



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119685834 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 25

(21) 申请号 202411849058.3

(22) 申请日 2024.12.16

(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 夏甫哈提·艾日肯江 宋明明  
阎成友 高新亮 张须苗

(51) Int. Cl.

- C25B 1/01 (2021.01)
- H01M 8/008 (2016.01)
- H01M 8/18 (2006.01)
- C22B 7/00 (2006.01)
- C22B 34/22 (2006.01)
- C25B 1/50 (2021.01)
- C01G 31/00 (2006.01)

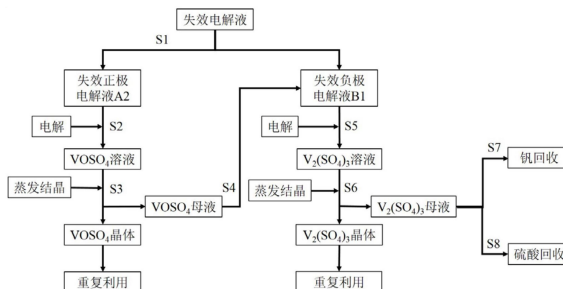
权利要求书2页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法

(57) 摘要

本发明提供一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,包括以下步骤:以辅助电解液为阳极液,以失效正极电解液为阴极液,电解得到 $VOSO_4$ 溶液,蒸发结晶,过滤得到 $VOSO_4$ 晶体和 $VOSO_4$ 母液;以辅助电解液为阳极液,失效负极电解液为阴极液,电解得到 $V_2(SO_4)_3$ 溶液,蒸发结晶,过滤得到 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和 $V_2(SO_4)_3$ 母液;将 $V_2(SO_4)_3$ 母液分别进行钒回收、硫酸回收和废液回收。本发明将电解法和蒸发结晶法结合,原位制备 $VOSO_4$ 晶体和 $V_2(SO_4)_3$ 晶体,实现失效全钒液流电池电解液的高效直接回收;制备得到的晶体粒度大、纯度高。本发明实现了失效全钒液流电池电解液绿色环保回收利用和降本增效的目的。



1. 一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1以辅助电解液为阳极液,以失效正极电解液为阴极液,通过电解将阴极液中钒离子价态降至 $4.0 \pm 0.1$ 价,得到 $\text{VOSO}_4$ 溶液;所述辅助电解液为含钒的硫酸溶液;

步骤2将 $\text{VOSO}_4$ 溶液蒸发结晶,过滤得到 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{VOSO}_4$ 母液;

步骤3以辅助电解液为阳极液,以失效负极电解液为阴极液,将阴极液中钒离子价态电解至 $3.0 \pm 0.1$ ,得到 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液;所述辅助电解液为含钒的硫酸溶液;

步骤4将 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液蒸发结晶,过滤得到 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液;

步骤5将 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液分别进行钒回收和硫酸回收。

2. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,步骤1和步骤3所述辅助电解液中,钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.8\text{mol/L}$ ,钒离子价态为 $4.0 \pm 0.1$ 价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ 。

和/或,步骤1所述失效正极电解液中钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.85\text{mol/L}$ ,钒离子价态为4.3价~4.8价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ ;

和/或,步骤3所述失效负极电解液中钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.85\text{mol/L}$ ,钒离子价态为3.0价~4.0价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求2所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,向步骤1和步骤3被电解后的辅助电解液中添加还原剂,将辅助电解液中钒离子价态降至3.9价~4.1价,制备得到辅助电解液,送回步骤1和/或步骤3循环使用。

4. 根据权利要求3所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,所述还原剂为柠檬酸、草酸、甲酸、乙酸、亚硫酸盐和过氧化氢中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,所述步骤1和步骤3的电解参数:电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 120\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电压大于0V小于62V。

6. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,步骤2所述蒸发结晶温度为 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ;

和/或,步骤5所述蒸发结晶温度为 $60^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,将步骤2 $\text{VOSO}_4$ 母液与失效负极电解液混合,混合液作为步骤3阴极液。

8. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,步骤5所述钒回收是通过萃取法或离子交换法提取 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液中的钒离子;

和/或,步骤5所述硫酸回收是先将得到的硫酸溶液通过离子交换树脂或纳滤膜去除溶解性杂质离子;再通过活性炭吸附进一步去除有机杂质和颜色;然后通过蒸发或稀释方法,将硫酸溶液调整到目标浓度,按满足液流电池电解液的配比要求进行回收。

9. 根据权利要求1所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,步骤1采用第一电解系统电解,所述第一电解系统中阳极液和阴极液在整个电解过程中循环流动;步骤3采用第二电解系统电解,所述第二电解系统中阳极液和阴极液在整个电解过程中循环流动。

10. 根据权利要求9所述失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,其特征在于,所述第一电解系统和所述第二电解系统均包含阴极液储罐、阳极液储罐、阴极泵、阳极泵、电堆装置、连接阴极液储罐和电堆的管道、连接阳极液储罐和电堆的管道,所述阴极泵设置在所

述连接阴极液储罐和电堆的管道上,所述阳极泵设置在所述连接阳极液储罐和电堆的管道上,阴极液通过阴极泵在所述阴极液储罐和电堆之间循环流动,阳极液通过阳极泵在阳极液储罐和所述电堆之间循环流动;

和/或,所述第一电解系统还包含 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液储罐、转液泵、连接阴极液储罐和 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液储罐的管道,所述转液泵设置在连接阴极液储罐和 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液储罐的管道上, $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液通过所述转液泵转移至阴极液储罐。

## 一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电解液回收技术,尤其涉及一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法。

### 背景技术

[0002] 全球能源结构正在发生革命性的变化,我国能源结构调整也正在不断深化,经过数十年的研究与探索,液流电池技术体系不断发展和完善。特别是全钒液流电池体系、铁铬液流电池体系、锌溴液流电池体系等。在所有已经研究开发的液流电池技术中,全钒液流电池体系是相对最为成熟、商业化应用和产业化程度最高的。其安全性、长寿命、绿色环保的特性已经在国内外得到实际验证。但是,由于钒资源的地壳含量有限和目前的提钒工艺的复杂性,后期通过低成本,高效率回收液流电池电解液重新利用相关的技术研究和开发也成为了目前学校研究所和企业重点关注的热点之一。目前,失效钒电解液的处理方法主要有:

[0003] CN 117142519 B公开了一种废弃钒电解液中回收氢氧化氧钒的方法、装置及应用,所述方法包括以下步骤:对废弃低价钒电解液进行双极膜电渗析得到低价钒的氢氧化物和/或氢氧化氧钒,氧化低价钒的氢氧化物,得到氢氧化氧钒;其中,所述低价钒为 $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 中的一种或相邻价态的两种。该方法可以有效回收失效电解液中的钒离子,但得到的产物中钒的价态比例不确定,低价钒的低温不稳定性容易导致产物变质。

[0004] CN 116130692 A公开了一种废旧钒电池电解液回收利用方法,属于全钒液流电池技术领域,针对混合酸体系钒电解液,通过加入计算量的硫酸钒、硫酸氧钒和对应的酸,批量回收全系统电解液,解决现有失效钒电池电解液区分正负极处理的问题。该方法可有效解决混合酸体系钒电解液回收麻烦的问题避免了引入其他离子造成的离子污染问题,但向失效电解液中加入的原料无法快速溶解,不溶晶体容易导致电解液结晶沉淀,使电化学性能受损。

[0005] CN 110994061 B公开了一种钒电解液的回收方法,通过正极充电或者加入氧化剂的方式,将钒电解液中钒的平均价态调整至不小于4.9,再将钒电解液加水稀释后加入碱性物质调节溶液pH,并经过过滤洗涤得到红钒,再加入碱性物质加热溶解后加入沉淀剂,搅拌、过滤得到高纯偏钒酸铵。该方法虽然可得到纯度较高的偏钒酸铵产品,但回收过程中加入了大量碱性物质和铵盐,同时产生了大量的氨氮废水,辅料成本和废水处理成本高。

[0006] 公开号为“CN 201210514078”,发明名称为“一种利用失效的钒电池用电解液制取硫酸氧钒的方法”,公开了一种钒不同浓度电解液在氮气保护条件下,将正极充电将钒价态充电至5价,调节溶液pH至47,加热至90℃恒温,加入沉淀剂,搅拌1h,停止加热继续搅拌2h。静置24h得到沉淀物,加入还原剂(乙醇、乙酸、乙醛)还原后静置24h,离心机5000r/min,20min,得到硫酸氧钒晶体,回收率>90%。该方法中钒电解液的回收率高,但工艺复杂,流程长,成本高,无法满足规模化生产要求。

[0007] 综上,目前国内对于液流电池电解液的回收技术研究过程普遍存在工艺复杂,成

本高,回收率低,回收过程出现新的杂质,包装盒运输成本高和无法满足规模化生产要求等问题。因此,开发一种适用性更广、避免长距离运输、工艺简单、产品纯度高、可直接重复利用的钒电解液回收技术,具有重要的现实意义。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于,针对现有电解液的回收方法工艺复杂,成本高,回收率低,回收过程引入新的杂质,包装盒运输成本高和无法满足规模化生产要求的问题,提出一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,该方法以失效全钒液流电池电解液为钒源,无需高温焙烧制备钒氧化物过程,仅通过电解法和蒸发结晶方式即可原位制备 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体,实现失效全钒液流电池电解液的高效直接回收;本发明制备得到的 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体粒度大,产品纯度高,杂质含量低,节约了原料和设备成本,解决了失效全钒液流电池电解液的运输半径难题,实现了绿色环保回收利用和降本增效的目的。

[0009] 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。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤1以辅助电解液(A1)为阳极液,以失效正极电解液(A2)为阴极液,通过电解将阴极液中钒离子价态降至 $4.0 \pm 0.1$ 价,得到 $\text{VOSO}_4$ 溶液(A4);

[0012] 步骤2将 $\text{VOSO}_4$ 溶液(A4)蒸发结晶,过滤得到 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{VOSO}_4$ 母液;

[0013] 步骤3以辅助电解液(A1)为阳极液,以失效负极电解液(B1)为阴极液,将阴极液中钒离子价态电解至 $3.0 \pm 0.1$ ,得到 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(B2);

[0014] 步骤4将 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(B2)蒸发结晶,过滤得到 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液;

[0015] 步骤5将 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液分别进行钒回收、硫酸回收和废液回收;

[0016] 步骤1和步骤3所述辅助电解液(A1)为含钒的硫酸溶液,如含有 $\text{VOSO}_4$ 的硫酸溶液。

[0017] 进一步地,步骤1和步骤3所述辅助电解液(A1)中,钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.8\text{mol/L}$ ,钒离子价态为 $4.0 \pm 0.1$ 价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ 。

[0018] 进一步地,向步骤1和步骤3被电解后的辅助电解液中添加还原剂,将辅助电解液中钒离子价态降至 $3.9$ 价 $\sim 4.1$ 价(即恢复至电解前的状态),制备得到辅助电解液(A1),送回步骤1和/或步骤3循环使用。

[0019] 进一步地,所述还原剂为柠檬酸、草酸、甲酸、乙酸、亚硫酸盐和过氧化氢中的一种或多种。

[0020] 进一步地,步骤1所述失效正极电解液(A2)中钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.85\text{mol/L}$ ,钒离子价态为 $4.3$ 价 $\sim 4.8$ 价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ 。

[0021] 进一步地,步骤3所述失效负极电解液(B1)中钒离子浓度为 $1.5\text{mol/L} \sim 1.85\text{mol/L}$ ,钒离子价态为 $3.0$ 价 $\sim 4.0$ 价,硫酸根浓度为 $4.0\text{mol/L} \sim 5.0\text{mol/L}$ 。

[0022] 进一步地,所述步骤1和步骤3的电解参数:电流密度为 $80\text{mA/cm}^2 \sim 120\text{mA/cm}^2$ ,电压大于 $0\text{V}$ 小于 $62\text{V}$ 。

[0023] 进一步地,步骤2所述蒸发结晶温度为 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0024] 进一步地,步骤5所述蒸发结晶温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 进一步地,将步骤2中 $\text{VOSO}_4$ 母液与失效负极电解液(B1)混合,混合液作为步骤3阴极液。 $\text{VOSO}_4$ 母液中的钒离子含量较低,为了不浪费母液,直接加入到下一步工艺中。

[0026] 进一步地,步骤5所述钒回收是通过萃取法或离子交换法提取 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液中的钒离子。

[0027] 进一步地,步骤5所述硫酸回收是先将得到的硫酸溶液通过离子交换树脂或纳滤膜去除溶解性杂质离子(如钒、铁、锌等);再通过活性炭吸附进一步去除有机杂质和颜色。然后通过蒸发或稀释方法,将硫酸溶液调整到目标浓度( $1\text{mol/L} \sim 3\text{mol/L}$ 左右),按满足液流电池电解液的配比要求进行回收。

[0028] 进一步地,步骤1采用第一电解系统电解,所述第一电解系统中阳极液和阴极液在整个电解过程中循环流动;步骤3采用第二电解系统电解,所述第二电解系统中阳极液和阴极液在整个电解过程中循环流动。

[0029] 进一步地,所述第一电解系统和第二电解系统均包含阴极液储罐、阳极液储罐、阴极泵、阳极泵、电堆装置、连接阴极液储罐和电堆的管道、连接阳极液储罐和电堆的管道,所述阴极泵设置在所述连接阴极液储罐和电堆的管道上,所述阳极泵设置在所述连接阳极液储罐和电堆的管道上,阴极液通过所述阴极泵在阴极液储罐和电堆之间循环流动,阳极液通过阳极泵在所述阳极液储罐和电堆之间循环流动。

[0030] 进一步地,所述第一电解系统还包含 $\text{VOSO}_4$ 母液储罐、转液泵、连接阴极液储罐和 $\text{VOSO}_4$ 母液储罐的管道,所述转液泵设置在连接阴极液储罐和 $\text{VOSO}_4$ 母液储罐的管道上, $\text{VOSO}_4$ 母液通过所述转液泵转移至阴极液储罐。

[0031] 进一步地,所述阳极泵和阴极泵为离心泵、磁力泵、轴流泵、真空能泵或磁悬浮泵。

[0032] 进一步地,所述第一电解系统和第二电解系统的电解装置均为槽式电解装置。

[0033] 进一步地,所述电堆装置的隔膜为无机纳米粒子掺杂的Nafion膜、有机高分子/Nafion复合膜、Daramic膜或Selemon CMV膜。

[0034] 进一步地,所述双极板为碳塑复合双极板、柔性石墨板或电极-双极板。

[0035] 进一步地,所述槽式设备的材质为HEPE、PP、UPVC或PTFE。

[0036] 进一步地,所述第一电解系统和第二电解系统的阳极液储罐和阴极液储罐内设置过滤装置。

[0037] 本发明失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0038] 1) 本发明以失效全钒液流电池电解液为钒源,无需高温焙烧制备钒氧化物的过程,仅通过电解法和蒸发结晶方式即可原位制备 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体,实现失效全钒液流电池电解液的短流程高效直接回收。

[0039] 2) 本发明所述全钒液流电池钒电解液的回收方法,能使钒电解液中钒回收率大于等于95%,且制备得到的 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体晶体杂质含量低。

[0040] 3) 本发明采用电解和蒸馏结晶手段直接回收失效全钒液流电池电解液,节约了原料和设备成本,解决了失效全钒液流电池电解液的运输半径难题,实现了绿色环保回收利用和降本增效的目的。

[0041] 4) 本发明以 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液为硫酸源,不经过高温还原或者有毒有害气体的过程,通

过蒸发或稀释方法回收母液中的硫酸溶液,得到了符合全钒液流电池电解液标准的工业硫酸,实现了大量硫酸废液的直接回收利用。

### 附图说明

- [0042] 图1为失效全钒液流电池电解液的回收利用方法的工艺流程图。
- [0043] 图2为实施例1制备的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体的粒度分析图;
- [0044] 图3为实施例1制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的粒度分析图;
- [0045] 图4为实施例2制备的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体的XRD图;
- [0046] 图5为实施例2制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的XRD图;
- [0047] 图6为实施例3制备的钒电池电解液的充放电效率图;
- [0048] 图7为实施例3制备的钒电池电解液的能量效率图;
- [0049] 图8为实施例3制备的钒电池电解液的能量密度图。

### 具体实施方式

[0050] 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:

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0057] 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。

[0058] 如无特殊说明,本发明中%均为质量百分含量。

[0059] 实施例1~3中,采用的第一电解系统(S2电解采用的系统)和所述第二电解系统(S5电解采用的系统)均包含阴极液储罐、阳极液储罐、阴极泵、阳极泵、电堆装置;电堆装置包括双极板、阴极池、隔膜、阳极池、碳毡、板框、单节电压检测器和40节单电池;各电解系统均包括连接阴极液储罐和电堆的管道以及连接阳极液储罐和电堆的管道;阴极泵设置在所述连接阴极液储罐和电堆的管道上,阳极泵设置在所述连接阳极液储罐和电堆的管道上;电堆装置、阳极液储罐、阴极液储罐、阳极泵和阴极泵各出入口上设置阀门。

[0060] 阳极泵和阴极泵为磁力泵;电解系统的电解装置均为槽式电解装置;电堆装置的隔膜为无机纳米粒子掺杂的Nafion膜;双极板为碳塑复合双极板;槽式设备的材质为PTFE;各电解系统的阳极液储罐和阴极液储罐内设置过滤装置。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例公开了一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0063] S1:将650g  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体加入到500mL纯水中,加入200mL浓硫酸,再加纯水稀释至1.5L,得到辅助电解液A1。

[0064] S2:以钒离子浓度为1.70mol/L,钒离子价态为4.85价的失效正极电解液A2为阴极液,以S1得到的辅助电解液A1为阳极液,以120mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液通过过滤器进行精密过滤,得到1L的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为4.0价,溶液为 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 和硫酸的混合液。

[0065] S3:将S2得到的1L  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 溶液在80°C环境下进行蒸发结晶6h,再进行固液分离,得到261g的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体和213mL的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液。

[0066] S4:将S3得到的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液转移至失效负极电解液中,得到钒离子浓度为3.10mol/L,钒离子价态为3.6价的1L失效负极电解液B1;向S2得到的辅助电解液中加入250g的柠檬酸充分反应得到1.5L的辅助电解液A1。

[0067] S5:将S4得到的失效负极电解液B1为阴极液,以S4得到的辅助电解液A1为阳极液,120mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液进行精密过滤,得到1L的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为3.0价,溶液为 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 和硫酸的混合液。

[0068] S6:将S5得到的1L  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液在70°C环境下进行蒸发结晶8h,再进行固液分离,得到1147g的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体和255mL的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液。

[0069] S7:向S6得到的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液中加入50mL的离子交换树脂,通过离子交换法提取 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 母液中的钒离子和其他溶解性杂质金属离子。再向溶液中加入一定量的活性炭,去除溶液中的有机杂质和颜色,得到265mL的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度为6.5mol/L的硫酸溶液。

[0070] S8:向S7得到的硫酸溶液中加入0.88L纯水,得到1.15L  $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度为1.5mol/L的稀硫酸溶液。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例公开了一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,包括以下步骤:

[0073] S1:将650g  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体加入到500mL纯水中,加入250mL浓硫酸,再加纯水稀释至1.5L,得到辅助电解液A1。

[0074] S2:以钒离子浓度为1.64mol/L,钒离子价态为4.75价的失效正极电解液A2为阴极液,以S1得到的辅助电解液A1为阳极液,以100mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液通过过滤器进行精密过滤,得到1L的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为4.05价,溶液为 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 和硫酸的混合液。

[0075] S3:将S2得到的1L  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 溶液在70°C环境下进行蒸发结晶6h,再进行固液分离,得到267g的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 晶体和205mL的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液。

[0076] S4:将S3得到的 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 母液转移至失效负极电解液中,得到钒离子浓度为3.13mol/L,钒离子价态为3.55价的1L失效负极电解液B1;向S2得到的辅助电解液中加入250g的柠檬酸,充分反应得到1.5L的辅助电解液A1。

[0077] S5:将S4得到的失效负极电解液B1为阴极液,以S4得到的辅助电解液A1为阳极液,100mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液进行精密过滤,得到1L的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为3.05价,溶液为 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 和硫酸的混合液。

[0078] S6:将S5得到的1L  $V_2(SO_4)_3$ 溶液在70°C环境下进行蒸发结晶12h,再进行固液分离,得到1160g的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和230mL的 $V_2(SO_4)_3$ 母液。

[0079] S7:向S6得到的 $V_2(SO_4)_3$ 母液中加入50mL的离子交换树脂,通过离子交换法提取 $V_2(SO_4)_3$ 母液中的钒离子和其他溶解性杂质金属离子。再向溶液中加入一定量的活性炭,去除溶液中的有机杂质和颜色,得到235mL的 $SO_4^{2-}$ 浓度为6.35mol/L的硫酸溶液。

[0080] S8:向S7得到的硫酸溶液中加入0.77L纯水,得到1L  $SO_4^{2-}$ 浓度为1.49mol/L的稀硫酸溶液。

[0081] 实施例3

[0082] 本实施例公开了一种失效全钒液流电池电解液的回收利用方法,包括以下步骤:

[0083] S1:将620g  $VOSO_4$ 晶体加入到500mL纯水中,加入225mL浓硫酸,再加纯水稀释至1.5L,得到辅助电解液A1。

[0084] S2:以钒离子浓度为1.55mol/L,钒离子价态为4.95价的失效正极电解液A2为阴极液,以S1得到的辅助电解液A1为阳极液,以80mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液通过过滤器进行精密过滤,得到1L的 $VOSO_4$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为4.1价,溶液为 $VOSO_4$ 和硫酸的混合液。

[0085] S3:将S2得到的1L  $VOSO_4$ 溶液在80°C环境下进行蒸发结晶8h,再进行固液分离,得到270g的 $VOSO_4$ 晶体和195mL的 $VOSO_4$ 母液。

[0086] S4:将S3得到的 $VOSO_4$ 母液转移至失效负极电解液中,得到钒离子浓度为2.95mol/L,钒离子价态为3.46价的1L失效负极电解液B1;向S2得到的辅助电解液中加入250g的柠檬酸,充分反应得到1.5L的辅助电解液A1。

[0087] S5:将S4得到的失效负极电解液B1为阴极液,以S4得到的辅助电解液A1为阳极液,80mA/cm<sup>2</sup>的电流密度进行电解,对电解后的阴极液进行精密过滤,得到1L的 $V_2(SO_4)_3$ 溶液,溶液中钒离子平均价态为3.10价,溶液为 $V_2(SO_4)_3$ 和硫酸的混合液。

[0088] S6:将S5得到的1L  $V_2(SO_4)_3$ 溶液在60°C环境下进行蒸发结晶12h,再进行固液分离,得到1158g的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和210mL的 $V_2(SO_4)_3$ 母液。

[0089] S7:向S6得到的 $V_2(SO_4)_3$ 母液中加入50mL的离子交换树脂,通过离子交换法提取 $V_2(SO_4)_3$ 母液中的钒离子和其他溶解性杂质金属离子。再向溶液中加入一定量的活性炭,去除溶液中的有机杂质和颜色,得到215mL的 $SO_4^{2-}$ 浓度为6.66mol/L的硫酸溶液。

[0090] S8:向S7得到的硫酸溶液中加入0.68L纯水,得到0.9L  $SO_4^{2-}$ 浓度为1.6mol/L的稀硫酸溶液。

[0091] 分别对实施例1-3的 $VOSO_4$ 晶体和 $V_2(SO_4)_3$ 晶体进行测试,测试结果如下:

[0092] 图2为实施例1制备的 $VOSO_4$ 晶体的粒度分析图;由图2可知,实施例1制备的 $VOSO_4$ 晶体的粒度 $D_v(10):46.3\mu\text{m}$ 、 $D_v(50):125\mu\text{m}$ 、 $D_v(90):447\mu\text{m}$ 、 $D_v(97):612\mu\text{m}$ , $VOSO_4$ 晶体颗粒度大,结晶度高。

[0093] 图3为实施例1制备的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体的粒度分析图;由图3可知,实施例1制备的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体的粒度 $D_v(10):8.10\mu\text{m}$ 、 $D_v(50):21.5\mu\text{m}$ 、 $D_v(90):40.2\mu\text{m}$ 、 $D_v(97):49.8\mu\text{m}$ , $V_2(SO_4)_3$ 晶体结晶度高,颗粒度小,且大小均匀。

[0094] 图4为实施例2制备的 $VOSO_4$ 晶体的XRD图;由图4可见,实施例2制备的 $VOSO_4$ 晶体未出现杂质特征峰,且与标准卡片01-072-0912的特征峰一致,因此实施例2制备的 $VOSO_4$ 晶体

的主要存在形式为 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0095] 图5为实施例2制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的XRD图;由图5可见,实施例2制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体未出现杂质特征峰,且与标准卡片00-023-0723的特征峰一致,因此实施例2制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的主要存在形式为 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

[0096] 实施例3制备的 $\text{VOSO}_4$ 晶体的ICP检测结果如下表所示:

[0097]	元素种类	K	Na	Fe	Al	Mo	Cr	Mn	Ca	W	Mg
	$\text{VOSO}_4$ 晶体	0.0005	0.0005	0.0002	0.0006	0.0003	0.0001	0.0000	0.0003	0.0002	0.0001
	元素种类	B	Pb	Cu	Bi	Ti	Co	Zn	Si	Ni	
	$\text{VOSO}_4$ 晶体	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0016	0.0000	

[0098] 由上述实施例3制备的 $\text{VOSO}_4$ 晶体ICP检测结果可知,实施例3制得 $\text{VOSO}_4$ 晶体的K、Na、Fe、Al、Mo、Cr、Ca、W、Mg和Si等各项杂质离子含量均符合国标一级产品要求。

[0099] 实施例3制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的ICP检测结果如下表所示:

[0100]	元素种类	K	Na	Fe	Al	Mo	Cr	Mn	Ca	W	Mg
	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体	0.0008	0.0004	0.0002	0.0007	0.0002	0.0002	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001
	元素种类	B	Pb	Cu	Bi	Ti	Co	Zn	Si	Ni	
	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0011	0.0000	

[0101] 由上述实施例3制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的ICP检测结果可知,实施例3制备的 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体的K、Na、Fe、Al、Mo、Cr、Ca、W、Mg、Cu、Ti和Si等各项杂质离子含量均符合国标一级产品要求。

[0102] 电化学性能测试

[0103] 取实施例3制备的 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体,制备钒浓度为 $1.65\text{mol/L}$ 、硫酸根浓度为 $4.10\text{mol/L}$ 的标准硫酸体系电解液,并 $30^\circ\text{C}$ 环境下, $48\text{cm}^2$ 碳毡面积、 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度、 $1.55\text{V}$ 的截止电压条件下,对其进行了电化学性能测试,测试结果如图6~图8所示:

[0104] 图6为实施例3制备的钒电池电解液的充放电效率图;图7为实施例3制备的钒电池电解液的能量效率图;图8为实施例3制备的钒电池电解液的能量密度图。由图6~图8的电化学测试结果可知,当 $30^\circ\text{C}$ 环境下, $48\text{cm}^2$ 碳毡面积、 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度、 $1.55\text{V}$ 的截止电压条件下,对电解液进行恒流+恒压方式充放电,并恒压降流至 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,循环50次电解液的EE维持在 $87\%$ ,CE保持在 $95.7\%$ ,能量密度最高为 $26\text{Wh/L}$ ,循环50次能量维持率在 $70\%$ 以上。说明,实施例3制备的 $\text{VOSO}_4$ 晶体和 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体具有良好的电化学性能,均符合制备全钒液流电池电解液的原料标准。

[0105] 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。

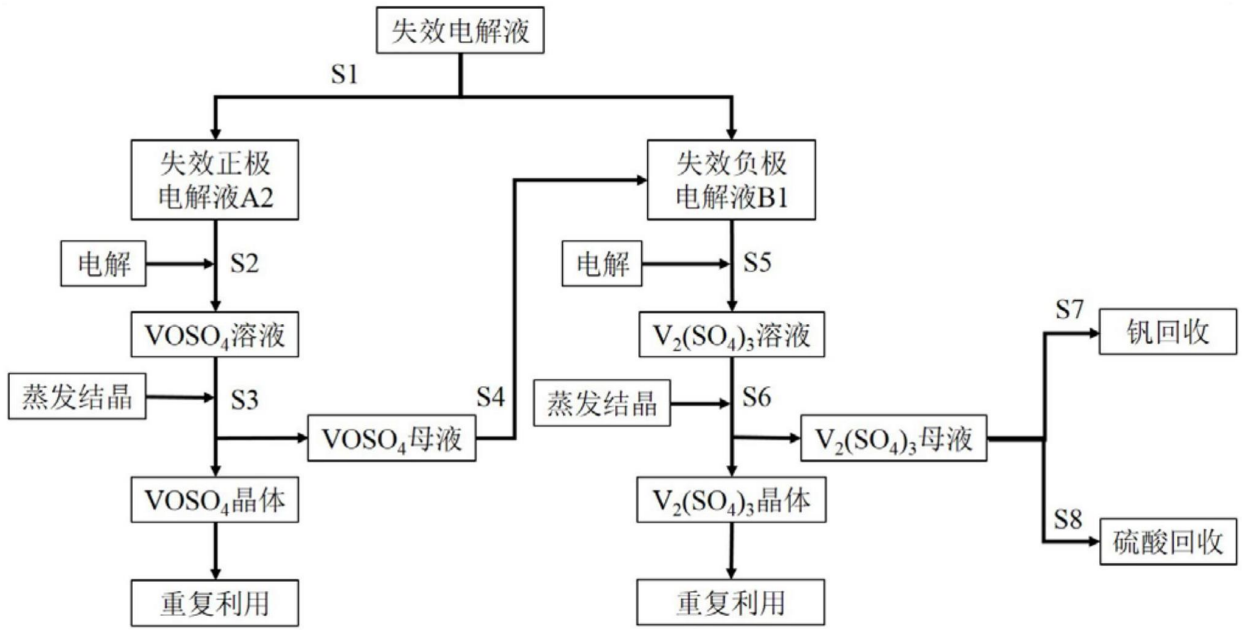


图1

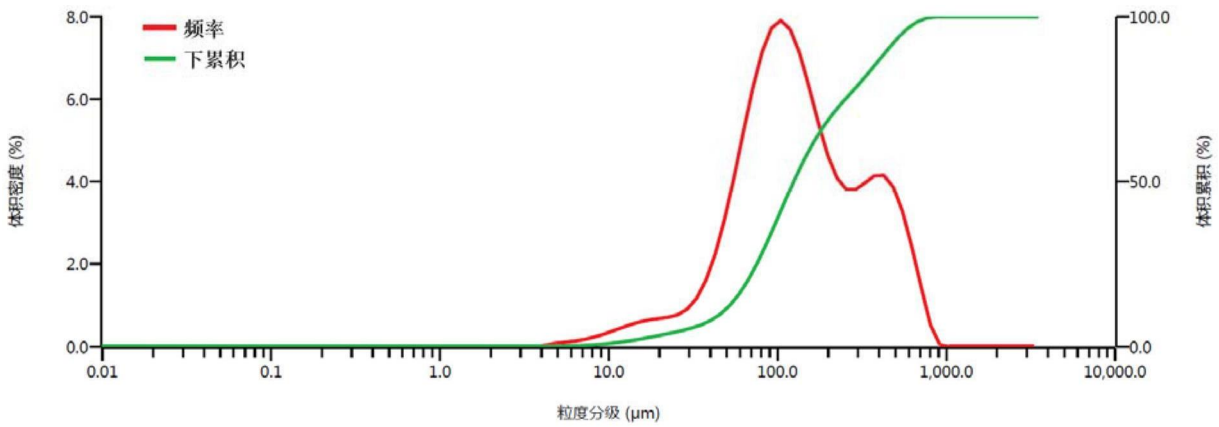


图2

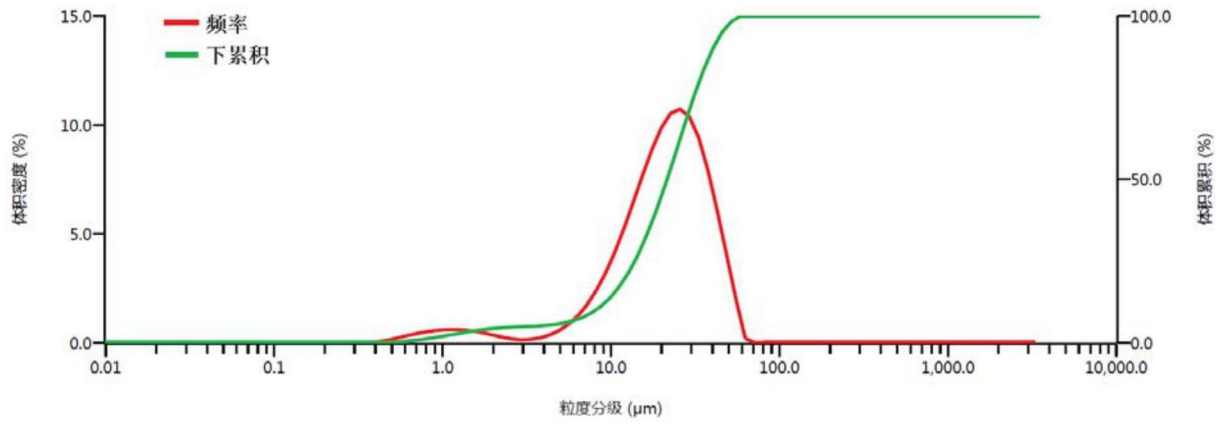


图3

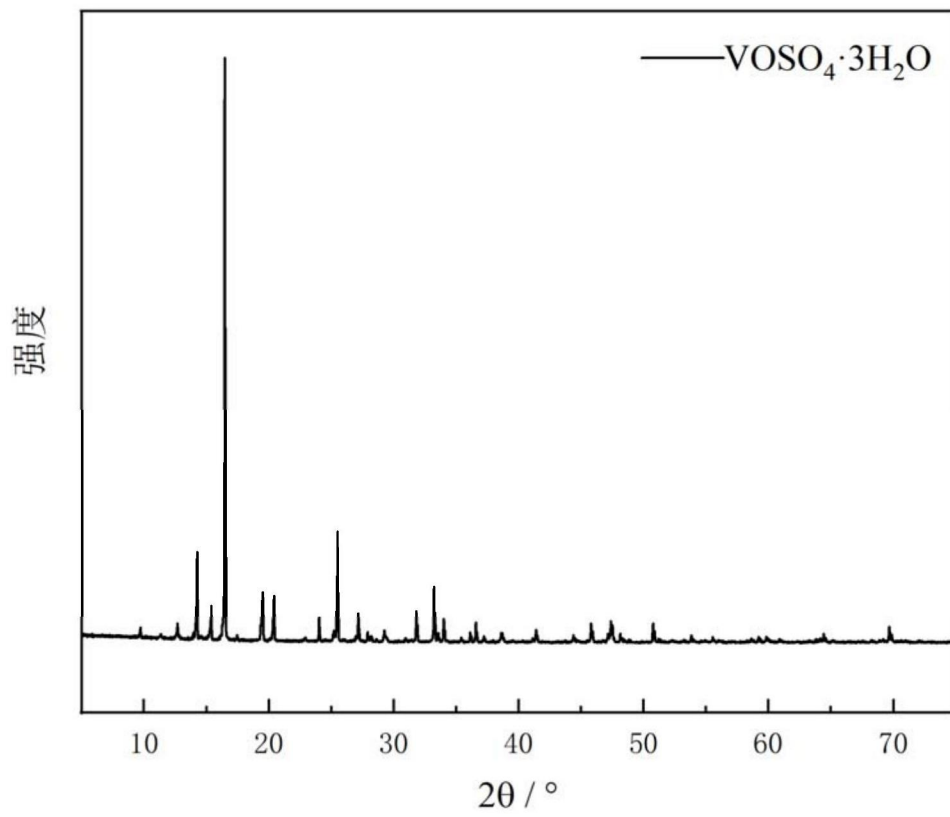


图4

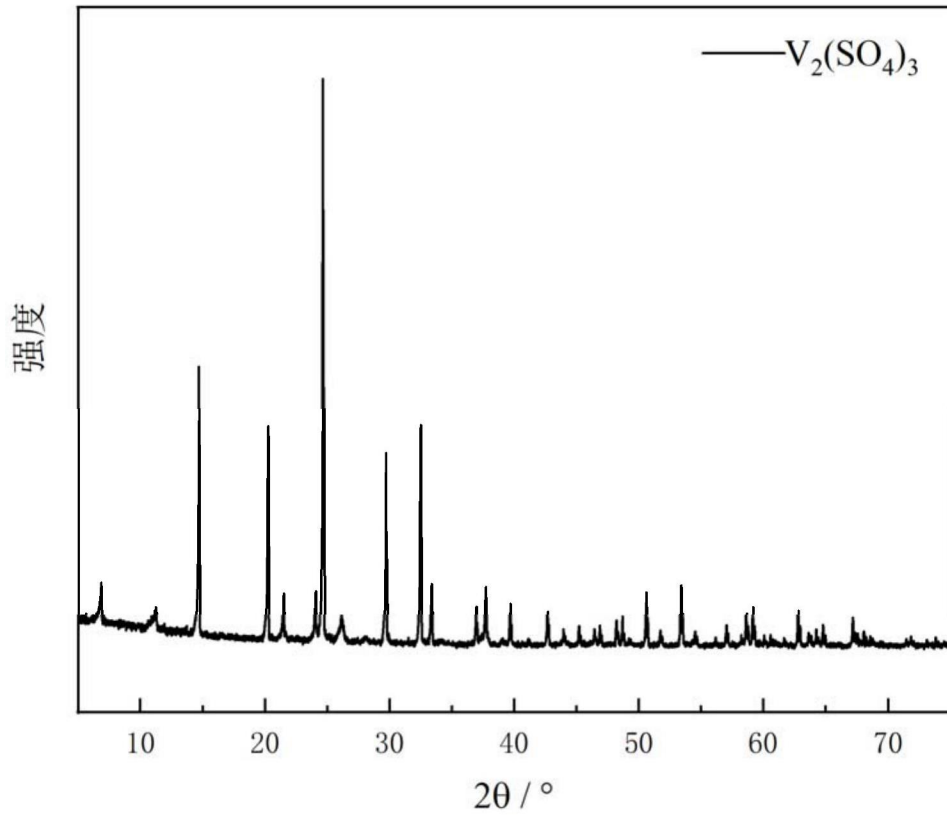


图5

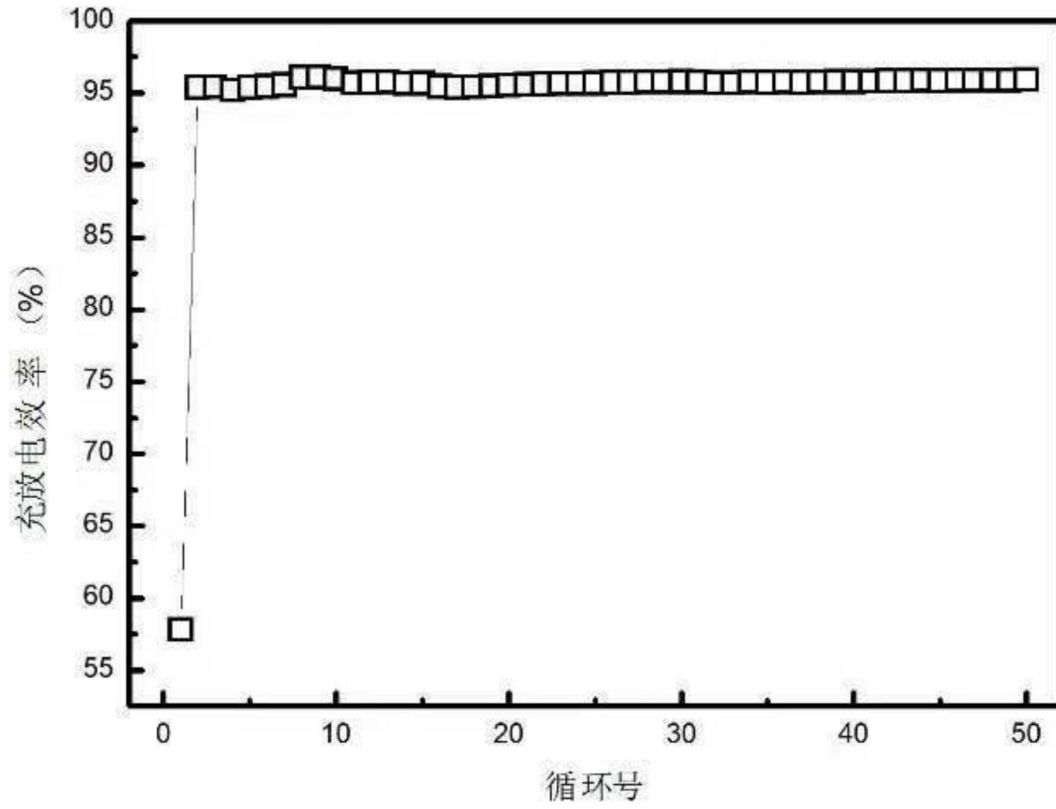


图6

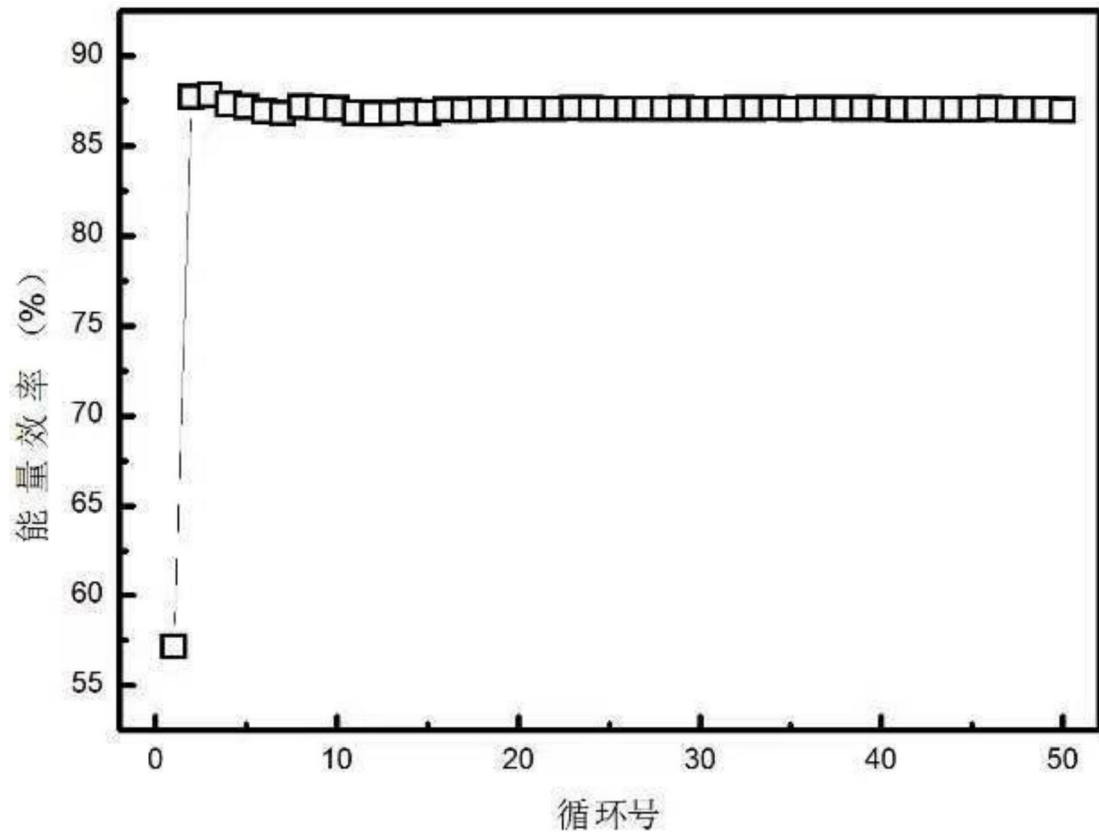


图7

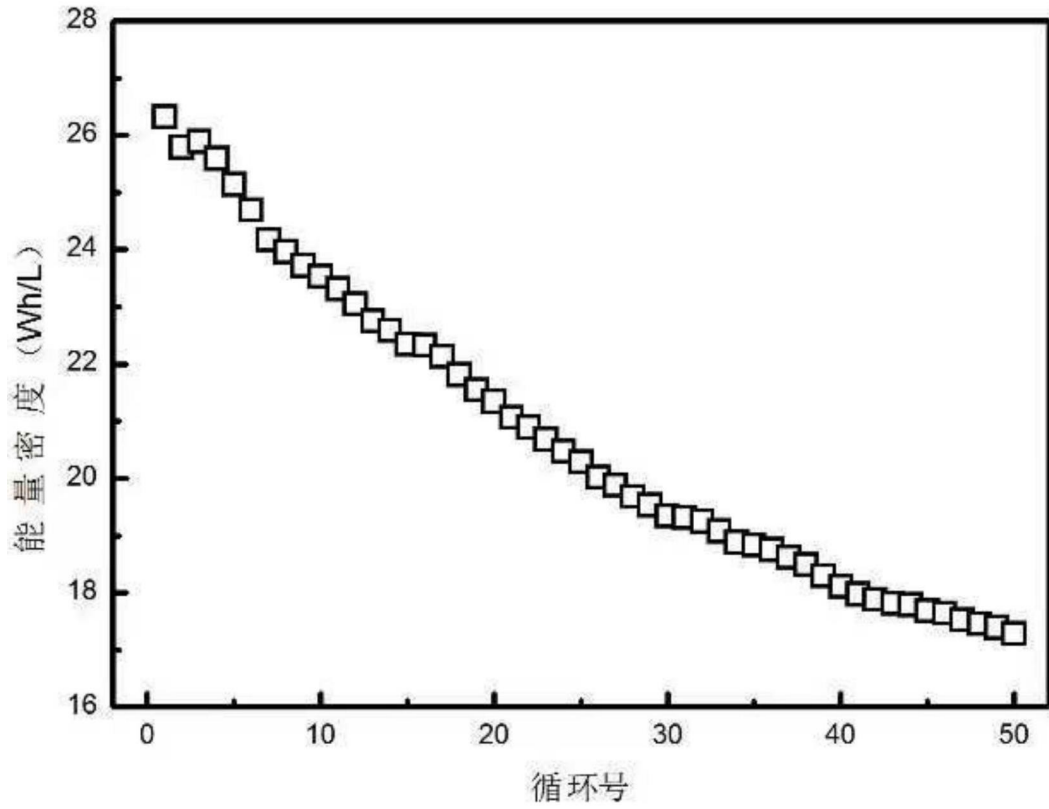


图8