

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年8月3日 (03.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/128969 A1

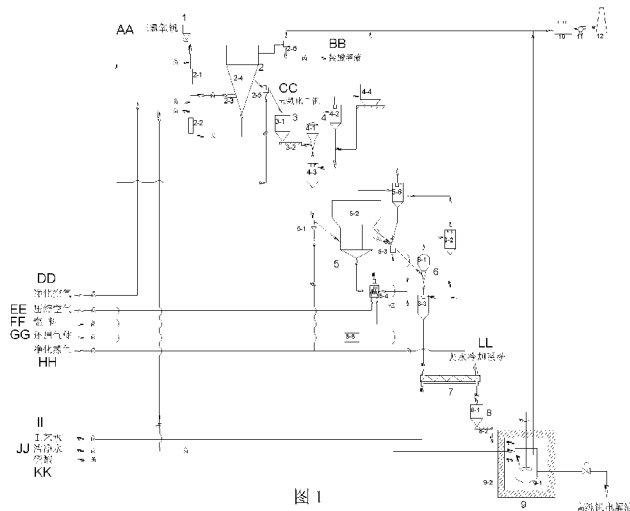
- (51) 国际专利分类号:
H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/071207
- (22) 国际申请日: 2017年1月16日 (16.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610060093.6 2016年1月28日 (28.01.2016) CN
- (71) 申请人: 中国科学院过程工程研究所 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。北京中凯宏德科技有限公司 (BEIJING ZHONGKAIHONGDE TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市西城区德胜门外大街13号院1号楼合生财富广场202室, Beijing 100088 (CN)。
- (72) 发明人: 范川林 (FAN, Chuanlin); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。朱庆山

- (ZHU, Qingshan); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。杨海涛 (YANG, Haitao); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。牟文恒 (MU, Wenheng); 中国北京市西城区德胜门外大街13号院1号楼合生财富广场202室, Beijing 100088 (CN)。刘吉斌 (LIU, Jibin); 中国北京市西城区德胜门外大街13号院1号楼合生财富广场202室, Beijing 100088 (CN)。王存虎 (WANG, Cunhu); 中国北京市西城区德胜门外大街13号院1号楼合生财富广场202室, Beijing 100088 (CN)。班琦勋 (BAN, Qixun); 中国北京市西城区德胜门外大街13号院1号楼合生财富广场202室, Beijing 100088 (CN)。
- (74) 代理人: 北京方安思达知识产权代理有限公司 (FASTA INTELLECTUAL PROPERTY LIMITED); 中国北京市海淀区中关村北二条13号院1号楼202室, Beijing 100190 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,

[见续页]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR PRODUCING 3.5-VALENT HIGHLY PURE VANADIUM ELECTROLYTE

(54) 发明名称: 一种生产3.5价高纯钒电解液的系统及方法



- AA VANADIUM OXYTRICHLORIDE
- BB HYDROCHLORIC ACID SOLUTION
- CC VANADIUM PENTOXIDE
- DD PURIFIED AIR
- EE COMPRESSED AIR
- FF FUEL
- GG REDUCING GAS
- HH PURIFIED NITROGEN
- II PROCESS WATER
- JJ CLEAN WATER
- KK SULFURIC ACID
- LL DEHYDRATING AND COOLING SYSTEM
- MM HIGHLY PURE VANADIUM ELECTROLYTE

(57) Abstract: A system and method for producing a 3.5-valent highly pure vanadium electrolyte: use a fluidized bed (2) to hydrolyze highly pure vanadium oxytrichloride to vanadium pentoxide by means of gas-phase hydrolysis, accurately control the reduction of vanadium pentoxide in a reducing fluidized bed (5) to a low-valent vanadium oxide with an average vanadium valence state at 3.5, and under an externally applied microwave field, add water and a sulfuric acid solution to dissolve at a low temperature to obtain a 3.5-valent highly pure vanadium electrolyte, which can be directly used in new piles of vanadium redox flow batteries. The preparation of vanadium pentoxide by means of gas-phase hydrolysis by using the fluidized bed (2) has a short flow and high efficiency. By providing an internal member within the reducing fluidized bed (5), the accurate regulation of the valence state of reduction products may be achieved. The special chemical effect of the microwave field promotes dissolution of vanadium oxides and activates vanadium ions. The dissolution and preparation of an electrolyte in a low temperature range greatly improves the activity of the electrolyte. The method has advantages of short flow, high efficiency, environmental friendliness, and steady product quality, which is applicable to large-scale industrial productions, while offering excellent economic and social benefits.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/128969 A1



CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚

(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种生产 3.5 价高纯钒电解液的系统及方法。采用流化床 (2) 气相水解将高纯度的三氯氧钒水解为五氧化二钒, 在还原流化床 (5) 中将五氧化二钒精确控制还原为钒平均价态为 3.5 的低价钒氧化物, 在外加微波场下配加水和硫酸溶液低温溶解得到 3.5 价高纯钒电解液, 可直接用于全钒液流电池新电堆。通过流化床 (2) 气相水解制备五氧化二钒流程短、效率高, 在还原流化床 (5) 内设置内构件实现还原产物价态的精准调控, 通过微波场的特殊化学效应促进钒氧化物的溶解并活化钒离子, 在低温区间溶解制备电解液, 大幅度提高电解液活性。该方法具有流程短、高效清洁、产品质量稳定等优点, 适用于大规模工业化生产, 具有良好的经济效益和社会效益。

一种生产 3.5 价高纯钒电解液的系统及方法

技术领域

本发明属于能源、化工领域，特别涉及一种生产 3.5 价高纯钒电解液的系统及方法。

背景技术

传统化石燃料一直是主要的能源来源，由于长期开采和大量使用，面临资源枯竭的问题，同时也带来严重的环境污染。风能、水能、太阳能、潮汐能等清洁的可再生能源的开发与利用逐渐引起人类社会重视。但是可再生能源存在固有的间歇性，现有的能源管理系统难以有效利用。

能量储存技术是解决这类问题的方法之一。在各式各样的能量储存系统中，全钒液流电池（VRB）是一种引人注目的能量储存装置。VRB 最大的优势是它的灵活性——功率和储能容量是独立的。VRB 的功率决定于电池单元的数量和电池单元有效电极面积，而储能容量决定于电解液中的活性物质的浓度及电解液体积。每个电池单元由两个极室（正极室和负极室）组成，中间被质子交换膜分开。电解液即钒的硫酸盐溶液用于存储能量。当电解液流经电池单元时，在正负极室分别发生 V(IV)/V(V) 和 V(II)/V(III) 氧化还原反应。钒电解液是全钒液流电池至关重要的组成部分。

钒电池新电堆配置时一般采用 V(III)和 V(IV)浓度比 1:1 混合的钒电解液，即电解液中钒离子的平均价态为 3.5。该种电解液可以直接加入正负极室使用，操作简单。钒电解液纯度对电池性能起着至关重要的作用。当电解液中杂质浓度较高时，会带来以下问题：（1）杂质离子与钒离子存在竞争反应，降低电池效率。（2）在正极室，杂质离子在石墨毡电极上沉积，阻塞石墨毡空隙，降低石墨毡比表面积，进而影响充放电效率。（3）在负极室，杂质离子会影响析氢过电位，气体产生影响电池内部的压力平衡。（4）杂质离子降低质子交换膜的寿命。（5）杂质离子影响钒离子的稳定，导致电解液过早老化。

VRB 电解液的制备方法有以下几种：（1）VOSO₄ 方法：美国专利 US849094 公开一种由 VOSO₄ 溶于硫酸溶液，再通过电化学调整价态制备 V(III)和 V(IV)浓度比 1:1 的混合的钒电解液。该方法存在的主要问题是 VOSO₄ 制作工艺比较复杂，且价格高，不利于在 VRB 中大规模推广使用；VOSO₄ 难以实现高度纯化，以这种工艺配置的电解液含杂质较多；需要电化学处理以调整 V(III)和 V(IV)浓度比 1:1，使电解液中钒离子平均价态为 3.5。（2）化学还原法：中国专利 CN101562256 公开了一种在 V₂O₅ 和硫酸溶

液混合体系中加入乙二酸、丁醛等还原剂，在 50-100°C 保温 0.5-10 小时，化学还原制备出 V(III)和 V(IV)混合的钒电解液。该方法主要问题是还原程度不易精确控制；现有工艺制备的 V_2O_5 难以实现高度纯化，以这种工艺配置的电解液含杂质较多；添加还原剂会引入新的杂质进入钒电解液体系，影响电解液纯度。（3）电解法：国际 PCT 专利 AKU88/000471 介绍了将 V_2O_5 活化后加入硫酸溶液，通过恒电流电解制备 V(III)和 V(IV)浓度比 1:1 的混合的钒电解液。电解法制备钒电解液适合大规模电解液生产，但是需要进行前期的活化处理，需要额外的电解装置及消耗电能；同样存在电解液杂质较多的问题（4）溶解低价钒氧化物的方法：中国专利 CN101728560A 公布了以高纯 V_2O_3 为原料，在 80~150°C 温度下，溶于 1:1 的稀硫酸中，制备 $V_2(SO_4)_3$ 溶液用于负极电解液。该种工艺主要的问题是在 80~150°C 温度下操作，V(III)钒离子水合物易形成氧桥键而产生缩聚，导致电解液活性降低，缺少活化步骤；该方法只能用于制备负极电解液，适用面较窄；专利采用的工业高纯 V_2O_3 ，全钒含量为 67%，相当于 98.5%的纯度，仍然含有很多杂质离子。中国专利 CN102468509A 公开了一种钒电池电解液的制备方法，以偏钒酸铵和碳酸氢铵为原料，经过 200~300°C 和 600~700°C 分段煅烧制备出 V_2O_3 。在 50~120°C，将 V_2O_3 溶于稀硫酸中，反应 5~20 小时，得到 $V_2(SO_4)_3$ 溶液。在 80~110°C，将 V_2O_5 溶于 $V_2(SO_4)_3$ 溶液中，反应 1~3 小时，得到平均钒离子浓度为 3.5 价的钒电池电解液。该专利中制备 $V_2(SO_4)_3$ 溶液用于负极电解液。该方法主要问题是在较高温度下长时间溶解操作，V(III)钒离子水合物易形成氧桥键而产生缩聚，导致电解液活性降低，缺少活化步骤；电解液纯度不高。中国专利 CN103401010A 公开了一种全钒液流电池电解液制备方法，将 V_2O_5 粉末在氢气中还原制备 V_2O_4 粉末和 V_2O_3 粉末。将 V_2O_4 和 V_2O_3 分别溶于浓硫酸中，得到钒电池的正极和负极电解液。该专利存在的主要问题是：没有给出具体的还原工艺，在氢气中还原 V_2O_5 制备 V_2O_4 粉末，很容易出现过还原或欠还原的情况，需要精确控制才能实现，该专利中没有列出精确控制还原的措施；纯度较低；中国专利 CN101880059A 和 CN102557134A 公开了一生产高纯三氧化钒的流态化还原炉及还原方法，通过流化床中加入换热内构件，实现强化换热；采用旋风预热提高能源利用率，实现 V_2O_3 的高效制备。这两件专利所述方法只适用于 V_2O_3 的制备，不适于其他价态的低价钒氧化物的制备，因为该系统不具备精确控制还原的功能。

综上所述，本领域亟需一种能够解决全钒液流电池电解液制备工艺和技术上的不

足，以实现简化制备流程、提高电解液纯度、提高电解液配置及使用的简洁性。

发明内容

针对以上问题，本发明提出了一种生产 3.5 价高纯钒电解液的系统及方法，以实现简化制备流程、提高电解液纯度、提高配置电解液的简洁性。为了达到这些目的，本发明采用了如下技术方案：

本发明生产 3.5 价高纯钒电解液的系统，所述系统包括三氯氧钒储罐 1、气相水解流化床 2、五氧化二钒加料装置 3、预热除尘装置 4、还原流化床 5、一级冷却装置 6、二级冷却装置 7、低价钒氧化物加料装置 8、溶解活化装置 9、尾气淋洗吸收塔 10、引风机 11 和烟囱 12；

所述气相水解流化床 2 包括三氯氧钒汽化器 2-1、洁净水汽化器 2-2、氯化物喷枪 2-3、气相水解流化床主体 2-4、水解流化床排料器 2-5、盐酸尾气吸收器 2-6；

所述五氧化二钒加料装置 3 包括五氧化二钒料仓 3-1 和五氧化二钒螺旋加料器 3-2；

所述预热除尘装置 4 包括文丘里预热器 4-1、第一旋风分离器 4-2、旋风预热器 4-3、布袋除尘器 4-4；

所述还原流化床 5 包括进料器 5-1、床体 5-2、排料器 5-3、气体加热器 5-4、气体净化器 5-5、旋风除尘器 5-6；

所述一级冷却装置 6 包括文丘里冷却器 6-1、第二旋风分离器 6-2、旋风冷却器 6-3；

所述低价钒氧化物加料装置 8 包括低价钒氧化物料仓 8-1 和低价钒氧化物螺旋加料器 8-2；

所述溶解活化装置 9 包括搅拌溶解装置 9-1 和微波活化装置 9-2；

所述三氯氧钒储罐 1 底部的出料口与所述三氯氧钒汽化器 2-1 的入口通过管道相连；所述三氯氧钒汽化器 2-1 的入口通过管道与净化氮气总管相连；所述三氯氧钒汽化器 2-1 的出气口通过管道与所述氯化物喷枪 2-3 的进气口相连；所述洁净水汽化器 2-2 的入口通过管道分别与洁净水总管及净化空气总管相连；所述洁净水汽化器 2-2 的出气口通过管道与所述气相水解流化床主体 2-4 底部的进气口相连接；所述气相水解流化床主体 2-4 扩大段顶部的气体出口通过管道与所述盐酸尾气吸收器 2-6 的气体入口相连接；所述盐酸尾气吸收器 2-6 底部设置了盐酸溶液出口；所述盐酸尾气吸收器 2-6 的气体出口通过管道与所述尾气淋洗吸收器 10 的气体入口相连接；所述气相水解流化床主

体 2-4 上部的出料口通过管道与所述水解流化床排料器 2-5 的进料口相连接；所述水解流化床排料器 2-5 的松动风入气口通过管道与净化氮气总管相连；所述水解流化床排料器 2-5 的排料口通过管道与所述五氧化二钒料仓 3-1 进料口相连接；

所述五氧化二钒料仓 3-1 底部的出料口与所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2 的进料口相连接；所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2 的出料口和与所述文丘里预热器 4-1 的进料口通过管道相连；

所述文丘里预热器 4-1 的出料口与所述第一旋风分离器 4-2 的进料口通过管道相连，所述第一旋风分离器 4-2 的出气口与所述布袋除尘器 4-4 的进气口通过管道相连；所述第一旋风分离器 4-2 的出料口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器 4-4 的出气口与所述尾气淋洗吸收器 10 的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器 4-4 的细粉出口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道连接；所述旋风预热器 4-3 的进气口与所述旋风除尘器 5-6 的出气口通过管道相连；所述旋风预热器 4-3 的出气口与所述文丘里预热器 4-1 的进气口通过管道相连；所述旋风预热器 4-3 的出料口与所述进料器 5-1 的进料口通过管道相连；

所述进料器 5-1 的出料口与所述床体 5-2 的进料口通过管道相连；所述进料器 5-1 的松动风入口与净化氮气总管相连；所述床体 5-2 的进气口与气体加热器 5-4 的出气口通过管道相连；所述床体 5-2 中设置竖直挡板；所述床体 5-2 的出料口与所述排料器 5-3 的进料口通过管道相连；所述床体 5-2 的出气口与所述旋风除尘器 5-6 的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器 5-6 的出气口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器 5-6 的出料口与所述排料器 5-3 的进料口通过管道相连；所述排料器 5-3 的出料口与所述文丘里冷却器 6-1 的进料口通过管道相连；所述排料器 5-3 的松动风入口与净化氮气总管相连；所述气体加热器 5-4 的出气口与所述床体 5-2 的进气口通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的进气口分别与所述气体净化器 5-5 的出气口及所述第二旋风分离器 6-2 的出气口通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的燃料入口与燃料总管通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的助燃风入口与压缩空气总管通过管道相连；所述气体净化器 5-5 的进气口与还原气体总管通过管道相连；

所述文丘里冷却器 6-1 的进料口与所述排料器 5-3 的出料口相连；所述文丘里冷却器 6-1 的进气口与所述旋风冷却器 6-3 的出气口通过管道相连；所述文丘里冷却器 6-1

的出气口与所述第二旋风分离器 6-2 的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器 6-2 的出气口与所述气体加热器 5-4 的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器 6-2 的出料口与所述旋风冷却器 6-3 的进气口相连；所述旋风冷却器 6-3 的进气口与净化氮气总管相连；所述旋风冷却器 6-3 的出气口与所述文丘里冷却器 6-1 的进气口通过管道相连；所述旋风冷却器 6-3 的出料口与所述二级冷却装置 7 的进料口通过管道相连；

所述二级冷却装置 7 的进料口与所述旋风冷却器 6-3 的出料口通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的出料口与所述低价钒氧化物料仓 8-1 的进料口通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的进水口与工艺水总管通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的出水口与水冷却系统的进水口通过管道相连；

所述低价钒氧化物料仓 8-1 底部的出料口与所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 的进料口相连接；所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 的出料口和与所述溶解活化装置 9 的进料口通过管道相连；

所述搅拌溶解装置 9-1 的洁净水入口与洁净水总管通过管道相连；所述搅拌溶解装置 9-1 的硫酸溶液入口通过管道与硫酸溶液总管连接；所述搅拌溶解装置 9-1 的气体出口通过管道与所述尾气淋洗吸收塔 10 的进气口连接；所述搅拌溶解装置 9-1 置于所述微波活化装置 9-2 内部；

所述尾气淋洗吸收塔 10 的气体出口通过管道与所述引风机 11 的气体入口相连接；所述引风机 11 的气体出口通过管道与所述烟囱 12 底部的气体入口相连接。

本发明的基于上述系统的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法，包括以下步骤：

所述三氯氧钒储罐 1 中的三氯氧钒和来自净化氮气总管的氮气经所述三氯氧钒汽化器 2-1 汽化预热后通过所述氯化物喷枪 2-3 进入所述气相水解流化床主体 2-4；洁净水和净化空气经所述洁净水汽化器 2-2 汽化预热后送入所述气相水解流化床主体 2-4 中，使三氯氧钒发生水解、并维持粉体物料的流态化，形成五氧化二钒粉体和富含氯化氢的水解烟气；五氧化二钒粉体经所述水解流化床床排料器 2-5 排出送入所述五氧化二钒料仓 3-1 中；水解烟气经所述气相水解流化床主体 2-4 扩大段脱除粉尘后，进入所述盐酸尾气吸收器 2-6 进行吸收处理形成盐酸溶液副产品，吸收尾气进入所述尾气淋洗吸收器 10 进行处理；

所述五氧化二钒料仓 3-1 中的五氧化二钒依次进入所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2、

所述文丘里预热器 4-1、所述第一旋风分离器 4-2、所述旋风预热器 4-3 之后，与来自于所述布袋除尘器(4-4)回收的细粉颗粒一同经所述进料器 5-1 进入所述床体 5-2 中；所述净化氮气依次经所述旋风冷却器 6-3、所述文丘里冷却器 6-1、所述第二旋风分离器 6-2 预热后与来自所述气体净化器 5-5 的净化还原气体混合经所述气体加热器 5-4 二次预热后进入所述床体 5-2 中使五氧化二钒粉体物料维持流态化，并使之发生还原，得到低价钒氧化物粉体和还原烟气；低价钒氧化物经所述床体 5-2 的排料口与所述旋风除尘器 5-6 回收的细粉一同依次进入所述排料器 5-3、所述文丘里冷却器 6-1、所述第二旋风分离器 6-2、所述旋风冷却器 6-3、所述二级冷却器 7 冷却后，进入所述低价钒氧化物料仓 8-1 中；所述床体 5-2 中的还原烟气依次进入所述旋风除尘器 5-6、所述旋风预热器 4-3、所述文丘里预热器 4-1、所述第一旋风分离器 4-2、经所述布袋除尘器 4-4 除尘后进入所述尾气淋洗吸收器 10，经碱溶液吸收处理后排出的气体经所述引风机 11 送入所述烟囱 12 后放空；

所述低价钒氧化物料仓 8-1 中的低价钒氧化物通过所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 进入所述搅拌溶解装置 9-1 中，在所述微波活化装置 9-2 提供微波场的作用下，与来自于洁净水总管的洁净水、硫酸溶液总管的硫酸溶液发生溶解反应，得到高纯钒电解液，产生的酸雾气体送入所述尾气淋洗吸收器 10 进行处理。

本发明的特征之一在于：所述三氯氧钒原料纯度为 99%~99.9999%，即 2N~6N。

本发明的特征之二在于：在所述三氯氧钒汽化器 2-1 内，汽化操作温度为 40~600℃，氮气与三氯氧钒摩尔比为 0.10~10.00。

本发明的特征之三在于：在所述洁净水汽化器 2-2 内，汽化操作温度为 40~600℃，空气与水的质量比为 0.10~10.00。

本发明的特征之四在于：在所述气相水解流化床主体 2-4 内，通过三氯氧钒气相水解直接制备五氧化二钒粉体，气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比为 0.10~10.00，气相水解操作温度为 100~600℃，粉料的平均停留时间为 15~300min。

本发明的特征之五在于：在还原流化床主体 5-2 中，还原的操作温度为 400~700℃，还原气体经所述净化器 5-5 净化后，有机物含量小于 1mg/Nm³，固体颗粒总含量小于 2mg/Nm³，通入氮气与还原气体的混合气体中还原气体积分数为 10%~90%，粉料的平均停留时间为 30~90min。

本发明的特征之六在于：所述硫酸溶液是电子级纯度、摩尔浓度为 4.0~10.0mol/L 的硫酸溶液。

本发明的特征之七在于：所述高纯钒电解液是 V(III)和 V(IV)钒离子摩尔浓度比为 1:1 混合的钒电解液，钒离子的平均价态为 3.5。所得 3.5 价高纯钒电解液可以直接用于全钒液流电池新电堆。

本发明的特征之八在于：在所述溶解活化装置 9 中，采用外加微波场的方式辅助低价钒氧化物溶解及活化钒离子，溶解活化时间为 30~300 分钟，溶解活化温度为 20~45℃，微波功率密度为 10~300W/L，微波频率为 2450MHz 或 916MHz，

本发明生产得到的电解液高纯度，高活性，电解液配置及使用便捷，相对于现有技术，本发明具有如下突出的优点：

(1) 高纯度：选用易于高度提纯的三氯氧钒为原料，纯度为 2N~6N 的高纯度的三氯氧钒易于获得。以 5N 三氯氧钒为例，通过本发明可以制备纯度 4N5(即纯度 99.995%) 的低价钒氧化物，进而配制出高纯钒电解液，除了有效组分，杂质总含量低于 5ppm；

(2) 流态化气相水解：流程短，产量大，便于工业化运用；

(3) 精准控制还原：采用矩形多仓流化床的形式，实现价态精确控制还原；

(4) 实现流化床高温尾气与高温还原产物的显热利用：还原流化床排出的高温尾气与冷的含钒物料直接接触，回收高温还原尾气显热的同时加热冷的含钒物料；还原用净化氮气与排出的高温低价钒氧化物产物直接接触，冷却还原产物的同时，净化氮气被预热，回收高温还原产物的显热；

(5) 实现超细粉开路：还原流化床尾气经过外置旋风分离器，回收的粉体进入还原流化床排料器，实现了细粉颗粒的开路，避免了细粉颗粒的密闭循环；

(6) 高活性：通过微波场的特殊化学效应促进钒氧化物的溶解并活化钒离子，在低温区间（20~45℃）溶解制备电解液，大幅度提高电解液活性；

(7) 运输方便：本工艺生产电解液流程短，适用于钒电池现场配置，可以运输低价钒氧化物，大大降低运输成本；

(8) 3.5 价电解液：适用于钒电池新电堆配置，可以直接加入正负极室使用，操作简单。

本发明具有生产能耗和操作成本低、产品纯度高、质量稳定、电解液配置及装配简

洁等优点，适用于全钒液流电池电解液的大规模工业化生产，具有良好的经济效益和社会效益。

附图说明

附图用来提供对本发明的进一步阐释，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例一起用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。

图 1 为本发明的生产 3.5 价高纯电解液系统的配置示意图。

附图标记：

1、三氯氧钒储罐；

2、气相水解流化床；

2-1、三氯氧钒汽化器；2-2、洁净水汽化器；2-3、氯化物喷枪；

2-4、气相水解流化床主体；2-5、水解流化床排料器；2-6、盐酸尾气吸收器；

3、五氧化二钒加料装置；

3-1、五氧化二钒料仓；3-2、五氧化二钒螺旋加料器；

4、预热除尘装置；

4-1、文丘里预热器；4-2、第一旋风分离器；4-3、旋风预热器；4-4、布袋除尘器；

5、还原流化床；

5-1、进料器；5-2、床体；5-3、排料器；

5-4、气体加热器；5-5、气体净化器；5-6、旋风除尘器；

6、一级冷却装置；

6-1、文丘里冷却器；6-2、第二旋风分离器；6-3、旋风冷却器；

8、低价钒氧化物加料装置；

8-1、低价钒氧化物料仓；8-2、低价钒氧化物螺旋加料器；

9、溶解活化装置；

9-1、搅拌溶解装置；9-2、微波活化装置；

10、尾气淋洗吸收塔；

11、引风机；

12、烟囱。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述。显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。值得说明的是，实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制。

实施例 1

结合图 1，本实施例所使用的生产 3.5 价高纯钒电解液的系统，包括三氯氧钒储罐 1、气相水解流化床 2、五氧化二钒加料装置 3、预热除尘装置 4、还原流化床 5、一级冷却装置 6、二级冷却装置 7、低价钒氧化物加料装置 8、溶解活化装置 9、尾气淋洗吸收塔 10、引风机 11 和烟囱 12；

所述气相水解流化床 2 包括三氯氧钒汽化器 2-1、洁净水汽化器 2-2、氯化物喷枪 2-3、气相水解流化床主体 2-4、水解流化床排料器 2-5、盐酸尾气吸收器 2-6；

所述五氧化二钒加料装置 3 包括五氧化二钒料仓 3-1 和五氧化二钒螺旋加料器 3-2；

所述预热除尘装置 4 包括文丘里预热器 4-1、第一旋风分离器 4-2、旋风预热器 4-3、布袋除尘器 4-4；

所述还原流化床 5 包括进料器 5-1、床体 5-2、排料器 5-3、气体加热器 5-4、气体净化器 5-5、旋风除尘器 5-6；

所述一级冷却装置 6 包括文丘里冷却器 6-1、第二旋风分离器 6-2、旋风冷却器 6-3；

所述低价钒氧化物加料装置 8 包括低价钒氧化物料仓 8-1 和低价钒氧化物螺旋加料器 8-2；

所述溶解活化装置 9 包括搅拌溶解装置 9-1 和微波活化装置 9-2；

所述三氯氧钒储罐 1 底部的出料口与所述三氯氧钒汽化器 2-1 的入口通过管道相连；所述三氯氧钒汽化器 2-1 的入口通过管道与净化氮气总管相连；所述三氯氧钒汽化器 2-1 的出气口通过管道与所述氯化物喷枪 2-3 的进气口相连；所述洁净水汽化器 2-2 的入口通过管道分别与洁净水总管及净化空气总管相连；所述洁净水汽化器 2-2 的出气口通过管道与所述气相水解流化床主体 2-4 底部的进气口相连接；所述气相水解流化床主体 2-4 扩大段顶部的气体出口通过管道与所述盐酸尾气吸收器 2-6 的气体入口相连

接；所述盐酸尾气吸收器 2-6 底部设置了盐酸溶液出口；所述盐酸尾气吸收器 2-6 的气体出口通过管道与所述尾气淋洗吸收器 10 的气体入口相连接；所述气相水解流化床主体 2-4 上部的出料口通过管道与所述水解流化床排料器 2-5 的进料口相连接；所述水解流化床排料器 2-5 的松动风进气口通过管道与净化氮气总管相连；所述水解流化床排料器 2-5 的排料口通过管道与所述五氧化二钒料仓 3-1 进料口相连接；

所述五氧化二钒料仓 3-1 底部的出料口与所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2 的进料口相连接；所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2 的出料口和与所述文丘里预热器 4-1 的进料口通过管道相连；

所述文丘里预热器 4-1 的出料口与所述第一旋风分离器 4-2 的进料口通过管道相连，所述第一旋风分离器 4-2 的出气口与所述布袋除尘器 4-4 的进气口通过管道相连；所述第一旋风分离器 4-2 的出料口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器 4-4 的出气口与所述尾气淋洗吸收器 10 的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器 4-4 的细粉出口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道连接；所述旋风预热器 4-3 的进气口与所述旋风除尘器 5-6 的出气口通过管道相连；所述旋风预热器 4-3 的出气口与所述文丘里预热器 4-1 的进气口通过管道相连；所述旋风预热器 4-3 的出料口与所述进料器 5-1 的进料口通过管道相连；

所述进料器 5-1 的出料口与所述床体 5-2 的进料口通过管道相连；所述进料器 5-1 的松动风入口与净化氮气总管相连；所述床体 5-2 的进气口与气体加热器 5-4 的出气口通过管道相连；所述床体 5-2 中设置竖直挡板；所述床体 5-2 的出料口与所述排料器 5-3 的进料口通过管道相连；所述床体 5-2 的出气口与所述旋风除尘器 5-6 的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器 5-6 的出气口与所述旋风预热器 4-3 的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器 5-6 的出料口与所述排料器 5-3 的进料口通过管道相连；所述排料器 5-3 的出料口与所述文丘里冷却器 6-1 的进料口通过管道相连；所述排料器 5-3 的松动风入口与净化氮气总管相连；所述气体加热器 5-4 的出气口与所述床体 5-2 的进气口通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的进气口分别与所述气体净化器 5-5 的出气口及所述第二旋风分离器 6-2 的出气口通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的燃料入口与燃料总管通过管道相连；所述气体加热器 5-4 的助燃风入口与压缩空气总管通过管道相连；所述气体净化器 5-5 的进气口与还原气体总管通过管道相连；

所述文丘里冷却器 6-1 的进料口与所述排料器 5-3 的出料口相连；所述文丘里冷却器 6-1 的进气口与所述旋风冷却器 6-3 的出气口通过管道相连；所述文丘里冷却器 6-1 的出气口与所述第二旋风分离器 6-2 的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器 6-2 的出气口与所述气体加热器 5-4 的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器 6-2 的出料口与所述旋风冷却器 6-3 的进气口相连；所述旋风冷却器 6-3 的进气口与净化氮气总管相连；所述旋风冷却器 6-3 的出气口与所述文丘里冷却器 6-1 的进气口通过管道相连；所述旋风冷却器 6-3 的出料口与所述二级冷却装置 7 的进料口通过管道相连；

所述二级冷却装置 7 的进料口与所述旋风冷却器 6-3 的出料口通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的出料口与所述低价钒氧化物料仓 8-1 的进料口通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的进水口与工艺水总管通过管道相连；所述二级冷却装置 7 的出水口与水冷冷却系统的进水口通过管道相连；

所述低价钒氧化物料仓 8-1 底部的出料口与所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 的进料口相连接；所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 的出料口和与所述溶解活化装置 9 的进料口通过管道相连；

所述搅拌溶解装置 9-1 的洁净水入口与洁净水总管通过管道相连；所述搅拌溶解装置 9-1 的硫酸溶液入口通过管道与硫酸溶液总管连接；所述搅拌溶解装置 9-1 的气体出口通过管道与所述尾气淋洗吸收塔 10 的进气口连接；所述搅拌溶解装置 9-1 置于所述微波活化装置 9-2 内部；

所述尾气淋洗吸收塔 10 的气体出口通过管道与所述引风机 11 的气体入口相连接；所述引风机 11 的气体出口通过管道与所述烟囱 12 底部的气体入口相连接。

实施例 2

本实施例利用上述系统进行生产 3.5 价高纯钒电解液，具体方法包括以下步骤：
所述三氯氧钒储罐 1 中的三氯氧钒和来自净化氮气总管的氮气经所述三氯氧钒汽化器 2-1 汽化预热后通过所述氯化物喷枪 2-3 进入所述气相水解流化床主体 2-4；洁净水和净化空气经所述洁净水汽化器 2-2 汽化预热后送入所述气相水解流化床主体 2-4 中，使三氯氧钒发生水解、并维持粉体物料的流态化，形成五氧化二钒粉体和富含氯化氢的水解烟气；五氧化二钒粉体经所述水解流化床排料器 2-5 排出送入所述五氧化二钒料仓 3-1 中；水解烟气经所述气相水解流化床主体 2-4 扩大段脱除粉尘后，进入所述盐酸尾气吸

收器 2-6 进行吸收处理形成盐酸溶液副产品，吸收尾气进入所述尾气淋洗吸收器 10 进行处理；

所述五氧化二钒料仓 3-1 中的五氧化二钒依次进入所述五氧化二钒螺旋加料器 3-2、所述文丘里预热器 4-1、所述第一旋风分离器 4-2、所述旋风预热器 4-3 之后，与来自于所述布袋除尘器（4-4）回收的细粉颗粒一同经所述进料器 5-1 进入所述床体 5-2 中；所述净化氮气依次经所述旋风冷却器 6-3、所述文丘里冷却器 6-1、所述第二旋风分离器 6-2 预热后与来自所述气体净化器 5-5 的净化还原气体混合经所述气体加热器 5-4 二次预热后进入所述床体 5-2 中使五氧化二钒粉体物料维持流态化，并使之发生还原，得到低价钒氧化物粉体和还原烟气；低价钒氧化物经所述床体 5-2 的排料口与所述旋风除尘器 5-6 回收的细粉一同依次进入所述排料器 5-3、所述文丘里冷却器 6-1、所述第二旋风分离器 6-2、所述旋风冷却器 6-3、所述二级冷却器 7 冷却后，进入所述低价钒氧化物料仓 8-1 中；所述床体 5-2 中的还原烟气依次进入所述旋风除尘器 5-6、所述旋风预热器 4-3、所述文丘里预热器 4-1、所述第一旋风分离器 4-2、经所述布袋除尘器 4-4 除尘后进入所述尾气淋洗吸收器 10，经碱溶液吸收处理后排出的气体经所述引风机 11 送入所述烟囱 12 后排空；

所述低价钒氧化物料仓 8-1 中的低价钒氧化物通过所述低价钒氧化物螺旋加料器 8-2 进入所述搅拌溶解装置 9-1 中，在所述微波活化装置 9-2 提供微波场的作用下，与来自于洁净水总管的洁净水、硫酸溶液总管的硫酸溶液发生溶解反应，得到高纯钒电解液，产生的酸雾气体送入所述尾气淋洗吸收器 10 进行处理。

实施例 3

本实施例以三氯氧钒（纯度 2N 以上）为原料，处理量为 3kg/h，在三氯氧钒汽化器 2-1 内，汽化操作温度为 40°C，氮气与三氯氧钒摩尔比为 10:1；在洁净水汽化器 2-2 内，汽化操作温度为 40°C，空气与水的质量比为 10:1；在气相水解流化床主体 2-4 内，气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比 10:1，气相水解操作温度为 100°C，粉料的平均停留时间为 300min；得到五氧化二钒；在还原流化床 5 中，通入床体 5-2 的还原气体为氢气，通入床体 5-2 中氮气与氢气的混合气体中氢气体积分数为 10%，粉料的平均停留时间为 90min，还原流化床操作温度为 400°C；得到钒的平均价态为 3.5，纯度为 98.5%的低价钒氧化物；在微波场条件下，向搅拌溶解装置 9-1 中加入硫酸溶液

(4.0mol/L)和洁净水(电阻 15.0 MΩ·cm),操作温度为 20°C,微波功率密度为 10W/L,微波频率为 916MHz,活化 300 分钟后得到钒离子平均价态为 3.5 的高纯钒电解液,除了有效组分,杂质总含量低于 0.5%。

实施例 4

本实施例以三氯氧钒(纯度 3N 以上)为原料,处理量为 30kg/h,在三氯氧钒汽化器 2-1 内,汽化操作温度为 600°C,氮气与三氯氧钒摩尔比为 1:10;在洁净水汽化器 2-2 内,汽化操作温度为 600°C,空气与水的质量比为 1:10;在气相水解流化床主体 2-4 内,气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比 1:10,气相水解操作温度为 600°C,粉料的平均停留时间为 15min,得到五氧化二钒;在还原流化床 5 中,通入床体 5-2 的还原气体为煤气,煤气与氮气的混合气体中煤气体积分数为 90%,粉料的平均停留时间为 30min,还原流化床操作温度为 700°C,得到钒的平均价态为 3.5,纯度为 99.5%的低价钒氧化物;在微波场条件下,向搅拌溶解装置 9-1 中加入硫酸溶液(10.0mol/L)和洁净水(电阻率 18.0 MΩ·cm),操作温度为 45°C,微波功率密度为 300W/L,微波频率为 2450MHz,活化 30 分钟后,得到钒离子平均价态为 3.5 的高纯钒电解液,除了有效组分,杂质总含量低于 0.05%。

实施例 5

本实施例以三氯氧钒(纯度 4N 以上)为原料,处理量为 300kg/h,在三氯氧钒汽化器 2-1 内,汽化操作温度为 200°C,氮气与三氯氧钒摩尔比为 1:5;在洁净水汽化器 2-2 内,汽化操作温度为 200°C,空气与水的质量比为 1:5;在气相水解流化床主体 2-4 内,气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比 1:5,气相水解操作温度为 200°C,粉料的平均停留时间为 120min,得到五氧化二钒;在还原流化床 5 中,通入床体 5-2 的还原气体为煤气,煤气与氮气的混合气体中煤气体积分数为 80%,粉料的平均停留时间为 45min,还原流化床操作温度为 600°C,得到钒的平均价态为 3.5,纯度为 99.95%的低价钒氧化物;在微波场条件下,向搅拌溶解装置 9-1 中加入硫酸溶液(8.0mol/L)和洁净水(电阻 18.0 MΩ·cm),操作温度为 40°C,微波功率密度为 200W/L,微波频率为 2450MHz,活化 180 分钟后,得到钒离子平均价态 3.5 的高纯钒电解液,除了有效组分,杂质总含量低于 0.005%,可以直接用于钒电池新电堆配置。

实施例 6

本实施例以三氯氧钒（纯度 5N 以上）为原料，处理量为 3000kg/h，在三氯氧钒汽化器 2-1 内，汽化操作温度为 200°C，氮气与三氯氧钒摩尔比为 1:1；在洁净水汽化器 2-2 内，汽化操作温度为 200°C，空气与水的质量比为 1:1；在气相水解流化床主体 2-4 内，气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比 1:1，气相水解操作温度为 200°C，粉料的平均停留时间为 60min，得到五氧化二钒；在还原流化床 5 中，通入床体 5-2 的还原气体为氢气，氢气与氮气的混合气体中煤气体积分数为 50%，粉料的平均停留时间为 60min，还原流化床操作温度为 500°C，得到钒的平均价态为 3.5，纯度为 4N5(即纯度 99.995%)的低价钒氧化物；在微波场条件下，向搅拌溶解装置 9-1 中加入硫酸溶液（6.0mol/L）和洁净水（电阻 18.0 MΩ·cm），操作温度为 30°C，微波功率密度为 100W/L，微波频率为 916MHz，活化 120 分钟后，得到钒离子平均价态 3.5 的高纯钒电解液，除了有效组分，杂质总含量低于 5ppm，可以直接用于钒电池新电堆配置。

实施例 7

本实施例以三氯氧钒（纯度 6N 以上）为原料，处理量为 3000kg/h，在三氯氧钒汽化器 2-1 内，汽化操作温度为 200°C，氮气与三氯氧钒摩尔比为 1:1；在洁净水汽化器 2-2 内，汽化操作温度为 200°C，空气与水的质量比为 1:1；在气相水解流化床主体 2-4 内，气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比 1:1，气相水解操作温度为 200°C，粉料的平均停留时间为 60min，得到五氧化二钒；在还原流化床 5 中，通入床体 5-2 的还原气体为氢气，氢气与氮气的混合气体中煤气体积分数为 50%，粉料的平均停留时间为 60min，还原流化床操作温度为 500°C，得到钒的平均价态为 3.5，纯度为 5N5(即纯度 99.9995%)的低价钒氧化物；在微波场条件下，向搅拌溶解装置 9-1 中加入硫酸溶液（6.0mol/L）和洁净水（电阻 18.0 MΩ·cm），操作温度为 30°C，微波功率密度为 100W/L，微波频率为 916MHz，活化 120 分钟后，得到钒离子平均价态 3.5 的高纯钒电解液，除了有效组分，杂质总含量低于 1ppm，可以直接用于钒电池新电堆配置。

本发明未详细阐述部分属于本领域公知技术。

当然，本发明还可以有多种实施例，在不背离本发明精神及其实质的情况下，熟悉本领域的技术人员可根据本发明的公开做出各种相应的改变和变形，但这些相应的改变和变形都应属于本发明的权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种生产 3.5 价高纯钒电解液的系统，其特征在于，所述系统包括三氯氧钒储罐（1）、气相水解流化床（2）、五氧化二钒加料装置（3）、预热除尘装置（4）、还原流化床（5）、一级冷却装置（6）、二级冷却装置（7）、低价钒氧化物加料装置（8）、溶解活化装置（9）、尾气淋洗吸收塔（10）、引风机（11）和烟囱（12）；

所述气相水解流化床（2）包括三氯氧钒汽化器（2-1）、洁净水汽化器（2-2）、氯化物喷枪（2-3）、气相水解流化床主体（2-4）、水解流化床排料器（2-5）、盐酸尾气吸收器（2-6）；

所述五氧化二钒加料装置（3）包括五氧化二钒料仓（3-1）和五氧化二钒螺旋加料器（3-2）；

所述预热除尘装置（4）包括文丘里预热器（4-1）、第一旋风分离器（4-2）、旋风预热器（4-3）、布袋除尘器（4-4）；

所述还原流化床（5）包括进料器（5-1）、床体（5-2）、排料器（5-3）、气体加热器（5-4）、气体净化器（5-5）、旋风除尘器（5-6）；

所述一级冷却装置（6）包括文丘里冷却器（6-1）、第二旋风分离器（6-2）、旋风冷却器（6-3）；

所述低价钒氧化物加料装置（8）包括低价钒氧化物料仓（8-1）和低价钒氧化物螺旋加料器（8-2）；

所述溶解活化装置（9）包括搅拌溶解装置（9-1）和微波活化装置（9-2）；

所述三氯氧钒储罐（1）底部的出料口与所述三氯氧钒汽化器（2-1）的入口通过管道相连；所述三氯氧钒汽化器（2-1）的入口通过管道与净化氮气总管相连；所述三氯氧钒汽化器（2-1）的出气口通过管道与所述氯化物喷枪（2-3）的进气口相连；所述洁净水汽化器（2-2）的入口通过管道分别与洁净水总管及净化空气总管相连；所述洁净水汽化器（2-2）的出气口通过管道与所述气相水解流化床主体（2-4）底部的进气口相连接；所述气相水解流化床主体（2-4）扩大段顶部的气体出口通过管道与所述盐酸尾气吸收器（2-6）的气体入口相连接；所述盐酸尾气吸收器（2-6）底部设置了盐酸溶液出口；所述盐酸尾气吸收器（2-6）的气体出口通过管道与所述尾气淋洗吸收器（10）的气体入口相连接；所述气相水解流化床主体（2-4）上部的出料口通过管道与所述水

解流化床排料器（2-5）的进料口相连接；所述水解流化床排料器（2-5）的松动风入气口通过管道与净化氮气总管相连；所述水解流化床排料器（2-5）的排料口通过管道与所述五氧化二钒料仓（3-1）进料口相连接；

所述五氧化二钒料仓（3-1）底部的出料口与所述五氧化二钒螺旋加料器（3-2）的进料口相连接；所述五氧化二钒螺旋加料器（3-2）的出料口和与所述文丘里预热器（4-1）的进料口通过管道相连；

所述文丘里预热器（4-1）的出料口与所述第一旋风分离器（4-2）的进料口通过管道相连，所述第一旋风分离器（4-2）的出气口与所述布袋除尘器（4-4）的进气口通过管道相连；所述第一旋风分离器（4-2）的出料口与所述旋风预热器（4-3）的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器（4-4）的出气口与所述尾气淋洗吸收器（10）的进气口通过管道相连；所述布袋除尘器（4-4）的细粉出口与所述旋风预热器（4-3）的进气口通过管道连接；所述旋风预热器（4-3）的进气口与所述旋风除尘器（5-6）的出气口通过管道相连；所述旋风预热器（4-3）的出气口与所述文丘里预热器（4-1）的进气口通过管道相连；所述旋风预热器（4-3）的出料口与所述进料器（5-1）的进料口通过管道相连；

所述进料器（5-1）的出料口与所述床体（5-2）的进料口通过管道相连；所述进料器（5-1）的松动风入口与净化氮气总管相连；所述床体（5-2）的进气口与气体加热器（5-4）的出气口通过管道相连；所述床体（5-2）中设置竖直挡板；所述床体（5-2）的出料口与所述排料器（5-3）的进料口通过管道相连；所述床体（5-2）的出气口与所述旋风除尘器（5-6）的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器（5-6）的出气口与所述旋风预热器（4-3）的进气口通过管道相连；所述旋风除尘器（5-6）的出料口与所述排料器（5-3）的进料口通过管道相连；所述排料器（5-3）的出料口与所述文丘里冷却器（6-1）的进料口通过管道相连；所述排料器（5-3）的松动风入口与净化氮气总管相连；所述气体加热器（5-4）的出气口与所述床体（5-2）的进气口通过管道相连；所述气体加热器（5-4）的进气口分别与所述气体净化器（5-5）的出气口及所述第二旋风分离器（6-2）的出气口通过管道相连；所述气体加热器（5-4）的燃料入口与燃料总管通过管道相连；所述气体加热器（5-4）的助燃风入口与压缩空气总管通过管道相连；所述气体净化器（5-5）的进气口与还原气体总管通过管道相连；

所述文丘里冷却器（6-1）的进料口与所述排料器（5-3）的出料口相连；所述文丘里冷却器（6-1）的进气口与所述旋风冷却器（6-3）的出气口通过管道相连；所述文丘里冷却器（6-1）的出气口与所述第二旋风分离器（6-2）的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器（6-2）的出气口与所述气体加热器（5-4）的进气口通过管道相连；所述第二旋风分离器（6-2）的出料口与所述旋风冷却器（6-3）的进气口相连；所述旋风冷却器（6-3）的进气口与净化氮气总管相连；所述旋风冷却器（6-3）的出气口与所述文丘里冷却器（6-1）的进气口通过管道相连；所述旋风冷却器（6-3）的出料口与所述二级冷却装置（7）的进料口通过管道相连；

所述二级冷却装置（7）的进料口与所述旋风冷却器（6-3）的出料口通过管道相连；所述二级冷却装置（7）的出料口与所述低价钒氧化物料仓（8-1）的进料口通过管道相连；所述二级冷却装置（7）的进水口与工艺水总管通过管道相连；所述二级冷却装置（7）的出水口与水冷却系统的进水口通过管道相连；

所述低价钒氧化物料仓（8-1）底部的出料口与所述低价钒氧化物螺旋加料器（8-2）的进料口相连接；所述低价钒氧化物螺旋加料器（8-2）的出料口和与所述溶解活化装置（9）的进料口通过管道相连；

所述搅拌溶解装置（9-1）的洁净水入口与洁净水总管通过管道相连；所述搅拌溶解装置（9-1）的硫酸溶液入口通过管道与硫酸溶液总管连接；所述搅拌溶解装置（9-1）的气体出口通过管道与所述尾气吸收淋洗塔（10）的进气口连接；所述搅拌溶解装置（9-1）置于所述微波活化装置（9-2）内部；

所述尾气淋洗吸收塔（10）的气体出口通过管道与所述引风机（11）的气体入口相连接；所述引风机（11）的气体出口通过管道与所述烟囱（12）底部的气体入口相连接。

2. 一种基于权利要求 1 所述系统生产 3.5 价高纯钒电解液的方法，所述方法包括以下步骤：

所述三氯氧钒储罐（1）中的三氯氧钒和来自净化氮气总管的氮气经所述三氯氧钒汽化器（2-1）汽化预热后通过所述氯化物喷枪（2-3）进入所述气相水解流化床主体（2-4）；洁净水和净化空气经所述洁净水汽化器（2-2）汽化预热后送入所述气相水解流化床主体（2-4）中，使三氯氧钒发生水解、并维持粉体物料的流态化，形成五氧化二钒粉体和富含氯化氢的水解烟气；五氧化二钒粉体经所述水解流化床床排料器（2-5）排出送

入所述五氧化二钒料仓（3-1）中；水解烟气经所述气相水解流化床主体（2-4）扩大段脱除粉尘后，进入所述盐酸尾气吸收器（2-6）进行吸收处理形成盐酸溶液副产品，吸收尾气进入所述尾气淋洗吸收器（10）进行处理；

所述五氧化二钒料仓（3-1）中的五氧化二钒依次进入所述五氧化二钒螺旋加料器（3-2）、所述文丘里预热器（4-1）、所述第一旋风分离器（4-2）、所述旋风预热器（4-3）之后，与来自于所述布袋除尘器（4-4）回收的细粉颗粒一同经所述进料器（5-1）进入所述床体（5-2）中；所述净化氮气依次经所述旋风冷却器（6-3）、所述文丘里冷却器（6-1）、所述第二旋风分离器（6-2）预热后与来自所述气体净化器（5-5）的净化还原气体混合经所述气体加热器（5-4）二次预热后进入所述床体（5-2）中使五氧化二钒粉体物料维持流态化，并使之发生还原，得到低价钒氧化物粉体和还原烟气；低价钒氧化物经所述床体（5-2）的排料口与所述旋风除尘器（5-6）回收的细粉一同依次进入所述排料器（5-3）、所述文丘里冷却器（6-1）、所述第二旋风分离器（6-2）、所述旋风冷却器（6-3）、所述二级冷却器（7）冷却后，进入所述低价钒氧化物料仓（8-1）中；所述床体（5-2）中的还原烟气依次进入所述旋风除尘器（5-6）、所述旋风预热器（4-3）、所述文丘里预热器（4-1）、所述第一旋风分离器（4-2）、经所述布袋除尘器（4-4）除尘后进入所述尾气淋洗吸收器（10），经碱溶液吸收处理后排出的气体经所述引风机（11）送入所述烟囱（12）后排空；

所述低价钒氧化物料仓（8-1）中的低价钒氧化物通过所述低价钒氧化物螺旋加料器（8-2）进入所述搅拌溶解装置（9-1）中，在所述微波活化装置（9-2）提供微波场的作用下，与来自于洁净水总管的洁净水、硫酸溶液总管的硫酸溶液发生溶解反应，得到高纯钒电解液，产生的酸雾气体送入所述尾气淋洗吸收器（10）进行处理。

3. 根据权利要求2所述的生产3.5价高纯钒电解液的方法，其特征在于，所述三氯氧钒原料纯度为99%~99.9999%。

4. 根据权利要求2所述的生产3.5价高纯钒电解液的方法，其特征在于，在所述三氯氧钒汽化器（2-1）内，汽化操作温度为40~600°C，氮气与三氯氧钒摩尔比为0.10~10.00。

5. 根据权利要求2所述的生产3.5价高纯钒电解液的方法，其特征在于，在所述洁净水汽化器（2-2）内，汽化操作温度为40~600°C，空气与水的质量比为0.10~10.00。

6. 根据权利要求 2 所述的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法, 其特征在于, 在所述气相水解流化床主体 (2-4) 内, 通过三氯氧钒气相水解直接制备五氧化二钒粉体, 气相水解过程通入水蒸气与三氯氧钒的质量比为 0.10~10.00, 气相水解操作温度为 100~600°C, 粉料的平均停留时间为 15~300min。

7. 根据权利要求 2 所述的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法, 其特征在于, 在还原流化床主体 (5-2) 内, 还原的操作温度为 400~700°C, 还原气体经所述净化器(5-5)净化后, 有机物含量小于 1mg/Nm³, 固体颗粒总含量小于 2mg/ Nm³, 通入氮气与还原气体的混合气体中还原气体积分数为 10%~90%, 粉料的平均停留时间为 30~90min。

8. 根据权利要求 2 所述的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法, 其特征在于, 所述硫酸溶液是电子级纯度、摩尔浓度为 4.0~10.0mol/L 的硫酸溶液。

9. 根据权利要求 2 所述的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法, 其特征在于, 所述高纯钒电解液是 V(III)和 V(IV)钒离子摩尔浓度比为 1:1 混合的钒电解液, 钒离子的平均价态为 3.5。

10. 根据权利要求 2 所述的生产 3.5 价高纯钒电解液的方法, 其特征在于, 在所述溶解活化装置 (9) 中, 采用外加微波场的方式辅助低价钒氧化物溶解及活化钒离子, 溶解活化时间为 30~300 分钟, 溶解活化温度为 20~45°C, 微波功率密度为 10~300W/L, 微波频率为 2450MHz 或 916MHz。。

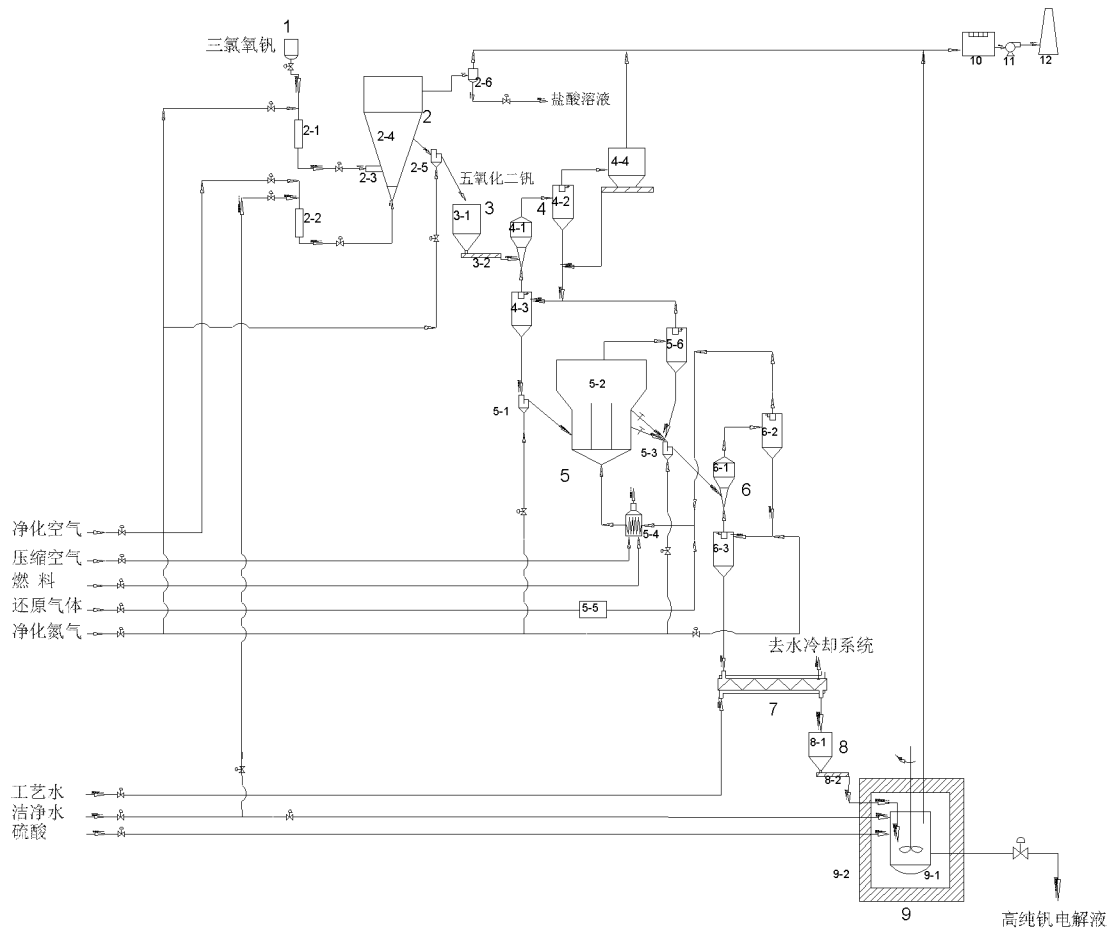


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/071207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, GOOGLE, CNKI: vanadium, electrolyte, produc+, manufact+, prepar+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106257728 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.), 28 December 2016 (28.12.2016), description, paragraphs 0007-0102, and figure 1	1-10
A	CN 103606694 A (HEBEI IRON & STEEL CO., LTD. CHENGDE BRANCH), 26 February 2014 (26.02.2014), the whole document	1-10
A	CN 104638288 A (PLA 63971 ARMY et al.), 20 May 2015 (20.05.2015), the whole document	1-10
A	WO 2013027076 A1 (SQUIRREL HOLDINGS LTD. et al.), 28 February 2013 (28.02.2013), the whole document	1-10
A	WO 2013054921 A1 (GALAXY CO., LTD.), 18 April 2013 (18.04.2013), the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
10 March 2017 (10.03.2017)

Date of mailing of the international search report
29 March 2017 (29.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Xingjuan
Telephone No.: (86-10) **010-52871139**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/071207

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106257728 A	28 December 2016	None	
CN 103606694 A	26 February 2014	CN 103606694 B	08 July 2015
CN 104638288 A	20 May 2015	None	
WO 2013027076 A1	28 February 2013	None	
WO 2013054921 A1	18 April 2013	JP 5363691 B2	11 December 2013
		JP WO2013054921 A1	02 April 2015

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 8/18(2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																																
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, WPI, EPODOC, GOOGLE, CNKI: 钒, 电解液, 电解质, 制备, 生产, 制作, 制造, vanadium, electrolyte, produc+, manufact+, prepar+</p>																																
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106257728 A (中国科学院过程工程研究所 等) 2016年 12月 28日 (2016 - 12 - 28) 说明书第0007-0102段、附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103606694 A (河北钢铁股份有限公司承德分公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104638288 A (中国人民解放军63971部队 等) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013027076 A1 (SQUIRREL HOLDINGS LTD. 等) 2013年 2月 28日 (2013 - 02 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013054921 A1 (GALAXY CO., LTD.) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106257728 A (中国科学院过程工程研究所 等) 2016年 12月 28日 (2016 - 12 - 28) 说明书第0007-0102段、附图1	1-10	A	CN 103606694 A (河北钢铁股份有限公司承德分公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-10	A	CN 104638288 A (中国人民解放军63971部队 等) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 全文	1-10	A	WO 2013027076 A1 (SQUIRREL HOLDINGS LTD. 等) 2013年 2月 28日 (2013 - 02 - 28) 全文	1-10	A	WO 2013054921 A1 (GALAXY CO., LTD.) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文	1-10	* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“&” 同族专利的文件	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																														
PX	CN 106257728 A (中国科学院过程工程研究所 等) 2016年 12月 28日 (2016 - 12 - 28) 说明书第0007-0102段、附图1	1-10																														
A	CN 103606694 A (河北钢铁股份有限公司承德分公司) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-10																														
A	CN 104638288 A (中国人民解放军63971部队 等) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 全文	1-10																														
A	WO 2013027076 A1 (SQUIRREL HOLDINGS LTD. 等) 2013年 2月 28日 (2013 - 02 - 28) 全文	1-10																														
A	WO 2013054921 A1 (GALAXY CO., LTD.) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文	1-10																														
* 引用文件的具体类型:	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																															
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																															
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																															
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“&” 同族专利的文件																															
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件																																
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																																
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																															
2017年 3月 10日	2017年 3月 29日																															
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																															
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	王兴娟																															
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-52871139																															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071207

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106257728	A	2016年 12月 28日	无			
CN	103606694	A	2014年 2月 26日	CN	103606694	B	2015年 7月 8日
CN	104638288	A	2015年 5月 20日	无			
WO	2013027076	A1	2013年 2月 28日	无			
WO	2013054921	A1	2013年 4月 18日	JP	5363691	B2	2013年 12月 11日
				JP	W02013054921	A1	2015年 4月 2日