



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116102064 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 12

(21) 申请号 202211592952.8

(22) 申请日 2022.12.13

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 孟昭扬 宋明明 乌志颖 王庆林
顾文魁 孙久林

(51) Int.Cl.
C01G 31/02 (2006.01)

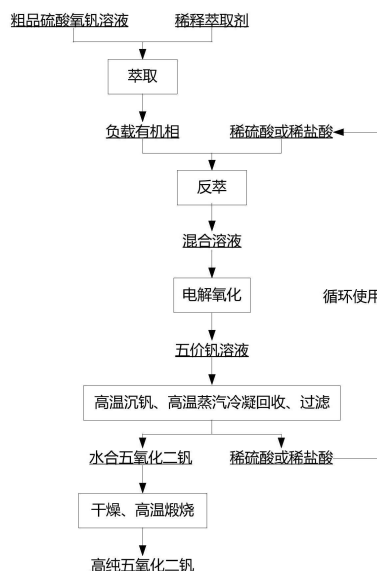
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法

(57) 摘要

本发明提供一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法，包括以下步骤：步骤1采用稀释萃取剂萃取含杂质的粗品四价钒溶液，获得负载有机相；步骤2采用稀酸反萃剂反萃负载有机相，获得反萃液；步骤3将反萃液电解氧化，在阳极获得五价钒溶液；步骤4将五价钒溶液高温沉钒，高温沉钒的高温蒸气冷凝回收，沉钒浆液过滤获得水合五氧化二钒固体和稀酸；步骤5将所述水合五氧化二钒固体干燥，高温煅烧获得五氧化二钒。本发明以含杂质的粗品四价钒溶液为原料，通过对环境无污染的方法，制备得到纯度高达99.95%以上的 V_2O_5 产品。



1. 一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤1采用稀释萃取剂萃取含杂质的粗品四价钒溶液,获得负载有机相;
步骤2采用稀酸反萃剂反萃负载有机相,获得反萃液;
步骤3将反萃液电解氧化,在阳极获得五价钒溶液;
步骤4将五价钒溶液高温沉钒,高温沉钒的高温蒸气冷凝回收,沉钒浆液过滤获得水合五氧化二钒固体和稀酸;
步骤5将所述水合五氧化二钒固体干燥,高温煅烧获得五氧化二钒。
2. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,所述含杂质的粗品四价钒溶液中包含硫酸氧钒、二氯氧钒、草酸氧钒和柠檬酸氧钒中的一种或几种。
3. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤1所述稀释萃取剂包括萃取剂和稀释剂,所述萃取剂为P204、P507、Cyanex272、TOPO、TBP、TEBP和仲辛醇中的一种或几种,所述稀释剂为煤油,所述萃取剂和稀释剂的质量比为5:95~50:50。
4. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤2中所述稀酸反萃剂为稀硫酸或稀盐酸,所述稀酸反萃剂体积与负载有机相的体积比例为1:15~3:1。
5. 根据权利要求4所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,所述稀硫酸的浓度为0.1~5mol/L,所述稀盐酸的浓度为0.5~10mol/L。
6. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤3将反萃液放入钒电池的正极中,负极溶液使用与反萃液相同钒浓度和酸浓度的溶液,充电电解,在正极,钒被氧化成五价,在负极,钒被还原到二价。
7. 根据权利要求6所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,负极溶液的恢复:向步骤3电解完毕的负极溶液中,通入空气,将二价钒氧化到三价,氧化后的负极溶液返回步骤3作为负极溶液。
8. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤3电解氧化的条件为电流密度为20~500mA/cm²,恒流电解到1.55V,然后恒压电解到50mA/cm²,电解氧化后,正极溶液钒价态为五价。
9. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤4高温沉钒温度为60~110℃。
10. 根据权利要求1所述清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其特征在于,步骤5煅烧温度为200~650℃,煅烧时间为0.5~5h。

一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术,尤其涉及一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法。

背景技术

[0002] 高纯 V_2O_5 是指各种杂质含量都低于ppm级别,且五氧化二钒总含量高于99.9%,五价钒含量占总钒含量高于99.9%。

[0003] 一般钒工业中生产五氧化二钒的方法,都是通过铵盐沉淀法,首先获得多钒酸铵或者偏钒酸铵的沉淀,将杂质分离,再将多钒酸铵或偏钒酸铵煅烧成 V_2O_5 。为了获得较高的纯度,通常需要将钒酸铵反复加碱溶解、再加铵盐沉淀。这种做法的问题是操作繁琐、成本高昂,铵盐废水环境压力大,最终产生较多的硫酸钠,无法处理。

[0004] 萃取提钒工艺,是使用有机相将钒从水中萃取,再经反萃,获得纯度较高的钒盐。使用碱性萃取剂,例如N263甲基三烷基氯化铵萃取五价钒,使用氢氧化钠反萃,获得钒酸钠溶液,进一步的沉淀钒酸铵,煅烧获得五氧化二钒。五价钒萃取工艺与传统工艺相比,不能完全摆脱对铵盐沉钒工艺的依赖,成本降低有限。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对传统 V_2O_5 生产方法存在环境污染,成本高的问题,提出一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,该方法环境无污染,且能有效降低成本。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1采用稀释萃取剂萃取含杂质的粗品四价钒溶液,获得负载有机相;

[0008] 步骤2采用稀酸反萃剂反萃负载有机相,获得反萃液(反萃液中包括硫酸氧钒和硫酸,或二氯氧钒和盐酸);

[0009] 步骤3将反萃液电解氧化,在阳极获得五价钒溶液;

[0010] 步骤4将五价钒溶液高温沉钒,高温沉钒的高温蒸气冷凝回收,沉钒浆液过滤获得水合五氧化二钒固体和稀酸;

[0011] 步骤5将所述水合五氧化二钒固体干燥,高温煅烧获得五氧化二钒。

[0012] 进一步地,所述含杂质的粗品四价钒溶液中包括硫酸氧钒、二氯氧钒、草酸氧钒和柠檬酸氧钒中的一种或几种。

[0013] 进一步地,步骤1中所述粗品四价钒溶液中 $V=0.1\sim 5.0\text{mol/L}$,优选为 $0.5\sim 3.0\text{mol/L}$ 。

[0014] 进一步地,步骤1中所述粗品四价钒溶液中 $SO_4^{2-}=0\sim 8.0\text{mol/L}$,和/或 $Cl^-=0\sim 8.5\text{mol/L}$,和/或 $P=0\sim 0.5\text{mol/L}$ 。

[0015] 进一步地,步骤1中所述四价钒溶液中其他杂质元素满足 $Na>50\text{mg/L}$,和/或 $K>50\text{mg/L}$,和/或 $Fe>50\text{mg/L}$,和/或 $Mg>50\text{mg/L}$,和/或 $Ca>50\text{mg/L}$,和/或 $Cr>50\text{mg/L}$,和/或 $Mn>50\text{mg/L}$,和/或 $Mo>50\text{mg/L}$,和/或 $Co>50\text{mg/L}$,和/或 $Ni>50\text{mg/L}$,和/或 $Al>50\text{mg/L}$,和/或 $Si>$

50mg/L。进一步地,步骤1所述稀释萃取剂包括萃取剂和稀释剂,所述萃取剂为P204、P507、Cyanex272、TOPO、TBP、TEBP和仲辛醇中的一种或几种,所述稀释剂为煤油,所述萃取剂和稀释剂的质量比为5:95~50:50,优选为20:60~50:50。

[0016] 进一步地,步骤1所述稀释萃取剂与含杂质的粗品四价钒溶液的体积比为1:5~5:1,优选为1:2~3:1。

[0017] 进一步地,步骤2中所述稀酸反萃剂为稀硫酸或稀盐酸,所述稀酸反萃剂体积与负载有机相的体积比例为1:15~3:1。当稀酸反萃剂为稀硫酸时,反萃液包括硫酸氧钒和硫酸;当稀酸反萃剂为稀盐酸时,反萃液包括二氯氧钒和盐酸;

[0018] 进一步地,所述稀硫酸的浓度为0.1~5mol/L,优选为0.3~3mol/L,所述稀盐酸的浓度为0.5~10mol/L,优选为1.0~8.5mol/L。

[0019] 进一步地,步骤3将反萃液放入钒电池的正极中,负极溶液使用与反萃液相同钒浓度和酸浓度(硫酸根浓度或氯离子浓度)的溶液,充电电解,在正极,钒被氧化成五价,在负极,钒被还原到二价;电解完毕将正极液体(五价钒溶液)转出进入步骤4。

[0020] 进一步地,负极溶液的恢复:向步骤3电解完毕的负极溶液中,通入空气,将二价钒氧化到三价,氧化后的负极溶液返回步骤3作为负极溶液。

[0021] 进一步地,步骤3电解氧化的条件为电流密度为20~500mA/cm²,优选为100~300mA/cm²,恒流电解到1.55V,然后恒压电解到50mA/cm²,电解氧化后,正极溶液钒价态为五价。

[0022] 进一步地,步骤4高温沉钒温度为60~110℃,优选为90~105℃。

[0023] 进一步地,步骤4所述稀酸(稀硫酸或稀盐酸)返回步骤2作为稀酸反萃剂,稀酸在体系中循环、不被损耗。

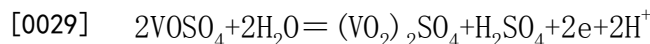
[0024] 进一步地,步骤5干燥温度为50~300℃,优选为90~200℃。

[0025] 进一步地,步骤5煅烧温度为200~650℃,优选为400~550℃,煅烧时间为0.5~5h,优选为1~3h。

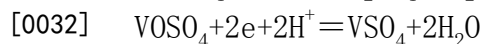
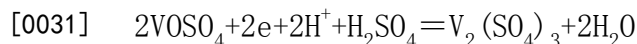
[0026] 本发明清洁生产高纯V₂O₅的方法的工作原理;

[0027] 以稀硫酸作为反萃剂为例,其电解过程的反应如下:

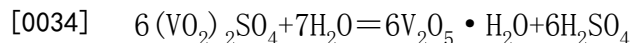
[0028] 正极



[0030] 负极

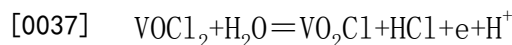


[0033] 五价钒溶液高温沉钒(沉淀红钒)的反应如下:

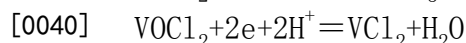
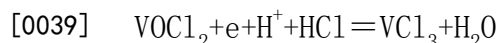


[0035] 以稀盐酸作为反萃剂为例,其电解过程的反应如下:

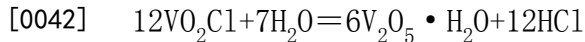
[0036] 正极



[0038] 负极



[0041] 五价钒溶液高温沉钒(沉淀红钒)的反应如下:



[0043] 本发明清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0044] 1) 本发明以含杂质的粗品四价钒溶液为原料,原料来源广泛,容易获得,对杂质元素含量要求较低,几乎不受杂质元素的限制。

[0045] 2) 本发明通过萃取和反萃取制备得到的 V_2O_5 产品纯度高达99.95%以上,例如硅、钠、钾等元素均降低至10ppm以内。

[0046] 3) 本发明与传统工艺相比,完全避免了铵盐沉钒过程,不使用氢氧化钠,成本低廉,且无硫酸钠产生,实现了生产过程的无害化和减量化,对于可持续发展和环境保护具有重要的意义。

[0047] 4) 本发明采用的稀硫酸或稀盐酸,可以在体系中循环使用、没有损耗,节约生产成本,符合我国发展循环经济和节能减排的目标。

附图说明

[0048] 图1为清洁生产高纯 V_2O_5 的方法流程图。

具体实施方式

[0049] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0050] 实施例1

[0051] 本实施例公开了一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其流程如图1所示,包括以下步骤:

[0052] 本发明实施例1中:

[0053] 粗品四价钒溶液为粗品硫酸氧钒溶液, $V=0.7\text{mol/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=1.5\text{mol/L}$,其杂质含量,如表1所示。

[0054] 表1

组分	K	Na	Fe	Al	Cr	Ca	Mg	Si
含量(g/L)	0.17	1.98	0.10	0.08	0.15	0.32	0.12	0.06

[0056] 步骤1采用P204[二(2-乙基己基)磷酸酯]作为萃取剂,磺化煤油作为稀释剂,按照萃取剂和稀释剂的用量关系为30:70进行混合作为稀释萃取剂,按照稀释萃取剂的用量与粗品硫酸氧钒溶液的体积比为1.5:1进行四级逆流萃取,萃取粗品硫酸氧钒溶液中的四价钒,获得负载有机相;

[0057] 步骤2以2mol/L硫酸作为反萃剂,按照其体积与有机相的体积比例为1:5进行三级逆流反萃,获得1mol/L硫酸氧钒和1mol/L硫酸的混合溶液;

[0058] 步骤3将上述混合溶液放入钒电池的正极中,负极使用相同钒浓度和硫酸根浓度的溶液,按照电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$,恒流电解到1.55V,然后恒压电解到 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充电电解,电解氧化后正极钒被氧化成五价,在负极钒被还原到三价;将正极液体转出进入步骤4,负极溶液继续循环电解,再下一次电解时钒被还原到二价,并进入步骤6;

[0059] 步骤4将上述正极溶液加热至沸腾,高温蒸气进行冷凝回收,获得水合五氧化二钒沉淀,沉钒浆液过滤获得水合五氧化二钒固体和稀硫酸;

[0060] 步骤5 105℃干燥水合五氧化二钒,500℃煅烧1.5h,获得五氧化二钒粉末;稀硫酸返回步骤1,用于反萃;

[0061] 步骤6负极恢复,向电解完毕的负极溶液中,通入空气,将二价钒氧化到三价,并返回步骤3,用于电解过程的负极。

[0062] 本实施例制备得到的高纯 V_2O_5 中 V_2O_5 含量为99.96%,其中 $K=0.0001\%$, $Na=0.0003\%$, $Si=0.0003\%$, $Fe=0.0005\%$ 。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例公开了一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其流程如图1所示,包括以下步骤:

[0065] 本发明实施例2中:

[0066] 粗品四价钒溶液为粗品二氯氧钒溶液, $V=1.0\text{mol/L}$, $Cl^-=3.5\text{mol/L}$,其杂质含量,如表1所示。

[0067] 表1

组分	K	Na	Fe	Al	Cr	Ca	Mg	Si
含量(g/L)	0.50	5.60	0.08	0.06	0.65	0.25	0.18	0.07

[0069] 步骤1采用P507[2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯]作为萃取剂,磺化煤油作为稀释剂,按照萃取剂和稀释剂的用量关系为40:60进行混合作为稀释萃取剂,按照稀释萃取剂的用量与粗品硫酸氧钒溶液的体积比为1.5:1进行四级逆流萃取,萃取粗品硫酸氧钒溶液中的四价钒,获得负载有机相;

[0070] 步骤2以1.5mol/L硫酸作为反萃剂,按照其用量与有机相的体积比例为1:3进行四级逆流反萃,获得0.8mol/L硫酸氧钒和0.7mol/L硫酸的混合溶液;

[0071] 步骤3将上述混合溶液放入钒电池的正极中,负极使用相同钒浓度和硫酸根浓度的溶液,按照电流密度为 $150\text{mA}/\text{cm}^2$,恒流电解到1.55V,然后恒压电解到 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充电电解,电解氧化后正极钒被氧化成五价,在负极,钒被还原到三价;将正极液体转出进入步骤4,负极溶液继续循环电解,再下一次电解时钒被还原到二价,并进入步骤6;

[0072] 步骤4将上述正极溶液加热至沸腾,高温蒸气进行冷凝回收,获得水合五氧化二钒沉淀,沉钒浆液过滤获得固体和稀硫酸;

[0073] 步骤5 120℃干燥水合五氧化二钒,400℃煅烧2h,获得五氧化二钒粉末;稀硫酸返回步骤1,用于反萃;

[0074] 步骤6负极恢复,向电解完毕的负极溶液中,通入空气,将二价钒氧化到三价,并返回步骤3,用于电解过程的负极。

[0075] 本实施例制备得到的高纯 V_2O_5 中 V_2O_5 含量为99.98%,其中 $K=0.0002\%$, $Na=0.0001\%$, $Si=0.0001\%$, $Fe=0.0006\%$ 。

[0076] 实施例3

[0077] 本实施例公开了一种清洁生产高纯 V_2O_5 的方法,其流程如图1所示,包括以下步骤:

[0078] 本发明实施例3中:

[0079] 粗品四价钒溶液为粗品硫酸氧钒和二氯氧钒的混合溶液, $V=0.8\text{mol/L}$, $SO_4^{2-}=1.2\text{mol/L}$, $Cl^-=0.6\text{mol/L}$,其杂质含量,如表1所示。

[0080] 表1

	组分	K	Na	Fe	Al	Cr	Ca	Mg	Si
[0081]	含量(g/L)	0.80	0.06	0.10	0.07	1.00	0.30	0.06	0.08

[0082] 步骤1采用TOPO[三正辛基氧化膦]作为萃取剂,磺化煤油作为稀释剂,按照萃取剂和稀释剂的用量关系为50:50进行混合作为稀释萃取剂,按照稀释萃取剂的用量与粗品硫酸氧钒溶液的体积比为1:1进行二级逆流萃取,萃取粗品硫酸氧钒溶液中的四价钒,获得负载有机相;

[0083] 步骤2以4.0mol/L盐酸作为反萃剂,按照其用量与有机相的体积比例为1:6进行五级逆流反萃;获得1.8mol/L二氯氧钒和2.2mol/L盐酸的混合溶液;

[0084] 步骤3将上述混合溶液放入钒电池的正极中,负极使用相同钒浓度和硫酸根浓度的溶液,按照电流密度为250mA/cm²,恒流电解到1.55V,然后恒压电解到50mA/cm²进行充电电解,电解氧化后正极钒被氧化成五价,在负极,钒被还原到三价;将正极液体转出进入步骤4,负极溶液继续循环电解,再下一次电解时钒被还原到二价,并进入步骤6;

[0085] 步骤4将上述正极溶液加热至沸腾,高温蒸气进行冷凝回收,获得水合五氧化二钒沉淀,沉钒浆液过滤获得固体和稀盐酸;

[0086] 步骤5100℃干燥水合五氧化二钒,400℃煅烧2h,获得五氧化二钒粉末;稀盐酸返回步骤1,用于反萃;

[0087] 步骤6负极恢复,向电解完毕的负极溶液中,通入空气,将二价钒氧化到三价,并返回步骤3,用于电解过程的负极。

[0088] 本实施例制备得到的高纯V₂O₅中V₂O₅含量为99.95%,其中K=0.0005%,Na=0.0005%,Si=0.0006%,Fe=0.0002%。

[0089] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

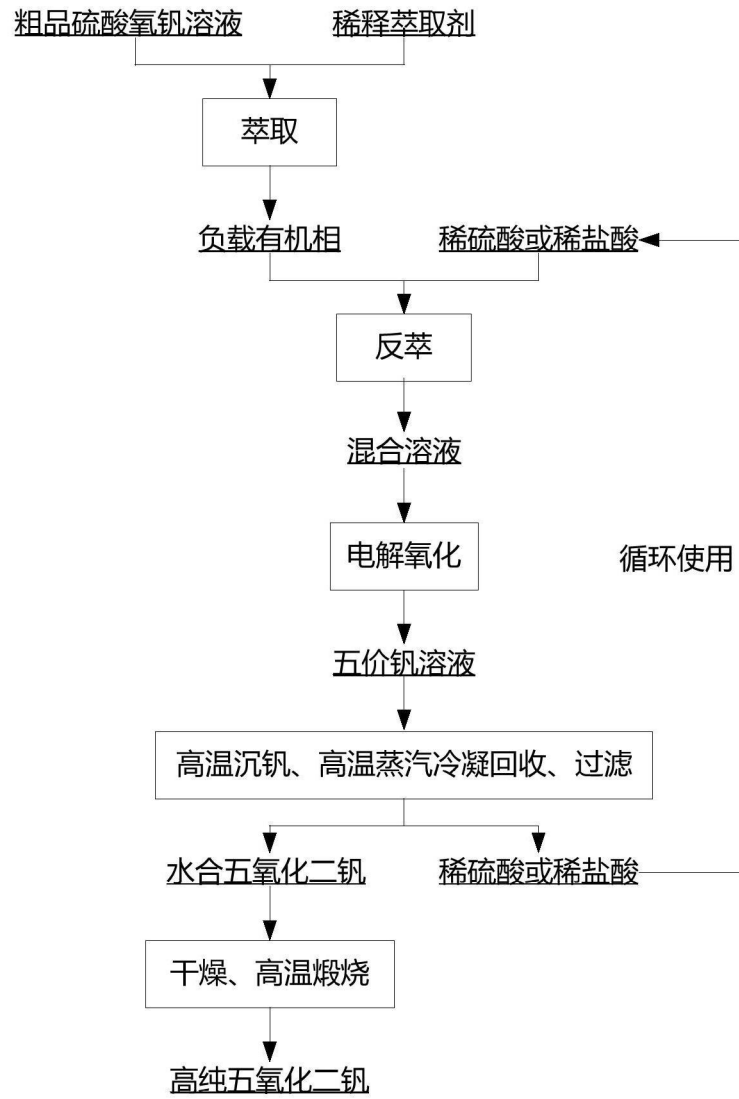


图1