

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710077792.2

[51] Int. Cl.

*C02F 9/04 (2006.01)*  
*C02F 1/58 (2006.01)*  
*C02F 1/66 (2006.01)*  
*C01G 3/10 (2006.01)*  
*C01G 31/02 (2006.01)*  
*C25C 1/12 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年7月29日

[11] 授权公告号 CN 100519447C

[51] Int. Cl. (续)

*C02F 103/34 (2006.01)*

[22] 申请日 2007.6.12

[21] 申请号 200710077792.2

[73] 专利权人 遵义钛业股份有限公司

地址 563004 贵州省遵义市红花岗区舟水桥

共同专利权人 中国科学院地球化学研究所

[72] 发明人 王宁 梁强 田元江 李惠文

刘邦煜 余家华 袁继维 邓华兴

曾天育 郭荣林

[56] 参考文献

CN1644524A 2005.7.27

CN1142110C 2004.3.17

加强氯化"三废"治理 提高环境质量. 张志铭等. 钛工业进展, 第4期. 2001

审查员 张佳

[74] 专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务所

代理人 陈榕坚

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种铜丝除钒精制四氯化钛工艺中所产生废液的处置方法

[57] 摘要

本发明对铜丝进行再生处理时产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液收集合并后, 先采用氢氧化钠溶液进行中和沉淀, 静置, 吸出上部的清液, 余下的沉淀过滤, 滤液与吸出的清液混合, 获得含铜钛滤渣及含钒碱溶液; 然后对上述含铜钛滤渣用水进行洗涤, 再用硫酸浸出, 过滤, 获得浸出液, 滤渣加水洗涤过滤, 滤液与浸出液混合获得硫酸铜溶液, 硫酸铜溶液可送电解, 制备阴极铜; 对上述含钒碱溶液用盐酸中和, 产生红色钒酸钠沉淀, 加水洗涤后用氯化铵进行转化洗涤制备钒酸铵, 钒酸铵加热分解, 获得五氧化二钒。本发明可应用于海绵钛生产、钛白生产、含铜钒矿的浸出和其它含铜、钒废水的处理场所, 具有工艺简单, 回收率高的优点, 综合经济效益好。

1、一种铜丝除钒精制四氯化钛工艺中所产生废液的处置方法，所针对的废液是收集合并铜丝再生处理产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液，其特征在于

先采用氢氧化钠溶液进行中和沉淀，中和沉淀是控制在 pH 值达到 10~14，温度在 60~85℃ 范围内进行搅拌反应，反应完成后，静置，吸出上部的清液，余下的沉淀过滤，滤液与吸出的清液混合，获得含铜钛滤渣及含钒碱溶液；

然后对上述含铜钛滤渣用水进行洗涤，再用硫酸浸出，其工艺条件反应温度为室温~80℃，过滤，获得浸出液，滤渣洗涤过滤，滤液与浸出液混合得硫酸铜溶液；

对上述含钒碱溶液用盐酸中和，产生钒酸钠沉淀，加水洗涤后用氯化铵溶液进行转化洗涤制备钒酸铵，钒酸铵加热分解，获得五氧化二钒。

2、根据权利要求 1 所述一种铜丝除钒精制四氯化钛工艺中所产生废液的处置方法，其特征在于所述硫酸铜溶液，经电解，制备阴极铜，电解后的残留液经添加硫酸后，再返回用于含铜钛滤渣的酸浸处理。

## 一种铜丝除钒精制四氯化钛工艺中所产生废液的处置方法

### 技术领域

本发明涉及一种工业废液的处理方法，特别是四氯化钛生产中铜丝塔除钒工艺所产含铜、钒、钛废液的处理方法。

### 背景技术

粗  $\text{TiCl}_4$  中的钒以  $\text{VOCl}_3$  的形式存在， $\text{VOCl}_3$  使四氯化钛呈黄色，是四氯化钛中氧的主要存在形式，除钒的目的不仅是为了除杂质、脱色，更是为了除氧。

三氯氧钒 ( $\text{VOCl}_3$ ) 沸点 ( $127.2^\circ\text{C}$ ) 与四氯化钛沸点 ( $136.4^\circ\text{C}$ ) 相近，且互溶性好，因此必须采用专门的除钒工艺进行处理，分离粗  $\text{TiCl}_4$  中钒的方法有铜丝（粉）除钒、硫化氢除钒、铝粉除钒及矿物油除钒等，目前国内用得最广而且比较成熟的是铜丝除钒：在铜丝塔中铜丝将  $\text{TiCl}_4$  中的  $\text{VOCl}_3$  还原成  $\text{VOCl}_2$ ，同时生成  $\text{CuCl}$ ，它们沉淀析出粘附在铜丝上，从而与  $\text{TiCl}_4$  分离，达到精制除钒目的。

随着铜丝表面沉积的  $\text{VOCl}_2$  和  $\text{CuCl}$  增多，铜丝的还原活性降低，最后不得不打开铜丝塔，对铜丝进行再生处理：首先用水冲洗铜丝表面的沉积物，然后放入浓盐酸酸洗。这个过程的劳动强度大，且在冲洗过程中排放的冲洗废液中含有铜、钒、钛、铬等金属以及四氯化钛水解产物，具有酸度高（ $\text{pH}$  值  $< 1$ ）、铜、钒、钛、铬等金属含量高的特点，三废的治理的难度较大。如直接排放不仅对环境造成的影响大，而且造成铜、钒、钛资源的浪费。根据初步测算，在年产 1 万吨海绵钛的企业中，在除钒工艺中的铜可达 200 多吨，五氧化二钒 300 多吨、

二氧化钛 100 吨以上。

目前，铜丝除钒精制  $TiCl_4$  工艺所产废液只作简单沉降分离后，送废水站与其它工业废水混合一起处理，废液中的铜、钒和钛无法回收，不仅造成铜、钒、钛资源浪费，而且增大了废水净化的难度。

## 发明内容

为了提高四氯化钛生产过程中资源的综合利用率，降低废水净化的成本，保护环境，本发明的目的在于提供一种铜丝除钒精制  $TiCl_4$  工艺中所产废液的处置方法，以回收废液中的铜和钒。

本发明的技术方案是：

一种铜丝除钒精制  $TiCl_4$  工艺中所产废液的处置方法，在对铜丝进行再生处理时产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液收集合并后；

先采用氢氧化钠溶液进行中和沉淀，反应完成后，静置，吸出上部的清液，余下的沉淀过滤，滤液与吸出的清液混合，获得含铜钛滤渣及含钒碱溶液；

然后对上述含铜钛滤渣用水进行洗涤，再用硫酸浸出，过滤，获得浸出液，浸出渣加水洗涤过滤，滤液与浸出液混合获得硫酸铜溶液，硫酸铜溶液可送电解，制备阴极铜，本发明可通过硫酸铜形式回收铜，也可再通过电解铜形式回收铜；浸出渣经焙烧处理，获得一种含铜、钒的二氧化钛，其颜色为黄绿色。

对上述含钒碱溶液用盐酸中和，产生红色钒酸钠沉淀，加水洗涤后用氯化铵溶液进行转化洗涤制备钒酸铵，钒酸铵加热分解，获得五氧化二钒。

所述采用氢氧化钠溶液进行中和沉淀是控制在 pH 值达到 10~14 后，温度在 60~85℃ 范围内进行搅拌反应。

所述含铜钛滤渣用硫酸浸出，其工艺条件反应温度为室温~80℃。

所述硫酸铜溶液送电解,制备阴极铜,可以是电解后的残留电解液经添加硫酸后,再返回用于含铜钛滤渣的酸浸处理,以提高铜的回收率。

本发明可从铜丝除钒精制  $TiCl_4$  工艺所产废液中回收铜,五氧化二钒等物质。回收的阴极铜达到标准阴极铜标准(阴极铜 GB/T467-1997),回收的五氧化二钒达到化工级五氧化二钒标准(五氧化二钒 GB3283-87),且铜回收率大于85%,钒回收率大于80%。

本发明可应用于海绵钛生产、钛白生产、含铜钒矿的浸出和其它含铜、钒废水的处理场所,具有工艺简单,回收率高的优点,综合经济效益好。

### 具体实施方式

下面结合实施例,对本发明作进一步描述:

#### 实施例1

将铜丝进行再生处理时产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液合并,取合并的废液2.5升,加热至 $60^{\circ}C$ ,在搅拌作用下添加8.6N氢氧化钠溶液进行中和,在pH值达到11~12后,控制温度在 $60\sim 85^{\circ}C$ 范围内搅拌反应1小时。反应完成后,静置18小时,吸出上部的清液,余下的沉淀离心过滤,获得含铜钛的滤渣及滤液,滤液与吸出的清液混合,得到含钒碱溶液2.34升,经分析含钒为 $9.87g/L$ ;

对含铜钛滤渣用水进行两次洗涤,第一次添加2升水,在 $70\sim 80^{\circ}C$ 温度下搅拌洗涤30分钟后,离心过滤,获得洗水1.82升;第二次添加2升水,于常温下搅拌洗涤40分钟后,澄清,过滤,获得洗水1.75升。经过两次洗涤后的含铜钛滤渣重89.15g,经分析含铜52.02%、 $V_2O_5$  3%、Ti12.52%;

含铜钛滤渣采用硫酸浸出:取8%硫酸溶液1升,在搅拌作用下加入洗涤后

的含铜钛滤渣 80 g，并在室温下反应 2.5 小时后，过滤，获得浸出液 850ml，浸出渣用 150ml 水在室温下搅拌洗涤 30 分钟后过滤，滤液与浸出液混合获得硫酸铜溶液 1020ml，其铜含量约 40g/L，游离硫酸 20g/L；

对获得的硫酸铜溶液在电压 2.2~2.5V，电流密度 120~150A/m<sup>2</sup>，电解温度 52~56℃，同名电极距 60~70mm 条件下电解 19 小时 35 分钟，得电解铜 36.5 克。电解后的残留液经分析含铜 3.084g/L。

从上述 2.34 升含钒碱溶液取 300ml，加热至 60℃，在搅拌作用下添加 0.9824N 盐酸中和到 pH 值 1，并在保温条件下继续搅拌反应 30 分钟，过滤后获得滤液 425ml，其中含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.27g/L；红色钒酸钠沉淀烘干后重 2.82 克，经分析含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>77.1%，Na<sub>2</sub>O3.2%。产生钒酸钠沉淀，加水洗涤后用氯化铵溶液进行转化洗涤制备钒酸铵，钒酸铵加热分解，获得五氧化二钒，五氧化二钒达到化工级五氧化二钒标准。

## 实施例 2

将铜丝进行再生处理时产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液合并，取合并的废液 3 升，加热至 55℃，在搅拌作用下添加 8.6N 氢氧化钠溶液进行中和，在 pH 值为 14 后，控制温度在 60℃下搅拌反应 3 小时，静置 24 小时，吸出上部的清液，余下的沉淀离心过滤，获得含铜钛滤渣及滤液，滤液与吸出的清液混合，得到含钒碱溶液 3.18 升，经分析含钒为 9.29g/L。

对上述含铜钛滤渣用水进行两次洗涤，第一次添加 2 升水，在常温下搅拌洗涤 30 分钟后，离心过滤，获得洗水 2.015 升，含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.92g/L，Na<sub>2</sub>O3.49g/L；第二次添加 3L 水，于室温（10℃）下搅拌洗涤 30 分钟后，离心过滤，获得洗水 2.82 升，含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.19 g/L，Na<sub>2</sub>O0.5g/L。两次洗涤后的含铜钛滤渣重 113.45g，经分析含铜 47.88%，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>1.54%。

取电解后的残留电解液（铜含量 8.26g/L，游离硫酸 68.57g/L）1 升，缓慢添加 5ml 分析纯浓硫酸，搅拌均匀后，加热到 50℃，在搅拌下，缓慢加入上述制备的含铜钛滤渣 71g，加完后升温至 80℃，反应 1 小时。溶液静置 24 小时后离心过滤，获得浸出液 905ml；浸出渣用 150 毫升水在室温搅拌洗涤 30 分钟，离心过滤，获滤液 135ml 与浸出液合并成 1040ml 硫酸铜溶液。洗涤后的浸出渣烘干后重 18.1 克。获得的硫酸铜溶液及浸出渣成分如表 1：

表 1 硫酸铜溶液及浸出渣化学成分

	Cu	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na	Ti	Fe	Cl
硫酸铜溶液 (g/L)	38.01	0.36	1.14	0.09	0.89	0.0019
硫酸浸出渣 (wt%)	4.66	2.64		37.01		

对获得的硫酸铜溶液在电压 2.2~2.5V，电流密度 120~150A/m<sup>2</sup>，电解温度 52~56℃，同名电极距 60~70mm 条件下电解 15 小时 30 分钟，得电解铜 32.25 克；浸出渣经焙烧处理，获得一种含铜、钒的二氧化钛，其颜色为黄绿色。

取上述含钒碱溶液 2.88L，加热至 55℃，在搅拌作用下添加 2N 盐酸中和到 pH 值 1，并在保温条件下继续搅拌反应 1 小时，过滤后获得滤液 3.3L，红色钒酸钠沉淀烘干后重 25.6 克，经分析含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 79%，Na<sub>2</sub>O 5.28%。

制得的钒酸钠按水：钒酸钠为 1：6（质量比）比例，加水在常温下搅拌洗涤 5 分钟，并在抽滤时再用同量水冲洗三次后，用 2%氯化铵溶液按固液比（质量比）为 1：6，在 60℃ 温度，搅拌洗涤时间 15 分钟条件进行转化洗涤制备钒酸铵，制成的钒酸铵中含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 88.24%，Na<0.01%。钒酸铵进一步在 540~550℃ 温度下加热分解 1.5 小时，获得五氧化二钒，经分析 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量为 99.75%。

### 实施例 3

将铜丝进行再生处理时产生的水冲洗废液及盐酸酸洗废液合并，取合并的废液 16L，分别放在两个搪瓷桶内（每桶放 8L）加热到 50~55℃，在搅拌作用下添加 8.6N 氢氧化钠溶液进行中和，在 pH 值为 14 后，控制温度在 65~75℃ 搅拌反应 1.5 小时。反应完成后，静置 24 小时，吸出上部的清液，余下的沉淀用抽滤，获得含铜钛滤渣及滤液，滤液与吸出的清液混合，得到含钒碱溶液 15.35L，经分析含钒为 9.43g/L。

对获得的含铜钛滤渣用水进行两次洗涤，第一次添加 12 升水，在 50~70℃ 温度下搅拌洗涤 30 分钟后，抽滤，获得洗涤水 pH 值 10.5~11；第二次添加 8 升水，于 60~70℃ 温度下搅拌洗涤 1 小时后，澄清、抽滤，获得洗水 pH 值 9~9.5。洗水 7.115 升，含  $V_2O_5$  0.4g/L。两次洗涤后的含铜钛滤渣重 668.75g，经分析含铜 55.68%， $V_2O_5$  3.51%，Ti 12.47%， $Na_2O$  0.7%。

采用硫酸浸出：取 8% 硫酸溶液 1 升，加热至 50℃ 后，在搅拌作用下加入洗涤后的含铜钛滤渣 75 g，并在 60℃ 温度下反应 1.5 小时后，过滤，得浸出液 880ml，滤渣用 150ml 水在室温下搅拌洗涤 30 分钟后离心过滤，滤液与浸出液混合获得硫酸铜溶液 1050ml；洗涤后的浸出渣烘干后重 20.9 克。

对获得的硫酸铜溶液在电压 2.2~2.5V，电流密度 120~150A/m<sup>2</sup>，电解温度 52~56℃，同名电极距 60~70mm 条件下电解 16 小时，得电解铜 31.7g；电解后的残留液经分析含铜 3.61g/L。

取上述含钒碱溶液 3L，加热至 55℃，在搅拌作用下添加 2N 盐酸，中和到 pH 值 1.3，并在 60~65℃ 温度条件下继续搅拌反应 1 小时，抽滤，并用 300mL 水进行冲洗，共获得提钒残液 3267ml，含  $V_2O_5$  0.44g/L。红色钒酸钠沉淀烘干后重 28.2 克，经分析含  $V_2O_5$  68.28%， $Na_2O$  12.69%。



制得的钒酸钠按水：钒酸钠为 6: 1 (质量比) 比例，加水在 60℃ 下搅拌洗涤 15 分钟，洗涤后，用 2% 氯化铵溶液按固液比为 1: 6 (质量比)，在 60℃ 温度，搅拌洗涤时间 15 分钟，进行转化洗涤制备钒酸铵。制成的钒酸铵中含  $V_2O_5$  85.65%， $Na_2O$  0.12%。钒酸铵进一步在 540 ~ 550℃ 温度下加热分解 1.5 小时，获得五氧化二钒，经分析  $V_2O_5$  含量为 99.15%。