

氯化法制备高纯五氧化二钒技术研究进展

李卓臣^{1,2}, 杜光超^{1,2}, 范川林^{1*}, 朱庆山^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049)

摘要:随着全钒液流电池等产业的快速发展, 作为关键原料的高纯五氧化二钒, 其需求日益增加。在高纯五氧化二钒的众多制备工艺中, 氯化法因具有高效清洁、选择性高、产品纯度高显著优势受到越来越多的关注。针对氯化法制备高纯五氧化二钒的三个关键技术环节: 钒原料氯化过程的热力学、动力学和氯化工艺、粗三氯氧钒精制以及三氯氧钒转化制备五氧化二钒的研究进展结合相关文献进行系统评述, 其中二次钒资源的高效利用, 粗三氯氧钒选择性水解四氯化钛以及三氯氧钒催化氧化制备高纯五氧化二钒是各环节未来的发展方向, 此外, 开展氯化法制备高纯五氧化二钒的中间试验及关键装备技术的开发是未来实现产业化生产的重点及难点。

关键词:高纯五氧化二钒; 氯化法; 三氯氧钒; 提纯; 流态化

中图分类号: TF841.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)01-0008-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
互动
聊科研

Review on research progress of high purity vanadium pentoxide preparation by chlorination process

Li Zhuochen^{1,2}, Du Guangchao^{1,2}, Fan Chuanlin^{1*}, Zhu Qingshan^{1,2}

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As a crucial raw material for all-vanadium redox flow battery (VRFB), the high purity vanadium pentoxide (V_2O_5) is under an increasingly urgent demand with the rapid development of VRFB in recent years. Based on this background, a plenty of processes have been proposed for high purity V_2O_5 preparation, among which the chlorination process is paid more and more attentions due to the remarkable advantages of high efficiency, favorable selectivity, high purity of products and eco-friendly feature. In this paper, we reviewed the research progress with relevant literatures concentrated on the three key procedures of high purity V_2O_5 preparation via chlorination process, including thermodynamics, kinetics and processes of chlorination of raw materials, purification of crude vanadium oxytrichloride ($VOCl_3$) and conversion of $VOCl_3$ into V_2O_5 . The high-efficient utilization of secondary vanadium resources, the selective hydrolysis of crude vanadium oxychloride to remove $TiCl_4$ and conversion of $VOCl_3$ into V_2O_5 by catalytic oxidation are proposed as the development trends of the corresponding key procedures. Finally, carrying out the pilot test and developing the key equipment for preparing high-purity vanadium pentoxide by chlorination process are the key and difficult points for realizing the industrial production in the future.

收稿日期: 2020-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774262, 22078342, 21736010)。

作者简介: 李卓臣 (1996—), 男, 四川绵阳人, 在读硕士, 主要从事高钙钒渣提钒研究, E-mail: zcli19@ipe.ac.cn; * 通讯作者: 范川林 (1983—), 男, 广西玉林人, 副研究员, 主要从事高纯氧化物粉体及其产品工程的应用基础研究和技术开发, E-mail: chlfan@ipe.ac.cn。

Key words: high purity vanadium pentoxide, chlorination process, vanadium oxytrichloride, purification, fluidization

0 引言

钒是一种重要的战略金属,在航空航天,石油化工,钢铁冶金,能源环境等行业中都有着至关重要的作用,被誉为“现代工业的维生素”^[1]。2019 年全球钒产量(折金属钒)约为 109 036 t,中国,俄罗斯,南非,巴西约占全球总产量的 92%。钒的产品形式众多(如:钒铁合金、钒氮合金、五氧化二钒等),其中,五氧化二钒产品的应用最广泛、结构最稳定,也是我国净出口量最大的钒产品形式^[2]。因其独特的物理化学性质,五氧化二钒被广泛应用于钒铝合金,钒电池,激光晶体等行业。近年来,由于化石能源的枯竭以及其燃烧后带来的严重环境污染问题,作为清洁能源的风能、光能等受到了越来越多的关注,但由于其不稳定性,使得上述清洁能源的发展高度依赖高效能的储能装置。即通过储能装置(如电池)将间歇、不稳定的能量进行储存,进而并入电网,实现电能的稳定输出。全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)作为一种能效高,使用寿命长,响应时间短的大规模储能装置,因其较高的储能效率、优异的循环稳定性等优势,逐渐受到储能领域内研究人员的广泛关注,目前,钒电池作为储能装置已被成功应用在全球多个国家中。作为制备钒电池电解液的关键原料,高纯五氧化二钒展示出巨大的商业前景^[3-4],为了避免五氧化二钒中的杂质对电解液性能产生负面影响^[5],通常要求五氧化二钒的纯度达到 99.99% (4N) 以上。因此,高纯五氧化二钒的制备技术,对钒系储能领域的发展起到关键作用。

目前高纯五氧化二钒的制备工艺众多,主要包括化学沉淀法,离子交换法,萃取法等湿法冶金工艺流程^[6]。化学沉淀法是工业上常用的除杂方法,主要原理是向含钒溶液中加入除杂剂并调节溶液的 pH 值从而使得溶液中的杂质例如硅,磷,钙,铁等形成沉淀,再通过固液分离实现钒的纯化,该法操作简便且成本较低,但不易制得高纯度产品^[7];离子交换法是通过离子交换树脂上的官能团对溶液中钒酸根阴离子进行定向吸附,再对其进行解吸来达到钒与杂质的分离,该法选择性好,得到的产品纯度高^[8],但制备过程较复杂,且成本偏高,同时,由于目前欠缺废树脂的回收技术,大量

堆存会对环境造成不利影响;萃取法是利用钒离子在互不相溶的溶剂中的溶解度不同,实现钒离子与其他杂质离子分离,萃取法的钒损失率较小,选择性好,得到的钒产品纯度高^[9]。但萃取法操作步骤繁多,萃取体系再生稳定性还有待提高。综上,湿法过程制备高纯五氧化二钒经过多年的研究探索已较为成熟,但其工艺共性特点决定了其无法在产品纯度、制备成本、工业应用等方面兼具优势。因此,迫切需要开发出高效制备高纯五氧化二钒的创新工艺技术。

与上述湿法冶金提纯制备方法不同,氯化法制备高纯五氧化二钒工艺主要通过将钒原料氯化得到粗三氯氧钒,后经过进一步精制得到高纯三氯氧钒,最后对高纯三氯氧钒进行转化得到高纯五氧化二钒^[10]。1960 年 Mccarley^[11]等利用含有 88% V_2O_5 的原料配碳进行氯化得到粗三氯氧钒,再经过精馏,铵盐沉淀-煅烧后得到纯度为 99.99% 的五氧化二钒,但之后数十年鲜见氯化法制备高纯五氧化二钒的相关研究报道。随着全钒液流电池等新兴产业发展和高纯五氧化二钒产品需求的增加,近些年来氯化法制备高纯五氧化二钒日益受到关注。氯化法的主要优势在于流程短,清洁,整个过程几乎不产生废水,同时过程中产生的氯化渣、氯气可以进行回收利用^[12],因而具有良好的应用前景。对此,笔者针对相关研究进展进行了梳理和归纳,以期对氯化法制备高纯五氧化二钒技术研究 and 应用发展提供参考。

1 钒原料的氯化

1.1 氯化反应热力学

含钒原料的氯化过程主要是原料中的钒与氯化剂发生氯化反应生成中间产物粗三氯氧钒 ($VOCl_3$),并作为后续精制提纯和制备高纯五氧化二钒的原料。反应热力学主要判断反应发生的可行性以及氯化选择性等,对氯化法制备高纯五氧化二钒工艺的建立有重要的指导作用。

针对五氧化二钒氯化热力学体系, Brocchi^[13]等进行了系统的研究,发现 VCl_4 和 $VOCl_3$ 是 V_2O_5 氯化最稳定的两种产物。Gaballah I^[14]等人发现,碳的存在使五氧化二钒的氯化温度从 525 °C 降低到

205 ℃, 并且 V_2O_5/C 比例以及温度会影响产物组成, 因此, 通过调整配碳比及温度可以获得目标产物 $VOCl_3$ 。图 1 所示为 V_2O_5 分别在 Cl_2 以及 Cl_2+CO 两种体系下生成 $VOCl_3$ 与 VCl_4 的吉布斯自由能变化与温度的关系。可以发现, 当 V_2O_5 与 Cl_2 直接反应时, 需在 600 ℃ 以上时热力学上才可发生反应生成 $VOCl_3$, 且几乎不能生成 VCl_4 ; 当加入 CO 后, 氯化反应的吉布斯自由能大幅降低, 两个反应均可在较低温度下进行, 这与 Sacki 得到的结论相一致。且温度超过 200 ℃ 后, 生成 $VOCl_3$ 的反应 ΔG 更负, 因此在热力学上优先产生 $VOCl_3$ 。

图 2 为 V-O-Cl 系统不同温度下的热力学优势区域图, 从图 2 可以发现在较宽的温度范围内, V-Cl-O 体系中均能使 $VOCl_3$ 稳定存在, 说明热力学上有利于生成 $VOCl_3$ 产物。同时, 随温度逐渐升高, $VOCl_3$ 的热力学稳定区间呈逐步缩小趋势, 相应的, 区域所对应的氧分压逐渐降低、氯分压逐渐升高, 增加了氯化过程操作条件的苛刻度, 不利于 V 与其他杂质的氯化选择性。因此, 通过建立 V 与其他杂质的 Cl-O 热力学体系, 可以有效预测含钒原料氯化

过程中, V 与杂质间的热力学选择区域、选择性随温度的变化趋势等关键信息, 从热力学角度判断反应工艺条件对选择性的影响。Du^[15] 等通过建立 500 ~ 850 ℃ 条件下 V-Fe-Cl-O 的热力学优势区域, 分析了 V、Fe 的热力学选择性随氯化温度的变化关系, 并以此为基础开展氯化工艺研究, V、Fe 的氯化率结果与热力学预测结论一致。

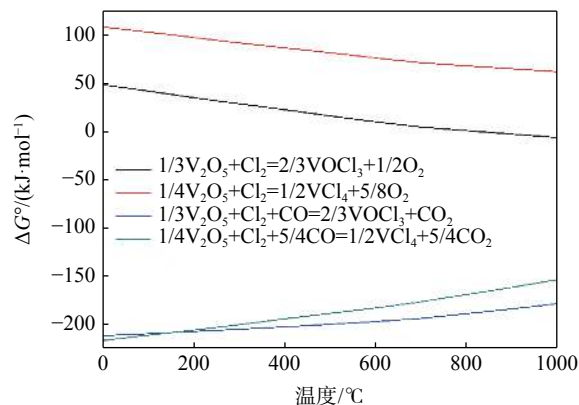
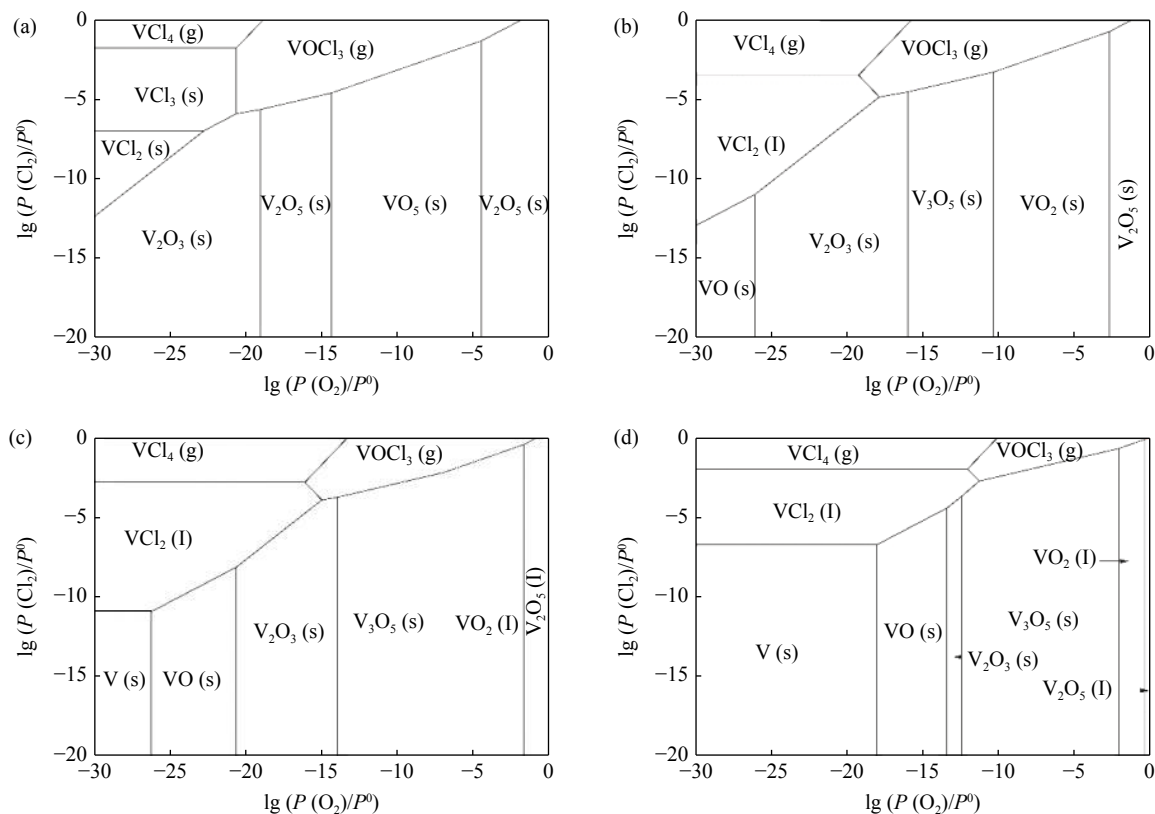


图 1 V_2O_5 氯化反应标准吉布斯自由能变化
Fig. 1 Standard Gibbs free energy change for chlorination reactions of V_2O_5



(a) 900 K; (b) 1073 K; (c) 1273 K; (d) 1673 K

图 2 V-O-Cl 不同温度下区域优势图

Fig. 2 Predominance diagram for the system V-O-Cl at different temperatures

综上, 钒原料的氯化法热力学研究对于氯化体系的选择、工艺条件的设定及氯化选择性的提高都具有重要的理论指导作用, 随着含钒原料氯化体系的不断拓展, 针对特定原料的氯化热力学研究将会越来越重要。

1.2 氯化反应动力学

在热力学可行的基础上, 如何提高钒原料的氯化效率、缩短反应时间至关重要, 这与氯化反应动力学息息相关。目前, 针对含钒原料氯化的动力学, 主要集中在不同氯化原料体系的反应速率、反应机理的研究, 表 1 所示为近年来钒原料氯化宏观反应动力学相关研究结果。Gaballah^[14] 等针对 $\text{Cl}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 氯化体系分别进行了配碳与不配碳两种氯化体系的动力学研究。在不配碳的 $\text{Cl}_2\text{-N}_2$ 的氯化体系中, 当温度低于 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应活化能为 235 kJ/mol , 此时反应主要由化学反应控制; 而当反应温度为 $570\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$, 反应活化能降为 77 kJ/mol , 此时氯化速率受化学反应和内扩散混合控制。在 $\text{Cl}_2\text{-CO-N}_2$ 的体系中, Cl_2 与 CO 体积比为 $1:1$ 时, 获得了最快的反应速率, 反应活化能大幅下降; 当反应温度小于 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 活化能为 100 kJ/mol , 当温度高于 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应活化能为 105 kJ/mol , 两者均受化学反应控制。Mink^[16] 研究了 CCl_4 对于 V_2O_5 的氯化动力学以及反应机理, 计算出反应级数为 0.5 , 活化能为 $(77\pm 5)\text{ kJ/mol}$ 。

表 1 不同氯化体系动力学参数

Table 1 Kinetics parameters of different chlorination systems

氯化体系	反应级数	温度/ $^\circ\text{C}$	活化能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	控制步骤
Cl_2+N_2	0.78	<570	235	化学反应
		$570<T<650$	77	化学反应, 内扩散
$\text{Cl}_2+\text{CO}+\text{N}_2$		<650	100	化学反应
		>680	105	化学反应
CCl_4	0.5		77 ± 5	化学反应

表 2 不同钒原料氯化反应条件及钒的氯化率

Table 2 Parameters and vanadium extraction ratio for chlorination of different vanadium raw materials

含钒原料	氯化剂	反应器类型	氯化温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	钒氯化率/%	反应方程
工业级五氧化二钒	AlCl_3	固定床	170	2	83	$1/2\text{V}_2\text{O}_5+\text{AlCl}_3\rightarrow\text{VOCl}_3+1/2\text{Al}_2\text{O}_3$
钒渣	Cl_2	流化床	650	2	87	$1/5\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7+\text{Cl}_2+1/2\text{C}\rightarrow 2/5\text{MnCl}_2+2/5\text{VOCl}_3+1/2\text{CO}_2$
含钒废催化剂	Cl_2	固定床	$400\sim 550$	0.5	73	$1/3\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cl}_2\rightarrow 2/3\text{VOCl}_3+1/2\text{O}_2$
钒钛磁铁矿	FeCl_2	固定床	827	2	22	$1/2\text{V}_2\text{O}_5+\text{FeCl}_3\rightarrow\text{VOCl}_3+1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$
	FeCl_3		827	2	32	$1/3\text{V}_2\text{O}_5+\text{FeCl}_2+1/4\text{O}_2\rightarrow 2/3\text{VOCl}_3+1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$
石煤	Cl_2	固定床	1 000	1	90	$1/3\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cl}_2\rightarrow 2/3\text{VOCl}_3+1/6\text{O}_2$

注: 钒渣预处理工艺为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预氧化 2 h; 钒钛磁铁矿预处理工艺为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预氧化 2 h; 石煤预处理工艺为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预脱碳 2 h。

虽然 CCl_4 作为氯化剂时其反应活化能较氯气更低, 但 CCl_4 在氯化反应过程中会产生光气 COCl_2 , 对环境造成不利影响, 且气化 CCl_4 能耗较大、成本高, 因此 Cl_2 依旧是主流的氯化剂。通过氯化动力学研究, 可以得出特定体系的反应历程及控制步骤, 进而指导氯化工艺参数的选择, 使氯化能够朝有利于生成 VOCl_3 的方向快速进行。

1.3 氯化工艺

氯化工艺过程实质是将原料中的含钒组分高效、选择性转化为 VOCl_3 中间产品。因此, 原料种类对氯化工艺过程起决定作用。表 2 所示为不同原料体系氯化法提钒的工艺特点对比^[12, 15, 17-18]。从表 2 可以发现, 相较于固体氯化剂, 气体氯化剂 (如: 氯气) 可获得更高的钒氯化率。从反应器的角度比较, 固定床虽然结构简单, 但其传质效率偏低, 导致其难以实现工业化生产, 而流化床由于气固相反应接触面积大, 传热、传质效率高等优势被广泛应用。此外, 从表中也不难发现, 使用流化床在低温下即可获得较高的钒氯化率。因此, 为了达到原料高效氯化的目的, 采用气体氯化剂进行流态化氯化是未来氯化法提钒领域的主流趋势。同时, 随着氯化提钒工艺的不断进步, 以钒钛磁铁矿的富集含钒渣-转炉钒渣为原料进行氯化提钒、制备高纯五氧化二钒, 同样展现出巨大的潜能 (我国 80% 以上的钒是从钒钛磁铁矿冶炼的转炉钒渣中提取而得)。在上述背景下, 课题组研究了从预氧化钒渣中选择性氯化提取钒工艺, 通过对原料进行预氧化, 使渣中矿相重新分离富集, 根据 V-Fe-Cl-O 热力学区域优势图分析出钒渣中 V-Fe 选择性氯化的可行性; 采用配碳氯化的方法, 考察了氯化温度, 时间, 配碳量对钒氯化率以及选择性的影响, 在最优反应条件下可使钒的氯化率达到 87%、铁的氯化率被控制在 18%, 实现了转炉钒渣的高效选择性提钒, 为钒渣清洁提钒领域的发展提供了新的思路。

近年来许多研究人员针对不同钒原料的氯化工艺及理论开展了大量研究,拓展了氯化提钒的原料适应性。可以预见,未来氯化法提钒工艺将朝着钒渣、含钒工业废料等低成本原料的高效、高附加值利用方向发展。

2 粗三氯氧钒的精制

由于含钒原料中含有一定量的杂质,在氯化过程中杂质成分不同程度被氯化,形成相应的氯化物(如 FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , KCl) 进入粗三氯氧钒液体中。需要对其进行提纯精制才能得到高纯度三氯氧钒,从而满足制备高纯五氧化二钒的原料要求。目前,工业上主要采用精馏的方式对氯化物进行纯化(如 TiCl_4 的精制^[19]),其原理是主要利用不同组分间挥发度不同,即同一温度下饱和蒸气压的不同来达到分离的目的^[20]。图3是 VOCl_3 与主要杂质氯化物的饱和蒸汽压曲线。可以看出,大部分杂质的饱和蒸汽压与 VOCl_3 差异较大(如 AlCl_3 、 FeCl_3 等),适于采用蒸馏或精馏进行分离。然而,部分杂质(如 TiCl_4) 与 VOCl_3 饱和蒸汽压相近的,难以通过精馏进行有效去除,因此, VOCl_3 中沸点相近组分的分离,是制备高纯五氧化二钒的关键前提。

实际上,沸点相近氯化物体系的分离纯化,作为一类行业共性难点,广泛存在氯化冶金工业,如:工业上得到的粗四氯化钛中通常含有少量三氯氧钒,因两者的分离系数低,难以进行精馏除钒。为解决这一问题,工业上通常要采用化学除钒法,即利用特定的还原剂例如铜^[21],铝^[22],有机物^[23-24]和硫化氢^[25]等将 VOCl_3 还原为 VOCl_2 或 VCl_3 沉淀后再通过精馏纯化得到高纯 TiCl_4 。因此, VOCl_3 体系中

沸点相近组分(主要为 TiCl_4) 的分离,同样需要开发出一些新型、高效的分离方法,方能制备出高纯度的 VOCl_3 。

Fan 等^[26]针对 VOCl_3 - TiCl_4 体系的精制纯化,采用选择性水解-蒸馏工艺,使 VOCl_3 体系中的 TiCl_4 首先转化为 TiO_2 ,再通过蒸馏,实现 VOCl_3 高效除 Ti 的目的。图4(a)是不同温度下 100 mol VOCl_3 +0.2 mol TiCl_4 +0.4 mol H_2O 的热力学平衡组成,可以发现,随着温度增加至 200 $^{\circ}\text{C}$, TiO_2 与 HCl 逐渐趋近于理论值的 0.2 mol 与 0.8 mol,且几乎没有 V_2O_5 生成,表明 TiCl_4 的高水解选择性。图4(b)是不同水量下 TiCl_4 的热力学平衡量,可以发现随着水量增加至反应理论值 0.4 mol 时, TiCl_4 含量急剧下降,至 0.8 mol 时逐渐趋于平稳。为了制备高纯的 V_2O_5 , TiCl_4 的质量分数需控制在 10^{-5} 以下,因此实验中实际水用量应是理论值的两倍以上。经试验测试后发现通过选择性水解能有效从 VOCl_3 中除去微量的 TiCl_4 。

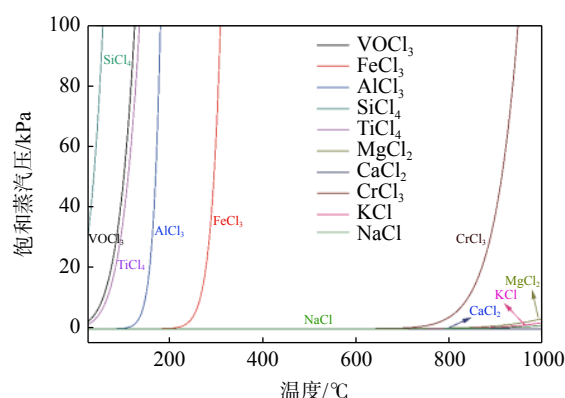


图3 VOCl_3 与主要杂质氯化物的饱和蒸汽压曲线
Fig.3 Saturated vapor pressure diagram of VOCl_3 and the main impurity chlorides

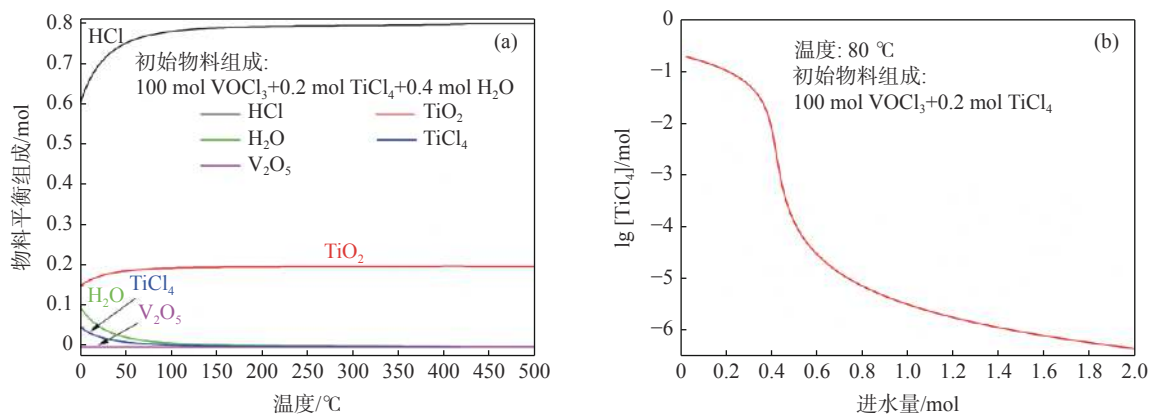


图4 (a) 不同温度下热力学平衡组成 (b) 不同用水量下 TiCl_4 热力学平衡组成^[26]

Fig.4 Thermodynamic equilibrium compositions of the hydrolysis system of VOCl_3 and TiCl_4 at (a) various temperatures with fixed water dosage and (b) 80 $^{\circ}\text{C}$ with various water dosages^[26]

选择性水解-蒸馏工艺, 同样适用于 VOCl_3 体系中其他氯化物杂质 (如 SiCl_4 、 AlCl_3 等) 的去除。图 5 所示为 VOCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 与 SiCl_4 发生水解反应的吉布斯自由能, 可以发现 TiCl_4 、 AlCl_3 与 SiCl_4 的水解反应吉布斯自由能远低于 VOCl_3 , 在热力学中它们会较 VOCl_3 优先发生水解反应, 因此选择性水解可能对于除去 VOCl_3 中的 SiCl_4 与 AlCl_3 等都有良好的效果。

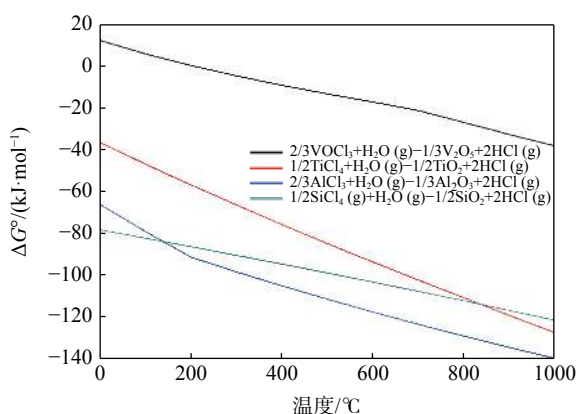


图 5 部分氯化物水解反应吉布斯自由能

Fig. 5 Gibbs free energy changes for hydrolysis reaction of chlorides

目前, 粗三氯氧钒的精制纯化研究主要集中在选择性水解, 该法能实现 VOCl_3 与 TiCl_4 的高效分离, 具有优异的发展前景。从技术应用的角度, 优化完善 VOCl_3 的精制技术会是未来氯化法制备高纯五氧化二钒的研究热点。

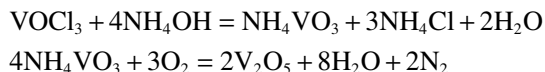
3 三氯氧钒制备五氧化二钒

精制得到的高纯 VOCl_3 , 需要进一步转化至高

纯 V_2O_5 产品。目前, VOCl_3 制备高纯 V_2O_5 主要包括铵盐沉淀-氧化煅烧、气相水解和催化氧化等工艺。

3.1 铵盐沉淀-氧化煅烧

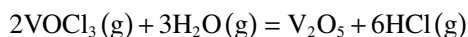
铵盐沉淀-氧化煅烧的主要过程是将 VOCl_3 溶解于超纯水中形成钒溶液, 再向该钒溶液中加入铵盐生成沉淀 NH_4VO_3 , 经过滤后将其进行煅烧即可得到高纯 V_2O_5 。铵盐沉淀-氧化煅烧是目前最常用的方法, 具体反应方程如下:



Jiang^[16] 等人研究了钒溶液浓度和加铵系数对钒酸铵析出的影响, 确定了 13.4 ~ 68.8 g/L 的最佳钒浓度以及 0.8 的最优加铵系数。该法技术成熟、操作简便, 但在生产过程中会产生大量的氨氮废水, 对环境并不友好, 因此急需采取新的工艺来进行取代。

3.2 气相水解

气相水解本质为化学气相沉积 (CVD) 过程, 是一种用途广泛的材料制备工艺, 可用于包覆, 涂层, 镀膜, 颗粒制备以及表面改性^[27-31] 等。Fan^[32] 等利用气相水解可以实现 VOCl_3 至 V_2O_5 的转变。其反应方程如下:



如图 6(a) 所示, 通过热力学的计算发现 200 °C 下, 随着水量的增加, VO_2Cl 的含量急速下降, $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 摩尔比=5 时, 其含量降到最小值 10 ~ 36 mol, 因此在实际的操作中需要保证 $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 的摩尔比至少在 5 以上来减少中间产物 VO_2Cl 的含量及 VOCl_3 转化为 V_2O_5 的高转化率。

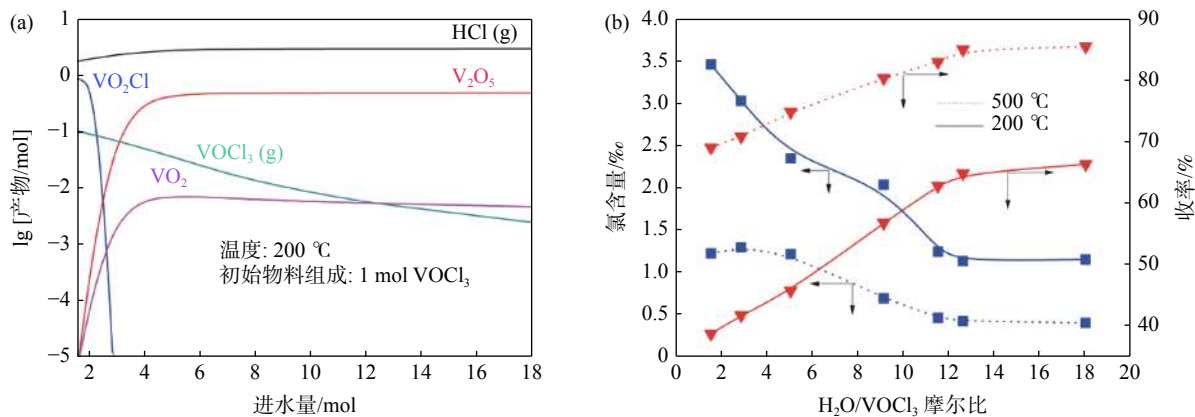


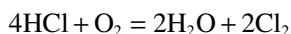
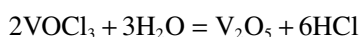
图 6 (a) 不同用水量下热力学平衡组成; (b) 200 °C 和 500 °C 下不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 下产物氯含量及产率^[32]

Fig. 6 (a) Thermodynamic equilibrium compositions for gaseous hydrolysis of VOCl_3 at different water dosages; (b) The Cl content of the product and the yield rate as functions of the $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ molar ratio at 200 and 500 °C^[32]

图 6(b) 为 200 ℃ 和 500 ℃ 下不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 下产物氯含量及产率, 可以发现随着 $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 摩尔比从 1.5 升高到 12.6, 氯含量逐渐降低, V_2O_5 产率逐渐升高, 水量的增加提高了反应速率。将反应温度升至 500 ℃, $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 摩尔比为 18 时, 达到最佳反应条件, 此时 V_2O_5 回收率为 85%, Cl 含量小于 0.05%。通过 XPS 测试得知 200 ℃ 下的产物 V_2O_5 中的氯主要以 O-V-Cl 的形式存在, 因此可能是产物中存在少量未反应的 VOCl_3 或 VO_2Cl 。总的来说, 通过气相水解制备 V_2O_5 需要较高的反应温度以及 $\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ 摩尔比来确保产率及纯度。气相水解为 VOCl_3 制备高纯 V_2O_5 提供了新的思路, 且其相较于铵盐沉淀-煅烧工艺, 所产生的氨氮废水大量减少。但为达到 V_2O_5 的高转化率, 需要汽化大量水, 消耗大量热能, 且反应会产生 HCl, 如何减少其对设备的腐蚀并进行回收利用是气相水解后续的研究重点。

3.3 气相催化氧化

催化氧化即将 VOCl_3 直接在富氧空气和催化剂的条件下进行氧化得到三氯氧钒和氯气, 产生的氯气又可循环到氯化工序中使用。图 7 是 VOCl_3 催化氧化的反应机理, 具体反应过程如下:



VOCl_3 与水发生水解反应生成 V_2O_5 和 HCl 后, HCl 被氧气氧化生成 H_2O 与 Cl_2 , 促进水解反应的进行。催化氧化反应在制备五氧化二钒的同时产生氯气, 从而实现高纯五氧化二钒的高效制备和氯气的再生循环^[33], 有效避免大量废水的产生, 继而使氯化法高纯五氧化二钒的生产成本大幅度降低, 是未来 VOCl_3 制备高纯五氧化二钒的研究发展重点方向。

参考文献

- [1] Peng H. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103313.
- [2] Chen Donghui. Nnual evaluation for vanadium industry in 2018[J]. *Hebei Metallurgy*, 2019, (8): 5-15.
(陈东辉. 钒产业2018年年度评价[J]. 河北冶金, 2019, (8): 5-15.)
- [3] Cui X, Zhang G, Chen X, *et al.* Purification of V_2O_5 and its application in all-vanadium redox flow batteries[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 085552.
- [4] Li H, Tian H, Chang T H, *et al.* High-purity V_2O_5 nanosheets synthesized from gasification waste: flexible energy storage devices and environmental assessment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(14): 12474-12484.
- [5] Choi C, Kim S, Kim R, *et al.* A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries[J]. *Renewable and*

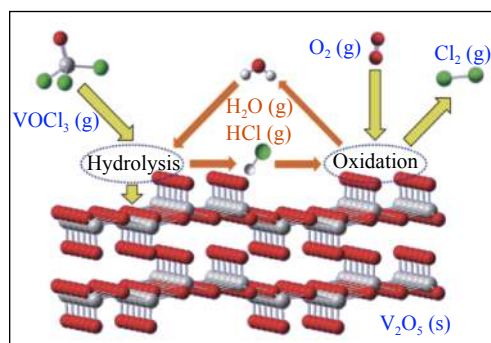


图 7 三氯氧钒催化氧化反应机理

Fig. 7 Schematic diagram for catalytic oxidation of VOCl_3

4 展望

相较于传统的湿法过程, 氯化法制备高纯五氧化二钒具有清洁高效, 选择性高等显著优势, 已成为钒技术领域的重点发展方向和研究热点之一。前人在氯化提钒热力学及动力学领域开展了大量研究工作, 从理论上论证了过程可行性, 针对不同的钒原料, 众多学者进行了工艺研发, 为氯化法制备高纯五氧化二钒工艺的发展及应用提供了基础理论支撑。中国科学院过程工程研究所在数十年流态化技术积累的基础上, 经过多年的探索创新, 建立了 4N 级高纯五氧化二钒绿色高效氯化法制备新方法。未来氯化法制备高纯五氧化二钒的研究方向将会主要集中在低成本含钒原料 (钒渣、工业含钒废弃物等) 的高效选择性氯化技术、粗三氯氧钒多相复杂体系的高效选择性除杂及纯化工艺、三氯氧钒催化氧化制备高纯五氧化二钒工艺及机理等领域。此外, 对于氯化法制备高纯五氧化二钒的相关研究, 目前大部分仍处于实验室研发阶段, 距离工业应用还有较长的历程。因此, 积极开展氯化法制备高纯五氧化二钒相关的中间试验及关键装备技术开发尤为必要, 也是该技术未来产业化应用的必经之路。

- [Sustainable Energy Reviews](#), 2017, 69: 263–274.
- [6] He D, Feng Q, Zhang G, *et al.* An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal[J]. [Minerals Engineering](#), 2007, 20(12): 1184–1186.
- [7] Wang Bin. Study on extraction of vanadium from acid leaching solution of stone coal with ion exchange resin[J]. [Iron Steel Vanadium Titanium](#), 2007, 28(1): 22–25.
(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.)
- [8] Thomas J, Surender G D, Reddy M L P. Solvent extraction separation of vanadium(V) from multimetal chloride solutions using tributyl phosphate[J]. *Separation Science & Technology*, 2003, 38(15): 3761–3774.
- [9] Zhao J, Hu Q, Li Y, *et al.* Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2015, 264: 487–496.
- [10] Gaballah I, Djona M. Recovery of Co, Ni, Mo, and V from unroasted spent hydrotreating catalysts by selective chlorination[J]. [Metallurgical and Materials Transactions B](#), 1995, 26(1): 41–50.
- [11] McCarley R E, Roddy J W. The preparation of high purity vanadium pentoxide by a chlorination procedure[J]. [Journal of the Less Common Metals](#), 1960, 2(1): 29–35.
- [12] Jiang D, Zhang H, Xu H, *et al.* Chlorination and purification of vanadium pentoxide with anhydrous aluminum chloride[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2017, 709: 505–510.
- [13] Brocchi E A, Navarro R C S, Moura F J. A chemical thermodynamics review applied to V_2O_5 chlorination[J]. [Thermochimica Acta](#), 2013, 559: 1–16.
- [14] Gaballah I, Djona M, Allain E. Kinetics of chlorination and carbochlorination of vanadium pentoxide[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 1995, 26(4): 711–718.
- [15] Du G, Fan C, Yang H, *et al.* Selective extraction of vanadium from pre-oxidized vanadium slag by carbochlorination in fluidized bed reactor[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2019, 237: 117765.
- [16] Mink G, Bertóti I, Székely T. Chlorination of V_2O_5 by CCl_4 Adsorption and steady state reaction[J]. [Reaction Kinetics and Catalysis Letters](#), 1985, 27(1): 33–38.
- [17] Zheng H, Sun Y, Lu J, *et al.* Vanadium extraction from vanadium-bearing titanomagnetite by selective chlorination using chloride wastes ($FeCl_3$)[J]. [Journal of Central South University](#), 2017, 24(2): 311–317.
- [18] Zhang Y, Hu Y, Bao S. Vanadium emission during roasting of vanadium-bearing stone coal in chlorine[J]. [Minerals Engineering](#), 2012, 30: 95–98.
- [19] Mo Wei, Deng Guozhu, Luo Fangcheng. Titanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
(莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.)
- [20] Lynch D C. Conversion of $VOCl_3$ to $VOCl_2$ in liquid $TiCl_4$ [J]. [Metallurgical and Materials Transactions B](#), 2002, 33(1): 142–146.
- [21] Uda T, Okabe T H, Waseda Y, *et al.* Contactless electrochemical reduction of titanium (II) chloride by aluminum[J]. [Metallurgical and Materials Transactions B](#), 2000, 31(4): 713–721.
- [22] Liang Qiang. The engineering design issues of removing vanadium from raw titanium tetrachloride by copper wire[J]. [Guizhou Science](#), 2011, 29(4): 65–68.
(梁强. 四氯化钛精制中铜丝除钒工程设计问题的探讨[J]. [贵州科学](#), 2011, 29(4): 65–68.)
- [23] Zhou Li. Study on the organics pretreatment of crude titanium tetrachloride with high content of vanadium for vanadium removal[J]. [Iron Steel Vanadium Titanium](#), 2017, 38, (4): 24–28.
(周丽. 高含钒粗四氯化钛有机物预处理除钒工艺研究[J]. [钢铁钒钛](#), 2017, 38, (4): 24–28.)
- [24] Long Xiang, Li Haiyan, Yang Zheng, *et al.* Experimental study on removing vanadium from titanium tetrachloride with mineral oil[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(4): 59–62.
(龙翔, 李海艳, 杨振, 等. 用矿物油从四氯化钛中去除钒试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(4): 59–62.)
- [25] Yang Yibang, Wang Fuwen, Li Baojin, *et al.* Development and evaluation of process for removing vanadium from crude titanium tetrachloride[J]. *Materials Reports*, 2012, 26(1): 157–160.
(杨易邦, 王富文, 李保金, 等. 粗四氯化钛除钒工艺进展及评价[J]. *材料导报*, 2012, 26(1): 157–160.)

(下转第 92 页)