

引文格式:李向东,陈贵青,张瑞霞,等. 硫酸镁废水回用稀土矿浸取工艺试验研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(6):108-114.
LI Xiangdong, CHEN Guiqing, ZHANG Ruixia, et al. Magnesium sulfate wastewater leaching rare earth ore process[J].
China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(6):108-114.

硫酸镁废水回用稀土矿浸取工艺试验研究

李向东,陈贵青,张瑞霞,王维欢,胡广寿

(甘肃稀土新材料股份有限公司,甘肃白银 730922)

[摘要] “三代酸法”稀土分离工艺用到大量镁离子,产生大量的转型硫酸镁废水,废水中含有 SO_4^{2-} 、饱和硫酸钙、 Mg^{2+} 、油和悬浮物等成分,且水质不稳定,处理难度较大。传统石灰中和法、传统蒸发浓缩法等存在处理成本高、效率低等问题,导致稀土硫酸镁废水的处理一直处于空白状态。本文提出“氢氧化钙中和-回用稀土浸取”的绿色工艺路线,并从硫酸镁废水中和除杂、中和液浸取硫酸稀土过程稀土收率和尾渣含水率等三个方面展开研究,得到以下主要结论。氢氧化钙中和硫酸镁废水沉淀镁的过程主要受溶液pH值的影响,当废水pH=9.5时, SO_4^{2-} 含量为80.5 g/L, Mg^{2+} 含量降低至14.7 g/L,且氢氧化钙的加入量最小;中和液pH值对浸出尾渣含水率影响较大,pH值较大时,含水率低,滤饼成型度好,当pH=9.5时,稀土浸出率无明显降低,稀土尾渣含水率达到42.3%(生产要求含水率<43.0%),达到进入尾矿库的标准;该工艺采用常规搅拌,原因是硫酸根浓度大于85.0 g/L时,高剪切搅拌作用破坏了 Ce^{4+} 与 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 形成的可溶性络合物,使得四价铈与硫酸镁废水形成絮状物析出,堵塞滤饼水流通通道,影响固液分离。采用本文方法中和硫酸镁废水后再回用到稀土焙砂浸取工艺,稀土浸出受影响,可以实现硫酸镁废水的循环利用。

[关键词] 稀土分离;硫酸镁废水;氢氧化钙;除镁;稀土浸出率;尾渣含水率

[中图分类号] TF845; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0108-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.010

0 引言

在“三代酸法”稀土分离工艺中用到大量镁离子。硫酸稀土水浸液除杂处理一般采用氧化镁中和工艺,另外,萃取有机P507皂化一般采用氧化镁皂化和碳酸氢镁皂化工艺,因此,工艺过程中会出现大量的转型硫酸镁废水。常规分离1 t稀土REO,会产生 30 m^3 左右的硫酸镁废水。稀土硫酸镁废水中含有 SO_4^{2-} 、饱和硫酸钙、 Mg^{2+} 、油和悬浮物等成分,且水质不稳定,处理难度较大。目前,硫酸镁废水处理的方法有石灰中和法、传统蒸发浓缩法等^[1-2],但

在实际生产应用中氢氧化钙中和法产生大量的硫酸钙废渣,且中和碱转后的硫酸镁废水需要深度处理才能达到排放标准,成本极高;由于硫酸镁废水中含有饱和硫酸钙,传统蒸发法浓缩法管道设备会出现硫酸钙的结垢,设备使用效率低下,因此上述方法均未能广泛应用,导致了稀土硫酸镁废水的处理一直处于空白状态。

本文针对目前稀土硫酸镁废水的处理状态,提出“氢氧化钙中和-回用稀土浸取”的绿色工艺路线,该方法不但能解决硫酸镁废水的再生利用问题,而且实现了水资源的循环利用^[3]。

1 试验部分

1.1 试验材料

1) 试剂。试验用到的氢氧化钙和硫酸高铈均为分析纯,分别购自白银银光双银化工装备有限公司和定南大华新材料资源有限公司。

[收稿日期] 2025-04-28

[第一作者] 李向东(1987—),男,甘肃白银人,硕士研究生,高级工程师,主要从事稀土湿法冶炼分离工作。

[基金项目] 甘肃省重大科技专项“基于镁盐循环的高品质稀土化合物材料制备技术研发及产业化”(22ZD6GD061)。

2)原料。试验用到的稀土焙砂来自甘肃某稀土企业,焙砂的非稀土以及稀土成分分别见表1、表2,焙砂微观结构见图1;试验水样为甘肃某稀土企业转型线生产的硫酸镁废水,本实验中所使用的硫酸镁废水为硫酸稀土萃取转型后的硫酸镁废水,含有微量的诸如P507、P204、白油等有机混合物,水质指标见表3。

质指标见表3。

表1 稀土焙砂非稀土元素组成(质量比)

Table 1 Composition of non-rare earth elements in rare earth calcine(mass percent) %

成分	REO	残余硫酸	Fe ₂ O ₃	PO ₄ ³⁻	CaO	SO ₄ ²⁻
含量	28.92	1.01	19.23	17.69	8.35	24.70

表2 稀土焙砂稀土元素组成(质量比)

Table 2 Composition of rare earth elements in rare earth calcine (mass percent) %

成分	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
含量	25.98	50.36	5.37	16.12	1.18	0.212	0.36	0.027	0.087	0.025	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.24

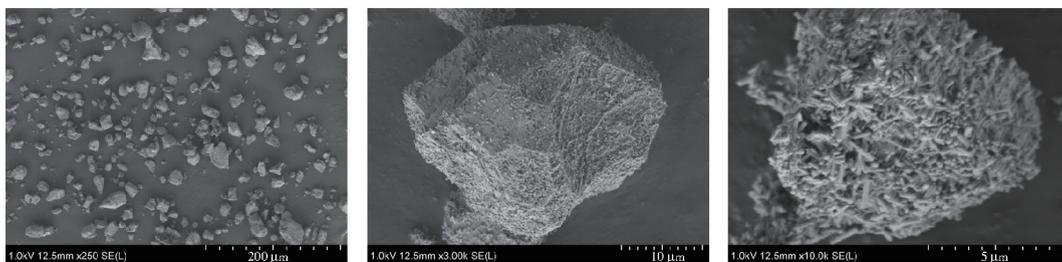


图1 焙砂SEM图

Fig.1 SEM picture of rare earth calcine

表3 硫酸镁废水水质指标

Table 3 Water quality index of magnesium sulfate wastewater

成分	Cl ⁻ / (g·L)	总盐分/ %	REO/ (g·L ⁻¹)	pH值	MgO/ (g·L ⁻¹)	Ca/ (μg·L ⁻¹)	Na/ (μg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (g·L ⁻¹)
含量	9.45	11.26	<0.05	2~3	41.3	603	42	11	103.5

图1分别是视野为200 μm、10 μm、5 μm焙砂SEM照片,稀土焙砂微观粒度集中于5~40 μm之间,微观结构致密,表面附着大量的细小棒状颗粒,中间存在细小孔洞。硫酸镁废水成分复杂,且部分杂质离子含量非常高,浸取硫酸稀土溶液的过程中,由于搅拌的剪切作用,硫酸镁废水中将出现一定量的絮状沉淀,堵塞细小孔洞,造成稀土浸出率降低,尾渣含水率升高。因此,硫酸镁废水的纯度直接影响稀土浸出率和尾渣含水率,所以稀土浸取工艺要求硫酸镁废水中的杂质离子与稀土共存,且不易产生沉淀物或者絮状物。本文主要从硫酸镁废水中和除杂、中和液浸取硫酸稀土过程的中稀土收率和尾渣含水率等三个方面展开研究,提出了中和硫酸镁废水浸取稀土溶液的新工艺。

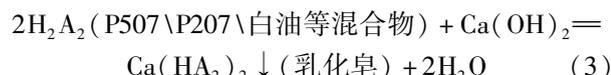
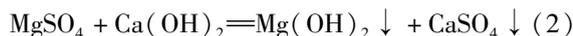
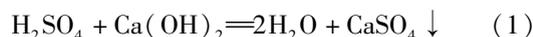
1.2 试验仪器

试验中用到的仪器和设备型号及相关信息见表4。

1.3 试验原理和方法

1.3.1 试验原理

采用氢氧化钙中和硫酸镁废水,中和过程中发生的主要化学反应见式(1)~(3)。



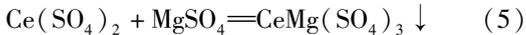
采用中和后的硫酸镁废水对稀土焙砂进行浸取,发生的主要化学反应见式(4)(5)。



表4 实验仪器一览表

Table 4 List of experimental instruments

设备名称	规格型号	设备厂商	实验用途
磁力加热搅拌器	HJ-4	上海越重仪器设备有限公司	硫酸镁废水前处理
pH计	PHS-3C	上海仪电雷磁	测试溶液中的pH
电子天平	BSA124S	上海楚柏实验室设备有限公司	固体原料称重
高剪切混合搅拌机	BEM100L	上海威广机械制造有限公司	焙砂中硫酸稀土溶液浸出
水环式真空泵	HZ-DIII	江苏三爱思科学仪器有限公司	固液分离



1.3.2 中和试验方法

将萃取转型线产出的硫酸镁废水,用氢氧化钙中和至一定 pH 值,过滤,滤液做为回用硫酸镁废水,滤渣废弃。稀土焙砂浸出试验在 2 000 mL 烧杯中进行,称取 100 g 稀土焙砂,按照液固体积质量比 8:1 加入回用硫酸镁废水,开启搅拌,搅拌转速控制在 350 ~ 450 r/min,反应一定时间,考察不同 pH 值和硫酸根含量的硫酸镁废水对稀土焙砂浸出率和尾渣含水率的影响。

1.3.3 硫酸高铈影响稀土浸出的试验方法

每次取 3 000 mL 的硫酸镁废水,用氢氧化钙中和,控制 SO_4^{2-} 浓度大于 85.0 g/L,过滤后取其清液,依次加入一定量的硫酸高铈,在 6 500 r/min 的高剪切作用下,搅拌 30 min,澄清 12 h,观察体系反应,过滤、自然风干后,检测析出物。

1.4 分析及计算方法

1) REO 采用定铈法测试,具体执行方法为《稀土抛光粉化学分析方法 氧化铈量的测定 GB/T 20166.1—2012》,根据硫酸稀土中 CeO_2 的配比计算 REO 含量,计算公式见式(6)。

$$W_{(\text{REO}, \%)} = W_{(\text{CeO}_2)} \div (1 \div C_{(\text{CeO}_2)}) \quad (6)$$

式中: $W_{(\text{REO}, \%)}$ 为 REO 质量含量,%; $W_{(\text{CeO}_2)}$ 为氧化铈质量含量,%; $C_{(\text{CeO}_2)}$ 为氧化铈配比。

2) 硫酸根采用分光光度计比浊法测试,具体执行方法为《氯化稀土、碳酸稀土化学分析方法硫酸根量的测定 GB/T 16484.12—2009》。

3) 氧化镁采用电感耦合等离子体发射光谱法测试,具体执行方法为《水质 32 种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法 HJ776—2015》。

2 结果与讨论

2.1 硫酸镁废水中和试验

图 2 为氢氧化钙中和硫酸镁废水过程中 pH 值

对溶液中主要离子的影响结果,pH 值的调节由氢氧化钙投加量进行控制。当 pH 值在 7.0 ~ 8.5 之间时,随着 pH 值的升高,硫酸镁废水中硫酸根含量不断地下降,但 Mg^{2+} 的含量几乎保持不变,这是因为随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入, SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 形成硫酸钙沉淀,导致硫酸根离子降低。当 pH 值在 8.5 ~ 10.5 之间,伴随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的不断加入,硫酸根同样是因为硫酸钙的不断生成而降低,但随着 pH 值的逐渐升高,达到了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀 pH 值,大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始生成,导致硫酸镁废水中的 Mg^{2+} 含量不断地降低。根据图 2 的结果,当氢氧化钙中和过程 pH 值控制在 8.5 时, SO_4^{2-} 含量降低到 96.3 g/L,硫酸镁废水中的 Mg^{2+} 含量降低至 24.33 g/L, Mg^{2+} 含量没有明显的降低;继续升高 pH = 9.5 时, SO_4^{2-} 含量降低到 80.5 g/L,废水中的 Mg^{2+} 含量迅速降低至 14.7 g/L。根据实验以及生产验证,当废水 pH = 9.5, SO_4^{2-} 含量为 80.5 g/L, Mg^{2+} 含量降低至 14.7 g/L,硫酸镁废水对焙砂中硫酸稀土的浸出无影响,且氢氧化钙的加入量最小,即每升硫酸镁废水氢氧化钙的最佳加入量为 18.39 g,其中 0.39 g 氢氧化钙用于硫酸镁废水 pH 值调节,17.7 g 氢氧化钙用于去除 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 。

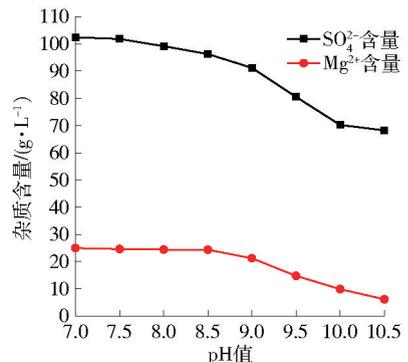


图2 中和工艺对硫酸镁废水中主要离子的影响
Fig. 2 Effect of neutralization process on main ions in MgSO_4 wastewater

2.2 中和后硫酸镁废水(中和液)对稀土矿浸取的影响

2.2.1 中和液 pH 值对稀土浸出率和尾渣含水率的影响

图 3 为不同 pH 值中和液对稀土浸出率和尾渣含水率的影响。图 3 表明,中和液 pH 值对稀土浸出率影响不大。当 pH 值在 7.0~9.5 之间时,随着 pH 值升高,稀土浸出率基本不变;当中和液 pH 值在 9.5~10.5 之间时,随着 pH 值升高,稀土浸出率略有降低,且 pH 值越高,降低速度越大;由于在焙砂浸出过程中,水浸体系控制终点 pH 值 0.5~1.5 之间时,稀土浸出率最高,当使用 pH 值 >9.5 的中和液浸取焙砂时,水浸体系终点 pH 值增加,因此浸出率降低。

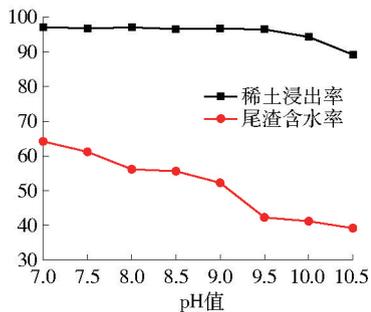


图 3 不同 pH 值中和液对稀土浸出率和尾渣含水率的影响

Fig. 3 Effect of MgSO_4 wastewater with different pH values on leaching rate of rare earth and moisture content of tailings

不同 pH 值中和液对浸出尾渣含水率影响较大,随着中和液 pH 值不断升高,浸出尾渣中含水率不断降低,且 pH 值越高,含水率降低幅度越大,滤饼越干,滤饼成型度越好。这是因为在 pH 值较低时,浸出体系中杂质离子多,极易形成硫酸稀土复盐和配合物,附着在滤饼上,导致滤饼固液分离不畅。在实际生产过程中,常采用板框压滤机进行固液分离,稀土尾渣含水率达到 43.0%,滤饼即可成型,满足工业生产的需要,当控制中和液 pH = 9.5 时,稀土尾渣含水率降低至 42.3%,稀土浸出率没有明显降低。

2.2.2 中和液硫酸根含量对稀土浸出率和尾渣含水率的影响

在中和液中,阳离子成分较为复杂,有钙离子、

镁离子等,但阴离子主要为硫酸根,因此,本试验采用硫酸根的含量代替回用水的盐分。由于中和过程中加入的氢氧化钙可以改变中和液中硫酸根含量,因此考察硫酸根含量对稀土浸出率和尾渣含水率的影响,结果见图 4。

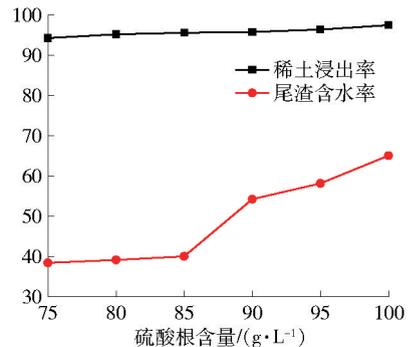


图 4 废水中硫酸根含量对稀土浸出率和尾渣含水率的影响

Fig. 4 Effect of sulfate content in MgSO_4 wastewater on leaching rate of rare earth and moisture content of tailings

图 4 表明,随着硫酸根含量的增加,稀土浸出率不断增加。由于中和液中盐分的存在,焙砂和溶液中的浸出势能差扩大,硫酸稀土能够快速浸出,且硫酸根含量越高,达到浸出平衡的时间越短。

随着硫酸根含量的增加,稀土尾渣含水率不断上升。当中和液中的硫酸根浓度在 75.0~85.0 g/L 之间时,随着硫酸根浓度的升高,稀土尾渣含水率缓慢上升;当中和液中的硫酸根浓度大于 85.0 g/L 时,随着硫酸根浓度的升高,稀土尾渣含水率急剧上升。这是因为在高浓度的碱性硫酸镁废水中和液浸矿体系中,尾渣中含有絮状析出物,导致滤饼水流通堵塞,固液分离不畅,使得滤饼水分含量上升。前文所述硫酸镁废水中和过程中,当硫酸镁废 pH = 9.5 时, SO_4^{2-} 含量控制在 80.5 g/L,结合图 4 所示,稀土浸出率高达 95.2%,尾渣含水率降低至 39.2%,效果最为理想。

2.3 四价铈对固液分离的影响

2.3.1 硫酸高铈加入量对析出物的影响

处理后的硫酸镁废水用于浸取焙砂中的硫酸稀土,由于硫酸高温强化焙烧工艺所产生的焙砂中,会有微量的 Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} ,形成硫酸高铈,而硫酸高铈的存在可能会导致浸取过程产生絮状物,致

使固液分离不畅,尾渣含水率高。在 7 份平行硫酸镁废水中依次加入 0 g、0.1 g、0.2 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g、0.8 g 的硫酸高铈晶体,待其溶解至清亮以

后,1#~6#样采用 6 500 r/min 的高剪切搅拌,7#样采用普通搅拌,搅拌 30 min,澄清 12 h,各烧杯表现如图 5 所示。

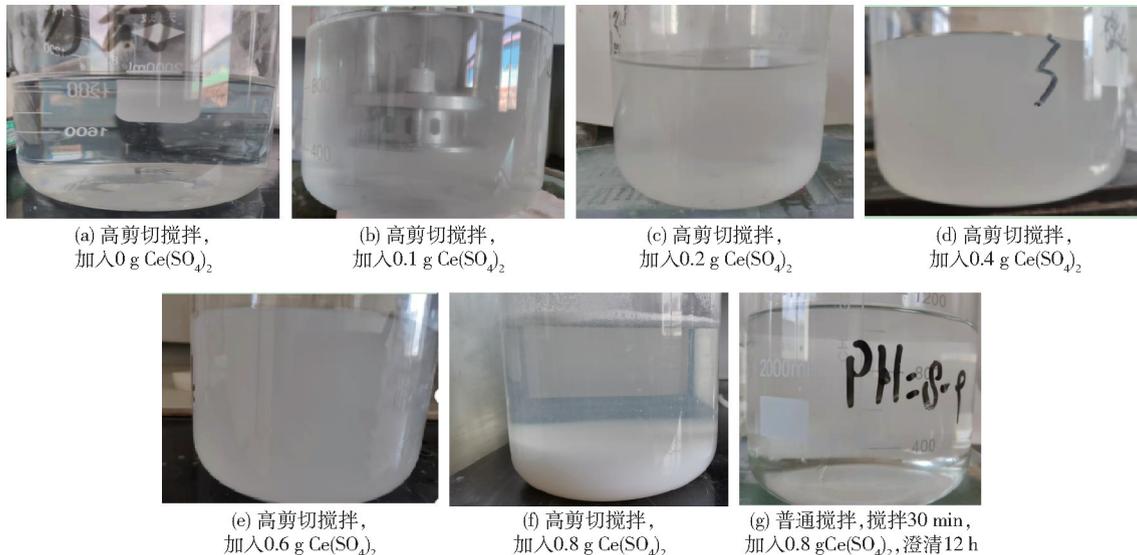


图 5 硫酸高铈加入量对析出沉淀物的影响
Fig. 5 Effect of $Ce(SO_4)_2$ addition on precipitation

由图 5 可看出,2#~6#样均有白色絮状无定型沉淀出现,且随着硫酸高铈加入量的不断增加,絮状物越来越多。未加入硫酸高铈时,虽然浸出体系在 6 500 r/min 的高剪切下搅拌 30 min,但澄清后溶液仍然清亮;浸出体系在加入 0.8 g 硫酸高铈的情况下,如果采用普通搅拌(搅拌 30 min,澄清 12 h),溶液中仍未析出絮状物。可见,硫酸高铈与高剪切搅拌是浸出体系生成絮状物的必要条件。

2.3.2 硫酸高铈加入量对过滤时间的影响

由于浸出体系中不可避免会存在硫酸高铈,而絮状物的存在会影响尾渣含水率,进而影响生产,因此考察硫酸高铈加入量对过滤时间的影响,试验均采用高剪切搅拌,结果见表 5。

表 5 硫酸高铈加入量对过滤时间的影响
Table 5 Effect of $Ce(SO_4)_2$ addition on filtration time

硫酸高铈加入量/g	过滤时间/min
0	2
0.1	8
0.2	35
0.4	150
0.6	346
0.8	固液不分离

从表 5 可以看出,随着硫酸高铈加入量的增加,过滤时间越来越长。当硫酸高铈加入量达到 0.8 g 时,固液不分离。试验中,将漏斗中的水倒掉,可以看到滤纸表面附着有薄薄的一层析出物,成胶状,将滤纸的滤孔堵塞,导致固液无法分离。

2.3.3 析出物分析

为了保持絮状沉淀原有的性能,试验中将絮状物在常温下自然风干,送 EDS 测试其所含元素,结果见表 6。

表 6 析出物 eZAF 智能定量结果
Table 6 Intelligent quantitative results of eZAF precipitate

元素	质量比/%	原子比/%
O	56.12	75.45
Mg	15.95	14.11
S	11.89	7.98
Ce	16.04	2.46

表 6 中结果表明,絮状物所含元素分别为氧、镁、硫、铈。据此推测,在含有稀土 Ce^{4+} 残液的硫酸镁废水中,稀土 Ce^{4+} 会与 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 形成可溶性的络合物,在 6 500 r/min 的高剪切作用下,打破了其溶解平衡,硫酸镁铈以絮状物的形式析出。因此,

在利用硫酸镁废水中和液浸取硫酸焙烧后的稀土焙砂时,通常采用普通的单层或者双层浆式搅拌浸出。

2.4 硫酸镁废水循环利用工艺流程

经氢氧化钙中和工艺处理的硫酸镁废水回用到焙砂水浸工序,经过水浸工序之后,得到水浸液和稀土尾渣,水浸液进入萃取工序与镁皂 P507 进入转型萃取,进而继续产生硫酸镁废水,具体工艺流程如图 6 所示。

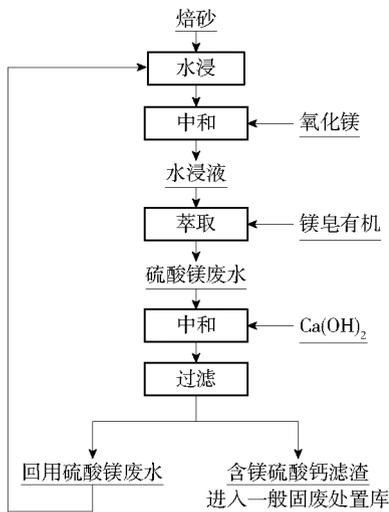


图 6 硫酸镁废水循环利用工艺流程图

Fig. 6 Process flow chart of recycling magnesium sulfate wastewater

3 结论

针对“三代酸法”稀土分离工艺产生大量硫酸镁废水难以处理的问题,本文提出“氢氧化钙中和-回用稀土浸取”的工艺路线,采用单因素试验优化了工艺参数,并探究了硫酸高铈加入量对浸出过程的影响,得到以下主要结论。

1) 氢氧化钙中和硫酸镁废水沉淀镁的过程主要受溶液 pH 值的影响,当废水 pH = 9.5 时, SO_4^{2-} 含量为 80.5 g/L, Mg^{2+} 含量降低至 14.7 g/L,且氢氧化钙的加入量最小,即每升硫酸镁废水氢氧化钙的最佳加入量为 18.39 g,其中 0.39 g 氢氧化钙用于硫酸镁废水 pH 值调节,17.7 g 氢氧化钙用于去除 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 。

2) 中和液 pH 值对浸出尾渣含水率影响较大, pH 值较低时,浸出体系易形成硫酸稀土复盐和配合物,附着在滤饼上,导致滤饼固液分离不畅; pH 值增

加,含水率降低,滤饼成型度变好。当 pH = 9.5 时,稀土浸出率无明显降低,稀土尾渣含水率达到 42.3% (生产要求含水率 < 43.0%),达到进入尾矿库的标准。

3) 生产中采用常规搅拌不采用高剪切搅拌。中和液中硫酸根浓度大于 85.0 g/L 时,高剪切搅拌作用破坏了 Ce^{4+} 与 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 形成的可溶性络合物,使得四价铈与硫酸镁废水形成絮状物析出,堵塞滤饼水流通通道,影响固液分离。因此,生产中采用常规搅拌即可。

4) 采用本文方法中和硫酸镁废水后再回用到稀土焙砂浸取工艺,稀土浸出不受影响,可以实现硫酸镁废水的循环利用。

[参考文献]

- [1] 马吉业, 于勇军. 稀土冶炼分离生产中废水的治理[J]. 中国化工贸易, 2019, 11(6): 105.
MA Jiye, YU Yongjun. Treatment of wastewater in rare earth smelting and separation production[J]. China Chemical Trade, 2019, 11(6): 105.
- [2] 候少春, 赵永志, 马莹, 等. 一种稀土工业废水处理及循环利用的工艺方法: CN105836918A[P]. 2016-08-10.
HOU Shaochun, ZHAO Yongzhi, MA Ying, et al. Process method for treating and recycling rare earth industrial wastewater: CN105836918A[P]. 2016-08-10.
- [3] 李虎平, 胡广寿, 赵治华. 稀土转型硫酸镁废水萃取法除钙工艺研究[J]. 稀土: 2024, 43(6): 65-70.
LI Huping, HU Guangshou, ZHAO Zhihua. Study on calcium removal technology by extraction from magnesium sulfate wastewater produced in wet smelting of rare earth[J]. Chinese Rare Earths: 2024, 43(6)65-70.
- [4] 李宇航, 邓永春, 姜银举, 等. 硫酸化焙烧-选择性分解-水浸法回收铈铁硼废料中稀土[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(1): 1-5, 9.
LI Yuhang, DENG Chunhua, JIANG Yinju, et al. Recovery of rare earth from CeFeB waste by sulfation roasting-selective decomposition-water leaching[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022, 50(1): 1-5, 9.
- [5] 王涛, 张琦, 高书宝, 等. 石灰-硫酸镁废水制备氢氧化镁联产硫酸钙技术开发与展望[C]//中国无机盐工业协会镁化合物分会 2021 年行业年会暨行业高质量发展研讨会论文集, 2021: 63-69.
WANG Tao, ZHANG Qi, GAO Shubao, et al. Development and prospect of technology for preparing magnesium hydroxide and co-producing calcium sulfate from lime-magnesium sulfate wastewater [C]// proceedings of the 2021 Annual Meeting and High-quality Development Seminar of Magnesium Compounds Branch of China Inorganic Salt Industry Association, 2021: 63-69.
- [6] 桑晓云, 张永华, 郭晖, 等. 水浸液 P507 转型制备低杂质混

- 合氯化稀土[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(11): 54-58.
- SANG Xiaoyun, ZHANG Yonghua, GUO Hui, et al. Preparation of mixed rare earth chlorides with low impurity from rare earth sulfate leachate by P507[J]. Nonferrous Metals(extractive metallurgy), 2021(11): 54-58.
- [7] 刘宏传. 稀土分离冶炼硫酸镁废水的处理及循环利用[J]. 化工生产与技术, 2020, 26(2): 38-40, 51-52.
- LIU Hongchuan. Treatment and recycling of wastewater from rare earth separation and smelting of magnesium sulfate[J]. Chemical production and Technology, 2020, 26(2): 38-40, 51-52.
- [8] 冯宗玉. 碳酸氢镁法冶炼分离包头稀土矿新工艺[Z]. 北京市, 有研稀土新材料股份有限公司, 2018-09-05.
- FENG Zongyu. A new process of smelting and separating Baotou rare earth ore by magnesium bicarbonate method[Z]. Beijing, Youyan Rare Earth New Materials Co., Ltd., 2018-09-05.
- [9] 崔建国, 孟志军, 郝肖丽, 等. 浓硫酸高温焙烧稀土矿水浸效率因素分析及工艺优化[J]. 稀土, 2018, 39(2): 102-107.
- CUI Jianguo, MENG Zhijun, HAO Xiaoli, et al. Analysis of influence factors of leaching efficiency of high temperature sulfating roasted rare earth concentrate and process optimization[J]. Chinese Rare Earths; 2018, 39(2): 102-107.
- [9] 冯宗玉, 黄小卫, 王猛, 等. 包头稀土矿新一代绿色冶炼分离工艺[C]//中国稀土学会2017学术年会摘要集, 2017: 21.
- FENG Zongyu, HUANG Xiaowei, WANG Meng, et al. New generation green smelting and separation process of Baotou rare earth mine[C]//Summary of chinese society of rare earths 2017 Academic Annual Meeting, 2017: 21.
- [11] 李向东, 雷树涛, 李树胜, 等. 四川矿和包头矿混合硫酸焙烧工艺研究[J]. 稀土, 2015, 36(5): 119-122.
- LI Xiangdong, LEI Shutao, LI Shusheng, et al. Metallurgical process of rare earth ore mixture from Baotou and Sichuan[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 119-122.
- [12] 蒋德敏, 陈建钧, 刘代俊, 等. 从冶金废水中萃取回收镁制备硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(10): 61-64.
- JIANG Demin, CHEN Jianjun, LIU Daijun, et al. Study on preparation of magnesium sulphate by extraction and recovery of magnesium from metallurgy wastewater[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(10): 61-64.

Magnesium sulfate wastewater leaching rare earth ore process

LI Xiangdong, CHEN Guiqing, ZHANG Ruixia, WANG Weihuan, HU Guangshou

(Gansu Rare Earth New Material Limited-Liability Company, Baiyin 730922, China)

Abstract: The third generation sulfuric acid rare earth separation process uses a lot of magnesium ions, which produces a lot of transformed magnesium sulfate wastewater. The wastewater contains SO_4^{2-} , saturated calcium sulfate, Mg^{2+} , oil and suspended solids, and the water quality is unstable, so it is difficult to treat. Traditional lime neutralization method and traditional evaporation concentration method have some problems, such as high treatment cost and low efficiency, which lead to the treatment of rare earth magnesium sulfate wastewater has been in a blank state. This paper proposes a green process route of “calcium hydroxide neutralization-reuse of rare earth leaching”, and conducts research from three aspects: neutralization and impurity removal of magnesium sulfate wastewater, rare earth recovery rate in the neutralization liquid leaching process of sulfate rare earth, and moisture content of tailings. The following main conclusions are obtained. The process of neutralizing magnesium sulfate wastewater by calcium hydroxide is mainly affected by the pH value of the solution, when the wastewater pH is 9.5, the content of SO_4^{2-} is 80.5 g/L, the content of Mg^{2+} decreases to 14.7 g/L, and the addition of calcium hydroxide is the smallest. The pH value of neutralization solution has a great influence on the water content of leaching tailings. When the pH value is large, the water content is low and the cake forming degree is good, when pH=9.5, the leaching rate of rare earth did not decrease obviously, and the water content of rare earth tailings reached 42.3% (the water content required for production was less than 43.0%), which reached the standard of entering the tailings pond. Conventional stirring is adopted in this process, because when the concentration of sulfate radical is more than 85.0 g/L, the soluble complex formed by Ce^{4+} , SO_4^{2-} and Mg^{2+} is destroyed by high-shear stirring, so that tetravalent cerium and magnesium sulfate wastewater form flocs to precipitate, blocking the water flow channel of filter cake and affecting solid-liquid separation. Using this method to neutralize magnesium sulfate wastewater and then reuse it in rare earth calcine leaching process, rare earth leaching is not affected, and magnesium sulfate wastewater can be recycled.

Key words: rare earth separation; magnesium sulfate wastewater; calcium hydroxide; magnesium removal; rare earth leaching rate; moisture content of tailings