

功能型超纯五氧化二钒高效清洁产品开发研究

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

摘要: 钒是发展现代工业、现代国防和现代科学技术不可缺少的重要材料。针对现有工艺生产成本低, 流程繁琐等问题。开发了短流程、高效率工艺路线。通过研究溶钒净化、沉钒除杂规律, 仅增加两项纯化步骤便实现钒与杂质分离、高效提纯; 实现钒损率 $< 1\%$, 沉钒母液钒含量 $< 0.06\text{g/l}$ 。钒回收率达到 98% 以上。可定向再纯化某些杂质元素, 可通过除杂药剂控制成品中硅浓度 $\leq 0.015\%$ 、钙浓度 $\leq 0.009\%$ 、各别元素浓度均 $\leq 0.005\%$ 、大部分元素浓度 $\leq 0.001\%$ 。

关键词: 高纯钒; 五氧化二钒; 高效提纯; 产品开发

0 前言

提纯五氧化二钒使其纯度 $\geq 99.9\%$ 要求的方法主要有离子交换法和溶剂萃取法。无论是常规的离子交换法还是萃取法生产化工级(99.9%)高纯五氧化二钒均存在以下共性问题。①生产成本居高不下; ②产品质量稳定性差, 极易造成成品合格率直线下降; ③回收率低、工艺繁琐; ④废水产生量大、污染大。

围绕能源级高纯五氧化二钒(99.9%)清洁生产进行研究, 以承钢钒钛技术研究所自主研发的“钒液钙法提钒”产品为基础原料, 开发了以偏钒酸高效溶解—精密过滤—钒盐转型为特色的高效提纯技术路线, 制备出杂质含量低、产品稳定性高、生产成本低的 99.9% 高纯五氧化二钒。

为了更好适应市场, 针对不同高端客户不同需求, 单纯 99.9% 品位高纯钒已不能达到一些高端客户的特殊要求, 品味高、某些特定元素低才能满足要求。本团队经过长期实验研究, 开发出系列短流程、低成本的“目标杂质元素去除方法”, 在保证产品稳定的基础上, 可定向再纯化某些元素, 以满足客户的特殊要求。

1 产品实验

1.1 能源级五氧化二钒(99.9%)产业化技术开发

课题采用承钢钒钛技术研究所自主研发的“钒液钙法提钒”产品为基础原料。开发溶钒净化、沉钒除杂两部法提纯技术路线, 制备出杂质含量少、产品稳定性高的 99.9% 高纯五氧化二钒。

1.1.1 溶钒净化技术研究

①反应温度及时间对原料溶钒率的影响。随着反应温度升高原料溶钒率逐渐升高, 最优反应条件为: 反应温度 100°C , 而随着反应时间延长溶钒率逐渐升高, 但超过 10min 后溶钒率变化不大, 最优反应时间

6min 。溶钒率可达 99% 以上; ②原料溶解过程中, 钒液为饱和的状态下, 反应时间对杂质引入率的影响。随反应温度升高杂质引入总量区别不大, 而影响关系最大的是反应时间, 随着反应时间延长, 杂质引入量逐渐升高, 所以溶钒时间越短越好。综合①、②结论原料溶解温度越高越好, 时间控制在 $5\sim 8\text{min}$ 为宜; ③单位体积内液固比与杂质引入率的影响。随着液固比的增加, 杂质引入率变化不大, 所以溶钒过程中, 将钒液浓度控制为饱和溶液最佳, 钒的过饱和溶液会增加杂质比例。温度可为 65°C , 在钒溶解后, 尽量缩短固相杂质在液相中的溶解时间。

1.1.2 酸化沉钒技术研究

pH 对酸化沉钒转化率的影响。随着 pH 的降低, 转化率逐渐升高, 沉钒母液中钒的含量逐渐降低, 最低可达 37mg/L (行业指标为 80mg/L); 但随着 pH 的再次降低, 沉钒母液中钒的含量变化不大。结合成本考虑 pH 选定范围为 $1.0\sim 3.0$ 之间。

1.2 细化研究——“目标杂质元素”去除方法开发

为了更好适应市场, 针对不同高端客户不同需求, 单纯 99.9% 品位高纯钒已不能达到一些高端客户的特殊要求。目前, 钒电池的开发已突破技术瓶颈, 可以预计未来数年全世界的高纯五氧化二钒的总需求量将提高数倍。届时钒产品市场又将增加一大消费领域。而决定电解液性能根本因素即是其原料杂质含量。随着日本住友公司对钒电池研究不断更新, 对一些元素有更明确、更苛刻要求。例如 Al、Si、Ca 等, 以往 99.9% 高纯钒可以制备出杂质总量很低的电解液, 但 99.9% 高纯五氧化二钒中 Al、Si、Ca 元素也存在超标现象, 为了满足高端客户的大规模需求, 本团队细化杂质走向研究, 开发系列短流程、低成本“目标元素”去除方法, 在保证产品稳定基础上, 可定向再纯化某

些元素,以满足客户的特殊要求。

1.2.1 铝元素的去除

依照国内外高端客户需求,五氧化二钒中 Al 元素含量 $< 0.0032\%$; 而制备 99.9% 五氧化二钒的原料中, Al 含量一般都在 $0.10\% \sim 0.20\%$ 之间; 以往制备的 99.9% 五氧化二钒成品中 Al 含量基本在 0.013 左右, 为了满足不同客户需求, 课题组研经多次试验, 发现一种针对 Al 元素的除杂剂, 该除杂试剂可特定去除 Al 元素而不引入任何其他杂质。单位钒浓度条件下, 加入不同体积的除杂剂, 测试结果如下:

表 1 除杂剂加入量与成品中 Al 含量关系

编号	除杂剂加入量 (mL)	成品中杂质含量 (%)
1	0	0.0090
2	2	0.0022
3	4	0.0013
4	6	0.0014
5	8	0.0051
6	10	0.0077
7	16	0.0173

由测试结果可知, 加入针对 Al 的除杂剂后, Al 含量确实有明显的效果, 随着除杂剂的增多, Al 被去除的量也增多, 但随着加入量的继续增加, Al 会出现反溶现象。所以综合考虑成本及除杂效果, 除杂剂加入量最优选择为, 单位钒浓度内加入 4mL 铝的除杂剂。此成品中 Al 含量完全满足钒电池电解液的要求。

1.2.2 钙元素的去除

钒电池电解液杂质中 Ca 元素理想含量为 $< 0.0064\%$; 而制备 99.9% 五氧化二钒的原料中, Ca 含量一般都在 0.060% 左右; 以往制备的 99.9% 五氧化二钒成品中 Ca 含量基本在 $0.01\% \sim 0.02\%$ 之间, 为了满足不同客户需求, 课题组研经多次试验, 发现一种针对 Ca 元素的除杂剂, 该除杂试剂可特定去除 Ca 元素而不引入任何其他杂质。单位钒浓度条件下, 加入不同体积的除杂剂, 测试结果如下:

表 2 除杂剂加入量与成品中 Ca 含量关系

编号	除杂剂加入量 (mL)	成品中杂质含量 (%)
1	0	0.02076
2	2	0.01211
3	4	0.00563
4	6	0.00615

5	8	0.00536
6	10	0.00501
7	20	0.00592

由测试结果可知, 加入针对 Ca 的除杂剂后, Ca 含量确实有明显的效果, 随着除杂剂的增多, Ca 被去除的量也增多, 但随着加入量的继续增加, Ca 去除量不在有明显变化。所以综合考虑成本及除杂效果, 除杂剂加入量最优选择为, 单位钒浓度内加入 4mL 铝的除杂剂。此成品中 Ca 含量完全满足钒电池电解液的要求。

1.3 制备高纯五氧化二钒 (99.9%) 过程主要杂质走向研究

由过程主要杂质走向可以看出, 铝、砷、铬、铁、钾在溶钒过程中大部分保留于滤渣中; 钙、钠、硅在沉钒过程中保留在液相。钙、铁、钠、硅可在两个步骤中都去除一部分。

1.4 产品回收率的影响

根据本文试验数据, 可以计算出整个工艺的回收率:

$$\eta = \text{溶钒率} \times (1 - \text{沉淀率}) \times \text{沉钒率} = 100\% \times (1 - 3.84\%) \times 99.6\% = 98.64\%$$

由此可见, 用溶钒净化、沉钒除杂法提纯致 99.9% 五氧化二钒工艺中, 可以获得较高的整体回收率以及很高的精钒品位。与其他工艺相比, 本工艺钒回收率较高。与传统的钠化焙烧工艺相比, 本工艺不产生有害气体、废水和废气, 对环境更为友好, 节约了相当一部分的环保投资, 具有广阔的发展潜力。

1.5 产品分析

1.5.1 产品稳定性研究

经过上述单因素试验, 平行制备 20 份产品试样, 测试其品位, 测试结果如下:

表 3 各批次产品品位测定结果

	品味	编号	品味
1	99.949	11	99.942
2	99.947	12	99.966
3	99.968	13	99.966
4	99.917	14	99.953
5	99.956	15	99.937
6	99.949	16	99.960
7	99.939	17	99.930

8	99.929	18	99.910
9	99.959	19	99.940
10	99.924	20	99.960

从测试结果显示, 本方法提纯 99.9% 五氧化二钒合格率为 100%。其中品位达到 99.94% 以上的占 65%; 品位达到 99.96% 以上的占 25%; 说明本方法制备的 99.9% 五氧化二钒产品稳定性高。随机抽取 3 份试样, 测试其杂质, 产品指标如下:

表 4 产品杂质测定结果

实验编号	Al	Ca	Cr	Fe	K	Si
1	0.00218	0.00511	0.0029	0.00515	0.00153	0.01202
2	0.00133	0.00563	0.001	0.00447	0.00322	0.01261
3	0.00137	0.00595	0.0009	0.00426	0.00107	0.00865

从测试结果显示, 本方法提纯 99.9% 五氧化二钒中, 各杂质含量平行性好, 数值基本稳定在一个范围内; 说明本方法制备的 99.9% 五氧化二钒产品杂质含量较稳定。

1.5.2 产品 XRD 分析

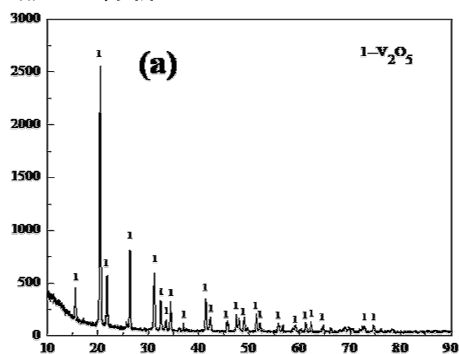


图 1 五氧化二钒的 XRD 衍射分析



图 2 自产 99.9% 级五氧化二钒外观

本课题制备的高纯五氧化二钒经 XRD 分析, 得到结果见图 1。由图 1 可知, 实验制得的产品主峰主要为五氧化二钒的衍射峰, 几乎不存在其他杂质物相

的衍射峰, 这也从实践上论证了实验方案的可行性。

1.5.3 99.9% 级五氧化二钒产品外观

见图 2。

2 结论

提纯五氧化二钒使其纯度 $\geq 99.9\%$ 要求的方法主要有离子交换法和溶剂萃取法。常规的离子交换法与萃取法生产化工级 (99.9%) 高纯五氧化二钒均存在以下共性问题。①生产成本居高不下; ②产品质量稳定性差, 极易造成成品合格率直线下降; ③回收率低、工艺繁琐; ④废水产生量大、污染大。

本课题围绕提高化工级 (99.9%) 高纯五氧化二钒清洁生产进行研究, 以承钢钒钛技术研究所自主研发的“钒液钙法提钒”产品为基础原料, 开发了以偏钒酸高效溶解—精密过滤—钒盐转型为特色的高效提纯技术路线, 通过多组单因素试验, 确定了溶钒的最佳温度, 除杂条件, 钒盐转型最佳温度 pH 条件。

为满足不同高端客户不同需求, 本团队经多次试验研究, 开发出系列短流程、低成本的“目标杂质元素”去除方法。在保证产品稳定基础上, 可定向再纯化某些杂质元素, 目前可通过除杂药剂控制成品中硅浓度 $\leq 0.015\%$ 、钙浓度 $\leq 0.009\%$ 、各别元素浓度均 $\leq 0.005\%$ 、大部分元素浓度 $\leq 0.001\%$ 。已满足大部分客户的要求。

该技术路线简单易操作、长期试验证明产品稳定性高、可特定除杂、无废气废水有害物质排放、钒回收率达到 98% 以上。实现了 99.9% 高纯五氧化二钒的低成本、高效率、清洁化生产, 产品质量达到国际高端客要求。

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, 200510031722.4. [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.
- [3] 黄道鑫, 陈厚生, 杨根土, 等. 提钒炼钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 67-68.
- [4] 张中豪. 钙化焙烧冶炼 V_2O_5 新工艺研究 [J]. 新工艺新技术, 1999, 3(13): 23-24.
- [5] 宾智勇. 钒矿石无盐焙烧提取五氧化二钒试验 [J]. 钢铁钒钛, 2006, 27(1): 22-23.

专项名称: 重大科技成果转化专项; 项目名称: 大型储能用钒电解液材料清洁制备及产业化; 项目编号: 21284402Z。