

# 高纯度五氧化二钒制备技术研究进展

张贵刚<sup>1,2</sup>, 陈孝娥<sup>2</sup>, 崔旭梅<sup>2\*</sup>, 刘甜甜<sup>1,2</sup>, 蓝德均<sup>2</sup>

(1. 西华大学, 四川 成都 610039; 2. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:**介绍了高纯度五氧化二钒的制备方法,并对各种提纯工艺的技术原理以及工艺流程进行了阐述。对各种提纯方法的优缺点进行分析和综合比较后指出,化学沉淀法具有对设备要求低、操作简便、生产成本低等优点,适用于高纯度五氧化二钒的工业化大规模生产。

**关键词:**五氧化二钒; 杂质; 提纯

中图分类号: TF814.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0054-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.013

## Research progress of the production process of high-purity vanadium pentoxide

ZHANG Gui-gang<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-e<sup>2</sup>, CUI Xu-mei<sup>2\*</sup>, LIU Tian-tian<sup>1,2</sup>, LAN De-jun<sup>2</sup>

(1. Xihua University, Chengdu 610093, China; 2. Panzhihua University, Panzhihua 610000, China)

**Abstract:** The production methods for high-purity vanadium pentoxide are introduced. The technical principles and process flows of these methods are described. The advantages and disadvantages of these methods are analyzed. By comprehensive comparison, a conclusion is drawn that the chemical precipitation method has the advantages of simple process, low cost and easy operation, which is suitable for the industrialized production of high-purity vanadium pentoxide.

**Key words:** vanadium pentoxide; impurities; purification

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<sup>[1]</sup>。

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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。概述了高纯五氧化二钒的制备工艺流程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比较,试图找到一种高效、低成本的钒提纯方法。

## 1 高纯五氧化二钒的制备工艺流程

高纯五氧化二钒的制备主要以工业级多钒酸铵、偏钒酸铵或粗钒为原料。原料通过加碱溶解并除杂后,重新加入铵盐沉钒。最后,将所得到的高纯钒酸铵煅烧分解为五氧化二钒<sup>[4]</sup>。高纯五氧化二

钒的制备工艺流程如图1所示。

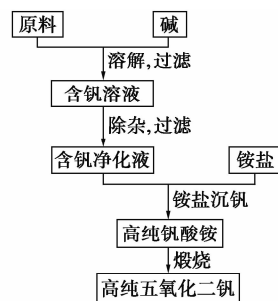


图1 高纯五氧化二钒生产工艺流程图

## 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、结晶法,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

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-10-0946); 四川省科技创新研究团队建设项目(2015TD0008)

作者简介: 张贵刚(1990-), 男, 硕士生; 崔旭梅(1975-), 女, 博士, 教授, 主要从事钒钛系新能源材料方面的研究, 通讯联系人, 0812-3374019, cuixumei@163.com。

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<sup>[5]</sup>。萃取法提纯可分为萃取剂萃取钒和萃取剂萃取杂质2种方式。

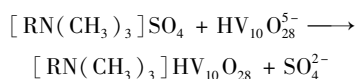
萃取钒是使用有机萃取剂将溶液中的钒萃取到有机相,再使用反萃取剂将钒反萃取到水相,以达到钒与其他杂质分离的目的。其中,最常用的萃取剂为P204(2-乙基己基磷酸)<sup>[6]</sup>。萃取剂萃取钒的方法主要用于对含钒浸出液进行反复多级萃取,从而使钒溶液得到净化。

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。宁朋歌等<sup>[7]</sup>在专利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、磷钨钒、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 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 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<sup>[8-9]</sup>。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<sup>[10]</sup>。

## 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<sup>[11]</sup>。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<sup>[10]</sup>:



牛磊等<sup>[12]</sup>在专利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<sup>[13]</sup>。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<sup>[14]</sup>。

### 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<sup>[15]</sup>。

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<sup>[16]</sup>,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。邓时胜<sup>[17]</sup>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 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 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 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 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一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<sup>[18]</sup>。

彭穗等<sup>[19]</sup>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%。

陈东辉等<sup>[20]</sup>在专利 CN104538660A 中将钙盐沉钒与铵盐沉钒 2 种沉钒方式结合,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。

## 2.4 结晶法

结晶法是根据物质在不同条件下的溶解度不同的原理,通过改变条件,降低钒酸钠在溶液中的溶解度,并使其结晶成固体<sup>[21]</sup>。结晶法提纯钒分为自然结晶和加入结晶剂结晶 2 种方式<sup>[22]</sup>。

### 2.4.1 自然结晶

自然结晶提纯是通过浓缩含钒溶液,然后降低溶液温度,使钒酸钠的溶解度降低,并析出钒酸钠晶体。从而使钒转移至固相,杂质留在液相中。为加快结晶速度和提高结晶率,可在结晶过程中加入适量晶种结晶<sup>[23]</sup>。

杨林江等<sup>[24]</sup>在专利 CN104477992A 中公开了结晶法制备高纯度五氧化二钒的方法。该方法以多钒酸铵为原料,加碱返溶,得到钒酸钠溶液;将过滤后的钒酸钠溶液冷却到 2~5℃,结晶出偏钒酸钠晶体;过滤,将偏钒酸钠晶体加水溶解,并加入铵盐沉

钒。煅烧偏钒酸铵后,可得到高纯度的五氧化二钒。

采用自然结晶的方法能有效地将钒与其他杂质分离,但是由于需要加热浓缩、冷却结晶等步骤,导致了能量消耗大,生产周期长。此外,一部分钒仍在原溶液中未结晶出来,造成钒的损失加大。

### 2.4.2 加结晶剂结晶

加入结晶剂结晶的方法是向钒液加入结晶剂(一般为有机溶剂),从而降低钒酸钠在溶液中的溶解度,使其结晶出来。通常使用的结晶剂为低碳醇等有机溶剂。

陈文龙等<sup>[25]</sup>在专利 CN104495927A 中公开了一种高纯五氧化二钒的制备方法。该方法是以多钒酸铵为原料,用氢氧化钠溶液在 80~90℃ 下溶解,得到 pH 为 10~13 的钒酸钠溶液;过滤,向钒酸钠溶液中加入乙醇(结晶剂),结晶得到钒酸钠晶体;将得到的偏钒酸钠固体加水返溶,并加入铵盐沉钒。最后煅烧得到的五氧化二钒纯度在 99.9% 以上,金属杂质含量低。溶液中的乙醇经过精馏后循环利用。

加结晶剂结晶的方法可使钒快速从溶液中结晶出来,缩短了生产周期,并且减少了钒的损失。但是结晶剂的循环再生需要通过精馏等手段,从而使生产工艺复杂化。同时,所消耗的能量亦很大。

## 2.5 联合制备法

该方法是将 2 种或 2 种以上不同的提纯方法相结合,多级净化的方法。联合制备的方法充分利用了不同提纯方法的优点,使各种提纯方法的优缺点互补,以制备出高纯度的五氧化二钒。祁建等<sup>[26]</sup>在专利 CN104386747A 中公开了一种离子交换法制备高纯度钒氧化物的方法,主要内容为:以多钒酸铵为原料,加碱溶解,并调节溶液 pH 至 7~8,向所得钒溶液中加入复合絮凝剂进行初步除杂;将初步净化后的含钒溶液通过离子交换系统,得到深度净化液;向净化后的钒溶液中通入氨气并调整 pH 至 9~10,冷却结晶得到偏钒酸铵晶体;最后得到的五氧化二钒纯度在 99.9% 以上。

单独使用阴离子交换树脂提纯时,溶液中部分杂质阴离子也与离子交换树脂的活性官能团发生离子交换反应<sup>[13]</sup>,从而导致除杂不彻底。与传统的离子交换法相比,化学除杂-离子交换提纯钒的方法利用了化学方法进行初步除杂,有效降低了原液中杂质的含量,尤其是阴离子杂质的含量,从而使产品的纯度更高。与传统的化学除杂方法相比,该方法

避免了除杂不彻底、除杂剂带入新杂质、产品质量不稳定等缺点。但是该方法存在着生产周期长、生产过程会产生大量废水等缺点。

### 3 结语

综上所述,以上几种方法制备高纯五氧化二钒均存在生产周期长的缺点。其中,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。

通过综合比较上述5种提纯钒的方法可得: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。由于各种提纯方法的除杂范围有限,将多种提纯方法有机结合,可使它们的优缺点互补。因此,为简化钒提纯工艺,选择合理的提纯方法进行有机结合,可能成为今后高纯五氧化二钒制备的主要研究方向。

### 参考文献

[1] 夏玉丹,宋辉,杨斌. 浅谈五氧化二钒的市场状况和生产工艺[J]. 贵州化工,2011,36(4):17-18.

[2] Zeng Li, Cheng Chu Yong. Recovery of molybdenum and vanadium from synthetic sulphuric acid leach solutions of spent hydrodesulphurization catalysts using solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2010,101(3):141-147.

[3] 陈亮. pH值和温度对酸性铵盐沉钒影响研究[J]. 稀有金属, 2010,34(6):924-929.

[4] 张蕴华. 五氧化二钒的生产工艺及其污染治理[J]. 广东化工, 2006,33(4):77-79.

[5] 祁健,黄荣艳,石立新,等. 萃取提钒工艺研究进展[J]. 北方钒钛,2013,1(2):26-29.

[6] 王成彦,尹飞,居中军,等. 一种石煤钒矿硫酸浸出液制备五氧化二钒的方法:CN,102181635[P]. 2011-09-14.

[7] 宁朋歌,曹洪斌,张懿,等. 一种胺类萃取杂多酸杂质制备高纯钒的方法:CN,103540745[P]. 2014-01-29.

[8] Krzysztof Mazurek. Recovery of vanadium potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching precipitation and ion exchange processes[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 26-31.

[9] 蒋霖. 钒铬溶液中钒铬提取及分离工艺研究进展[J]. 钢铁钒钛,2014,(6):52-59.

[10] 姬云波,童雄,叶国华. 提钒技术的研究现状和进展[J]. 国外金属矿选矿,2007,44(5):10-13.

[11] 王斌. 石煤浸出液离子交换法提钒的研究[J]. 钢铁钒钛,2007, 28(1):22-25.

[12] 牛磊,刘景槐,贾绍本,等. 一种粗钒制备高纯五氧化二钒的方法:CN,103663557[P]. 2014-03-26.

[13] 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,2007,31(3):362-366.

[14] 曾美云,张萍,汤志勇. 含钒碱浸液除硅试验研究[J]. 湿法冶金,2011,30(2):159-162.

[15] 侯海军. 高纯偏钒酸铵的制备技术研究[J]. 钢铁钒钛,2013,34(3):29-32.

[16] 刘新运,戴子林,郝文斌,等. 红钒碱溶法制备高纯 $V_2O_5$ 的研究[J]. 中国标准导报,2014,(4):65-67.

[17] 邓时胜. 偏钒酸铵的提纯方法以及高纯度五氧化二钒的制备方法:CN,102531054[P]. 2012-07-04.

[18] 殷兆迁,郭继科,陈双全,等. 钠化钒液水解沉钒的研究[J]. 钢铁钒钛,2015,36(3):16-20.

[19] 彭穗,程兴德,蒋仁贵,等. 一种高纯度五氧化二钒的制备方法:CN,102923775[P]. 2013-02-13.

[20] 陈东辉,祁健,石立新,等. 一种适用于全钒液流电池的高纯度钒氧化物制备方法:CN,104538660[P]. 2015-04-22.

[21] 张海德,李琳,郭祀远. 结晶分离技术新进展[J]. 现代化工, 2001,21(5):13-16.

[22] 殷兆迁,李千文,彭一村,等. 偏钒酸钠制取技术研究[J]. 钢铁钒钛,2015,36(2):18-23.

[23] Zhang Yan, Wang Shaona, Zhou Xing, et al. Separation of sodium vanadate in alkaline multi-component system[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010,10(4):660-66.

[24] 杨林江,程兴德,蒋仁贵,等. 五氧化二钒的制备方法:CN, 104477992[P]. 2015-04-01.

[25] 陈文龙,彭穗,曹敏,等. 制备五氧化二钒的方法:CN, 104495927[P]. 2015-04-08.

[26] 祁健,陈东辉,石立新,等. 一种离子交换法制备高纯度钒氧化物的方法:CN,104386747[P]. 2015-03-04. ■