doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.013

膜电解钒酸钠溶液制备五氧化二钒

韦林森

(攀钢集团钒钛资源股份有限公司,四川 攀枝花 617023)

摘要:钒渣提钒的传统方法钠化提钒工艺以铵盐为介质实现钒酸钠阴阳离子的解离,但是会产生大量的氨氮废水和硫酸钠固废,使得钒产品制备过程环境污染严重,工艺复杂,成本高。基于此,提出了膜电解技术处理含钒浸出液,使钠离子扩散到阴极,钒保留在阳极,随后通过水解沉钒,煅烧获得五氧化二钒产品,阴极液蒸发浓缩回收氢氧化钠的工艺技术。系统考察了电解电压、电解时间和沉钒温度等的影响规律,在电压 5 V、电解时间 135 min 的条件下,可分离回收浸出液中 85%的钠;电解后的浸出液在 120 ℃加热 90 min,沉钒率可达 99%,获得的五氧化二钒产品满足行业标准要求。

关键词:钠化提钒;电解;离子膜;水解沉钒

中图分类号:TQ135.1;TF841.3　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2024)06-0097-07

Preparation of Vanadium Pentoxide from Sodium Vanadate Solution by Membrane Electrolysis

WEI Linsen

(Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617023, Sichuan, China)

Abstract: The traditional method of vanadium extraction from vanadium slag is sodium vanadium extraction process, which uses ammonium salt as the medium to achieve the dissociation of anion and cation of sodium vanadate, but it will produce a large amount of ammonia nitrogen wastewater and sodium sulfate solid waste, resulting in serious environmental pollution, complex process and high cost in the vanadium product preparation process. Based on this, a technology of membrane electrolysis was proposed to treat vanadium-containing leachate, which allows sodium ions to diffuse to cathode, while vanadium remains in anode. Vanadium pentoxide product was obtained by hydrolysis, precipitation and calcination, and sodium hydroxide product was recovered by evaporation and concentration of catholyte. The effects of electrolytic voltage, electrolytic time and vanadium precipitation temperature were investigated systematically. The results show that under the condition of voltage of 5 V and electrolytic time of 135 min, 85% sodium in the leachate can be separated and recovered. The leaching solution after electrolysis was heated at 120 ℃ for 90 min, the vanadium precipitation rate can reach 99%. The obtained vanadium pentoxide products meet the requirements of industry standards.

Key words: sodium vanadium extraction; electrolysis; ion-exchange membrane; hydrolysis and precipitation of vanadium

收稿日期:2023-12-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFC2908304)

作者简介:韦林森(1980-),男,硕士,高级工程师

钒广泛应用于航天、新能源及新材料等领域[1-2]，主要从钒钛磁铁矿冶炼得到的钒渣中提取。目前多采用钒渣高温(850 ℃)钠化氧化焙烧—水浸制备钒酸钠溶液—铵盐分离钠/钒的提钒工艺生产五氧化二钒产品[3]。然而在铵盐沉钒生产过程中，硫酸铵的加入会产生大量氨氮含量高的沉钒废水(NH_3-N 浓度在 1 800～9 000 mg/L，每生产 1 t 五氧化二钒会产生 30 t 废水)，同时废水中副产大量的硫酸钠[4]，沉钒废水的处理成本占五氧化二钒生产成本的 20%以上。目前，钠化提钒过程氨氮废水和硫酸钠的处理主要是通过“末端治理”的思路解决。沉钒废水因含钒、铬等重金属和氨氮，通过吸附[5-6]或还原中和处理[7-8]、脱氨[9]、分步结晶回收硫酸铵和硫酸钠[10]或硫酸盐综合利用[11]等措施进行治理。然而，上述技术无法从根本解决氨氮废水的问题，且副产的硫酸钠难于实现循环利用。因此，钠化提钒工艺的可持续发展需引入新的钒酸钠阴阳离子的解离方法，从源头避免沉钒废水的产生。

离子膜电解技术是实现阴阳离子解离的理想方法，可以在不添加化学试剂的前提下通过电场实现阴阳离子的直接解离。近年来，膜电解技术在环保领域和氯碱工业有广泛的应用[12-13]。离子膜电解通过对电极材料、膜材料的优化组合，可以在电解槽内发生一系列电化学过程，达到去除固定离子的目的[14-15]，该方法可以实现净化与资源回收的双重目的。

若将离子膜电解实现钒酸钠阴阳离子解离过程，将钠转化为氢氧化钠，钒变为酸性钒酸溶液，则可从根本上解决钒渣钠化提钒面临的困境。由于电解过程钠离子的定向扩散，可通过蒸发浓缩阴极液回收其中的氢氧化钠，钒在溶液中以阴离子的形式存在，不能透过阳离子膜。因此，可用离子膜电解的技术实现钠和钒的分离及回收。此外，钒酸盐在水溶液中酸化时，钒酸根离子会发生一系列复杂的水解和聚合反应。随着酸度增加，在 pH≈2 时，加酸加热的情况下碱性钒溶液出现多钒酸沉淀，该沉淀经过煅烧即得五氧化二钒产品。

钒酸钠离子膜电解前人有部分报道。PAN 等[16]以钒酸钠溶液为原料，采用膜电解技术生产五氧化二钒和氢氧化钠，最佳电解条件为：电流密度 500 A/m^2、电解质温度 343 K、阴极初始 NaOH 浓度 17.9 g/L、阳极室中 Na_3VO_4 浓度 94.8 g/L，并在最佳条件下生产 750 kg 五氧化二钒和 1 000 kg 氢氧化钠，电流效率为 92.9%。杜浩等[17]将钒酸钠和氢氧化钠溶液分别加入电解槽的阳极和阴极，通过离子交换膜隔开，进行电解，然后收集阳极室溶液，并通过加入偏钒酸铵得到多钒酸铵产品和钒酸钠溶液。文献调研发现，目前膜电解技术在钒行业的应用大都是将原料通过膜电解分别得到氢氧化钠和含钒溶液，再通过铵盐沉钒、煅烧得到五氧化二钒，整个过程仍然会产生氨氮废水。但是，尚未有利用离子膜电解处理钠化焙烧所产含钒浸出液的报道。

本文在前人工作的基础上，重点突破膜电解含钒溶液无添加剂，尤其是无铵盐，制备五氧化二钒技术，实现了膜电解钒酸钠溶液清洁制备五氧化二钒和氢氧化钠工艺，整个流程无三废产生，具有广阔的应用前景。

1 试验部分

1.1 材料和装置

试验所用的电解膜材料分别为购自美国杜邦公司的 966 型阳离子膜(1)、旭硝子 F-8080 型阳离子膜(2)、旭化成-杜邦合作开发的 F4000 型阳离子膜(3)、山东东岳 DF2801 型阳离子膜(4)和 DF988 型阳离子膜(5)。含钒浸出液为攀钢钒钛资源股份有限公司自制，成分为(g/L)：V_2O_5 58.90、Na 23.00、K 0.35、Cr 1.70、Si 0.98、P 0.010、Ca 0.12、Fe 0.01。

离子膜电解法根据膜组合方式的不同，可分为单阳膜法、单阴膜法、双极膜法等，其中单阳膜法应用较为普遍，其电解槽由阳极、阴极、阴离子交换膜或阳离子交换膜组成，操作简单。本文采用单阳膜法离子膜电解含钒溶液，其基本原理如图 1 所示，在阳极室加入碱性钒酸钠溶液，阴极室加入水或 NaOH 稀溶液。

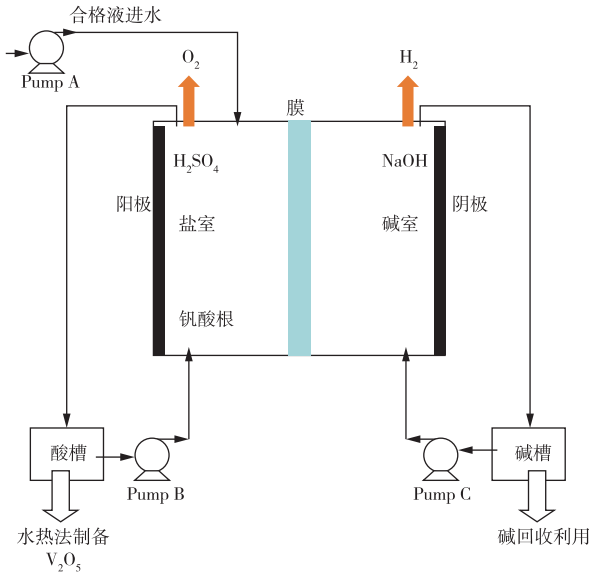
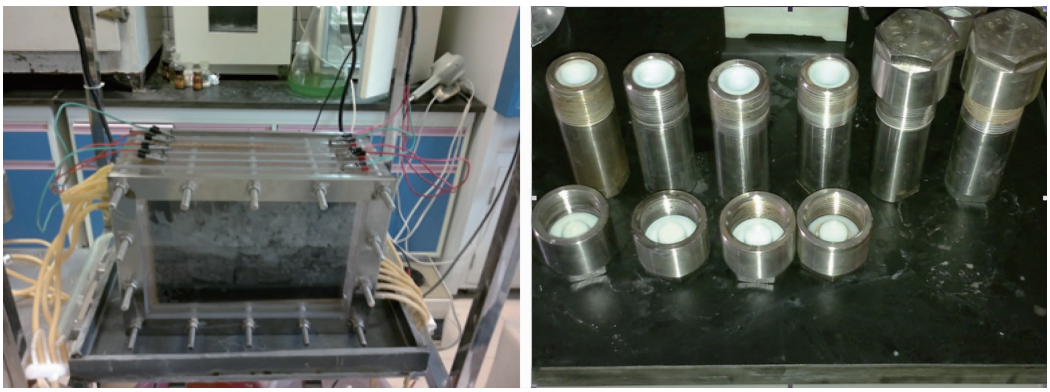


图 1 含钒浸出液离子膜电解原理和工作示意图

Fig. 1 Principle and working diagram of ionic membrane electrolysis with vanadium leaching solution

本试验所用离子膜电解装置为自行设计加工的有机玻璃容器(每个极室 180 mm×160 mm×20 mm,装溶液 450～550 mL),电源为实验室直流稳压电源(JW-2C),操作温度为 30 ℃,可承受电流密度为 1 000 A/m^2,所用电极分别为石墨电极、钛基电极和不锈钢电极,如图 2 所示,水热沉钒设备是自行设计的以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜(内径 60 mm,高度 150 mm,装溶液 200～300 mL)和 601-1 电加热烘箱,煅烧设备为 L3-L40 型马弗炉。



(a)膜电解装置　　(b)水热沉钒装置

图 2　试验所用膜电解装置和水热沉钒装置图

Fig. 2　Diagram of membrane electrolysis device and hydrothermal vanadium precipitation device

1.2　试验方法

在单离子膜电解槽的阳极室中加入 200 mL 含钒浸出液,在阴极室中加入 200 mL 0.5%的氢氧化钠溶液,将阳极电极和阴极电极分别插入阳极室和阴极室后打开电源,通过改变电压、初始含钒浸出液的钒和钠离子浓度,考察阳极室和阴极室中的 pH 变化,并按照脱钠前后钒溶液的钠含量计算阳极室中脱钠率。根据单离子膜电解槽的电解情况,考察多离子膜电解槽连续运行过程中钠的脱除效率。

电解完成后的含钒溶液的 pH 为 1.9～2.2,量取 200 mL 电解后的钒溶液到反应釜中,在 100～180 ℃条件下加热 150 min 进行水热沉钒,自然冷却后,将所得产物洗涤后在 500 ℃煅烧 2 h,得到 V_2O_5 产品,进行化学成分分析和沉钒率计算。沉钒率是指产品中钒占浸出液中钒的质量分数。

1.3　产品的表征与分析

采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2000)对沉钒产品进行物相检测。pH 通过梅特勒 FE28 酸度计检测。钒和钠离子通过电感耦合等离子体(ICP)进行检测。

2　结果与讨论

2.1　离子膜的选取

离子膜的性能对试验过程的稳定性和运行成本至关重要,本文首先通过拉伸强度、撕裂强度、耐破强度和耐折度测试对 5 种电解离子膜进行筛选,离子膜的物理性能检测结果如图 3 所示。离子膜 4 和 5 具有优异的拉升强度、撕裂强度、耐破强度和耐折度,可满足试验要求和工业化应用要求。然而,由于离子膜 4 价格昂贵(比 5 高 40%),最终选取离子膜 5(山东东岳 DF988 型阳离子膜)开展钒浸出液电解试验研究。

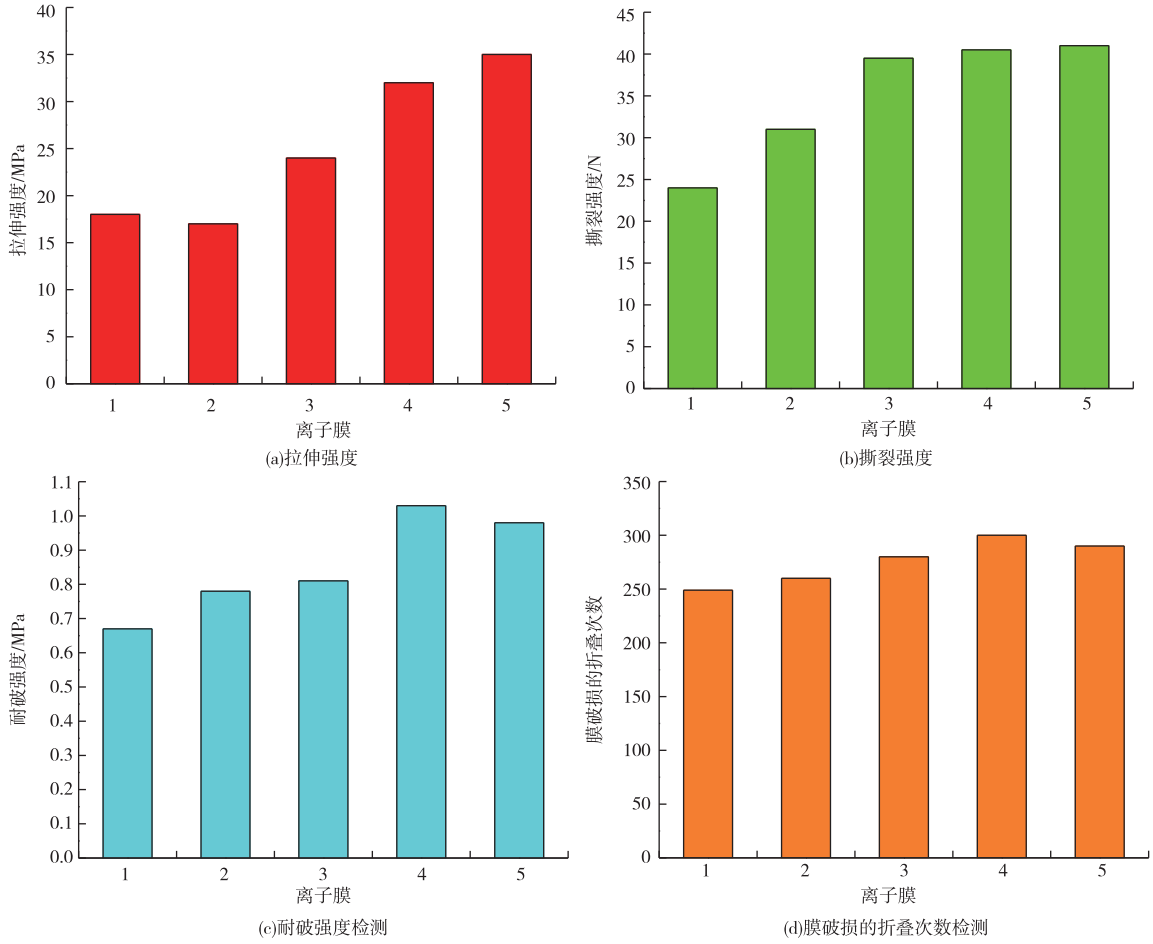


图 3 离子膜的物理性能检测

Fig. 3 Test of physical properties of ionic membranes

2.2 关键参数对钒酸钠电解过程的影响规律

为了探究电解过程中关键参数的影响,分别考察了电解时间、溶液中钒和钠离子浓度等关键参数在单离子膜电解槽中对 pH 的影响,结果如图 4 所示。由图 4(a)可知,随电解时间的延长,钒溶液 pH 逐渐降低,而且随电解电压的增加,钒溶液 pH 降低至 2 左右的时间缩短,同时发现阳极室脱钠率迅速增加。电解电压分别为 3、4 和 5 V 时,钒溶液 pH 降低至 2 左右的时间分别为 300、150、135 min,表明增加电解电压可显著提高电解效率,从而使钒溶液 pH 降低至工艺要求值(1.8～2.0),且分析钠离子含量计算其脱除率达到 85%。试验结果表明,优选电解电压为 5 V,电解时间为 135 min。

随后考察了溶液中初始钒浓度分别为 58.9 和 74.3 g/L(以 V_2O_5 计),电解过程中钒溶液 pH 在 2 左右时所需电解时间。从图 4(b)可知,两种钒浓度时到达终点 pH 在 2 左右的电解时间均为 120 min,到终点 pH 为 1.8 左右的时间为 135 min,电解过程几乎不受到钒浓度的影响。进一步研究钒溶液中钠离子浓度对电解时间的影响,对初始钠离子浓度分别为 13 和 23 g/L 的钒溶液进行电解,考察钒溶液 pH 在 2 左右时所需时间。从图 4(c)可知,溶液到达 pH 在 2 左右的时间随钠离子浓度增加而增加,钠浓度分别为 13 和 23 g/L 时,电解时间分别为 35 和 135 min。这是因为钠离子的迁移跟电解过程中氢离子的产生有相互关系,电解结束时脱钠率为 85%。

根据单离子膜电解槽的电解情况,考察了多离子膜电解槽连续进料时对溶液中钠脱除的影响(电压 5 V、进料速率 1 L/min)。电解开始时便产生了大量的气泡,阳极析出氧气,而阴极析出氢气。经过 3 h 的电解,阳极液颜色发生明显变化,变为红色,并且随着电解时间的增加逐渐加深。当碱性钒溶液的 pH 降低到 2 左右时,测定阳极室和阴极室的钠离子浓度,结果如表 1 所示。初始钠离子浓度为 21.3 g/L,电解结束后钠离子浓度可降至 4 g/L 以下,

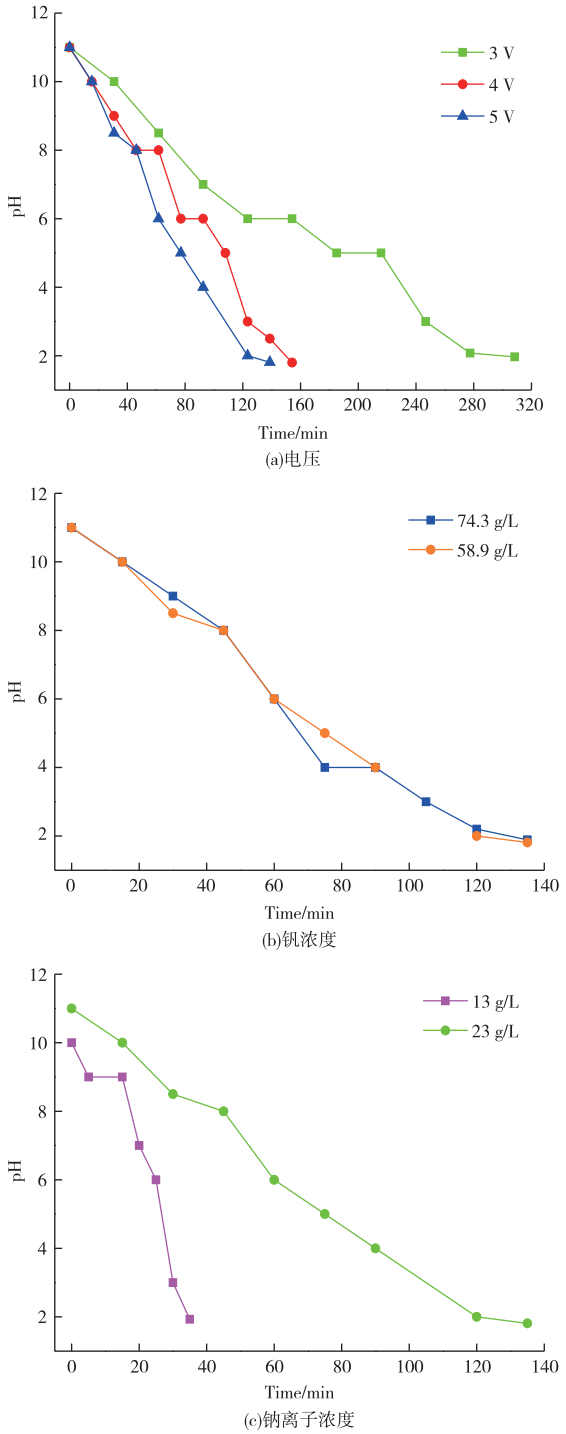


图 4　不同电解条件对电解过程的影响

Fig. 4　Effects of different electrolytic conditions on electrolytic process

钠离子的脱除率大于 82%，钠的脱除效果非常好，并且连续出料过程中运行十分稳定。

2.3　水热沉钒及钒产品的制备

在电解过程中，钒主要以钒氧阴离子(+5 价)的形式存在，因此不能透过阳离子膜。钒在溶液中的聚合态与其浓度和溶液 pH 有关。随溶液酸度的变化，水溶液中钒酸根离子存在下列主要平衡。

$2[VO_4]^{3-}+2H^+ \longleftrightarrow V_2O_7]^{4-}+H_2O$

pH≈9 左右时：

$2[V_2O_7]^{4-}+4H^+ \longleftrightarrow [V_4O_{12}]^{4-}+2H_2O$

pH<7 时：

$5[V_4O_{12}]^{4-}+8H^+ \longleftrightarrow 2[V_{10}O_{28}]^{6-}+4H_2O$

$3[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}+H_2O \longleftrightarrow 5[HV_6O_{17}]^{3-}+3H^+$

pH=1.6 时：

$6[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}+24H^+ \longleftrightarrow 5H_2V_{12}O_{31}+13H_2O$

pH<1 时：

$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}+14H^+ \longleftrightarrow 10VO_2^{+}+8H_2O$

碱性钒溶液随着酸度降低，钒的聚集状态逐步发生以下变化。

加酸的情况下(pH=7～9)：

$V_2O_7{}^{4-} \rightarrow V_4O_{12}{}^{4-}$

加酸的情况下(pH<5～6)：

$V_4O_{12}{}^{4-} \rightarrow V_{10}O_{28}{}^{6-}$

加酸的情况下(pH=4～5)：

$V_{10}O_{28}{}^{6-} \rightarrow HV_{10}O_{28}{}^{5-}$

加酸的情况下(pH=3～4)：

$HV_{10}O_{28}{}^{5-} \rightarrow H_2V_{10}O_{28}{}^{4-}$

加酸加热的情况下(pH≈2)：

$H_2V_{10}O_{28}{}^{4-} \rightarrow H_2V_{12}O_{31}(aq)\downarrow \rightarrow H_2O+6V_2O_5$

沉钒合格液经过电解脱钠和降 pH，钒的聚合形态发生一系列变化，pH 降至 2 附近时，钒的聚合形态主要是 V_2O_5，此时钒总浓度可操作区间最大，在此基础上利用水热法进行沉钒，通过油浴加热控制一定温度，形成高温高压的水溶液环境，高压釜内溶液的温差产生对流可以促使钒形成过饱和状态而析出生长晶体，经过一定时间的反应后就可以得到钒产品。

表 2 为不同反应温度下，溶液中的沉钒率及钒产品中氧化钠的含量。由表 2 可知，当反应温度为 100 ℃时，沉钒率为 85%。随着反应温度升高至

表 1　多离子膜电解槽连续进料稳定时的脱钠率

Table 1　Sodium removal rate of multi-ion membrane electrolyzer with continuous feed stability

序号	初始钠离子浓度/(g·L^{-1})	取样时间/h	出料钠离子浓度/(g·L^{-1})	脱钠率/%
1	21.3	6.0	3.408	84
2	21.3	6.5	3.195	85
3	21.3	7.0	2.982	86
4	21.3	7.5	3.195	85
5	21.3	8.0	3.834	82
6	21.3	8.5	3.408	84

120 ℃,沉钒率迅速增加,大于 99%,而且,钒产品中氧化钠的含量逐渐降低,在反应温度为 170 ℃时,氧化钠最低为 0.89%,所得产品满足 YB/T 5304—2017 中片钒 V_2O_5 99.0-F 的标准要求。

表 2 温度对水热沉钒的影响

Table 2 Effects of temperature on vanadium precipitation

温度/℃	初始 pH	结束 pH	转速/(r·min^{-1})	时间/h	压力/MPa	沉钒率/%	产品中氧化钠/%
100	1.64	3.98	90	1.5	0.1	85	1.01
120	1.99	5.41	90	1.5	0.1	>99	0.93
150	1.99	5.53	90	1.5	0.4	>99	0.91
170	1.57	3.86	90	2	0.8	>99	0.89

分别对沉钒后、沉钒后烘干、沉钒后 500 ℃焙烧和沉钒后 650 ℃焙烧的产品进行物相分析,XRD 谱如图 5 所示。可见,随着温度的升高,五氧化二钒产品的谱峰强度越来越强,结晶强度越来越高。

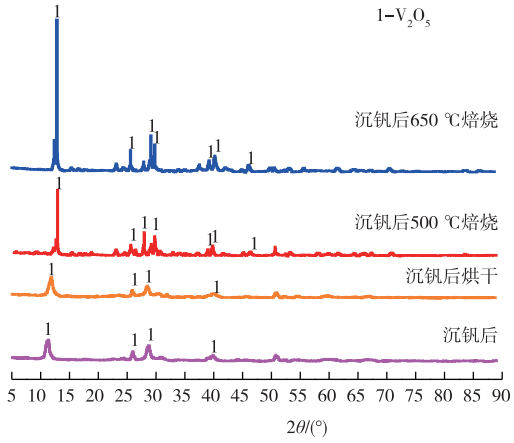


图 5 沉钒产品 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra of vanadium precipitation products

2.4 经济性分析

传统铵盐沉钒工艺和新工艺的成本对比如下。攀钢钒钛资源股份有限公司现有沉钒工艺为传统铵盐沉钒工艺,生产 1 t 五氧化二钒需要消耗辅料 6 300 元,能源消耗 6 055 元,备件机物料和折旧 5 000 元,人工 1 800 元,合计 19 155 元。若采用新工艺,生产 1 t 五氧化二钒需要消耗辅料 1 000 元,能源消耗 5 800 元,备件机物料和折旧 1 200 元,人工 1 300 元,合计 9 300 元,比现有工艺每吨省去 9 855 元,经济效益非常显著。而且,沉钒新工艺无需铵盐沉钒,避免环境污染问题,环境效益也非常显著。

3 结论

1)DF988 全氟离子膜具有较好的拉伸强度、撕裂强度、耐破强度和耐折度,是一种理想和经济的工业化应用的电解离子膜。

2)在电解电压 5 V、电解时间 135 min 可将溶液 pH 降低至 2 左右,钠离子脱除率达 85%,电解效率主要受电压控制,钠离子浓度对电解终点的时间有决定性影响,而钒浓度对电解时间基本无影响。多离子膜电解槽连续进料稳定时,钠的脱除率可以达到 80%以上。

3)浸出液电解脱钠后直接进行水解沉钒,120 ℃时沉钒率达 99%,五氧化二钒产品中 Na_2O 仅 0.93%,满足产品标准要求。沉钒废水可循环浸出,阴极液蒸发浓缩回收氢氧化钠,实现了钠化提钒溶液的清洁处理和资源化利用。

参考文献

[1] 孙朝晖.钒产业发展之我见[J].矿产综合利用,2008(6):40-44.
SUN Z H. Review on the development of vanadium industry [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2008(6):40-44.

[2] RAJAB V R. Vanadium market in the world[J]. Steel World,2007,13(2):19-22.

[3] 钱强.从废弃钒渣中提取五氧化二钒[J].湿法冶金,2008,27(2):101-102.
QIAN Q. Extraction of V_2O_5 from vanadium-bearing waste slag[J]. Hydrometallurgy of China,2008,27(2):101-102.

[4] 蒲年文,韩庆.提钒尾液回收硫酸钠硫酸铵的研究[J].有色矿冶,2011,27(5):18-20.
PU N W, HAN Q. Recovery of sodium sulfate and ammonium sulfate from vanadium extraction waste solution [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011,27(5):18-20.

[5] WEI L S, YANG G, WANG R, et al. Selective adsorption and separation of chromium(Ⅵ) on the magnetic iron-nickel oxide from waste nickel liquid [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,164(2/3):1159-1163.

[6] SHA X L, MA W, MENG F Q, et al. Adsorption of vanadium(Ⅴ) from SCR catalyst leaching solution and

application in methyl orange[J]. Water Environment Research,2016,88(12):2219-2227.

[7] 王英.沉钒废水处理技术的研究现状[J].铁合金,2012(6):41-45.
WANG Y. Current situation of the vanadium precipitating waste water treatment technology[J]. Ferro Alloys,2012,227(6):41-45.

[8] 朱寿川.还原-中和+蒸发浓缩工艺处理沉钒废水的工程应用[J].工业水处理,2009,29(9):84-87.
ZHU S C. Engineering application of deoxidation-neutralization+evaporation concentration process to the treatment of wastewater with sedimentated vanadium[J]. Industrial Water Treatment,2009,29(9):84-87.

[9] 刘旭娃,邱显扬,危青,等.从 V_2O_5 生产废水中脱除氨氮的研究[J].广东有色金属学报,2006,16(2):84-87.
LIU X W, QIU X Y, WEI Q, et al. Experiment of removal of ammonia-nitrogen from V_2O_5 production wastewater[J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals,2006,16(2):84-87.

[10] 蒋道利,王丹,王海元,等.分步结晶技术在酸性铵盐沉钒废水处理中的应用[J].中国井矿盐,2016,47(1):9-12.
JIANG D L, WANG D, WANG H Y, et al. The application of fractional crystallization technology in treatment of precipitating vanadium wastewater with acidic ammonium salts[J]. China Well and Rock Salt,2016,47(1):9-12.

[11] 汪超,王英,韦林森,等.提钒废水中硫酸钠回收及利用综述[J].攀钢技术,2018,41(6):29-32.
WANG C, WANG Y, WEI L S, et al. Review on recovery and utilization of sodium sulphate from wastewater in vanadium extraction process[J]. Pangang Technology,2018,41(6):29-32.

[12] XU T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective[J]. Journal of Membrane Science,2005,263(1/2):1-29.

[13] YAN H, WU C, WU Y. Optimized process for separating NaOH from sodium aluminate solution: coupling of electrodialysis and electro-electrodialysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2015,54(6):1876-1886.

[14] YAZICIGIL Z. Salt splitting with cation-exchange membranes[J]. Desalanation,2007,212:70-78.

[15] TZANETAKIS N, TAAMA W M, SCOTT K. Salt splitting in a three-compartment membrane electrolysis cell[J]. Filtration Separation,2002,39:30-38.

[16] PAN B,DU H,WANG S N,et al. Cleaner production of ammonium poly-vanadate by membrane electrolysis of sodium vanadate solution: the effect of membrane materials and electrode arrangements[J]. Journal of Cleaner Production,2019,239:118129. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.118129.

[17] 杜浩,刘彪,潘博,等.一种利用钒酸钠溶液电解制备多钒酸铵的方法:CN109385641A[P].2019-02-26.
DU H,LIU B,PAN B,et al. A method for preparing ammonium polyvanadate by electrolysis of sodium vanadate solution:CN109385641A[P].2019-02-26.