



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119706931 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 28

(21) 申请号 202411895346.2

(22) 申请日 2024.12.21

(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 陈嘉诺 孟昭扬 宋明明 王庆林

何汪致远 乌志颖 孙爱坤

李菲菲 苏鑫

(51) Int. Cl.

C01G 31/00 (2006.01)

B01D 11/04 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

C25B 1/01 (2021.01)

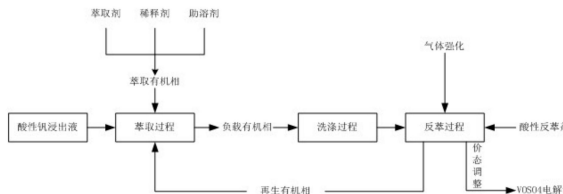
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法

(57) 摘要

本发明提供一种气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法,包括以下步骤:向酸性含钒溶液中加入萃取抑制剂,搅拌反应得到含钒溶液,所述萃取抑制剂为磷酸和/或磷酸化合物;使用硫酸调节溶液pH至0.5~3.0,与有机相混合萃取后分液得到负载钒有机相;采用稀硫酸洗涤负载钒有机相;将反萃剂与负载钒有机相混合进行反萃,同时通入气体对反萃过程进行强化,得到空载有机相和钒电解液;钒反萃液经电堆电解调整,获得价态符合标准的钒电解液。本发明提供了一种气体强化还原直接制备硫酸氧钒电解液新工艺,具有流程简单、易于操作、成本低、绿色环保的优点。



1. 一种气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤1:向酸性含钒溶液中加入萃取抑制剂,搅拌反应得到含钒溶液,所述萃取抑制剂为磷酸和/或磷酸化合物;
步骤2:萃取,使用硫酸调节溶液pH至0.5~3.0,与萃取有机相混合萃取后分液得到负载钒有机相;
步骤3:洗涤,采用稀硫酸洗涤负载钒有机相;
步骤4:反萃,将反萃剂与负载钒有机相混合进行反萃,同时通入气体对反萃过程进行强化,得到空载有机相和钒反萃液;
步骤5:调整,钒反萃液后,电堆电解调整价态,获得价态符合标准的钒电解液。
2. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤1所述酸性含钒溶液pH值为1.0~3.0。
3. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,所述酸性含钒溶液中钒浓度为5~55g/L,和/或,铁浓度为0.05g/L~0.5g/L,和/或,铝浓度为0.1g/L~3g/L,和/或,铬浓度为0.1g/L~1g/L,硅浓度为0.1g~2g/L,和/或,锰浓度为0.1g~3g/L,和/或,锌浓度为0.1g/L~2g/L,和/或,钛浓度为0.05g/L~0.5g/L。
4. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤1所述萃取抑制剂为磷酸、磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中的一种或多种。
5. 根据权利要求1或4所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,所述萃取抑制剂加入量以磷摩尔量计为0.02mol/L~0.05mol/L。
6. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤2所述萃取有机相包括有机萃取剂、助溶剂和有机稀释剂,所述有机萃取剂为有机胺类萃取剂;所述助溶剂为多链醇;所述有机稀释剂为碘化煤油;
和/或,所述萃取有机相与含钒溶液体积比为0:A=0.2~5:1。
7. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤3所述稀硫酸浓度为0.05mol/L~0.1mol/L。
8. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤4所述反萃剂为 V^{3+} 浓度0.8~1.2mol/L、 SO_4^{2-} 浓度3.8~4.5mol/L的水溶液或 SO_4^{2-} 浓度为3.5~4.2mol/L、亚硫酸浓度为0.2~0.6mol/L的水溶液;
和/或,所述反萃剂与负载钒有机相体积比为0:A=1~10:1。
9. 根据权利要求1所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤4中通入的气体为二氧化碳、氧气、氮气、空气和氩气中的一种或多种。
10. 根据权利要求1或9所述气体强化还原反萃制备 VO_2SO_4 电解液的方法,其特征在于,步骤4中气体通入流量为100mL/min·L~500mL/min·L。

一种气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及全钒液流电池钒电解液储能技术,尤其涉及一种气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法。

背景技术

[0002] 全钒液流电池因其能量转换效率高、使用寿命长、容量可调、安全性和环境友好等优点,可以有效解决可再生能源间歇性和不稳定性问题,提高电力系统稳定性和可靠性,成为风能、太阳能等可再生能源和电能削峰填谷等规模化储能的首选技术。此外,全钒液流电池在应急电源、市政交通、军用蓄电、通讯基站等领域具有广阔的应用前景。

[0003] 相比与其他化学电池,全钒液流电池(Vanadium Redox Flow Battery, Vanadium RFB)是一种基于钒离子在不同氧化态之间可逆转换的氧化还原液流电池,其活性物质钒以V²⁺(II)和V³⁺(III),V⁴⁺(IV)和V⁵⁺(V)等四种形式存在,电池利用钒离子在不同氧化态之间的可逆变化进行能力的储存和释放。并且全钒液流电池的正负极活性物质分别存储在两个不同的罐体内,在充放电过程中通过外加输液泵推动电解液分别流经正极和负极,实现充电(能量储存)与放电(电能释放)分离,这使得电池的能量密度和功率密度可以独立优化与控制良好的可拓展性。其中最核心的组成成分就是其中的硫酸氧钒电解液,因此全钒液流电池系统的放电性能、放电效率和能量效率都取决于钒电解液的组成和性能。截止目前全钒液流电池电解液的制备方法主要有物理溶解法、化学还原法和萃取电解法三种。

[0004] 物理溶解法是将含钒原料制备成高纯偏钒酸铵,然后利用回转窑将偏钒酸铵还原焙烧为V₂O₄和V₂O₃,最后按照一定比例将V₂O₄和V₂O₃先后溶解于硫酸溶液中,经后续调整,得到符合标准的钒储能介质。该方法优点为工艺成熟,制备的产品稳定性较高,但工艺流程长、操作繁琐,并且生产过程产生大量氨氮废水、能耗高、成本高。而化学还原法利用低价硫、草酸或有机羧酸、醇等化学物质作为还原剂,在高温条件下将含钒原料制备成的V₂O₅或钒酸盐中的高价钒还原为三价或四价来制备钒储能介质。由于该方法引入有机物,最终制备的钒电解液稳定性差,易于发生结晶沉淀,温度适用性窄。

[0005] 萃取电解法一般以五价钒净化液为原料,由于萃取剂的不同,工艺流程也有所差异。使用以P507、P204为代表的磷酸酯类阳离子萃取剂的工艺流程为五价钒合格液,使用硫酸调节溶液pH至2.0~3.0,然后加入还原剂还原为四价,再萃取富集、硫酸反萃得到硫酸氧钒溶液,经电解调整制备钒电解液。该工艺存在还原剂用量较大,利用率低,萃取过程产生的萃余液废水无法循环使用。而使用以N235、N1923为代表的有机胺类阴离子萃取剂的工艺流程为五价钒合格液,使用硫酸调节溶液pH至1.0~2.0,然后萃取富集、碳酸钠反萃得到钒酸钠溶液,加入氨水或硫酸铵制备偏钒酸铵固体,再经过固体焙烧、还原、溶解制备硫酸氧钒溶液,再电解调整制备钒电解液。此工艺中虽然萃余废水可以循环利用,但会产生氨氮废水,存在固液相变,酸碱用量大,操作繁琐,工艺流程长,成本高等缺点。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对上述问题,提出一种气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,提供了一种气体强化还原直接制备硫酸氧钒电解液新工艺,不仅能够解决了现有工艺有机胺类萃取剂不能使用高浓度酸反萃制备 VOSO_4 的问题,还具有流程简单、易于操作、成本低、绿色环保的优点。

[0007] 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。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1:向酸性含钒溶液中加入萃取抑制剂,搅拌反应得到含钒溶液,所述萃取抑制剂为磷酸和/或磷酸化合物;

[0010] 步骤2:萃取,使用硫酸调节含钒溶液pH至0.5~3.0,与有机相混合萃取后分液得到负载钒有机相;

[0011] 步骤3:洗涤,采用稀硫酸洗涤负载钒有机相,洗脱Na、K、Ca、Mn等易夹带金属杂质;

[0012] 步骤4:反萃,将反萃剂与负载钒有机相混合进行反萃,同时通入气体对反萃过程进行强化,得到空载有机相和钒反萃液;

[0013] 步骤5:调整,钒反萃液后,电堆电解调整价态(通过电堆电解将钒价态调整为3.5价),获得价态符合标准的钒电解液。

[0014] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液由钒钛磁铁矿炼铁后尾渣或石煤矿,钙化焙烧后钒渣经硫酸酸浸得到。步骤1酸性含钒溶液在加入萃取抑制剂前,进行除杂。所述除杂包括但不限于通过加入强氧化剂(例如高锰酸钾)将锰从二价氧化为三价,三价锰离子发生歧化反应,变为 MnO_2 沉淀过滤去除。

[0015] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液pH值为1.0~3.0,pH值优选为2.0~3.0。

[0016] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中钒浓度(以 V_2O_5 计)为5g/L~55g/L。

[0017] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中铁浓度为0.05g/L~0.5g/L。

[0018] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中铝浓度为0.1g/L~3g/L。

[0019] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中铬浓度为0.1g/L~1g/L。

[0020] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中硅浓度为0.1g~2g/L。

[0021] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中锰浓度为0.1g~3g/L。

[0022] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中锌浓度为0.1g/L~2g/L。

[0023] 进一步地,步骤1所述酸性含钒溶液中钛浓度为0.05g/L~0.5g/L。

[0024] 进一步地,步骤1所述萃取抑制剂为磷酸、磷酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸铵、磷酸氢二铵和磷酸二氢铵中的一种或多种,所述萃取抑制剂能释放出磷酸根离子。所述萃取抑制剂优选磷酸,因采用磷酸为萃取抑制剂时,溶液中不引入钠、铵等杂质。

[0025] 本发明所述萃取抑制剂的作用有两方面,一能抑制萃取过程中铁、铬、钛三种金属杂质的共萃取过程;二能提高含钒溶液在 $\text{pH} \leq 2.0$ 时溶液的稳定性的。

[0026] 进一步地,所述萃取抑制剂加入量以磷摩尔量计为0.02mol/L~0.05mol/L(酸性含钒溶液)。

- [0027] 进一步地,步骤1所述搅拌速度为200rpm~500rpm。
- [0028] 进一步地,步骤1所述搅拌反应(萃取抑制剂反应)时间为0.5h~2.0h,再静置4h~20h,反应在室温下进行,无需外部热源。
- [0029] a、当萃取抑制剂反应时间为4h~6h时,后续萃取过程中对 Fe^{3+} 的共萃取抑制效果最佳;
- [0030] b、当萃取抑制剂反应时间为4h~16h时,后续萃取过程中对 Cr^{3+} 的共萃取抑制效果最佳;
- [0031] c、当萃取抑制剂反应时间为6h~10h时,后续萃取过程中对 Ti^{4+} 的共萃取抑制最佳。
- [0032] 进一步地,步骤2所述萃取有机相包括有机萃取剂、助溶剂和有机稀释剂,其中有机萃取剂的体积百分含量为1%~15%,助溶剂的体积百分含量为5%~10%,有机稀释剂的体积百分含量为75%~94%。所述有机萃取剂为有机胺类萃取剂,包括但不限于三辛基胺(N235);所述助溶剂为多链醇,为磷酸三丁酯(TBP)、正辛醇和仲辛醇中的一种;所述有机稀释剂为磺化煤油。
- [0033] 进一步地,步骤2所述萃取有机相与含钒溶液体积比为0:A=0.2~5:1。
- [0034] 进一步地,步骤2所述萃取搅拌速度为500rpm~800rpm,搅拌温度为20°C~60°C,搅拌时间为3~15min。
- [0035] 进一步地,步骤2使用硫酸调节溶液pH至0.5~3.0,优选为所1.0~2.0,述硫酸浓度为94%~98%的浓硫酸。
- [0036] 进一步地,步骤3所述稀硫酸浓度为0.05mol/L~0.1mol/L,所述洗涤条件为:将负载钒有机相与稀硫酸按照体积比0/A=10~20:1混合,逆流洗涤级数为1~4级,洗涤温度为20°C~50°C,单级洗涤时间为3min~10min。
- [0037] 进一步地,步骤4所述反萃剂为 V^{3+} 浓度0.8mol/L~1.2mol/L、 SO_4^{2-} 浓度3.8mol/L~4.5mol/L的水溶液或 SO_4^{2-} 浓度为3.5mol/L~4.2mol/L、亚硫酸浓度为0.2mol/L~0.6mol/L的水溶液。所述 SO_4^{2-} 浓度为3.5mol/L~4.2mol/L、亚硫酸浓度为0.2mol/L~0.6mol/L的水溶液是由 SO_2 气体通入硫酸溶液制备而成。
- [0038] 进一步地,步骤4将反萃剂与负载钒有机相混合进行反萃时,还可以在反萃剂中通入 SO_2 气体, SO_2 气体能作为还原剂,与氢离子一起将五价钒还原为四价钒,二氧化硫变成硫酸根。
- [0039] 进一步地,步骤4所述反萃剂与负载钒有机相体积比为0/A=1~10:1。
- [0040] 进一步地,步骤4所述反萃级数为2~6级,反萃温度为20°C~60°C,单级反萃时间为5min~20min。
- [0041] 进一步地,步骤4中通入的气体为二氧化碳、氧气、氮气、空气和氩气中的一种或多种。
- [0042] 进一步地,步骤4中气体采用气体分散器或气体分散盘进行分散,气体通入流量为100~500mL/min·L(油水混合液),即每1L液体体积(有机相体积加水相体积)通入的气体流量为100~500mL/min。
- [0043] 进一步地,步骤5所述钒电解液中钒浓度(以 V_2O_5 计)为145g/L-155g/L。
- [0044] 进一步地,步骤5所述钒电解液中铁浓度 $\leq 0.035\text{g/L}$ 。

[0045] 进一步地,步骤5所述钒电解液中铝浓度 $\leq 0.035\text{g/L}$ 。

[0046] 进一步地,步骤5所述钒电解液中铬浓度 $\leq 0.005\text{g/L}$ 。

[0047] 进一步地,步骤5所述钒电解液中硅浓度 $\leq 0.010\text{g/L}$ 。

[0048] 进一步地,步骤5所述钒电解液中锰浓度 $\leq 0.005\text{g/L}$ 。

[0049] 进一步地,步骤5所述钒电解液中锌浓度 $\leq 0.005\text{g/L}$ 。

[0050] 进一步地,步骤5所述钒电解液中钛浓度为 $\leq 0.010\text{g/L}$ 。

[0051] 本发明种气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0052] 1) 本发明在反萃时通入气体可以增强界面反应,使还原反应顺利发生,将五价钒变为四价钒,使钒从有机相转移至水相。解决胺类阴离子萃取剂只能使用碱反萃的缺陷;解决胺类阴离子萃取剂使用较高浓度酸(硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等)反萃过程有机相异常分相,有机相无法再生问题。

[0053] 2) 本发明通过利用有机胺类萃取剂N235在萃取 V^{5+} 的高萃取溶液的特点,通过萃取剂从钒净化液中萃取钒和气体还原反萃直接制备硫酸氧钒电解液的工艺技术,其原料成本远低于以APV、AMV或高纯 V_2O_5 为原料制备钒电解液,显著降低酸性含钒浸出液制备电解液成本,降低总成本约20%以上。

[0054] 3) 本发明相比于传统 VOSO_4 制备过程,具有易于操作,流程短,全流程有机相损失极低,且反萃后有机相可直接用于下一次萃取,萃余液经pH调节直接反萃浸出工段,无废水排放等优点,容易在萃取机等大型生产中规模化应用。

附图说明

[0055] 图1为本发明气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0056] 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:

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是 $15-25^\circ\text{C}$ 。

[0063] 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。

[0064] 如无特殊说明,本发明中%均为质量百分含量。

[0065] 实施例1:

[0066] 本实施例公开了一种气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,以钒净化液为萃取钒原液,所述钒净化液中 V_2O_5 浓度(折合浓度)为52.14g/L,溶液pH值处于2.5~3.0之间。所述钒净化液组成如表1所示:

[0067] 表1实施例1钒净化液组成

项目	V_2O_5 (g/L)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Cr (g/L)	Si (g/L)	Mn (g/L)	Zn (g/L)	Ti (g/L)
浓度	52.14	0.045	0.206	0.017	0.832	0.345	0.278	0.018

[0069] 使用1mol/L稀硫酸对等体积的N235进行酸化,得到酸化N235。按照体积比配置组成为5% N235+90% 260号溶剂油+5% 仲辛醇的酸化N235萃取剂200mL。配置 V^{3+} 浓度为0.98mol/L,硫酸根浓度为4.22mol/L的水溶液作为反萃剂60mL。

[0070] 本实施例所述气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,如图1所示,具体包括以下步骤:

[0071] 步骤1:向200mL钒净化液中滴加0.006mol磷酸,搅拌5min,后静置6h,然后使用浓硫酸调节钒净化液pH值为1.47,得到钒萃前液。

[0072] 步骤2:将配置的酸化N235萃取剂与钒萃前液混合,在相比O/A=200:200=1:1,在50°C水浴、搅拌速度800rpm搅拌5min萃取钒,分相得到负载钒有机相和萃余液。

[0073] 步骤3:采用相比O/A=20:1,0.1mol/L稀硫酸三级逆流洗涤负载钒有机相,洗涤水浴温度50°C、搅拌速度400rpm,单级洗涤时间为5min。

[0074] 步骤4:在使用上述反萃液,相比O/A=10:1,在通入 CO_2 气体速度为100mL/min条件下3级反萃钒,反萃温度为60°C,搅拌速度600rpm,单级反萃时间为20min,分相后得到 V_2O_5 浓度为268.64g/L钒反萃液和再生有机相。

[0075] 经检测:钒回收率为98.75%、反萃液产品中铁含量为0.019g/L,铝含量为0.005g/L,铬浓度为0.004g/L,锰含量0.006g/L,锌含量为0.001g/L,钛含量为0.009g/L。

[0076] 步骤5:钒反萃液在经树脂、活性炭塔后进行电解调整得到价态(3.5价)符合规格的钒电解液。

[0077] 实施例2:

[0078] 本实施例公开了一种气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,以钒净化液为萃取钒原液,所述钒净化液中 V_2O_5 浓度(折合浓度)为23.85g/L,溶液pH值处于2.5~3.0之间。所述钒净化液组成如表2所示:

[0079] 表2实施例2钒净化液组成

项目	V_2O_5 (g/L)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Cr (g/L)	Si (g/L)	Mn (g/L)	Zn (g/L)	Ti (g/L)
浓度	23.85	0.029	0.263	0.011	0.671	0.311	0.260	0.005

[0081] 使用1mol/L稀硫酸对等体积的N235进行酸化,得到酸化N235。按照体积比配置组成为5% N235+90% 260号溶剂油+5% 仲辛醇的酸化N235萃取剂200mL。配置 V^{3+} 浓度为1.0mol/L,硫酸根浓度为4.32mol/L的水溶液作为反萃试剂60mL。

[0082] 本实施例所述气体强化还原反萃制备 VOSO_4 电解液的方法,具体包括以下步骤:

[0083] 步骤1:向200mL钒净化液中滴加0.006mol磷酸,搅拌5min,后静置6h,然后使用浓硫酸调节钒净化液pH值为1.48,得到钒萃前液。

[0084] 步骤2:将配置的酸化N235萃取剂与钒萃前液混合,在相比O/A=200:200=1:1,在

50°C水浴、搅拌速度800rpm搅拌5min萃取钒,分相得到负载钒有机相和萃余液。

[0085] 步骤3:采用相比O/A=20:1,0.1mol/L稀硫酸三级逆流洗涤负载钒有机相,洗涤水浴温度50°C、搅拌速度400rpm,单级洗涤时间为5min。

[0086] 步骤4:在使用上述反萃液,相比O/A=10:1,在通入CO₂气体速度为100mL/min条件下3级反萃钒,反萃温度为60°C,搅拌速度600rpm,单级反萃时间为20min,分相后得到V₂O₅浓度为206.75g/L钒反萃液和再生有机相。

[0087] 经检测:钒回收率为98.39%、反萃液产品中铁含量为0.021g/L,铝含量为0.006g/L,铬浓度为0.002g/L,锰含量0.006g/L,锌含量为0.0007g/L,钛含量为0.004g/L。

[0088] 步骤5:钒反萃液在经树脂、活性炭塔后进行电解调整得到价态(3.5价)符合规格的钒电解液。

[0089] 实施例3:

[0090] 本实施例公开了一种气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法,以钒净化液为萃取钒原液,所述钒净化液中V₂O₅浓度(折合浓度)为23.85g/L,溶液pH值处于2.5~3.0之间。所述钒净化液组成如表3所示:

[0091] 表3实施例3钒净化液组成

项目	V ₂ O ₅ (g/L)	Fe(g/L)	Al(g/L)	Cr(g/L)	Si(g/L)	Mn(g/L)	Zn(g/L)	Ti(g/L)
浓度	20.63	0.021	0.144	0.018	0.159	0.595	0.018	0.014

[0093] 使用1mol/L稀硫酸对等体积的N235进行酸化,得到酸化N235。按照体积比配置组成为5% N235+90% 260号溶剂油+5% 仲辛醇的酸化N235萃取剂200mL。配置V³⁺浓度为1.18mol/L,硫酸根浓度为4.51mol/L的水溶液作为反萃试剂60mL。

[0094] 本实施例所述气体强化还原反萃制备VOSO₄电解液的方法,具体包括以下步骤:

[0095] 步骤1:向200mL钒净化液中滴加0.006mol磷酸,搅拌5min,后静置6h,然后使用浓硫酸调节钒净化液pH值为2.08,得到钒萃前液。

[0096] 步骤2:将配置的酸化N235萃取剂与钒萃前液混合,在相比O/A=200:200=1:1,在50°C水浴、搅拌速度800rpm搅拌5min萃取钒,分相得到负载钒有机相和萃余液。

[0097] 步骤3:采用相比O/A=20:1,0.08mol/L稀硫酸三级逆流洗涤负载钒有机相,洗涤水浴温度40°C、搅拌速度400rpm,单级洗涤时间为5min。

[0098] 步骤4:在使用上述反萃液,相比O/A=8:1,在通入空气气体速度为100mL/min条件下3级反萃钒,反萃温度为60°C,搅拌速度800rpm,单级反萃时间为20min,分相后得到V₂O₅浓度为238.72g/L钒反萃液和再生有机相。

[0099] 经检测:钒回收率为98.15%、反萃液产品中铁含量为0.011g/L,铝含量为0.006g/L,铬浓度为0.005g/L,锰含量0.004g/L,锌含量为0.0004g/L,钛含量为0.008g/L。

[0100] 步骤5:钒反萃液在经树脂、活性炭塔后进行电解调整得到价态(3.5价)符合规格的钒电解液。

[0101] 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。

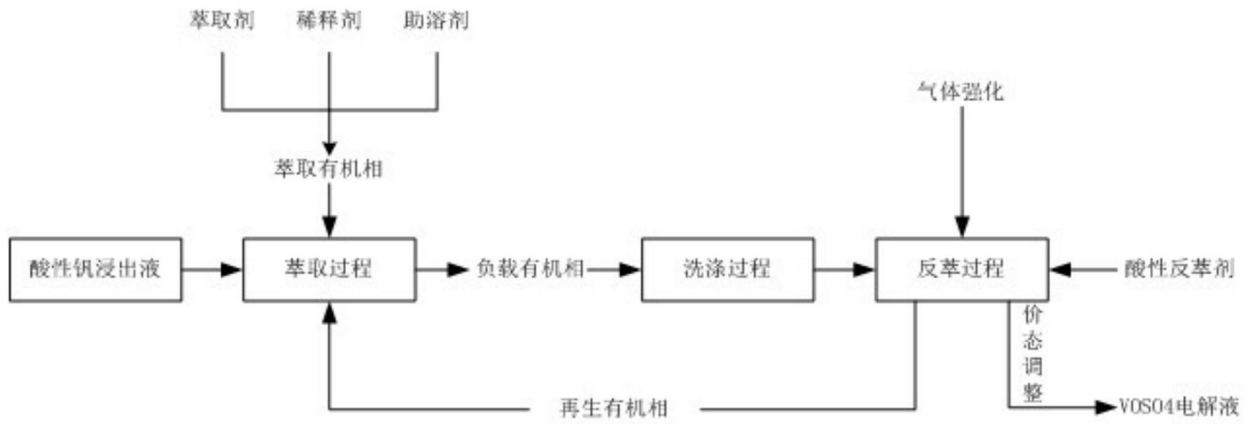


图1