

商用钒电解液高效清洁制备与商业前景

闫浩 李兰杰 卢明亮 (河钢承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102)

摘要: 全钒液流电池是一种安全、环保、长寿命的大规模储能装置。针对现有提钒率低; 电解液电池内循环性能不稳定等问题, 研究了钒氧化物提纯制备钒电解液过程及机理, 得出提钒率达到 90% 以上; 制备的钒电解液上单体钒电池和 1kW 钒电池电堆充放电循环 1000 次, 平均能效达到 80% 以上 (0℃ 以上指标); 制备的系列商用高浓度正、负极钒电解液, 稳定浓度能够达到 1.5~3.0mol L⁻¹; 建立钒电解液的各项指标检测方法 (酸度、各种价态钒浓度、各项杂质浓度)。解决了精制除杂中难点问题, 实现连续生产和流动电解液中电解程度、不同价态钒浓度的实时监控。

关键词: 钒电解液; 电解液检测; 钒电解液生产; 商业前景

1 前言

全钒液流电池是一种安全、环保、长寿命的大规模储能装置。其功率与储能容量可单独设计, 非常适用于大容量蓄电。据悉, 大连已建立 800MW 全钒液流电池与风能配套应用的示范基地, 正在进行商业化示范运行, 液流电池得到了一个良好的发展契机。为此, 近年来全钒液流电池的生产企业日益增多, 众多电池生产厂商欲提前抢占市场, 占领商机。

液流电池结构中有三个关键材料——催化电极、离子交换膜和电解液。作为提供能量存储介质的关键材料——电解液, 尚未有技术标准与商业化产品。全钒液流电池采用不同价态的钒作为电解液中的活性物质, 将化学能转化为电能储存在钒电解液中。因此, 钒电池的规模化储能需要大量的钒原料制备钒电解液。据资料显示, 预计仅风电系统应用钒电池储能将年消耗 V₂O₅ 3 万 t 以上, 市场前景巨大。国内外现有的钒电解液生产企业也尚未形成规模与专业化。随着全钒液流电池产业的发展, 电解液的商品化需求必将加大, 这对于具有钒资源的企业来讲是一个巨大的商业契机。

2 实验研究

2.1 化学法制 V (IV) 电解液的研究

2.1.1 技术路线的改进

经过原液前处理的改进、铵盐沉钒步骤的改进、萃取和除油步骤的改进确定了两条改进前处理除杂的技术路线: ①净化 (调整 pH 值) → 铝盐除硅 → 碳酸盐除钙; ②净化 (调整 pH 值) → 镁盐除硅 → 碳酸盐除钙。

2.1.2 采用改进工艺扩试制备钒电解液

采用改进沉钒工艺扩试制备钒电解液的操作步

骤如下: 第一步: 除杂 (硅和钙); 第二步: 两步铵沉 (酸性铵沉后碱性铵沉); 第三步: 高温煅烧 - 还原。除杂后提钒率结果如下见表 1, 电解液成分结果见表 2。

表 1 两步铵盐沉钒滤液中钒的损失及其提钒率

编号	一次铵沉滤液 V 浓度 /M	一次铵沉滤液体积 /L	二次铵沉 500mL 滤液中 V 浓度 /M	提钒率 /%
1#	0.015	3	0.03	96.8
2#	0.06		0.04	88
3#	0.01	6	0.1	3.4
4#	0.020	6	0.17	8
5#	0.01		0.06	96.3
6#	0.04	2.5	0.01	93.6

表 2 采用改进沉钒工艺制得的 10L 扩试钒电解液的成分分析

Sample	Al	Ca	Cr	Fe	K	Na	P	Si	Mn	Ni	Si	V/M
2-1	12.7	3.02	53.7	12.3	53.6	1154	1.28	0.49	1.18	0.21	6.4	1.89
2-2	10.1	41.9	7.6	1.9	4.0	957	9.77	1.37	2.62	0.2	5.5	1.90
2-3	6.51	3.1	7.2	6.5	12.2	851	1.65	1.85	1.44	1.22	2.7	1.87

通过化学法制钒电解液工艺改进研究, 结果表明: ①在改进除杂前处理步骤中, 采用镁盐和钙盐的除硅效果均不佳, 但适当加入碳酸盐可以有效除去杂质中的钙; ②改进铵盐沉钒制备工艺, 虽然酸性铵盐沉钒后碱性铵沉的产率有所降低, 但产品的纯度显著提高; ③在原有钒电解液制备工艺的基础上, 通过改进除杂、氨沉、萃取三个步骤的制备工

艺条件,得到钒浓度为 1.5–2M,除钠以外,其它杂质含量均在 10ppm 以下的高浓度高纯度四价钒电解液。

2.1.3 化学法制 V (IV) 电解液用于 1kW 电堆的性能测试

采用单体电池串联组成的 1kW 钒电堆评价自制钒电解液用于全钒液流电池的充放电循环性能。正 / 负极电解液为 1.54MV 溶液,通过磁力循环泵流过钒电堆。所用仪器为:美国进口 Arbin 大型充放电仪。温度:室温约 25℃。1kW 电堆充放电循环 1000 次效率曲线(图 1),1kW 钒电堆充放电循环 1000 次,循环前 400 次,能量效率保持在 80% 左右;再循环 400 次,能量效率提高至 85% 左右;循环 800 次之后,该电堆的能量效率又略有提高。

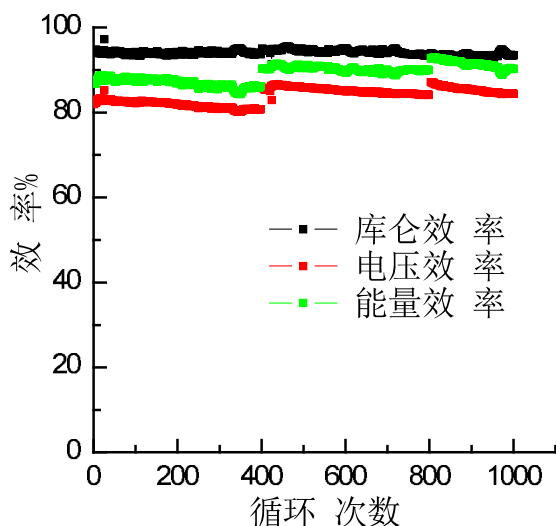


图 1 正 / 负极为 20L 自制钒电解液 1.54MV+5MH₂SO₄, 1kW 钒电堆的充放电

效率随循环次数的变化,电流密度: 50mA/cm²

2.2 电化学法制备低价钒电解液的研究

采用 3.5 价钒电解液,全钒液流电池的充放电无需活化即可直接进行。电池正 / 负极电解液分别为四价钒和三价钒溶液时,钒液流电池充放电也无需活化。在充放电过程中,电池因正 / 负极间的水转移,两极电解液失衡。因此,电池正、负极电解液需定期互混。为使互混后正 / 负极间达到平衡,常需要在正极电解液中补加三价钒电解液。四价钒电解液一般宜采用化学法制备,使用化学还原剂还原五价钒,简便、快捷、易于批量生产,化学还原与树脂交换或萃取法相结合则可规模制备高纯度的四价钒电解液。然而,四价钒再进一步化学还原

至三价钒却十分困难。因此,制备低于四价的钒电解液,宜通过电化学法加以实现。首先以 V₂O₅ 为原料,以平板电极组装分隔槽式电解装置,进行电化学制备低价钒电解液研究,并考察离子交换膜、电极材料及电流密度对制备 V (IV) 和 V (III) 电解液的影响。

固体 V₂O₅ 电解制备低价钒电解液的研究: 采用如图 2 分隔槽式电解装置电解制备钒电解液。正 / 负极皆为片状电极,正 / 负极间用离子交换膜分隔,负极以磁力搅拌加快溶液的循环流动,降低传质极化。正极溶液为硫酸水溶液,负极溶液为纯度达 99.9% 的 V₂O₅ 粉末与硫酸水溶液的混合物。通过电解还原 V₂O₅ 则可制备出低价态电解液。

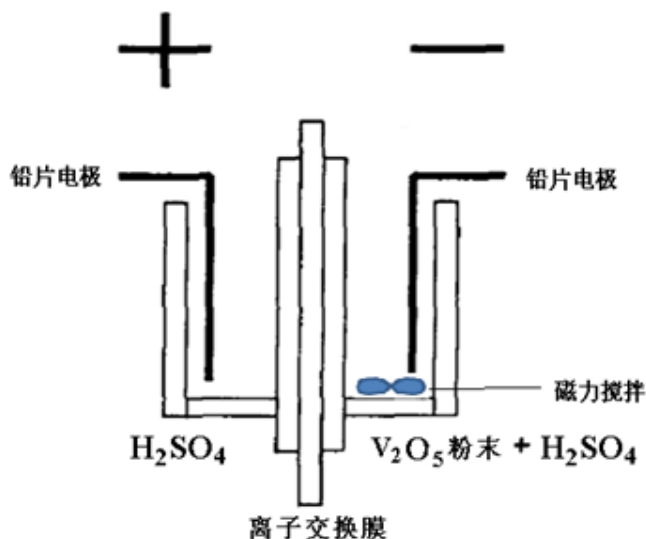


图 2 用于电解 V₂O₅ 粉末制备低价钒电解液的分隔槽式电解装置电示意图

2.3 化学法与电化学法结合制备低价钒电解液的研究

经过电解用电极材料研究表明,石墨 – 树脂复合电极在硫酸水溶液中析氢过电位高,且钒在此复合电极上电还原具有良好的动力学特征。而且,此类炭复合电极环保、廉价,在强酸性溶液中化学性能稳定。正极发生阳极氧化反应,为避免此炭复合电极的析氧腐蚀,在其表面须有反应动力学较快的电化学生活性物质。若以化学法制备的 V (IV) 电解液为对电极活性材料,电解制备 3.5 价或三价钒电解液,则可解决炭复合电极的析氧腐蚀问题,且电解电压将大为降低,能耗也会显著下降;因正 / 负极电解液为不同价态的钒,钒的渗透也会得到有效抑制。在电解过程中,当正极电解液中 V (IV) 完全转化为 V (V) 时,可以采用类似水合肼的廉价

强还原剂将 $V(V)$ 还原为 $V(IV)$, 如此循环直至电解完成。以还原剂水合肼为例仅需少量还原剂, 即可还原, 且成本低。化学法与电化学法相结合制备全钒液流电池用 3.5 价或三价负极钒电解液是一种高经济效益的方法。

3 商用钒电解液商业发展前景

现有钒电解液的制备技术主要分为化学法和电化学电解法, 此外还有萃取和树脂吸附与化学法相结合制备钒电解液的专利申请。化学法大多利用 V_2O_5 和 V_2O_3 的自催化还原反应, 加入适当的添加剂制备用于全钒液流电池的电解液。也有仅以 V_2O_5 为原料, 在硫酸溶液中用 SO_2 、S 粉、有机酸、醇、醛等还原剂还原, 加入添加剂, 制备高浓度高稳定性钒电解液, 如中国专利 CN100511798C 以 V_2O_3 为原料, 加入浓 H_2SO_4 煅烧制得 3.5 价钒电解液。中国专利 CN100466349C 和 CN100486023C 直接以硫酸氧钒为原料或电解 V_2O_5 和 V_2O_3 混合物制备 5–6M 高浓度钒电解液。该技术使用 V_2O_5 和 V_2O_3 的原料成本高, 且电解液中仅加入添加剂难以保证高浓度钒电解液稳定性。

电化学还原法制备钒电解液, 原料一般采用 V_2O_5 、 NH_4VO_3 、 VO_2 或 V_2O_5 和 V_2O_3 混合物的硫酸溶液或悬浮液, 以普通恒压、恒流电解或脉冲式电解制得钒电解液, 如专利 CN101812698A, CN101619465A 等。英国在中国申请的专利 CN 0819823.3 提出无隔膜非对称电解池电解的方法, 降低阳极比表面以强化析氧, 使溶液强制搅拌并阻断钒向阳极的扩散, 提高阴极还原生成三价钒的效率。上述电解制备钒电解液, 对电极采用加入相同离子强度含硫酸钠的 H_2SO_4 溶液; 阴极为析氢过电位高的平板电极, 阳极为催化析氧并耐析氧腐蚀的平板电极, 即使采用泵使溶液强制循环流过电解槽阴、阳两极, 该方法电压高、能耗大、钒渗透损失严重且成本高。中国专利 CN101662034 以 V_2O_5 或 V_2O_3 为原料制得 $VOSO_4$, 用不含硫的还原性气体 CO 或 H_2 部分还原制备 3.5 价钒电解液。此方法需用水电解制氢装置, 等同于间接电解, 且毒性和危险性较高。

为降低成本, 也有采用类似本项目的钒厂中间液或碱性焙烧石煤矿酸浸得到的五价钒溶液为原料, 在酸性溶液中, 用液态二氧化硫还原为四价钒, 随后再用碳酸钠调 pH 值为 4 左右, 获得 VO_2 沉淀。 VO_2 沉淀用硫酸溶解后, 电解制备 3.5 价的钒电解液。此技术路线问题主要在于所得 VO_2 为胶体沉淀, 夹杂较多, 提钒率偏低。北京矿冶研究

院 (CN102121068A) 以石煤酸浸液为原料, 采用弱酸水解沉钒、氧化碱浸、酸性铵沉和高温煅烧得 V_2O_5 的技术路线, 该方法主要通过水解沉钒和酸性铵沉去除杂质, 此方法除杂效果欠佳且钒收率不高。最近, 有国外专利 (EP 2388238) 提供一种制备高纯 V_2O_5 的方法, 该专利将含钒的固体灰分酸浸洗至 pH 值 < 1 , 加入还原剂使溶液中高价钒转变为四价; 还原后的溶液经过离子交换树脂吸附钒和 H^+ , 用 H_2SO_4 水溶液洗脱该树脂, 得到纯度较高 $V(IV)$ 溶液; 加入氨水调溶液至碱性, 得到 VO_2 沉淀, 用 H_2O_2 氧化后得到钒酸铵沉淀, 高温煅烧得到 V_2O_5 。该方法树脂吸附 – 脱附钒离子的作用与萃取 – 反萃取原理完全相同, 作用形式改变而已。但该方法除杂主要取决于离子交换树脂的选择性, 不易获得高纯 V_2O_5 。德国专利 GB1326811A 和 GB101812698A 公开了酸洗和铵盐碱洗提纯 V_2O_5 或钒酸铵的方法。

本项目以钒酸钠溶液为原料, 采用除杂 – 酸性铵沉 – 碱性铵沉 – 煅烧 – 还原 – 电解六步骤制备全钒液流电池所需的高纯正 / 负极钒电解液, 萃取或树脂吸附仅作为钒电解液进一步精制纯化的备用手段。本法采用除杂、沉酸性铵沉、碱性铵沉钒三步简单化学沉降即可有效去除杂质。其中除杂一步可去除硅酸盐、Ca 等溶液中主要有害杂质; 沉钒一步可得到纯度较高的晶状偏钒酸铵; 通过两步铵沉可得到高纯度的偏钒酸铵沉淀物。所用可溶性还原剂廉价且具有很高的化学活性。所用的电解池结构类似全钒液流电堆, 阳极与阴极电解液为不同价态的钒, 钒的渗透得到有效抑制; 电极材料可用高活性价廉的多孔碳毡, 电解电压大为降低, 能耗显著下降。在电解过程中, 当阳极电解液中 $V(IV)$ 完全转化为 $V(V)$ 时, 滴加少量廉价还原剂, 可实现作为辅助电极的阳极电解液循环使用。通过化学还原与电解相结合, 实现阳极钒溶液的重复使用和阴极钒电解液的规模制备。本方法工艺简单, 对设备要求不高, 制备过程中的原料、试剂均较为低廉, 且硅酸盐等杂质可方便去除, 宜于规模化商业化生产制备。

参考文献:

- [1] 欧阳昌伦, 谢兰香. 一种提钒钠化焙烧复合添加剂: 中国, CN200510031722.4[P].2006-12-27.
- [2] 陈厚生. 回转窑一次焙烧钒渣—水浸提钒方法: 中国, CN86108218[P].1986-12-01.