

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.11.20

离子型稀土矿山淋洗及尾水富集

陈斌¹, 李青², 祝怡斌¹, 霍汉鑫³

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 洛阳栾川钼业集团股份有限公司, 上海 471500;

3. 生态环境部土壤与农业生态环境监管技术中心, 北京 100012)

摘要:对浸矿后离子型稀土原地浸矿场采用清水进行淋洗,在184 d的清水淋洗过程中,尾水氨氮值从最开始的507 mg/L,降低至140 mg/L,淋洗尾水pH值为4.52~3.10。淋洗尾水采用两级反渗透膜分离,既回收有价资源稀土,又能使出水氨氮达标。结果表明,产水氨氮浓度稳定低于15 mg/L,对稀土的截留率高于98.25%,浓水中稀土离子平均浓度313.4 mg/L,可进一步回收稀土资源。

关键词:离子型稀土;淋洗;尾水;膜分离

中图分类号: X75

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2022)11-0155-05

Leaching and Tailings Water Enrichment of Ionic Rare Earth Mines

CHEN Bin¹, LI Qing², ZHU Yibin¹, HUO Hanxin³

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. China Molybdenum Co., Ltd., Shanghai 471500, China;

3. Technical Center for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China)

Abstract: Leaching on the finished in-situ leaching field of ionic rare earth with clean water, during the 184 day leaching process, the ammonia nitrogen content of the leached water could be from 507 mg/L to 140 mg/L. The pH value of the tail water could be 4.52—3.10. The leached water was separated by two-stage RO progress, which not only recovers valuable rare earth resources, but also makes the ammonia nitrogen of effluent better than the relevant discharge standard. The results show that, the ammonia nitrogen concentration of effluent could be reduced to below 15 mg/L after treating, the rejection rate of rare earth is higher than 98.25%, the average rare earth ion content of concentrated water was 313.4 mg/L.

Key words: ionic rare earth; leaching; Tailings water; membrane separation

中国是世界上稀土资源最丰富的国家,离子型稀土矿富含中重稀土元素,是我国极其重要的战略资源,广泛分布于我国南方八省^[1]。离子型稀土矿中稀土元素的赋存形式可分为水溶相、离子相、胶态沉积相及矿物相,其中,水溶相、胶态沉积相及矿物相稀土含量较少,目前很少涉及,离子型稀土矿资源的利用一般只涉及离子相稀土,采用化学浸出法提

取^[2],原地浸矿工艺为离子型稀土矿唯一合法采矿工艺。当前离子型稀土开采过程中使用的主要药剂为铵盐,浸矿液硫酸铵浓度2%~3%,pH=4~5,呈酸性,原地浸矿工艺本身决定浸矿液必然渗漏,因此离子型稀土矿山开采引起的环境问题异常突出,采场下游地表水、地下水氨氮超标上百倍。开采时注入过量的硫酸铵被吸附在采场的土(岩)体中,随

收稿日期: 2022-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(01021901)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(01021901)

作者简介: 陈斌(1986—),女,硕士,高级工程师,主要从事矿山环境方面研究工作。

引用格式: 陈斌,李青,祝怡斌. 离子型稀土矿山淋洗及尾水富集[J]. 有色金属工程,2022,12(11):155-159.

CHEN Bin, LI Qing, ZHU Yibin. Leaching and Tailings Water Enrichment of Ionic Rare Earth Mines[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(11): 155-159.

降雨淋溶进入地下水和地表水,造成持续污染和稀土资源的流失。为实现源头减污治理,需对浸矿完毕后的采场进行淋洗,并对淋洗尾水进行氨氮脱除及稀土回收。

氨氮在浸矿场土(岩)体中残留规律以离子交换态为主,占比 47.86%(0.169~0.244 mg/g),不动水态氨氮占比 27.01%(0.062~0.220 mg/g),化学吸附态氨氮占比 17.38%(0.035~0.180 mg/g)、物理吸附态氨氮占比 7.05%(0.023~0.053 mg/g)^[3]。针对残留铵的去除问题,徐星等采用室内土柱模拟试验方式,对浸矿后的土柱体进行清水淋洗,得出淋洗终点时,淋洗水量与矿样体积比在 2.1~2.3 倍,氨氮淋出率大于 62%,硫酸盐淋出率大于 58%,淋洗初期淋洗液氨氮浓度大幅下降,而后随着淋洗水量增加缓慢下降^[4]。该研究为室内试验研究,缺乏现场实践。且未考虑稀土的淋溶情况。

针对离子型稀土矿废水中氨氮的去除,主要有化学、生化、物化三类方法,其中化学法主要包括沉淀法、折点氯化法等,物化法主要包括吹脱法、膜法、离子交换、吸附等,生化法主要包括硝化和反硝化、厌氧氨氧化以及微生物燃料电池等^[5]。刘小南等^[6]采用了石灰作为沉淀剂回收废水中的稀土,钟化云等^[7]采用了石灰沉淀加萃取工艺回收了废水中的稀土,王浩等^[8]采用鸟粪石沉淀法处理高氨氮稀土废水,这些均属于化学法,投资成本和运行成本低,但不能回收有价资源,且造成二次污染;赣州稀土集团有限公司于 2018 年开展了国内首次针对离子型稀土矿山小流域级地表水氨氮污染的治理工程,治理工艺为“pH 调节+絮凝沉淀+AO²+二沉池+后处理”,该法使氨氮浓度降低至 15 mg/L 以下,但存在水质水量变化大、缺少碳源和处理成本高等问题^[9];物化法中的吹脱法适用于处理高浓度氨氮废水,离子交换和吸附法稳定性好,但氨氮去除效率低,离子交换和吸附介质再生过程复杂,而膜分离技术分离不添加化学药剂,占地面积小,自动化程度高,可移动,操作简单,效率高,能耗低,且能回收有价资源,最具前景。王志高采用膜分离技术处理离子型稀土矿稀土开采废水,其研究对象为碳沉后上清液,稀土回收率达到 92.98%^[10]。

本文针对离子型稀土矿铵盐工艺,从工程实践角度探究浸矿完毕后采场的清水淋洗尾水水质及淋洗效果,并针对淋洗尾水采用两级反渗透法高效回收稀土,且产水氨氮达标。本研究属于国内首次将

膜处理技术应用于离子型稀土矿山实践。

1 工程方案

选取某南方离子型稀土矿山 4 000 m² 的遗留原地浸矿场作为淋洗对象,对已开采结束的原地浸矿场采用注入清水的方式进行淋洗,淋洗尾水经已有收液系统进行收集,然后进入特种膜处理系统(超滤+二级反渗透膜)进行分离处理,产水返回采场进行清水淋洗,浓水可用于下一步稀土回收。

工程的总体布置包括注液工程、收液工程、原水池、高位水池、特种膜设备、产水池、浓水池,其中除了特种膜处理设备为新增设备外,其余工程均利用现场已有工程进行布置。

1.1 清水淋洗

从 2018 年 6 月 21 日至 2018 年 12 月 21 日,对 4 000 m² 的遗留原地浸矿场进行清水清洗,清水注入量曲线见图 1。淋洗期间共注入了约 26 900 m³ 清水。

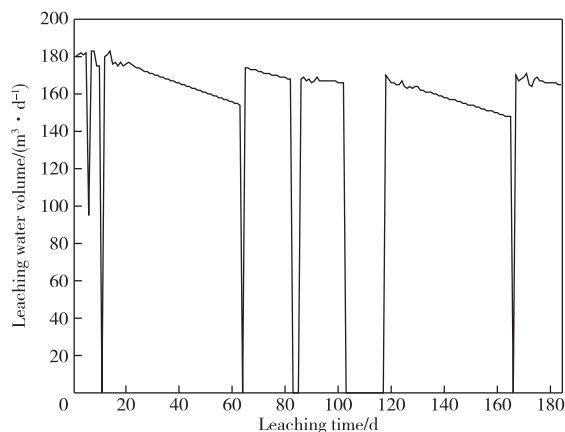


图1 淋洗注清水量曲线图

Fig. 1 Curve of clean water injection for leaching

1.2 淋洗尾水处理

采用特种膜处理工艺(超滤+两级 BKM 特种反渗透膜)对尾水中稀土进行回收,同时将氨氮处理至浓度低于 15 mg/L。

膜产品型号:陶氏 BW30HR-440i;特种膜系统设计处理量:500 m³/d,即 25 m³/h;总产水回收率:不低于 85%;膜运行压力:1.2~1.6 MPa。

2 试验结果

2.1 淋洗尾水 pH 值

淋洗尾水的 pH 变化曲线见图 2。

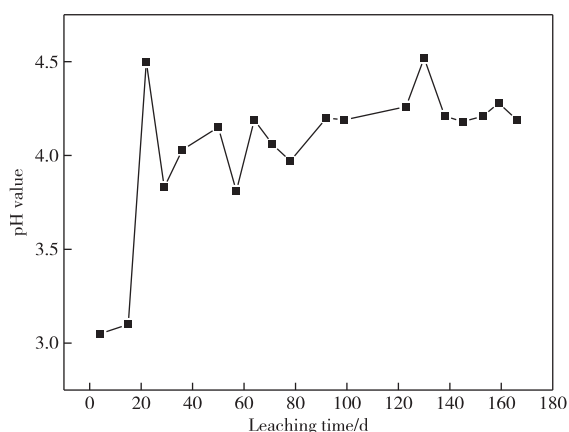


图 2 淋洗尾水 pH 值曲线图

Fig. 2 pH value curve of leaching tail water

由图 2 可见,淋洗尾水的 pH 值范围在 4.52~3.05,属于弱酸性水,这是采场生产期注液采用弱酸性的硫酸铵溶液残留所致。

2.2 淋洗尾水氨氮浓度

淋洗尾水的氨氮浓度变化曲线见图 3。

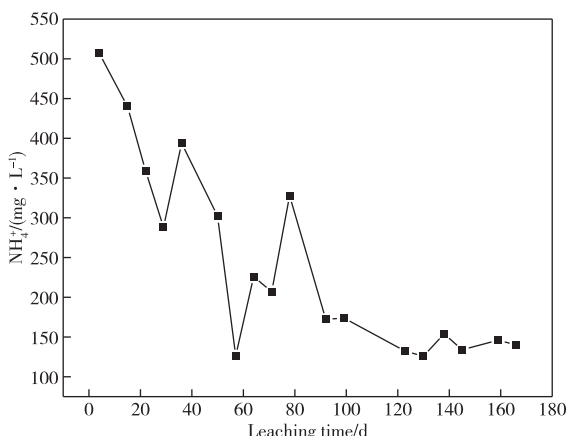


图 3 淋洗尾水氨氮浓度曲线图

Fig. 3 Ammonia nitrogen concentration curve of leaching water

由图 3 可知,在 184 d 的清水淋洗过程中,淋洗尾水氨氮值从最开始的 507 mg/L,最终降低至 140 mg/L,尾水氨氮值降低了约 72%。淋洗初期,尾水中氨氮浓度快速下降,在第 7 周左右达到了 126 mg/L,随后氨氮浓度又有一定程度的上升,然后再下降,尾水氨氮浓度存在波动情况。推测尾水氨氮浓度上升的主要原因为,当时恰逢当地 8—9 月的夏季暴雨天气,每日的降雨量均较大,而本次淋洗浸矿场上游存在大量含残留硫酸铵药剂的原地浸矿场,未进行封孔,其在降雨淋溶条件下迁移出来的硫酸铵进入地下水,径流至淋洗区域或收液系统中,导致淋洗尾水中氨氮含量增加。100 d 以后,氨氮浓度在 125 mg/L 左右波动,可见,清水淋洗在采场氨氮残留

量降低到一定值后,效果较差,不能将浸矿场淋洗至尾水中氨氮浓度达到《稀土工业污染物排放标准(GB 26451—2011)》规定的 15 mg/L。原因为清水淋洗只能将物理吸附态的残留铵洗出,绝大部分离子交换态、不动水态、化学吸附态氨氮必须通过加药淋洗的方式脱除,淋洗药剂可以选择钙盐、镁盐等置换能力强于铵的金属盐类,应加快研发高效淋洗剂并探究最佳淋洗方式,有效洗脱各种形态存在的残留铵。

2.3 淋洗尾水稀土浓度

淋洗尾水的稀土浓度变化曲线见图 4。

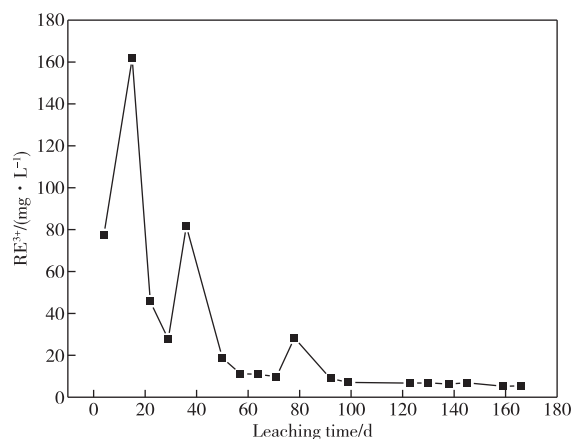


图 4 淋洗尾水稀土浓度曲线图

Fig. 4 Rare earth concentration curve of leaching water

由图 4 可知,在 184 d 的清水淋洗过程中,尾水中稀土浓度从最开始的 161.88 mg/L,最终降低至 5.42 mg/L,尾水中稀土浓度降低了约 96.65%。淋洗尾水中稀土浓度的变化趋势与氨氮浓度变化趋势基本一致。淋洗初期,尾水中稀土浓度快速下降,在第 3 周左右达到了 45.68 mg/L,随后稀土浓度又有一定程度的上升,然后再下降,尾水稀土浓度存在波动情况。推测尾水稀土浓度上升的主要原因为,当时恰逢当地 8—9 月的夏季暴雨天气,每日的降雨量均较大,而本次淋洗浸矿场上游存在大量原地浸矿闭矿场,未进行封孔,其在降雨淋溶条件下迁移出来的稀土离子进入地下水,径流至淋洗区域或收液系统中,导致淋洗尾水中稀土含量增加。100 d 以后,稀土离子浓度在 6 mg/L 左右波动。清水淋洗只能将物理吸附态的稀土离子淋出,化学吸附态等形式的残留稀土必须通过加药淋洗的方式回收,淋洗药剂可以选择氯化钙、氯化镁等置换能力强于稀土离子的金属盐类。

2.4 膜处理设备产水水质监测数据

特种膜处理设备进出水氨氮浓度检测数据见表 1。

表1 膜处理进出水 NH_4^+ 检测结果Table 1 The analysis results of NH_4^+ in raw liquid and ultrafiltration effluent during RO process

Leaching time/d	$\text{NH}_4^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			Interception rate/%
	Raw liquid	Ultrafiltration effluent	Concentrated water	
4	507	14.02	4 495.7	97.23
15	440	13.7	3 566.2	96.89
22	359	8.96	2 701.6	97.50
29	288	9.4	2 104.1	96.74
36	394	8.9	2 861.5	97.74
50	302	8.4	2 105.5	97.22
57	126	11.8	864.0	90.63
64	226	14.6	1 546.5	93.54
71	207	13	1 398.7	93.72
78	328	13.4	2 396.7	95.91
92	172	12.3	1 195.3	92.85
99	174	12.9	1 180.3	92.59
123	132	13.2	838.2	90.00
130	126	10.9	821.5	91.35
138	154	9.41	1 006.6	93.89
145	134	12.3	834.6	90.82
159	146	11.7	925.3	91.99
166	140	12.3	881.0	91.21

由表1可见,产水氨氮浓度范围为8.4~14.6 mg/L,均低于15 mg/L,稳定低于《稀土工业污染物排放标准(GB 26451—2011)》规定的15 mg/L,满足环保要求,产水既可达标排放,也可回用于闭矿场的清洗。浓水中主要成分为硫酸铵,氨氮浓度范围为821.5~4 495.7 mg/L,

平均1 762.4 mg/L,设计原地浸矿生产用浸矿液氨氮浓度为2 727~5 454 mg/L,因此,浓水可用于配置浸矿液。

2.5 特种膜处理设备浓水水质监测数据

特种膜处理设备进出水稀土浓度检测数据见表2。

表2 膜处理进出水 RE^{3+} 检测结果Table 2 The analysis results of RE^{3+} in raw liquid and ultrafiltration effluent during RO process

Leaching time/d	$\text{RE}^{3+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			Interception rate/%
	Raw liquid	Ultrafiltration effluent	Concentrated water	
4	77.44	<0.20	703.2	99.87
15	161.88	0.078	1 348.4	99.95
22	65.68	0.15	504.2	99.77
29	77.64	<0.20	583.1	99.87
36	81.73	1.43	596.2	98.25
50	38.73	0.19	275.5	99.51
57	21.21	0.13	157.4	99.39
64	25.96	<0.20	187.5	99.61
71	19.8	0.12	140.7	99.39
78	28.25	0.13	213.2	99.54
92	18.93	0.13	139.4	99.31
99	17.1	0.07	123.5	99.59
123	16.73	0.14	115.3	99.16
130	16.81	<0.20	117.8	99.41
138	16.3	0	112.4	100.00
145	16.87	0	114.0	100.00
159	15.24	0	103.7	100.00
166	15.42	0	104.9	100.00

由表2可见,该工艺对稀土的截留率高于98.25%,产水稀土浓度极低,最大值1.43 mg/L,浓水中稀土含量103.7~1 348.4 mg/L,平均

313.4 mg/L,根据离子型稀土矿山生产实践,正常生产浸矿母液中稀土离子含量0.5~2 g/L,因此,浓水可并入母液进行稀土资源回收。

3 结论

1)采用铵盐生产工艺的离子型稀土矿山原地浸矿场闭矿后,残留铵形态分为离子交换态、不动水态、化学吸附态、物理吸附态,清水淋洗对残留氨氮去除效果一般,且淋洗时长较长,初期浓度下降快,后期浓度平稳,淋洗尾水浓度高于《稀土工业污染物排放标准(GB 26451—2011)》规定的 15 mg/L,未能实现残留氨氮快速高效脱除,应加快研发高效淋洗剂并探究最佳淋洗方式。

2)对淋洗尾水采用两级反渗透膜处理,结果表明,产水氨氮浓度稳定低于 15 mg/L,可循环用于采场淋洗,浓水中氨氮、稀土浓度均较高,可进一步回收。反渗透膜是处理尾水行之有效的方法,既避免了氨氮污染,符合环保要求,又能回收稀土和氨氮,节约了成本,一举两得。

3)离子型稀土矿山主流工艺有铵盐法和镁盐法两种工艺,在国内各稀土矿山均有使用,本文进行了铵盐法离子型稀土原地浸矿闭矿场清水淋洗及尾水处理的现场试验研究,应加快进行镁盐法闭矿场相关的淋洗工艺及尾水处理的相关研究,并针对铵盐法和镁盐法闭矿场投加淋洗药剂后的淋洗效果及规律、淋洗尾水水质及尾水处理进行相关研究,为我国离子型稀土矿山生态环境保护提供有力技术支撑。

参考文献:

- [1] 刘德峰,张臻悦,池汝安,等. 粒径对风化壳淋积型稀土矿强度特性影响的实验研究[J]. 有色金属工程,2020,10(6):97-103.
LIU Defeng, ZHANG Zhenyue, CHI Ru'an, et al. Experimental study on the influence of particle size on the strength characteristics of weathered crust elution-deposited rare earth ores. [J]. Nonferrous Metals Engineering,2020,10(6):97-103.
- [2] 夏侯斌,邓攀,吴希,等. 植物浸取剂原地浸出离子型稀土矿中试模拟[J]. 有色金属工程,2020,10(8):52-59.
XIA Houbin, DENG Pan, WU Xi, et al. Simulation research on pilot experimental of in-situ leaching ion-adsorption rare earth ores with plant leaching agent[J]. Nonferrous Metals Engineering,2020,10(8):52-59.
- [3] 宋晨曦. 离子型稀土尾矿氨氮残留规律及其淋洗除铵研究[D]. 赣州:江西理工大学,2020.
SONG Chenxi. Research on the law of ammonia nitrogen residue and flushing ammonium removal in ionic rare earth tailings [D]. Ganzhou: Jiangxi

University of Science and Technology,2020.

- [4] 徐星,陈斌,霍汉鑫,等. 离子型稀土原地浸矿场清水淋洗室内模拟试验研究[J]. 有色金属(矿山部分),2021,73(5):128-131.
XU Xing, CHEN Bin, HUO Hanxin, et al. Laboratory simulation test research on in-situ leaching of ionic rare earths under water leaching [J]. Nonferrous Metals (Mining Section),2021,73(5):128-131.
- [5] 刘佳铭,林睿茜,鞠培海. 南方离子型稀土氨氮尾水处理技术探讨与展望[J]. 稀土信息,2021(10):8-14.
HIU Jiaming, LIN Ruiqian, JU Peihai. Discussion and prospects for the treatment technology of southern ionic rare earth ammonia nitrogen tail water[J]. Rare Earth Information,2021(10):8-14.
- [6] 刘小南. 稀土矿山废渣废水治理微量稀土回收: CN201010570069[P]. 2010-12-02.
LIU Xiaonan. Trace rare earth recovery from the treatment of waste residue and water in rare earth ore: CN201010570069[P]. 2010-12-02.
- [7] 龙南县南裕稀土资源综合利用有限责任公司. 沉淀-萃取法从稀土矿山开采废水中回收稀土的工艺: CN201010294998. 2[P]. 2010-09-28.
Longnan Nanyu Rare Earth Resource Comprehensive Utilization Ltd. Co. Technology of rare earth recovery from waste water in exploiting rare earth ore by precipitation and extraction: CN201010294998. 2 [P]. 2010-09-28.
- [8] 王浩,成官文,宋晓薇,等. 鸟粪石沉淀法处理高氨氮稀土废水[J]. 水处理技术,2013,39(7):108-111.
WANG Hao, CHENG Guanwen, SONG Xiaowei, et al. Treatment of rare-earth waste water with high content of ammonia nitrogen by struvite precipitation [J]. Technology of Water Treatment,2013,39(7):108-111.
- [9] 潘伟,陈国梁,李青. 离子型稀土矿区小流域级地表水氨氮治理工程效果分析及建议[J]. 有色金属(矿山部分),2021,73(1):103-107.
PAN Wei, CHEN Guoliang, LI Qing. Effect analysis and suggestions of ammonia nitrogen pollution treatment project for surface water of small watershed from ion-absorbed rare earth mines [J]. Nonferrous Metals(Mining Section),2021,73(1):103-107.
- [10] 王志高,王金荣,彭文博,等. 膜分离技术处理离子型稀土矿稀土开采废水[J]. 稀土,2017,38(1):102-107.
WANG Zhigao, WANG Jinrong, PENG Wenbo, et al. Treatment of waste water from mining process of ionic rare earth with membrane separation technology[J]. Rare Earth,2017,38(1):102-107.

(编辑 崔 颖)