

四氯化钛精制除钒废弃物的综合利用

刘邦煜^{1,2}, 王 宁¹, 袁继维³, 黄迎超^{1,2}, 陈 娟^{1,2}, 田元江¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;
3. 遵义钛业股份有限公司, 贵州 遵义 563004)

[摘要] 对四氯化钛铜丝除钒精制过程中产生的废弃物, 采用酸碱联合法回收其中的铜和钒。考察了关键的碱处理及盐酸沉钒过程的影响因素。实验结果为: 在碱处理溶液 pH 12.0 ~ 13.0, 碱处理温度 60 ℃, 碱处理时间 1 h, 沉钒溶液 pH 1.0 ~ 1.5, 沉钒温度 60 ℃, 沉钒时间 1 h 的条件下, 铜和钒的回收率分别达到 90% 和 75% 以上, 获得的阴极铜和五氧化二钒的产品质量均达到国家标准。

[关键词] 四氯化钛; 铜; 钒; 工业废弃物; 综合利用

[中图分类号] P575; X705 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006 - 1878(2009)01 - 0058 - 04

Comprehensive Utilization of Waste in Titanium Tetrachloride Refining

Liu Bangyu^{1,2}, Wang Ning¹, Yuan Jiwei³, Huang Yingchao^{1,2}, Chen Juan^{1,2}, Tian Yuanjiang¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550002, China; 2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Zunyi Titanium Industry Limited Company, Zunyi Guizhou 563004, China)

Abstract: By the combined process of alkali and acid treatment, copper and vanadium were recovered from the waste generated in the refining of titanium tetrachloride for removing vanadium by copper wire. The factors affecting the two key processes of alkali treatment and vanadium-deposition with chloride acid were studied. Under the conditions of alkali-treatment solution pH 12 - 13, alkali-treatment temperature 60 ℃, alkali-treatment time 1 h, vanadium-deposition solution pH 1.0 - 1.5, vanadium-deposition temperature 60 ℃ and vanadium-deposition time 1 h, the recovery rate of copper and vanadium is above 90% and 75% respectively. The product quality of copper and vanadium oxide can meet the national standards.

Key words: titanium tetrachloride; copper; vanadium; industrial waste; comprehensive utilization

矿产资源是不可再生资源。随着工业发展, 矿产资源的枯竭已使人类生存面临严重的威胁, 如何合理地开发和利用矿产资源已成为必须认真对待的关键且迫切的问题, 而工业废弃物的资源化是解决问题的重要途径之一^[1]。近几年来, 从冶炼、金属加工和化工等行业产生的工业废弃物中回收利用贵金属已引起国内外的广泛重视^[2,3]。本课题组一直致力于工业废弃物的资源化利用技术研究, 在棕刚玉烟尘、粉煤灰中钾、镓等资源的回收利用方面取得了一定的成果^[4,5]。四氯化钛是海绵钛生产中的重要中间产物, 其精制包括精馏和除钒两个部分。在铜丝除钒精制过程中会产生一种固体与液体混合的废弃物^[6], 具有酸性高 (pH 为 3 ~ 4)、成分复杂 (含有大量铜、钒、钛和氯离子)、治理难度大

等特点。

本工作对这种废弃物 (以下简称钒 - 铜渣料液) 的处置与资源化利用技术进行了探索。在前期对钒 - 铜渣料液的化学成分及矿物成分的研究成果^[7]的基础上, 采用酸碱联合法富集回收其中的铜和钒, 并对工艺中的碱处理和盐酸沉钒过程进行了详细研究。本研究成果不仅对促进海绵钛的清洁生产具有重要意义, 而且对其他含钒和铜废弃物的综合利用也具有参考价值。

[收稿日期] 2008 - 08 - 12; **[修订日期]** 2008 - 09 - 12。

[作者简介] 刘邦煜 (1982 -), 女, 贵州省遵义市人, 博士生, 研究方向为环境矿物学。电话 13984323616, 电邮 liubangyuqq@163.com。联系人: 王宁, 电话 0851 - 5891117, 电邮 nwang@vip.gyig.ac.cn。

1 实验部分

1.1 实验材料

钒-铜渣料液取自遵义钛业有限责任公司, pH 为 4.0, 主要含铜和钒的化合物, 其中液相中铜和钒的质量浓度分别为 5.4 g/L 和 3.6 g/L; 固相中铜和钒的质量分数分别为 39.58% 和 0.42%。根据化学分析及物相分析结果, 钒-铜渣料液的主要成分是: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 CuCl_2 、 H_2VO_3 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等^[7]。

1.2 试剂和仪器

氢氧化钠: 分析纯, 配制成浓度为 8.6 mol/L 的溶液; 氯化铵: 分析纯, 配制成质量分数为 2% 的溶液; 浓硫酸(质量分数为 98%)、盐酸(质量分数为 35%): 分析纯。

HH-4 型数显恒温水浴锅、JJ-1 型精密增力电动搅拌器: 金坛市富华仪器有限公司; LXJ-II 型离心沉淀机: 上海医用分析仪器厂; SXZ-4-10 型马弗炉: 长沙试验电炉厂。

1.3 实验流程及原理

1.3.1 实验流程

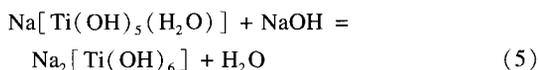
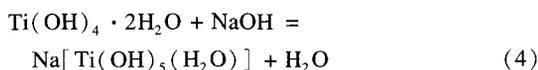
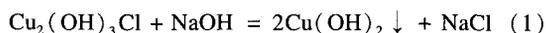
取钒-铜渣料液 500 mL, 在搅拌条件下缓慢加入适量 8.6 mol/L 的氢氧化钠溶液, 加热后恒温反应, 碱处理一定时间。冷却后过滤分离, 获得含钒滤液和铜-钛滤渣。将铜-钛滤渣加入质量分数为 8% 的稀硫酸溶液中进行酸浸处理, 为了提高铜的浸取率, 硫酸应当适当过量, 在 60~65 °C 下搅拌反应 2.5 h, 过滤, 得富钛滤渣和 CuSO_4 滤液, 电解 CuSO_4 滤液得产品阴极铜。

取 300 mL 碱处理后的含钒滤液, 在搅拌条件下缓慢加入适量盐酸, 在一定温度下沉钒反应一定时间。过滤后滤渣用质量分数为 2% 的氯化铵溶液洗涤, 固液比为 1:6, 在 55~60 °C 下搅拌反应 15 min, 所得的聚钒酸铵滤渣在 540~550 °C 下于马弗炉内焙烧 1.5 h, 得红棕色五氧化二钒产品。

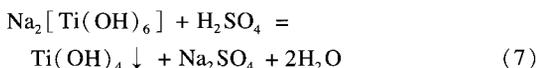
钒-铜渣料液综合利用的实验流程如图 1。

1.3.2 实验原理

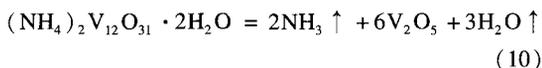
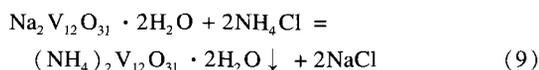
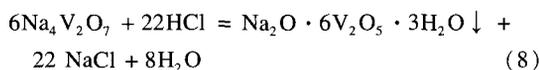
用氢氧化钠溶液处理钒-铜渣料液时, 钒以 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 的形式进入溶液中, 而铜、钛则分别以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及络合物 $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$ 的形式富集在沉淀物中, 从而实现了铜和钒的分离。主要反应方程式见式(1)~(5)。



铜-钛滤渣经过酸浸后, 铜以 CuSO_4 形式进入溶液, 过滤后电解 CuSO_4 滤液得阴极铜。酸浸后 $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$ 又转化成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀析出。反应方程式见式(6)~(7)。



在碱处理后的含钒滤液中加入盐酸可使钒以六聚钒酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 形式沉淀析出, 再用氯化铵溶液洗涤脱除 Na^+ , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 经高温焙烧得到五氧化二钒产品。反应方程式见式(8)~(10)。



所释放的氨气用稀盐酸吸收后转化为氯化铵再返回流程循环利用。

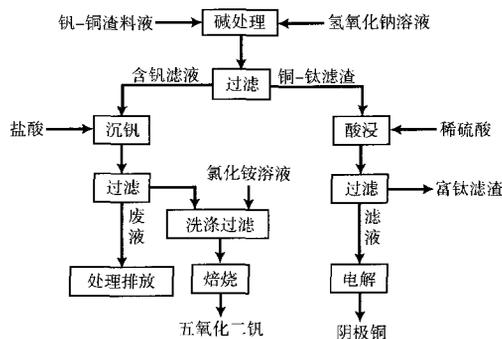


图 1 钒-铜渣料液综合利用实验流程

1.4 分析方法

铜的质量浓度采用沉淀分离-碘量法测定^[8]; 钒的质量浓度采用高锰酸钾-硫酸亚铁铵滴定法测定^[9]; 钛的质量浓度按目视比色法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 碱处理最佳操作条件的确定

以铜沉淀率(铜-钛滤渣中铜的质量与钒-铜

渣料液中铜的质量之比)和钒浸出率(含钒滤液中钒的质量与钒-铜渣料液中钒的质量之比)为考察指标,考察碱处理溶液 pH(通过加入氢氧化钠溶液控制)、碱处理温度、碱处理时间对钒-铜渣料液碱处理效果的影响。碱处理实验结果见表 1。

表 1 碱处理实验结果

方案号	碱处理 溶液 pH	碱处理 温度/℃	碱处理 时间/h	铜沉淀 率, %	钒浸出 率, %
1	10	60	1.0	91.8	27.9
2	11	60	1.0	95.3	40.8
3	13	60	1.0	99.7	79.7
4	14	60	1.0	95.1	84.1
5	12	15	1.0	96.2	56.4
6	12	40	1.0	96.5	63.6
7	12	60	1.0	99.1	63.3
8	12	80	1.0	99.3	62.8
9	12	60	0.5	93.7	51.7
10	12	60	1.0	99.1	65.8
11	12	60	2.0	95.7	46.9

由表 1 中方案 1~4 的实验结果可见:在碱处理溶液 pH 为 10.0~14.0 的范围内,钒浸出率随 pH 的升高而显著增加;铜浸出率先随 pH 的增加而增大,

至 pH = 13.0 时达到最大,其后随着 pH 的增加而降低。这是由于在过碱性条件下,沉淀出的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 又转化为可溶性的络合物 $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ 重新进入溶液。由表 1 中方案 5~8 的实验结果可见,随着温度的增加,铜、钒的分离效果逐渐变好,但当温度达到 60 ℃ 后,增加温度对铜、钒的分离效果影响不大。由表 1 中方案 9~11 的实验结果可见,在碱处理时间为 1 h 时,铜沉淀率和钒浸出率均达最大。因此,综合考虑各因素,得出碱处理最佳的实验条件为:碱处理溶液 pH 12.0~13.0,碱处理温度 60 ℃,碱处理时间 1 h。

2.2 阴极铜的回收

铜-钛滤渣的酸浸实验结果表明,滤渣中 97% 以上的铜以 CuSO_4 的形式转入溶液中形成 CuSO_4 滤液,富钛滤渣中铜的残留量小于 3%。 CuSO_4 滤液电解实验结果见表 2。由表 2 可见,电解过程中电解电流效率均在 88% 以上,原料中带入的微量钒、钛残留物主要在电解母液中富集,对电解影响较小,且实验中电解母液可循环使用 2~3 次。电解得到的阴极铜表面平整光亮、色彩均匀,纯度大于 99%。阴极铜主要杂质成分分析见表 3。由表 3 可见,各项指标均达到 GB/T467-1997《标准阴极铜》规定的要求。最后根据钒-铜渣料液中铜的总质量,计算得出铜的总回收率大于 90%。

表 2 CuSO_4 滤液电解实验结果

试样	CuSO_4 滤液			电解铜		电解残留母液	
	$\rho(\text{Cu})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{V}_2\text{O}_5)/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Ti})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$m(\text{阴极铜})/$ g	电流效率, %	$\rho(\text{V}_2\text{O}_5)/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Ti})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	43.21	0.24	0.010	33.3	88.8	0.19	0.008
2	38.01	0.36	0.009	32.3	90.7	0.24	0.008

表 3 阴极铜主要杂质成分分析

试样	Fe	Ni	Zn	As	Sn	Sb	P	S	Bi
1	0.001 0	<0.000 1	0.001 9	0.000 3	<0.000 1	<0.000 1	0.005 1	0.000 7	0.000 9
2	0.001 5	0.000 6	0.001 8	0.000 3	0	0.001 0	0.004 0	0.006 8	0.000 8

2.3 五氧化二钒的回收

盐酸沉钒实验结果见表 4。由表 4 可见:沉钒溶液 pH 对钒沉淀率的影响更为突出;在沉钒溶液 pH 严格控制在 1.0~1.5、沉钒温度 60 ℃ 左右、搅拌反应 1 h 的条件下,钒沉淀率可达 93% 以上。

盐酸沉钒得到的含钒滤渣中,钒主要是以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和三聚钒酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot$

H_2O) 的形式存在,同时还吸附有 NaCl 、 HCl 等少量杂质。化学分析结果表明:含钒滤渣焙烧后得到的五氧化二钒产品的纯度达到 99% 以上;杂质含量(质量分数)为 Si 0.000 1%, S 0.004 2%, P 0.024%, As 0.001 5%, K_2O 和 Na_2O 0.035%, Fe 0.010%; 各项指标均优于 GB3282-1987《五氧化二钒》冶金 99 级 V_2O_5 的要求。最后根据钒-铜渣料液中钒的

总质量,计算得出钒的总回收率大于75%。

表4 盐酸沉钒实验结果

方案号	沉钒溶液 pH	沉钒温度/ ℃	沉钒时间/ h	钒沉淀率, %
1	0.8~1.0	60	1.0	76.2
2	1.0~1.5	60	1.0	93.1
3	2.0~2.3	60	1.0	21.9
4	1.0~1.5	40	1.0	41.5
5	1.0~1.5	60	1.0	93.1
6	1.0~1.5	80	1.0	92.1
7	1.0~1.5	60	0.5	78.6
8	1.0~1.5	60	1.0	93.8
9	1.0~1.5	60	2.0	93.6

3 结论

a)以精制四氯化钛的铜丝除钒过程中产生的废弃物为原料,采用酸碱联合法,以阴极铜和五氧化二钒的形式回收铜和钒。碱处理及盐酸沉钒是关键的过程。碱处理最佳工艺条件为:碱处理溶液 pH 12.0~13.0,碱处理温度 60℃,碱处理时间 1 h。盐酸沉钒最佳工艺条件为:沉钒溶液 pH 1.0~1.5,沉钒温度 60℃,沉钒时间 1 h。在此条件下,铜的总回收率大于 90%,钒的总回收率大于 75%。制备的产品可达到国家标准的要求。

b)本方法工艺流程简单,产品附加值高,既消除环境污染又实现资源的综合利用,达到变废为宝的目的,具有良好的经济效益和环境效益。

参 考 文 献

- 1 金建英,宋学颖. 固体废弃物的综合利用与资源化. 辽宁工程技术大学学报,2004,23(2):283~285
- 2 刘树根,田学达. 神华废渣的综合利用. 化工环保,2007,27(6):554~557
- 3 李国平,邱阳,夏明芳等. 氟苯生产废水处理及资源化技术. 化工环保,2007,27(5):437~441
- 4 李惠文,王宁,陈业材等. 棕刚玉烟尘回收的环境意义及其矿物学研究. 岩石矿物学杂志,1999,18(4):348~356
- 5 王宁,石莉,陈娟等. 粉煤灰中镉的赋存状态及综合回收利用研究. 矿物学报,2007,27(增刊):396~397
- 6 莫畏,邓国珠,罗方承. 钛冶金. 北京:冶金工业出版社,1998. 248~261
- 7 孙莹,王宁,田元江等. 海绵钛生产中铜丝除钒废弃物的物质组成研究. 矿物学报,2007,27(增刊):392~393
- 8 中国有色金属工业总公司标准计量研究所. 有色金属工业产品化学分析方法标准汇编. 北京:中国标准出版社,1992. 323~326
- 9 冶金工业信息标准研究院标准化研究所. 钢铁及铁合金化学分析方法标准汇编. 北京:中国标准出版社,1993. 401~404
- 10 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析. 北京:地质出版社,1975. 54~56

(编辑 叶晶菁)

· 专利文摘 ·

一种含高浓度硫酸钠的含铬废水处理和资源回收方法

该发明公开了一种含高浓度硫酸钠的含铬废水处理和资源回收方法,其步骤是:(1)将工业生产中的含铬废水先进行过滤,去除废水中的不溶物;(2)将滤液在结晶池中结晶,分离出废水中的硫酸钠;(3)再将滤液分别依次通过阳离子交换柱和阴离子交换柱,对其中有用成分进行吸附;(4)待吸附饱和后,用脱附剂对离子交换柱再生;(5)脱附下来的高浓度脱附液可用于上游生产工段,低浓度脱附液用于配置下一批脱附剂循环套用。利用该方法处理后的含铬废水,铬的质量浓度可降至 0.5 mg/L,达到国家排放标准,且有效成分回收率大于 90%,从而实现了废水的处理和资源的回收。/ CN101234827,2008-08-06

斜板式液膜光电催化处理难降解有机废水的方法

该发明涉及一种斜板式液膜光电催化处理难降解有机废水的方法,用直接热氧化法或溶胶-凝胶法将 TiO₂ 光催化剂固定在不锈钢或钛基底上作光阳极,以 60° 倾斜角放置在反应槽中,光阳极的上部与储液槽相连,底部浸没在废水中;以 Cu 片作阴极,光阳极和 Cu 阴极分别与直流电源的正负极相连接,调节电压为 0.6~1.0 V,用蠕动泵将废水从反应槽泵入储液槽中,使废水经储液槽溢出流过光阳极表面形成一层液膜,激发光只需透过该液膜即可照射到光阳极表面。该发明大大降低了有机废水本身对光的吸收,提高了激发光源的利用率和光电催化降解效率,同时废水的循环流动加快了电极表面和主体溶液物质的交换更新,强化了传质,提高了降解效率。/ CN101254962,2008-09-03