

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 17/00 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C02F 103/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610005695.8

[45] 授权公告日 2008年12月17日

[11] 授权公告号 CN 100443412C

[22] 申请日 2006.1.18

[21] 申请号 200610005695.8

[73] 专利权人 朴钟殷

地址 014010 内蒙古自治区包头市昆区团结大街7号街坊3栋16号

[72] 发明人 郑巨根 邹宁 朴钟殷

[56] 参考文献

CN1667139A 2005.9.14

CN1331055A 2002.1.16

US4810678A 1989.3.7

US4650652A 1988.3.17

CN1504413A 2004.6.16

审查员 尹力

[74] 专利代理机构 包头市专利事务所

代理人 庄英菊 安平

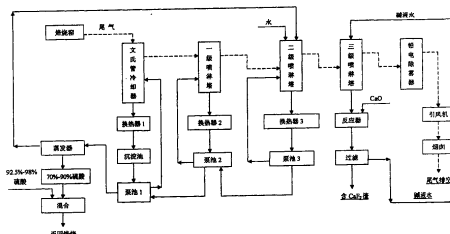
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称

酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法

[57] 摘要

本发明涉及一种酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法，属于工业环境保护技术领域。特点是：①以煤气为燃料对稀土精矿进行焙烧，有利于焙烧工艺参数的控制和尾气的回收治理；②焙烧矿水浸采用冷浸工艺，提高水浸液中稀土浓度和改进碳酸稀土的洗涤工艺，大幅度地减少了用水量；③由碳酸氢铵改用碳酸氢钠沉淀碳酸稀土，消除了氨氮废水的产生；④焙烧窑尾气采用文氏管降温除酸雾，三级喷淋吸收尾气；酸性废水密闭循环，铅电除雾器等治理工进行综合治理，同时回收的硫酸返回焙烧使用。本发明不但使企业严重污染环境的尾气和废水经过治理得到解决，做到达标排放，而且节省了能源，尤其是较紧缺的水资源，使企业成为清洁、循环、环保型企业。



1、酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法，其特征在于：采用下列工艺步骤：

(1) 将稀土精矿与浓硫酸按重量比 1: 1.3--1.6 的比例混合，送入回转焙烧窑，在 600--950° C 温度下焙烧 2--3 小时；

(2) 出窑温度为 450--550° C 的焙烧矿，经回转筒式冷却器经水喷淋进行冷却至 50--80° C，冷却时间为 1--1.5 小时；

(3) 冷却后的焙烧矿，按固液比 1: 5--7，在常温下进行搅拌 4 小时进行水浸，之后加入氧化镁中和除杂，pH 值控制在 4--4.2，然后进行板框过滤；

(4) 浸出的滤液按稀土总量加入 1: 1.45--1.55 的碳酸盐，在温度为 30--45° C，搅拌 1--3 小时条件下进行沉淀；然后板框过滤，碳酸稀土固液比 1: 5.5--6 在洗涤罐内搅拌 0.5 小时再次洗涤，最后用离心机甩干得到合格的碳酸稀土产品，碳酸盐为碳酸氢钠、碳酸钠或碳酸氢铵中的一种；

(5) 步骤 (3) 中板框过滤后的水浸渣按固液比 1: 5--7 在洗涤罐内搅拌 0.5--1 小时进行洗涤之后进行板框过滤，将滤液返回用于步骤 (3) 水浸；

(6) 焙烧窑中出来的尾气进入文氏管冷却器，

进入尾气温度 200--300° C；

出口尾气温度 50--80° C；

尾气流速 40--60m/秒；

用水量 5--22m³/小时；

(7) 从文氏管冷却器出来的喷淋液体进入第 1 换热器，第 1 换热器降温后的酸性水出口温度控制在 <40° C，经沉淀池进入第 1 泵池，再返回冷却器使用；当第 1 泵池中的硫酸达到 30--65%，送至蒸发器在蒸汽压力为 2.5--4.5Kg/cm² 条件下进行蒸发回收硫酸，排出含氟水蒸气冷却后返回二级喷淋塔，回收硫酸浓度为 70%--90%，补充 92.5%--98% 新硫酸之后，返回焙烧使用；

(8) 文氏管冷却器中出来的尾气进入一级喷淋塔：

进口尾气温度 50--80° C；

喷淋吸收时间为 10--20 秒；

喷淋用水量为 30--50m³/小时；

喷淋酸性水出口温度控制在 40--50° C；

从一级喷淋塔出来的酸性水，进入第2换热器降温后，第2换热器酸性水出口温度控制在 $<40^{\circ}\text{C}$ ，经第2泵池再返回一级喷淋塔使用；

(9) 一级喷淋塔出来的尾气进入二级喷淋塔：

喷淋吸收时间为3--5秒

喷淋用水量为 $15\text{--}25\text{m}^3/\text{小时}$

喷淋酸性水出口温度为 $35\text{--}45^{\circ}\text{C}$

从二级喷淋塔出来的酸性水，进入第3换热器降温后，第3换热器酸性水出口温度控制在 $<40^{\circ}\text{C}$ ，经第3泵池再返回二级喷淋塔使用，第1泵池、第2泵池和第3泵池并联；

(10) 二级喷淋塔出来的尾气进入三级喷淋塔：

喷淋吸收时间为10--15秒；

喷淋用水量 $30\text{--}50\text{m}^3/\text{小时}$ ；

从三级喷淋塔出来的酸性水，固液比1:2加入石灰，在常温下搅拌一小时，调pH值至5-9，中和沉淀氟化物，过滤之后碱性滤液返回三级喷淋塔、滤渣弃去；

(11) 三级喷淋塔出来的尾气进入铅电除雾器：

尾气流速为 $0.5\text{--}0.75\text{m}/\text{秒}$ ；

吸收时间为10--15秒；

(12) 铅电除雾器中出来的尾气达到国家标准，排出。

2、根据权利要求1所述的酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法，其特征在于：
焙烧窑用煤气进行焙烧。

酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法

一、技术领域

本发明涉及一种酸法焙烧稀土精矿工艺尾气和废水治理方法，属于工业环境保护技术领域。

二、现有技术：

处理包头稀土精矿有多种工艺方法。目前，国内主要采用高温浓硫酸法工艺处理包头稀土精矿。焙烧后的焙烧矿经水浸除杂转为碳酸稀土。硫酸与稀土精矿混合进入焙烧窑，在高温条件下硫酸中的水份得到及时蒸发形成酸雾，随着物料的反应，产生大量的 HF、SO₂、SO₃、SiF₄ 等气体。这些气体掺和到烟气中一起形成尾气。

在生产碳酸稀土过程中由于采用碳酸氢铵为沉淀剂，产生大量的含有氨氮的沉淀母液和洗涤废水以及尾气治理用水喷淋吸收产生的酸性废水。

现有稀土企业，虽然经过三级用水喷淋回收混酸工艺对尾气进行了治理，但是由于尾气中存在大量的 HF、SO₂、SO₃ 气体，喷淋吸收困难且效果差，有害气体浓度仍然较高，达不到国家排放标准。在废水治理上采用石灰中和以及电渗折等方法，但废水中有害物质仍然超过标准，也是达不到排放要求。

由于尾气和废水不达标，对环境造成了严重污染，影响了生态环境和人民群众的健康。同时，也制约了稀土企业的生存和持续发展，限制了资源优势转为经济优势的进程。

三、发明内容：

本发明的目的是实现尾气治理达到国家排放标准，焙烧尾气产生酸性废水密闭循环，无废水排放；改进水浸工艺和碳酸稀土的洗涤方法，大幅度地减少用水量和废水排放量；回收的硫酸返回焙烧工序中使用，做到清洁、循环、节能。

本发明的目的是采取以下技术措施实现的：

工艺步骤如下：

(1) 将稀土精矿与浓硫酸按重量比 1：1.3--1.6 的比例混合，送入回转焙烧窑，在 600--950° C 温度下焙烧 2--3 小时；

(2) 出窑温度为 450--550° C 的焙烧矿，经回转筒式冷却器经水喷淋进行冷却至 50--80° C，冷却时间为 1--1.5 小时；

(3) 冷却后的焙烧矿，按固液比 1: 5--7，在常温下进行搅拌 4 小时进行水浸，之后加入氧化镁中和除杂，pH 值控制在 4--4.2，然后进行板框过滤；

(4) 浸出的滤液按稀土总量加入 1: 1.45--1.55 的碳酸盐，在温度为 30--45° C，搅拌 1--3 小时条件下进行沉淀；然后板框过滤，碳酸稀土固液比 1: 5.5--6 在洗涤罐内搅拌 0.5 小时再次洗涤，最后用离心机甩干得到合格的碳酸稀土产品，碳酸盐为碳酸氢钠、碳酸钠或碳酸氢铵中的一种；

(5) 步骤 (3) 中板框过滤后的水浸渣按固液比 1: 5--7 在洗涤罐内搅拌 0.5--1 小时进行洗涤之后进行板框过滤，将滤液返回用于步骤 (3) 水浸；

(6) 焙烧窑中出来的尾气进入文氏管冷却器，

进入尾气温度 200--300° C；

出口尾气温度 50--80° C；

尾气流速 40--60m/秒；

用水量 5-22m³/小时；

(7) 从文氏管冷却器出来的喷淋液体进入第 1 换热器，第 1 换热器降温后的酸性水出口温度控制在 <40° C，经沉淀池进入第 1 泵池，再返回冷却器使用；当第 1 泵池中的硫酸达到 30--65%，送至蒸发器在蒸汽压力为 2.5--4.5Kg/cm² 条件下进行蒸发回收硫酸，排出含氟水蒸气冷却后返回二级喷淋塔，回收硫酸浓度为 70%--90%，补充 92.5%--98% 新硫酸之后，返回焙烧使用；

(8) 文氏管冷却器中出来的尾气进入一级喷淋塔：

进口尾气温度 50--80° C；

喷淋吸收时间为 10--20 秒；

喷淋用水量为 30-50m³/小时；

喷淋酸性水出口温度控制在 40--50° C；

从一级喷淋塔出来的酸性水，进入第 2 换热器降温后，第 2 换热器酸性水出口温度控制在 <40° C，经第 2 泵池再返回一级喷淋塔使用；

(9) 一级喷淋塔出来的尾气进入二级喷淋塔：

喷淋吸收时间为 3--5 秒

喷淋用水量为 15--25m³/小时

喷淋酸性水出口温度为 35--45° C

从二级喷淋塔出来的酸性水，进入第 3 换热器降温后，第 3 换热器酸性水出口温度控制在 <40° C，经第 3 泵池再返回二级喷淋塔使用，第 1 泵池、第 2 泵池和第 3 泵池并联；

(10) 二级喷淋塔出来的尾气进入三级喷淋塔：

喷淋吸收时间为 10--15 秒；

喷淋用水量 30--50m³/小时；

从三级喷淋塔出来的酸性水，固液比 1：2 加入石灰，在常温下搅拌一小时，调 pH 值至 5-9，中和沉淀氟化物，过滤之后碱性滤液返回三级喷淋塔、滤渣弃去；

(11) 三级喷淋塔出来的尾气进入铅电除雾器：

尾气流速为 0.5--0.75m/秒；

吸收时间为 10--15 秒；

(12) 铅电除雾器中出来的尾气达到国家标准，排出。

焙烧窑用煤气进行焙烧。

发明效果：

(1) 燃煤焙烧改为用煤气进行焙烧。其优点是烧煤气比直接烧煤其热能利用率提高 30%，可节约能源；有利于焙烧工艺参数的控制，以提高焙烧矿的分解率及焙烧矿产品质量；净化焙烧尾气，减少焙烧烟气中污染物，极有利于尾气的回收治理。

(2) 尾气进入用水喷淋吸收工序前，先进入文氏管冷却器。该技术措施使尾气降温、除尘，亦吸收大部分酸雾，提高酸浓度。该工序一可减轻喷淋塔的负荷，以提高喷淋塔的吸收酸雾的效率，二可降低尾气温度的降低，进一步提高了喷淋塔的吸收效率，两个因素的同时作用使喷淋塔的吸收效率大为提高。

(3) 三级喷淋塔用碱液进行喷淋，进一步提高吸收酸雾的效果，使进入排空烟囱前的尾气中酸雾含量又一次降低。

(4) 经三级喷淋塔出来的尾气，酸雾含量已经很低，但直接排放还有可能对大气造成轻微的污染。为了在排放前，彻底消除酸雾，在排放大气前又增加铅电除雾器，彻底消除酸雾。

对焙烧尾气采取上述技术措施后，使排放的尾气完全符合《工业炉窑污染排放标准》，硫酸雾也满足《大气污染物综合排放标准》。

(5) 由于硫酸稀土在水溶液中的溶解度随温度的升高而降低，因而采用冷浸工艺，提高

水溶液的稀土浓度。可由热浸时的 30 g/L 提高到 60g/L。水浸液稀土浓度提高了一倍，不单生产效率提高一倍，还使用水量及废水量减少了一半。

(6) 沉淀碳酸稀土的沉淀剂，由原碳酸氢铵改用碳酸氢钠，完全消除氨氮废水的产生。同时，碳酸稀土洗涤工艺的改进，可使洗涤废水由原 7.5m³/T 产品降为 2.5m³/T 产品。同样节省了大量的用水量。

(7) 焙烧尾气用水喷淋吸收产生的酸性废水，也采取多次反复吸取工艺，以提高酸性废水的酸度，送蒸发器除去硫酸和氢氟酸之后，喷淋液返回再用。做到焙烧尾气酸性废水的密闭循环，无废水排放。

(8) 采用换热器，起到降低酸性废水和尾气温度的作用，提高喷淋吸收的效率。同时，换热器的冷却水，经冷却塔冷却后循环使用。

(9) 三级喷淋塔的废水用氧化钙中和沉淀其中氟化物，经板框过滤出污泥，滤液返回三级喷淋塔循环吸收。

(10) 文氏管冷却器中废硫酸和氢氟酸，送至蒸发器经浓缩蒸发回收硫酸，回收的硫酸浓度为大约 70%-90%，补充一定量的新硫酸之后，可返回焙烧使用。

本发明从根本上解决了酸法焙烧稀土精矿工艺产生的尾气和废水污染环境的问题。焙烧尾气，采取文氏管降温除雾，三级喷淋吸收，铅电除雾器等技术措施，经环保部门检测氟化氢为 0.785mg/m³，硫酸雾为 22.59 mg/m³，SO₂ 为 24.87mg/m³，烟尘为 1.24 mg/m³，完全达到排放标准。

废水治理采用冷浸工艺，改用沉淀剂，改进碳酸稀土的洗涤工艺之后，外排工艺废水控制在：废水外排量 10m³-12m³/T 产品，pH6-8 之间，氨氮 10mg/L 以下，氟 1mg/L 以下，彻底改变了外排废水中 PH 值、氨氮和氟不达标的现状。同时，与同类企业相比，可做到减少废水排放量 70%以上。

采用本发明，不但使酸性焙烧稀土精矿的企业严重污染环境的尾气和废水，经过治理得到彻底解决，而且节省了能源，尤其是较紧缺的水资源，使企业成为清洁、循环、环保型企业。

四、附图说明：

附图 1 为本发明工艺流程示意图。

附图 2 为本发明回收尾气流程示意图。

五、具体实施方式

实施例 1: 稀土精矿与硫酸 1: 1.3--1.6 的比例混合后进入焙烧窑用煤气在 600℃-950℃ 温度下进行焙烧 2-3 小时。焙烧后的焙烧矿出窑温度为 450-550℃,经回转筒式冷却器进行喷淋冷却至 50-80℃进入冷浸工序,水浸液的稀土浓度在 60-70g/L。硫酸稀土水浸液经氧化镁中和除杂, pH 值控制在 4--4.2, 用板框进行过滤。过滤之后的水浸渣按固液比 1: 5--7 在洗涤罐内搅拌 0.5--1 小时进行洗涤, 板框过滤之后的滤液返回冷浸工序使用。浸出液按稀土总量加入 1: 1.45--1.55 碳酸氢钠, 在温度为 30--45℃, 搅拌 1--3 小时条件下进行沉淀; 然后板框过滤, 碳酸稀土固液比 1: 5.5--6 在洗涤罐内搅拌 0.5 小时再次洗涤, 最后用离心机甩干得到合格的碳酸稀土产品。

由于采用冷浸工艺, 使水浸液中稀土浓度由大约 30 g/L 提高到 60-70 g/L, 可使沉淀母液由原 15m³/T 产品降为 7.5m³/T 产品, 碳酸稀土洗涤工艺的改进, 可使洗涤水由原 7.5m³/T 降为 2.5m³/T, 两项合计可由原 22.5m³/T 减至 10m³/T。

由过去采用碳酸氢铵沉淀碳酸稀土改用碳酸氢钠沉淀工艺, 完全排除了氨氮废水的产生。

焙烧窑尾部排出的尾气温度一般在 200℃-300℃之间, 尾气经文氏管冷却器使尾气温度降至 50℃-80℃, 除去尾气中大部分颗粒物, 并吸取大部分酸雾, 再经过二级填料用水喷淋塔吸收尾气中氟化氢和硫酸雾, 吸取液通过换热器冷却后循环使用, 以提高吸收液中酸的浓度, 尾气中 99%的硫酸雾和氟化氢被吸收。三级喷淋塔采用碱性水吸收, 除去尾气中 70%以上 SO₂ 和残余的氟化氢及硫酸雾等污染物。三级喷淋塔出口尾气再经过铅电除雾器进一步除去净化后尾气中的硫酸雾、氟化物和烟尘, 最终由一个 60m 高烟囱排入大气。采取以上措施之后, 所排放气体中硫酸雾为 22.57 mg/m³, 氟化物为 0.785 mg/m³, 烟尘为 1.24 mg/m³, SO₂ 为 24.87 mg/m³, 达到了国家排放标准。

文氏管冷却器吸收的硫酸和氢氟酸混酸和二级喷淋塔吸收液, 经过浓缩蒸发回收浓度为 70%的硫酸, 返回焙烧使用。

三级喷淋塔出口吸收液, 经石灰中和沉淀氟化物, 经过滤之后, 碱性滤液返回三级喷淋塔, 滤渣弃去。

三级喷淋塔喷淋用水多次反复利用, 不但提高了吸收液中酸的浓度, 而且也做到了焙烧尾气酸性废水的密闭循环, 无废水排放。

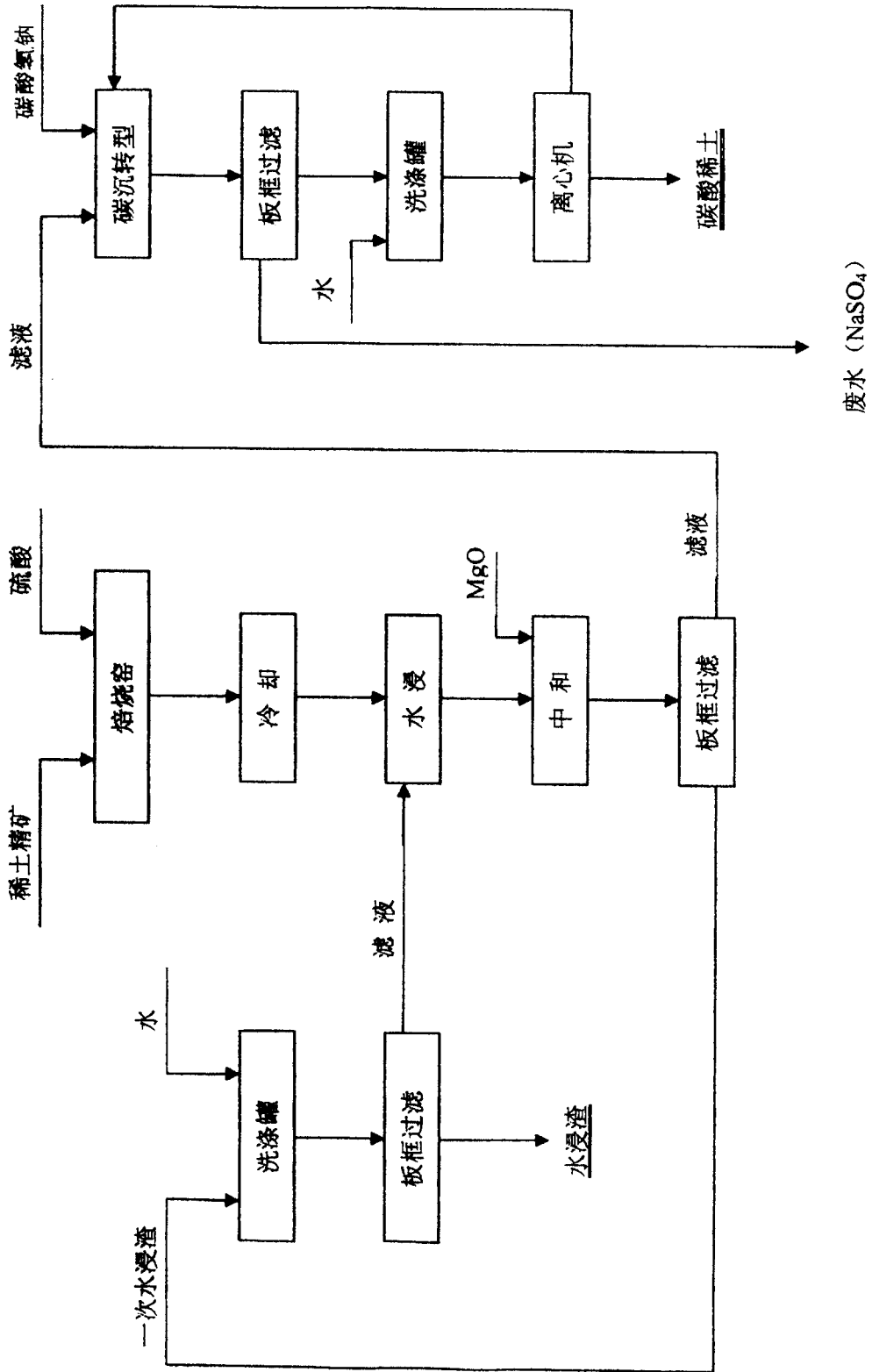


图 1

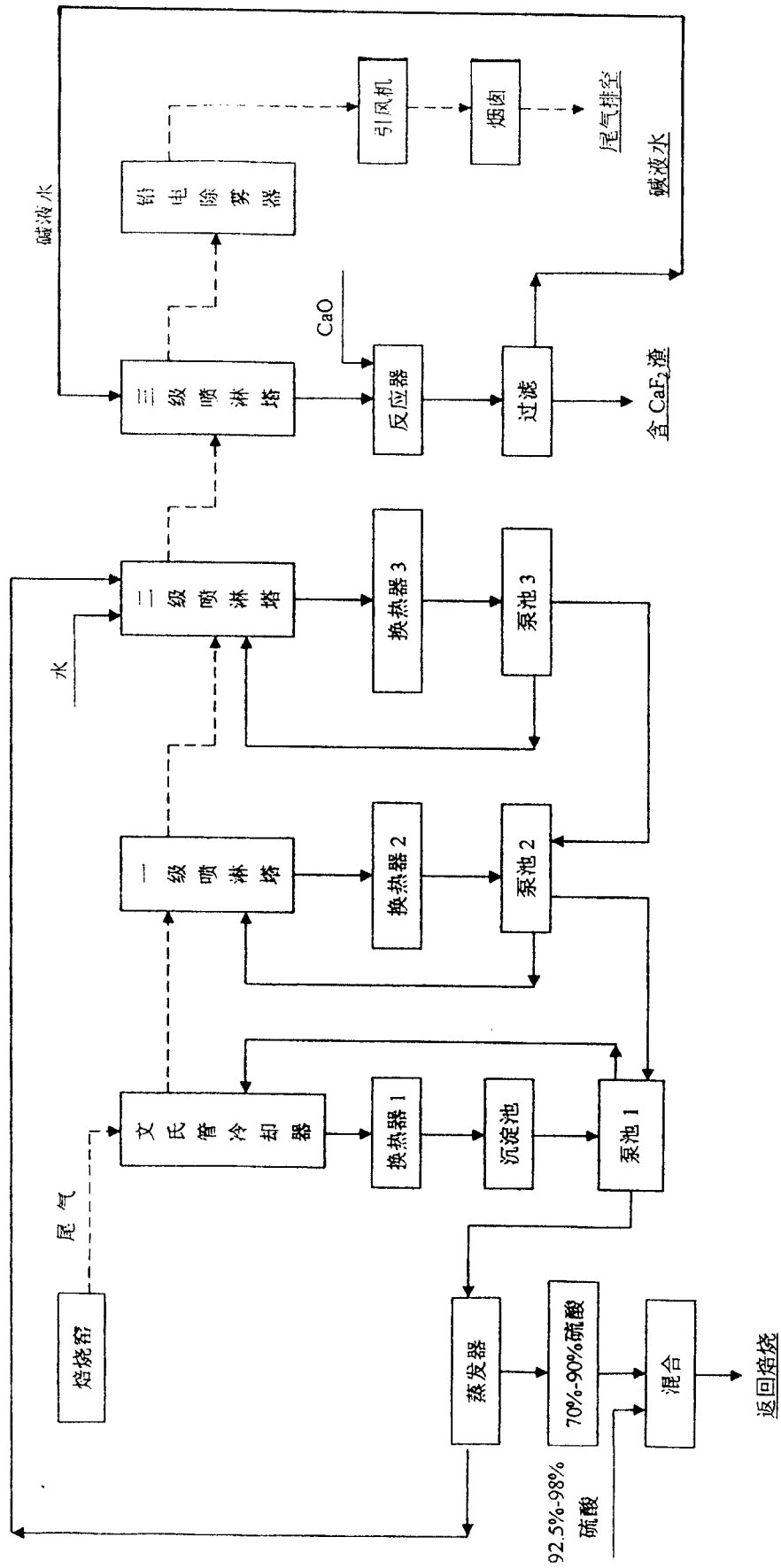


图 2