



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119381490 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202411569619.4

(22) 申请日 2024.11.05

(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20-10号

(72) 发明人 孟昭扬 王庆林 陈嘉诺
何汪致远 乌志颖 李菲菲
孙爱坤 苏鑫

(51) Int. Cl.
H01M 8/18 (2006.01)

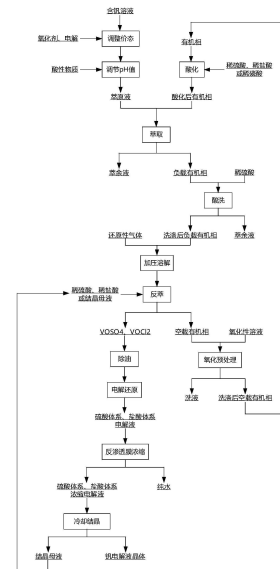
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备钒浓缩电解液和钒电解液晶体的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备钒浓缩电解液和钒电解液晶体的方法,所述制备钒浓缩电解液晶体的方法包括以下步骤:含钒溶液依次进行价态调整、调节pH值后得到萃原液,与酸化后的有机相进行萃取得到负载有机相,经酸洗、加压溶解还原性气体、反萃、除油、电解还原、反渗透膜浓缩、冷却结晶后得到钒电解液晶体和结晶母液,反萃后空载有机相经氧化性预处理后循环使用。本发明采用含钒溶液作为原料,来源广泛,无需采用高纯钒酸盐为原料,在保证产品质量的前提下,既有效降低钒电解液包装和运输成本,又极大地降低了钒电解液的生产成本。



1. 一种制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、调整价态,检测含钒溶液的价态,若含钒溶液中V的价态小于5.0价,则向含钒溶液中加入氧化剂或采用电解法,将其氧化成5.0价;

步骤2、调节pH值,采用酸性物质调节含钒溶液的pH值为1.0~2.0,固液分离得到萃原液;

步骤3、有机相酸化,采用稀硫酸、稀盐酸或稀磷酸为酸化剂,将有机相进行酸化;

步骤4、萃取,将有机相和萃原液进行2~6级逆流萃取,得到负载有机相和萃余液;

步骤5、酸洗,将负载有机相和稀硫酸进行1~3级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液;

步骤6、加压溶解,将负载有机相置于加压反应釜中通入还原性气体,釜内压力 $\leq 10\text{Mpa}$,保压10~30min;

步骤7、反萃,将负载有机相进行2~4级逆流反萃,所述反萃剂为稀硫酸、稀盐酸和结晶母液中的一种或多种,反萃结束后,得到空载负载有机相、硫酸氧钒溶液和/或二氯氧钒溶液;

步骤8、氧化预处理,将空载有机相和氧化性溶液进行1~3级逆流洗涤,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用;

步骤9、除油,在氮气或氩气惰性气体保护下,将反萃得到的硫酸氧钒和/或二氯氧钒溶液除油;

步骤10、电解还原,将除油得到的硫酸氧钒溶液和/或二氯氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到硫酸体系电解液和/或盐酸体系电解液;

步骤11、反渗透膜浓缩,将硫酸体系电解液和/或盐酸体系电解液通过反渗透膜浓缩体积20~50%可以获得硫酸体系浓缩电解液和/或盐酸体系浓缩电解液和纯水,纯水可以回用。

2. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤1所述含钒溶液为钢渣钠化焙烧浸出液、硫酸氧钒溶液、钢渣钙化焙烧浸出液、石煤浸出液、硫酸钒溶液或含钒石油灰浸出液;

和/或,所述含钒溶液中钒浓度为 $V_2O_5=0.5-50\text{g/L}$;

和/或,所述氧化剂为空气、氧气、双氧水、臭氧、高锰酸钾、重铬酸钾、氯酸钾、氯酸钠、次氯酸钠、次氯酸钾、高氯酸钠、高氯酸钾和高氯酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤2所述酸性物质为硫酸、盐酸、草酸、柠檬酸、乙酸、甲酸、硝酸和磷酸中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤3所述有机相为有机胺类萃取剂、煤油和改性剂的混合物;所述有机胺类萃取剂为N1923、N263、N235中的一种或多种;所述改性剂为仲辛醇、正辛醇、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯和三正辛基氧磷中的一种或多种;所述胺类萃取剂、煤油和改性剂的体积比为0.5:9:0.5~4:5:1;

和/或,步骤3所述有机相酸化率为30~60%。

5. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤4所述萃取温度为20~50℃;

和/或、步骤5中水洗温度为20~50℃,稀硫酸浓度为0.03~0.15mol/L。

6. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤6所述还原性气体为二氧化硫。

7. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤7所述反萃温度为40~60°C;

和/或,步骤7所述稀硫酸浓度为2~4mol/L,所述稀盐酸浓度为4~6mol/L。

8. 根据权利要求1所述制备钒浓缩电解液的方法,其特征在于,步骤8所述氧化性溶液为双氧水、高锰酸钾、五价钒溶液和硫酸铁中的一种或多种;

步骤9所述除油包括:一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油;

和/或,步骤11所述反渗透膜堆为3~10级,每1级为8至12段。

9. 一种钒电解液晶体的方法,其特征在于,采用权利要求1-8任意一项所述制备钒浓缩电解液的方法制备浓缩电解液后,将浓缩电解液在0~10°C下冷却结晶,过滤得电解液晶体和结晶母液。

10. 根据权利要求9所述钒电解液晶体的方法,其特征在于,将硫酸体系电解液晶体、盐酸体系电解液晶体按比例混合后得到混酸体系电解液晶体。

一种制备钒浓缩电解液和钒电解液晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钒电解液技术,尤其涉及一种制备钒浓缩电解液和钒电解液晶体的方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池是目前技术上最为成熟的液流电池,也是一种非常具有发展前景的绿色环保储能电池,它在制造、使用和废弃过程中均不产生有害物质。自问世以来在国际国内受到广泛关注并得到快速发展,广泛应用于风力发电、太阳能发电的储能过程,并成为削峰调谷的主要手段。

[0003] 钒电解液不仅是电池的离子导体,同时也是电池活性物质的储存介质,是全钒液流电池的关键材料之一,其生产、包装、运输等成本占据全钒液流电池成本的20-40%。钒电解液作为液态危险化学品,主要成分包含钒、硫酸、添加剂和水,其中水含量占比约为50%,占据着大部分钒电解液的包装和运输投入。因此,开发钒电解液晶体成为了降低钒电解液包装和运输成本的主要研发方向。钒电解液晶体成为降低钒电池成本的关键技术。

[0004] 目前钒电解液晶体的生产方法较少,其中包括:

[0005] 中国专利(公开号为CN 116404222 B)是以偏钒酸铵为原料,直接通过电解法制备得到低价态和高价态钒的硫酸盐结晶和沉淀,按比例进行混合后形成钒电解液晶体。

[0006] 中国专利(公开号为CN 117747898 A)是以VOSO₄溶液为原料,通过电解、调整、冷却结晶制备得到V₂(SO₄)₃晶体,及硫酸铜晶体和VOSO₄晶体混合物,按比例进行混合后形成钒电解液晶体。

[0007] 中国专利(公开号为CN104934623 B)中采用钒的硫酸盐,包括硫酸钒(II)、硫酸钒(III)、硫酸氧钒(IV)、硫酸氧钒(V)中的两种或三种,加入浓硫酸搅拌、固化得到钒电解液晶体。

[0008] 上述三个专利文献均采用高纯钒酸盐为原料,得到了钒离子平均价态为正3.5价的硫酸盐晶体。但在实际工业生产过程中,高纯钒酸盐的生产一般采用含钒溶液经过多次除杂、反复沉淀及溶解制备而成,因此,高纯钒酸盐的加工价格较为昂贵。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于,针对以高纯钒酸盐为原料制备钒电解液流程长、成本高的问题,提出一种制备钒浓缩电解液的方法,该方法采用含钒溶液作为原料,来源广泛,无需采用高纯钒酸盐为原料,在保证产品质量的前提下,既有效降低钒电解液包装和运输成本,又极大地降低了钒电解液的生产成本。

[0010] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种制备钒浓缩电解液的方法,包括

以下步骤:

[0012] 步骤1、调整价态,检测含钒溶液的价态,若含钒溶液中V的价态小于5.0价,则向含钒溶液中加入氧化剂或采用电解法,将其氧化成5.0价;

[0013] 步骤2、调节pH值,采用酸性物质调节含钒溶液的pH值为1.0~2.0,固液分离得到萃原液;

[0014] 步骤3、有机相酸化,采用稀硫酸、稀盐酸或稀磷酸为酸化剂,将有机相进行酸化;

[0015] 步骤4、萃取,将有机相和萃原液进行2~6级逆流萃取,得到负载有机相和萃余液;

[0016] 步骤5、酸洗,将负载有机相和稀酸进行1~3级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液;

[0017] 步骤6、加压溶解,将负载有机相置于加压反应釜中通入还原性气体,釜内压力 $\leq 10\text{Mpa}$,保压10~30min;本发明利用还原性气体(如 SO_2)在煤油和仲辛醇中有一定的溶解度,溶解还原性气体,提高还原性气体的利用率;加压能增加还原性气体的溶解度;

[0018] 步骤7、反萃,将负载有机相进行2~4级逆流反萃,所述反萃剂为稀硫酸、稀盐酸和结晶母液中的一种或多种,反萃结束后,得到空载负载有机相、硫酸氧钒溶液和/或二氯氧钒溶液;

[0019] 步骤8、氧化预处理,将空载有机相和氧化性溶液进行1~3级逆流洗涤,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用;

[0020] 步骤9、除油,在氮气或氩气惰性气体保护下,将反萃得到的硫酸氧钒和/或二氯氧钒溶液除油得到硫酸氧钒溶液和/或二氯氧钒溶液;

[0021] 步骤10、电解还原,将除油得到的硫酸氧钒溶液和/或二氯氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到硫酸体系电解液和/或盐酸体系电解液;

[0022] 步骤11、反渗透膜浓缩,将硫酸体系电解液和/或盐酸体系电解液通过反渗透膜浓缩体积20~50%(体积减少了20~50%),获得硫酸体系浓缩电解液和/或盐酸体系浓缩电解液和纯水,纯水可以回用。本发明利用反渗透膜浓缩技术实现钒的富集,进而提高钒浓度,对比蒸发结晶,具有能耗低和成本低的优点。

[0023] 进一步地,所述含钒溶液为钢渣钠化焙烧浸出液、硫酸氧钒溶液、钢渣钙化焙烧浸出液、石煤浸出液、硫酸钒溶液或含钒石油灰浸出液。

[0024] 进一步地,所述含钒溶液中钒浓度为 $V_2O_5=0.5-50\text{g/L}$ 。

[0025] 进一步地,步骤1所述氧化剂为空气、氧气、双氧水、臭氧、高锰酸钾、重铬酸钾、氯酸钾、氯酸钠、次氯酸钠、次氯酸钾、高氯酸钠、高氯酸钾和高氯酸中的一种或多种。

[0026] 进一步地,步骤2所述酸性物质为硫酸、盐酸、草酸、柠檬酸、乙酸、甲酸、硝酸和磷酸中的一种或多种。

[0027] 进一步地,步骤3所述有机相为有机胺类萃取剂、煤油和改性剂的混合物;所述有机胺类萃取剂为N1923、N263、N235中的一种或多种;所述改性剂为仲辛醇、正辛醇、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯和三正辛基氧磷中的一种或多种;所述胺类萃取剂、煤油和改性剂的体积比为0.5:9:0.5~4:5:1。

[0028] 进一步地,步骤3所述有机相酸化率为30~60%。酸化是指萃取剂与酸发生质子化反应,如 $\text{R}_3\text{N}+\text{H}^++\text{Cl}^-= (\text{R}_3\text{NH})\text{Cl}$,便于与阴离子基团发生阴离子交换反应,酸化率是指参与质子化反应的萃取剂占萃取剂的比例。

- [0029] 进一步地,步骤3所述稀硫酸、稀盐酸或稀磷酸浓度为0.5~1.0mol/L。
- [0030] 进一步地,步骤4所述萃取温度为20~50℃。
- [0031] 进一步地,步骤5所述酸洗温度为20~50℃,稀酸浓度为0.03~0.15mol/L。
- [0032] 进一步地,步骤5所述稀酸为稀硫酸、稀盐酸或稀磷酸中的一种或多种。
- [0033] 进一步地,步骤6所述还原性气体为二氧化硫,还原气体加入量为负载有机相中 V_2O_5 摩尔量的1.1~1.5倍。
- [0034] 进一步地,步骤6所述釜内压力为3-10Mpa,优选为5-10Mpa。
- [0035] 进一步地,步骤7所述反萃温度为40~60℃。
- [0036] 进一步地,步骤7所述稀硫酸浓度为2~4mol/L,稀盐酸浓度为4~6mol/L。
- [0037] 进一步地,步骤8所述氧化性溶液为双氧水、高锰酸钾、五价钒溶液和硫酸铁中的一种或多种。
- [0038] 进一步地,步骤9所述除油包括:一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油。
- [0039] 进一步地,步骤11所述反渗透膜堆为3~10级,每1级为8至12段。
- [0040] 本发明的另一个目的还公开了一种钒电解液晶体的方法,采用上述制备钒浓缩电解液的方法制备浓缩电解液(硫酸体系浓缩电解液和/或盐酸体系浓缩电解液)后,将浓缩电解液在0~10℃下冷却结晶,过滤得电解液晶体(硫酸体系电解液晶体和/或盐酸体系电解液晶体)和结晶母液。
- [0041] 进一步地,将硫酸体系电解液晶体、盐酸体系电解液晶体按比例混合后得到混酸体系电解液晶体。
- [0042] 进一步地,所述结晶母液返回步骤7进行重新利用。
- [0043] 本发明制备钒浓缩电解液和钒电解液晶体的方法包括以下步骤:含钒溶液依次进行价态调整、调节pH值后得到萃原液,与酸化后的有机相进行萃取得到负载有机相,经酸洗、加压溶解还原性气体、反萃、除油、电解还原、反渗透膜浓缩、冷却结晶后得到钒电解液晶体和结晶母液,反萃后空载有机相经氧化性预处理后循环使用。与现有技术相比较具有以下优点:
- [0044] (1) 采用含钒溶液作为原料,来源广泛,有效降低了钒电解液晶体的生产成本;
- [0045] (2) 相比于含钒原料先提纯制备高纯钒氧化物再溶解制备电解液晶体,本发明制备流程短,操作简单,易实现产业化,适用于硫酸体系、盐酸体系或混酸体系等不同体系钒电解液晶体的制备;
- [0046] (3) 本发明有机胺类萃取剂属于阴离子萃取剂,不萃取阳离子,含钒溶液中大部分金属杂质元素均为阳离子杂质,因此在萃取过程中会与钒分离,留存在萃余液中。
- [0047] (4) 本发明制备钒电解液晶体单次结晶率大于70%,纯度高于99.5%,全过程钒回收率大于99%。
- [0048] (5) 本发明通过加压溶解能有效降低还原性气体(二氧化硫)的用量,提高反萃过程中还原反应速率。
- [0049] (6) 本发明利用反渗透膜浓缩技术实现钒的富集,进而提高钒浓度,对比蒸发结晶,具有能耗低和成本低的优点。

附图说明

[0050] 图1为本发明制备钒电解液晶体的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0051] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0052] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0053] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0054] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0055] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0056] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0057] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0058] 本说明书中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0059] 实施例1

[0060] 本实施例公开了一种以 $V=30\text{g/L}$ 钢渣钠化焙烧浸出液为原料制备钒电解液晶体的方法,包括以下步骤:

[0061] 步骤1、调整价态。检测含钒溶液的价态,向 $V=30\text{g/L}$ 钒渣钠化焙烧浸出液中加入双氧水,将V氧化成5.0价。

[0062] 步骤2、调节pH值。采用磷酸调节浸出液pH值为1.8固液分离得到萃原液;

[0063] 步骤3、有机相酸化。采用30%硫酸为酸化剂,将有机相进行酸化,酸化便于与阴离子基团发生阴离子交换反应,其中有机相组成为N263、煤油和正辛醇的体积比为1.5:8:0.5,酸化率为35%;

[0064] 步骤4、萃取。在40℃条件下将酸化后有机相和萃原液进行4级逆流萃取,得到含钒负载有机相和萃余液。

[0065] 步骤5、酸洗。在40℃条件下将负载有机相和0.08mol/L稀硫酸进行3级逆流洗涤,把有机相表面沾有的水溶液(萃余液)洗掉,防止其进入到反萃液中污染反萃液。得到洗涤后负载有机相和酸洗液。

[0066] 步骤6、加压溶解。将负载有机相置于加压反应釜中,计算负载有机相中 V_2O_5 摩尔量,按照二氧化硫摩尔量与负载有机相中 V_2O_5 摩尔量比值为1.1通入二氧化硫气体,釜内压力7.5Mpa,保压30min,将二氧化硫充分溶于负载有机相中。

[0067] 步骤7、反萃。在40℃条件下将负载有机相和2mol/L稀硫酸溶液进行4级逆流反萃,反萃结束后,得到空载负载有机相和硫酸氧钒溶液,经计算反萃二氧化硫用量为0.387t/t V_2O_5 ,还原速率为1.25t V_2O_5 /h。

[0068] 步骤8、氧化预处理。将空载有机相和双氧水进行3级逆流洗涤,洗掉残余的二氧化

硫,防止二氧化硫残留在有机相中,将萃前液中五价钒还原为四价,阻碍下一次萃取。得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用。

[0069] 步骤9、除油。在氮气保护下,将反萃得到的硫酸氧钒钒,经过一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油,得到除油后硫酸氧钒溶液。

[0070] 步骤10、电解还原。将除油得到的硫酸氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到硫酸体系电解液。

[0071] 步骤11、反渗透膜浓缩。将硫酸体系电解液通过反渗透膜浓缩体积40%可以获得 $V=4.5\text{mol/L}$ 硫酸体系浓缩电解液和纯水,纯水可以回用,其中反渗透膜堆为8级,每1级为10段;

[0072] 步骤12、冷却结晶。将硫酸体系浓缩电解液 5°C 下冷却结晶,过滤得硫酸体系电解液晶体和结晶母液,结晶母液回用。晶体单次结晶率为75%,检测结果如表1所示,

[0073] 表1晶体检测结果

K (%)	Na (%)	Fe (%)	Al (%)	Mo (%)	Mn (%)	Ca (%)
0.0010	0.0005	0.0008	0.0005	0.0003	0.0000	0.0004
W (%)	Mg (%)	B (%)	Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Bi (%)
0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000
Ti (%)	Co (%)	Zn (%)	Si (%)	Ni (%)		
0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000		

[0074] 实施例2

[0076] 本实施例公开了一种以 $V=50\text{g/L}$ 硫酸氧钒溶液为原料制备钒电解液晶体的方法,包括以下步骤:

[0077] 步骤1、调整价态。检测含钒溶液的价态,向 $V=50\text{g/L}$ 硫酸氧钒溶液中通入臭氧,将其氧化成5.0价。

[0078] 步骤2、调节pH值。采用硫酸调节含钒溶液的pH值为1.2,固液分离得到萃原液;

[0079] 步骤3、有机相酸化。采用30%盐酸为酸化剂,将有机相进行酸化,其中有机相组成为N235、煤油和正辛醇的体积比为2:7:1,酸化率为30%;

[0080] 步骤4、萃取。在 45°C 条件下将酸化后有机相和萃原液进行3级逆流萃取,得到含钒负载有机相和萃余液。

[0081] 步骤5、酸洗。在 40°C 条件下将负载有机相和 0.1mol/L 稀磷酸进行2级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液。

[0082] 步骤6、加压溶解。将负载有机相置于加压反应釜中,计算负载有机相中 V_2O_5 摩尔量,按照二氧化硫摩尔量与负载有机相中 V_2O_5 摩尔量比值为1.2通入二氧化硫气体,釜内压力 6.0Mpa ,保压20min,将二氧化硫充分溶于负载有机相中。

[0083] 步骤7、反萃。在 60°C 条件下将负载有机相和 6mol/L 稀盐酸溶液进行4级逆流反萃,反萃结束后,得到空载负载有机相和二氯氧钒溶液,经计算反萃二氧化硫用量为 0.422t/t V_2O_5 ,还原速率为 $1.31\text{t } V_2O_5/\text{h}$ 。

[0084] 步骤8、氧化预处理。将空载有机相和五价钒溶液进行3级逆流洗涤,洗掉残余的二氧化硫,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用。

[0085] 步骤9、除油。在氮气保护下,将反萃得到的二氯氧钒溶液,经过一级气浮除油、三

级树脂除油和两级活性炭除油,得到除油后二氯氧钒溶液。

[0086] 步骤10、电解还原。将除油得到的二氯氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到盐酸体系电解液。

[0087] 步骤11、反渗透膜浓缩。将盐酸体系电解液通过反渗透膜浓缩体积30%可以获得 $V=6.5\text{mol/L}$ 盐酸体系浓缩电解液和纯水,纯水可以回用,其中反渗透膜堆为6级,每1级为8段;

[0088] 步骤12、冷却结晶。将盐酸体系浓缩电解液在 3°C 下冷却结晶,过滤得盐酸体系电解液晶体和结晶母液,结晶母液回用。晶体单次结晶率为73%,检测结果如表2所示。

[0089] 表2晶体检测结果

[0090]

K (%)	Na (%)	Fe (%)	Al (%)	Mo (%)	Mn (%)	Ca (%)
0.0005	0.0002	0.0006	0.0005	0.0005	0.0000	0.0004
W (%)	Mg (%)	B (%)	Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Bi (%)
0.0002	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000
Ti (%)	Co (%)	Zn (%)	Si (%)	Ni (%)		
0.0001	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000		

[0091] 实施例3

[0092] 本实施例公开了一种以 $V=40\text{g/L}$ 钢渣钙化焙烧浸出液为原料制备钒电解液晶体的方法,包括以下步骤:

[0093] 步骤1、调整价态。检测含钒溶液的价态,向 $V=40\text{g/L}$ 钒渣钙化焙烧浸出液中加入次氯酸钠,将其氧化成5.0价。

[0094] 步骤2、调节pH值。采用硝酸调节含钒溶液的pH值为1.0,固液分离得到萃原液;

[0095] 步骤3、有机相酸化。采用25%硫酸为酸化剂,将有机相进行酸化,其中有机相组成为N1923、煤油和正辛醇的体积比为3:6:1,酸化率为50%;

[0096] 步骤4、萃取。在 50°C 条件下将有机相和萃原液进行6级逆流萃取,得到含钒负载有机相和萃余液。

[0097] 步骤5、酸洗。在 50°C 条件下将负载有机相和 0.10mol/L 稀盐酸进行3级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液。

[0098] 步骤6、加压溶解。将负载有机相置于加压反应釜中,计算负载有机相中 V_2O_5 摩尔量,按照二氧化硫摩尔量与负载有机相中 V_2O_5 摩尔量比值为1.15通入二氧化硫气体釜内压力 8.0Mpa ,保压 15min ,将二氧化硫充分溶于负载有机相中。

[0099] 步骤7、反萃。在 50°C 条件下将负载有机相和 3.5mol/L 稀硫酸进行4级逆流反萃,反萃结束后,得到空载负载有机相和硫酸氧钒溶液,经计算反萃二氧化硫用量为 $0.405\text{t/t } V_2O_5$,还原速率为 $1.22\text{t } V_2O_5/\text{h}$ 。

[0100] 步骤8、氧化预处理。将空载有机相和硫酸铁溶液进行1级逆流洗涤,洗掉残余的二氧化硫,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用。

[0101] 步骤9、除油。在氩气保护下,将反萃得到的硫酸氧钒溶液,经过一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油,得到除油后硫酸氧钒溶液。

[0102] 步骤10、电解还原。将除油得到的硫酸氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到硫酸体系电解液。

[0103] 步骤11、反渗透膜浓缩。将硫酸体系电解液通过反渗透膜浓缩体积30%可以获得 $V=4.8\text{mol/L}$ 硫酸体系浓缩电解液和纯水,纯水可以回用,其中反渗透膜堆为10级,每1级为10段;

[0104] 步骤12、冷却结晶。将硫酸体系浓缩电解液在 4°C 下冷却结晶,过滤得硫酸体系电解液晶体和结晶母液,结晶母液回用。晶体单次结晶率为72%,检测结果如表3所示。

[0105] 表3晶体检测结果

[0106]

K (%)	Na (%)	Fe (%)	Al (%)	Mo (%)	Mn (%)	Ca (%)
0.0008	0.0008	0.0004	0.0006	0.0001	0.0000	0.0001
W (%)	Mg (%)	B (%)	Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Bi (%)
0.0002	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000
Ti (%)	Co (%)	Zn (%)	Si (%)	Ni (%)		
0.0004	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000		

[0107] 对照例1

[0108] 本实施例公开了一种以 $V=50\text{g/L}$ 硫酸氧钒溶液为原料制备钒电解液晶体的方法,包括以下步骤:

[0109] 步骤1、调整价态。检测含钒溶液的价态,向 $V=50\text{g/L}$ 硫酸氧钒溶液中通入臭氧,将其氧化成5.0价。

[0110] 步骤2、调节pH值。采用硫酸调节含钒溶液的pH值为1.2,固液分离得到萃原液;

[0111] 步骤3、有机相酸化。采用30%盐酸为酸化剂,将有机相进行酸化,其中有机相组成为N235、煤油和正辛醇的体积比为2:7:1,酸化率为30%;

[0112] 步骤4、萃取。在 45°C 条件下将酸化后有机相和萃原液进行3级逆流萃取,得到含钒负载有机相和萃余液。

[0113] 步骤5、酸洗。在 40°C 条件下将负载有机相和 0.1mol/L 稀磷酸进行2级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液。

[0114] 步骤6、反萃。计算负载有机相中 V_2O_5 摩尔量,按照二氧化硫摩尔量与负载有机相中 V_2O_5 摩尔量比值为4.0通入二氧化硫气体,釜内压力为常压。

[0115] 步骤7、在 60°C 条件下将负载有机相和 6.0mol/L 稀盐酸进行4级逆流反萃,反萃结束后,得到空载负载有机相和二氯氧钒溶液,经计算反萃二氧化硫用量为 $1.408\text{t/t V}_2\text{O}_5$,还原速率为 $0.67\text{t V}_2\text{O}_5/\text{h}$ 。

[0116] 步骤8、氧化预处理。将空载有机相和五价钒溶液进行3级逆流洗涤,洗掉残余的二氧化硫,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用。

[0117] 步骤9、除油。在氮气保护下,将反萃得到的二氯氧钒溶液,经过一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油,得到除油后二氯氧钒溶液。

[0118] 步骤10、电解还原。将除油得到的二氯氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到盐酸体系电解液。

[0119] 步骤11、冷却结晶。将盐酸体系电解液在 3°C 下冷却结晶,过滤得盐酸体系电解液晶体和结晶母液,结晶母液回用。晶体单次结晶率为35%,检测结果如表4所示。

[0120] 表4晶体检测结果

[0121]	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Mo(%)	Mn(%)	Ca(%)
	0.0010	0.0008	0.0004	0.0006	0.0001	0.0000	0.0001
[0122]	W(%)	Mg(%)	B(%)	Pb(%)	Cu(%)	Cr(%)	Bi(%)
	0.0010	0.0008	0.0001	0.0000	0.0003	0.0006	0.0002
	Ti(%)	Co(%)	Zn(%)	Si(%)	Ni(%)		
	0.0004	0.0000	0.0005	0.0003	0.0000		

[0123] 对照例1与实施例2的区别在于,对照例1中缺少加压溶解及反渗透浓缩环节,加压溶解的是通过增大釜内压强,提高二氧化硫在负载有机相中的溶解度,增大有机相中二氧化硫浓度,提高还原反应速率,由于缺少加压溶解的环节,通入二氧化硫气体进行还原反萃过程中的大量二氧化硫气体挥发及浪费,且有机相中二氧化硫浓度低,还原反应速率慢,经计算对照例1中二氧化硫用量是实施例2的3.33倍,对照例1中还原速率是实施例2的0.51倍;反渗透浓缩的目的是通过膜浓缩将电解液浓缩,提高结晶前电解液中钒浓度,由于对照例1缺少反渗透浓缩的环节,结晶前电解液的钒浓度是实施例2的0.88倍,降低电解液的结晶率,经计算对照例1中电解液结晶率是实施例2的2.09倍。

[0124] 对照例2

[0125] 本实施例公开了一种以 $V=40\text{g/L}$ 钢渣钙化焙烧浸出液为原料制备钒电解液晶体的方法,包括以下步骤:

[0126] 步骤1、调整价态。检测含钒溶液的价态,向 $V=40\text{g/L}$ 钒渣钙化焙烧浸出液中加入次氯酸钠,将其氧化成5.0价。

[0127] 步骤2、调节pH值。采用硝酸调节含钒溶液的pH值为1.0,固液分离得到萃原液;

[0128] 步骤3、有机相酸化。采用25%硫酸为酸化剂,将有机相进行酸化,其中有机相组成为N1923、煤油和正辛醇的体积比为3:6:1,酸化率为50%;

[0129] 步骤4、萃取。在 50°C 条件下将有机相和萃原液进行6级逆流萃取,得到含钒负载有机相和萃余液。

[0130] 步骤5、酸洗。在 50°C 条件下将负载有机相和 0.10mol/L 稀盐酸进行3级逆流洗涤,得到洗涤后负载有机相和酸洗液。

[0131] 步骤6、反萃。计算负载有机相中 V_2O_5 摩尔量,按照二氧化硫摩尔量与负载有机相中 V_2O_5 摩尔量比值为4.5通入二氧化硫气体,釜内压力为常压。

[0132] 步骤7、在 50°C 条件下将负载有机相和 3.5mol/L 稀硫酸溶液进行4级逆流反萃,反萃结束后,得到空载负载有机相和硫酸氧钒溶液,经计算反萃二氧化硫用量为 1.583t/t V_2O_5 ,还原速率为 $0.75\text{t } V_2O_5/\text{h}$ 。

[0133] 步骤8、氧化预处理。将空载有机相和硫酸铁溶液进行1级逆流洗涤,洗掉残余的二氧化硫,得到洗涤后空载有机相和洗液,洗涤后空载有机相可以循环使用。

[0134] 步骤9、除油。在氩气保护下,将反萃得到的硫酸氧钒溶液,经过一级气浮除油、三级树脂除油和两级活性炭除油,得到除油后硫酸氧钒溶液。

[0135] 步骤10、电解还原。将除油得到的硫酸氧钒溶液,电解还原至3.5价,得到硫酸体系电解液。

[0136] 步骤11、冷却结晶。将硫酸体系电解液在 4°C 下冷却结晶,过滤得硫酸体系电解液

晶体和结晶母液,结晶母液回用。晶体单次结晶率为38%,检测结果如表5所示。

[0137] 表5晶体检测结果

[0138]

K (%)	Na (%)	Fe (%)	Al (%)	Mo (%)	Mn (%)	Ca (%)
0.0001	0.0002	0.0006	0.0005	0.0005	0.0010	0.0004
W (%)	Mg (%)	B (%)	Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Bi (%)
0.0010	0.0008	0.0001	0.0002	0.0000	0.0010	0.0000
Ti (%)	Co (%)	Zn (%)	Si (%)	Ni (%)		
0.0006	0.0000	0.0010	0.0008	0.0000		

[0139] 对照例2与实施例3的区别在于,对照例2中缺少加压溶解及反渗透浓缩环节,加压溶解的是通过增大釜内压强,提高二氧化硫在负载有机相中的溶解度,增大有机相中二氧化硫浓度,提高还原反应速率,由于缺少加压溶解的环节,通入二氧化硫气体进行还原反萃过程中的大量二氧化硫气体挥发及浪费,且有机相中二氧化硫浓度低,还原反应速率慢,经计算对照例2中二氧化硫用量是实施例2的3.91倍,对照例2中还原速率是实施例3的0.61倍;反渗透浓缩的目的是通过膜浓缩将电解液浓缩,提高结晶前电解液中钒浓度,由于对照例2缺少反渗透浓缩的环节,结晶前电解液的钒浓度是实施例3的0.88倍,降低电解液的结晶率,经计算对照例1中电解液结晶率是实施例2的1.89倍。

[0140] 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。

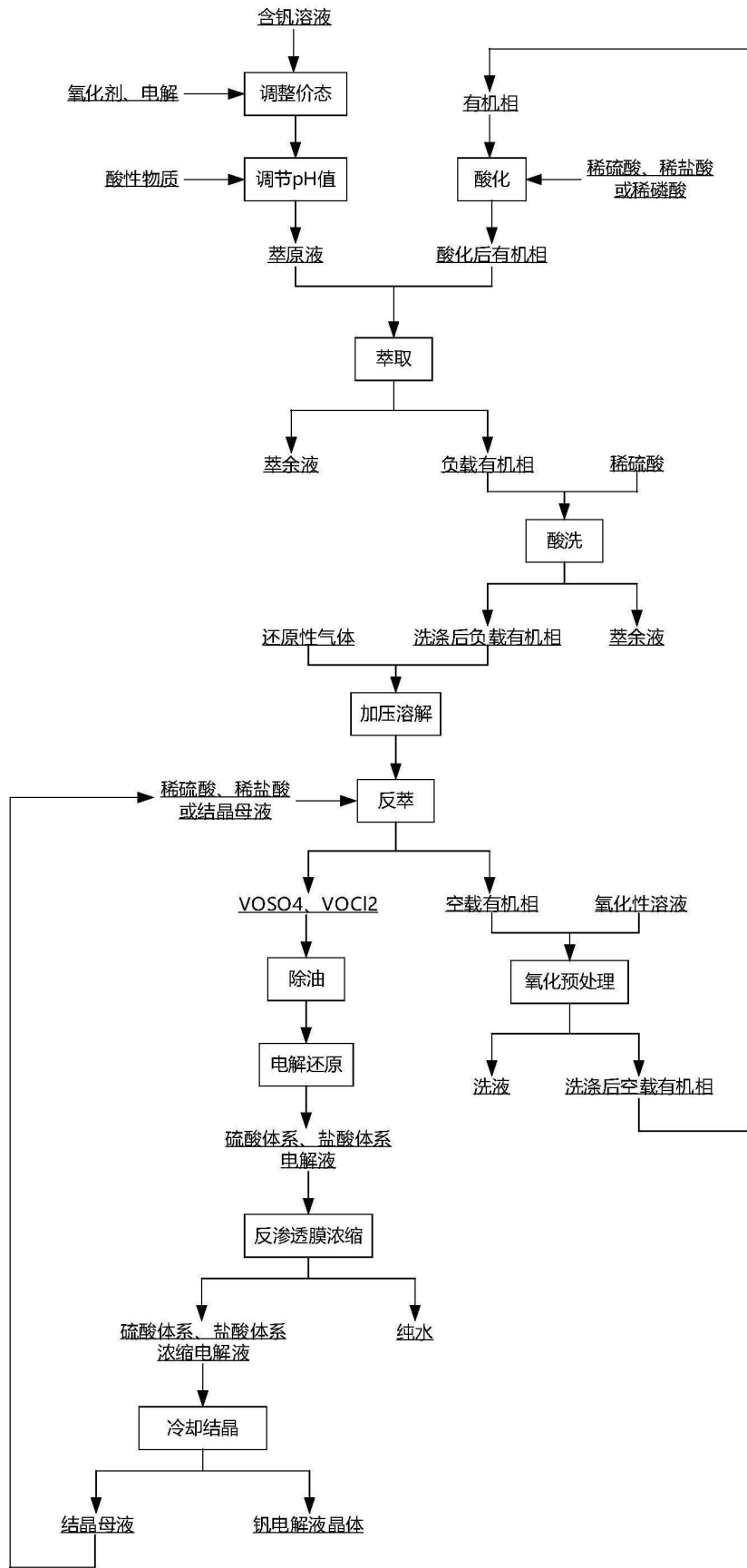


图1