离子交换法回收沉钒废液中钒、铬

符迈群　黄焕利　何晋秋　陈镒

（成都科技大学化学系）

探讨了铬、钒的离子交换规律，并对含钒废液酸度、交换流速、再生洗脱方式、再生剂及其用量等条件进行了研究，确定了交换和再生的工艺条件，提出了处理沉钒废液的试验流程。

以雾化钒渣为原料的水法提钒厂的铵盐沉钒废液中，含有钒（以五价形式存在）、铬（以六价形式存在）及大量钠盐，铬、钒污染环境，对人民健康危害甚大，各国卫生部门都对其含量规定了排放标准。铵盐沉钒废液中铬、钒的含量都远远超过规定之标准。国内钒厂对沉钒废液一般只作了部份处理，或完全未予处理。

近年来，我们用离子交换法对钒厂沉钒废液的处理及回收系统进行了研究。基本上查明了交换和再生的规律，选择了较为适宜的交换和再生的流程、方式及条件。在小试的基础上进行了扩大试验，为建立一套完整的沉钒废液处理装置提供了依据。

一、实验部份

（一）主要原料及试剂

1.实验所用酸性铵盐沉钒废液的成份如表1所示。

酸性铵盐沉钒废液中主要成份含量　　表1

成　份	V^{5+}	Cr^{6+}	Na_2O-K_2O	SiO_2	Fe	P	As	Mn
浓度，克/升	0.05～0.1	0.05～0.25	～30	0.2～0.3	0.003～0.005	0.001～0.004	0.0002	微　量

2.强碱性阴离子交换树脂：717型强碱性阴离子交换树脂，宜宾化工厂生产。其主要性能如下：外观淡黄色透明珠体；粒度30～60目；交换容量（干）2.8毫克当量/毫升；注视密度0.65～0.75；使用时最高允许温度60℃。

3.烧碱、食盐系化学纯，纯碱、硫酸为工业品。

（二）分析方法

钒：用4—（2吡啶偶氮）间苯二酚（PAR）比色法测定。

铬：用二苯卡肼比色法测定。

（三）实验流程及操作

铵盐沉钒废液中，除钾、钠离子外，其它重金属离子极微。因此，只用阴柱吸附废液中的钒和铬。实验证明，用单阴柱

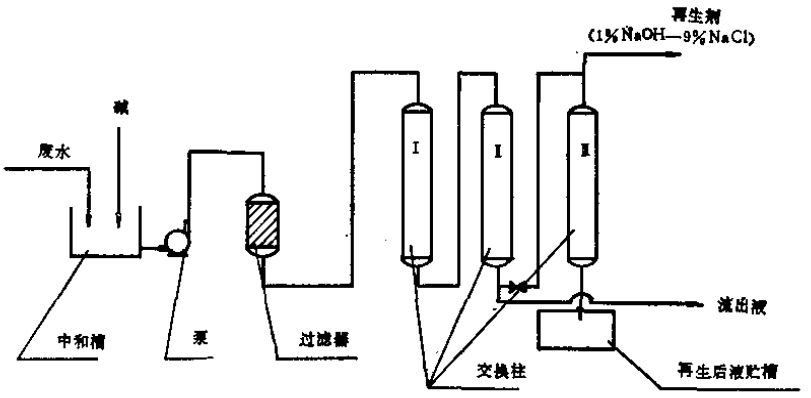


图1 离子交换双阴柱流程图

吸附钒、铬，不可能达到所需要的工作交换容量，试验中我们采用了双阴柱流程，其流程如图1。

交换柱为 ϕ 12×600毫米的玻璃柱(其中两柱进行交换，另一柱再生)，每柱装预处理好的硫酸型717型强碱性离子交换树脂20毫升，树脂装填高度约20厘米。

试验时，按以下操作进行：调节好废液的酸度，由中和槽经过滤器后以8米/小时的流速进入I柱，进行离子交换；当Cr^{6+}泄漏量达0.5毫克/升时，再串联II柱，使废水通过II柱；当II柱Cr^{6+}泄漏量达0.5毫克/升时，达交换终点，I柱停止交换并进行再生，再串联II柱和III柱进行交换，这样依次循环。试验结果载于表2中。

在试验中，对废液酸度、交换流速、再生方式、再生剂及其用量等条件进行了研究，最后选择了以下条件：

交换流速：约8米/小时

酸度控制：PH～4

交换终点：第二柱Cr^{6+}泄漏量达0.5毫克/升

再生方式：顺流

再生剂：1%NaOH—9%NaCl混合液

再生剂用量：(树脂体积倍数) 2.5～3

工艺流程试验结果 表2

周期	工作交换容量 毫克/毫升一湿树脂			再生率，%	
	Cr	V	合计	Cr	V
1	32.5	15.4	47.9	100	100
2	32.0	15.4	47.0	100	100
3	29.2	15.5	44.7	100	87
4	20.6	17.5	47.1	100	70
5	31.2	9.6	41.3	100	100
6	30.6	15.4	47.5	95	100
7	37.8	15.1	52.8	86	100
8	32.7	18.3	51.0	72.7	100
9	32.4	16.6	49.0	100	100
10	32.0	19.9	51.9	100	100
11	32.1	18.2	50.2	100	100
12	27.6	24.2	51.8	71	79.9
13	29.8	14.2	44.0	74	44.5
14	32.7	12.8	45.0	84	85.5
15	30.2	12.7	43.0	94	88.5
16	30.8	15.5	46.0	97.15	100
17	31.3	18.0	49.0	94.98	100
18	30.9	15.1	46.0	95.6	100
19	30.5	23.2	53.5	92.6	100
20	33.6	23.4	57.0	100	100
21					
22	29.0	16.9	45.8	81.89	89.2
23	30.9	16.75	46.8	86.8	100

再生流速：0.3米/小时。

在上述工艺条件下，进行了20多个周期的试验。由表2可以看出，树脂对铬的工作交换容量20—30毫克当量/毫升—湿树脂，对钒的工作交换容量9—15毫克当量/毫升—湿树脂。对钒、铬的总工作交换容量可达40—50毫克/毫升—湿树脂，且在较长期的运转中，基本上保持稳定，说明树脂具有一定的抗氧化能力和抗污染能力。在树脂上铬的洗脱率一般大于85%，钒的洗脱率大于95%。

交换后的流出液 Cr^{6+} <0.5毫克/升，V^{5+} <10毫克/升（见表3）。

达到了全部去铬，大部份去钒的目的。除去了钒、铬的流出液含50～70克/升 Na_2SO_4，用中和—蒸发结晶法回收其中的芒硝。结晶后母液中所含的少量钒，经除杂质处理后，返回浸出工段，基本上达到了闭路循环。

洗脱液中除钾、钠以外，其它杂质含量较低，此种洗脱液含钒5～8克/升，铬8～12克/升（见表4）。用酸性铵盐沉钒法分离钒、铬，回收的五氧化二钒可达化学纯品位[1]，沉钒后的含铬溶液经一定的化学处理后用作鞣革剂。

酸性铵盐沉钒废液交换后流出液的成份　　表3

成　份	V	Cr	$Na_2O—K_2O$	SiO_2	Fe	P	As	Mn
沉钒废液 克/升	0.05～0.1	0.05～0.25	～30	0.2～0.3	0.03～0.005	0.001～0.004	0.0002	微　量
交换后流出液 克/升	～0.01	<0.00005	30～50	～0.2	～0.004	～0.002	0.0001	微　量

洗　脱　液　的　成　份　　表4

成　份	V^{5+}	Cr^{6+}	$Na_2O—K_2O$	SiO_2	Fe	P	As	Mn
洗脱液，克/升	5～8	8～12	～70	～0.2	～0.06	～0.06	0.0001	微　量

二、结果和讨论

1．PH值对树脂吸附钒、铬的影响

交换溶液的PH值对树脂吸附钒、铬的影响很大。在试验时，准确量取20毫升预处理好的湿树脂，装入交换柱中，用4%H_2SO_4转为硫酸型，然后将一定PH值的含钒、铬溶液，以约8米/小时的流速流入交换柱，进行离子交换。在动态条件下分别测定树脂吸附钒、铬的漏穿容量，实验结果如图2所示。

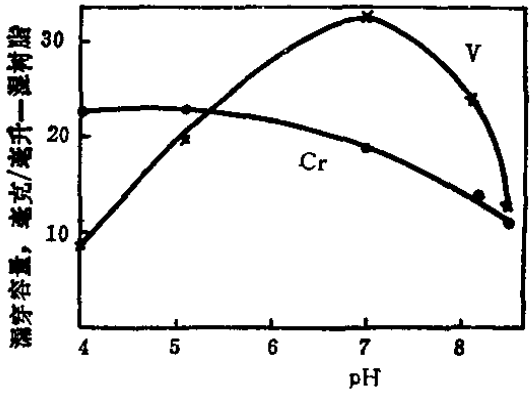


图2　PH值对树脂吸附钒、铬的影响

由图2可见，在试验的PH值范围内，树脂吸附六价铬的漏穿容量随PH值的减

少而增大；树脂吸附五价钒的漏穿容量在PH值减小到7左右达到极大，随后则明显地减小。

PH值对树脂吸附钒、铬漏穿容量的影响与钒、铬在溶液中的状态随PH值的变化有关。六价铬在溶液中存在着下列平衡关系式：

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

按照上述平衡关系式，在酸性介质中，六价铬主要以$Cr_2O_7^{2-}$形式存在；在碱性介质中主要以CrO_4^{2-}形式存在。因此酸性含铬溶液流入阴柱时，六价铬主要以$Cr_2O_7^{2-}$形式被吸附；碱性含铬溶液流过阴柱时，六价铬主要以CrO_4^{2-}形式被吸附。显然，阴树脂吸附Cr^{6+}量以$Cr_2O_7^{2-}$形式吸附比以CrO_4^{2-}形式吸附要大一倍。另一方面苯乙烯型强碱性阴树脂对溶液中存在的多种离子的交换亲和力，其交换顺序如下：

$$Cr_2O_7^{2-} > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > Cl^- > OH^-$$

即对$Cr_2O_7^{2-}$的亲和力不仅高于CrO_4^{2-}，也高于SO_4^{2-}。

考虑到六价铬以$Cr_2O_7^{2-}$形式吸附比以CrO_4^{2-}形式的吸附量要大一倍，而$Cr_2O_7^{2-}$的亲和力又高于CrO_4^{2-}，因此铬的漏穿容量随PH值减小而增大。

由于溶液PH值各异及钒本身的浓度大小不同，五价钒在水溶液中呈很复杂的离子状态。根据钒所呈状态的概略图〔2〕，对于〔V^{5+}〕$= 1.37\times10^{-3}$克原子/升（$\lg V = -2.86$）的溶液，在PH值降低时，离子状态的变化可用下式表示：

$$HVO_4^{2-} \xrightarrow{PH\sim7} VO_3^{3-} \xrightarrow{PH\sim6} V_{10}O_{28}^{6-} \xrightarrow{PH\sim5} HV_{10}O_{28}^{5-} \xrightarrow{PH\sim3} H_2V_{10}O_{28}^{4-}$$

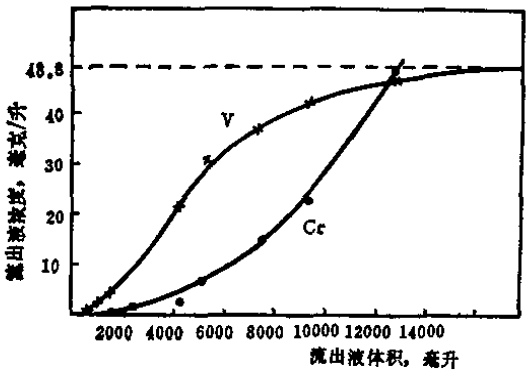
由上式可以看出：随着PH值降低，每摩尔树脂可吸附钒的量（以V^{5+}计算）也随之增大（例如以VO_3^{3-}形式吸附比以HVO_4^{2-}形式吸附要大一倍），因而漏穿容量增大；当PH＜7时，由于半径大的十钒酸根离子$V_{10}O_{28}^{6-}$及$HV_{10}O_{28}^{5-}$空间阻挠不易接近树脂活性基团，而且$Cr_2O_7^{2-}$对钒酸根排斥，钒的漏穿容量减小。

2.最宜交换PH值及交换终点

由图2可见，若溶液中钒、铬浓度大致相等，在PH～5时进行交换比较合适；若溶液的铬浓度高于钒，在PH＜5时，进行交换比较合适。考虑到沉钒废液中铬的浓度往往高于钒和应从废液中完全除去铬（六价铬的毒性大于钒，铬不能在生产中循环），在低PH值下，容易达到全部交换的目的，因此应尽可能在低PH值条件下进行交换。但在废水PH值低于4时，铬酸对树脂开始产生氧化作用〔3〕。因此最宜交换PH值～4，从全部除铬的目的出发，应选择交换流出液（双阴柱交换的第二柱）六价铬泄漏量达0.5毫克/升为交换终点。

图3为PH＝3.7时阴柱吸附钒、铬时流出液浓度曲线。从图3可以看出：在交换过程中钒首先达到漏穿点和饱和。所以在交换达到终点前，已有超过排放标准的少量钒残存于流出液中。

在PH～4进行交换时，溶液中的六价



原液浓度〔V^{5+}〕＝48.8毫克／升，〔Cr^{6+}〕＝113.6毫克／升，其它组成与表1同，溶液PH=3.7.

图3　树脂吸附钒、铬时流出液浓度曲线

铬主要以$Cr_2O_7^{2-}$形式存在，五价钒主要以$HV_{10}O_{28}^{5-}$形式存在。因此交换时进行的主要反应：

$$(R{\equiv}N)_2SO_4 + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons (R{\equiv}N)_2Cr_2O_7 + SO_4^{2-}$$

$$5\ (R{\equiv}N)_2SO_4 + 2\,HV_{10}O_{28}^{5-} \rightleftharpoons 2(R{\equiv}N)_5HV_{10}O_{28} + 5SO_4^{2-}$$

3.交换流速对树脂吸附钒、铬的影响

在废液中钒、铬、硫酸盐及其它组份相同且PH值相同的条件下，我们用单阴柱试验了交换流速对树脂吸附钒、铬的影响，结果如图4所示。由图4可以看出，流速大于8米/小时时，漏穿容量迅速减小，因此，我们一般把交换流速控制在略大于8米/小时。

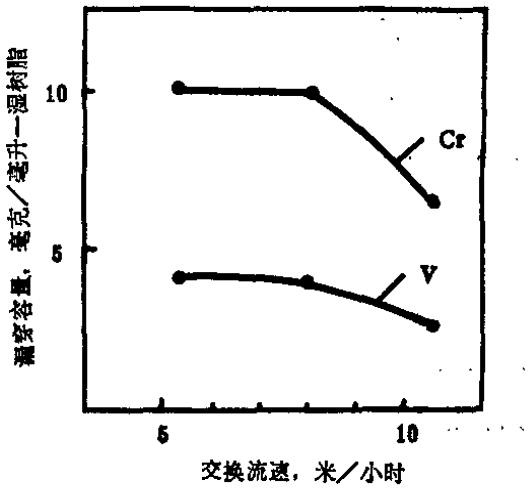


图4　交换流速对树脂吸附钒、铬的影响

4.再生剂的选择

树脂再生时，选择一种较好的再生剂是至关重要的。我们用不同的再生剂在不同浓度下进行了试验，所得结果列于表5中。

再生剂的选择试验结果　　表5

编号	再生剂及浓度	再生剂用量倍数	洗脱流速米／分	再生率，%	
				V	Cr
80−V1	10%NaOH	2.8	~0.3	~100	45
Ⅰc−2	1%NaOH—9%Na_2SO_4	2.5	〃	~100	48
80−V1	5%NaOH—4%NaCl	2.4	〃	100	89
Ⅱc−2	3%NaOH—6~7%NaCl	2.4	〃	100	90
Ⅰc−1	1%NaOH—9%NaCl	2.5	〃	100	100

从表5可以看出，所有选作试验用的再生剂对钒都有较好的洗脱效果。对铬来说，不同的再生剂，效果有明显的不同：NaOH，NaOH—Na_2SO_4混合液较差，

NaOH—NaCl较好一些。考虑到在分离洗脱液中的钒、铬时，要尽可能减小酸耗，且NaCl价钱便宜，所以选用1%NaOH—9%NaCl为再生剂。

由于六价铬和五价钒分别以$Cr_2O_7^{2-}$和$HV_{10}O_{28}^{5-}$形式被吸附在树脂上，因此以1%NaOH—9%NaCl进行再生时其主要反应为：

$$(R\equiv N)_2Cr_2O_7+2NaCl\rightleftharpoons 2R\equiv NCl+Na_2Cr_2O_7$$

$$\downarrow\uparrow 2NaOH$$

$$2Na_2CrO_4+H_2O$$

$$(R\equiv N)_2Cr_2O_7+2NaOH\rightleftharpoons (R\equiv N)_2CrO_4+Na_2CrO_4+2H_2O$$

$$\downarrow\uparrow 2NaOH$$

$$2R\equiv NOH+Na_2CrO_4$$

$$(R\equiv N)_6HV_{10}O_{28}+5NaCl\rightleftharpoons 5R\equiv NCl+Na_5HV_{10}O_{28}$$

$$\downarrow\uparrow 25NaOH$$

$$10Na_3VO_4+13H_2O$$

$$(R\equiv N)_6HV_{10}O_{28}+30NaOH\rightleftharpoons 5R\equiv NOH+10Na_3VO_4+13H_2O$$

5．再生剂用量

为了合理使用再生剂，进行了再生剂的用量试验，并根据试验结果绘制了洗脱曲线。从图5可以看出，在再生流速为0.33米/小时，以1%NaOH—9%NaCl为再生剂，当再生剂用量达到树脂体积1.5—2倍时，钒、铬的再生率即可达95%以上。从图6看出，在同样条件下，在洗脱高峰时，洗脱液中钒的浓度可达10克/升，铬可达25克/升。通常把再生剂的用量控制为树脂体积的2.5—3倍，其中1.5—2倍的浓洗脱液供回收钒、铬用，另外1倍的稀洗液在下次再生时用来作开始阶段的再生剂。

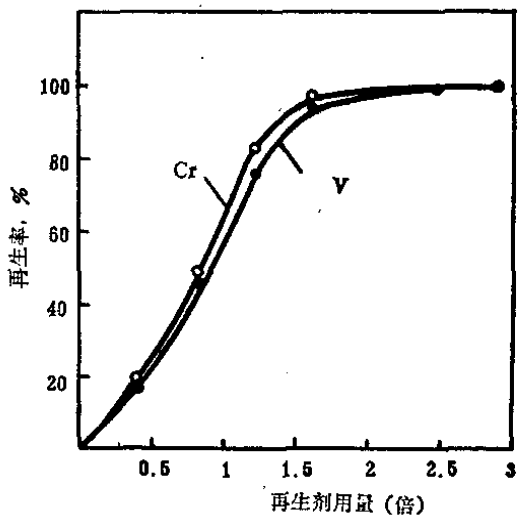


图5 再生率（%）与再生剂用量（倍）的关系

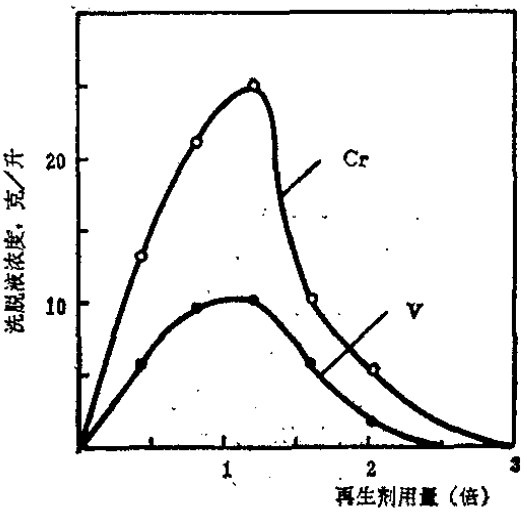


图6 洗脱液浓度与再生剂用量（倍）的关系

三、结 论

为了用离子交换法回收铵盐沉钒废液中的钒和铬，我们确定了交换和再生的工艺流程，采用离子交换法回收废液中的钒、铬基本上是可行的。用717型强碱性阴离子交换树脂在处理含钒铬废液时具有一定的抗氧化抗污染能力，交换容量亦较高。在此基础上提出了图7所示的处理沉钒废液的试验流程。

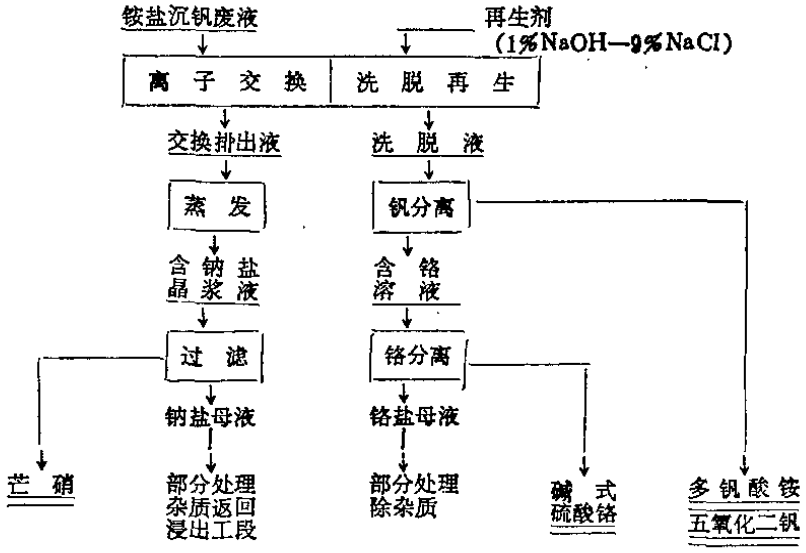


图7　离子交换法处理沉钒废液全流程示意图

参　考　文　献

〔1〕李国良，用沉淀法自钒铬溶液中分离和回收钒铬，钢铁钒钛，1981，№2，41—49。

〔2〕R.J.H.CLARK, Comprehensive Inorganic Chemisty, Vol. 3 P.519 Pergaman. Press (1973)。

〔3〕Anderson R.E, "Some Examples of The Concentration of Trace Heavy Metals With ion Exchange Resins, " Proc, Traces of Heavy Metals—Removal Processes and Monitoring, U.S Environmental Protection Agency, Report EPA—902/9—74—0.01 (1974)。

〔4〕W.S.Miller, "Removal and Recovery of Chromates from Coding Tower blowdown", Ion Exchange for Pollation Control Vol.IP.191—200。