土产品纯度及生产种类的要求，对于低质低价的稀土产品，可采用碳酸氢铵或碳酸钠为沉淀剂；对于高质高价的稀土产品，采用草酸为沉淀剂。合理的使用沉淀方式，优化产品结构，减少草酸废水和氨氮废水的产生。

5 结　论

（1）分析了南方离子型稀土矿浸出及分离纯化过程中废水的产生来源及综合处理方式。稀土废水综合处理方法很多，但单靠一种方法很难达到排放标准。针对稀土湿法冶炼过程各工艺废水

万方数据

水质特性，依据清浊分流、分类处理，浓稀分治、综合回收与无害化治理的总体思路，对稀土废水应采用分类收集，分类处理，多种处理方法相结合的方式，实现稀土废水的经济化处理；

（2）推广非皂化萃取分离稀土工艺的工业应用，源头削减皂化废水排放。同时，结合稀土分离工艺流程，通过改进工艺、调整工艺过程与设备、优化产品结构，采用母液循环、生产废水平衡再利用、合理选择沉淀方式等生产工艺，合理回用废水，减少废水产生及排放。

（3）针对稀土湿法冶炼废水水质特性，完善氨氮、草酸、盐酸等资源回收处理技术，开发废水的深度处理与回用工艺，实现稀土湿法冶炼废水污染物综合治理。

参考文献：

[1] 池汝安，田君．风化壳淋积型稀土矿化工冶金 [M]. 北京：科学出版社，2006.

[2] 池汝安，田君，罗仙平，等．风化壳淋积型稀土矿的基础研究 [J]. 有色金属科学与工程，2012, 3(4): 1-13.

[3] 池汝安，田君．风化壳淋积型稀土矿评述 [J]. 中国稀土学报，2008, 25(6): 41-650.

[4] 罗仙平，翁存建，徐晶，等．离子型稀土矿开发技术研究进展及发展方向 [J]. 金属矿山，2014, 43(6): 83-90.

[5] 黄小卫，张永奇，李红卫．我国稀土资源的开发利用现状与发展趋势 [J]. 中国科学基金，2011, (3): 134-137.

[6] 袁长林．中国稀土资源开采利用现状暨发展策略分析 [J]. 四川稀土，2009, (1): 6-10.

[7] 池汝安，何正艳，张臻悦．一种风化壳淋积型稀土矿堆浸提取稀土的方法 [P]. 中国：CN104498738A, 2015-4-8.

[8] 徐光宪．稀土 [M]. 北京：冶金工业出版社，1995.

[9] 李永绣，周新木，刘艳珠，等．离子吸附型稀土高效提取和分离技术进展 [J]. 中国稀土学报，2012, 30(3): 257-264.

[10] 张选旭，张洁．离子型稀土冶炼环境治理与工艺优化 [J]. 有色金属科学与工程，2015, 6(2): 130-135.

[11] 杨清宇，王琳丽，蔡锡元，等．南方稀土湿法冶炼废水综合回收与治理研究（上）[J]. 有色冶金节能，2011, 2(1): 7-10.

[12] 杨清宇，王琳丽，蔡锡元，等．南方稀土湿法冶炼废水综合回收与治理研究（下）[J]. 有色冶金节能，2012, 4(2): 6-10.

[13] 赵斌，张少峰，李金红，等．三效错流降膜真空蒸发低浓度氯化铵废水工艺 [J]. 无机盐工业，2006, 38(8): 35-37.

[14]Bonmati A, Flotats X. Air stripping of ammonia from pigslurry: Characterisation and feasibility as a pre-or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion [J]. Waste Management, 2003, 23(3): 261-272.

[15]Li X Z, Zhao Q L. Recovery of ammonium nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer [J]. Ecological Engineering, 2003, 20: 171-181.

[16]Yang X, Shang C, Huang J. DBP formation in break-point chlorination of wastewater [J]. Water Research, 2005, 39: 4755-4767.

[17]Bodalo A, Gomez J, Gomez E, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes [J]. Desalination, 2005, 184(1-3): 149-155.

[18]Moresi M, Ceccantoni B, Presti S L. Modelling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and revers osmosis [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209(2): 405-420.

[19] 黄海明，傅忠，肖贤明，等．反渗透处理稀土氨氮废水试验研究 [J]. 环境工程学报，2009, 3(8): 1443-1446.

[20] 侯金良，康勇．城市污水生物脱氮脱磷技术的研究进展 [J]. 化工进展，2007, 26(3): 366-376.

[21] 闫志英，廖银章，李旭东，等．新型废水生物脱氮的微生物学研究进展 [J]. 应用与环境生物学报，2006, 12(2): 292-296.

[22] 姚俊芹，周少奇．厌氧氨氧化生物脱氮研究进展 [J]. 化工学报，2005, 56(10): 1826-1831.

[23] 凌诚，韩旗英，白炜，等．稀土生产废水零排放工艺探讨 [J]. 中国稀土学报，2010, (28): 548-553.

[24] 晏波，黄海明，肖贤明．离子型稀土冶炼废水资源回收及达标排放处理工艺研究 [J]. 环境工程学报，2010, 4(1): 53-56.

[25] 黄海明，晏波，陈启华，等．稀土废水中高浓度氨氮废水处理与回收试验研究 [J]. 环境工程学报，2008, 2(5): 652-655.

[26] 黄海明，肖贤明，晏波，等．氨吹脱处理稀土分离厂中氨氮废水试验研究 [J]. 环境工程学报，2008, 2(8): 1062-1065.

[27] 李瑞华，丰朝海，吴超飞，等．吹脱法预处理焦化废水中氨氮的条件试验与工程应用 [J]. 环境工程，2007, (3): 38-44.

[28] 王文斌，董有，刘士庭．吹脱法去除垃圾渗滤液中的氨氮研究 [J]. 环境污染治理技术与设备，2004, 5(26): 51-53.

[29] 窦艳铭．吹脱与吸附组合法处理稀土氯铵废水试验研究 [D]. 包头：内蒙古科技大学，2012.

万方数据

[30] 黄海明，晏波，陈启华，等．化学沉淀法去除稀土废水中氨氮试验 [J]. 环境化学，2008, 27(6): 775-778.

[31] 方建章，黄少斌．化学沉淀法去除水中氨氮的实验研究 [J]. 环境科学与技术，2002, 25(5): 34-35.

[32] 钟理，詹怀宇，Hill D O. 化学沉淀法除去废水中的氨氮及其反应的探究 [J]. 重庆环境化学，2000, 22(6): 54-59.

[33]Tong W G, Wang J H. Removal of ammonium and phosphate by magnesium ammonium[J]. Industrial Water & Wastewater, 2002, 33(5): 4-6.

[34]Rettmer R S. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate [J]. Water Science and Technology, 1991, 23: 659- 667.

[35]Siegrist H. Nitrogen removal from digester supernatant-comparison of chemical and biological methods [J]. Water Science and Technology, 1996, 34(1-2): 399-406.

[36] 黄海明，肖贤明，晏波．折点氯化处理低浓度氨氮废水 [J]. 水处理技术，2008, 34(8): 63-65.

[37] 黄军，邵永康．高效吹脱法 + 折点氯化法处理高氨氮废水 [J]. 水处理技术，2013, 39(8): 131-133.

[38] 黄堃．UASB+A/O+ 折点氯化法处理高氨氮高有机物废水的工艺研究 [D]. 南昌：南昌大学，2012.

[38] 苏俊霖，蒲晓林．乳状液膜分离技术及其在废水处理中的应用 [J]. 日用化学工业，2008, 38(2): 182-184.

[39] 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.

[40] 董进忠，王利平，魏祥瑞．沸石处理稀土生产中氨氮废水的实验研究 [J]. 稀土，2003, 24(4): 57-59.

[41] 周新木，谈宏宇，徐招弟，等．蛭石对稀土离子的吸附性能研究 [J]. 非金属矿，2004, 27(2): 5-7.

[42] 敬双怡．反渗透浓缩回用稀土氯化铵废水的实验研究 [D]. 包头：内蒙古科技大学，2008.

[43] 何荧．反渗透浓缩回用稀土氯化铵废水预处理实验研究 [D]. 包头：内蒙古科技大学，2007.

[44] 万淑芳，肖作义，曲堂超．双极膜电渗析技术处理稀土钠皂化废水回收液 [J]. 化工环保，2014, 34(6): 553-556.

[45] 潘旗，陆晓华．电渗析法处理氯化铵废水的研究 [J]. 湖北化工，2002, 19(6): 15-16.

[46] 商娟，冯秀娟．电化学在低浓度氨氮废水处理中的研究进展 [J]. 中国资源综合利用，2010, 28(12): 33-35.

[47] 蔡英茂，张志强，王俊兰．稀土草酸废水回收利用试验 [J]. 稀土，2002, 23(1): 68-70.

[48] 朱薇，刘志强，郭秋松，等．草酸沉淀稀土废水的治理现状 [J]. 材料研究与应用，2014, 8(4): 219-220.

[49] 蔡英茂．稀土生产废水治理方案概述 [J]. 稀土，2001, 22(5): 76-78.

[50] 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.

[51] 邱廷省，房艳霞，尹艳芬，等．稀土冶炼废水处理技术现状及发展 [A]. 2007 年中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会论文集 [C]; 2007.

[52] 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.

[53] 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 [P]. 中国：CN200310068459. 0, 2013-7-17.

[54] 王春梅，张永奇，黄小卫，等．稀土冶炼废水处理技术发展现状 [J]. 有色冶金节能，2012, 1: 11-15.

[55] 王博．稀土冶炼分离高盐废水零排放处理技术 [J]. 能源研究与管理，2014, 4: 96-98.

[56] 陈涛，李宁，晏波，等．稀土湿法冶炼废水污染治理技术与对策 [J]. 化工进展，2014, 33(5): 1306-1311.

[57] 黄小卫，李红卫，龙志奇，等．一种高浓度稀土溶液非皂化萃取全分离工艺 [P]. 中国：CN200610076405.9，2006-12-20.

[58] 黄小卫，李建宁，彭新林，等．一种非皂化磷类混合萃取剂萃取分离稀土元素的工艺 [P], 中国：CN200510137231. 8, 2005-12-31.

[59] 黄小卫，朱兆武，刘营，等．从硫酸稀土溶液中萃取分离四价铈、钍及少铈三价稀土的工艺方法 [P]. 中国：CN200710098733. 3, 2007-4-25.

[60] 龙志奇，黄小卫，彭新林，等．一种非皂化体系萃取分离稀土元素的工艺 [P]. 中国：CN200610072668.2, 2006-4-6.

[61] 黄小卫，于瀛，冯宗玉，等．一种从离子型稀土原矿回收稀土的方法 [P]. 中国：CN102190325B, 2014-7-16.

[62] 黄小卫，冯宗玉，王猛，等．一种碳酸氢镁溶液的制备及综合利用方法 [P]. 中国：CN103382034B, 2015-2-11.

[63] 张选旭，杨新生，李才生．稀土分离过程废水综合利用研究 [J]. 江西冶金，2010, 30(3): 1-4.

[64] 韩建设，刘建华，叶祥，等．南方稀土水冶含氨废水综合回收工艺探讨 [J]. 稀土，2009, 29(6): 69-75.

[65] 付子忠，郑剑平，赵瑞卿，等．用草酸溶液从负载钕的 P204 和 P507 有机相中直接反萃取沉淀钕的研究 [J]. 湿法冶金，2008, 27(4): 237-241.

[66] 黄桂文，曾晓荣．草酸 - 盐酸混合反萃法直接从负载稀土的 P507 中沉淀稀土 [J]. 江西冶金，1993, 4(13): 20-22.

[67]Tsung M H, 付子忠．用草酸从负载稀土的二 (2- 乙基已基) 磷酸中反萃取稀土 [J]. 湿法冶金，1992, 2: 22-25.

万方数据

Development Status and Prospect of Hydrometallurgy Wastewater Treatment Technology in South Rare Earth

Zhan Guang, Huang Caoming, Zhu Jinghe, Liu Fengqin
(China Nonferrous Metal Mining (Group) Co., Ltd, Beijing, China)

Abstract: The components are very complex and NH3-N concentration is very high in ion-absorbed rare earth smelt wastewater. The serious environmental pollution and resource wasting would be caused if the wastewater is discharged directly. The in situ leaching process of south rare earth and the separation and purification process of rare earth oxides were discussed. In this paper, we reviewed and discussed the extraction and separation technologies issue of ion-absorbed rare earth, including the separation technologies of mining, extraction, precipitation, crystallization and the preparation of material precursors. The sources, types and characteristics of wastewater produced in the smelting and separating process of the south rare earth are introduced. The technical status of the comprehensive recovery and treatment of ammonia-nitrogen wastewater, acid wastewater and high salinity wastewater are focused. Based on the production process of the south rare earth, some countermeasures of non-saponification process, wastewater sorting collection-sorting recovery and precipitation optimization design are introduced, aiming at reducing wastewater at the source, diminishing waste water drainage in the production process and improving the product structure in the end. A viable solution for wastewater comprehensive treatment of south rare earth is provided.

Keywords: Ion-absorbed rare earth; Ammonia-nitrogen wastewater; Acid wastewater; Wastewater treatment; Comprehensive recovery

（上接147页）

Simulation Study on Structure Design and Optimization of New Bubble Generator

Sun Guobin, Yan Shuguang, Wang Xiaoyi, Wang Leilei
(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan,Hubei, China)

Abstract: In the flotation process, the column is one of the important equipments. The bubble generator is an important structure of the flotation column. For the pulp aeration and bubble mineralization, the performance of bubble generator will directly determine the mineral separation effect, so the structure design and optimization of bubble generator is very important. Based on the basis of many scholars research on the structure of bubble generator, the entrainment of air turbulent mixing can improve the flow characteristics of gas holdup, and combined with the new structure advantages, design and simulation and optimization of a new type of bubble generator, namely "spiral bore linear bubble generator". Through the simulation experiment, compared to the original bubble generator, the new structure has obvious effect on the bubble generator throat turbulence intensity increase.

Keywords: Bubble generator; New structure; FLUENT; Turbulent kinetic energy; Fluid dynamics

万方数据