



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106745246 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201610994020.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.11.11

C01G 31/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 费良浩

申请公布号 CN 106745246 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司

地址 617000 四川省攀枝花市东区桃源街90号

(72)发明人 刘波 彭穗 韩慧果 曹敏
龙秀丽 李道玉 陈勇 陈婷

(74)专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限公司 51226

代理人 杨冬 武森涛

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种制备硫酸氧钒的方法

(57)摘要

本发明提供了一种制备硫酸氧钒的方法。所述方法包括以下步骤:向含五价钒离子的溶液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值不大于1,搅拌均匀,得到固液混合溶液;向固液混合溶液中加入还原剂进行还原反应,以将五价钒离子还原为四价钒离子;用碱液调节还原反应后的溶液pH值至7~9,直至钒离子全部沉淀析出;对析出的沉淀进行过滤和干燥,得到滤饼;用硫酸溶解滤饼,得到硫酸氧钒溶液。本发明直接以含钒浸出液为原料,无需经过五氧化二钒生产的中间环节,所涉及的原料种类较少,工艺流程简单,在很大程度上降低了生产成本。

1. 一种制备硫酸氧钒的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

向含钒碱性浸出液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值不大于1,搅拌均匀,得到固液混合溶液;

向固液混合溶液中加入还原剂进行还原反应,以将五价钒离子还原为四价钒离子,所述还原反应的温度为65~85℃,反应时间为8~12h;

用碱液调节还原反应后的溶液pH值至7~9,直至钒离子全部沉淀析出;

对析出的沉淀进行过滤和干燥,得到滤饼;

用硫酸溶解滤饼,得到硫酸氧钒溶液。

2. 根据权利要求1所述的制备硫酸氧钒的方法,其特征在于,向含五价钒离子的溶液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值稳定在0.8~1.0。

3. 根据权利要求1所述的制备硫酸氧钒的方法,其特征在于,所述还原剂包括SO₂、H₂S和H₂SO₃中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的制备硫酸氧钒的方法,其特征在于,所述碱液为NaOH溶液。

5. 根据权利要求4所述的制备硫酸氧钒的方法,其特征在于,所述过滤步骤得到的滤液为硫酸钠溶液,所述方法还包括通过蒸发结晶回收硫酸钠。

一种制备硫酸氧钒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工和冶金技术领域,具体地讲,涉及一种制备硫酸氧钒的方法。

背景技术

[0002] 硫酸氧钒又称硫酸钒酰,是钒制品中的一种,其化学式为 $VOSO_4$,硫酸氧钒具有广泛的用途,主要用作媒染剂、着色剂和催化剂。近年来随着钒电池的飞速发展,硫酸氧钒可作为钒电池用电解液,可将我国的矿资源优势转化为能源优势,具有重要的社会经济意义。此外硫酸氧钒具有类胰岛素的作用,可以纠正胰岛素抵抗综合症,硫酸氧钒能治疗糖尿病、白内障,有效的降低血糖,改善心功能,并且对高脂血糖、高脂血症具有很好的治疗作用。

[0003] 目前,制备硫酸氧钒的主要方法为化学还原法及电解法,化学还原法主要是采用五氧化二钒作为原料;电解法将粗五氧化二钒直接溶解在浓硫酸中活化后形成的五价钒离子和硫酸溶液作为负极电解质,以硫酸溶液作为正极电解质,控制负极电解质的pH值并进行电解,以得到硫酸氧钒溶液。

[0004] 然而,目前制备硫酸氧钒的原料以五氧化二钒为主,五氧化二钒的生产成本决定了硫酸氧钒的制备成本居高不下,严重的制约了硫酸氧钒的应用推广,尤其是在钒电池领域的应用。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的之一在于解决上述现有技术中存在的一个或多个问题。例如,本发明的目的之一在于提供一种制备硫酸氧钒的方法,该方法直接以含钒浸出液为原料,无需经过五氧化二钒生产的中间环节,工艺流程简单,生成成本低。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供了一种制备硫酸氧钒的方法。所述方法包括以下步骤:向含五价钒离子的溶液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值不大于1,搅拌均匀,得到固液混合溶液;向固液混合溶液中加入还原剂进行还原反应,以将五价钒离子还原为四价钒离子;用碱液调节还原反应后的溶液pH值至7~9,直至钒离子全部沉淀析出;对析出的沉淀进行过滤和干燥,得到滤饼;用硫酸溶解滤饼,得到硫酸氧钒溶液。

[0007] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,含五价钒溶液所述含五价钒离子的溶液可以为含钒碱性浸出液。

[0008] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,向含五价钒离子的溶液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值稳定在0.8~1.0。

[0009] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,还原剂可以包括 SO_2 、 H_2S 和 H_2SO_3 中的一种或多种。

[0010] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,还原反应温度可以为65~85 $^{\circ}C$,反应时间为8~12h。

[0011] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,所述碱液包括性物质可以包括NaOH溶液。

[0012] 根据本发明的制备硫酸氧钒的方法的一个实施例,过滤步骤得到的滤液为硫酸钠溶液,所述方法还包括通过蒸发结晶回收硫酸钠。

[0013] 与现有技术相比,本发明的制备硫酸氧钒的方法以含钒浸出液为原料,通过水解、还原、沉淀等一系列步骤制备硫酸氧钒,很大程度上降低了硫酸氧钒的生产成本,简化了工艺流程。

具体实施方式

[0014] 在下文中,将结合示例性实施例详细地描述根据本发明的制备硫酸氧钒的方法。

[0015] 本发明采用制备五氧化二钒的前端原料,即除杂过后的含钒浸出液(合格液)来制备硫酸氧钒,首先将含钒的碱性溶液pH调至不大于1,搅拌并不断向溶液中加入还原剂进行还原,还原完全后将还原所得的溶液pH调至7~9,过滤干燥向滤饼中加入定量的硫酸,即得到硫酸氧钒溶液。

[0016] 在本发明的一个示例性实施例中,本发明的制备硫酸氧钒的方法包括以下步骤:向含五价钒离子的溶液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH值不大于1,搅拌均匀,得到固液混合溶液;向固液混合溶液中加入还原剂进行还原反应,以将五价钒离子还原为四价钒离子;用碱液调节还原反应后的溶液pH值至7~9,直至钒离子全部沉淀析出;对析出的沉淀进行过滤和干燥,得到滤饼;用硫酸溶解滤饼,得到硫酸氧钒溶液。

[0017] 在本实施例中,含五价钒溶液包括含钒碱性浸出液。向含钒碱性浸出液中缓慢加入浓硫酸至溶液pH<1,搅拌均匀,得混合溶液,混合溶液中有固体存在。

[0018] 在本实施例中,向混合溶液中加入还原剂进行还原反应,反应发生的温度为65~85℃,反应时间为8~12h;其中,还原剂包括SO₂、H₂S和H₂SO₃中的一种或多种。还原反应后所得溶液为蓝色溶液,向其中加入碱性物质或碱液,调节pH值至7~9,直至钒离子全部沉淀析出,此时溶液pH为7~9;其中,碱性物质包括NaOH,碱性溶液包括NaOH溶液。将所得沉淀过滤烘干后,得到滤饼;向滤饼中加入过量的硫酸溶液,直至全部溶解,得到硫酸氧钒溶液。

[0019] 在本实施例中,产生的废水以硫酸钠溶液为主,可通过后续步骤蒸发结晶回收硫酸钠作为副产品。

[0020] 本发明实施例中的含钒浸出液可以通过本领域公知的方法获得;本发明所列举的还原剂包括SO₂、H₂S和H₂SO₃中的一种或多种,然而这些仅是示例,可以使用本领域中已知的其他合适的还原剂。

[0021] 为了更好地理解本发明的上述示例性实施例,下面结合具体示例对其进行进一步说明。

[0022] 示例1

[0023] 取400ml钒浓度为40g/L的含钒碱性浸出液,向其中缓慢滴加浓硫酸,至溶液pH稳定在0.8~1,充分搅拌均匀;将溶液加热至65℃,持续向其中通入SO₂气体,还原8h;向还原反应结束后的溶液中加入NaOH,使溶液pH稳定在7~7.5,过滤干燥后加入30%硫酸溶液,直至完全溶解,得到含钒硫酸氧钒溶液。定容至1L,钒浓度为11.5g/L,钒收率为71.87%。

[0024] 示例2

[0025] 取400ml钒浓度为50g/L的含钒碱性浸出液,向其中缓慢滴入浓硫酸,至溶液pH稳定在0.8~1,充分搅拌均匀;将溶液加热至75℃,持续向其中通入SO₂气体,还原10h;向还原

后的溶液中加入NaOH溶液,使溶液pH稳定在7.5~8,过滤干燥后加入30%硫酸溶液,直至完全溶解,得到硫酸氧钒溶液。定容至1L,钒浓度为14.46g/L,钒收率为72.31%。

[0026] 示例3

[0027] 取400ml钒浓度为60g/L的含钒碱性浸出液,向其中缓慢滴入浓硫酸,至溶液pH稳定在0.8~1,充分搅拌均匀;将溶液加热至85℃,持续向其中通入SO₂气体,还原12h;向还原后的溶液中加入NaOH,使溶液pH稳定在8~9,过滤干燥后向沉淀中加入30%硫酸溶液直至完全溶解,得到硫酸氧钒溶液。定容至1L,钒浓度为16.93g/L,钒收率为70.55%。

[0028] 综上所述,本发明的制备硫酸氧钒的方法的优点包括:

[0029] (1) 本发明直接以含钒浸出液为原料,无需经过五氧化二钒生产的中间环节,所涉及的原料种类较少,以硫酸和氢氧化钠为主,因此工艺流程简单,生产成本低。

[0030] (2) 采用二氧化硫等还原剂不会引入新的杂质,清洁无污染。

[0031] (3) 产生的废水以硫酸钠溶液为主,可通过后续步骤蒸发结晶回收硫酸钠作为副产品。

[0032] 尽管上面已经通过结合示例性实施例描述了本发明,但是本领域技术人员应该清楚,在不脱离权利要求所限定的精神和范围的情况下,可对本发明的示例性实施例进行各种修改和改变。