

文章编号:1673-9981(2011)01-0071-03

# 钽铌湿法冶炼含氟废水的综合利用及其治理

姚卫东, 曹七林, 伍尊中

(肇庆多罗山蓝宝石稀有金属有限公司, 广东 四会 526200)

**摘要:**在钽铌湿法冶炼中会产生大量的高氟废水,主要有萃取残液、钽铌氢氧化物结晶母液和钽酸钾结晶母液等。对于萃取残液的处理,通过加氨及硫酸铝、氯化钠(硫酸钠)可回收氟化铵和硫酸铵,并制取冰晶石;采用结晶—升华分离法可从钽铌氢氧化物母液中回收  $\text{NH}_4\text{F}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;通过重结晶可从钽铌酸钾母液中回收其中的氢氟酸。经上述处理后,废水中80%以上的氟化物得到综合利用,余下的废水再经二步沉淀法集中处理,可使废水中含氟量低于10 mg/L,达到国家排放标准。

**关键词:**钽铌湿法冶金; 含氟废水; 综合利用; 回收; 治理

**中图分类号:** TF841.6

**文献标识码:** A

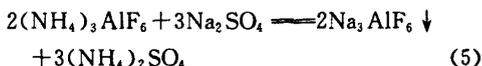
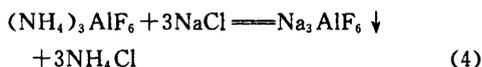
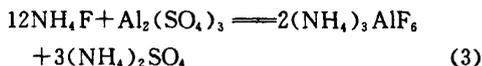
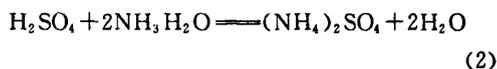
钽铌湿法冶炼厂每天要排出大量的废水,这些废水有萃取残液、钽和铌氢氧化物沉淀母液及洗水、氟钽酸钾结晶母液等。多年来,人们对废水处理进行了大量的研究。如文献[1]介绍了该单位钽铌湿法冶炼厂含氟含氨氮废水的治理,文献[2]研究了钽铌冶炼过程中高氟氨氮废水的综合治理。废水处理方法主要有合并处理和分别处理两大类。合并处理方法虽然比较简单,但废水中的有益物质得不到利用。为了使废水中的有用物质得到利用,我们对各工序的废水分别进行处理。

## 1 废水的综合利用

### 1.1 萃取残液的回收

矿浆萃取残液主要含 W, Ti, Fe, Si, Sb 等的氟化物或硫酸盐。先用氨水中和萃取残液,并使中和后的溶液  $\text{pH}=7\sim 8$ ,可将萃取残液中的大部分杂质沉淀出来,这样中和后的溶液主要含氟化铵和硫酸铵。在中和后的溶液中加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化,使含氟化铵和硫酸铵的溶液变为微酸性,以便合成冰晶石后溶

液的  $\text{pH}$  保持3左右,从而使未除净的铁、硅等杂质不沉淀。按  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  分子式计算,合成冰晶石时氨用量为理论量的105%~110%,铝用量为理论量的100%~105%。在70~80℃和不断搅拌的条件下,加入硫酸铝滴液(近似饱和液),待反应15~20 min后,再加入硫酸钠溶液(近似饱和溶液),反应45~60 min后可制得冰晶石。所制得的冰晶石  $w(\text{F})=53.74\%$ ,  $w(\text{Al})=15.63\%$ ,  $w(\text{Na})=21\%$ 。其化学反应如式(1)~(5)。



以上所制的冰晶石母液经除氟、蒸发结晶可获得硫酸铵。回收萃取残液的工艺流程如图1所示。

收稿日期:2010-08-31

作者简介:姚卫东(1970—),男,广东人,工程师,学士。

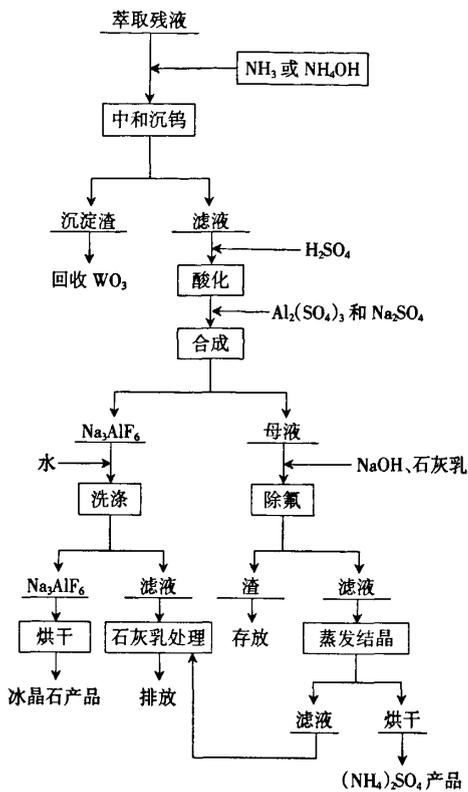


图1 萃取残液的回收工艺流程图

Fig. 1 Recycling process flow diagram of extraction residual liquid

### 1.2 钽铌氢氧化物母液的回收

氢氧化钽沉淀母液与氢氧化铌沉淀母液含杂质少,主要含氟化铵及少量硫酸铵,可作为氟化铵母液.通过氨水中和、沉淀、过滤除杂后的母液,经浓缩结晶获得含硫  $\text{NH}_4\text{F}$ . 将含硫  $\text{NH}_4\text{F}$  在  $190\text{ }^\circ\text{C}$  及负压  $980\text{ Pa}$  的条件下进行升华,在升华过程中  $\text{NH}_4\text{F}$  发生离解,升华产品为  $\text{NH}_4\text{F}$  和  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  的混合物.将此混合物重新溶解,并鼓入氨气,可获得  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液.  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液经结晶即可获得  $\text{NH}_4\text{F}$  产品,而硫酸铵不升华,其可作为农肥.与分步结晶—裂化法<sup>[7]</sup>相比,本人认为结晶—升华的方法更有利于本单位钽铌湿法冶炼厂废水的处理.回收钽铌氢氧化物沉淀母液的工艺流程如图2所示.

### 1.3 氟钽酸钾母液的处理

对于氟钽酸钾母液的回收利用,可通过再次结晶回收其中的氢氟酸,但重结晶次数应根据  $\text{K}_2\text{TaF}_7$

的质量情况予以控制,此法有不少文献<sup>[3,4]</sup>介绍.针对本单位的实际情况,我们采用重结晶的方法回收母液中的氢氟酸.

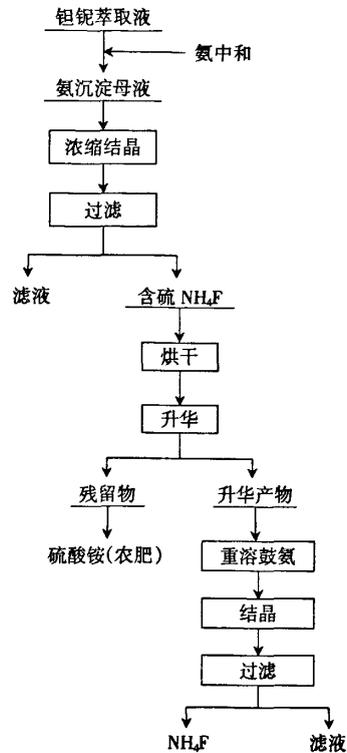


图2 回收钽铌氢氧化物母液的工艺流程图

Fig. 2 Process flow diagram of recycling tantalum and niobium hydroxides liquor

## 2 治理

钽铌湿法冶炼废水经上述综合处理后,废水中80%以上的氟化物被综合利用,余下的含氟废水集中到废水处理中心.对此废水的处理,通过比较石灰法<sup>[5]</sup>和两步中和沉淀法<sup>[6]</sup>,我们认为两步中和沉淀法较适用于本单位的废水处理,其工艺流程如图3所示.第一步沉淀时,加石灰乳将溶液 pH 调为  $9\sim 10$ ,经一次沉淀后可使废水中含氟量降到  $0.003\%\sim 0.005\%$ ;第二步沉淀时,加入  $10\%$  磷酸二氢钠及补加少量石灰乳,使溶液  $\text{pH}=10$ .经二次沉淀后可使废水中的氟含量降至约  $0.0005\%$ ,再经净化,废水氟含量低于  $10\text{ mg/L}$ ,达到了国家排放标准.

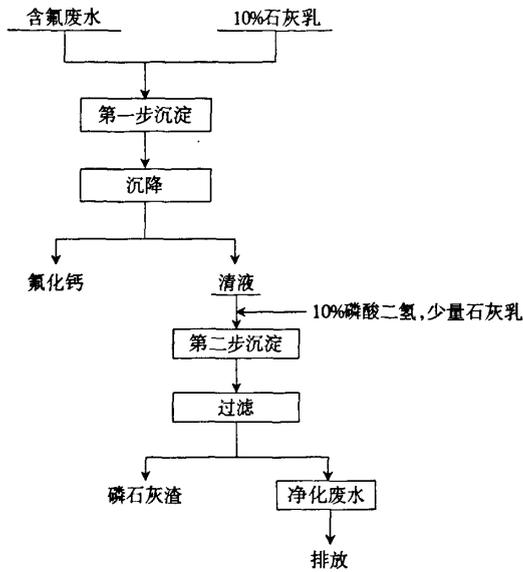


图3 废水集中处理的工艺流程图

Fig.3 Process flow diagram of two-step precipitation

方法分别处理萃取残液、钽铌氢氧化物母液和氟钽酸钾母液,可使废水中80%以上的氟化物得到利用。余下的废水再经二步沉淀法集中处理,处理后的废水氟含量低于10 mg/L,完全达到国家排放标准。

钽铌湿法冶炼厂生产中产生的污染物种类多、浓度大,坚持综合回收和治理相结合的方法,既能将含氟废水变废为宝,为公司创造良好的经济效益,又可减少对环境的污染。

参考文献:

[1] 刘国文,王继徽.含氟含氮废水的治理[J].硬质合金,2005,22(4):245-248.  
 [2] 李彬.钽铌冶炼过程高氟氨氮废水综合治理研究[J].宁夏工程技术,2004,3(2):157-159.  
 [3] 周丽.提高氟钽酸钾产品回收率的研究[J].稀有金属与硬质合金,2006,34(3):49.  
 [4] 韩建设,赵明智,周勇.氟钽酸钾生产工艺及装备的进展[J].稀有金属与硬质合金,2004(3):44.  
 [5] 陈福贵.用生产废液回收钽制备氟钽酸钾除钨工艺研究[J].稀有金属快报,2006,25(4):33-37.  
 [6] 朱义年,许立巍,张学洪,等.钽铌冶炼厂酸性含氟废水处理试验研究[J].稀有金属,2005,29(3):325-327.

3 结论

采用加氨中和、结晶—升华分离法及重结晶的

Comprehensive utilization and treatment of fluorine-containing waste water arising from tantalum and niobium wet smelting

YAO Wei-dong, CAO Qi-lin, WU Zun-zhong

(Zhaoqing Duoluoshan Sapphire Rare Metal Co., Ltd, Sihui 526200, China)

**Abstract:** Tantalum and niobium wet smelting produces a large amount of high-F waste water, mainly including extraction residual liquid, hydroxides crystallization liquor, and potassium tantalate crystallization liquor. Firstly, make cryolite by adding  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaCl(Na_2SO_4)$  into the extraction residual liquid; then recover  $NH_4F$  and  $(NH_4)_2SO_4$  from tantalum and niobium hydroxide containing mother liquid by crystallization-sublimation method; finally, recover HF from  $K_2TaF_7$  containing mother liquid by recrystallization. The result shows that with the foresaid treatment for the tantalum and niobium wet smelting waste water, more than 80% of the fluoride inside has been comprehensively utilized. After the treatment of the left waste water by two-step precipitation method, the fluorine content in the waste water is less than 10 mg/L, meeting the national discharge standard.

**Key words:** tantalum and niobium wet smelting; fluorine-containing waste water; comprehensive utilization; recycle; treatment