

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710122837.3

[51] Int. Cl.

C22B 3/12 (2006.01)
H01M 10/36 (2006.01)
C22B 34/22 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101126124A

[22] 申请日 2007.7.6

[21] 申请号 200710122837.3

[71] 申请人 北京普能世纪科技有限公司

地址 100084 北京市海淀区中关村东路1号
院9号楼威新国际大厦四层0409B

[72] 发明人 李林德 俞振华 鲁湛 王文红
何玉婷

权利要求书1页 说明书2页

[54] 发明名称

一种从石煤制备钒电池用高纯度电解液的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种钒电池用电解液的制备方法。采用原料非常普遍和易于开采的含钒石煤矿，经强碱性钠钙混合盐焙烧，水性浸取钒，经除杂、还原、 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 沉钒、硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 获得高纯度 VOSO_4 溶液。当矿源地和电解液使用地点距离较远时，可用较少的水浸钒，加入氨水，获得含 V_2O_5 约 10% 的粗偏钒酸氨渣，运输到电解液使用地进行除杂还原等后续工艺处理。本发明所指高纯度 VOSO_4 溶液经电解还原，加入所需添加剂后，将用做钒电池电解液。但本发明不涉及有关电解还原及添加剂内容。本发明所述强碱性钠钙混合盐不包括氯化钠成分，焙烧过程不产生氯气，所含钙盐焙烧时与石煤中的硫结合成硫酸钙，减少 SO_2 排放，于环境保护有利。采用强碱性焙烧，增加了钒的转化

率和收率，提高了经济效益。因为是强碱性焙烧，水浸取钒时加入氨水使 pH 值大于 14，进入钒溶液的锰、铁等杂质离子少，于后续的提纯除杂有利。本方明还采用还原除杂后的钒溶液的方法，以 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 形式沉钒，硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 获得高纯度 VOSO_4 溶液，作为钒电池用电解液的原料。缩短了钒电池用电解液制备过程中的工艺流程。

1. 一种从石煤制备钒电池用高纯度电解液的方法，其特征在于：采用含钒石煤矿，经强碱性钠钙混合盐焙烧，水性浸取钒，经除杂、还原、 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 沉钒、硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 获得高纯度 VOSO_4 溶液。
2. 根据权利要求 1 所述含钒石煤， V_2O_5 的含量在 0.7%~3% 之间。
3. 根据权利要求 1 所述强碱性钠钙混合盐，指碳酸钠和氧化钙按 1~4: 1 混合的焙烧助剂，石煤与钠钙混合盐的比例为 100: 5~30。焙烧最高温度为 800℃。
4. 根据权利要求 1 所述水性浸取钒，采用间歇式工艺。
5. 根据权利要求 1 所述除杂工艺，指在调节 PH 值为 8~13 时，采用加入氯化钙净化剂共沉淀除去大部分碱性不溶解于水的钙、锰、铁等元素。
6. 根据权利要求 1 所述还原，指将钒溶液的 PH 值调节为 0~2 后，采用液态 SO_2 将钒溶液还原成 4 价的钒溶液。
7. 根据权利要求 1 所述 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 沉钒，指将 4 价钒溶液的 PH 值调节为 3~9，使钒以 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 形式沉淀后与杂质进一步分离。
8. 根据权利要求 1 所述硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 获得高纯度 VOSO_4 溶液，指用 1: 1 的稀硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ，获得钒浓度为 1~5mol/L 的 VOSO_4 溶液。该溶液按干品 VOSO_4 折算，纯度应达到 99.9% 以上。

一种从石煤制备钒电池用高纯度电解液的方法

技术领域

本发明专利涉及一种钒电池用电解液的加工制造技术领域，尤其涉及从矿石制备高纯度钒溶液的加工制造领域。

背景技术

为获得高比能量的钒电池电解液，方法是多样的。而如何高效制备出钒电池电解液并提高其稳定性也是研制钒电池的重要问题。从石煤制备钒电池用高纯度电解液的方法突破了以前的制备技术的缺陷，既能获得高比能量的钒电池电解液，又能提高其稳定性。

发明内容

本发明采用强碱性钠钙混合盐与含钒石煤矿混合后焙烧，所述钠钙混合盐不包括氯化钠成分，焙烧过程不产生氯气，所述钠钙混合盐所含钙成分在焙烧时与石煤中的硫结合生成硫酸钙，减少 SO_2 排放，与传统含有氯化钠成分的钠盐焙烧工艺相比，有利于环境保护。

采用强碱性焙烧，可以增加钒的转化率和浸取率，从而整体提高整个工艺钒的收率，提高了经济效益。

采用强碱性焙烧，水浸取钒时 PH 值大于 14，进入钒溶液的锰、铁等杂质离子少，于后续的提纯除杂有利。当矿源地和电解液使用地点距离较远时，可用较少的水浸钒，加入氨水，获得含 V_2O_5 约 10% 的粗偏钒酸氨渣，运输到电解液使用地进行除杂还原等后续工艺处理。

与传统弱碱性焙烧和浸取工艺相比，可能由于增加了钠钙混合盐的比例而增

加了成本，但钒收率的提高以及后续除杂工艺的简化和除杂效果的提高，弥补了增加原料成本的不足。

采用还原除杂后的钒溶液的方法，钒以 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 的形式沉淀，此过程进一步分离了杂质离子，当用硫酸溶解 $\text{VO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ，可以获得高纯度的 VOSO_4 溶液，作为钒电池用电解液的原料。与传统工艺采用五氧化二钒沉淀后，再用五氧化二钒与还原剂还原制备 VOSO_4 相比，缩短了钒电池用电解液制备过程中的工艺流程，有利于降低成本。

具体实施方式

采用 V_2O_5 含量为 1.5% 的石煤矿石，配以 10% 的钠钙混合盐，其中钠钙混合盐的比例碳酸钠：氧化钙为 3：1。在转炉中最高温度 800°C 焙烧小时。出料装载于可移动式底部有滤布和溶液收集槽的料斗中，自来水分三次浸取矿石中的钒。钒液收集于储液罐，调节 PH 值为 12，根据分析溶液中杂质成分的结果加入氯化钙净化剂，共沉淀除去钙、锰、铁等杂质。上清液用泵抽送入还原罐，用硫酸调节 PH 值为 2，根据溶液钒浓度及溶液体积加入计算量的液态 SO_2 体积，搅拌还原。再用碳酸钠调节溶液的 PH 值为 8，用泵将浊液抽入过滤罐过滤，并用净水洗涤钒沉淀，用 1：1 的稀硫酸溶解钒沉淀，并泵入储存罐储存，分析储存罐中溶液钒的浓度为 3mol/L 。从储存罐中取适量样品，经真空干燥后获得干品 VOSO_4 ，用化学分析仪器进行杂质元素全分析，经计算，干品 VOSO_4 的纯度为 99.93%。