



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102923776 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201210508140. 0

审查员 史卫良

(22) 申请日 2012. 12. 03

(73) 专利权人 张春雨

地址 410000 湖南省长沙市芙蓉区桐荫里附
37 号中门 502 室

(72) 发明人 张春雨

(74) 专利代理机构 长沙新裕知识产权代理有限
公司 43210

代理人 刘熙

(51) Int. Cl.

C01G 31/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102531054 A, 2012. 07. 04,

CN 102730757 A, 2012. 10. 17,

US 3746652 A, 1973. 07. 17,

JP 58130234 A, 1983. 08. 03,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

生产高纯五氧化二钒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用偏钒酸铵生产高纯五氧化二钒的方法。将粗制偏钒酸铵溶于 85-95℃的去离子水,氢氧化钠调节溶液的 pH 值调节至 8-10,加入氯化钙除杂,进一步将滤液的 pH 值调节至 10-12 再除杂,向滤液中加压通入氨气,卸压;超声波雾化,偏钒酸铵遇冷凝结晶,刮取结晶水洗涤后,500-550℃下煅烧得到纯度为 99.95%的五氧化二钒。本发明采用物理提纯和化学纯度相结合,相辅相成,工艺新颖先进,所消耗药剂少,生产成本低,有利于实现产业化。

1. 一种生产高纯五氧化二钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

①将去离子水注入第一反应釜中,加热温度为 85-95℃;将粗偏钒酸铵倒入去离子水中,粗偏钒酸铵与去离子水的重量比为 1 : 3.5-4;搅拌,溶解;

②保持溶液水温,向所述溶液中投入化学纯的片状氢氧化钠调 pH 值,密封搅拌,收集逸出的氨气,压缩送储气包;当反应液 pH 值达 8-10 时,停止加片状氢氧化钠;再加氯化钙,搅拌,除阴离子杂质;

③从第一反应釜中导出除阴离子杂质后的反应液,过滤;在接滤液的容器中直接加化学纯的片状氢氧化钠搅拌除阳离子杂质,调 pH 值至 10-12;停止搅拌,静置 12 小时,待沉淀完全后,将沉淀物过滤掉,得到偏钒酸钠滤液导入第二反应釜中;

④将②步骤所述的储气包中氨气,通过导管导入第二反应釜中;维持反应压力 2-3MPa,温度调整为 50-60℃,不断搅拌;取质量百分比 28% 的浓氨水,装入一个密封加热桶中,加热,所产生的氨气也压缩送入②步骤所述的储气包中,以补充维持储气包内对外供氨气的消耗;

⑤待第二反应釜中内反应液反应时间达到 4 小时以上时,卸压;反应液导入超声波雾化器中雾化,雾气送入一个由顶部密封,中部是圆筒形,底部带锥形漏斗所组成的不锈钢大空间容器中,经不锈钢圆筒壁壳体自然散热,偏钒酸铵遇冷凝结晶附在圆筒内壁上,带钠离子的水雾变成液体沿圆筒和锥形漏斗内壁向下流出成凝结液收集;当圆筒内壁的偏钒酸铵结晶达到 10mm 时,用刮板,刮取偏钒酸铵结晶,用去离子水洗涤,得到精制偏钒酸铵;收集洗涤水合并凝结液返回第一反应釜中,用于溶解粗偏钒酸铵;

⑥将精制偏钒酸铵脱水后在电煅炉内,500-550℃下煅烧 6 ~ 8 小时,冷却后得到纯度为 99.95% 的五氧化二钒。

生产高纯五氧化二钒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产纯度为大于或等于 99.9% 的五氧化二钒的方法。

背景技术

[0002] 高纯五氧化二钒是指在普通五氧化二钒 GB3283—87 标准的基础上,降低钒中硅、磷、铁等杂质含量使之低于国标限值。因为国家没有制定高标准,所以高于国标纯度的五氧化二钒为高纯五氧化二钒。本发明所定义的高纯五氧化二钒是指纯度为大于或等于 99.9% 的五氧化二钒。

[0003] 随着科技的不断进步,钒铝合金、氮化钒、碳化钒、金属钒、钒丝、80 钒铁。钒电池也将问世。这些产品都需要用高纯五氧化二钒来生产。现有国标纯度钒难以满足这些高端产品用钒的要求。如:碳化钒要求钒中铝小于 0.1%,硅小于 0.1%,磷小于 0.05%;氮化钒要求钒中硅 0.07%,磷 0.01%,X52 级管线钢要求钒中硅 0.15-0.35%,磷小于 0.02%;金属钒和钒丝还要求氮和碳含量均小于 $10 \times 10^{-4}\%$ 。但在从钒矿中提取无氧化二钒的工艺中,经焙烧、离子交换后所得的解析液中的五氧化二钒初品中含有 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{2-} 等多种杂质,需纯化方能得到纯度较高的五氧化二钒产品。传统的五氧化二钒提纯方法是在中性或弱碱性的条件下,一般用 NaOH 调整溶液的 pH 值,使大量的阳离子生成沉淀,然后加入 NH_4Cl 使钒沉淀下来,生成偏钒酸铵,偏钒酸铵通过离心洗涤后再重结晶。比如:2012 年 7 月 7 日,中国发明专利申请公开号 CN 102531054 A 公开了一种偏钒酸铵的提纯方法以及高纯度五氧化二钒的制备方法,其具体为:将粗制偏钒酸铵溶于 70 至 100°C 的去离子水,调节溶液的 pH 值调节至 8 至 10,并加入水溶性镁盐和 / 或钙盐,以与杂质阴离子生成沉淀,过滤后进一步将滤液的 pH 值调节至 10 至 12,以使滤液中的杂质阳离子产生沉淀,向滤液中加入水溶性铵盐或浓氨水,并将溶液冷却至室温,以使偏钒酸铵析出,将得到的偏钒酸铵过滤并用去离子水洗涤,然后再次将得到的偏钒酸铵溶于 70 至 100°C 的去离子水,加入水溶性铵盐或浓氨水,过滤不溶物,然后将溶液冷却至室温,生成偏钒酸铵沉淀,将得到的偏钒酸铵过滤并清洗,脱水后在 210 至 650°C 下煅烧得到纯度为大于或等于 99.9% 的五氧化二钒。该技术方案主要是反复使用水溶性盐或氨水除去杂质,但条件是,水溶性盐必须使用化学纯,反应环境也必须在相当洁净的环境下进行,否则,在不断除去杂质的同时,又不断引入新的杂质。显然该技术方案实施成本相当高。因此控制好新杂质离子引入对进一步提纯,得到更高纯度的五氧化二钒对于减低生产成本,实现产业化有着重要意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用偏钒酸铵生产高纯五氧化二钒的方法,该生产方法,采用物理提纯和化学纯度相结合,相辅相成,工艺新颖先进,所消耗药剂少,生产成本低,有利于实现产业化。

[0005] 为达到上述目的,本发明的实施方案为:一种生产高纯五氧化二钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0006] ①将去离子水注入第一反应釜中,加热温度为 85-95℃;将粗偏钒酸铵倒入去离子水中,粗偏钒酸铵与去离子水的重量比为 1 : 3.5-4;搅拌,溶解;

[0007] ②保持溶液水温,向所述溶液中投入化学纯的片状氢氧化钠调 pH 值,密封搅拌,收集逸出的氨气,压缩送储气包;当反应液 pH 值达 8-10 时,停止加片状氢氧化钠;再加氯化钙,搅拌,除阴离子杂质;

[0008] ③从第一反应釜中导出除阴离子杂质后的反应液,过滤;在接滤液的容器中直接加化学纯的片状氢氧化钠搅拌除阳离子杂质,调 pH 值至 10-12;停止搅拌,静置 12 小时,待沉淀完全后,将沉淀物过滤掉,得到偏钒酸钠滤液导入第二反应釜中;

[0009] ④将②步骤所述的储气包中氨气,通过导管导入第二反应釜中;维持反应压力 2-3MPa,温度调整为 50-60℃,不断搅拌;取质量百分比 28% 的浓氨水,装入一个密封加热桶中,加热,所产生的氨气也压缩送入②步骤所述的储气包中,以补充维持储气包内对外供氨气的消耗;

[0010] ⑤待第二反应釜中内反应液反应时间达到 4 小时以上时,卸压;反应液导入超声波雾化器中雾化,雾气送入一个由顶部密封,中部是圆筒形,底部带锥形漏斗所组成的不锈钢大空间容器中,经不锈钢圆筒壁壳体自然散热,偏钒酸铵遇冷凝结晶附在圆筒内壁上,带钠离子的水雾变成液体沿圆筒和锥形漏斗内壁向下流出成凝结液收集;当圆筒内壁的偏钒酸铵结晶达到 10mm 时,用刮板,刮取偏钒酸铵结晶,用去离子水洗涤,得到精制偏钒酸铵;收集洗涤水合并凝结液返回第一反应釜中,用于溶解粗偏钒酸铵;

[0011] ⑥将精制偏钒酸铵脱水后在电煅炉内,500-550℃下煅烧 6 ~ 8 小时,冷却后得到纯度为 99.95% 的五氧化二钒。

[0012] 本发明提供的用偏钒酸铵生产高纯五氧化二钒的方法,与现有技术相比,较好地控制了参与反应各环节的各种试剂,参与反应所使用的碱直接用片碱,以免,配液产生杂质污染;参与反应所使用的氨,由浓氨水挥发和本身化学反应逸出氨所取得,客观上杜绝了浓氨水引进新杂质的可能。同时不但节约了试剂,还减轻了对环境污染,一举两得。本发明还采用超声波雾化和冷凝结晶的物理提纯和化学反应提纯相结合,相辅相成,以由各种不同纯度的粗制偏钒酸铵制备纯度大于或等于 99.95% 的五氧化二钒。

[0013] 由上所述,本发明工艺新颖先进,所消耗药剂少,生产成本低,有利于实现产业化。

具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施例详细描述本发明。

[0015] 实施例 1

[0016] 一种生产高纯五氧化二钒的方法,步骤是:

[0017] ①将去离子水注入第一反应釜中,加热温度为 85℃;将粗偏钒酸铵倒入去离子水中,粗偏钒酸铵与去离子水的重量比为 1 : 3.5;搅拌,溶解;

[0018] ②保持溶液水温,向所述溶液中投入化学纯的片状氢氧化钠调 pH 值,密封搅拌,收集逸出的氨气,压缩送储气包;当反应液 pH 值达 9 时,停止加片状氢氧化钠;再加氯化钙,搅拌,除阴离子杂质;

[0019] ③从第一反应釜中导出除阴离子杂质后的反应液,过滤;在接滤液的容器中直接加化学纯的片状氢氧化钠搅拌除阳离子杂质,调 pH 值至 10;停止搅拌,静置 12 小时,待沉

淀完全后,将沉淀物过滤掉,得到偏钒酸钠滤液导入第二反应釜中;

[0020] ④将②步骤所述的储气包中氨气,通过导管导入第二反应釜中;维持反应压力 3MPa,温度调整为 55℃,不断搅拌;取质量百分比 28%的浓氨水,装入一个密封加热桶中,加热,所产生的氨气也压缩送入②步骤所述的储气包中,以补充维持储气包内对外供氨气的消耗;

[0021] ⑤待第二反应釜中内反应液反应时间达到 4 小时以上时,卸压;反应液导入超声波雾化器中雾化,雾气送入一个由顶部密封,中部是圆筒形,底部带锥形漏斗所组成的不锈钢大空间容器中,经不锈钢圆筒壁壳体自然散热,偏钒酸铵遇冷凝结晶附在圆筒内壁上,带钠离子的水雾变成液体沿圆筒和锥形漏斗内壁向下流出成凝结液收集;当圆筒内壁的偏钒酸铵结晶达到 10mm 时,用刮板,刮取偏钒酸铵结晶,用去离子水洗涤,得到精制偏钒酸铵;收集洗涤水合并凝结液返回第一反应釜中,用于溶解粗偏钒酸铵;

[0022] ⑥将精制偏钒酸铵脱水后在电煅炉内,500℃下煅烧 8 小时,冷却后得到纯度为 99.96%的五氧化二钒。

[0023] 实施例 2

[0024] 一种生产高纯五氧化二钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0025] ①将去离子水注入第一反应釜中,加热温度为 95℃;将粗偏钒酸铵倒入去离子水中,粗偏钒酸铵与去离子水的重量比为 1 : 3.8;搅拌,溶解;

[0026] ②保持溶液水温,向所述溶液中投入化学纯的片状氢氧化钠调 pH 值,密封搅拌,收集逸出的氨气,压缩送储气包;当反应液 pH 值达 10 时,停止加片状氢氧化钠;再加氯化钙,搅拌,除阴离子杂质;

[0027] ③从第一反应釜中导出除阴离子杂质后的反应液,过滤;在接滤液的容器中直接加化学纯的片状氢氧化钠搅拌除阳离子杂质,调 pH 值至 11;停止搅拌,静置 12 小时,待沉淀完全后,将沉淀物过滤掉,得到偏钒酸钠滤液导入第二反应釜中;

[0028] ④将②步骤所述的储气包中氨气,通过导管导入第二反应釜中;维持反应压力 2MPa,温度调整为 50℃,不断搅拌;取质量百分比 28%的浓氨水,装入一个密封加热桶中,加热,所产生的氨气也压缩送入②步骤所述的储气包中,以补充维持储气包内对外供氨气的消耗;

[0029] ⑤待第二反应釜中内反应液反应时间达到 4 小时以上时,卸压;反应液导入超声波雾化器中雾化,雾气送入一个由顶部密封,中部是圆筒形,底部带锥形漏斗所组成的不锈钢大空间容器中,经不锈钢圆筒壁壳体自然散热,偏钒酸铵遇冷凝结晶附在圆筒内壁上,带钠离子的水雾变成液体沿圆筒和锥形漏斗内壁向下流出成凝结液收集;当圆筒内壁的偏钒酸铵结晶达到 10mm 时,用刮板,刮取偏钒酸铵结晶,用去离子水洗涤,得到精制偏钒酸铵;收集洗涤水合并凝结液返回第一反应釜中,用于溶解粗偏钒酸铵;

[0030] ⑥将精制偏钒酸铵脱水后在电煅炉内,550℃下煅烧 6 小时,冷却后得到纯度为 99.95%的五氧化二钒。

[0031] 实施例 3

[0032] 一种生产高纯五氧化二钒的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0033] ①将去离子水注入第一反应釜中,加热温度为 90℃;将粗偏钒酸铵倒入去离子水中,粗偏钒酸铵与去离子水的重量比为 1 : 4;搅拌,溶解;

[0034] ②保持溶液水温,向所述溶液中投入化学纯的片状氢氧化钠调 pH 值,密封搅拌,收集逸出的氨气,压缩送储气包;当反应液 pH 值达 8 时,停止加片状氢氧化钠;再加氯化钙,搅拌,除阴离子杂质;

[0035] ③从第一反应釜中导出除阴离子杂质后的反应液,过滤;在接滤液的容器中直接加化学纯的片状氢氧化钠搅拌除阳离子杂质,调 pH 值至 12;停止搅拌,静置 12 小时,待沉淀完全后,将沉淀物过滤掉,得到偏钒酸钠滤液导入第二反应釜中;

[0036] ④将②步骤所述的储气包中氨气,通过导管导入第二反应釜中;维持反应压力 2.5MPa,温度调整为 60℃,不断搅拌;取质量百分比 28% 的浓氨水,装入一个密封加热桶中,加热,所产生的氨气也压缩送入②步骤所述的储气包中,以补充维持储气包内对外供氨气的消耗;

[0037] ⑤待第二反应釜中内反应液反应时间达到 4 小时以上时,卸压;反应液导入超声波雾化器中雾化,雾气送入一个由顶部密封,中部是圆筒形,底部带锥形漏斗所组成的不锈钢大空间容器中,经不锈钢圆筒壁壳体自然散热,偏钒酸铵遇冷凝结晶附在圆筒内壁上,带钠离子的水雾变成液体沿圆筒和锥形漏斗内壁向下流出成凝结液收集;当圆筒内壁的偏钒酸铵结晶达到 10mm 时,用刮板,刮取偏钒酸铵结晶,用去离子水洗涤,得到精制偏钒酸铵;收集洗涤水合并凝结液返回第一反应釜中,用于溶解粗偏钒酸铵;

[0038] ⑥将精制偏钒酸铵脱水后在电煅炉内,520℃ 下煅烧 7 小时,冷却后得到纯度为 99.97% 的五氧化二钒。