

粗 TiCl_4 铜丝塔除钒废水的净化新工艺

张力萍¹, 王学文¹, 袁继维², 龚仕成²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 遵义钛业股份有限公司, 遵义 563004)

摘 要: 采用铜钒化合物共沉淀技术处理铜丝塔除钒废水, 回收其中的铜和钒, 并考察废水中 Cu 和 V 沉淀效果的各种影响因素。结果表明: 常温搅拌加 NaOH 将铜丝塔除钒废水的 pH 值调至 3.0~4.0 后, 加入 H_2O_2 可将其中的 V^{4+} 氧化成 V^{5+} , 再补加 Cu^{2+} 使 Cu 与 V 的摩尔比增大到 7.5~8.5, 然后再加碱中和 pH 值至 7.5~8.5, 继续搅拌 20 min 后过滤; 滤液中 Cu 和 V 的浓度均小于 2.0 mg/L, 达到国家污水综合排放标准; 滤渣中含 Cu 45%~60%、V 11%~15%, 具有很高的综合回收价值。

关键词: TiCl_4 ; 铜丝; 废水净化; 综合回收

中图分类号: TQ 134.1; TF 841 **文献标识码:** A

New purification technique of wastewater in removing vanadium from raw TiCl_4 with copper wire

ZHANG Li-ping¹, WANG Xue-wen¹, YUAN Ji-wei², GONG Shi-cheng²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zunyi Titanium Industry Co. Ltd., Zunyi 563004, China)

Abstract: A coprecipitation process was used to purify the washing water and recover copper and vanadium. The factors affecting the purification were investigated. The results show that when the washing water is treated by adding sodium hydroxide to precondition the pH value to 3.0–4.0 under stirring, vanadium is oxidized from V^{4+} to V^{5+} with H_2O_2 . The molar ratio of Cu to V is increased to 7.5–8.5 by adding Cu^{2+} . The solution is neutralized to pH value of 7.5–8.5 with NaOH, then the solution is filtered after agitating for 20 min at room temperature. The filtrate is very clear with concentrations of V and Cu less than 2.0 mg/L, which meet with the National Standards of Integrated Discharged Wastewater. The contents of copper and vanadium in the filter residues are 45%~60% Cu and 11%~15% V, which is a good crude material for recovery of vanadium and copper.

Key words: TiCl_4 ; copper wire; wastewater purification; comprehensive recovery

TiCl_4 是金属热还原法生产海绵钛及氯化氧化法生产钛白的原料, 随着钛工业的发展, TiCl_4 的产量逐渐增大^[1-2]。由人造金红石或高钛渣加碳氯化得到的粗 TiCl_4 中含大量杂质, 其中重要的杂质有: FeCl_3 、 AlCl_3 、 TiOCl_2 、 SiCl_4 、 VOCl_3 、 Cl_2 、 HCl 和 VCl_4 等。粗 TiCl_4 必须通过精制提纯后才能用于海绵钛及钛白的生产^[3-4]。粗 TiCl_4 中的 SiCl_4 、 Cl_2 、 HCl 等低沸点杂质可

以通过精馏去除, FeCl_3 和 TiOCl_2 等高沸点杂质必须采用蒸馏法才能分离, 而 VOCl_3 与 TiCl_4 的蒸气压接近, 只能采用化学法加以脱除。化学法除钒是在粗 TiCl_4 中加入一种化学剂, 使杂质 VOCl_3 被选择性还原, 生成难溶于 TiCl_4 的钒化合物而被分离。国内外研究中用于除钒的化学试剂达数 10 种, 工业生产中常用的方法主要有: 铜丝除钒法、铝粉除钒法、硫化氢

除钒法和有机物除钒法^[5]。

目前国内比较成熟的除钒工艺是铜丝塔除钒。粗 TiCl_4 铜丝塔除钒的机理如下：以铜丝作还原剂，将 VOCl_3 还原成不溶于 TiCl_4 的 VOCl_2 。该法除钒效果好，成品达标率高，工艺流程简单，操作方便，铜对产品不产生污染，除钒的同时还可去除有机物。在除钒过程中，铜丝参加还原反应，逐渐被消耗，形成 VOCl_2 和 CuCl ，覆盖在铜丝外表，使用一段时间后，铜丝的活性表面变小，除钒能力下降。因此，为了确保 TiCl_4 中钒含量不超标，必须用水冲洗铜丝表面的沉积物以恢复其还原活性^[6]。冲洗过程中 CuCl 遇水变成 Cu 和 CuCl_2 ， TiCl_4 水解生成 TiO_2 和盐酸， VOCl_2 在酸性水中逐渐转化成 VO^{2+} 。冲洗铜丝塔得到的废水 pH 值为 1.0~2.0，这种废水在生产现场一般只需进行简单沉降分离后，便排入废水池与其它工废水混合后一起处理，废水中的铜和钒无法回收，不仅造成铜、钒资源浪费，而且增大废水净化的难度。本文作者采用铜钒共沉淀技术净化铜丝塔除钒废水，并回收其中的铜和钒^[7]。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为遵义钛厂粗 TiCl_4 铜丝塔除钒废水，其主要成分列于表 1。表 1 中 1 号废水为铜丝塔一次洗水，2 号废水为铜丝塔二次洗水。1 号废水的 pH 值为 1.1，2 号废水的 pH 值为 1.8，两种废水均呈浅蓝色。当加碱将废水的 pH 值调至 3.0~5.0，它们的颜色都变成墨绿色，并有 V_2O_4 及少量其它金属氧化物和氢氧化物析出。

1.2 实验仪器和试剂

实验主要仪器如下：多磁头加热搅拌器(CJJ-931, 金坛市晶玻实验仪器厂)、原子吸收光谱仪(AAnalyst100, 美国)、pH 计(Orion Model 410A, 美国)。

表 1 铜丝塔除钒废水的化学成分

Table 1 Composition of waste water formed by washing VOCl_2 and CuCl adhered on copper-wire

Sample No.	Composition/(g·L ⁻¹)				
	V	Cu	Fe	Ca	Cl
1	1.800	1.262	0.116	1.035	16.380
2	0.320	0.400	0.044	0.261	2.688

实验所用试剂为：氢氧化钠、 H_2O_2 (H_2O_2 , 30%)、硫酸铜，试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

实验中对废水中 Cu、V 沉淀效果的各种因素进行考察，每次移取 100 mL 铜丝塔除钒废水置于 500 mL 烧杯中，先搅拌加入一定量的 NaOH 溶液预调 pH 值至 3.0~4.0，溶液颜色由浅蓝色变成墨绿色，接着加入 H_2O_2 将 V^{4+} 氧化成 V^{5+} ，溶液的颜色变为黄绿色，并补加 Cu^{2+} 调节溶液的 Cu 与 V 摩尔比(实验初期加试剂硫酸铜，后改为铜丝塔除钒洗水沉淀渣生产硫酸铜的结晶母液)，然后再加碱中和使 Cu 和 V 等沉淀析出，过滤，取样分析。实验发现，溶液 pH 值上升到 5.0 之后，溶液中开始有草绿色沉淀产生，继续加碱，当溶液的 pH 值升至 7.0 左右，静置澄清过滤，取样分析滤液、滤渣中 Cu 和 V 的含量。

1.4 分析方法

实验样品中钒含量的测定采用钒渣的标准分析方法，即硫酸亚铁铵滴定法，铜、铁的钙的含量采用原子吸收分光光度法分析，氯离子浓度采用硝酸银溶液滴定法滴定，溶液的 pH 值用 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对滤液中 Cu 和 V 浓度的影响

将 1 号废水加碱预调 pH 值至 4.0，再加 0.25 mL H_2O_2 ，补加 Cu^{2+} 控制溶液的 Cu 与 V 摩尔比为 8.0，常温下不同 pH 值时测定滤液中 Cu 和 V 的浓度，结果如表 2 所列。

表 2 沉淀 pH 值对滤液中 Cu 和 V 浓度的影响

Table 2 Effect of precipitated pH value on concentrations of Cu and V in filtrate

pH	Composition/(g·L ⁻¹)	
	V	Cu
4.3	20.520	375.000
6.5	3.218	10.190
7.5	1.981	1.382
8.5	1.230	0.288
9.5	0.840	0.013
10.5	0.880	0.024

由表 2 可知, 随着沉淀 pH 值升高, 滤液中 Cu 和 V 含量降低。当沉淀 pH 值为 4.3 时, 滤液中还含 Cu 375 mg/L, 沉淀不完全。要使 Cu^{2+} 完全沉淀, 溶液的 pH 必须控制在 7.17 以上, 因为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的浓度积 K_{sp} 为 2.2×10^{-20} [8]。当沉淀 pH 值上升到 7.5 时, 滤液中 Cu、V 的浓度均小于 2.0 mg/L, 达到国家污水综合排放标准。废水中的 V^{4+} 加碱调 pH 值后容易被 H_2O_2 氧化成 V^{5+} , 随着 pH 值的升高, Cu^{2+} 与 V^{5+} 形成铜钒化合物($x\text{CuO} \cdot y\text{V}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)沉淀[9]。当溶液的 pH 值上升到 7.5 左右, 溶液中生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 是活性絮凝剂, 它能有效吸附铜钒化合物, 形成共沉淀。实验发现, 废水中形成的铜钒化合物无固定化学组成, 造成这种现象的原因可能是, 溶液中 V^{5+} 在 pH 值为 7.5 左右有多种存在形式: $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 和 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 等, 且 pH 值不同时, V^{5+} 的各种存在形式的比例也不同[10-11]。中和废水的沉淀滤渣为草绿色, 其主要化学成分列于表 3。从表 2 和 3 可以看出, 控制废水中 pH 值 7.5~8.5, 沉淀后滤液的 pH 值及 Cu、V 浓度可直接达到国家污水综合排放标准。过滤后得到的沉淀滤渣经烘干后, 分析得到其中含 Cu(质量分数)45%~60%、V 11%~15%, 易于综合回收利用。

表 3 不同沉淀 pH 值条件下得到滤渣的主要成分

Table 3 Compositions of filter residues formed under different precipitated pH values

pH	Composition/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	V_2O_5	Cu
4.3	6.72	27.01
6.5	8.65	48.53
7.5	10.41	58.08
8.5	10.26	58.17
9.5	10.32	58.11
10.5	10.37	58.10

2.2 H_2O_2 用量对 Cu 和 V 沉淀效果的影响

常温下将 1 号废水加碱预调溶液的 pH 值至 3.0, 再加入一定量的 H_2O_2 , 并补加 Cu^{2+} 控制溶液中 Cu 与 V 摩尔比为 8.0, 然后再加碱中和至溶液 pH 值为 8.0, 搅拌 20 min 后过滤得到 H_2O_2 用量对 Cu 和 V 沉淀效果的影响, 结果如图 1 所示。由图可知, 未经 H_2O_2 氧化, 滤液中 V 的浓度接近 200 mg/L, Cu 的浓度也在 50 mg/L 以上, 远超过污水综合排放标准; 加入 H_2O_2 后, 滤液中 Cu 和 V 的浓度则显著降低。当 H_2O_2 的加入量增大到 0.25 mL 之后, 滤液中 Cu 和 V 的浓度均

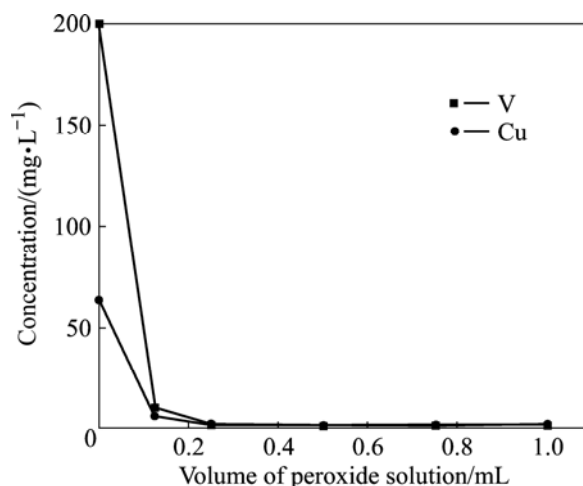


图 1 双氧水用量对 Cu 和 V 沉淀的影响

Fig.1 Effects of addition of peroxide solution on precipitation of Cu and V

小于 2.0 mg/L, 达到国家规定的排放标准。结果表明, 加入 0.25 H_2O_2 可将 100 mL 废水中的 V^{4+} 完全氧化成 V^{5+} 。由表 1 可以得出, 100 mL 的 1 号废水中的 V^{4+} 完全被氧化所需 H_2O_2 的理论用量是 0.2 mL, H_2O_2 的有效利用率高达 80%, 这可能是 Cl^- 对 V^{4+} 的氧化起催化作用, 因为在石煤提钒硫酸浸出液中低价钒的氧化一般选用氯酸钠作氧化剂, H_2O_2 的有效利用率很低。

2.3 Cu 与 V 的摩尔比对滤液中 Cu 和 V 浓度的影响

实验发现, 铜丝塔除钒废水中补加适量的 Cu^{2+} 对 Cu、V 的沉淀都有利。常温下将 2 号废水加碱预调溶液 pH 值至 3.5, 加 0.10 mL H_2O_2 , 补加一定量的 Cu^{2+} , 再加碱中和至 pH 值 8.0 后, 搅拌 20 min 后过滤, 得到 Cu 与 V 的摩尔比对滤液的实验结果。从图 2 可以看出, 随着 Cu 与 V 摩尔比的增大, 滤液 Cu 和 V 的浓度逐渐降低。在铜丝塔二次洗水中 Cu 与 V 摩尔比为 1.0(见表 1), 不补加 Cu^{2+} , 直接氧化中和沉淀, 滤液中 V 的浓度接近 80 mg/L, Cu 的浓度也在 5 mg/L 以上, 未达到国家规定的排放标准。废水中 Cu 和 V 的浓度都很小, 直接中和难以形成沉淀晶核。若加入絮凝剂可以改善 Cu 和 V 的沉淀效果, 但对 Cu 和 V 的综合回收产生不利影响。当补加 Cu^{2+} , 使 Cu 与 V 的摩尔比增大到 7.5~8.5, 再氧化中和沉淀过滤, 滤液中 V 和 Cu 的浓度都小于 2.0 mg/L, 达到工业废水的排放标准。由此看出, 补加 Cu^{2+} 不仅是 V 沉淀所必须的, 而且也有利于 Cu 本身的沉淀, 因为过剩的 Cu^{2+} 形成的氢氧化物对溶液有净化作用。然而, 继续增大 Cu 与 V 的摩尔比, 滤液中 Cu 和 V 浓度反而略有升高,

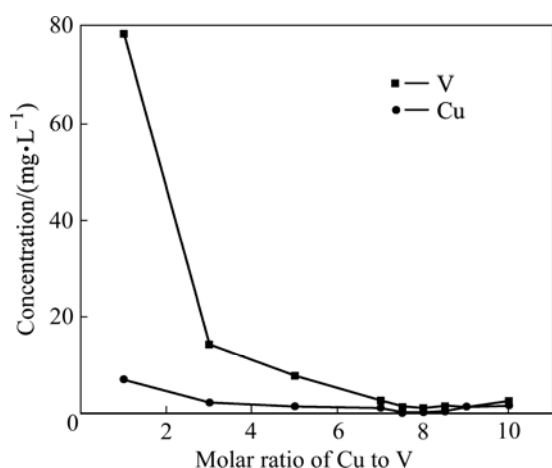


图2 Cu 与 V 摩尔比对沉淀滤液中 Cu 和 V 浓度的影响

Fig.2 Effects of molar ratio of Cu to V on concentration of Cu and V in filtrate

因为 Cu 过剩得越多, 中和过程消耗的碱就越多, 碱加得过多就有可能造成局部碱过量, 使铜钒沉淀化合物反溶, 所以 Cu 与 V 的摩尔比应控制在 7.5~8.5。

2.4 搅拌时间对 Cu 和 V 沉淀效果的影响

常温下将 1 号废水加碱预调 pH 值至 4.0, 加入 0.25 mL H_2O_2 , 补加 Cu^{2+} 控制溶液 Cu 与 V 摩尔比为 8.0, 再加碱中和至 pH 值 8.0, 继续搅拌预定时间后过滤, 搅拌时间对沉淀滤液中 Cu 与 V 浓度的影响。由图 3 可以看出, 铜钒沉淀化合物形成的速度很快, 当中和达到终点再搅拌 20 min 以后, 沉淀滤液中 Cu 和 V 的浓度都低于 2.0 mg/L, 达到废水排放的要求, 继续延长搅拌时间, Cu 和 V 的浓度变化不大。因此, 经 H_2O_2 氧化后的废水再加碱中和到 pH 值 7.5~8.5, 继续搅拌 20~30 min 即可过滤。

2.5 温度对 Cu 和 V 浓度的影响

将 1 号废水加碱预调 pH 值至 4.0, 再加 0.25 mL H_2O_2 , 并补加 Cu^{2+} 控制溶液使 Cu 与 V 摩尔比为 8.0, 然后再加碱中和至 pH 值 8.0, 在不同温度下得到的 Cu 和 V 沉淀结果如图 4 所示。

图 4 显示, 温度对溶液中 Cu 的沉淀影响不大, 但对 V 的影响很大。溶液在 40 °C 以下, 沉淀滤液中 Cu、V 浓度都低于 2.0 mg/L, 达到排放标准。溶液温度高于 40 °C, 沉淀滤液中 V 的浓度随温度升高迅速增大, 当温度升至 60 °C, 滤液中 V 的浓度接近 60 mg/L, 远超过废水排放标准。实验发现, 升高温度, 加入 H_2O_2 后溶液中产生的气泡增多。这是因为废水中的 Cu^{2+} 等金属离子对 H_2O_2 的分解起催化作用^[10], 温

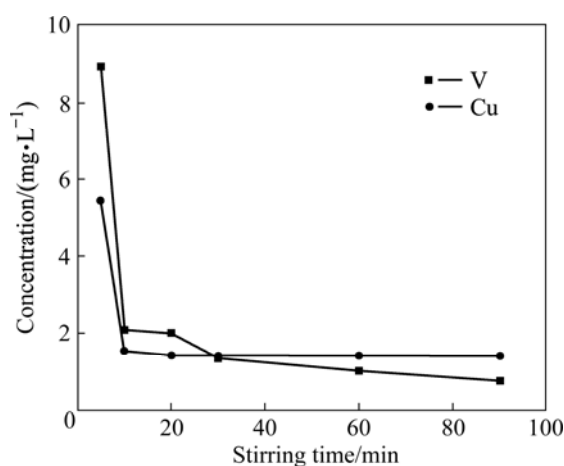


图3 搅拌时间对沉淀滤液中 Cu 与 V 浓度的影响

Fig.3 Effects of stirring time on concentration of Cu and V in filtrate

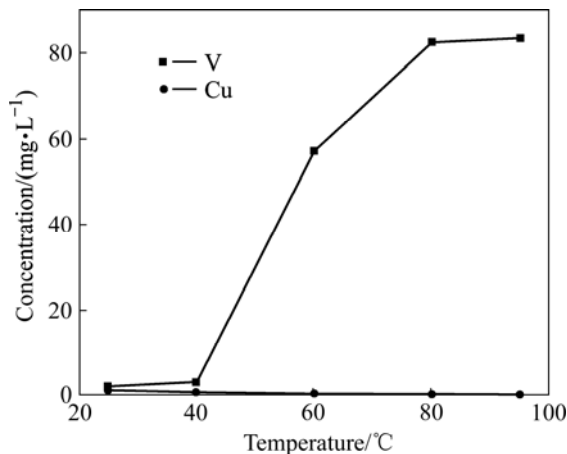


图4 温度对沉淀滤液中 Cu 和 V 浓度的影响

Fig.4 Effects of temperature on concentration of Cu and V in filtrate

度升高 H_2O_2 的分解速度加快, 从而导致 H_2O_2 的有效利用率降低, 废水中 V^{4+} 氧化不彻底, 加碱中和后 V^{4+} 不能与 Cu^{2+} 结合形成铜钒化合物沉淀, 所以铜丝塔除钒废水的净化过程宜选择在室温下进行。

3 结论

1) 铜丝塔除钒废水采用铜钒化合物共沉淀专利技术净化, 工艺简单, 操作方便, 处理成本低, 净化后液中 Cu 与 V 的浓度及其 pH 值均可直接达到工业废水排放标准。

2) 铜丝塔除钒废水净化的适宜条件: 常温, 搅拌加碱预调 pH 值 3.0~4.0, 加入理论量的 1.2~1.5 倍 H_2O_2

氧化,控制溶液中Cu与V摩尔比7.5~8.5,然后再加碱中和至pH值为7.5~8.5后,继续搅拌20~30 min过滤。

3) 铜丝塔除钒废水采用铜钒化合物共沉淀法净化处理得到的滤渣Cu和V含量高,具有很高的综合利用价值。

REFERENCES

- [1] 王向东, 逯福生, 贾 翊, 郝 斌, 马云凤. 2005 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2006, 23(2): 1-5.
WANG Xiang-dong, LU Fu-sheng, JIA Hong, HAO Bing, MA Yun-feng. Development report on titanium industry in 2005[J]. Titanium Industry Progress. 2006, 23(2): 1-5.
- [2] 张 健, 吴 贤. 国内外海绵钛生产工艺现状[J]. 钛工业进展, 2006(2): 7-14.
ZHANG Jian, WU Xian. Present status of manufacturing process for sponge titanium at home and abroad[J]. Development for Titanium Industry, 2006(2): 7-14.
- [3] 翁启钢. 海绵钛产业的发展战略[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 50-53.
WENG Qi-Gan. Development strategy of sponge titanium industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 50-53.
- [4] 邓国珠. 去除 TiCl₄ 中钒杂质各种方法的比较评价[J]. 稀有金属, 1993(3): 218-223.
DENG Guo-zhu. Appraised through comparison of diversified processes for the removal of vanadium from tetrachloride titanium[J]. Rare Metals, 1993(3): 218-223.
- [5] XU Cong, YUAN Zhang-fu, WANG Xiao-qiang. Preparation of TiCl₄ with the titanium slag containing magnesia and calcia in a combine fluidized bed[J]. Chinese J Chem Eng, 2006, 14(3): 281-288.
- [6] 莫 未, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 248-266.
MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. Titanium metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 248-266.
- [7] 王学文, 龚仕成, 覃 刚, 张力萍. 一种含铜、钒废水的处理方法. 中国专利 200710077748.1[P]. 2007-04-27.
WANG Xue-wen, GONG Shi-cheng, QIN Gang, ZHANG Li-ping. The treatment of wastewater containing copper and vanadium. CN 200710077748.1[P]. 2007-04-27.
- [8] DEAM J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
DEAM J A. Langes hand book of chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [9] 欧阳玉祝, 王继徽. 铁屑微电解-共沉淀法处理含钒废水[J]. 化工环保, 2002, 22(3): 165-168.
OUYANG Yu-zhu, WANG Ji-hui. Treatment of vanadium-containing wastewater by iron filling microelectrolysis-coprecipitation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(3): 165-168.
- [10] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 120-159.
LIAO Shi-ming, BO Tan-lun. Foreign vanadium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 120-159.
- [11] 郭仁东, 吴 昊, 张晓颖. 高浓度含铜废水处理方法的研究[J]. 当代化工, 2004(5): 280-281.
GUO Ren-dong, WU Hao, ZHANG Xiao-ying. The research on disposal of containing highly concentration copper[J]. Present Chemical, 2004(5): 280-281.
- [12] 张启修. 湿法炼铜领域中的应用[J]. 有色金属, 2002, 54(4): 81-85.
ZHANG Qi-xiu. The application in the field of copper hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(4): 81-85.
- [13] 蒋蓓华, 张 萍, 申照全. 从含钒废水中回收 V₂O₅[J]. 环境保护, 1994(1): 36-38.
JIANG Fu-hua, ZHANG Ping, SHEN Zhao-quan. Recycled V₂O₅ from vanadium-containing wastewater[J]. Journal of Environment Protection, 1994(1): 36-38.
- [14] 袁 林, 柴立元, 闵小波, 王云燕, 舒余德, 周 敏, 方 艳, 王 璞, 常 皓. 剩余污泥与人工沸石复合体系去除废水中的钙离子[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 825-829.
YUAN Lin, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, WANG Yun-yan, SHU Yu-de, ZHOU Min, FANG Yan, WANG Pu, CHANG Hao. Removal of calcium ion from wastewater using waste activated sludge and artificial zeolites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 825-829.
- [15] 刘志刚. 石灰中和法处理重金属离子的酸性废水[J]. 江西冶金, 2003, 23(6): 109-110.
LIU Zhi-gang. Lime neutralization processed acid wastewater containing heavy metal ions[J]. Jiangxi Metallurgy, 2003, 23(6): 109-110.

(编辑 龙怀中)