



山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

您现在的位置: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

N d F e B 酸法生产 N d 2 O 3 废水的处理与资源化研究

赵谦¹, 刘玉民², 李体海¹, 殷恒波¹, 姜廷顺¹

(1. 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013; 2. 中国包装新技术有限公司, 北京 100052)

N d (25%~30%) F e (65%~70%) B (1%~1.5%) 永磁体自1985年问世以来导致了世界上永磁体材料市场的巨大变化。国内有百余家企业生产和加工 N d F e B 磁体, 年生产能力约4000 t 以上, 位居世界之首[1 2]。N d F e B 磁体生产过程中需对磁体进行机械加工(如切割、磨光和打孔)以制备不同形状的磁性制品, 废料约占投料的30%以上。目前国内中小型厂家采用盐酸溶解 N d F e B 废料, 草酸沉淀氧化钕的方法回收氧化钕等稀土元素。生产中产生了大量的含酸、含铁废液, 未经处理或简单的用生石灰中和后排放, 不但严重污染了环境, 而且浪费了宝贵的盐酸和铁盐资源。本文采用浓缩蒸发的方法充分回收草沉废液中的盐酸和亚铁盐, 其它含少量酸和铁盐的洗液等用生石灰中和的方法进行了处理使之达到国家规定的废水排放标准。

1 废水的来源

邳洲华丰稀土材料厂用 N d F e B 磁体生产过程中废料为原料, 经焙烧、盐酸溶解、草酸沉淀、焙烧、盐酸溶解、P 507 萃取色层法分离提纯稀土。在草酸沉淀工段, 草酸稀土沉淀分离后的滤液是含大量 F e 2+ 的盐酸废水。该废水中含 H C l 0.4~0.8 m o l / L、铁(以氯化亚铁计)80~150 g / L 以及微量的草酸稀土。每处理 1 t N d F e B 废料产生滤液 10 m³, 该过滤废水适宜于蒸发浓缩回收盐酸与氯化亚铁。同时亦产生了大量的沉淀洗涤水, 洗涤水含盐酸约 0.1 m o l / L、含铁(以氯化亚铁计) < 20 g / L, 从经济角度来看, 蒸发浓缩的方法不适宜于从洗涤水中回收盐酸与氯化亚铁, 传统的石灰中和法适宜于该洗涤水的净化处理。

2 实验研究

2.1 蒸发浓缩实验

设备为 1000 m L 的三口烧瓶, 加入 600 m L 草沉滤液(含 H C l 0.5 m o l / L、铁(以氯化亚铁计) 120 g / L), 外接 30 c m 长的蛇型冷凝器, 加热套功率为 1000 W。用多个 50 m L 的容量瓶收集冷凝液, 每 50 m L 为一个样品, 用于分析冷凝液中盐酸的浓度随馏出量的变化。当草沉滤液蒸发掉 83% 的水后(母液比重 1.42), 对蒸发后的母液冷却结晶, 生成 F e C l 2 产品。F e C l 2 结晶后的母液经再次蒸发浓缩至原体积的 50% 的后, 再结晶生成 F e C l 2 产品。F e C l 2 产品的组成及冷凝液中的盐酸的浓度如表 1、表 2 所示。

	草沉滤液初次蒸发浓缩后结晶产品组成	结晶母液二次蒸发浓缩后结晶产品组成
FeCl ₂ (wt %)	51 %	54 %
Nd(C ₂ O ₄)(wt %)	< 0.7 %	

表2 冷凝液中的盐酸的浓度

草沉滤液 (600 mL, HCl 0.5 mol/L)		结晶后的母液 (400 mL)	
冷凝液体积 (mL)	冷凝液 HCl 浓度 (mol/L)	冷凝液体积 (mL)	冷凝液 HCl 浓度 (mol/L)
50	0.05	50	0.33
50	0.05	50	0.67
50	0.06	50	1.70
50	0.09	50	1.90
50	0.15		
50	0.20		
50	0.34		
50	0.52		
50	0.85		
50	1.60		
平均浓度(mol/L)	0.39		1.15

草沉滤液初次蒸发后冷凝结晶出的氯化亚铁产品含少量草酸钕杂质,该产品可作为良好的水处理剂使用。结晶母液二次蒸发后冷凝结晶出的氯化亚铁产品纯度高,可作为化学试剂使用。由表2可见,蒸发草沉母液至比重1.42,可回收平均浓度为0.39 mol/L的稀酸;而蒸发结晶后的母液可回收平均浓度为1.15 mol/L的稀酸。经过简单的两次蒸发,草沉废水盐酸的回收率为84%左右。和小试实验不同,实际工业生产中,盐酸基本上被完全回收为稀盐酸。

2.2 石灰中和

如前所述, N d F e B 回收 N d 2 O 3 生产过程中,含酸、铁浓度高的废水可用蒸发浓缩的方法进行处理。大量的洗涤水含盐酸约0.1 mol/L、含铁(以氯化亚铁计)小于20 g/L,不适宜于用蒸发浓缩的方法回收盐酸与氯化亚铁。我们使用石灰中和法处理洗涤废水。取250 mL含盐酸约0.1 mol/L、含铁(以氯化亚铁计)18 g/L的洗水,加入1000 mL烧杯中,室温下(25℃),加入一定量的10 wt %石灰水,并不断搅拌2 h。溶液的pH对Fe²⁺的脱除影响如表3所示:

表3 溶液的pH对Fe²⁺的脱除影响

反应液 pH	3.7	5.0	5.7	8.5	9.3	10.9	11.5
澄清后清液中 Fe ²⁺ 的含量(mol/L)	0.48	2.2 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³	0	0	0

当溶液的pH达到9.3以后,水中的Fe²⁺基本完全沉淀下来。

3 废水工业化处理

3.1 高铁废水蒸发浓缩

对含酸(0.4~0.8 mol/L)、铁浓度(80~150 g/L)高的废水用蒸发浓缩的方法在邳州华丰稀土材料厂进行了工业化处理。建立的工业化处理装置可年处理废水2000 t。初次蒸发浓缩结晶产品中氯化亚铁含量高于50%,但含1%左右的草酸钕,可作为工业级氯化亚铁产品销售,用作废水处理絮凝剂。结晶母液经蒸发浓缩后,再次结晶出的产品中氯化亚铁含量高于53%,符合试剂级氯化亚铁的规格。见图1。主要设备投资与技术经济指标如表4、表5所示。

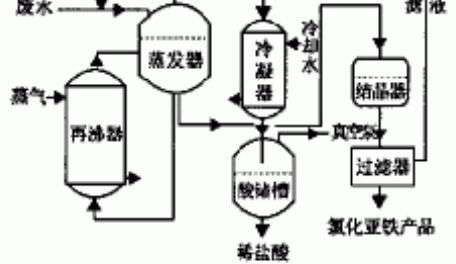


图1 高酸高铁废水回收稀盐酸与氯化亚铁的工艺流程图

按本工艺进行高铁废水处理,1 a 就可以收回设备投资。本工艺解决了传统的石灰中和法导致的环境污染和资源浪费问题,从经济的角度考虑,副产氯化亚铁可获较高的经济利益,回收的稀盐酸可用于稀土萃取。

3.2 石灰中和洗水

邳州稀土厂每年约有洗涤水2000 t (含盐酸约0.1m o l / L、含铁(以氯化亚铁计)<20 g / L),用石灰(10w t %)中和的方法较好的处理了该废水。通过控制中和后溶液p H(9左右),F e 2+以F e (O H)2的形式沉淀脱除,沉淀后清夜中F e 2+的含量基本为零,清夜的C O D <65m g / L。达到了国家二类水的标准。设备投资与费用如表6所示。

表4 主要设备规格与投资

设备名称	规格	数量	价格(万元)
再沸器	40 m ² 石墨	1	3.6
蒸发器	3 m ² 搪瓷	1	1.8
冷凝器	10 m ² 石墨	1	1.0
酸储罐	1 m ³ 搪瓷	1	1.0
结晶器	2 m ³ (PVC)	3	1.0
过滤器	1 m ³ 离心机(不锈钢)	1	2.0
真空泵	1 kW	1	0.05
耐酸树脂管路	40 m		2.0
冷却水泵	1 kW	2	0.1
耐酸泵	1 kW	2	0.2
锅炉	4t	1	10
疏水阀	1.6t/h	2	0.4
支架与土建	钢架等		8.0
不锈钢管路			2.0
总投资			33.15

表5 技术经济指标(年处理废水2000t)

名称	数量	单价	成本 (万元/a)	产值 (万元/a)
蒸汽	2200t	30 元/t	6.6	
冷却水	80000t	0.5 元/t	4.0	
电	7200 kW h	0.4 元/ kW h	0.3	
人工	5 人	6000 元/a·人	3.0	
设备折旧与维护			3.0	
六水氯化亚铁	400t	1300 元/t		52
稀盐酸(2%)	1800t	600 元/t (36%盐酸)		6.0
小计			16.9	58.0
税前利润		41.1 万元		

石灰池	10 m ³	1	1.0
耐酸中和池 (兼沉淀池)	15 m ³	3	4.5
石灰搅拌机	5 kW	1	0.5
污泥泵	2 kW	2	0.5
电	6000 kWh		0.24
生石灰	100t		1.0
水	1000t		0.05
人工	6000 元/a·人, 3 人		1.8
总计			6.5

尽管石灰中和法能很好的脱除洗水中的 Fe²⁺,但由于洗水中铁含量仍相对较高,石灰中和法费用较高,本方法有待进一步改进。

4 结论

用蒸发浓缩的方法很好的回收了 NdFeB 废料生产 Nd₂O₃ 工业过程中酸性高铁废水中的盐酸和氯化亚铁盐,结晶产品氯化亚铁可用作工业净水剂和化学原料,回收的稀盐酸和浓盐酸配合后可用于稀土的萃取。含少量酸和少量铁的的洗涤水,经石灰中和可使洗水中的铁含量降为零。本研究的成果可适用于其它酸性高铁废水的处理。

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计及技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号