离子交换净化沉钒废水

张传武

（峨眉铁合金厂）

选用大孔强碱性阴离子交换树脂D201，用离子交换法处理沉钒尾液，在技术上是完全可行的。D201树脂进一步试验表明，离子交换处理沉钒尾液在经济上是合理的。有价元素钒、铬得以进一步回收，并解决了对环境的污染。

一、离子交换净化沉钒废水的机理

生产V_2O_5时，产出大量含钒(V^{5+})和铬(Cr^{6+})的废水，成份见表1。其中Cr^{6+}远远超过工业排放标准。钒的工业排放标准至今未见明确规定。据资料[1]介绍，铬化合物、V^{5+}对人和温血动物、鱼类、农作物、水体自净化作用有不同程度的影响，对水体染色也相当严重。因此，沉钒废水必须经过净化处理后方能排放，否则会对环境造成严重污染。

酸性铵盐沉钒废水主要物化性质 表1

成份	V^{5+}	Cr^{6+}	Si	Fe	Ca	Mg	Mn	Na_2SO_4	悬浮物	温度	颜色	味	油类	pH
含量 mg/l	40～100	40～100	100～200	2～5	65～220	30～120	30～50	40000～70000	70～100	80～85℃	黄色	异味	少许	2.5～3.0

钒的价电子结构为（n－1）d^3nS^2（n＝4），最高氧化态为＋5。由于钒（V^{5+}）具有较大的电荷半径比，所以在水溶液中，钒以钒氧基(VO^{3+}、VO_2^+)或含氧酸根(VO_3^-、VO_4^{3-})等多种聚集状态存在。钒酸盐在溶液中的存在形式取决于溶液的酸度。由资料[2]知，钒氧键并不牢固，其中氧离子(O^{2-})可能同氢离子(H^+)结合成水。如向正钒酸根（VO_4^{3-}）的溶液中加入酸，使pH值逐渐下降，生成不同聚合度的钒酸根，其变化如下：

$$VO_4^{3-} \xrightarrow{H^+} V_2O_7^{4-} \xrightarrow{H^+} V_3O_9^{3-} \xrightarrow{H^+}$$

V：O　1：4　　1：3.5　　1：3

$$V_{10}O_{28}^{6-} \xrightarrow{H^+} H_2V_{10}O_{28}^{4-}$$

1：2.8　　1：2.8

$$\xrightarrow{H^+} VO_2^+$$

1：2

钒酸根在溶液里存在的形态不仅与pH值有关，而且还与钒的浓度有关，见图1[3]。酸性铵盐沉钒废水pH值一般在2.5—3.0之间，钒浓度为40—100mg/l（即$-\log[V]=2.7\sim3.1$），处于图1

EF线附近，此时废水中的钒不仅以$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$等阴离子存在，而且存在微量VO_2^+阳离子。

铬的价电子结构为（n－1）d^5ns^1（n＝4），最高氧化态为6＋。沉钒废水中的铬以铬酸根阴离子状态存在。

综上所述，沉钒废水中的有毒元素

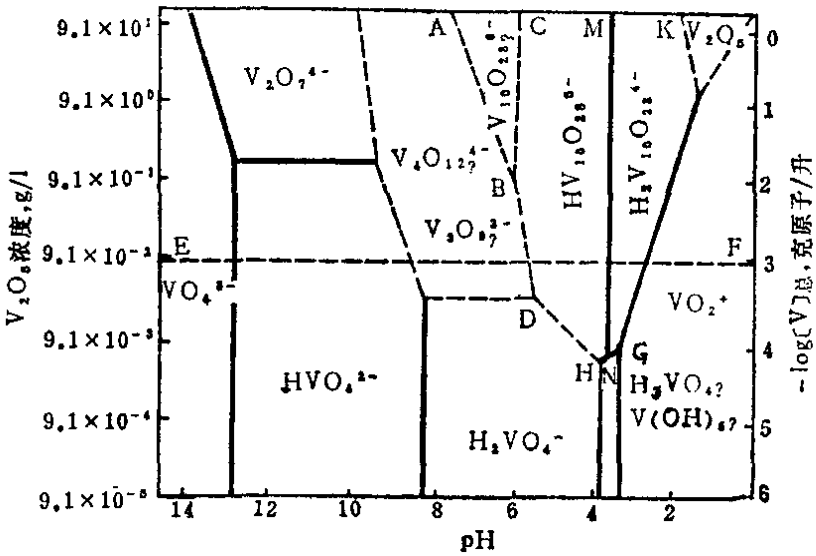

图1　钒在不同pH及总钒浓度下所呈状态概略图

V^{5+}和Cr^{6+}绝大部份都以阴离子状态存在，这为用阴离子交换树脂净化含有钒、铬的废水提供了可能。

由于废水中还存在着大量的硫酸根阴离子，因此应将市售阴离子交换树脂用4％硫酸预处理，转换成硫酸型。

由图1可知，不同pH值条件下，阴离子交换树脂对钒酸根阴离子的交换反应是不同的。当沉钒废水的pH值在2.5—4之间时，钒在溶液中主要以$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$、$HV_{10}O_{28}^{5-}$离子存在。交换反应为：

$$5R_2SO_4+2HV_{10}O_{28}^{5-}=2R_5HV_{10}O_{28}+5SO_4^{2-}$$

当pH＜2时，稀钒溶液中钒主要以VO_2^+离子存在，阴离子交换树脂对钒交换不完全。

铬酸根在溶液中存在着如下平衡：

$$CrO_4^{2-}+H^+\rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$$

故在酸性溶液中，Cr^{6+}主要以$Cr_2O_7^{2-}$离子存在。交换反应为：

$$R_2SO_4+Cr_2O_7^{2-}\rightarrow R_2Cr_2O_7+SO_4^{2-}$$

因此，将废水pH值控制在3—4时，钒酸根阴离子和重铬酸根阴离子均能被很好吸附。

从废水成份复杂、含有油类、温度较高及多钒酸根阴离子半径大等特性考虑，选择抗污染能力强、耐磨强度高、交换速度快、交换容量大、使用温度较高的大孔强碱性阴离子交换树脂较为理想[4]。

二、离子交换净化沉钒废水的可能性

试剂：NaOH和浓H_2SO_4（分析纯），NaCl（工业纯），Na_2CO_3和30％液体碱（工业品）。

实验仪器：S—29A型酸度计，751比色计。

分析方法：Cr^{6+}：二苯阶肼比色法，V^{5+}：H_2O_2—PAR比色法。

1.静态实验

实验用工业沉钒废水，其中V^{5+}=55mg/l，Cr^{6+}=58.6mg/l，用NaOH调pH=3—4，过滤，t液=20～25℃。

阴离子交换树脂采用717、79—K、D290、D201。它们的物化性能见表2(5)。

实验方法：量取上述四种硫酸型树脂各10ml，分别置于200ml沉钒废水中，4 h后，测定平衡液中钒、铬含量，结果见图2、3。从图2、3看出，实验的四种树脂在不同pH值条件下对钒（V^{5+}）和铬（Cr^{6+}）均有一定的吸附能力。

2.动态试验

实验用工业沉钒废水，配入粉状V_2O_5

各种树脂的主要物化性能表 表2

产品牌号	产品名称	外观	交换容量 毫克当量/克(干)	耐磨率 %	粒度 mm	湿真比重	湿视密度 g/ml	含水量 %	生产厂
717	强碱性苯乙烯型阴离子交换树脂	淡黄色至金黄色球状颗粒	≥3.0	95	0.3～1.2	1.06～1.11 (20℃)	0.65～0.75	40～50	南开化工厂
79—K	苯乙烯型大孔弱碱阴离子交换树脂	浅黄色	3.2 (企标)	90 (企标)	0.3～1.2		0.65～0.70	50～60	宜宾化工厂
D290	大孔强碱性苯乙烯型阴离子交换树脂	乳白色不透明球状颗粒	≥3.0		0.2～0.4	1.05～1.10	0.65～0.70	60～65	南开化工厂
D201 (761)	大孔强碱性苯乙烯型阴离子交换树脂	白色球状颗粒	4.0±		0.3～1.5	1.06	0.70～0.75		上海树脂厂

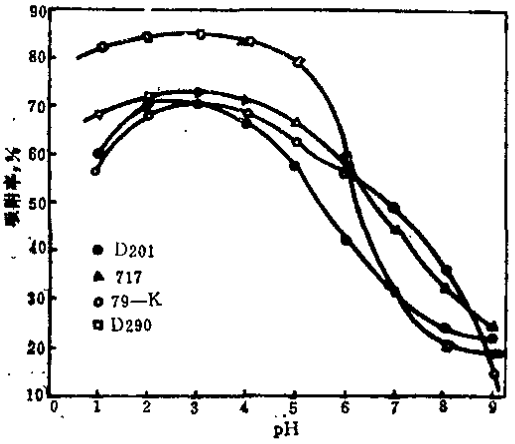

图2 pH值对铬吸附率的影响曲线

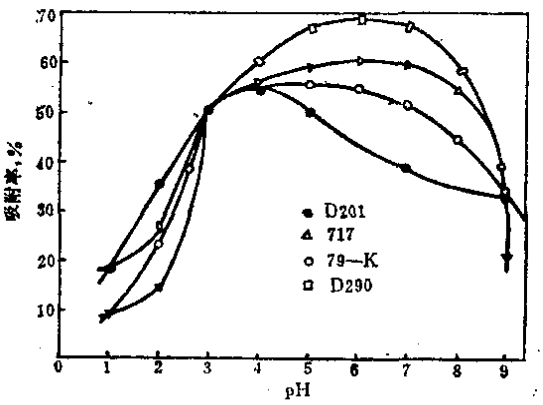

图3 pH值对钒吸附率的影响曲线

和重铬酸钾，使废水V^{5+}为300mg/l，Cr^{6+}为300mg/l，用NaOH调溶液pH＝3～4，过滤，t＝20～25℃。

根据静态实验结果和四种实验树脂的物化特性和经济性，选用717和D201两种强碱性阴离子交换树脂进行动态对比实验。

实验方法：量取717和D201树脂各50ml，分别装入100ml玻璃滴管中，换型后以5ml/min的速度与上述废水顺流交换，每接取1000ml流出液，测定一次钒和铬，直至铬钒饱和为止。在不同pH条件下，717和D201对V^{5+}和Cr^{6+}的交换容量见图4、5。

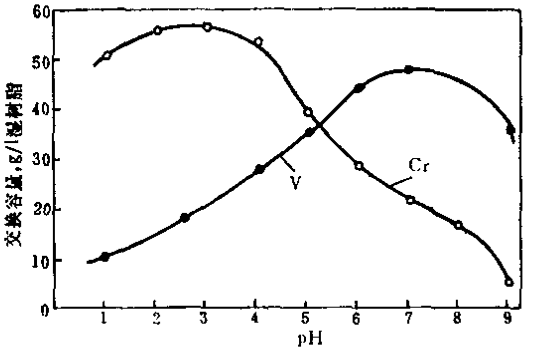

图4　717树脂对铬饱和时交换容量曲线

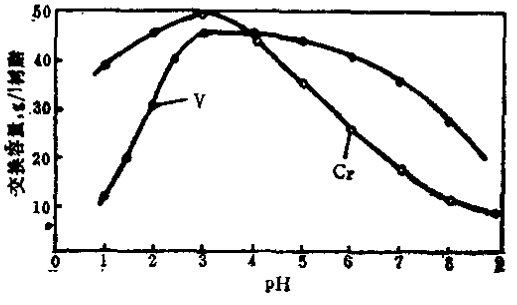

图5　D201树脂对铬饱和时交换容量曲线

实验表明，717在pH＝5.2左右时，对铬和钒的交换容量才接近，钒、铬总交换容量可达70g/l湿树脂，流出液Cr^{6+}＝0.5mg/l时，V^{5+}＝10mg/l左右。D201在pH为3—4时，钒铬总交换容量几乎相等，且pH＝3左右，钒铬总交换容量可达98g/l湿树脂。流出液Cr^{6+}＝0.5mg/l时，V^{5+}≤2mg/l。工业沉钒废水pH＝2.5～3.0，接近D201对废水中钒铬交换的最佳pH范围。因此，D201比717净化沉钒废水更理想。交换采用D201硫酸型交换树脂56cm×6.5cm²的验证实验结果见表3，这与小试验结果相一致。

3. D201扩试

为了得到较全面的技术经济指标，对D201进行了扩试。

选用D201硫酸型树脂56cm×64cm²进行双阴柱全饱和交换。工业沉钒废水用Na_2CO_3（工业品）调pH＝3左右，经废树脂过滤后以15—30l/h流速进行顺流交换．交换结果见图6，再生结果见图7。

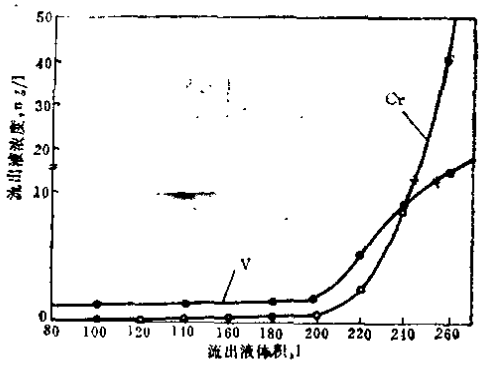

图6　Ⅰ柱—2交换曲线

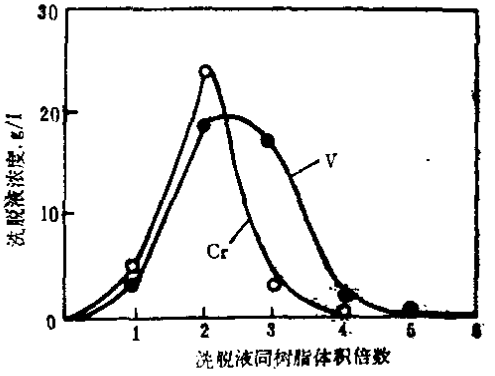

图7　3%NaOH＋6%NaCl洗脱曲线

用D201净化沉钒废水收支概算见表4。由表4可知，不计运行费、设备折旧费以及$Na_2Cr_2O_7$及食盐的回收收入等，基本

D201(761) 验证实验结果 表3

项目 / 柱别	流入液 批号	流入液 体积 l	流入液 含V g/l	流入液 含Cr g/l	流入液 pH	交换流量 ml/min	铬饱和时交换容量 g/l湿D201 V	铬饱和时交换容量 g/l湿D201 Cr	淋洗液 种类	淋洗液 树脂体积倍数	洗脱率 % V	洗脱率 % Cr	洗脱液 平均含量.g/l V	洗脱液 平均含量.g/l Cr	洗脱液 平均含量.g/l pH	洗脱液 富集倍数 V	洗脱液 富集倍数 Cr
Ⅰ柱—1	1	180	0.076	0.0604	3	10	38.76	31.05	2%NaOH+9%NaCl	2.85	96.04	99.31	13.06	9.93	8~9	171.4	164.4
Ⅰ柱—2	1	46	0.0625	0.0658	3	20	44.26	38.85	6%NaOH 和 6%NaCl	3	97.5	100	14.428	13.312	8~9	127.6~230	145.9~202.3
	2	44	0.0625	0.0676	3												
	3	55.5	0.0675	0.0658	3												
	4	59.5	0.13	0.0912	3												
	5	13	0.113	0.0818	3												
Ⅱ柱—1	1	32	0.073	0.107	3	20	21.08	41.78	6%NaOH	3	97.23	78.6	6.8	10.8	8~9	93~151	100~113
	2	118	0.045	0.095	3												
Ⅱ柱—2	1	34	0.118	0.0818	3	20	41.31	28.64	3%NaOH 和 6%NaCl	3	96.39	99.78	13.275	9.33	8~9	117~227	109~141
	2	48	0.1225	0.0853	3												
	3	56	0.0584	0.066	3												
	4	8	0.0628	0.0714	3												

D201树脂净化沉钒废水收支概算表　　表 4

序号	项目	单耗 kg/m³废水	数量 t/Y	单价 元/吨	金额 元/年	占总耗 %	备注
一	支出						按6万m³/年废水计算
1	Na_2CO_3(工业品)	1.143	68.58	230	15773.40	28.70	
2	淋洗再生耗碱	0.41	28.28	200	5656.00	10.29	30%液碱
3	淋洗再生耗食盐	0.283	16.98	300	5094.00	9.27	
4	4%H_2SO_4换型	0.13	7.52	150	1128.00	2.05	
5	D201 树脂	0.0133	0.8	18000	14400.00	26.20	按寿命五年计算
6	白球树脂	0.00667	0.4	5500	2200.00	4.00	按寿命五年计算
7	沉钒加工费		5.128	908.24/tV_2O_5	4657.45	8.47	按V_2O_5车间82年8～10月平均数算
8	V_2O_5溶化加工费		5.128	1181.54/tV_2O_5	6058.94	11.02	同上
	小计				54967.79	100	
二	收入	单位收入 kg/m³废水				占收入 %	按6万m³废水/年计算
1	片状V_2O_5	0.085	5.128	21500	110252.00	100	
2	$Na_2Cr_2O_7$	0.15	8.7318				暂不计入
3	NaCl		16.98				同上
	小计				110252.00	100	
	盈余				55284.21		

相当，但不缴纳排污费和罚款，在经济上是合算的。此外还解决了沉钒废水造成的污染，利国利民。

三、结　论

1.实验证明，用大孔强碱性阴离子交换树脂D201净化沉钒废水是可行的，它不仅能解决V^{5+}和Cr^{6+}的污染，而且还能回收有价元素钒和铬。

2.交换条件

pH＝3～4

温度：20～60℃

流速：5～10m/h

交换方式：顺流双阴柱全饱和交换

交换容量：V^{5+}＝27～41g/l湿D201

Cr^{6+}＝38～49g/l湿D201

3.吸附钒、铬后的树脂经洗脱再生后，还可以回收钒、铬酸钠及V_2O_5。

4.本方法净化沉钒废水设备较复杂，一次投资较高，但操作简单，处理效果稳定。

参考文献

〔1〕Я.M.格鲁什科著，工业污水中的有毒金属及其无机化合物，科学出版社，1979，71—74、177—190.
〔2〕无机化学编写组，无机化学（下册），人民教育出版社，1978，283—284.
〔3〕刘伯琴，有色金属（冶炼部份），5(1981)，23.
〔4〕第十设计院编，纯水制备，国防工业出版社，1972，65.
〔5〕树脂厂产品目录.