



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112897771 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110441120.5
(22) 申请日 2021.04.23
(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号
(72) 发明人 刘晨明 李玉平 曹宏斌
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋
(51) Int. Cl.
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
C02F 1/40 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

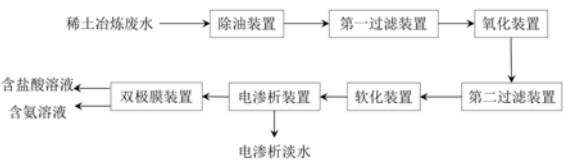
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种稀土冶炼废水的处理装置及其处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种稀土冶炼废水的处理装置及其处理方法,所述处理装置包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置,在所述装置中进行稀土冶炼废水的处理方法,能够将稀土冶炼废水实现零排放资源化处理,利用废水中氯化铵制备含盐酸溶液和含氨溶液,回用于稀土冶炼工艺,所述处理方法相比于现有技术降低了能源消耗,且资源化回收产品价值更高,可直接回用到稀土生产工艺中。



1. 一种稀土冶炼废水的处理装置, 其特征在于, 所述处理装置包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置。

2. 根据权利要求1所述的处理装置, 其特征在于, 所述除油装置包括气浮池;

优选地, 所述气浮池内设置有第一电极;

优选地, 所述第一电极包括第一阳极和第一阴极;

优选地, 所述第一阳极包括铁电极板;

优选地, 所述第一阴极包括不锈钢电极板;

优选地, 所述气浮池内还设置有第一曝气装置。

3. 根据权利要求1或2所述的处理装置, 其特征在于, 所述第一过滤装置包括多介质过滤装置;

优选地, 所述氧化装置内设置有第二曝气装置;

优选地, 所述第二过滤装置包括超滤装置。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的处理装置, 其特征在于, 所述软化装置包括树脂软化装置;

优选地, 所述电渗析装置包括多级逆流倒极电渗析装置;

优选地, 所述双极膜装置内设置有第二电极;

优选地, 所述第二电极包括第二阳极和第二阴极板;

优选地, 所述第二阳极包括钛电极板或钨电极板;

优选地, 所述第二阴极包括不锈钢电极板。

5. 一种稀土冶炼废水的处理方法, 其特征在于, 所述处理方法采用权利要求1~4任一项所述的稀土冶炼废水的处理装置进行。

6. 根据权利要求5所述的处理方法, 其特征在于, 所述处理方法包括: 稀土冶炼废水进入除油装置, 进行除油过程; 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤, 所述第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置, 进行氧化处理; 所述氧化处理后的稀土冶炼废水进入第二过滤装置进行第二过滤, 所述第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置, 进行软化处理; 所述软化处理后的稀土冶炼废水进入电渗析装置进行浓缩处理; 所述浓缩处理后的电渗析浓水进入双极膜装置进行电解反应, 得到含盐酸溶液和含氨溶液。

7. 根据权利要求6所述的处理方法, 其特征在于, 所述稀土冶炼废水的含盐量为10~50g/L;

优选地, 所述稀土冶炼废水的含油量为10~100mg/L;

优选地, 所述稀土冶炼废水的化学需氧量为100~5000mg/L;

优选地, 所述稀土冶炼废水的总硬度为10~100mg/L;

优选地, 所述除油过程包括在除油装置中添加双氧水;

优选地, 所述除油过程中双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~5):1;

优选地, 所述除油装置中第一曝气装置进行第一曝气;

优选地, 所述第一曝气的气体包括空气和/或氮气;

优选地, 所述除油过程的水力停留时间为30~90min;

优选地, 所述除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为80~500mg/L;

优选地,所述氧化处理包括在氧化装置中添加双氧水;

优选地,所述氧化处理中双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~2):1;

优选地,所述氧化装置中的第二曝气装置进行第二曝气;

优选地,所述第二曝气中的气体包括臭氧;

优选地,所述臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为(1~2):1;

优选地,所述氧化处理的水力停留时间为30~120min;

优选地,所述氧化处理中稀土冶炼废水化学需氧量的去除率 $\geq 60\%$ 。

8. 根据权利要求6或7所述的处理方法,其特征在于,所述第二过滤中水的回收率 $\geq 90\%$;

优选地,所述软化装置内设置有软化树脂;

优选地,所述软化树脂包括钠型强酸阳离子树脂、钠型弱酸阳离子树脂或氢型弱酸阳离子树脂中的任意一种或至少两种的组合,优选为钠型弱酸阳离子树脂;

优选地,所述钠型弱酸阳离子树脂包括D113或D001。

9. 根据权利要求6~8任一项所述的处理方法,其特征在于,所述浓缩处理后得到电渗析淡水和电渗析浓水;

优选地,所述电渗析装置的电极换向周期为15~300min;

优选地,所述电解反应的电压 $\geq 0.83V$;

优选地,所述含盐酸溶液的浓度为1~3mol/L;

优选地,所述含氨溶液的浓度为1~3mol/L。

10. 根据权利要求5~9任一项所述的处理方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 稀土冶炼废水进入除油装置,其中稀土冶炼废水的含盐量为10~50g/L,含油量为10~100mg/L,化学需氧量为100~5000mg/L,总硬度为10~100mg/L,添加双氧水进行水力停留时间为30~90min的除油过程,双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~5):1,除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为80~1000mg/L,在第一曝气装置进行第一曝气通入空气和/或氮气;

(2) 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,添加双氧水进行氧化处理,双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~2):1,在第二曝气装置进行第二曝气通入臭氧,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为(1~2):1,氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率 $\geq 60\%$;

(3) 氧化处理后的稀土冶炼废水进入回收率 $\geq 90\%$ 的第二过滤装置进行第二过滤,第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理;

(4) 软化处理后的稀土冶炼废水进入电极换向周期为15~300min的电渗析装置进行浓缩处理,得到电渗析淡水和电渗析浓水;电渗析浓水进入双极膜装置进行电压 $\geq 0.83V$ 的电解反应,得到浓度为1~3mol/L的含盐酸溶液和浓度为1~3mol/L的含氨溶液。

一种稀土冶炼废水的处理装置及其处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,尤其涉及一种稀土冶炼废水的处理装置及其处理方法。

背景技术

[0002] 我国稀土冶炼行业通常采用煅烧、萃取、沉淀、酸浸等工艺方法,制备稀土产品,但冶炼过程产生大量废水,且具有成分复杂、污染物浓度高等特点。废水中成分主要以氯化铵为主,可生化性很低,直接排放不仅造成资源浪费,同时也对生态环境产生严重的破坏。

[0003] 目前关于氨氮废水的处理工艺有生物硝化-反硝化法、吹脱及气提法、折点氯化法、化学沉淀法和离子交换法等。折点氯化法、离子交换法,由于处理成本较高,不适用于处理高浓度氨氮的废水;生物硝化-反硝化法相比离子交换等方法,处理负荷较大,但同时设备占地面积大;化学沉淀法可有效去除氨氮,但产生污泥量较大,产生二次污染,污泥处理导致运行成本增加;吹脱及气提法可有效去除水体中氨氮,并收集产品液氨,但通过氢氧化钠调节pH引入大量钠,增加后续废水深度处理负担,且最终转化为结晶盐,经济价值较低。

[0004] CN102260000B公开了一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,其处理工艺采用DEP技术处理氯化铵废水,包括DEP微滤、DEP纳滤处理,及电解高浓度氯化铵溶液产生氯气、氢气、和氨水回用于氢氯燃料电池,补偿整个分离回收工艺的电耗,同时在燃料电池的反应后产生稀盐酸回用。该工艺可有效实现氯化铵的回收利用,但电解高浓度氯化铵运行成本较高,且产生的氯气、氢气、和氨水回用于氢氯燃料电池补偿电耗,工艺过于复杂,气体纯度、质量、氢燃料电池系统稳定性难以把控。

[0005] CN102531025B公开了一种稀土氯化铵废水的处理方法,其处理工艺包括包括:氯化稀土溶解、有机相皂化、萃取分离、废水循环、反萃、碳沉、水洗、蒸发、冷却结晶,该处理方法将稀土萃取分离产生的氯化铵萃余液和碳沉母液作为氯化稀土的溶剂循环使用,使废水中氯化铵浓度提高,以利于氯化铵的蒸发浓缩。该方法有效提高了氯化铵浓度,降低蒸发过程的能源消耗,同时溶剂循环利用实现资源化回收,但溶剂循环利用不可避免的造成杂质等污染物累积,并无有效去除,且蒸发-冷却结晶工艺能耗仍然较高,且存在热源浪费。

[0006] CN111573890A公开了一种氯化铵废水的综合利用方法,包括以下步骤:(1)将氯化铵废水形成得到盐酸-氯化铵的混合溶液I;(2)将盐酸-氯化铵的混合溶液I与钕铁硼磁体废料混合,得到固液混合物;将固液混合物与双氧水在5~60℃下进行反应,得到氧化产物;其中,氯化铵废水为在稀土冶炼过程中产生的氯化铵废水,该方法存在杂质等污染物累积的问题。

[0007] 因此,有必要开发一种能够资源化回收利用稀土冶炼废水,能耗低的处理方法,应用前景广阔。

发明内容

[0008] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明提供一种稀土冶炼废水的处理装置,所述装

置包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置,在所述装置中进行稀土冶炼废水的处理方法,能够将稀土冶炼废水实现零排放资源化处理,所述处理方法相比于现有技术降低了能源消耗,且资源化回收产品价值更高,可直接回用到稀土生产工艺中。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种稀土冶炼废水的处理装置,所述处理装置包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置。

[0011] 本发明中稀土冶炼废水的处理装置,包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置,其中通过除油装置去除稀土冶炼废水中的大部分油,并降解部分有机物,提高废水可生化性,经第一过滤装置进入氧化装置、第二过滤装置和软化装置,进行去除有机物和硬度等污染物的过程,随后进入电渗析装置和双极膜装置,从而生产出以含盐酸溶液、含氨溶液为主要产品,有效资源化回收稀土冶炼废水中的氯化铵,所述处理装置结构简单,提高水处理效率。

[0012] 优选地,所述除油装置包括气浮池。

[0013] 优选地,所述气浮池内设置有第一电极。

[0014] 优选地,所述第一电极包括第一阳极和第一阴极。

[0015] 优选地,所述第一阳极包括铁电极板。

[0016] 优选地,所述第一阴极包括不锈钢电极板

[0017] 优选地,所述气浮池内还设置有第一曝气装置。

[0018] 优选地,所述第一过滤装置包括多介质过滤装置。

[0019] 优选地,所述氧化装置内设置有第二曝气装置。

[0020] 优选地,所述第二过滤装置包括超滤装置。

[0021] 优选地,所述软化装置包括树脂软化装置。

[0022] 优选地,所述电渗析装置包括多级逆流倒极电渗析装置。

[0023] 优选地,所述双极膜装置内设置有第二电极。

[0024] 优选地,所述第二电极包括第二阳极和第二阴极板;

[0025] 优选地,所述第二阳极包括钛电极板或钨电极板;

[0026] 优选地,所述第二阴极包括不锈钢电极板。

[0027] 第二方面,本发明提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法采用第一方面所述的稀土冶炼废水的处理装置进行。

[0028] 优选地,所述处理方法包括:稀土冶炼废水进入除油装置,进行除油过程;除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,所述第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,进行氧化处理;所述氧化处理后的稀土冶炼废水进入第二过滤装置进行第二过滤,所述第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理;所述软化处理后的稀土冶炼废水进入电渗析装置进行浓缩处理;所述浓缩处理后的电渗析浓水进入双极膜装置进行电解反应,得到含盐酸溶液和含氨溶液。

[0029] 本发明将稀土冶炼废水进入除油装置,进行除油过程,可以去除大部分油、并降解部分有机物,提高废水可生化性,除油装置中设置有电极,主要通过电极反应产生微纳米气

泡进行曝气,并通过极板处电极反应产生强氧化性的羟基自由基用于破乳和去除部分有机物,在第一曝气装置处适当补充空气或氮气作为曝气备用气源。极板反应如下:

[0030] 阳极: $\text{Fe}-2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$; $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}^{-}$;

[0031] 阴极: $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2+2\text{OH}^{-}$;

[0032] 溶液中反应:由阳极释放的 Fe^{2+} 和废水中投加的 H_2O_2 产生芬顿反应, $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\bullet\text{OH}+\text{OH}^{-}$ 。

[0033] 将经除油过程的稀土冶炼废水进入第一过滤装置,过滤澄清后,进入氧化装置,进行氧化处理,在氧化装置进水中投加双氧水后,进入臭氧催化氧化塔,进行臭氧微纳米气泡曝气,以实现氧化处理;氧化处理后的稀土冶炼废水进入第二过滤装置,进行超滤处理,经超滤过滤澄清后进入软化装置,进行软化处理,目的在于去除废水中的硬度,避免后续浓缩过程中结垢;软化处理后的稀土冶炼废水进入电渗析装置进行浓缩处理,目的在于提高废水中的氯化铵浓度,废水经电渗析浓缩得到电渗析淡水和电渗析浓水,电渗析淡水中所含有机物、无机盐、氯化铵等含量较少,可回用于稀土冶炼工艺;电渗析浓水进入双极膜装置进行电解反应,目的在于利用废水中氯化铵制备含盐酸溶液和含氨溶液,回用于稀土冶炼工艺,其中含盐酸溶液可回用于稀土冶炼的萃取-反萃取环节,含氨溶液可结合碳酸盐稀土煅烧所产生的二氧化碳尾气,制备碳酸氢铵再用于稀土碳沉环节。相比于现有技术,本发明提供的处理方法降低了能源消耗,且资源化回收产品价值更高,可直接回用到稀土生产工艺中。

[0034] 优选地,所述稀土冶炼废水的含盐量为10~50g/L,例如可以是10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L、40g/L、45g/L或50g/L等。

[0035] 优选地,所述稀土冶炼废水的含油量为10~100mg/L,例如可以是10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、60mg/L、70mg/L、80mg/L、90mg/L或100mg/L等。

[0036] 优选地,所述稀土冶炼废水的化学需氧量为100~5000mg/L,例如可以是100mg/L、300mg/L、1000mg/L、1500mg/L、2000mg/L、3500mg/L、4000mg/L或5000mg/L等。

[0037] 优选地,所述稀土冶炼废水的总硬度为10~100mg/L,例如可以是10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、60mg/L、70mg/L、80mg/L、90mg/L或100mg/L等。

[0038] 优选地,所述除油过程包括在除油装置中添加双氧水。

[0039] 双氧水在除油装置的进水处添加,双氧水在除油装置中的作用是为了还原电极反应生成的亚铁离子,产生类芬顿反应,促进油类物质的降解和去除。

[0040] 优选地,所述除油过程中双氧水与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比(1~5):1,例如可以是1:1、2:1、3:1、4:1或5:1等。

[0041] 优选地,所述除油装置中第一曝气装置进行第一曝气。

[0042] 优选地,所述第一曝气的气体包括空气和/或氮气。

[0043] 优选地,所述除油过程的水力停留时间为30~90min,例如可以是30min、40min、50min、60min、70min、80min或90min等。

[0044] 优选地,所述除油过程的除油率 $\geq 80\%$,例如可以是80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%或96%等。

[0045] 优选地,所述除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为80~500mg/L,例如可以是80mg/L、120mg/L、180mg/L、250mg/L、370mg/L、420mg/L或500mg/L等。

- [0046] 优选地,所述氧化处理包括在氧化装置中添加双氧水。
- [0047] 双氧水在氧化装置的进水处添加,双氧水在氧化装置中的作用是为了催化氧化废水中的COD,双氧水本身具有强氧化性,其产生的羟基自由基对有机物的分解还原具有很强的催化作用,可加速其除COD的过程,提高氧化效率。
- [0048] 优选地,所述氧化处理中双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为 $(1\sim 2):1$,例如可以是 $1:1$ 、 $1.1:1$ 、 $1.2:1$ 、 $1.3:1$ 、 $1.4:1$ 、 $1.5:1$ 、 $1.6:1$ 、 $1.7:1$ 、 $1.8:1$ 、 $1.9:1$ 或 $2:1$ 等。
- [0049] 优选地,所述氧化装置中的第二曝气装置进行第二曝气。
- [0050] 优选地,所述第二曝气中的气体包括臭氧。
- [0051] 第二曝气的气体包括臭氧,臭氧在氧化装置中的作用是为了氧化有机物,去除COD。
- [0052] 优选地,所述臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为 $(1\sim 2):1$,例如可以是 $1:1$ 、 $1.1:1$ 、 $1.2:1$ 、 $1.3:1$ 、 $1.4:1$ 、 $1.5:1$ 、 $1.6:1$ 、 $1.7:1$ 、 $1.8:1$ 、 $1.9:1$ 或 $2:1$ 等。
- [0053] 优选地,所述氧化处理的水力停留时间为 $30\sim 120\text{min}$,例如可以是 30min 、 40min 、 50min 、 60min 、 70min 、 80min 、 90min 、 100min 、 110min 或 120min 等。
- [0054] 优选地,所述氧化处理中稀土冶炼废水化学需氧量的去除率 $\geq 60\%$,例如可以是 60% 、 62% 、 64% 、 66% 、 68% 、 70% 、 72% 、 74% 、 76% 、 78% 或 80% 等。
- [0055] 优选地,所述第二过滤中水的回收率 $\geq 90\%$,例如可以是 90% 、 91% 、 92% 、 93% 、 94% 、 95% 、 96% 、 97% 、 98% 或 99% 等。
- [0056] 优选地,所述软化装置内设置有软化树脂。
- [0057] 优选地,所述软化树脂包括钠型强酸阳离子树脂、钠型弱酸阳离子树脂或氢型弱酸阳离子树脂中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:钠型强酸阳离子树脂和钠型弱酸阳离子树脂的组合,钠型弱酸阳离子树脂和氢型弱酸阳离子树脂的组合,钠型强酸阳离子树脂和氢型弱酸阳离子树脂的组合,钠型强酸阳离子树脂、钠型弱酸阳离子树脂和氢型弱酸阳离子树脂的组合,优选为钠型弱酸阳离子树脂。
- [0058] 优选地,所述钠型弱酸阳离子树脂包括D113或D001。
- [0059] 优选地,所述软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率 $>95\%$,例如可以是 95% 、 95.5% 、 96% 、 96.5% 、 97% 、 97.5% 、 98% 、 98.5% 或 99% 等。
- [0060] 优选地,所述浓缩处理后得到电渗析淡水和电渗析浓水。
- [0061] 优选地,所述电渗析淡水的产水率 $\geq 70\%$,例如可以是 70% 、 72% 、 74% 、 76% 、 78% 、 80% 、 82% 、 84% 、 86% 或 88% 等。
- [0062] 优选地,所述电渗析淡水的盐含量 $<1\text{g/L}$,例如可以是 1g/L 、 0.9g/L 、 0.8g/L 、 0.7g/L 、 0.6g/L 、 0.5g/L 、 0.4g/L 、 0.3g/L 、 0.2g/L 或 0.1g/L 等。
- [0063] 优选地,所述电渗析浓水进入双极膜装置进行电解反应。
- [0064] 常规情况下,双极膜装置中的电解反应仅有离子进行迁移,有机物通常以分子形态存在,不会迁移进入到含盐酸溶液或含氨溶液中去。
- [0065] 优选地,所述电渗析装置的电极换向周期为 $15\sim 300\text{min}$,例如可以是 15min 、 50min 、 75min 、 100min 、 125min 、 150min 、 175min 、 200min 、 250 或 300min 等。
- [0066] 优选地,所述电解反应的电压 $\geq 0.83\text{V}$,例如可以是 0.83V 、 0.84V 、 0.86V 、 0.88V 、

0.9V、0.92V、0.94V、0.96V、0.98V或1V等。

[0067] 优选地,所述含盐酸溶液的浓度为1~3mol/L,例如可以是1mol/L、1.2mol/L、1.4mol/L、1.6mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.2mol/L、2.4mol/L、2.6mol/L、2.8mol/L或3mol/L等。

[0068] 优选地,所述含氨溶液的浓度为1~3mol/L,例如可以是1mol/L、1.2mol/L、1.4mol/L、1.6mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.2mol/L、2.4mol/L、2.6mol/L、2.8mol/L或3mol/L等。

[0069] 优选地,所述处理方法的能耗为2~5kWh/kg,例如可以是2kWh/kg、2.5kWh/kg、3kWh/kg、3.5kWh/kg、4kWh/kg、4.5kWh/kg或5kWh/kg等。

[0070] 本发明中能耗以含盐酸溶液或含氨溶液为基准计算得到。

[0071] 作为本发明优选的技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0072] (1) 稀土冶炼废水进入除油装置,其中稀土冶炼废水的含盐量为10~50g/L,含油量为10~100g/L,化学需氧量为100~5000mg/L,总硬度为10~100mg/L,添加双氧水进行水力停留时间为30~90min的除油过程,除油率>80%,双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~5):1,除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为80~500mg/L,在第一曝气装置进行第一曝气通入空气和/或氮气;

[0073] (2) 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,添加双氧水进行水力停留时间为30~120min的氧化处理,双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为(1~2):1,在第二曝气装置进行第二曝气通入臭氧,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为(1~2):1,氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率≥60%;

[0074] (3) 氧化处理后的稀土冶炼废水进入水的回收率≥90%的第二过滤装置进行第二过滤,第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理,软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率>95%;

[0075] (4) 软化处理后的稀土冶炼废水进入电极换向周期为15~300min的电渗析装置进行浓缩处理,得到电渗析淡水和电渗析浓水,电渗析淡水的产水率≥70%,盐含量<1g/L;电渗析浓水进入双极膜装置进行电压≥0.83V的电解反应,得到浓度为1~3mol/L的含盐酸溶液和浓度为1~3mol/L的含氨溶液。

[0076] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0077] (1) 本发明提供的稀土冶炼废水的处理装置,包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置,所述处理装置结构简单,提高水处理效率,能耗低,在优选条件下,能耗≤5kWh/kg;

[0078] (2) 本发明提供的稀土冶炼废水的处理方法,依次进行除油、氧化、软化、电渗析和电解过程,能够利用废水中氯化铵制备含盐酸溶液和含氨溶液,回用于稀土冶炼工艺,其中含盐酸溶液可回用于稀土冶炼的萃取-反萃取环节,含氨溶液可结合碳酸盐稀土煅烧所产生的二氧化碳尾气,制备碳酸氢铵再用于稀土碳沉环节,能够将稀土冶炼废水实现零排放资源化处理,得到的含盐酸溶液的浓度为1~3mol/L,含氨溶液的浓度为1~3mol/L,优选条件下电渗析淡水的含盐量≤1g/L;

[0079] (3) 本发明提供的稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法降低了能源消耗,且资

源化回收产品价值更高,可直接回用到稀土生产工艺中。

附图说明

[0080] 图1是本发明实施例1中稀土冶炼废水的处理流程示意图。

具体实施方式

[0081] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0082] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0083] 一、实施例

[0084] 实施例1

[0085] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理装置,如图1所示,所述处理装置包括依次设置的除油装置、第一过滤装置、氧化装置、第二过滤装置、软化装置、电渗析装置和双极膜装置,其中除油装置为气浮池,在气浮池内部设置有第一电极和第一曝气装置,第一电极包括铁电极板作为第一阳极和不锈钢电极板作为第一阴极,第一过滤装置为多介质过滤装置,氧化装置设置有第二曝气装置,第二过滤装置为超滤装置,软化装置为树脂软化装置,电渗析装置为多级逆流倒极电渗析装置,双极膜装置设置有第二电极,第二电极包括钛电极板作为第二阳极和不锈钢电极板作为第二阴极板。

[0086] 本实施例还提供一种稀土冶炼废水的处理方法,如图1所示,所述处理方法在本实施例提供的处理装置中进行,所述处理方法包括以下步骤:

[0087] (1) 稀土冶炼废水进入除油装置,其中稀土冶炼废水的含盐量为20g/L,含油量为40mg/L,化学需氧量为240mg/L,总硬度为60mg/L,添加双氧水进行水力停留时间为45min的除油过程,双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为2:1,除油率为80%,除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为190mg/L,在第一曝气装置进行第一曝气通入空气;

[0088] (2) 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,添加双氧水进行水力停留时间为80min的氧化处理,双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为2:1,在第二曝气装置进行第二曝气通入臭氧,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为1.5:1,氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为75%;

[0089] (3) 氧化处理后的稀土冶炼废水进入水的回收率为90%的第二过滤装置进行第二过滤,第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理,软化装置中的软化树脂为D113钠型弱酸阳离子树脂,软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为95%;

[0090] (4) 软化处理后的稀土冶炼废水进入电极换向周期为180min的电渗析装置进行浓缩处理,得到电渗析淡水和电渗析浓水,电渗析淡水的产水率为70%;电渗析浓水进入双极膜装置进行电压为0.9V的电解反应,得到浓度含盐酸溶液和含氨溶液。

[0091] 实施例2

[0092] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法在实施例1提供的处理装置中进行,所述处理方法包括以下步骤:

[0093] (1) 稀土冶炼废水进入除油装置,其中稀土冶炼废水的含盐量为10g/L,含油量为10mg/L,化学需氧量为100mg/L,总硬度为10mg/L,添加双氧水进行水力停留时间为30min的除油过程,除油率为85%,双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为1:1,除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为80mg/L,在第一曝气装置进行第一曝气通入氮气;

[0094] (2) 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,添加双氧水进行水力停留时间为30min的氧化处理,双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为1.5:1,在第二曝气装置进行第二曝气通入臭氧,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为1:1,氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为60%;

[0095] (3) 氧化处理后的稀土冶炼废水进入水的回收率为95%的第二过滤装置进行第二过滤,第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理,软化装置中的软化树脂为D001钠型弱酸阳离子树脂,软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为95%;

[0096] (4) 软化处理后的稀土冶炼废水进入电极换向周期为15min的电渗析装置进行浓缩处理,得到电渗析淡水和电渗析浓水,电渗析淡水的产水率为80%;电渗析浓水进入双极膜装置进行电压为0.83V的电解反应,得到含盐酸溶液和含氨溶液。

[0097] 实施例3

[0098] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法在实施例1提供的处理装置中进行,所述处理方法包括以下步骤:

[0099] (1) 稀土冶炼废水进入除油装置,其中稀土冶炼废水的含盐量为50g/L,含油量为100mg/L,化学需氧量为5000mg/L,总硬度为100mg/L,添加5:1的双氧水进行水力停留时间为90min的除油过程,除油率为90%,双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为5:1,除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为500mg/L,在第一曝气装置进行第一曝气通入空气;

[0100] (2) 除油过程后的稀土冶炼废水进入第一过滤装置进行第一过滤,第一过滤后的稀土冶炼废水进入氧化装置,添加双氧水进行水力停留时间为120min的氧化处理,双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为1:1,在第二曝气装置进行第二曝气通入臭氧,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为2:1,氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为68%;

[0101] (3) 氧化处理后的稀土冶炼废水进入水的回收率为90%的第二过滤装置进行第二过滤,第二过滤后的稀土冶炼废水进入软化装置,进行软化处理,软化装置中的软化树脂为D113氢型弱酸阳离子树脂,软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为96%;

[0102] (4) 软化处理后的稀土冶炼废水进入电极换向周期为300min的电渗析装置进行浓缩处理,得到电渗析淡水和电渗析浓水,电渗析淡水的产水率为75%;电渗析浓水进入双极膜装置进行电压为1V的电解反应,得到含盐酸溶液和含氨溶液。

[0103] 实施例4

[0104] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(1)双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为0.5:1,其余均与实施例1相同。

[0105] 本实施例中步骤(1)除油过程的除油率为50%，除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为210mg/L；步骤(2)氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为60%；步骤(3)软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为80%；步骤(4)电渗析淡水的产水率为65%，含盐量为10g/L。

[0106] 本实施例中因步骤(1)中双氧水的添加量较少，造成稀土冶炼废水的化学需氧量去除不彻底，造成膜污染，导致双极膜装置中能耗增高。

[0107] 实施例5

[0108] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法，所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(1)双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为6:1，其余均与实施例1相同。

[0109] 本实施例中步骤(1)除油过程的除油率为60%，除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量为200mg/L；步骤(2)氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为65%；步骤(3)软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为75%；步骤(4)电渗析淡水的产水率为65%。

[0110] 本实施例中步骤(1)中双氧水的添加量较多，造成稀土冶炼废水的化学需氧量去除不彻底，造成膜污染，导致双极膜装置中能耗增高。

[0111] 实施例6

[0112] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法，所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(2)双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为0.5:1，其余均与实施例1相同。

[0113] 本实施例中步骤(2)氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为65%；步骤(3)软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为90%。

[0114] 实施例7

[0115] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法，所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(2)双氧水的添加量与除油过程后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为2.5:1，其余均与实施例1相同。

[0116] 本实施例中步骤(2)氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为60%；步骤(3)软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为80%；步骤(4)电渗析淡水的产水率为65%。

[0117] 本实施例中双氧水使用量增加，但效果并没有大幅改善，成本增加。

[0118] 实施例8

[0119] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法，所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(2)臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为0.5:1，其余均与实施例1相同。

[0120] 本实施例中步骤(2)氧化处理后的稀土冶炼废水化学需氧量的去除率为65%；步骤(3)软化处理后的稀土冶炼废水的硬度去除率为90%。

[0121] 本实施例中因步骤(2)中臭氧的添加量较少，造成稀土冶炼废水的化学需氧量去除不彻底，造成膜污染，导致双极膜装置中能耗增高。

[0122] 实施例9

[0123] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法，所述处理方法与实施例1的区别仅

在于步骤(2)臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为2.5:1,其余均与实施例1相同。

[0124] 本实施例中臭氧使用量增加,但效果并没有大幅改善,成本增加。

[0125] 实施例10

[0126] 本实施例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法与实施例1的区别仅在于步骤(4)电解反应的电压为0.8V,其余均与实施例1相同。

[0127] 本实施例中步骤(4)电解反应的电压为0.8V,达不到设计值,会导致含盐酸溶液和含氨溶液浓度过低,电渗析淡水含盐量升高,能耗增大。

[0128] 二、对比例

[0129] 对比例1

[0130] 本对比例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法与实施例1的区别仅在于不设置氧化装置,即不进行氧化处理,其余均与实施例1相同。

[0131] 本对比例结果会导致稀土冶炼废水的COD去除效果极差,对第二过滤的超滤膜造成严重污染,其次导致后续电渗析装置和双极膜装置中的膜均发生污染,会使含盐酸溶液和含氨溶液浓度过低,电渗析淡水含盐量升高,能耗增大,装置无法顺利运行,寿命短。

[0132] 对比例2

[0133] 本对比例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法与实施例1的区别仅在于不设置软化装置,即不进行软化处理,其余均与实施例1相同。

[0134] 本对比例不进行软化处理会导致稀土冶炼废水的硬度过高,对第二过滤的超滤膜易造成模板结,其次导致后续电渗析装置和双极膜装置中的膜均发生污染,会使含盐酸溶液和含氨溶液浓度过低,电渗析淡水含盐量升高,能耗增大,装置无法顺利运行。

[0135] 对比例3

[0136] 本对比例提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法与实施例1的区别仅在于不设置电渗析装置,即不进行浓缩处理,其余均与实施例1相同。

[0137] 本对比例不设置电渗析装置会导致进入双极膜装置的稀土冶炼废水的盐浓度过低,产生含盐酸溶液和含氨溶液浓度过低,电渗析淡水含盐量升高,能耗过高,装置无法顺利运行。

[0138] 三、测试及结果

[0139] 含盐酸溶液的浓度的测试方法:使用移液枪移取5mL含盐酸溶液于50mL的锥形瓶中,滴入2~3滴酚酞溶液,用0.5mol/L的NaOH标准溶液进行滴定,当锥形瓶中的溶液由无色变为粉红色并震荡半分钟不褪色时即为滴定终点,记下所使用NaOH标准溶液的体积 V_1 (mL),则含盐酸溶液的浓度(mol/L)由公式(1)计算得出。

[0140] 含盐酸溶液的浓度 $= \frac{0.5 \times V_1}{5}$ 式(1)

[0141] 含氨溶液的浓度的测试方法:使用移液枪移取5mL含氨溶液于50mL的锥形瓶中,滴入2~3滴甲基橙溶液,用0.5mol/L的HCl标准溶液进行滴定,当锥形瓶中的溶液由橙色变红色并震荡半分钟不褪色时即为滴定终点,记下所使用HCl标准溶液的体积 V_2 (mL),则含氨溶液的浓度(mol/L)由公式(2)计算得到。

[0142] 含氨溶液的浓度 $= \frac{0.5 \times V_2}{5}$ 式(2)

[0143] 电渗析淡水的含盐量的测试方法:采用型号为DP-160B的电导率仪进行测量。

[0144] 能耗的测量方法:由公式(3)计算得到。

$$[0145] \quad \text{能耗} = \frac{\int_0^t U I dt}{60M(C_0V_0 - C_tV_t)} \quad \text{式(3)}$$

[0146] 其中,U(V)表示t(min)时刻的膜堆电压,I(A)表示体系的电流,t(min)表示时间,M(g/mol)表示盐酸的摩尔质量,C₀(mol/L)和C_t(mol/L)分别表示0时刻和t时刻的盐酸的浓度,V₀(L)和V_t(L)分别表示0和t时刻的含盐酸溶液的体积。

[0147] 以上实施例和对比例的测试结果如表1所示。

[0148] 表1

[0149]		电渗析淡水的 含盐量(g/L)	含盐酸溶液的 浓度(mol/L)	含氨溶液的浓 度(mol/L)	能耗(kWh/kg)
	实施例 1	1	2.1	2.2	3
[0150]	实施例 2	0.5	1	1	2
	实施例 3	0.7	3	3	5
	实施例 4	10	1.5	1.7	8
	实施例 5	15	1.6	1.7	7.5
	实施例 6	7	2	2	6
	实施例 7	1	2.1	2.2	3
	实施例 8	10	2	2	6
	实施例 9	1	2.1	2.2	3
	实施例 10	15	0.5	0.5	8

[0151] 从上述实施例及对比例可以看出以下几点:

[0152] (1) 本发明提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法包括将稀土冶炼废水依次进行除油过程、第一过滤、氧化处理、第二过滤、软化处理、浓缩处理和电解反应,从而得到含盐酸溶液和含氨溶液;结合实施例1和对比例1~3可知,每一个环节的效果都直接影响后续环节的效果,最终导致整个体系含盐酸溶液和含氨溶液及电渗析淡水的含盐量的变化,和双极膜系统能耗的变化,整个设备和工艺都是相辅相成的;

[0153] (2) 结合实施例1和实施例4~5可知,实施例1步骤(1)中双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为2:1,相较于实施例4~5步骤(1)中双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比分别为0.5:1和6:1而言,实施例1中能耗为3kWh/kg,电渗析淡水的含盐量为1g/L,实施例4~5中能耗分别为8kWh/kg和7.5kWh/kg,电渗析淡水的含盐量分别为10g/L和15g/L,是因为在除油过程中双氧水的添加量直接影响除油的去除效果,双氧水添加量少,产生的羟基自由基少,对油类有机物的催化去除效果差,会导致油及

COD的去除率低,最终出水COD偏高;双氧水添加量过高,会导致双氧水迅速与电解产生的亚铁离子发生氧化作用,使其失去还原油类等有机物的作用,也导致油及COD的去除率低,最终出水COD偏高。故除油过程中,双氧水的添加量应维持在一定范围内,能够使得能耗进一步降低,电渗析淡水的含盐量进一步降低;

[0154] (3) 结合实施例1和实施例6~7、实施例8~9可知,实施例1步骤(2)中双氧水的添加量与除油后的稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比为2:1,臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为1.5:1,相较于实施例6~7步骤(2)中双氧水的添加量与稀土冶炼废水的化学需氧量的质量比分别为0.5:1和2.5:1,实施例8~9步骤(2)中臭氧的流量与稀土冶炼废水的流量之比为0.5:1和2.5:1而言,实施例1中能耗为3kWh/kg,电渗析淡水的含盐量为1g/L,实施例6和实施例8中能耗均为6kWh/kg,电渗析淡水的含盐量分别为7g/L和10g/L,可以发现在氧化过程中双氧水和臭氧的添加量过低,会导致有机物氧化不彻底,导致COD去除率降低,实施例7和实施例9中,双氧水和臭氧的添加量过高,不会对COD的去除率有明显提高,反而增加药剂的消耗。故氧化处理中,双氧水的添加量和臭氧的流量均应维持在一定范围内,能够使得能耗进一步降低,电渗析淡水的含盐量进一步降低;

[0155] (4) 结合实施例1和实施例10可知,实施例1中步骤(4)电解反应的电压为0.9V,相较于实施例10中步骤(4)电解反应的电压为0.8V可知,实施例1中能耗为3kWh/kg,电渗析淡水的含盐量为1g/L,实施例10中能耗为8kWh/kg,电渗析淡水的含盐量为15g/L,由此表明,本发明将电解反应的电压控制在一定数值以上,能够使得能耗进一步降低,电渗析淡水的含盐量进一步降低。

[0156] 综上所述,本发明提供一种稀土冶炼废水的处理方法,所述处理方法中除油,氧化,软化各工段的处理效果直接影响后续第二过滤,电渗析和双极膜电渗析的膜污染情况,前三个工段处理不彻底,将导致电渗析装置和双极膜装置中的膜受到污染,最终会使含盐酸溶液和含氨溶液浓度过低,能耗增大,电渗析淡水含盐量升高等问题。

[0157] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征,但本发明并不局限于上述详细结构特征,即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

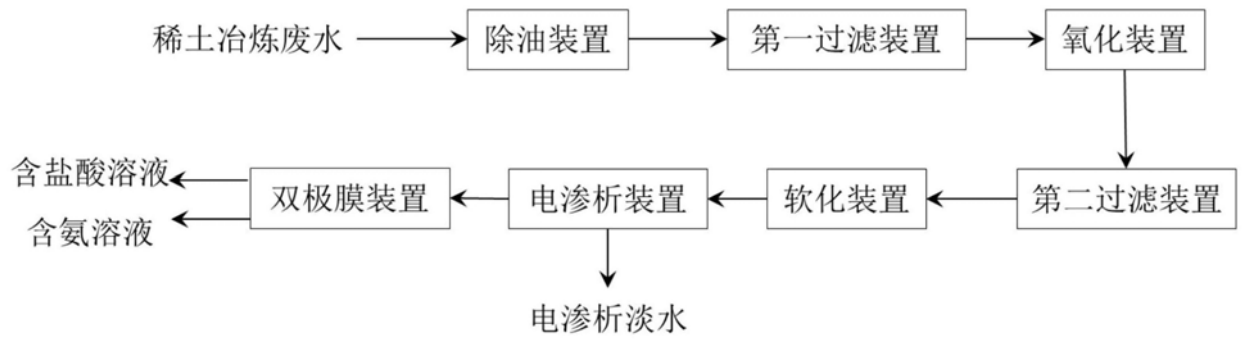


图1