

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.11.019

钽铌矿冶炼废渣的资源化利用

陈志东

(广东省环境辐射监测中心, 广州 510300)

摘要:广东某钽铌矿冶炼企业主要生产氟钽酸钾及氧化铌,年处理钽精矿 130 t、铌钽铁合金 220 t,年产生中和渣量约 672 t,但由于原有工艺没有对酸溶渣、中和渣和废液进行分离,造成最终废物量大、放射性活度高和难处理等问题,厂区历史遗留中和渣约 1 万 t。现该企业对生产工艺进行了改进,包括车间排放口处理废水、增加压滤机、总排放口优化、建设中和渣堆场和中和渣资源化利用等措施。经技术改造后,实现了渣液分离,产生的废水放射性物质达标排放,对历史遗留的中和渣进行资源化利用,减少中和渣填埋处置费用约 3 000 万元,获得了较好的经济效益、环境效益和社会效益。

关键词:中和渣;资源化;放射性;工艺改进;钽;铌

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)11-0122-06

Resource Utilization of Ta-Nb Ore Smelting

CHEN Zhi-dong

(Guangdong Environmental Radiation Monitoring Center, Guangzhou 510300, China)

Abstract: A Ta-Nb ore smelting enterprise in Guangdong province mainly produces potassium fluotantalate and niobium oxide. It processes 130 t of tantalum concentrate and 220 t of ferrocolumbium tantalum as well as about 672 t of neutralization slag annually. However, due to the original processing without separation of acid-dissolved slag, neutralization slag and waste liquid, final waste volume is large and radioactive activity is high, which is difficult to treat and has left 10 kt of neutralization slag in factory. After technical improvement, including workshop wastewater treating, adding filter press, optimization of final discharge, construction of neutralization slag yard and recycling of neutralization slag, the slag and liquid separation has been realized, radioactivity reaches the standard and the historical neutralization slag has been recycled, which saves 30 million RMB cost of landfill and disposal of neutralization slag, and has obtained good economic, environmental and social benefits.

Key words: neutralization slag, recycling; radioactivity; technology improvement; Ta; Nb

钽与铌属于稀有金属,广泛应用于国防、航天、原子能、医疗等领域^[1-2]。钽铌矿属于伴生放射性矿的一种,伴生有天然放射性核素铀-238、钍-232、镭-226、钾-40,在其开发利用过程会产生大量的伴生放射性固体废物,若处理不当,会对周围环境造成

一定程度的放射性污染^[2-4]。尽管我国核与辐射安全监管体系中关于伴生放射性固体废物的管理要求在逐年完善,但仍相对较弱,长期以来,由于缺少相关的法规、标准、处置规范,伴生矿企业产生的大量伴生放射性固体废物多暂存在厂区,处置压力较大,并且

收稿日期:2021-09-19

基金项目:广东省生态环境厅项目(115-2019-XMZC-0009-30-0020)

作者简介:陈志东(1964-),男,广东普宁人,高级工程师

存在较大的安全隐患^[5-7]。广东某钽铌矿冶炼企业为典型的在厂区中暂存了大量放射性中和渣的企业,由于存在较大安全隐患,根据相关辐射防护规定,需要对中和渣进行处理和处置,本文通过中和渣成分检测以及工艺分析研究,讨论对中和渣的资源化利用,为伴生放射性固体废物的处理、减量化、最小化提出了技术路线,以减轻企业的暂存压力与处置成本。

1 物料转化分析

广东某钽铌矿冶炼企业(以下简称“该企业”)专业从事钽铌冶炼,主要生产氟钽酸钾及氧化铌。年处理钽精矿 130 t、钽钼铁合金 220 t,研磨后用“氢氟酸+硫酸”溶解,通过仲辛醇萃取分离出钽液和铌液。钽液经转化、结晶、洗涤、烘干等工序后得到氟钽酸钾产品(年产量约 100 t);铌液经过氨水中和、洗涤、烘干、煅烧等工序后得到氧化铌产品(年产量约 100 t)。原矿、中间产品、尾矿(渣)或者其他残留物中铀(钍)系单个核素含量超过 1 Bq/g。历史遗留中和渣约 1 万 t,年产生中和渣量约 672 t。

1.1 物料与放射性核素平衡分析

根据项目资料,每年使用原料共 350 t(含 25% Ta₂O₅、15% Nb₂O₅ 的钽精矿 220 t;6% Ta₂O₅、60% Nb₂O₅ 钽钼铁合金 130 t;原料经加权平均后,含 17.94% Ta₂O₅、31.71% Nb₂O₅),经矿石加工处理后,产生氟钽酸钾 100 t、氧化铌 100 t、酸溶渣 15 t,剩下其他成分 135 t 进入中和车间,经酸碱中和后产生中和渣 672 t。经分析,原材料中放射性核素²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra 活度浓度分别为 2.83E+03、1.64E+03、886 Bq/kg,放射性核素平衡见表 1。

表 1 核素平衡分析

Table 1 Equilibrium analysis of nuclides

项目	名称	核素	活度浓度/(Bq·kg ⁻¹)	总活度/Bq
投入	原料 350 t	²³⁸ U	2.83E+03	9.92E+08
		²³² Th	1.64E+03	5.75E+08
		²²⁶ Ra	886	3.10E+08
		²³⁸ U	6.75	6.75E+05
		²³² Th	1.00	1.00E+05
		²²⁶ Ra	2.60	2.60E+05
产出	氟钽酸钾 100 t	²³⁸ U	18.2	1.82E+06
		²³² Th	4.00	4.00E+05
		²²⁶ Ra	7.70	7.70E+05
	氧化铌 100 t	²³⁸ U	2.79E+03	4.18E+07
		²³² Th	2.52E+04	3.79E+08
		²²⁶ Ra	1.21E+04	1.82E+08
	酸溶渣 15 t	²³⁸ U	1.41E+03	9.48E+08
		²³² Th	291	1.96E+08
		²²⁶ Ra	189	1.27E+08
	中和渣 672 t (含废水处理材料 537 t)	²³⁸ U		
		²³² Th		
		²²⁶ Ra		

1.2 中和渣的来源

生产工艺中的萃余酸性废水经收集系统汇入萃余酸性废水收集罐,后入中和罐中和。萃余酸性废水(原矿中放射性核素绝大部分迁移到酸溶渣中,萃余酸性废水中的放射性核素甚微)与石灰中和后产生的沉淀即为中和渣。

2 存在问题与改进措施分析

2.1 存在问题

项目废水分为碱性废水和萃余酸性废水。其中碱性废水不含放射性物质。项目原有工艺设置了二级沉淀池,沉淀回收随碱性废水带走的物料后进入调节池。萃余酸性废水具有一定放射性,通过管道收集后进入酸性废水收集罐,然后引入中和装置。中和后渣液一起进入调节池。最后萃余酸性废水和碱性废水在调节池中汇合(总废水量 7 727 m³/a,调节池容积 12 000 m³,可满足调节池年最大循环用水量)汇合后用于中和工艺中的石灰调制。项目原有的废水处理设施见图 1 所示,仅采用以上措施存在以下问题:

1)第一类污染物车间排放口不达标。虽然放射性物质在与石灰接触过程中也有一定的去除,但是根据工程分析数据,车间排放口调节池总 α 和总 β 超过《广东省水污染物排放限值标准》(DB 44/26—2001)最高允许排放浓度,即总 α 放射性最高允许排放浓度为 1 Bq/L,总 β 放射性最高允许排放浓度为 10 Bq/L。这说明,必须要引入专门针对萃余酸性废水的处理工艺,才能使其在车间排放口达标。

2)渣、液混合。渣、液混合存在一定环境风险。必须要采取渣液分离的措施。

3)项目中酸性废水和碱性废水最终汇入调节池用于中和工序的石灰调制。虽然调节池的容量足够容纳一年的废水总量,但是该容量并没有考虑暴雨的影响。建议达标后外排。

4)酸溶渣与中和渣没有分离,造成超标的伴生放射性固体废物总量大,增加后续处理难度与成本。

2.2 优化整改措施

1)车间排放口处理达标

为确保车间排放口废水达标排放,需对萃取车间萃余酸性废水进行前处理,更改后的优化工艺:废水收集—隔油池隔油—石灰中和(pH 6~8)—加氯化钡(150 g/t 废水,由于废水中有硫酸离子,可不加硫酸)—沉淀除镭——加石灰中和搅拌(pH 10~10.5,接触时间 10~30 min)—沉淀池澄清除钍

铀—调节池(汇合其他工序废水)。萃取车间废水经处理后,可减少绝大部分放射性物质。萃取废水经

处理达标后,再进入调节池。污水处理流程图见图2,污水处理装置在厂区的位置见图1所示。

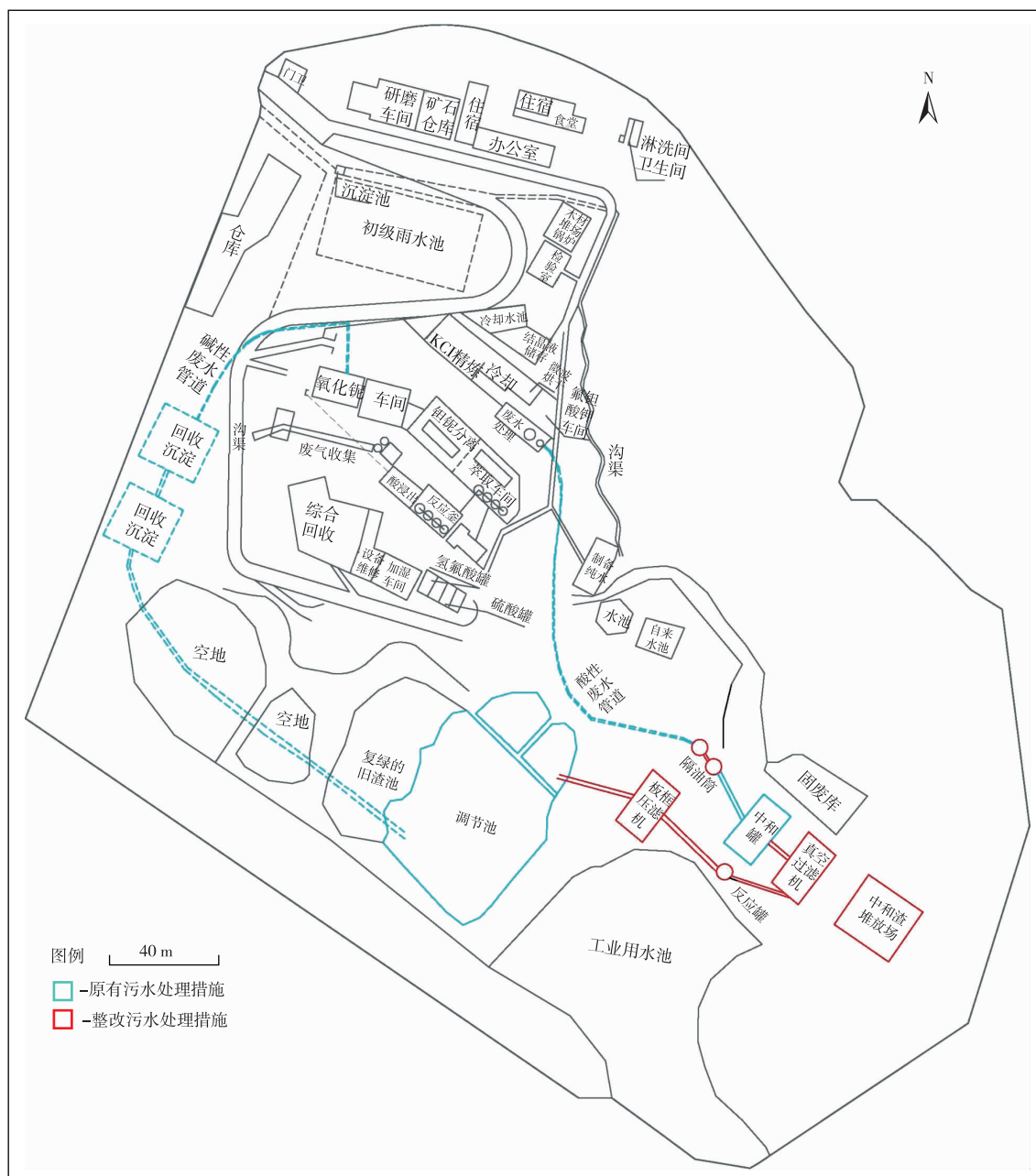


图1 放射性生产废水处理措施及整改措施

Fig. 1 Treatment and rectification of radioactive production wastewater

此法的原理是,当废水中含有镭和硫酸根时,加入氯化钡,生成Ba、Ra共沉淀,将镭载带下来,再加入石灰中和到碱性,含铀废水生成不溶性氢氧化物,很快沉淀下来,达到除铀、镭等放射性物质的作用。

根据相关研究^[8-11],当氯化钡加入量为150 mg/L、pH保持为6时,总 α 、总 β 放射性均能大幅度降低。

另外,由于项目原材料来源不一、品种较多,

不同产地、不同品种的原材料,其伴生的放射性核素存在较大的差异,因而生产废水中残留的放射性核素也会因此而发生变化。为确保生产车间的萃取工序萃取废水安全达标排放,对排放口废水进行定期监测,保证废水中总 α 、总 β 放射性达标排放。

2) 渣液分离

如图2所示,在中和与除铀除镭工序后设置板

框压滤机,实现渣液分离。分离后的中和渣在非放射性因素影响允许的前提下进行填埋。分离后的液体进行放射性物质的进一步处理。

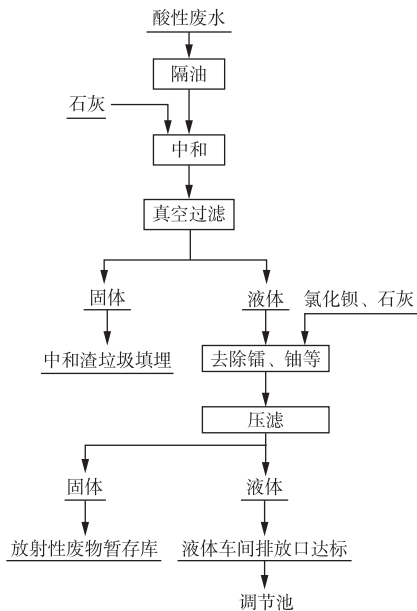


图 2 污水处理流程图

Fig. 2 Wastewater treatment flow chart

3)总排放口的设置

对于废水放射性而言,车间排放口达标后可随其他废水在总排放口达标排放,总排放口的设置最终根据环境主管部门的意见、公司的工艺需求和废水中非放射性影响因子的处理结果综合考虑决定。

4)建设和中渣堆场

对新产生的中和渣,企业建设和中渣堆场,中和渣堆场为一大型仓库,上方有遮盖,四周有围挡,渣场容量约 1 000 m³,可满足该厂暂存的容量需求。

5)中和渣资源化

通过对工艺流程的改进,实现了中和渣、酸溶渣、废水的分离,并对每批次中和渣进行分析检测,达到建材放射性标准和建材原材料质量标准后,可出售给水泥厂等,作为建筑材料的辅助原材料。

3 中和渣资源化

石膏又称缓凝剂,可用于调节水泥凝结时间,常用的为天然石膏矿,主要成分为二水硫酸钙;还有天然硬石膏,主要成分为无水硫酸钙;另外也有半水石膏,它们的混合物,或工业副产石膏,如陶瓷工业的石膏模,烟气脱硫石膏等。用做水泥生产辅料的石膏需用量约为 5%,一般控制用量不超过 3.5%^[12]。根据测量数据,该企业产生钽铌类型固体废物中的

中和渣放射性水平较低,且含有大量石膏,可以定义为工业副产品半水石膏。

通过上述工艺改进与优化整改措施,可将中和渣单独分离出来,方便后续处理,中和渣活度如表 2 所示。其中中和渣活度超过 1 Bq/g,根据《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋 辐射环境保护技术规范》(HJ 1114—2020)中的指标规定,属于伴生放射性固体废物。需要对伴生放射性固体废物中的有价值资源进行资源化利用,实现废物最小化。

结合“广东省伴生放射性固体废物填埋处置关键技术研究与应用”课题中的相关研究^[13],该种类型中和渣浸出危害较低,根据该课题提出的伴生放射性固体废物处置方案,对该企业的中和渣进行资源化利用,提出以下废物资源化方案。

1)对中和渣放射性分析,判别是否符合建筑材料放射性限量。

样品的内外照射指数按照《建筑材料放射性核素限量》(GB 6566—2010)计算,公式如下:

$$I_R = C_{Ra} / 200$$
 (1)

式中, I_R 为内照射指数; C_{Ra} 为建筑材料中天然放射性核素²²⁶Ra 的放射性比活度(Bq/kg);200 为仅考虑内照射情况下,GB 6566—2010 标准规定的建筑材料中放射性核素²²⁶Ra 的放射性比活度限量(Bq/kg)。

$$I_y = C_{Ra} / 370 + C_{Th} / 260 + C_K / 4200$$
 (2)

式中, I_y 为外照射指数; C_{Ra} 、 C_{Th} 、 C_K 分别为建筑材料中天然放射性核素²²⁶Ra、²³²Th、⁴⁰K 的放射性比活度(Bq/kg);370、260、4 200 分别为仅考虑外照射情况下,GB 6566—2010 标准规定的建筑材料中天然放射性核素²²⁶Ra、²³²Th、⁴⁰K 在其各自单独存在时本标准规定的限量(Bq/kg)。

计算结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,该企业用于中和工艺废水而使用的石灰满足 A 类装饰装修材料的要求;中和工艺产生的中和渣满足 C 类装饰装修材料以上的要求,可作为装修材料用于建筑物的外饰面以及室外其他用途;利用中和渣生产的水泥满足 A 类装饰装修材料的要求,扩大了中和渣资源利用的使用范围,提高了安全性。

2)确定放射性指标达标后,进一步判别中和渣是否满足作为水泥原料的生产要求。

生产水泥的原料需要达到表 3 中的指标要求,经分析检测,工艺改进后的中和渣,均满足改质量标准,可作为生产水泥的原料。

表2 工艺改进后石灰原料、产生中和渣与所生产水泥的放射性参数

Table 2 Radioactive parameters of lime raw material, neutralization slag and cement produced after process improvement

样品名称	检测项目	活度浓度检测 结果/ (Bq · kg ⁻¹)	内照射指数 <i>I_R</i>	外照射指数 <i>I_γ</i>	适用 类别*
中和渣 1#	铀-238	794.0	1.4	1.76	C类
	钍-232	261.0			
	镭-226	280.0			
	钾-40	14.1			
中和渣 2#	铀-238	60.3	0.11	0.14	A类
	钍-232	18.6			
	镭-226	22.9			
	钾-40	35.9			
石灰 1#	铀-238	16.7	0.12	0.13	A类
	钍-232	5.9			
	镭-226	23.9			
	钾-40	182.0			
石灰 2#	铀-238	<22.7	0.11	0.13	A类
	钍-232	8.4			
	镭-226	21.7			
	钾-40	171.0			
利用中和渣生产的 1#水泥**	铀-238	43.3	0.22	0.27	A类
	钍-232	28.1			
	镭-226	44.3			
	钾-40	166.0			
利用中和渣生产的 2#水泥*	铀-238	33.3	0.17	0.25	A类
	钍-232	29.1			
	镭-226	34.2			
	钾-40	195.0			

注: * 1#水泥与 2#水泥为不同时期的监测样品

表3 中和渣资源化用于生产水泥的质量标准
Table 3 Quality standard of neutralization slag recycling for cement production

项目	质量指标	中和渣
铀(钍)系核素活度浓度/(Bq · g ⁻¹)	<1	0.79
游离水分/%	25	22.5
颜色	棕色	棕色
水硫酸钙/%	>85	88.9
氯化物/%	<0.01	0
pH	5~9	6.5
气味	无	无

综上所述,通过对工艺流程的改进,实现了中和渣、酸溶渣、废水的分离,对每批次中和渣进行分析检测,达到建材放射性标准与生产质量标准后,可出售给水泥厂,用作水泥添加剂。该企业目前已和某水泥有限公司签订协议,将中和渣外售,作为水泥厂水泥生产中的辅料。

2018年5月开始处理企业厂区内遗留的1万t中和渣,到2021年5月处理完成,一次性节省了中和渣填埋处置费用3000万元,提高了经济效益、环境效益和社会效益。

4 结论

1)对放射性生产废水工艺进行优化处理后,生产废水可以实现总 α 放射性小于1 Bq/L,总 β 放射性小于10 Bq/L,废水处理工艺对废水放射性物质的去除率可达98.8%以上,减少了酸溶渣产生量。

2)增加板框压滤机,实现渣液分离,并建设中和渣堆场进行暂存中和渣。酸溶渣暂存于企业内放射性固废暂存库。整改后,中和渣放射性等指标满足相关要求,可作为水泥生产中的添加剂。减少了填埋场的负担,实现了废物的资源化与最小化的目标。

参考文献

- [1] 张林. 新时代钽铌产业发展[J]. 中国有色金属, 2019(10): 44-46.
ZHANG L. Tantalum-niobium industry development in the new era[J]. China Nonferrous Metals, 2019(10): 44-46.
- [2] 夏子通. 钽铌冶炼辐射环境影响评价研究[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2012.
XIA Z T. Methodological study on radiological impact assessment of Ta-Nb metallurgy[D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2012.
- [3] 黄懿. 钽铌矿冶炼中的放射性污染及活度计算方法[J]. 能源研究与管理, 2020(3): 91-95.
HUANG B. Radioactive pollution and activity calculation method in tantalum niobium ore smelting[J]. Energy Research and Management, 2020(3): 91-95.
- [4] 陈柏迪, 陈志东, 邓飞, 等. 伴生放射性矿固体废物的放射性与重金属特性[J]. 核安全, 2018, 17(3): 40-46.
CHEN B D, CHEN Z D, DENG F, et al. The preliminary study about radioactivity and the heavy metal character in solid wastes of mines associated with radioactivity[J]. Nuclear Safety, 2018, 17(3): 40-46.
- [5] 刘永, 陈逸凡, 丁悦, 等. 伴生放射性矿放射性污染现状及其防治管理对策[J]. 南华大学学报(社会科学版), 2020, 21(4): 1-5.
LIU Y, CHEN Y F, DING Y, et al. The current situation of radioactive pollution of associated radioactive minerals and its countermeasures of prevention and management[J]. Journal of University of South China

- (Social Science Edition), 2020, 21(4): 1-5.
- [6] 薛福生. 广东省伴生放射性固体废物处置分析[D]. 湖南 衡阳: 南华大学, 2020.
- XUE F S, Analysis on disposal of associated radioactive solid waste in Guangdong province [D]. Hengyang: University of South China, 2020.
- [7] 陈志东, 陈柏迪, 邓飞, 等. 锆英砂类型伴生矿固体废物中核素与重金属释出的浸泡淋滤实验研究[J]. 核技术, 2021, 44(3): 75-83.
- CHEN Z D, CHEN B D, DENG F, et al. Soaking and leaching experimental study on nuclides and heavy metals from zircon sand type associated radioactivity solid wastes[J]. Nuclear Techniques, 2021, 44(3): 75-83.
- [8] 薛梅. 钽铌湿法冶金中的环境污染与治理措施[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(4): 55-59.
- XUE M. Environmental pollution and treatment of tantalum and niobium hydrometallurgy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005, 33(4): 55-59.
- [9] 张浩. 钽铌冶炼三废治理措施的探讨[J]. 有色金属科学与工程, 2009, 23(1): 30-34.
- ZHANG H. On pollution treatment measures in Ta & Nb smelting [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2009, 23(1): 30-34.
- [10] 张平. 石灰乳中和沉淀处理后的稀土水冶废水达标排放研究[J]. 中国辐射卫生, 2008, 17(2): 210-211.
- ZHANG P. Study of the discharge standards of rare earth water smelting wastewater after neutralization and precipitation of lime cream[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2008, 17(2): 210-211.
- [11] 生态环境部核与辐射安全中心. 核安全实务[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2018: 272.
- Nuclear and Radiation Safety Centre, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Nuclear Safety Practice [M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 2018: 272.
- [12] 张祺. 谈硅酸盐水泥的生产工艺[J]. 中国化工贸易, 2014, 6(8): 232.
- ZHANG Q. Discussion of the production technology about Portland cement [J]. China Chemical Trade, 2014, 6(8): 232.
- [13] 陈志东, 李冠超, 陈柏迪, 等. 广东省伴生放射性固体废物填埋处置关键技术研究与应用[R]. 广州: 广东省环境辐射监测中心, 2021.
- CHEN Z D, LI G C, CHEN B D, et al. The study and application of key technologies for landfill disposal of associated radioactive solid waste in Guangdong [R]. Guangzhou: Guangdong Environmental Radiation Monitoring Center, 2021.