



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116040680 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 02

(21) 申请号 202211697180.4

(22) 申请日 2022.12.28

(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 杨洪 殷源 关长睿 阎成友
尚俊龙 顾文魁

(51) Int. Cl.
C01G 31/00 (2006.01)

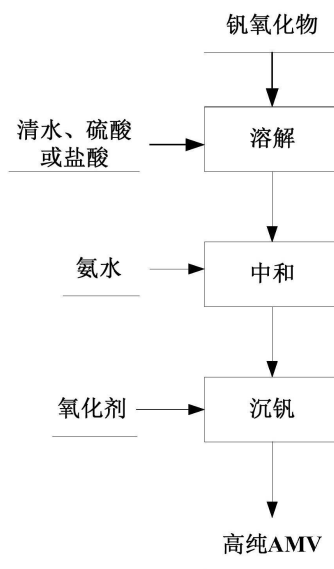
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯偏钒酸铵及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高纯偏钒酸铵及其制备方法,所述高纯偏钒酸铵的制备方法包括以下步骤:步骤1在稀硫酸和/或稀盐酸中加入钒氧化物,搅拌升温至60~95℃;步骤2待钒氧化物完全溶清后,将溶液降温至20~50℃,向溶液中加入氨水,调节溶液pH=7~9;步骤3向溶液中加入氧化剂氧化,氧化过程补氨水保持溶液pH=7~9,待溶液变为淡黄色或无色,搅拌反应1h,过滤得高纯偏钒酸铵。该方法具有工艺简单、流程短、钒收率高和产量高的优点;本发明制备得到的高纯偏钒酸铵纯度高,各项杂质元素均小于30ppm,能用于高纯钒、钒离子电池及钒酸钼等材料的生产,为尖端钒材料提供了原料的选择。



1. 一种高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1在稀硫酸和/或稀盐酸中加入钒氧化物,搅拌升温至60~95℃;

步骤2待钒氧化物完全溶清后,将溶液降温至20~50℃,向溶液中加入氨水,调节溶液pH=7~9;

步骤3向溶液中加入氧化剂氧化,氧化过程补氨水保持溶液pH=7~9,待溶液变为淡黄色或无色,搅拌反应1~2h,过滤、洗涤得高纯偏钒酸铵。

2. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤1所述稀硫酸和稀盐酸总浓度为1.6~2mol/L。

3. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤1所述钒氧化物为五氧化二钒、四氧化二钒、三氧化二钒和二氧化钒中的一种或多种的混合。

4. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤1所述钒氧化物加入量满足以下条件:Cl离子和S离子之和:V=1~1.2(摩尔比)。

5. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤2中氨水的浓度为13~20%wt。

6. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤3所述氧化剂为双氧水、过氧乙酸、重铬酸钠、高锰酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、次氯酸钠、过硼酸钠、过硼酸钾、氧气和氯气中的一种或多种的混合。

7. 根据权利要求1所述高纯偏钒酸铵的制备方法,其特征在于,步骤3所述氧化剂的加入量为80~120g/L。

8. 一种高纯偏钒酸铵,其特征在于,采用权利要求1-7任意一项所述方法制备而成。

9. 根据权利要求8所述高纯偏钒酸铵,其特征在于,所述高纯偏钒酸铵中各项杂质元素均低于30ppm。

一种高纯偏钒酸铵及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及偏钒酸铵技术,尤其涉及一种高纯偏钒酸铵及其制备方法。

背景技术

[0002] 中国专利CN103708553A公开了一种提升工业级偏钒酸铵品质的方法,主要过程包括:将工业级偏钒酸铵在常温下溶于2~10wt%氨水中,搅拌的同时加入硫酸铵,得到的料液以2~4倍柱体积/小时的速率通过强碱性阴离子交换树脂,得到的料液升温至40~60℃,加入氯化铵,搅拌至氯化铵溶解,降温至0~5℃,析出的晶体经过滤、洗涤、20~30℃的条件下通风干燥,得到品质提升的偏钒酸铵。上述技术方案存在如下问题:1、采用氨水溶解偏钒酸铵且溶液是强碱条件,溶液中氨气会不断挥发,操作环境恶劣,且料液升温至40~60℃过程,氨水也会不断分解成氨气;2、该技术方案在提纯过程分别加入了硫酸铵和氯化铵,废水中会残留大量的硫酸根和氯离子,具有较强的腐蚀性。

[0003] 中国专利CN109437299A公开了一种工业级偏钒酸铵的提纯方法,主要过程包括:将工业级偏钒酸铵加热水溶解,再加入硫化铵硫化一定时间,调整溶液pH值至3.0-3.5,反应20-50min,过滤得到1号滤液;将1号滤液加热,并加入一定量的亚铁盐还原高价态的铬,反应20-120min,加入磷酸盐,再调整溶液pH值至7.5-8.0,反应20-40min,过滤得到2号滤液;将2号滤液加热后加入双氧水,氧残余的 Fe^{2+} ,反应20-40min,然后加入一定量的铝盐,调整溶液pH值至7.5-8.0,反应40-150min,过滤得到3号滤液;将3号滤液中温结晶、洗涤、干燥后即得到高纯偏钒酸铵产品。上述技术方案存在如下问题:1、工艺复杂且流程长,不适合广泛应用。2、提纯过程引入较多辅料,如硫化铵、亚铁盐、磷酸盐、双氧水及铝盐,辅料会有一定残留,影响偏钒酸铵的纯度。3、亚铁盐、磷酸盐及铝盐除杂过程会产生固体沉淀,沉淀会夹带大量的钒,影响钒的收率。

[0004] 冷却结晶法生产高纯AMV,该方法使用热水完全溶解AMV,冷却后加入铵盐结晶AMV,该方法存在产量低,废水量大等缺点。

[0005] 传统高纯AMV的生产方法不同程度的存在工艺复杂、流程长、钒收率低、产量低和废水量大的问题,亟待一种快速、高效的高纯偏钒酸铵制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对传统偏钒酸铵制备工艺复杂、流程长、钒收率低、产量低和废水量大的问题,提出一种高纯偏钒酸铵的制备方法,该方法具有工艺简单、流程短、钒收率高和产量大的优点;本发明制备得到的高纯偏钒酸铵纯度高,各项杂质元素均小于30ppm,能用于高纯钒、钒离子电池及钒酸钪等材料的生产,为尖端钒材料提供了原料的选择。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高纯偏钒酸铵 (AMV) 的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1在稀硫酸和/或稀盐酸中加入钒氧化物,搅拌升温至60~95℃;

- [0009] 步骤2待钒氧化物完全溶清后,将溶液降温至20~50℃,向溶液中加入氨水,调节溶液pH=7~9;
- [0010] 步骤3向溶液中加入氧化剂氧化,氧化过程补氨水保持溶液pH=7~9,待溶液变为淡黄色或无色,搅拌反应1~2h,过滤、洗涤得高纯偏钒酸铵。
- [0011] 进一步地,步骤1所述稀硫酸和稀盐酸总浓度为1.6~2mol/L,优选为1.8~2mol/L。
- [0012] 进一步地,步骤1所述钒氧化物为五氧化二钒、四氧化二钒、三氧化二钒和二氧化钒中的一种或多种的混合。
- [0013] 进一步地,步骤1所述钒氧化物加入量满足以下条件:C1离子和S离子之和:V=1~1.2(摩尔比)。
- [0014] 进一步地,步骤1搅拌升温至80℃~95℃。
- [0015] 进一步地,步骤2将溶液降温至30~40℃。
- [0016] 进一步地,步骤2中氨水的浓度为13~20%wt。
- [0017] 进一步地,步骤2调节溶液pH=8~9。
- [0018] 进一步地,步骤3所述氧化剂为双氧水、过氧乙酸、重铬酸钠、高锰酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、次氯酸钠、过硼酸钠、过硼酸钾、氧气和氯气中的一种或多种的混合。
- [0019] 进一步地,步骤3所述氧化剂的加入量为80~120g/L,优选为100~120g/L。
- [0020] 进一步地,步骤3搅拌反应时间为1~1.5h。
- [0021] 进一步地,步骤3所述氧化过程补氨水保持溶液pH=8~9。
- [0022] 本发明反应原理如下:用硫酸和/或盐酸溶解氧化钒变为低价钒离子;加入氨水与低价钒离子反应生成氢氧化钒沉淀;碱性条件下,并在氧化剂的氧化作用下,氢氧化钒沉淀逐渐溶解,变成可溶性的偏钒酸根离子 VO_3^- , VO_3^- 与溶液中 NH_4^+ 结合,生成高纯 NH_4VO_3 偏钒酸铵固体。
- [0023] 本发明的另一个目的还公开了一种高纯偏钒酸铵,采用上述方法制备而成。
- [0024] 进一步地,所述高纯偏钒酸铵中各项杂质元素均低于30ppm,总杂质含量低于200ppm。
- [0025] 本发明一种高纯偏钒酸铵AMV的制备方法,与现有技术相比较具有以下优点:该方法制备的偏钒酸铵纯度极高,相较于常规冷却结晶方法,产量大,废水量少,AMV纯度高,杂质含量低。相比传统碱溶方法,不产生含钠盐废水,可摆脱钠盐的影响,洗水量少,AMV纯度高,杂质含量低。
- [0026] 1) 本发明使用酸溶钒氧化物,有别于常规高纯钒的制备方法,未使用碱溶加铵盐的方法,使高纯偏钒酸铵的制备成本大大降低,且无碱金属离子废水产生,洗水量大幅减少。
- [0027] 2) 本发明高纯偏钒酸铵制备工艺简单,流程短,适用于工业化推广;
- [0028] 3) 本发明所制备的高纯偏钒酸中各项杂质元素均低于30ppm,能用于高纯钒、钒离子电池及钒酸钼等材料的生产,为尖端钒材料提供了原料的选择。

附图说明

- [0029] 图1为高纯偏钒酸铵的制备方法流程图。

具体实施方式

[0030] 以下结合实施例对本发明进一步说明：

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例公开了一种高纯偏钒酸铵及其制备方法，包括以下步骤：

[0033] 步骤1将硫酸加水稀释至2mol/L，稀硫酸体积500mL，加入60g四氧化二钒和12g三氧化二钒，搅拌升温至85℃；

[0034] 步骤2待钒氧化物完全溶清后，将溶液降温至30℃，向溶液中加入350ml16%氨水，调节溶液pH=8.0；

[0035] 步骤3向溶液中加入50g 25%双氧水氧化，氧化过程补氨水保持溶液pH=8.0，待溶液变为淡黄色，搅拌反应1h，过滤、洗涤得高纯AMV。

[0036] 表1. 高纯AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V ₂ O ₅ (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.75	0.0002	0.0002	0.0021	0.0021	0.0003	0.0003	0.0019	0.0003	0.0017	0

[0038] 如表1所示，本实施例制备的高纯AMV各项杂质均小于25ppm，纯度极高。母液V₂O₅浓度为0.8g/L，钒收率99.50%，单次沉钒AMV产量为102.45g(干基)。本发明表格中的V₂O₅(%)均为折合含量。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例公开了一种高纯偏钒酸铵及其制备方法，包括以下步骤：

[0041] 步骤1将盐酸加水稀释至2mol/L，稀盐酸体积500mL，加入60g三氧化二钒和10g五氧化二钒，搅拌升温至95℃；

[0042] 步骤2待钒氧化物完全溶清后，将溶液降温至40℃，向溶液中加入400ml16%氨水，调节溶液pH=8.2；

[0043] 步骤3向溶液中加入60g过硫酸钠氧化，氧化过程补氨水保持溶液pH=8.2，待溶液变为淡黄色，搅拌反应1h，过滤、洗涤得高纯AMV。

[0044] 表2. 高纯AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V ₂ O ₅ (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.76	0.0010	0.0011	0.0009	0.0020	0.0006	0.0003	0.0028	0.0005	0.0018	0

[0046] 如表2所示，本实施例制备的高纯AMV各项杂质均不超过28ppm，纯度极高。母液V₂O₅浓度为0.92g/L，钒收率99.44%，单次沉钒AMV产量为105.21g(干基)。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例公开了一种高纯偏钒酸铵及其制备方法，包括以下步骤：

[0049] 步骤1将硫酸加水稀释至1.9mol/L，稀硫酸体积500mL，加入75g二氧化钒，搅拌升温至80℃；

[0050] 步骤2待二氧化钒完全溶清后，将溶液降温至30℃，向溶液中加入390ml15%氨水，调节溶液pH=7.8；

[0051] 步骤3向溶液中加入60g过硫酸铵氧化，氧化过程补氨水保持溶液pH=8.2，待溶液变为无色，搅拌反应1h，过滤、洗涤得高纯AMV。

[0052] 表3. 高纯AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V ₂ O ₅ (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)

AMV	77.76	0.0006	0.0002	0.0023	0.0015	0.0006	0.0002	0.0020	0.0004	0.0014	0
-----	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---

[0054] 如表3所示,本实施例制备的高纯AMV各项杂质均不超过23ppm,纯度极高。母液 V_2O_5 浓度为0.63g/L,钒收率99.61%,单次沉钒AMV产量为105.08g(干基)。

[0055] 对照例1

[0056] 本对照例公开了一种AMV的制备方法,包括以下步骤:

[0057] 步骤1向500mL自来水中加入26g AMV,搅拌升温至98℃,至AMV完全溶清;

[0058] 步骤2将溶液降温至50℃,向溶液中加入20g硫酸铵固体;

[0059] 步骤3补氨水保持溶液pH=8.0,搅拌反应1h,过滤、洗涤得高纯AMV,母液 V_2O_5 浓度为2.5g/L,钒收率93.80%,单次沉钒AMV产量为24.40g(干基)。

[0060] 注:AMV在水中溶解度随温度升高而变大,AMV在98℃热水中的最大溶解度52g/L,加入过多AMV后溶液过饱和,AMV不能完全溶解,最终会影响AMV的杂质含量。

[0061] 表4.AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V_2O_5 (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.52	0.0015	0.0012	0.0006	0.0030	0.0032	0.0012	0.0050	0.0009	0.0114	0.0005

[0063] 如表4所示,本对照例制备的AMV中单项杂质含量高达114ppm,纯度较低。且钒收率仅93.80%,单次沉钒AMV产量为24.40g(干基)。该对照例冷却结晶工艺与实施例1-3相比,单次产能仅为实施例1-3的1/4,且纯度不及实施例1-3。

[0064] 对照例2

[0065] 本对照例公开了一种AMV的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 步骤1向2000mL自来水中加入103g AMV,搅拌升温至98℃,至AMV完全溶清;

[0067] 步骤2将溶液降温至50℃,向溶液中加入79g硫酸铵固体;

[0068] 步骤3补氨水保持溶液pH=8.0,搅拌反应1h,过滤、洗涤得高纯AMV,母液 V_2O_5 浓度为2.3g/L,钒收率94.24%,单次沉钒AMV产量为97.06g(干基)。

[0069] 注:AMV在水中溶解度随温度升高而变大,AMV在98℃热水中的最大溶解度52g/L,提高AMV加入量至与实施例1-3 V_2O_5 质量相同,则需要将自来水体积由500mL增加至2000mL,由此可看出,生产相同质量的AMV,本方案需要增加更多的能耗、产生的废水量更多。

[0070] 表5.AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V_2O_5 (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.53	0.0014	0.0010	0.0005	0.0035	0.0025	0.0015	0.0046	0.0012	0.0120	0.0005

[0072] 如表5所示,本对照例制备的AMV中单项杂质含量高达120ppm,纯度较低。且钒收率仅94.24%,虽单次沉钒AMV产量为97.06g(干基)接近实施例1-3,但本组水量是实施例1-3的4倍,相应产出的废水量也比较多。且纯度不及实施例1-3。

[0073] 对照例3

[0074] 本对照例公开了一种AMV的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 步骤1向500mL自来水中加入52g AMV,加入20g氢氧化钠,搅拌升温至60℃,至AMV完全溶清,溶液pH=9.3;

[0076] 步骤2将溶液降温至40℃,向溶液中加入60g硫酸铵固体;

[0077] 步骤3补氨水保持溶液pH=8.0,搅拌反应1h,过滤、多次洗涤得高纯AMV,母液 V_2O_5 浓度为2.8g/L,钒收率96.53%,单次沉钒AMV产量为50.19g(干基)。

[0078] 注:与热水溶AMV相比,加入氢氧化钠虽然可以提高AMV溶解度,但会引入钠离子,不仅影响AMV粒度及纯度,还会增加洗水次数和废水量。

[0079] 表6.AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V ₂ O ₅ (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.52	0.0025	0.0050	0.0012	0.0063	0.0032	0.0015	0.0050	0.0009	0.0142	0.0006

[0081] 如表6所示,本对照例制备的AMV中单项杂质含量高达142ppm,纯度较低。且钒收率仅96.53%,单次沉钒AMV产量为50.19g(干基)。碱溶沉钒工艺与实施例1-3相比,单次产能仅为实施例1-3的1/2,且纯度不及实施例1-3。

[0082] 对照例4

[0083] 本对照例公开了一种AMV的制备方法,包括以下步骤:

[0084] 步骤1向500mL自来水中加入104g AMV,加入40g氢氧化钠,搅拌升温至60℃,至AMV完全溶清,溶液pH=9.3;

[0085] 步骤2将溶液降温至40℃,向溶液中加入120g硫酸铵固体;

[0086] 步骤3补氨水保持溶液pH=8.0,搅拌反应1h,过滤、多次大量清水洗涤得高纯AMV,母液V₂O₅浓度为3.2g/L,钒收率98.01%,单次沉钒AMV产量为101.94g(干基)。

[0087] 注:增加氢氧化钠用量虽然可以增加AMV溶解度,使溶液钒浓度翻倍,但溶液钠离子浓度也会翻倍,沉钒时硫酸铵的用量也会翻倍,不仅会影响AMV粒度及纯度,还会使洗水量变大,废水量变大,废水中硫酸钠浓度增加。

[0088] 表7.AMV杂质元素检测数据汇总

名称	V ₂ O ₅ (%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Cr(%)	Ca(%)	Mg(%)	Si(%)	Ni(%)
AMV	77.42	0.0062	0.0153	0.0030	0.0120	0.0063	0.0035	0.0068	0.0021	0.0325	0.0015

[0090] 如表7所示,本对照例制备的AMV中单项杂质含量高达325ppm,纯度较低。且钒收率仅98.01%,单次沉钒AMV产量为101.94g(干基)接近实施例1-3,由于溶液钒浓度及钠浓度较高,制备的AMV粒度小,AMV中夹带的杂质离子极难洗涤,经多次洗涤,AMV中杂质含量仍较高,且本组洗涤AMV废水量大,废水中含有大量钠离子。本组碱溶沉钒工艺单次产能虽达到实施例1-3,但纯度远不及实施例1-3,且废水量大,废水中钠离子浓度高。

[0091] 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。

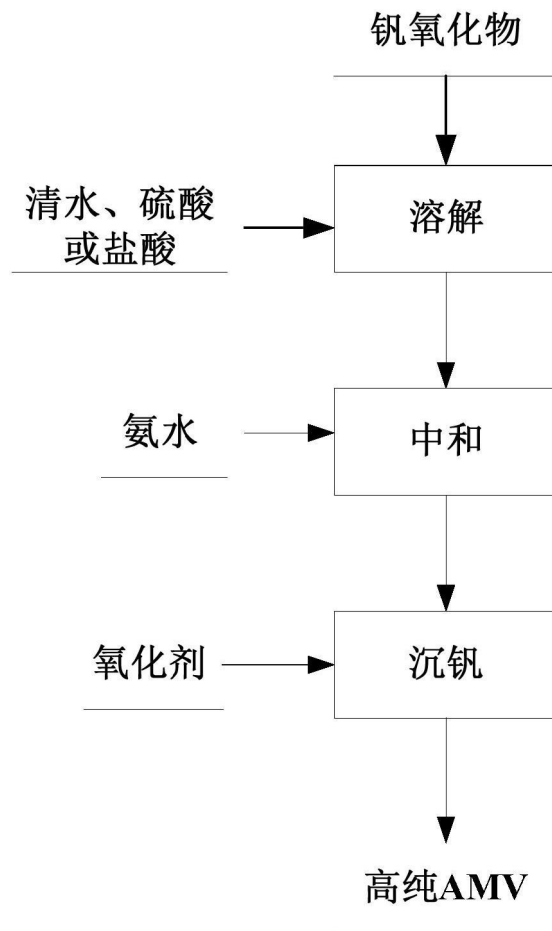


图1