



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113149269 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202110313622.X

C02F 101/14 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.24

C02F 103/16 (2006.01)

(71) 申请人 宁夏东方钽业股份有限公司

地址 751600 宁夏回族自治区石嘴山市大武口冶金路

(72) 发明人 张伟宁 叶挺志 聂全新 陈福贵 鲁东 高文通 李辉

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理有限公司 11363

代理人 逯长明 许伟群

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 34/24 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种钽铌湿法冶金废水处理方法

(57) 摘要

本申请公开一种钽铌湿法冶金废水处理方法,包括:将钽铌矿石粉碎至300目,在20-80℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液;将固体加入氢氟酸和硫酸进行分解,分解后进行氟钽酸钾和氧化铌制备工艺;将反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5后过滤得到滤液;将滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分;将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;将有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将沉淀物烘干存储;将水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀;将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8。



1. 一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
将钽铌矿石粉碎至300目,在20-80℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液;
将所述固体加入氢氟酸和硫酸进行分解,分解后用于氟钽酸钾和氧化铌的制备;
将所述反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5后过滤得到滤液;
将所述滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分;
将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;
将所述有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;其中,相比1:1,反萃取级数3级;
将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将所述沉淀物烘干存储;
将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀;
将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8后排放。
2. 根据权利要求1所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,所述将钽铌矿石粉碎至300目,在20-50℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液步骤中包括:
将钽铌矿石粉碎至300目,在20-50℃下进行第一次酸处理,反应24-48h;
反应24-48h后,将含有钽铌矿石的酸液过滤上清液,再将过滤后的钽铌矿石进行第二次酸处理。
3. 根据权利要求2所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,所述酸处理中的酸为质量分数为10%的稀硫酸或者稀盐酸,所述钽铌矿石与酸的体积比为1:(2-4)。
4. 根据权利要求1所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,所述碱性溶液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。
5. 根据权利要求1所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,萃取剂由P204、TBP以及煤油组成,其中P204、TBP以及煤油的体积分数分别为20%、15%以及65%;萃取的相比为1:2,萃取级数为3级;在萃取过程中还加入表面活性剂,所述表面活性剂为碳脂肪醇聚氧化烯醚或聚乙二醇型非离子表面活性剂。
6. 根据权利要求1所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀步骤包括:
将水相放入反应槽内加入BaCl₂搅拌反应4-8h;
搅拌4-8h后加入聚沉剂Fe₂(SO₄)₃搅拌1-2h。
7. 根据权利要求6所述的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,其特征在于,所述BaCl₂用量为250-300克/立方米废水,Fe₂(SO₄)₃用量为250-350克/立方米废水。

一种钽铌湿法冶金废水处理方法

技术领域

[0001] 本申请涉及冶金技术领域,尤其涉及一种钽铌湿法冶金废水处理方法。

背景技术

[0002] 钽与铌氟盐和氧化物的生产,主要由四个工艺组成,矿石分解、萃取分离、沉淀结晶、烘干煅烧。首先将钽铌精矿在震动球磨中磨细至一定粒度;将磨细的精矿在带蒸气加热或水浴加热的分解槽中进行分解:先加入氢氟酸和硫酸,再逐步精矿,同时进行机械搅拌,分解温度在80℃以上;添加硫酸的目的是为强化分解反应,降低矿石的破碎度,缩短反应时间,部分取代价格较贵的氢氟酸,硫酸的加入对以后萃取时钽铌提纯及钽与铌分离都十分有利。

[0003] 酸分解的作用除了使Ta、Nb转入液相外,还在于调整溶液pH值至萃取所需酸度。该工序主要通过控制酸度使矿石分解反应完全,降低矿渣中Ta、Nb的残留量,提高工序的金属回收率,以提升经济效益。同时通过加强过滤,尽量除去液相中悬浮的固体微粒或“可溶性”硅酸等有害杂质,防止下道萃取工序出现乳化,保证萃取顺畅进行。经过过滤将分解液与残渣分离。调整滤液酸度和钽、铌的浓度,即可进行萃取分离。

[0004] 在酸分解过程中,钽、铌分别以比 H_2TaF_7 、 H_2NbF_7 和 H_2NbOF_5 的形式进入溶液,同时进入溶液的还有大量铁、锰、钛、钨等杂质。稀土、钙、镁等杂质以难溶氟化物形式进入残渣。在分解过程中,矿石中的放射性元素铀和钍,大部分以氟化铀和氟化钍的形式进入残渣,另外一部分以 UO_2^{2+} 和 Th^{4+} 及其络合离子形态进入分解液,它们是生产废水中放射性超标的来源。

[0005] 目前的国内外钽铌湿法冶金均采用高浓度氢氟酸或高浓度氢氟酸-浓硫酸的化学条件来分解矿石。在钽铌精矿用浓氢氟酸分解的过程中,不仅由于HF(氢氟酸)的挥发严重污染大气环境,而且在分解过程中还产生大量含氟废水,这类废水往往采用的是沉淀法处理,处理过程产生的大量废液对水体和土壤产生巨大的污染。并且需要对废水多次处理控制废水中的氟离子含量小于0.001g/L才能排放。处理成本高,资源利用低,处理废水工艺流程长,难以一次性处理合格,效果差。

发明内容

[0006] 本申请提供了一种钽铌湿法冶金废水处理方法,以解决废水中的铀钍镭等元素会一起沉淀到渣中,造成放射性的渣的问题。

[0007] 本申请提供一种钽铌湿法冶金废水处理方法,包括以下步骤:

[0008] 将钽铌矿石粉碎至300目,在20-80℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液;其中,反应液中主要是铁、锰、等可溶性的盐类,及部分铀钍镭;

[0009] 将所述固体加入氢氟酸和硫酸进行分解,分解后进行氟钽酸钾和氧化铌制备工艺;

[0010] 将所述反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5后过滤得到滤液;

[0011] 将所述滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分;

[0012] 将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;

[0013] 将所述有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;其中,相比1:1,反萃取级数3级;

[0014] 将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将所述沉淀物烘干存储;

[0015] 将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀;

[0016] 将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8后排放。

[0017] 可选的,所述将钽铌矿石粉碎至300目,在20-50℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液步骤中包括:

[0018] 将钽铌矿石粉碎至300目,在20-50℃下进行第一次酸处理,反应24-48h;

[0019] 反应24-48h后,将含有钽铌矿石的酸液过滤上清液,再将过滤后的钽铌矿石进行第二次酸处理。

[0020] 可选的,所述酸处理中的酸为质量分数为10%的稀硫酸或者稀盐酸,所述钽铌矿石与酸的体积比为1:(2-4)。

[0021] 可选的,所述碱性溶液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

[0022] 可选的,萃取剂组成P204、TBP以及煤油,其中P204、TBP以及煤油的体积分数分别为20%、15%以及65%;萃取的相比为1:2,萃取级数为3级;在萃取过程中还加入表面活性剂,所述表面活性剂为碳脂肪醇聚氧化烯醚或聚乙二醇型非离子表面活性剂。

[0023] 可选的,将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀步骤包括:

[0024] 将水相放入反应槽内加入BaCl₂搅拌反应4-8h;

[0025] 搅拌4-8h后加入聚沉剂Fe₂(SO₄)₃搅拌1-2h。

[0026] 可选的,所述BaCl₂用量为250-300克/立方米废水,Fe₂(SO₄)₃用量为250-350克/立方米废水。

[0027] 由以上技术方案可知,本申请公开了一种钽铌湿法冶金废水处理方法,包括以下步骤:将钽铌矿石粉碎至300目,在20-80℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液;将所述固体加入氢氟酸和硫酸进行分解,分解后进行氟钽酸和氟铌酸制备工艺;将所述反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5后过滤得到滤液;将所述滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分;将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;将所述有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;其中,相比1:1,反萃取级数3级;将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将所述沉淀物烘干存储;将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀;将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8。本申请提供的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,采用预分解将铀钍镭等元素与钽铌矿石分离,然后采用萃取法可以将铀钍镭元素萃取到有机相,并且可以反萃取到溶液中,达到富集铀钍镭元素的目的。采用共沉淀法,进一步去除废水中的镭元素避免了产生氟硅酸钠等副产物。可以有效出去放射性元素,最终达标排放。废水处理过程中不会含有氟离子,不需要对废水多次处理控制废水中的氟离子含量。处理成本低,资源利用高,能够一次性处理合格,效果好。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本申请的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0029] 图1为本申请提供的一种钽铌湿法冶金废水处理方法流程图示意图。

具体实施方式

[0030] 下面将详细地对实施例进行说明,其示例表示在附图中。下面的描述涉及附图时,除非另有表示,不同附图中的相同数字表示相同或相似的要素。以下实施例中描述的实施方式并不代表与本申请相一致的所有实施方式。仅是与权利要求书中所详述的、本申请的一些方面相一致的系统和方法的示例。

[0031] 参见图1,本申请提供的一种钽铌湿法冶金废水处理方法流程图示意图。

[0032] 本申请提供的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,包括以下步骤:

[0033] 将钽铌矿石粉碎至300目,在20-50℃下进行第一次酸处理,反应24-48h。

[0034] 反应24-48h后,将含有钽铌矿石的酸液过滤上清液,再将过滤后的钽铌矿石进行第二次酸处理,第二次酸处理后得到固体以及反应液;酸为质量分数为10%的稀硫酸或者稀盐酸,所述钽铌矿石与酸的体积比为1:(2-4)。

[0035] 在实际应用中,先采用预分解将铀钍镭等元素与钽铌矿石分离,使用稀酸进行多次处理,使得矿石中的铁、锰、铝等物质变为可溶性的硫酸盐。矿石中的铀钍镭等放射性元素也溶解到了硫酸溶液中。具有较高的金属分解转化率。传统使用氢氟酸来进行分解,氢氟酸法分解率只在85%左右,在精矿分解过程中,HF挥发损失6-7%,处理1t钽铌矿平均耗酸4t左右,由于氢氟酸的高毒性和强腐蚀性对设备材质要求高,并要求有良好的通风装置和回收系统。使用稀酸进行多次分解,具有高转化率,安全以及绿色等优点。

[0036] 将所述反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5并控制反应液的氟离子 $\leq 1\text{g/L}$ 后过滤得到滤液;其中,碱性溶液为氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

[0037] 在实际应用中,滤除残渣后,用水稀释溶液,碱土金属元素的硫酸盐水解产生沉淀,分离沉淀后,控制不同的pH值可分别沉淀析出钽铌的氢氧化物纯液。

[0038] 在实际应用中也可以使用饱和石灰水溶液进行调酸,将溶液酸度值调至1-1.5是为了将废水溶液中剩余的大部分氟离子沉淀,使得氟离子 $\leq 1\text{g/L}$;其中,石灰的消耗量是400-500千克/立方米废水。

[0039] 将所述滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分。

[0040] 在实际应用中,将所述滤液通过纳滤膜系统的原因是因为纳滤膜系统具有一价离子选择性。纳滤膜系统包括电渗析子系统和反渗透子系统,通过使用纳滤膜系统可以将滤液中的硫酸铵浓缩,还可通过电渗析子系统的一价离子选择性膜进一步去除残留在硫酸铵中的氟化铵。

[0041] 将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;萃取剂组成P204、TBP以及煤油,其中P204、TBP以及煤油的体积分数分别为20%、15%以及65%;萃取的相比为1:2,萃取级数为3级;在萃取过程中还加入表面活性剂,所述表面活性剂为碳脂肪醇聚氧化烯醚或聚乙二醇型非离子表面活性剂。

[0042] 在实际应用中,采用溶剂萃取法分离溶液中的铀和钍。分别得到含铀、钍的有机相和含镭的水相。该萃取属于协萃体系,反应机理为加合反应。使用萃取的相比为1:2,萃取级数为3级,可以使铀、钍的萃取率达到99%以上。

[0043] 在实际应用中使用非离子表面活性剂是因为,非离子表面活性剂具有很高的表面活性,良好的增溶、洗涤、抗静电、钙皂分散等性能,刺激性小,还有优异的润湿和洗涤功能。可应用pH值范围比一般离子型表面活性剂更宽广,也可与其他离子型表面活性剂共同使用,在离子型表面活性剂中添加少量非离子表面活性剂,可使该体系的表面活性提高。

[0044] 市场上功能较强、性价比较高的聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂主要有伯醇聚氧乙烯醚(AEO)、中醇聚氧乙烯醚(SEO)、支链化异构格尔伯特醇醚(ISO-AEO)、烷基苯酚聚氧乙烯醚(APEO)四种,这四种非离子表面活性剂各有优势。其中,AEO具有起泡性较低、分散能力较强、亲水性随着EO含量的增加而提高的特点,成为了发展最快的非离子表面活性剂,但其缺点也比较明显,即在水溶液中黏度较高,极易生成胶凝体,因此一般会通过添加山梨醇、乙二醇的方式解决。对比AEO,另外三种非离子表面活性剂虽然特点不够突出,但是缺陷也不是很明显,并且因生产成本较低缘故,也饱受青睐。比如SEO、ISO-AEO、APEO都具有高流动性、低黏度、低倾点、窄凝胶分布、高渗透性能等特点,其对皮肤的刺激性低于AEO也是这三类非离子表面活性剂的优点之一。

[0045] 多元醇酯类非离子表面活性剂的基本生产原理是由多元醇与脂肪酸直接酯化反应,该类表面活性剂一般不具有净洗功能,但是其独有的特性导致其在一些特殊生产领域中应用比较广泛。比如甘油酯因HLB较低缘故,在水中基本不会出现溶解的现象,因此,往往被用于食品乳化剂和添加剂中。

[0046] 将所述有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;其中,相比1:1,反萃取级数3级。

[0047] 将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将所述沉淀物烘干存储。

[0048] 在实际应用中,反萃液过滤得到的沉淀物经过烘干存放到渣库中(含有放射性元素铀、钍)。有机相、反萃液可以循环使用。

[0049] 将水相放入反应槽内加入BaCl₂搅拌反应4-8h。

[0050] 搅拌4-8h后加入聚沉剂Fe₂(SO₄)₃搅拌1-2h;所述BaCl₂用量为250-300克/立方米废水,Fe₂(SO₄)₃用量为250-350克/立方米废水。

[0051] 化学反应式为:Ra²⁺+Ba²⁺+SO₄²⁻=Ba(Ra)SO₄↓,为加速Ba(Ra)SO₄聚沉效果,使用硫酸铁作聚沉剂。

[0052] 因为,钷铀矿物冶炼产生的废水中含有天然铀、钍及其它们的子体²²⁶Ra、²²⁸Ra和²²⁴Ra,其中²²⁶Ra和²²⁴Ra是α放射体,

[0053] ²²⁸Ra是β放射体,这些镭的同位素经石灰乳中和沉淀和萃取处理后,仍有许多保留在溶液中。而钷和镭的化学性质相近,可以形成硫酸钷镭共结晶共沉淀。通过硫酸钷沉淀,可有效减少溶液中镭的含量,从而使废水中总α和总β放射性水平都有明显的下降。

[0054] 将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8。

[0055] 在实际应用中,使用氢氧化钠将反应槽内的废水pH值调整6-8至中性,就符合国家规定排放标准就可以排放。

[0056] 将预分解得到的物质用氢氟酸分解,进入湿法萃取体系。

[0057] 实施例

[0058] 1、预分解

[0059] 将钽铌矿石粉碎至300目,然后将矿石与稀硫酸液,溶液酸度为10%,按照重量比1:2-1:3的比率预分解,分解温度为80摄氏度以下。分解时间为24-48小时。最后将酸液过滤得到滤渣和滤液。滤液进入下一步骤。得到的溶液中的废水成分如下:

[0060] 放射性废水成分如下表(氟含量125克/升)

名称	分析项目					
	总 α (Bq/L)	总 β (Bq/L)	U (mg/L)	Th (mg/L)	^{226}Ra (mg/L)	总酸 (mol/L)
废水	537.2	357.8	24.6	0.059	199.25	0.65

[0062] 钽铌矿物冶炼产生的废水中含有天然铀、钍及其它们的子体 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{224}Ra ,其中 ^{226}Ra 和 ^{224}Ra 是 α 放射体, ^{228}Ra 是 β 放射体。

[0063] 2、调酸

[0064] 将步骤1的滤液加入反应槽,用100千克配置好的氢氧化钠溶液,与滤液搅拌反应8-24小时后过滤,滤液进入萃取工序,滤液酸度 $\text{pH}=1-1.5$ 。

[0065] 3、萃取分离

[0066] 将步骤2的滤液用配置好的萃取剂【萃取剂组成(体积分数)为20%P204+15%TBP+65%煤油】进行萃取,萃取相比1:2,萃取级数3级。萃取后的水相中U为0.082mg/L, Th为0.0004mg/L,符合国家排放标准。

[0067] 4、反萃取

[0068] 将步骤3的含铀钍有机相用配置好的5mol/L的NaOH作反萃剂,相比1:1,反萃取级数3级,反萃液过滤得到的沉淀物经过烘干存放至渣库中(含有放射性元素铀、钍)。有机相、过滤后的反萃液循环使用。反萃液过滤得到的沉淀物经过烘干分析 U_3O_8 为0.060%,

[0069] 5、步骤3得到的含镭的水相(萃余残液)放入反应槽,将900克的 BaCl_2 用水溶解加入反应槽,搅拌反应4-8小时,再加入1050克硫酸铁作聚沉剂,搅拌1-2小时,静置24小时以上。

[0070] 6、精密过滤

[0071] 步骤5静置后的废水采用精密技术过滤后,用氢氧化钠将 pH 值调整6-8至中性符合国家规定排放标准外排。

[0072] 经过上述步骤处理后外排放射性废水成分如下表

总 α (Bq/L)	总 β (Bq/L)	U (mg/L)	Th (mg/L)	pH
<1	8.9	0.082	0.0004	6-8

[0074] 经过上述步骤处理后外排放射性废水各项指标均满足国家排放标准要求。

[0075] 7、矿石酸分解,将产物1中的物质进行氢氟酸分解。通过钽铌湿法冶金,得到了氟

钽酸钾和氧化铌。

[0076] 由以上技术方案可知,本申请公开了一种钽铌湿法冶金废水处理方法,包括以下步骤:将钽铌矿石粉碎至300目,在20-80℃下进行酸处理,反应后得到固体以及反应液;将所述固体加入氢氟酸和硫酸进行分解,分解后进行氟钽酸和氟铌酸制备工艺;将所述反应液用水或者碱性溶液调酸,使得反应液pH值为1-1.5后过滤得到滤液;将所述滤液通过纳滤膜系统,将滤液进行筛分;将筛分后的滤液进入萃取分离槽,采用溶剂萃取法进行萃取得到含铀和钍的有机相和含镭的水相;将所述有机相用5mol/L的NaOH作反萃剂进行反萃取;其中,相比1:1,反萃取级数3级;将反萃取的溶液过滤得到沉淀物,将所述沉淀物烘干存储;将所述水相放入反应槽加入BaCl₂进行共晶沉淀;将反应槽内的水相过滤、静置后添加氢氧化钠调节pH值至6-8。本申请提供的一种钽铌湿法冶金废水处理方法,采用预分解将铀钍镭等元素与钽铌矿石分离,然后采用萃取法可以将铀钍镭元素萃取到有机相,并且可以反萃取到溶液中,达到富集铀钍镭元素的目的。采用共沉淀法,进一步去除废水中的镭元素避免了产生氟硅酸钠等副产物。可以有效出去放射性元素,最终达标排放。废水处理过程中不会含有氟离子,不需要对废水多次处理控制废水中的氟离子含量。处理成本低,资源利用高,能够一次性处理合格,效果好。

[0077] 本申请提供的实施例之间的相似部分相互参见即可,以上提供的具体实施方式只是本申请总的构思下的几个示例,并不构成本申请保护范围的限定。对于本领域的技术人员而言,在不付出创造性劳动的前提下依据本申请方案所扩展出的任何其他实施方式都属于本申请的保护范围。



图1