

离子型稀土镁盐浸矿开采工艺中环境特征因子控制要求初探

孙 晖¹ 任 锋² 张启军² 吴丁丁² 胡海平²

(1. 中国中纺集团有限公司, 北京 100005; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 镁盐体系原地浸矿工艺是一种新型离子型稀土矿绿色开采工艺,与传统的硫酸铵浸矿工艺相比,新工艺避免了氨氮污染问题,但伴随镁盐浸矿开采工艺产生的镁、TDS 等特征因子同样是环保重点管控的指标,明确其环境控制要求是新工艺环保管理和环境影响评价的前提。本文介绍了国内外有关镁的环境标准,通过文献调研、标准类比、限值反演等方法,综合镁盐浸矿工艺特征、区域水环境质量、特征因子对环境和人体危害程度等因素,初步提出镁盐浸矿工艺相对合理的特征因子控制要求。建议地下水中镁的标准限值参考波兰的标准(取 100 mg/L),地表水中镁的标准限值建议取 100 mg/L;废水中镁的排放控制限值建议取 500 mg/L 或不设置排放限值,通过硫酸盐排放管控间接控制镁的排放影响。

[关键词] 离子型稀土; 镁盐浸矿; 环境特征因子; 控制要求; 镁; 溶解性总固体

[中图分类号] TF845; X758

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)03-0083-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.03.014

0 前言

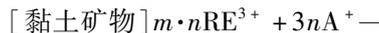
离子型稀土矿富含中、重稀土元素,是我国优势战略矿产资源^[1],主要分布在江西、广西、广东、湖南等南方省份^[2]。近年来,随着开采技术进步和环境要求提高,离子型稀土镁盐绿色开采工艺逐步得到发展应用。相较于传统的铵盐浸矿开采工艺,镁盐工艺从源头上规避了困扰行业多年的氨氮污染问题^[3],镁盐替代铵盐开采体系后,环境特征因子由氨氮变为镁,评价新工艺对环境的影响需要明确镁的环境管控要求。本文以镁盐浸矿工艺的环境特征因子为研究对象,调研镁的相关标准以及镁对地表

水、地下水、土壤和人体健康的影响,初步提出了镁盐体系环境特征因子的控制限值,对推动离子型稀土矿镁盐绿色开采应用具有重要意义。

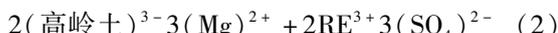
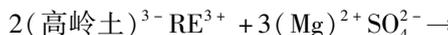
1 离子型稀土镁盐开采工艺及环境特征因子

1.1 开采原理及工艺

镁盐开采工艺采用原地浸矿原理^[4],利用浸矿液把呈吸附态的稀土离子从天然埋藏条件下的非均质矿体中交换浸出并回收稀土元素^[5]。在离子型稀土矿床中,57.2%~89.9%的稀土矿物呈阳离子状态吸附于高岭石、蒙脱石等黏土矿物表面,稀土阳离子遇到交换势能更大的阳离子时,就可被其交换下来,反应式见式(1)。



当以硫酸镁作浸矿液时,其交换机理为^[6]见式(2)。



开采前需要对矿体进行地质勘查,核实矿体储量,开展矿块设计,建设注液工程和收液工程。开采时,将一定浓度的硫酸镁溶液连续不断地通过注液孔注入稀土矿体中,在一定的水头压力作用下,浸矿

[收稿日期] 2024-04-20

[作者简介] 孙晖(1986—),男,山东省临沂人,高级工程师,硕士,主要从事环保工作。

[通讯作者] 任锋(1978—),女,河南省驻马店人,正高级工程师,硕士,主要从事环保工作。

[引用格式] 孙晖,任锋,张启军,等. 离子型稀土镁盐浸矿开采工艺中环境特征因子控制要求初探[J]. 绿色矿冶, 2024,40(3):83-87.

SUN Hui, REN Feng, ZHANG Qijun, et al. Preliminary exploration of environmental characteristic factor control standards in ionic rare earth magnesium salt leaching mining process[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 83-87.

液在矿层孔隙中渗透流动,镁离子与矿物中呈吸附态的稀土离子发生交换作用^[7],主要浸矿过程为渗透→扩散→交换→再扩散→再渗透,稀土离子被交换解吸而进入溶液形成稀土母液,稀土母液沿天然基岩隔水层或人造底板流向布置在矿体下方的集液巷道和集液沟中,汇集到集液池,完成稀土原地浸矿开采。流程如图 1 所示。

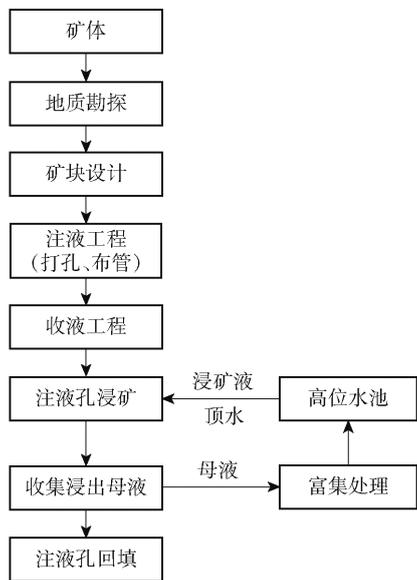


图 1 镁盐原地浸矿工艺流程

注液浸矿时,硫酸镁溶液浓度为 2% ~ 6%, 按先浓后淡的原则,注液量根据矿块面积和储量情况核算,一般由多到少,注液周期一般为 1 ~ 3 个月或

根据出液情况调整;收液时,一般从稀土浓度 0.1 g/L 开始收集,收液周期为 3 ~ 6 个月或根据实际调整。注液和收液示意如图 2 所示。

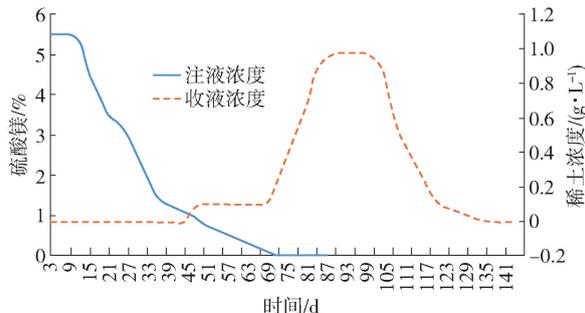


图 2 镁盐原地浸矿注液和收液示意图

1.2 环境特征因子

镁盐原地浸矿开采需要向矿体注入一定酸度的硫酸镁浸矿液,浸矿液与矿体中的离子型稀土及其他矿物组分在酸性条件下发生反应浸出,因矿体结构及水文地质条件的影响,不可避免会有少量浸矿液和稀土母液渗漏流失,下渗进入地下水或通过径流进入地表水;闭矿后,当自然降雨渗入采空区时,仍会有极少量浸出残液渗漏到地下水或汇至地表水。因此,镁盐原地浸矿开采工艺的主要污染源为渗漏的稀土母液。母液主要成分为稀土离子、Mg、硫酸盐、Pb、As、Cd、Cr 等(表 1),所以镁盐开采工艺的环境特征因子为 Mg、硫酸根、pH 值、重金属、溶解性总固体(TDS)、总硬度、含盐量等。

表 1 母液成分

| 成分 | pH* | 硫酸盐 | 镁 | 溶解性总固体 | 铅 | 砷 | 铬 | 铁 | 锰 | 镉 | 稀土 |
|----|-----------|---------------|-------------|----------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------------|
| 含量 | 3.5 ~ 4.5 | 1 200 ~ 9 000 | 200 ~ 1 000 | 2 500 ~ 20 000 | <0.35 | <0.004 | <0.004 | <0.65 | <0.60 | <0.08 | 200 ~ 1 200 |

注: * 为无量纲。

1.3 环境控制要求

在明确镁盐浸矿开采工艺的环境特征因子后,可以根据国家、行业或地方已有的环境标准确定大部分因子的环境控制要求,主要分为环境质量和污染物排放(控制)标准两个层面。环境质量标准主要考虑地表水、地下水、底泥、农用地、建设用地等相关因子的环境质量限值;污染物排放(控制)标准主要考虑水污染物相关因子管控限值,其中硫酸盐、pH 值、重金属、总硬度、TDS 的环境质量控制要求比较明晰,具体见表 2 ~ 表 3,常规因子如 COD、BOD₅、氨氮、总磷等限值要求也很明确,本文不再赘述。目前,对于镁盐浸矿开采工艺,最重要环境特征因子 Mg 的相关限值要求暂无明确标准。

2 镁的环境控制要求

镁是自然界中广泛存在的化学元素,也是人体的必需元素之一。镁是人体内继钠、钾、钙之后含量居第四位的金属元素,也是细胞内含量仅次于钾的阳离子。镁是维持人体正常代谢的重要元素之一,是生命细胞中 300 多种酶的催化剂,特别是对于使用核苷酸作为辅助因子或基质的酶类^[8],镁与碳水化合物、脂肪、蛋白质等的生理代谢循环密切相关^[9]。众多研究发现镁对骨骼的生长有加速作用,缺镁会导致身体出现诸多不良健康状况,可能发生如心血管疾病、高血压、糖尿病、肾结石、偏头痛等各种疾病^[10]。

表2 地表水、地下水环境质量要求

mg/L, pH 除外

| 序号 | 因子 | 地表水 | | 地下水 | |
|----|--------|--------|----------------------------------|-----------|---------------------------------|
| | | 标准值 | 标准来源 | 标准值 | 标准来源 |
| 1 | pH | 6~9 | | 6.5~8.5 | |
| 2 | 砷 | ≤0.05 | 《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表1中Ⅲ类标准 | ≤0.01 | 《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类标准 |
| 3 | 镉 | ≤0.005 | | ≤0.005 | |
| 4 | 铬 | ≤0.05 | | ≤0.05(六价) | |
| 5 | 铅 | ≤0.05 | | ≤0.01 | |
| 6 | 硫酸盐 | ≤250 | 参照GB 3838—2002表2中限值 | ≤250 | |
| 7 | 总硬度 | ≤450 | 参照《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)表1中限值 | ≤450 | |
| 8 | 溶解性总固体 | ≤1 000 | | ≤1 000 | |

表3 底泥、农用地、建设用地污染物浓度限值

mg/kg

| 因子 | 底泥 | | 农用地(水田, 5.5 < pH ≤ 6.5) | | 建设用地(二类) | |
|----|--------|------------------------------------|-------------------------|---|----------|--|
| | 限值(干基) | 标准来源 | 筛选值 | 标准来源 | 筛选值 | 标准来源 |
| 总镉 | <3 | 参考《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018)中A级限值 | 0.4 | 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) | 65 | 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018) |
| 总铅 | <300 | | 100 | | 800 | |
| 总铬 | <500 | | 250 | | 5.7(六价) | |
| 总砷 | <30 | | 30 | | 60 | |
| | | | | | | |

表4 水污染物排放浓度限值

mg/L, pH 除外

| 序号 | 因子 | 排放限值 | 标准来源 |
|----|-----|------|--|
| 1 | pH | 6~9 | |
| 2 | 总镉 | 0.05 | 参照《离子型稀土矿山开采水污染物排放标准》(DB36/1016—2018)中一级标准 |
| 3 | 总砷 | 0.10 | |
| 4 | 总铅 | 1.0 | |
| 5 | 硫酸盐 | 800 | |
| | | | |

我国南方大多数省份的土壤中有有效镁含量较低,部分省份土壤平均有效镁含量为37.2 mg/kg^[11-12],这说明南方土壤缺镁现象比较普遍。缺镁会直接影响作物产量和品质,也会影响其他营养元素的吸收利用。相关研究认为,土壤交换态镁含量小于50 mg/kg时,作物可能出现缺素现象^[13],说明镁是植物必需的重要元素。利用镁盐浸矿过程中,镁与稀土离子发生交换后可以补充土壤中的镁,缓解土壤缺镁现象,为植物生长提供必要元素。

2.1 镁的相关控制标准

2.1.1 国外标准

通过调研,目前《世界卫生组织的饮用水水质准则》(Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition)、《美国饮用水标准》(National Primary Drinking Water Regulation, Secondary Drinking Water Standards)和《欧盟饮用水标准》(Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intend-

ed for Human Consumption)中都没有镁的相关控制标准或健康准则值;欧盟成员国波兰、保加利亚分别规定了地下水中镁的环境质量标准分别为100 mg/L、80 mg/L(Directive 2006/118/EC)。

2.1.2 国内标准

通过查阅相关标准,目前《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)、《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)、《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018)、《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451—2011)、《镁、钛工业污染物排放标准》(GB 25468—2010)等标准中均没有镁的环境标准(控制)限值。

2.2 镁的控制要求

2.2.1 环境质量要求

2.2.1.1 地下水

地下水中镁的质量要求可以参考波兰的100 mg/L或保加利亚的80 mg/L,考虑到镁的含量与总硬度指标有关联^[14],总硬度是水中钙离子和镁离子的总量,《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中规定了总硬度限值为450 mg/L(以CaCO₃计),折成镁离子浓度为108 mg/L。此外,测试研究表明,水中Mg残留量低于175 mg/L,则对动物脑功能不会产生不良影响,并可适量增加体内镁负荷,长

期饮用较为安全^[15]。因此,本文建议地下水中镁的标准限值可参考波兰地下水环境质量标准中的镁标准(取 100 mg/L)。

2.2.1.2 地表水

目前,地表水中镁的质量限值没有明确标准依据,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中总硬度的标准限值为 450 mg/L(以 CaCO₃计),折成镁离子浓度为 108 mg/L。此外,离子型稀土矿区地表水和地下的水力联系紧密,所以可参考地下水中镁

的质量标准。因此,本文建议地表水中镁的标准限值可取 100 mg/L。

2.2.2 排放控制要求

目前国内外标准中没有镁的污染物排放限值要求,本文将采用质量标准反演法初步提出镁的排放控制限值。《离子型稀土矿山开采企业水污染物排放浓度》(DB36/1016—2018)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中主要金属排放标准和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对比见表 5。

表 5 主要金属排放标准与地表水环境质量标准对比

| 因子 | DB36/1016—2018 | | GB 8978—1996 | | GB 3838—2002 |
|----|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------|
| | 一级/mg·L ⁻¹ | 与 GB 3838—2002 的比值 | 一级/mg·L ⁻¹ | 与 GB 3838—2002 的比值 | Ⅲ类 |
| 总锰 | 0.5 | 5 | 2.0 | 20 | 0.1 |
| 总镉 | 0.05 | 10 | 0.1 | 20 | 0.005 |
| 总镍 | 0.50 | — | 1.0 | — | — |
| 总砷 | 0.10 | 2 | 0.5 | 10 | 0.05 |
| 总铅 | 1.0 | 20 | 1.0 | 20 | 0.05 |
| 总铜 | — | — | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 总锌 | — | — | 2.0 | 2 | 1.0 |

由表 5 可知,金属排放标准与Ⅲ类水质量标准的比值为 2~20,总铅、总砷、总镉为第一类污染物,本文建议参照 DB36/1016—2018 中总锰与 GB 3838—2002 中总锰的比值结果,即污染排放控制要求为环境质量标准限值的 5 倍。前文提出地表水中镁的标准限值取 100 mg/L,所以建议镁的废水排放控制限值取 500 mg/L。当然,由于硫酸盐和镁离子是紧密关联的,水污染排放标准中已有硫酸盐的管控要求,如果做好硫酸盐的环境管控也可以间接控制镁的排放影响,因此在水污染物排放标准中不设镁的限值要求也是可以的。

此外,TDS 的排放限值可参考上海市的《污水综合排放标准》(DB31/199—2018)中的要求(2 000 mg/L),全盐量的排放限值可参考山东省《流域水污染物综合排放标准》(DB 37/ 3416. 1—2018)中的要求(1 600 mg/L)或《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2021)中的要求(非盐碱地 1 000 mg/L,盐碱地 2 000 mg/L)。TDS 由无机盐(主要为钙、镁、钾、钠、碳酸氢盐和硫酸盐)和少量溶于水的有机物组成,水污染物排放标准中已给出硫酸盐的管控要求,所以管控好硫酸盐排放可不设 TDS 限值。

3 结论与建议

绿水青山就是金山银山,矿产资源开发应与生

态环境保护相得益彰,离子型稀土矿绿色开采是实现稀土行业绿色可持续发展的必然要求。随着镁盐浸矿开采工艺的逐步完善和应用,新工艺对地表水、地下水、土壤、植物等环境影响日益受到关注,强化新工艺环境特征因子的管控是否必要,这不仅需要了解区域环境容量、开采工艺特征和污染排放源强度,更需要了解环境管控底线和标准限值。本文初步给出了参考值,建议地下水中镁的标准限值参考波兰的标准(取 100 mg/L),地表水中镁的标准限值也建议取 100 mg/L;废水中镁的排放控制限值建议取 500 mg/L 或不设置,通过硫酸盐排放管控间接控制镁的排放影响。此外,考虑到镁在不同区域和水生生态体系、土壤条件、植被体系中与钾、钙、磷存在协同与拮抗等作用,建议依据当地水文地质、水生环境、饮用水源、农用灌溉、养殖用水等实际情况,合理确定镁的管控范围或限值。

镁盐开采工艺对环境的影响将是稀土开采和环保管理关注的重点,也是今后重要的研究方向,还需要开展大量环境监测和实际影响评估工作,通过不断实践探索,可以更科学地认识镁对环境的影响,给出更合理的镁排放管控限值,本文仅是抛砖引玉,希望在今后条件成熟时可以逐步出台地方标准、行业标准和国家标准,通过环境标准的引领,进一步规范 and 推动离子型稀土的健康、绿色、高质量发展。

[参考文献]

- [1] 韩福军,王远良,熊家齐. 中国稀土的国际地位[J]. 稀土,1999(3):70-75.
- [2] 张启军,王旭,任锋. 离子型稀土矿山无铵绿色开采对典型生物的影响[J]. 有色冶金节能,2022,38(3):82-85.
- [3] 张诚,张启军,董彬. 离子型稀土矿开采污染防治[J]. 有色冶金节能,2021,37(6):46-49.
- [4] 罗仙平,翁存,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(6):83-90.
- [5] 汤洵忠,李茂楠,杨殿. 离子型稀土原地浸析采矿室内模拟试验研究[J]. 中南工业大学学报,1999,30(2):133-136.
- [6] 孙东江,王志勇,王有霖,等. 南方离子型稀土矿无氨开采工艺:107217139A[P]. 2017-09-29.
- [7] 黄小卫,冯宗玉,董金诗. 离子型稀土原矿绿色高效浸萃一体化技术研发进展[C]. 中国工程院化工、冶金与材料工程第十一届学术会议论文集,宁波,2015.
- [8] SARIS N E, MERVAALA E, KARPPANEN H, et al. Magnesium, an update on physiological, clinical and analytical aspects[J]. Clinica Chimica Acta, 2000,294: 1-26.
- [9] 李俊杰,张照英. 镁抗动脉粥样硬化的研究进展[J]. 微量元素与健康研究,2003,20(2):49-51,58.
- [10] MOKDAD A H, FORD E S. Dietary magnesium intake in a national sample of U. S. adults[J]. Journal of Nutrition, 2003, 133.
- [11] 李伏生. 土壤镁素和镁肥施用的研究[J]. 土壤学进展,1994,22(4):18-25,47.
- [12] 郑宝仁,赵静夫. 土壤与肥料[M]. 北京:北京大学出版社,2007.
- [13] 黄鸿翔,陈福兴,徐明岗,等. 红壤地区土壤镁素状况及镁肥施用技术的研究[J]. 土壤肥料,2000(5):19-23.
- [14] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,等. 镁盐浸出离子吸附型稀土矿的环境影响评价及展望[J]. 中国稀土学报,2015,33(1):1-9.
- [15] 孙增荣,刮风珍,吴丽娜. 镁盐降氟饮水对小鼠脑功能的影响[J]. 中国地方病防治杂志,2000,15(5):257-259.

Preliminary Exploration of Environmental Characteristic Factor Control Standards in Ionic Rare Earth Magnesium Salt Leaching Mining Process

SUN Hui¹, REN Feng², ZHANG Qijun², WU Dingding², HU Haiping²

(1. Chinatex Corporation Limited, Beijing 100005, China;

2. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The *in-situ* leaching process of magnesium salt system is a new type of green mining process for ionic rare earth ore. Compared with the traditional ammonium sulfate leaching process, the new process avoids the problem of ammonia nitrogen pollution. However, the characteristic factors such as magnesium and TDS produced by the magnesium salt leaching mining process are also the key indicators of environmental protection control. Clarifying its environmental control requirements is the premise of environmental protection management and environmental impact assessment of the new process. In this paper, the environmental standards of magnesium at home and abroad were introduced. Through literature research, standard analogy, limit inversion and other methods, the characteristics of magnesium salt leaching process, the quality of regional water environment, the degree of harm of characteristic factors to the environment and human body were integrated. The relatively reasonable characteristic factor control requirements of magnesium salt leaching process were preliminarily put forward. It is suggested that the standard limit of magnesium in groundwater should refer to the standard of Poland (100 mg/L), and the standard limit of magnesium in surface water should be 100 mg/L; the emission control limit of magnesium in wastewater is suggested to be 500 mg/L or not to set the emission limit, and the emission effect of magnesium is indirectly controlled through sulfate emission control.

Key words: ionic rare earth; magnesium salt leaching mining; environmental characteristic factors; control requirements; magnesium; TDS