

稀土氨氮废水处理技术研究进展

周颜宏¹, 吕平¹, 窦艳铭²

(1. 包头市环境科学研究院, 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010)

摘要: 本文旨在研究到目前为止前人对稀土氨氮废水处理技术的进展情况, 尽管稀土氨氮废水的处理方法颇多, 然而不是处理成本太高就是对水质的要求太苛刻, 用于实践不太乐观; 我们采用混合处理稀土氨氮废水的方法将减少处理成本, 增强处理效果, 如: 化学沉淀 + 吹脱, 吹脱 + 吸附等; 另外, 处理稀土氨氮废水要注意回收氨氮副产品, 以抵消处理成本, 达到清洁生产的目的。

关键词: 稀土; 氨氮; 废水; 处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1007-0370(2012)02-0145-03

Advances in rare earth ammonia nitrogen wastewater treatment technology

Zhou Yanhong¹, Lv Ping¹, Dou Yanming²

(1. Baotou Municipal Research Academy of Environmental Sciences, Inner Mongolia 014010;

2. Inner Mongolia University of Science and Technology Energy and Environment Institute, Baotou 014010)

Abstract: We aim to research the advances in rare earth ammonia wastewater treatment technology so far as we can know. A lot of methods could be used in the treatment at present, however, neither the high costs or high quality requirements to the wastewater, it's not reasonable to use in the industrial production. We first use the mixed methods to deal with the rare earth ammonia wastewater, it's able to reduce the cost of processing and increase the effect. The methods were: chemical precipitation + stripping, stripping + adsorption and other ways. Furthermore, it's necessary to recovery the secondary product of ammonia nitrogen to offset the cost and protect the environment in the treatment process.

Key words: rare earths; ammonia; wastewater; deal with

引言

目前在中国已探明稀土工业储量为 5370 万吨, 约占全世界的 53%, 包头白云鄂博的稀土工业储量为 4360 万吨, 占全国稀土储量的 81.2%, 占全球稀土储量的 43%, 并含有 71 种元素和 170 余种稀土矿物^[1]。白云矿山经过半个世纪的开发, 取得了巨大的成就, 其稀土矿物产量近年来一直居于世界第一。其为包头、内蒙古自治区尤其我国带来巨大的资源效益, 但同时也引发了相应的环境问题。

在包头市稀土产业进行大规模的投资建设开发中, 稀土精矿冶炼中年排放污水达 250 万吨, 其中大部分废水经过简单处理或没经过处理就排入了尾矿库。稀土氨氮废水是一种水量大、成分复杂、硬度高、氨氮含量高、高污染、难处理的工业废水。目前国内外开发稀土后处理

氨氮废水还没有特别经济的技术, 大量的含氨氮废水被直接排放, 对当地的生态环境构成了威胁, 同时也造成了氨盐和水资源的严重浪费和流失^[1]。

目前在稀土冶炼分离中日趋突出的废水污染问题俨然已经成为制约包头市稀土行业发展的一个要害问题。

1 稀土氨氮废水的来源

在我国, 稀土的冶炼及稀土初级产品的加工主要集中在包头地区。其生产过程如下: 白云鄂博稀土精矿与浓硫酸混合并在焙烧窑中焙烧使精矿分解, 再通过水浸、加碳酸氢铵, 生产混合碳酸稀土, 通过对碳酸稀土的萃取分离生产单一稀土元素及其氧化物。在此过程中, 使用了大量化学试剂, 加之白云鄂博矿含有高氟和放射性元素的特点, 导致在稀土生产过程中产生大量成分复杂的污染物。

稀土冶炼过程中的氨氮废水主要有两种:

(1) 硫酸铵废水: 来源于稀土分离氨皂化及生产碳酸稀土过程, 主要污染物为硫酸铵, 氨氮浓度在 8000mg/L 左右, 还含有大量的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^{-} 等杂质离子, 废水成分比较复杂;

(2) 氯化铵废水: 来源于稀土萃取分离生产过程, 主要污染物为氯化铵, 氨氮浓度达 10000 - 15000mg/L, 由于在生产过程中所用的水为纯净水, 因此废水中其它杂质偏少。

2 稀土氨氮废水的处理方法

2.1 直接蒸发结晶法

直接加热蒸发处理, 将水以热水或蒸馏水的方式循环使用, 铵盐以结晶方式回收, 此方法只适用于铵盐含量高的废水, 且废水中杂质较少, 便于回收铵盐产品, 进而使消耗蒸汽的成本和产品价格相互抵消^[2], 目前工业上主要采用此方法。例如: 包头和发稀土公司采用的三效蒸发处理氨氮废水装置, 不仅节约了蒸汽成本, 而且实现了一定的经济效益。

2.2 吹脱法

氨吹脱主要基于气液传质原理, 通过调节 pH 值使 NH_4^{+} 转化为游离态 NH_3 , 然后大量曝气促使水中 NH_3 解吸向大气中转移, 以达到去除氨氮的目的。氨吹脱主要受 pH、气液比、温度等因素影响。

黄海明、肖贤明^[3] 等人通过实验研究表明: (a) pH、气液比和温度对氨氮的去除率都有显著的影响。试验发现最优吹脱工艺参数为: pH = 12, 气液比为 3000 ~ 4000, 温度在 35 ~ 45℃, 此时经吹脱处理后出水残余氨氮浓度可控制在 100 mg/L 以下。(b) 不同初始氨氮浓度及水质特点对氨氮吹脱效果影响较小。(c) 采用 $Ca(OH)_2$ 来调 pH 进行吹脱, 虽然能获得相同的去除效果, 但容易造成结垢, 影响操作, 因此不宜采用 $Ca(OH)_2$ 。

2.3 沸石选择性离子交换法

离子交换法是利用固相离子交换及功能基团所带的可交换离子, 与接触交换剂的溶液中相同电性的离子进行交换反应, 以达到离子的置换、分离、去除、浓缩等目的。

沸石是一种具有三维空间结构的硅铝酸盐, 因具有规则的孔道结构和空穴, 故具有筛分效应、交换吸附选择性、热稳定性及形稳定性等优良性能。天然沸石的种类很多, 用于去除氨氮的主要为斜发沸石, 其对某些阳离子的交换选择性次序为: K^{+} 、 NH_4^{+} > Na^{+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} 。利用斜发沸石对 NH_4^{+} 的强选择性, 可以采用交换吸附工艺去除水中氨氮。交换吸附饱和的沸石经再生可重复利用。

影响斜发沸石处理效果的因素有粒径、接触时间、进水氨氮浓度、pH 值、温度、交换剂的物性等。

王利平、陈莉荣^[4] 等人通过试验得出: a) 用沸石吸附处理稀土冶炼氯化铵废水中的氨氮, 效果较好, 氨氮质量浓度由 13013 mg/L 降至 7547mg/L, 氨氮平均去除率为 42%; 用活化后的沸石吸附处理同样的废水, 效果更好, 氨氮质量浓度由 13013 mg/L 降至 6896 mg/L, 氨氮平均去除率为 47%。b) 沸石吸附处理稀土冶炼氯化铵废水的最佳实验条件为: 废水 pH 7 ~ 8、沸石粒径 1.0 ~ 0.5mm、沸石投加量 60g; 在电动搅拌器的作用下, 以 300r/min 的搅拌转速搅拌 1min, 再以 60 r/min 的搅拌转速搅拌 30min, 沉降 30min。c) 沸石投加量、沸石粒径、废水 pH 对氨氮的去除效果有较大的影响。沸石粒径越小、投加量越多, 氨氮的去除率越高; 在废水 pH 为 2 ~ 8 范围内, pH 越大, 氨氮去除率越高, 在实验用废水 pH 条件下, 氨氮去除率达 50%。

离子交换法具有投资省、工艺简单、占地小、操作较为方便、温度和毒物对脱氮效率影响小的优点。但在处理高浓度氨氮废水时, 再生、反洗频繁, 还需对原水进行预处理, 处理成本高, 产生的再生液必须处理, 一般是采用吹脱法回收的氨氮用作氮肥, 否则会引起二次污染。

2.4 化学沉淀(MAP)法

在一定的 pH 条件下, 水中的 Mg^{2+} 、 HPO_4^{3-} 和 NH_4^{+} 可以生成磷酸铵镁沉淀, 而使铵离子从水中分离出来。

影响沉淀效果的因素有沉淀剂种类及配比、pH 值、废水中的初始氨的浓度、干扰组分等。王利平^[4] 等人通过试验研究表明(a) 对于处理稀土冶炼氯化铵废水中的高浓度氨氮污染物, 要通过三次串级化学沉淀处理, 可将原水氨氮浓度由 13031mg/L 降到 220mg/L, 但达不到排放标准要求。(b) 化学沉淀法影响因素的控制条件应为: pH=9.0 反应时间为 1.0h, 温度 20℃, 药剂投配比 Mg:N:P=1.3:1.0:1.1, 可达到较好的处理效果。(c) 所需药品价格太高, 综合成本估算每处理 1m³ 稀土氨氮废水成本要 15 元, 这不适于工程化。

2.5 用循环冷却水系统脱氮

该法是利用稀土厂的现有设备 - 循环冷却水系统(冷却塔), 为氨氮的转化提供了合适的水温、长的停留时间、巨大的填料表面积、充足的空气等优良条件, 在冷却塔中, 80% 为硝化作用, 10% 为解吸作用, 10% 为微生物同化作用, 三种作用同时进行, 但以硝化作用为主^[5]。本法适宜处理低浓度的氨氮浓度废水, 最佳操作条件: 温度为 25 ~ 40℃, 停留时间为 12.5 h, pH 为 7.0 ~ 8.2^[6]。该法最大优势是: 循环冷却水系统兼用脱氮不需增加费用就可使废水处理达标, 具有双重效益。缺点是必

须定期对冷却塔进行清洗,提高换热效率。

2.6 碱性蒸氨法

碱性蒸氨法包括蒸汽吹脱法和空气吹脱法,其机理是高浓度氨氮在碱性条件下转变为游离氨,被气体由液相吹到气相而分离的方法。蒸汽吹脱法氨氮去除效率高,可以回收氨水加以利用。空气吹脱法相对比较经济,操作方便,但氨氮去除效率比前者低,尤其是高浓度的氨氮废水不能够一次吹脱达到排放标准。该工艺在北方地区冬季需建设保温厂房,增加了一次性投资,未见工业有应用报道。

稀土氨氮废水中的氨主要以离子形式溶于水中,采用石灰(CaO)将氨从离子态转换成游离态,利用氨分子比水分子挥发度相对大的性质,可使氨从水中分离出来,经过冷凝、吸收成氨水。

2.7 化学沉淀-吹脱法

朱志刚、程建国^[7]等通过化学沉淀-吹脱法处理稀土精矿废水的实验研究表明:优化化学沉淀预处理试验结果表明:当 $n(\text{Mg}^{2+})\% : n(\text{PO}_4^{3-})$ 为 1:0.975 时,在

尽量不新增 PO_4^{3-} 污染物的前提下, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的预处理和 Mg^{2+} 的去除能达到较好的效果。吹脱试验表明:化学沉淀预处理后,吹脱效果和效率均明显改善,同时结垢问题也随之解决。

3 处理方法比较

由表一可知:对于高浓度稀土氨氮废水,一般可采用空气吹脱法、碱性蒸氨法、化学沉淀法进行预处理,回收氨产品以补偿运行成本;对于中低浓度稀土氨氮废水,一般可采用沸石吸附法和循环冷却水系统脱氨,其处理成本较低。

上述几种方法对稀土氨氮废水的水质都有一定的要求,并且处理效果也大小不相同,因此,可采用两种或两种以上的方法共同处理,处理效果比较好。比如:吹脱法要求氨氮废水的浓度高,而采用沸石离子吸附法对氨氮废水的浓度要求低,可先采用吹脱法处理高浓度的氨氮废水,得到的低浓度氨氮废水再采用离子吸附法,会得到良好的处理效果。

表 1 各种稀土氨氮处理方法比较

处理方法	氨氮去除率	应用情况
直接蒸发结晶法	93% - 95%	适用于高浓度处理,处理成本高,可回收氨产品
吹脱法	97% - 99%	适用于中高浓度处理,有二次污染,处理成本较高
沸石选择性离子交换法	约 50%	投资省,运行费用略高,氨氮去除率低,可回收氨产品,工艺简单、占地小、操作较为方便、温度和毒物对脱氨效率影响小的优点
化学沉淀(MAP)法	约 92.4%	适用于高浓度处理,占地小,运行成本高,可回收氨产品
用循环冷却水系统脱氨	约 90%	适用于低浓度处理,运行成本低
碱性蒸氨法	约 97%	适用于高浓度处理,可回收氨产品,运行成本高

4 结论与展望

4.1 随着稀土氨氮废水出水浓度的不同,其氨氮的处理方法有多种,但不是处理成本太高就是对水质要求太苛刻。

4.2 目前,对高浓度稀土氨氮废水多采用蒸发浓缩法,同时回收氨氮产品,抵消一部分处理费用,但出水仍不能达到国家排放标准。

4.3 吹脱法是去除中高浓度稀土氨氮废水的可选方法,但其处理成本高,有待进一步研究。

4.4 采用混合处理稀土氨氮废水如化学沉淀+吹脱,吹脱+吸附等处理成本将降低,处理效果也较好。

4.5 寻找一种能高效、经济、稳定的处理稀土氨氮废水的方案是今后研究的方向。

4.6 在对稀土氨氮废水的处理过程中,应避免二次污染,回收氨氮副产品,以达到清洁生产。

参考文献

[1] 《包头稀土产业“十一五”规划》。

[2]曾天元. 关于我国稀土提取分离的进展、存在问题和改进途径初探[J]. 有色冶金. 1999(5): 13 - 18 .

[3]黄海明. 氨吹脱处理稀土分离厂中氨氮废水试验研究[J]. 环境工程学报. 2008, 2(8): 32 - 34.

[4]王利平 陈莉荣等. 化学沉淀法处理高浓度氨氮稀土废水实验研究[J]. 包头钢铁学院学报. 2003(22) 3: 277 - 280.

[5]郝醒华,刘继凤,陈云伟. 氨氮水处理技术研究[J]. 黑龙江大学学报(自然科学版) 2001(18) 1: 95 - 98.

[6]钟理,谭春伟,胡孙林,等. 氨氮废水降解技术进展[J]. 化工科技. 2002, 10(2): 59 - 62 .

[7]朱志刚 程建国等. 稀土湿法冶金废水的处理方法探讨全国锰业技术委员会. 湖南,长沙 2010. (20) 2: 211 - 218.

收稿日期: 2012 - 01 - 15

作者简介: 周颜宏(1972 -) 男,工程师,一直从事环境科研、环境规划、环境影响评价等工作。