



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106941186 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201710169989.2

(22)申请日 2017.03.21

(71)申请人 河钢股份有限公司承德分公司

地址 067102 河北省承德市双滦区滦河镇
金融广场A座520(72)发明人 李兰杰 闫浩 徐从美 祁健
姜建海 王海旭(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51)Int.Cl.

H01M 8/18(2006.01)

H01M 10/0563(2010.01)

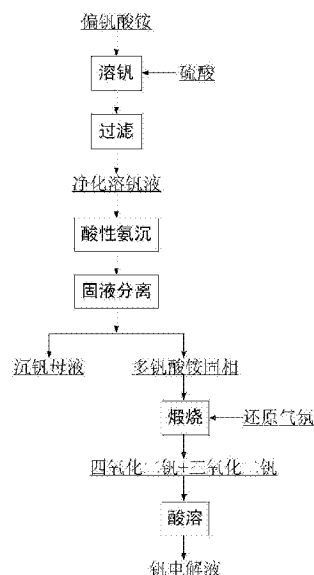
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种钒电解液及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种钒电解液的制备方法,包括如下步骤:(1)以纯度为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵为原料,溶钒,过滤得到净化溶钒液,酸性氨沉得到多钒酸铵固相;(2)将多钒酸铵固相在还原气氛下进行煅烧,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物;其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为(0.95~1.05):1;(3)将混合物进行酸溶,得到钒电解液。本发明所述所得钒电解液的钒浓度为2mol/L时,能够将硅、钙、铝杂质的含量分别降低到7ppm以下、10ppm以下、10ppm以下,总杂质含量在65ppm以下,能够满足钒电池电解液的要求,同时相较于酸性、碱性交替进行的除杂方法,本发明能明显减少钒损失,钒的回收率在96.6%以上,得到的钒电解液中钒为+3.5价,无需活化,可直接用作钒电池的电解液。



1. 一种制备钒电解液的方法,包括以下步骤:

(1) 以纯度为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵为原料,酸溶,过滤得到pH值为3~5的净化溶钒液,酸沉得到pH值为1.5~3的沉钒液,加热至沸腾,反应完毕后分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

(2) 将步骤(1)所得多钒酸铵固相在还原气氛下进行煅烧,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物;其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为(0.95~1.05):1;

(3) 将步骤(2)所得混合物进行酸溶,得到钒电解液。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述溶钒具体为:向所述偏钒酸铵中加入硫酸,恒温反应;

优选地,步骤(1)中所述恒温反应的温度为50~99℃,优选75~90℃,反应时间为10~50min,优选20~30min;

优选地,步骤(1)中所述净化溶钒液的pH值3.5~4.8;

优选地,步骤(1)中所述净化溶钒液中钒浓度为13~25g/L,优选15~21g/L。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述酸沉包括向所述净化溶钒液中加入硫酸;

优选地,所述沉钒液的pH值为2~2.5;

优选地,所述沉钒的反应时间为40~180min,优选50min~130min。

4. 如权利要求1~3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述还原气氛包括氢气、一氧化碳、甲烷中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述还原气氛包括还原煤气,所述还原煤气包括55wt%~60wt%的氢气和23wt%~27wt%的甲烷;

优选地,步骤(2)中所述煅烧的温度为850~980℃,优选900~930℃;煅烧的时间为1~3h,优选2h;

优选地,步骤(2)中所述四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1:1。

5. 如权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述混合物中的五氧化二钒的含量小于1wt%。

6. 如权利要求1~5任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述混合物中的杂质总含量小于等于0.1wt%。

7. 如权利要求1~6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述混合物中的Si元素含量小于等于0.003wt%;

优选地,步骤(2)所述混合物中Ca元素的含量小于等于0.015wt%;

优选地,步骤(2)所述混合物中Al元素的含量小于等于0.006wt%。

8. 如权利要求1~6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述酸溶用的酸为3mol/L的硫酸;

优选地,所述钒电解液的钒浓度为1.2~3.5mol/L,优选2mol/L。

9. 如权利要求1~8任一项所述的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 以纯度为折合五氧化二钒为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵为原料,向所述偏钒酸铵中加入硫酸,50~99℃恒温反应10~50min,过滤得到pH值为3~5、钒浓度为13~25g/L的净化溶钒液,向所述净化溶钒液中加入硫酸得到pH值为1.5~3的沉钒液,加热至沸腾,40~

180min后反应完毕,分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

(2) 将步骤(1)所得多钒酸铵固相在还原气氛下、850℃~980℃下煅烧1~3h,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物;其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为(0.95~1.05):1;

(3) 将步骤(2)所得混合物进行酸溶,得到钒浓度为1.2~3.5mol/L的钒电解液。

10. 一种如权利要求1~9任一项所述方法制备的钒电解液。

一种钒电解液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源化学技术领域,尤其涉及一种钒电解液及其制备方法。

背景技术

[0002] 全钒氧化还原液流电池 (VRB) 是一种优秀的储能装置。该电池容量取决于电解液的量和钒离子浓度,电解液可以与电池分开放置,电池寿命长,可靠性高,可快速充放电。在光伏发电、风力发电、削峰填谷等方面有很大发展前景。VRB 电池没有固态反应,不发生电极物质结构形态的改变,且价格便宜,安全环保,操作和维护费用低。

[0003] 作为钒电池电极活性物质,电解液的浓度和体积决定了电池容量的大小,电解液的稳定性及温度适应性决定了电池的寿命和使用范围。因此,制备高稳定性、高浓度、高纯度、温度适应范围广和低成本的钒电池电解液是目前研究钒电池的重要课题之一。最初,Skylas-Kazacos 课题组将硫酸氧钒 (VO_2SO_4) 直接溶解于 H_2SO_4 中制得了 $1.5\sim 2\text{mol/L}$ 的 V (IV) 电解液。由于 VO_2SO_4 价格昂贵,因此该方法一般用于实验室研究,不适合大规模推广。研究者把目光转向了其他更加价廉的含钒化合物原料,比如石煤、 V_2O_5 、 V_2O_3 、偏钒酸铵 (NH_4VO_3)。改用 V_2O_5 或 NH_4VO_3 为原料直接溶解在硫酸中制备电解液,虽然降低了成本,但它们在硫酸中的溶解性很差,无法获得高浓度的钒电解液。比如,室温条件下, V_2O_5 溶解在 2mol/L 的稀硫酸中,最高浓度只能达到 0.1mol/L ; NH_4VO_3 溶解在 2mol/L 的稀硫酸中,最高浓度也只能达到 0.27mol/L 。Kaneko 将 NH_4VO_3 直接溶解于稀硫酸中,然后通过反复多次交替添加 NH_4VO_3 和浓硫酸制备了浓度为 3.4mol/L 的钒电解液。但这种方法耗时较长,操作复杂,不适合工业生产。为了弥补直接溶解法的不足,目前一般采用化学合成法和电解法制备钒电解液。

[0004] 我国拥有丰富的炼钢钒渣及含钒石煤资源,提钒过程中浸出、反萃取、树脂解析所得硫酸氧钒溶液的钒浓度 $< 0.8\text{mol/L}$,含三价铁与硫酸氧钒质量比在 $0.008\sim 0.05$ 范围内,硫酸氧钒中金属总杂质含量大于 200ppm ,该硫酸氧钒溶液达不到钒电池电解液技术要求。当前,全钒液流电池的硫酸氧钒溶液的制备方法是把 V_2O_5 粉末直接加入 H_2SO_4 溶液,加热溶解,再加入还原剂将钒的价态还原为四价。该方法制备的硫酸氧钒溶液浓度低,而且市售 V_2O_5 粉末在酸溶解前,要经进一步除杂提纯,其能耗和成本高。CN1491898A 公开了一种在硫酸中加入 V_2O_5 ,然后通过过滤、蒸发结晶来制备硫酸氧钒的方法。直接溶解硫酸氧钒是制备硫酸氧钒电解液最直接、最简便的方法。但硫酸氧钒价格昂贵,采用这种方法制备钒电池电解液经济上不可行,进入电池还需要活化。电解钒氧化物也被用于制备硫酸氧钒电解液。方法是采用 H_2SO_4 为阳极室电解液, V_2O_5 和 H_2SO_4 为阴极室电解液,用石墨电极恒流电解。该方法的钒利用率低,而且电解液纯度同样依赖于原料 V_2O_5 的纯度。现有技术中五氧化二钒中部分杂质可以通过增加反应的步骤多次酸性、碱性交替进行的溶解沉淀反应而减少,但钒在此过程中损失大,且铝、硅元素因包裹、夹杂等原因难以去除至 0.02% 以下,由此制备的钒电解液折合成钒浓度为 2mol/L 后铝、硅元素的含量很难低于 30ppm 以下。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种钒电解液的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 以纯度为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵为原料,酸溶,过滤得到pH值为3~5的净化溶钒液,酸沉得到pH值为1.5~3的沉钒液,加热至沸腾,反应完毕后分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;其中,例如净化溶钒液pH值3、3.1、3.3、3.4、3.5、3.6、3.8、4、4.2、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9或5等,沉钒液pH值为1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9或3等。

[0007] (2) 将步骤(1)所得多钒酸铵固相在还原气氛下进行煅烧,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物;其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为(0.95~1.05):1,例如0.95:1、0.97:1、0.98:1、0.99:1、1:1、1.01:1、1.02:1、1.03:1、1.04:1或1.05等;

[0008] (3) 将步骤(2)所得混合物进行酸溶,得到钒电解液。

[0009] 本发明的原料,即纯度为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵可以通过CN104538660A所公开的方法制备得到。例如,偏钒酸铵的纯度为99.0wt%、99.1wt%、99.2wt%、99.3wt%、99.4wt%或99.5wt%等。

[0010] 本发明制备钒电解液的方法中制备偏钒酸铵的步骤包括溶钒和沉钒两步,均在酸性条件下进行,能够将硅、钙、铝杂质的含量分别降低到7ppm以下、10ppm以下、10ppm以下,所得钒电解液的钒浓度为2mol/L时,总杂质含量在65ppm以下,能够满足钒电池电解液的要求,同时相较于酸性、碱性交替进行的除杂方法,本发明能明显减少钒损失,钒的回收率在96.6%以上,得到的钒电解液中钒为+3.5价,无需活化,可直接用作钒电池的电解液。

[0011] 本发明步骤(1)中溶钒优选具体为:向所述偏钒酸铵中加入硫酸,恒温反应。

[0012] 优选地,所述恒温反应的温度为50~99℃,例如50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、76℃、78℃、80℃、82℃、84℃、85℃、87℃、88℃、90℃、91℃、94℃、96℃或99℃等,优选75~90℃,反应时间为10~50min,优选10min、12min、15min、18min、20min、21min、23min、25min、27min、28min、30min、35min、40min、45min或50min等,优选20~30min。

[0013] 优选地,步骤(1)中所述净化溶钒液的pH值为3.5~4.8。进一步提高产品纯度以及钒回收率。

[0014] 优选地,步骤(1)中所述净化溶钒液中钒浓度为13~25g/L,例如13g/L、13.5g/L、14g/L、14.6g/L、15g/L、15.3g/L、16g/L、16.8g/L、17g/L、17.2g/L、18g/L、18.5g/L、19g/L、19.4g/L、20g/L、20.6g/L、21g/L、22g/L、23g/L、24g/L或25g/L等,优选15~21g/L。随着恒温的时间延长,钒浓度逐渐增大,当钒浓度到达25g/L后,溶钒液中钒浓度随着恒温时间的延长不再明显增大,如果继续增加钒浓度导致能耗增大,生产成本增高;钒液浓度低于13g/L时,沉钒过程产品量少,能源浪费严重,导致经济效益差。

[0015] 本发明步骤(1)中所述酸沉包括向所述净化溶钒液中加入硫酸。

[0016] 优选地,所述沉钒液的pH值为2~2.5。进一步提高产品纯度和钒回收率。

[0017] 优选地,所述沉钒的反应时间为40~180min,例如40min、45min、48min、50min、52min、55min、58min、60min、70min、80min、90min、100min、110min、120min、130min、140min、150min或180min等,优选50min~130min。

[0018] 本发明步骤(2)中所述还原气体包括氢气、一氧化碳、甲烷中的任意一种或至少两种的组合,其中典型但非限制性的组合为:氢气和一氧化碳的组合、氢气和甲烷的组合、一氧化碳和甲烷的组合。

[0019] 优选地,所述还原气体包括还原煤气,所述还原煤气包括55wt%~60wt%的氢气和23wt%~27wt%的甲烷。例如,还原煤气中氢气的质量百分比为55wt%、56wt%、57wt%、58wt%、59wt%或60wt%等,甲烷的质量百分比为23wt%、24wt%、25wt%、26wt%或27wt%等。还原煤气为产出焦炭和焦油产品的同时所得到的还原气体,是炼焦产品的副产品,除主要成分氢气和一氧化碳之外,还包括少量的一氧化碳、二氧化碳、氧气和烃类,可直接作为本发明步骤2)的还原气体,无需复配。

[0020] 优选地,步骤(2)中所述煅烧的温度优选为850℃~980℃,例如830℃、840℃、860℃、880℃、890℃、900℃、910℃、920℃、930℃、940℃、950℃、960℃、970℃或980℃等,优选900~930℃,煅烧时间为1~3h,例如1h、1.2h、1.5h、1.8h、2h、2.2h、2.4h、2.7h或3h等,优选2h。本发明所采用的煅烧与在溶液中加入还原剂进行还原的方法相比,不引入新的杂质,且还原反应气氛、煅烧温度和煅烧时间互相协同,不仅将五氧化二钒充分还原,而且保证+3价钒和+4价钒的摩尔比接近1:1,最终得到的钒电解液为+3.5价的钒溶液,不需要活化即可直接用作钒电池的电解液。

[0021] 优选地,步骤(2)所述四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1:1。

[0022] 本发明步骤(2)所述混合物中的五氧化二钒的含量优选小于1wt%,例如0.8wt%、0.5wt%、0.2wt%、0.1wt%、0.05wt%、0.02wt%或0.01wt%等。

[0023] 本发明步骤(2)所述混合物中的杂质含量优选小于等于0.1wt%,例如0.1wt%、0.09wt%、0.08wt%、0.05wt%、0.02wt%、0.01wt%、0.008wt%、0.005wt%、0.002wt%或0.001wt%等。

[0024] 本发明步骤(2)所述混合物中的Si元素含量优选小于等于0.003wt%,例如0.003wt%、0.0028wt%、0.0025wt%、0.0023wt%、0.002wt%、0.0015wt%、0.001wt%或0.0005wt%等。

[0025] 优选地,步骤(2)所述混合物中Ca元素的含量优选小于等于0.015wt%,例如0.015wt%、0.012wt%、0.010wt%、0.008wt%、0.005wt%、0.003wt%、0.001wt%或0.0005wt%等。

[0026] 优选地,步骤(2)所述混合物中Al元素的含量优选小于等于0.006wt%,例如0.006wt%、0.005wt%、0.004wt%、0.003wt%、0.002wt%、0.001wt%、0.0008wt%、0.0005wt%或0.0001wt%等。

[0027] 本发明步骤(3)中所述酸溶用的酸优选为3mol/L的硫酸。

[0028] 优选地,所述钒电解液的钒浓度为1.2~3.5mol/L,例如1.2mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.2mol/L、2.5mol/L、2.8mol/L、3mol/L、3.2mol/L或3.5mol/L等,优选2mol/L。

[0029] 作为本发明优选的技术方案,钒电解液的制备方法包括如下步骤:

[0030] (1)以纯度为折合五氧化二钒为99.0~99.5wt%的偏钒酸铵为原料,向所述偏钒酸铵中加入硫酸,50~99℃恒温反应10~50min,过滤得到pH值为3~5、钒浓度为13~25g/L的净化溶钒液,向所述净化溶钒液中加入硫酸得到pH值为1.5~3的沉钒液,加热至沸腾,40

~180min后反应完毕,分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

[0031] (2) 将步骤(1)所得多钒酸铵固相在还原气氛下、850℃~980℃下煅烧1~3h,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物;其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为(0.95~1.05):1;

[0032] (3) 将步骤(2)所得混合物进行酸溶,得到钒浓度为1.2~3.5mol/L的钒电解液。

[0033] 本发明的目的之二在于提供一种如目的之一所述方法制备的钒电解液。

[0034] 与现有技术相比,本发明至少具有如下有益效果:

[0035] 本发明制备钒电解液的方法中制备偏钒酸铵的步骤包括溶钒和沉钒两步,均在酸性条件下进行,能够将硅、钙、铝杂质的含量分别降低到7ppm以下、10ppm以下、10ppm以下,所得钒电解液的钒浓度为2mol/L时,总杂质含量在65ppm以下,能够满足钒电池电解液的要求,同时相较于酸性、碱性交替进行的除杂方法,本发明能明显减少钒损失,钒的回收率在96.6%以上,得到的钒电解液中钒为+3.5价,无需活化,可直接用作钒电池的电解液。

附图说明

[0036] 图1是本发明的制备钒电解液的流程示意图。

[0037] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

具体实施方式

[0038] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0039] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下,本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0040] 钒电解液中的杂质含量采用电感耦合等离子体(ICP)仪器进行检测,测试结果为钒浓度折合为2mol/L时的杂质含量,单位ppm,结果如表2所示。钒回收率为钒电解液中的钒量占多钒酸铵原料中钒量的百分比。

[0041] 实施例1

[0042] 1) 称取99.5g纯度为99.5%,含水量约为10%的偏钒酸铵,投入3L水中,缓慢加入硫酸至pH值为5,50℃恒温反应50min后过滤得到钒浓度为13g/L的净化溶钒液;在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至3,并加热搅拌至沸腾,反应180min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相,将固料水洗两次;

[0043] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧850℃煅烧3h,得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物,其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1.01:1;

[0044] 3) 取步骤2)所得混合物,用硫酸水溶液溶解,得到钒浓度为1.5mol/L的钒电解液。

[0045] 对比例1

[0046] 与实施例1的区别仅在于:步骤1)替换为酸碱交替除杂的方法,具体为:

[0047] 1) 称取99.5g纯度为99.5%,含水量约为10%的偏钒酸铵,投入3L水中,加热并加入氢氧化钠,至pH值为10以上后得到净化溶钒液;在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至2.8,并加热搅拌至沸腾,反应180min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相,将固料水

洗两次；

[0048] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧850℃煅烧3h, 得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物, 其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1.01:1;

[0049] 3) 取步骤2) 所得混合物, 用硫酸水溶液溶解, 得到钒浓度为1.5mol/L的钒电解液。

[0050] 此方法制备的电解液, 引入大量钠离子, 杂质含量高。

[0051] 实施例2

[0052] 1) 称取191g纯度为99.5%, 含水量约为10%的偏钒酸铵, 投入3L水中, 缓慢加入硫酸至pH值为3, 99℃恒温反应10min后得到钒浓度为25g/L的净化溶钒液; 在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至1.5, 并加热搅拌至沸腾, 反应40min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

[0053] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧980℃煅烧1h, 得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物, 其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1.02:1;

[0054] 3) 取步骤2) 所得混合物, 用硫酸水溶液溶解, 得到钒浓度为1.5mol/L的钒电解液。

[0055] 实施例3

[0056] 1) 称取160g纯度为99.5%, 含水量约为10%的偏钒酸铵, 投入3L水中, 缓慢加入硫酸至pH值为4.8, 75℃恒温反应30min后得到钒浓度为21g/L的净化溶钒液; 在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至2.5, 并加热搅拌至沸腾, 反应130min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

[0057] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧930℃煅烧2h, 得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物, 其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为0.95:1;

[0058] 3) 取步骤2) 所得混合物, 用硫酸水溶液溶解, 得到钒浓度为1.5mol/L的钒电解液。

[0059] 实施例4

[0060] 1) 称取150g纯度为99.5%含水量约为10%的偏钒酸铵, 投入3L水中, 缓慢加入硫酸至pH值为3.5, 90℃恒温反应20min后过滤得到溶钒液; 在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至2, 并加热搅拌至沸腾, 反应50min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

[0061] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧900℃煅烧2h, 得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物, 其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1.05:1;

[0062] 3) 取步骤2) 所得混合物, 用硫酸水溶液溶解, 得到钒浓度为3mol/L的钒电解液。

[0063] 实施例5

[0064] 1) 称取120g纯度为99.5%含水量约为10%的偏钒酸铵, 投入3L水中, 缓慢加入硫酸至pH值为4, 80℃恒温反应25min后过滤得到溶钒液; 在净化溶钒液中滴加硫酸调节pH至2.3, 并加热搅拌至沸腾, 反应60min后完成固液分离得到沉钒母液和多钒酸铵固相;

[0065] 2) 将多钒酸铵在还原煤气气氛下煅烧915℃煅烧2h, 得到含四氧化二钒与三氧化二钒的混合物, 其中四氧化二钒与三氧化二钒的摩尔比为1.00:1;

[0066] 3) 取步骤2) 所得混合物, 用硫酸水溶液溶解, 得到钒浓度为2mol/L的钒电解液。

[0067] 对比例2

[0068] 与实施例5的区别仅在于: 步骤1) 得到净化溶钒液前, 溶钒过程中调节的pH值为1。步骤3) 得到的钒电解液中杂质含量较实施例5增高且钒有损失。

[0069] 对比例3

[0070] 与实施例5的区别仅在于:步骤1)得到净化溶钒液前,溶钒过程中调节的pH值为6.5。步骤3)得到的钒电解液中钒含量较实施例5减少。

[0071] 对比例4

[0072] 与实施例5的区别仅在于:步骤1)沉钒过程中调节的pH值为1。步骤3)得到的钒电解液中杂质含量较实施例5增高。

[0073] 对比例5

[0074] 与实施例5的区别仅在于:步骤1)沉钒过程中调节的pH值为5。步骤3)得到的钒电解液中钒含量较实施例5减少。

[0075] 可见,得到净化溶钒液前,溶钒过程中调节的pH值大于5时,会导致溶钒效果不佳而导致钒的损失,pH小于3时,会导致除杂效果不佳。沉钒时调节的pH值大于3时,会导致钒损失,pH小于1.5时,会导致除杂效果不佳;溶钒过程中调节的pH值在3~5之间且沉钒过程中调节的pH值在1.5~3之间能保证提高产品纯度以及钒回收率。

[0076] 表1是各实施例的回收率以及步骤2)所得混合物中四氧化二钒与三氧化二钒总量所占的质量百分比 ω 。表2是各对比例钒的回收率以及步骤2)所得混合物中四氧化二钒与三氧化二钒总量所占的质量百分比 ω 。杂质含量如表3和表4所示。

[0077] 表1

[0078]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
ω (wt%)	99.95	99.94	99.96	99.96	99.97
钒回收率	97.1	97.6	98.2	98.1	98.8

[0079] 表2

[0080]

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
ω (wt%)	98.6	98.7	99.1	98.9	98.3
钒回收率	89	91.4	85	95.1	82

[0081] 表3

[0082]

杂质含量 (ppm)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
Al	8.834	8.216	7.579	7.410	7.126
Ca	4.679	4.454	3.843	3.934	3.168
Cr	3.075	3.615	2.744	2.836	2.885
Fe	8.959	8.362	5.081	4.502	5.393
K	2.232	2.429	1.385	4.78	1.869
Mg	1.821	1.769	0.882	0.420	1.008
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	2.000	2.126	1.191	2.347	1.188
P	2.408	2.173	1.602	1.487	1.325

[0083]

Si	7.818	7.181	6.112	6.847	6.298
Ti	0.207	0.287	0.232	0.276	0.240

[0084] 表4

[0085]

杂质含量 (ppm)	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
Al	35.43	34.216	13.579	15.410	16.126
Ca	10.81	13.454	9.843	3.934	11.168
Cr	5.78	7.615	2.744	2.836	3.885
Fe	4.602	27.362	11.081	4.502	12.393
K	7.646	10.429	1.385	24.646	14.869
Mg	0.420	2.491	0.882	8.420	1.408
Mn	0.000	0.080	0.000	0.000	0.000
Na	127	10.126	7.191	27.61	13.188
P	0.407	1.173	1.602	2.487	3.325
Si	3.878	27.181	17.122	15.817	26.298
Ti	0.216	0.487	0.232	0.276	0.240

[0086] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征,但本发明并不局限于上述详细结构特征,即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所

属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

[0087] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0088] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0089] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

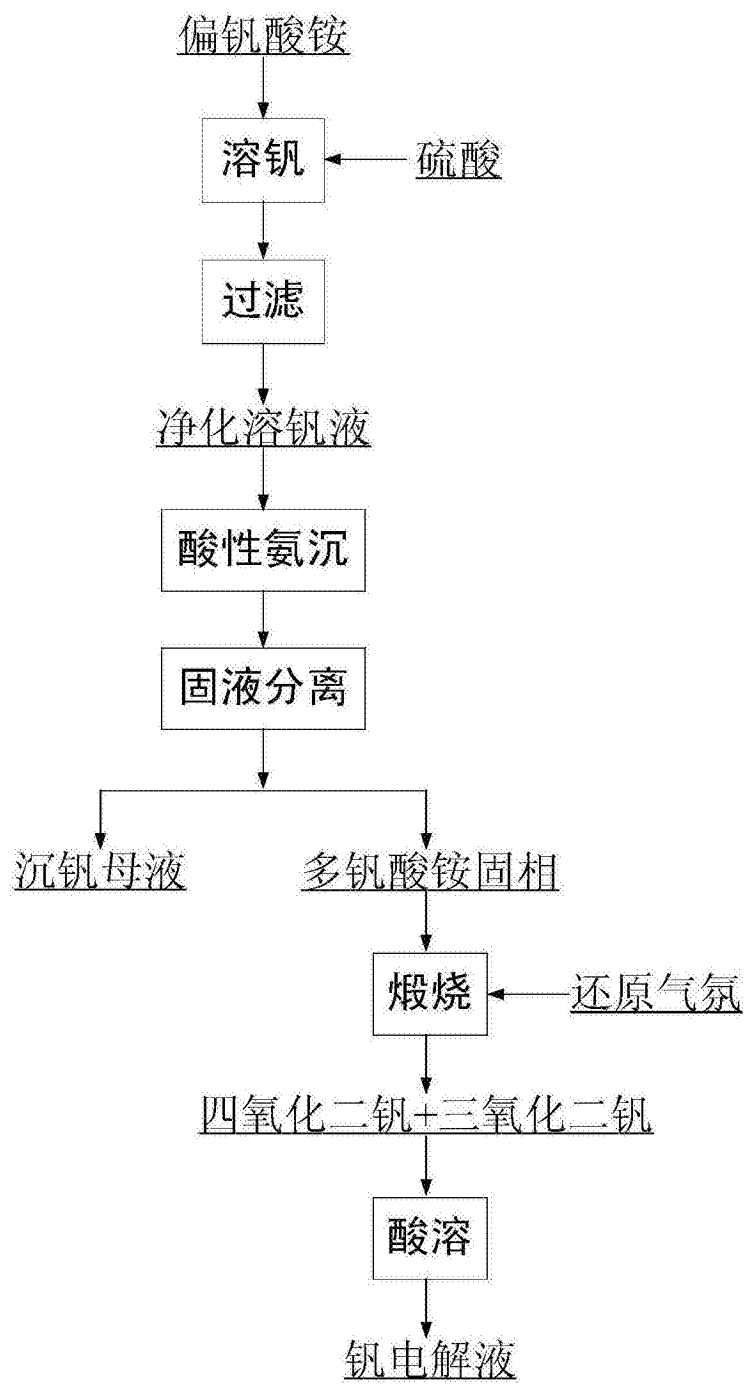


图1