

高纯度五氧化二钒制备技术研究

刘雅健 卢明亮 杨丽丽 周冰晶 (河钢承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067000)

摘要: 随着科技的不断发展, 钒已成为一种重要的战略资源。其中, 高纯五氧化二钒被广泛应用于航天、航空以及钒电池等领域。石煤提钒或钒渣提钒所得到的钒产品杂质含量高, 不能直接用于某些高端产品的生产, 因此需要对其进行进一步地提纯处理。由于目前生产技术的限制, 使得高纯度五氧化二钒的制备存在着生产工艺复杂、生产周期长、生产成本高等弊端。基于高纯五氧化二钒的制备以及含钒溶液的净化方法, 并对各种提纯方法的优缺点进行了分析, 试图找到一种高效、低成本的钒提纯方法。

关键词: 高纯度; 五氧化二钒; 钒液纯

0 引言

近年来, 随着钒应用领域不断扩大, 一些行业对钒制品纯度的要求越来越高, 所以对高纯度精钒制备工艺的研究是十分有必要的。钒铝合金、钒电池、钒触媒等均是如今十分热门的研究领域, 而作为这些产品重要原材料的高纯五氧化二钒, 逐渐成为了世界未来钒销量增长最有潜力的重要领域之一。我国是钒资源大国, 以钒钛磁铁矿资源最为丰富, 储量位居世界第三位, 高纯五氧化二钒的研究和生产在我国具有特殊的资源优势, 这一优势奠定了中国的高纯钒产业将具有十分广阔的发展前景。

1 五氧化二钒的应用

五氧化二钒作为钒氧化物中最重要的一员, 在工业生产中应用十分广泛。 V_2O_5 是一种无味而有毒的红棕色或橙黄色粉末, 微溶于水溶解度低于, 溶液呈现为橘色或黄色, 五氧化二钒是两性氧化物, 但主要显酸性。因其催化性较好, V_2O_5 已经被大量用于治理冶金行业中含有二氧化硫的尾气, 利用其催化活性制备硫酸。二氧化硫气体对环境的污染十分严重, 工业上通常采用这种将 SO_2 回收为硫酸的方法来治理这一污染, 而五氧化二钒在这一过程所体现出的催化作用十分重要, 并且钒催化剂即钒触媒价格低廉、催化效率高, 这都是其他催化剂所无法比匹敌的; 同时, 五氧化二钒在原油炼制过程中的应用也十分广泛, 譬如: 棉纶、橡胶的合成生产另外, 可应用于光学工业的抗静电涂层中; 五氧化二钒的层状结构使其显示出的离子、电子、电化学性质以及光电导性质十分有趣, 使得钒制品的应用领域有了进一步拓展: 航空航天、核工业以及钒电池等行业。

全钒氧化还原液流电池 (简称钒电池) 正负极的活性物质分别为不同价态的钒离子溶液, 电池正极负极通过外接泵作用, 将活性溶液从储液槽中压入到电池堆体内, 在电池堆内的惰性电极上完成电化学反应; 之后, 溶液又回到储液槽, 液态的活性物质不断的循环流动。作为目前最优前途的储能系统, 钒电池与传统的固相电池相比, 具有如下优点: 额定功率和额定能量相对独立; 寿命长、可耐受大电流充放; 各个单体电池的均匀性

好, 易于维护; 可通过更换溶液实现电池的“即时充电”等。随着太阳能、风能等可再生能源的利用范围逐渐扩大, 钒电池的应用前景也变得越发广阔, 因此, 越来越多的研究者对钒电池的研究给予重视。

2 含钒溶液的净化方法

目前, 含钒溶液的净化方法主要有离子交换法、萃取法、化学沉淀法以及多种除杂方式联合制备的方法。

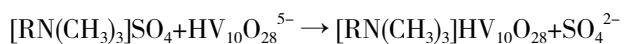
2.1 萃取法

萃取法是利用物质在不同溶剂中溶解度不同的原理, 将溶液中的钒或杂质萃取到有机相, 从而使钒与其他杂质得到分离。萃取法提纯可分为萃取剂萃取钒和萃取剂萃取杂质方式。萃取钒是使用有机萃取剂将溶液中的钒萃取到有机相, 再使用反萃取剂将钒反萃取到水相, 以达到钒与其他杂质分离的目的。其中, 最常用的萃取剂为 P_2O_4 (2-乙基己基磷酸)。萃取剂萃取钒的方法主要用于对含钒浸出液进行反复多级萃取, 从而使钒溶液得到净化。萃取杂质的方法是使用萃取剂将水相中的杂质萃取到有机相, 钒留在水相。在 CN201310377023 中公开了一种用胺类萃取杂多酸杂质制备高纯五氧化二钒的方法。主要内容为: 向钒溶液中加入酸, 形成磷钨、磷钼钒、硅钨、磷钼钨、硅钼钨、钼钒砷、钨砷等杂多酸。然后用胺类和协萃剂配合使用, 萃取溶液中的杂多酸杂质。最后, 向净化后的钒溶液中加入铵盐沉钒。煅烧钒酸铵后所得五氧化二钒的纯度 (质量分数, 下同) 在 99.9% 以上。该方法能有效地去除溶液中的杂多酸杂质, 但是对许多金属阳离子杂质 (如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 等) 不能有效地除去。萃取法具有选择性好, 钒的损失小, 所得产品纯度高, 质量稳定, 无需添加任何除杂剂, 不会引入新杂质, 萃取剂可循环使用等优点。但是净化过程需经过多级萃取与反萃等工序, 使其生产工序复杂化, 生产周期延长。此外, 萃取过程中容易生成第三相, 使得萃取失效。

2.2 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂与含钒溶液接触, 使钒酸根离子与离子交换树脂上的活性官能团发生离子交换反应。待树脂吸附饱和后, 用解析剂将树脂上的钒

解吸附出来。离子交换法提纯钒所用的离子交换树脂大多数为强碱性季胺型阴离子交换树脂。反应原理如下:



在 CN103663557A 中介绍了一种用离子交换法提纯粗钒的方法。该方法是以粗钒为原料,控制终点 pH 为 7.0~8.5 的条件下,用氢氧化钠溶解粗钒。过滤掉不溶物后,用阴离子交换树脂吸附溶液中的钒酸根阴离子。待树脂吸附饱和后,用酸溶液解析得到净化后的钒溶液,并加入氨水沉钒。煅烧偏钒酸铵后,得到的五氧化二钒纯度在 99.9% 以上。离子交换法由于具有很好的吸附效果和选择性,可有效地除去阳离子杂质。此外,离子交换树脂再生后可循环使用。但是,离子交换法存在操作烦琐,树脂解吸附与再生时产生大量废水,生产周期长并且生产能力小等弊端。同时,在离子交换过程中亦会有少量杂质离子与活性官能团发生置换,因此不能达到完全净化的目的。

2.3 化学沉淀法

化学沉淀法制备高纯五氧化二钒是向钒溶液中加入除杂剂或沉钒剂,使钒与杂质在固相和液相之间发生转移。过滤后,使钒与杂质得到分离。

2.3.1 除杂剂多级除杂

除杂剂除杂的方法是向含钒溶液中加入一定量的某些化学物质,使加入的化学物质与溶液中的部分杂质发生化学反应,并且生成沉淀或配合物。其中,除杂剂的种类较多,常见的化学除杂剂有可溶性镁盐、铝盐、钙盐、碳酸盐、草酸盐、柠檬酸盐,以及有机络合剂、絮凝剂等。由于不同杂质的除杂效果受除杂剂种类和除杂条件除杂时间、温度、pH、浓度等的影响,除杂过程通常将多种除杂剂配合使用,在不同条件下多级净化除杂。在专利 CN102531054A 中公开了偏钒酸铵提纯制备高纯度五氧化二钒的方法。主要内容是:粗偏钒酸铵加去离子水,加热至 70~100℃使其溶解;调节溶液的 pH 为 8~10,加入镁盐或钙盐除去阴离子杂质(如 PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 SiO_2^{3-} 等);过滤掉杂质后,调节溶液 pH 至 10~12,除去金属阳离子杂质(如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ba^{2+} 等);过滤后,加入铵盐或氨水沉钒。最终得到的五氧化二钒纯度大于或等于 99.9%。除杂剂多级除杂的方法与常规的单种除杂剂一次性除杂相比,具有除杂效率高、产品质量更加稳定等优点。但是多级除杂延长了生产周期,增加了物料、能量的消耗以及钒的损失。

2.3.2 多级沉钒除杂

多级沉钒净化的方法是向钒溶液中加入沉钒剂,使钒转移至固相,杂质留在液相。该种净化方式通常将多种沉钒方式相结合,将钒与杂质在固相和液相之间多次转移并分离。常用的沉钒方式有水解沉钒、钙盐沉钒、铵盐沉钒等。在专利 CN102923775A 中,将水解沉钒与

弱碱性铵盐沉钒结合,制备出了高纯度的五氧化二钒。该方法是以粗钒为原料,用氢氧化钠溶液溶解粗钒,以此将钒转入液相,部分杂质留在固相;过滤掉不溶物,然后向所得钒酸钠溶液中加入一定量浓硫酸和水,水解沉钒得到含钒红饼,以此将杂质转移到液相,钒转移到固相;将过滤后得到的含钒红饼用碱溶解并加入铵盐沉钒,再次将杂质转入液相,钒转入固相;最终得到的五氧化二钒纯度达 99.99%。在专利 CN104538660A 中将钙盐沉钒与铵盐沉钒沉钒方式结合,制备出了高纯度的五氧化二钒。该方法以多钒酸铵为原料,溶解之后,加入氢氧化钙或氧化钙进行钙盐沉钒,然后过滤;将得到的钒酸钙沉淀与碳酸氢铵混合,转溶得到含钒溶液和碳酸钙固体。向过滤后的钒溶液中加入铵盐沉钒,碳酸钙经煅烧后循环利用。煅烧钒酸铵后得到纯度大于 99.5% 的五氧化二钒。其中,Fe、Cr、Mn 等金属杂质的质量分数小于 0.005%。该方法利用了钒酸钙、碳酸钙以及杂质(如磷酸钙、砷酸钙等)溶解度大小不同的性质,将钒与杂质进行固相和液相之间多次转移,最终实现了钒与部分杂质的分离。多级沉钒制备高纯度五氧化二钒的方法所需除杂剂加入量小或不需加入,与加除杂剂除杂相比,可以避免加除杂剂带入新杂质的缺点,从而使产品质量更加稳定。但是,由于多次沉钒操作使生产周期变长,钒损失加大,物料与能量消耗大,同时产生大量废水。

3 结语

综上所述,制备高纯五氧化二钒均存在生产周期长的缺点,萃取法、离子交换法以及多种提纯方式联合制备的方法制备高纯五氧化二钒,其产品纯度较高,质量稳定,污染小,但是生产工艺烦琐,因而不适宜工业化大规模生产。结晶法提纯钒具有产品纯度高、质量稳定、无污染等优点。但是,存在钒损失大和能量消耗大等缺点。化学除杂——多级净化的提纯方法,其工艺较为简单,对设备要求不高,适合于工业化大规模生产,但是物料和能量的消耗大,钒的损失大。通过提纯钒的方法可得化学沉淀法具有工艺流程简单、操作简便、对设备要求低等优点。因此,可用于高纯五氧化二钒的大规模生产。然而,找到具有高效除杂能力,不引入新杂质,并且钒损失小的除杂剂,是目前亟需解决的问题。此外,多种提纯方式联合制备的方法具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 曾理,李青刚,肖连生.离子交换法从石煤含钒浸出液中提钒的研究[J].稀有金属,2017,31(3):36.
- [2] 曾美云,张萍,汤志勇.含钒碱浸液除硅试验研究[J].湿法冶金,2018,30(2):12.
- [3] 张贵刚,陈孝娥,崔旭梅,等.高纯度五氧化二钒制备技术研究进展[J].现代化工,2016(9):54-57.
- [4] 陈超,左恒,汪虎.高纯 V_2O_5 制备工艺技术研究[J].世界有色金属,2019(09).