

从钒电池废电解液中回收钒制备五氧化二钒的工艺研究

彭荣华

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭411201)

摘要:研究了氯酸钠氧化法与酸性铵盐沉钒法回收钒电池废电解液中钒制备五氧化二钒的工艺,分析了回收过程的工艺原理,考察了氯酸钠摩尔分数对钒回收的影响,同时也考察了钒液质量浓度、钒液 pH、沉钒温度、加铵系数 K 和沉钒时间对沉钒率的影响。结果表明: NaClO_3 对钒电池废电解液的氧化是影响钒回收率的关键工艺过程,最佳 $n(\text{V}^{4+}):n(\text{NaClO}_3)$ 为 1:0.2,最佳 $n(\text{V}^{3+}):n(\text{NaClO}_3)$ 为 1:0.4;酸性铵盐沉钒的最佳工艺条件为钒液质量浓度为 20~30 g/L, pH 为 2.0~2.5,沉钒温度为 80~90℃,加铵系数 K 为 0.5~0.7,沉钒时间为 100~120 min。该工艺具有钒回收率高,成本低,操作简便,对环境友好等优点,在最佳工艺条件下钒的回收率可高达 98.9% 以上,为钒电池废电解液的回收利用提供了一条新途径。

关键词: 钒电池;废电解液;回收;多钒酸铵;五氧化二钒

中图分类号: TQ135.1; X781.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0064-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.016

Technological study on vanadium recovery from waste electrolyte solutions of vanadium redox-flow battery to prepare vanadium pentoxide

PENG Rong-hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The process for recovery of vanadium from waste electrolyte solutions of vanadium redox-flow battery is studied to prepare vanadium pentoxide, by using sodium chlorate oxidation and acidic ammonium salt precipitation method. The technological principle of the recovery process is analyzed. The effect of sodium chlorate dosage on vanadium recovery is investigated. The influences of concentration of vanadium solution, vanadium solution pH value, precipitation vanadium temperature, ammonification K and precipitation vanadium time on precipitation vanadium rate are also studied. The results show that the key process for vanadium recovery rate is the oxidation of waste electrolyte solutions with NaClO_3 . The best molar ratio of $\text{V}^{4+}/\text{NaClO}_3$ and $\text{V}^{3+}/\text{NaClO}_3$ is 1.0:0.2 and 1.0:0.4, respectively. The optimum process conditions of acidic ammonium salt precipitation vanadium are as follows: 20~30 g/L of concentration of vanadium solution, 2.0~2.5 of pH, 80~90℃ of precipitation vanadium temperature, 0.5~0.7 of ammonification K and 100~120 minutes of precipitation vanadium time. Under the optimal condition, the recovery rate of vanadium is over 98.9%. This process has advantages of high vanadium recovery rate, low recycling cost, easy operation and friendly environment, which provides a new route to recycle and reuse waste electrolyte of vanadium flow battery.

Key words: vanadium redox-flow battery; waste electrolyte solutions; recovery; ammonium poly vanadate; vanadium pentoxide

全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)是一种新型清洁的电化学能源储存装置,与传统的铅酸蓄电池、镍氢电池相比,具有使用寿命长,能量转换效率高,容量可根据用户要求调整,安全性能高和环境友好等特点,是太阳能、风能等可再生能源和电能削峰、填谷等规模化储能的理想电源形式,近来发展迅速且已进入实用化阶段^[1-3]。钒电解液是钒电池的主要组成部分,其由钒离子和硫酸组成,其正极由 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原电对组成,负极由 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 氧化还原电对组成^[4-5]。近几年来,随着钒电池的兴起,钒电解液的生产量及用量越来越大。但是,随

着电池系统不断地进行充、放电,钒电解液的基本参数会发生改变,主要表现为硫酸浓度及钒离子浓度发生变化,电解液出现结晶、沉淀,正负极的钒离子价态不均衡等,导致钒电池能量失衡而无法正常使用^[6-7]。失效钒电解液的有效处理及利用是许多钒电解液生产企业及使用单位亟待解决的问题。而现有技术主要集中于钒电解液、钒电池电极材料及隔膜材料的制备方面,对于钒电池废电解液的回收处理技术的研究却很少。另外,在我国开展钒废弃物的资源化利用不仅可以提高对钒资源的利用水平,而且也是解决钒废弃物污染的有效途径。

钒是一种重要的有色金属,钒及其合金被广泛地用于冶金、石油化工、国防工业及超导体等新技术领域^[8]。笔者以钒电池废电解液为原料,研究回收其中的钒制备 V_2O_5 的工艺,不仅使钒电池废电解液中的钒得到充分二次利用,而且可以开辟以钒电池废电解液资源化利用治理钒污染的新途径。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

钒电池废电解液取自湖南汇锋高新材料有限公司,其主要化学成分如表 1 所示;浓 H_2SO_4 、 $NaOH$ 、 $NaClO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

表 1 钒电池废电解液的主要化学成分 (mol/L)

	T_V	$c(H_2SO_4)$	$c(V^{5+})$	$c(V^{4+})$	$c(V^{3+})$	$c(V^{2+})$
正极电解液	1.18	1.75	0.76	0.42	—	—
负极电解液	1.53	1.58	—	—	1.17	0.36

SF-1L 双层玻璃反应釜,成都康宇科技有限公司生产;XC-235W 全封闭式加热制冷循环器,南京宁凯仪器有限公司生产;T-50(1 L)溶剂过滤器,南京宁凯仪器有限公司生产;CRTX-4-13 型马弗炉,沈阳长城工业电炉厂生产;A-6300 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES),美国热电公司生产;ZDJ-5 型雷磁电位滴定仪,上海精密仪器有限公司生产;pHS-3C 型酸度计,上海科学仪器厂生产;MA200 型电子分析天平,上海良平仪器仪表有限公司生产。

1.2 试验方法

试验工艺流程如图 1 所示。

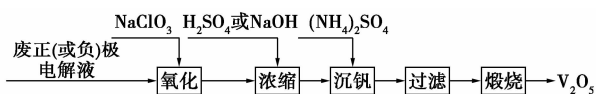


图 1 钒电池废电解液回收处理工艺流程

1.2.1 钒电池废电解液的氧化

根据钒电池废电解液中各价态钒离子浓度,按一定比例加入 $NaClO_3$,在常温条件下对废电解液进行深度氧化,使钒电池废电解液中的低价态钒全部被氧化成五价钒。

1.2.2 浓缩

若氧化后得到的钒溶液中钒质量浓度较低,则通过加热浓缩的方式将其浓缩至钒溶液质量浓度(折合 V_2O_5 质量浓度)为 $20 \sim 30$ g/L 左右,并用浓

H_2SO_4 或 $NaOH$ 溶液将浓缩液的 pH 调节至 $2.0 \sim 2.5$;若氧化后得到的钒溶液中钒质量浓度较高,则用去离子水将其稀释至钒溶液质量浓度为 $20 \sim 30$ g/L 左右,并用浓 H_2SO_4 或 $NaOH$ 溶液将浓缩液的 pH 调节至 $2.0 \sim 2.5$ 。

1.2.3 沉钒

在 $80 \sim 90^\circ C$ 条件下,向浓缩液中加入一定量的 $(NH_4)_2SO_4$,搅拌沉钒 $100 \sim 120$ min,抽滤,将滤饼置于马弗炉中于 $450 \sim 600^\circ C$ 条件下进行煅烧,即可得到砖红色粉状的五氧化二钒产品。

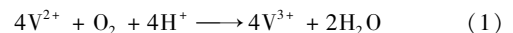
1.3 分析检测方法

钒电池正、负极废电解液中不同价态钒离子的质量浓度及总钒质量浓度按文献[9]中所述的方法测定;钒溶液中的全钒质量浓度及产品五氧化二钒质量浓度采用高锰酸钾-硫酸亚铁铵滴定法(YB/T 5328—2009)测定;钒溶液及产品杂质离子质量浓度采用 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 回收原理

钒电解液是由钒离子和硫酸组成,其钒离子在正极电解液中存在 VO^{2+} 和 VO_2^+ 2 种价态,在负极电解液中存在 V^{3+} 和 V^{2+} 2 种价态。但是 V^{2+} 极不稳定,在有空气存在的条件下会立刻被氧化成 V^{3+} 。因此,负极电解液接触空气后,其中的 V^{2+} 离子会被氧化成 V^{3+} 离子。其化学反应式如下:



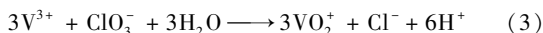
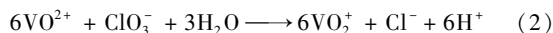
为了有效地回收含钒废电解液中的钒,笔者采用向含钒废电解液中添加氧化剂的方法,先将含钒废电解液中的低价态钒全部氧化成五价钒,再用可溶性铵盐进行沉钒,以回收含钒废电解液中的钒。然而,在用可溶性铵盐沉钒时,低价钒不能被沉淀出来^[10]。可见,在对钒电池废电解液氧化时,若其中的低价钒未完全转化成五价钒,将会严重影响到钒的回收率。因此,在本工艺方法中,低价钒的氧化是影响钒电池废电解液中钒回收率的关键工艺过程。

五价钒离子在溶液中的聚集状态与溶液酸度有关,在酸性条件下,五价钒以多钒酸根形式存在于溶液中;在碱性条件下,五价钒离子主要以偏钒酸根形式存在于溶液中^[11-12]。因此,在酸性条件下,向五价钒溶液中加入可溶性铵盐,只要控制好沉钒条件,即可使溶液中的五价钒以多钒酸铵的形式沉淀出来,然后经煅烧即可得到五氧化二钒产品,从而使废电解液中的钒得到回收和利用。

2.2 氧化剂的选择及其用量的确定

2.2.1 氧化剂的选择

本试验中选择氧化剂的基本原则是尽量少向体系中引入额外的杂质元素,且引入的杂质元素在后续工序中容易与目标产物分离,所选择的氧化剂能够将含钒废电解液中低价态钒氧化成高价态钒,且对低价态钒具有很强的氧化性能。满足上述要求的氧化剂种类较多,如高氯酸、氯酸、次氯酸钠、氯酸钠等。由于高氯酸或氯酸会提高体系酸度而增加后续碱的用量,而次氯酸钠稳定性差,因此笔者选择氯酸钠作为氧化剂对钒电池废电解液进行氧化,其正极电解液的氧化反应和负极电解液的氧化反应分别如下:



2.2.2 氯酸钠用量的确定

准确量取正、负极废电解液各 500 mL,分别置于不同的反应釜中,在室温条件下,通过改变 NaClO_3 的用量,分别进行一系列正、负极废电解液的氧化反应试验,结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 钒电池正极废电解液的氧化试验结果

$n(\text{V}^{4+}) : n(\text{NaClO}_3)$	残余 V^{4+} 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1.0:0.17	0.09
1.0:0.18	0.05
1.0:0.19	0.02
1.0:0.20	0
1.0:0.21	0

表 3 钒电池负极废电解液的氧化试验结果

$n(\text{V}^{3+}) : n(\text{NaClO}_3)$	残余 V^{3+} 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1.0:0.34	0.08
1.0:0.36	0.04
1.0:0.38	0.01
1.0:0.40	0
1.0:0.42	0

从表 2 和表 3 可以看出,随着 NaClO_3 用量的增加,正、负极钒电解液中低价钒离子的残余量逐渐减少,但是氧化剂 NaClO_3 用量过多对环境极为不利,同时也会影响到回收处理的成本。因此,对于正极废电解液而言,以 $n(\text{V}^{4+}) : n(\text{NaClO}_3)$ 为 1:0.2 较为适宜;对负极废电解液而言,以 $n(\text{V}^{4+}) : n(\text{NaClO}_3)$ 为 1:0.4 较为适宜。

由于钒电池废电解液的氧化过程是影响钒回收率的关键过程,因此在试验过程中可以通过对溶液

中五价钒含量和总钒含量进行分析来严格控制氧化过程及氧化剂用量,若二者分析结果一致,则说明电解液中低价态钒全部被氧化成了五价钒。

2.3 沉钒工艺条件的确定

2.3.1 钒液质量浓度对沉钒率的影响

沉钒时钒液质量浓度对钒收率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着钒液质量浓度的增加,沉钒率逐渐提高;当钒液质量浓度小于 20 g/L 时,沉钒率低于 95%;当钒液质量浓度为 20 g/L 时,沉钒率已达 95.8%;当钒液质量浓度为 30 g/L 时,沉钒率达 99.5% 以上;当钒液质量浓度超过 30 g/L 后,沉钒率增加幅度很小。因此,综合沉钒速率、沉钒率及五氧化二钒质量,将沉钒时钒液质量浓度控制在 20 ~ 30 g/L 较为合适。

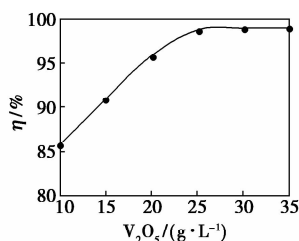


图 2 钒液质量浓度对沉钒率的影响

2.3.2 pH 对沉钒率的影响

沉钒时钒液 pH 对沉钒率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,pH 在 2.5 以下时,随着 pH 的升高,沉钒率不断提高;当 pH 超过 2.5 以后,沉钒率却反而下降。这是因为随着 pH 的增加,溶液中的钒以多钒酸根形式存在的量也在不断增加,加入铵盐时生成多钒酸铵沉淀的量就越多,即沉钒率不断提高,但 pH 超过一定范围后,五价钒在溶液中的聚集状态会发生变化,不利于被铵盐沉淀析出^[13-14],导致沉钒率降低。因此,沉钒时将钒液 pH 控制在 2.0 ~ 2.5 较为合适。

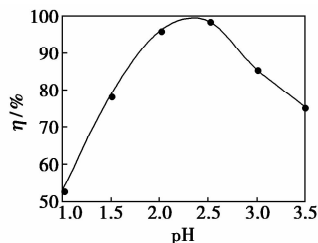


图 3 pH 对沉钒率的影响

2.3.3 温度对沉钒率的影响

沉钒时钒液温度对沉钒率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着沉钒温度的提高,沉钒率不断

增加。这是因为沉钒时形成晶核的速率随温度上升而增加,沉钒反应速率也会随温度上升而增加,即沉钒率会提高。当沉钒温度达 80℃ 时,沉钒率达 98.78% 左右,但当沉钒温度超过 90℃ 以后,沉钒率呈平缓趋势。因此,沉钒温度以 80~90℃ 为宜,既降低了能耗,又确保了溶液中的五价钒以多钒酸铵的形式最大程度地从溶液中沉淀下来。

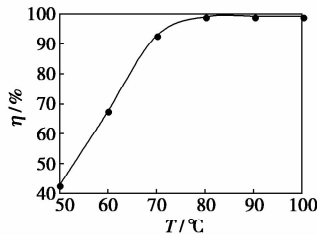


图4 温度对沉钒率的影响

2.3.4 加铵系数 K 对沉钒率的影响

沉钒时加铵系数 K (K 为沉钒时加入的硫酸铵与钒液中 V_2O_5 的质量比) 对沉钒率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, K 值大于 0.5 时,沉钒率大于 98.5%; K 值小于 0.5 时,由于 NH_4^+ 不足,沉钒时复分解反应不完全,导致沉钒率低,滤液中钒含量高,造成钒的损失; K 值大于 0.7 后,虽然有利于提高复分解反应的速率,但沉钒率提高的幅度很小,而且硫酸铵的消耗量也增加。因此,沉钒时加铵系数 K 以 0.5~0.7 为宜。

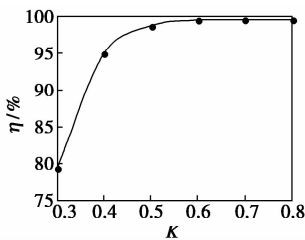


图5 加铵系数 K 对沉钒率的影响

2.3.5 沉钒时间对沉钒率的影响

将钒液浓缩至含钒 25.45 g/L,在 pH = 2.2,温度为 85℃,加铵系数 $K = 0.6$ 的条件下,考察沉钒时间对沉钒率的影响,结果如表 4 所示。

表4 沉钒时间对沉钒率的影响

沉淀时间/min	40	60	80	100	120	140
滤液中残留钒/(g·L ⁻¹)	3.52	2.17	1.25	0.28	0.27	0.26
沉钒率/%	86.64	91.76	95.26	98.94	98.98	99.01

铵盐的沉钒过程属于复分解反应过程,也是多钒酸铵晶核形成和长大的过程,需要有一定的孕育

和反应陈化时间^[15]。由表 4 可以看出,随着沉钒时间的延长,沉钒率上升明显;当沉钒时间达 100 min 后,沉钒率达 98.9% 以上,滤液中残留钒(以 V_2O_5 计)的质量浓度仅 0.28 g/L;当沉钒时间超过 100 min 以后,再延长沉淀时间,沉钒率增加不明显。因此,在既满足钒的沉钒率而又不影响操作周期的情况下,将沉钒时间控制在 100~120 min 较为适宜。

3 产品质量及效益分析

按本试验中所确定的工艺路线及最佳工艺条件,在湖南汇锋新能源有限公司的试验装置上处理了 1 m³ 的正极含钒废电解液(其主要化学成分如表 1 所示),回收得到了 105.77 kg 五氧化二钒,产品外观为砖红色粉末,五氧化二钒质量分数达 98.82%,且产品中杂质的质量分数基本符合五氧化二钒(YB/T 5304—2011)标准中的规定值,如表 5 所示。

表5 产品质量分析结果

表5 产品质量分析结果							$w/\%$
V_2O_5	Si	Fe	$Na_2O + K_2O$	Cr	S	As	P
97.82	0.14	0.09	0.87	0.012	0.055	0.013	0.027

回收处理 1 m³ 的正极含钒废电解液,其回收成本约 0.08 万元,而纯度在 98% 以上五氧化二钒市场价约为 6.8 万元/t。因此,回收处理 1 m³ 的正极含钒废电解液而制备五氧化二钒可带来 0.6 万元以上的直接经济效益。

4 结论

(1) 低价钒的氧化是影响钒电池废电解液钒回收率的关键工艺过程,在对废电解液氧化过程中,控制氧化剂 $NaClO_3$ 的最佳用量:钒电池正极废电解液氧化时, $n(V^{4+}) : n(NaClO_3)$ 为 1:0.2;负极废电解液氧化时, $n(V^{3+}) : n(NaClO_3)$ 为 1:0.4。

(2) 最佳沉钒条件:钒液质量浓度为 20~30 g/L, pH 为 2.0~2.5,沉钒温度为 80~90℃,加铵系数为 0.5~0.7,沉钒时间为 100~120 min。

(3) 该工艺具有过程简便,操作条件温和,回收成本低等优点,且滤液中残留钒质量浓度低于 0.3 g/L,钒回收率达 98.9% 以上。

(4) 该工艺以钒电池废电解液为原料生产具有较高附加值的五氧化二钒,既解决了废钒液对环境污染问题,又开辟了废钒液资源化利用的途径,符合国家循环经济的产业政策,具有推广应用价值。

(下转第 69 页)

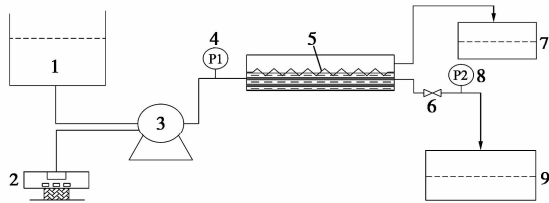
效果的影响。通过对 CS、q-CS 与金属离子在此过程的相互作用以及超滤特性的研究,探索 CS 及 q-CS 强化-超滤过程的机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC, 质量分数 $\geq 72\%$), Alfa Aesar 试剂有限公司生产;壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$), 国药集团化学试剂有限公司生产;亚硫酸氢钠、过硫酸铵等均为分析纯。

红外吸收光谱仪, Nicolet-360 型, 美国 Nicolet 公司生产; X 射线衍射仪(XRD), X'Pert Pro MPD 型, 荷兰 Philips 公司生产;环境扫描电镜(ESEM), XL-30 型, 荷兰 Philips 公司生产, 用于观察所制备的聚砜(PSF)超滤膜的表面形貌;采用错流的超滤膜评价仪(见图1, 厦门溢盛环保科技有限公司生产)评价该工艺对 Cr(VI) 的去除效果。



1—料液槽;2—高压泵的变频器;3—高压泵;4—压力表1;
5—平板膜;6—调节阀;7—渗透液槽;8—压力表2;9—截留液槽

图1 超滤装置流程示意图

1.2 材料的制备

1.2.1 壳聚糖季铵盐

以亚硫酸铵-过硫酸铵为引发剂,在氮气保护下,引发 DMC 接枝壳聚糖。反应过程中,首先是壳聚糖链上葡萄糖胺环上 2,3 位置上的 2 个碳原子中的 1 个被氧化,碳键断裂,在未被氧化的胺基碳上产生初级自由基,再引发 DMC 单体进行聚合^[9],反应方程式如图 2 所示。在恒温水浴(30℃)中,用质量分数为 1.0% 的乙酸溶液溶解壳聚糖,待溶解后加入 DMC,并添加引发剂(时间控制在 20~30 min)。将反应后溶液移至 500 mL 烧杯中,加入丙酮至沉淀完全,而后静置、过滤,得到 q-CS 的粗制产品。用丙酮对粗产品进行抽提后,置于真空干燥箱中干燥得精制壳聚糖季铵盐产品。

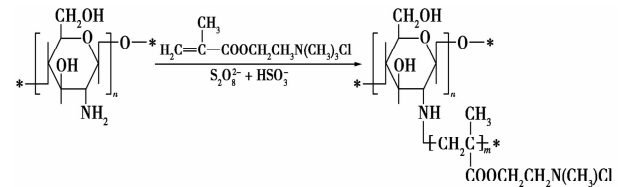


图2 壳聚糖季胺化反应

1.2.2 模拟废水

料液为自配的模拟含 Cr(VI) 废水,即用去离子水和重铬酸钾配成 Cr(VI) 质量浓度为 20 mg/L 的溶液。

(上接第 67 页)

参考文献

- [1] 刘大凡,李晓磊,郭西凤,等.全钒氧化还原液流电池的发展现状[J].无机盐工业,2010,42(8):4-6.
- [2] Joerissen Ludwig, Garche J, FabjanCh, et al. Possible use of vanadium redox-flow battery for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1):98-104.
- [3] Fabjan C H, Garche J, Harrer B, et al. The vanadium redox-battery: An efficient storage unit for photovoltaic systems[J]. Journal of Electrochimica Acta, 2001, 47(5):825-831.
- [4] 常芳,孟凡明,陆瑞生.钒电池用电解液研究现状及展望[J].电源技术,2006,30(10):860-862.
- [5] 赵平,张华民,周汉涛,等.我国液流储能电池研究概况[J].电池工业,2005,10(2):97-98.
- [6] Mohammadi T, Skyllas Kazacos M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution[J]. Applied Chemistry, 1996, 28(1):153-160.
- [7] Tian B, Yan C W, Wang F H. Modification and evaluation of membranes for vanadium redox battery applications[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(12):1205-1210.
- [8] 杨静翎,金鑫.酸浸法提钒新工艺的研究[J].北京化工大学学报,2007,34(3):255-257.
- [9] 国家能源局.全钒液流电池用电解液测试方法:NB/T 42006—2013[S].北京:中国电力出版社,2013:17-20.
- [10] 段冉.高纯五氧化二钒的制备及偏钒酸铵结晶机理研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [11] 廖世明,柏谈论.国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985,61-62.
- [12] 高峰,颜文斌,李佑稷.偏钒酸铵的制备及沉钒动力学[J].硅酸盐学报,2011,39(9):1423-1427.
- [13] 邓樟棚,叶宇玲,杨虎.利用制钒废水中回收的含钒渣渣制备多钒酸铵的工艺研究[J].化工技术与开发,2012,41(4):15-17.
- [14] 陈亮. pH 值和温度对酸性铵盐沉钒沉钒影响研究[J].稀有金属,2010,34(6):924-929.
- [15] 王金超,陈厚生.多聚钒酸铵沉淀条件的研究[J].钢铁钒钛,1993,14(2):28-32. ■