恒定 pH 双流体控制结晶法制备高纯 V_2O_5 及其除杂机制研究

杨海涛[1],马治龙[1],张懋博[1],李晓东[2]

(1. 中色(宁夏)东方集团有限公司 稀有金属特种材料全国重点实验室,宁夏 石嘴山 753000;
2. 宁夏东方钽业股份有限公司,宁夏 石嘴山 753000)

摘要:针对高钠碱性反萃富钒液在传统沉钒过程中易出现局部过饱和度过高,进而引发爆发式成核、杂质机械夹带严重等问题,研究采用恒定 pH 双流体控制结晶工艺制备偏钒酸铵(AMV)前驱体,再经煅烧获得高纯 V_2O_5。采用沉钒缓冲液缓慢流加与恒定 pH 控制相结合的方式,系统考察了加铵系数、反应时间和温度对沉钒率和产物纯度的影响,并借助 XRD、SEM 及 ICP-OES 对产物的物相组成、微观形貌和杂质分布进行分析。结果表明:在加铵系数为 1.5、反应时间 120 min、温度 85 ℃条件下,沉钒率可达 98.5%;控制结晶所得前驱体呈现短柱状和厚板状的有序堆积结构,明显改善了传统快速沉淀中常见的无序絮凝和母液包裹现象;前驱体经 500 ℃煅烧脱水脱氨后发生形貌重构,尽管存在热力学杂质浓缩效应,最终所得 V_2O_5 纯度仍高达 99.89%。该工艺能够从源头上有效抑制高钠体系中的杂质夹带,为高纯 V_2O_5 的绿色制备提供了一种可行途径,具有一定应用前景。

关键词:高钠反萃富钒液;双流体控制结晶法;高纯五氧化二钒;制备;除杂;机制

中图分类号:TF841.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0746-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.014

五氧化二钒(V_2O_5)是全钒液流电池储能体系和部分高端合金材料制备中的重要前驱体,其纯度直接影响终端产品的电化学稳定性、循环寿命及服役可靠性[1]。在工业提钒流程中,溶剂萃取—碱反萃工艺能够实现钒的有效富集,但反萃液中通常伴随较高的钠盐背景,Na 质量浓度通常超过 11 g/L[2]。这种高钠背景不仅增加了后续结晶分离过程中杂质离子的夹带风险,也加大了高纯 V_2O_5 直接制备的难度。

针对高盐富钒液的提纯除杂,现有研究主要集中在直接沉淀和后续深度提纯两类路径。前者工艺流程短、药剂消耗较低,但在单通道快速加药条件下,进料区缺乏流体缓冲,易引发快速成核和颗粒无序聚集,所得前驱体内部孔隙较多,母液夹带明显,导致最终产品中 Na 等杂质含量难以进一步降低[3-4]。后者包括多次重结晶、离子交换等方法,能在一定程度上提升产品纯度,但在质量浓度大于 10 g/L 的高钠背景下,普遍存在因提纯级数多导致的钒回收率偏低、高盐介质引发树脂/萃取剂中毒和吸附容量衰减过快等工程难题[5]。因此,如何在初级沉淀阶段,通过干预流体混合与结晶动力学来抑制杂质夹带是高钠富钒液高效提纯的关键所在。

基于流体混合调控与结晶过程强化理论,研究提出恒定 pH 双流体控制结晶工艺制备偏钒酸铵(AMV)前驱体,通过双流体缓慢、均匀引入沉钒缓冲液,降低局部浓度峰值和混合不均带来的影响,为晶体生长提供相对稳定的结晶环境,从而减少颗粒团聚及母液夹带,提高产品纯度[6-7]。AMV 前驱体煅烧后可获得高纯 V_2O_5。为验证该工艺的可行性,系统考察了加铵系数、反应时间和温度等关键参数对沉钒行为、产物结构及杂质

收稿日期:2026-06-08;**修订日期**:2026-06-25

基金项目:国家重点研发计划(2023YFC3903900)。

第一作者简介:杨海涛(1996—),男,硕士,工程师,主要研究方向为特种金属材料研发。

通信作者简介:李晓东(1986—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为稀有金属材料研发。E-mail:41635937@qq.com。

分布的影响规律，并结合 XRD、SEM 及 ICP-OES 对前驱体和煅烧产物进行表征分析，以探讨该制备工艺在高钠富钒液提纯过程中的应用效果，为高纯 V_2O_5 的绿色制备提供理论依据和工艺参考。

1　试验部分

1.1　试验原料与试剂

试验用富钒溶液取自某钒生产企业沉淀钒的溶剂萃取—碱反萃精制工段。先采用溶剂萃取法选择性萃取钒，以去除大部分过渡金属杂质；之后用碱性反萃剂反萃有机相，使钒主要以偏钒酸根形式富集于水相中。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）对所得反萃富钒液进行化学成分分析，结果见表 1。可知：溶液中 V 质量浓度为 25.40 g/L，Na 质量浓度高达 11.25 g/L，属于典型高钠碱性富钒体系；Fe、Al 等易水解杂质质量浓度均低于 50 mg/L，表明前期萃取过程已对杂质进行较好分离，减少后续沉淀过程中杂质共沉积对产物纯度的影响，为高纯偏钒酸铵（AMV）前驱体的制备提供了较稳定的液相条件。反萃液初始 pH 约为 8.2。

表 1　富钒溶液的主要化学成分

Table 1　Main chemical compositions of vanadium-rich solution　g/L

V	Fe	Si	P	Na	Ca	Mn	Al
25.40	0.047	0.085	0.082	11.25	0.033	0.012	0.041

1.2　试验原理及方法

试验采用恒定 pH 双流体控制结晶工艺。为避免调碱过程中引入无法计量的额外 NH_4^+，从而干扰动力学及杂质分析，预先采用 5.0 mol/L NH_4Cl 与适量氨水配制成弱碱性沉钒缓冲液，作为唯一的加药流体。

沉淀结晶试验在 500 mL 双层夹套玻璃反应釜中进行。首先加入 250 mL 富钒溶液，开启机械搅拌，控制搅拌转速 300 r/min，同时用恒温水浴槽将体系升温至设定温度。待体系稳定后，通过精密蠕动泵（兰格 BT100-2J）以 2.0 mL/min 的流速缓慢匀速加入预配制的沉钒缓冲液，直至达到设定加铵系数（铵根离子与钒元素的物质的量比，以最优加铵系数 1.5 为例，加药过程持续约 18 min）。加药过程中采用 pH 在线监测系统实时监控，使体系 pH 稳定维持在 8.0±0.1。加药结束后，体系继续恒温陈化 120 min。每次取样及反应结束时，需实时记录体系内的总溶液体积（V_1），以精确修正因药剂加入产生的稀释误差。随后对矿浆进行真空抽滤，实现固液分离。所得滤饼采用预先由高纯稀氨水调节至 pH＝8.0 的热去离子水多次洗涤，直至滤液中无 Cl^- 检出（以 0.1 mol/L $AgNO_3$ 溶液检验），采用氨水调碱可有效抑制前驱体的洗涤返溶，且能在后续煅烧相变中完全挥发，避免非挥发性金属阳离子的二次污染。

将洗涤后的偏钒酸铵前驱体置于电热鼓风干燥箱中，于 60～80 ℃下干燥至恒重；随后将其置于马弗炉中，在空气气氛下，以 5 ℃/min 速度升温至 500 ℃并保温 2 h，自然冷却后得到 V_2O_5 产品。为保证试验结果的可靠性，所有试验均平行进行 3 次，结果取平均值，并计算标准差。恒定 pH 双流体控制结晶制备高纯 V_2O_5 的整体工艺流程如图 1 所示。

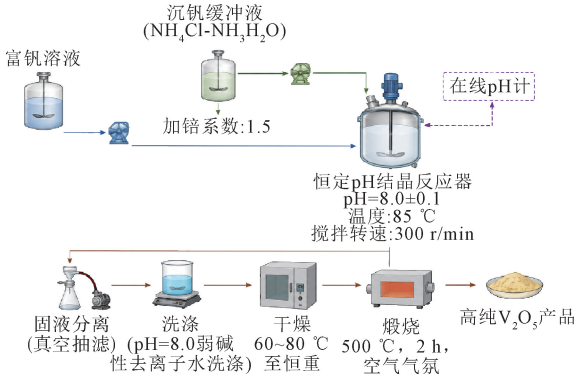


图 1　恒定 pH 双流体控制结晶制备高纯 V_2O_5 的工艺流程示意

Fig. 1　Schematic diagram of preparation process of high-purity V_2O_5 by constant-pH two-fluid controlled crystallization

1.3　分析表征与数据计算

采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES，Agilent 5110）测定液相及消解后固相产物中的钒及杂质元素质量浓度。采用 X 射线衍射仪（D8 Advance，Bruker，德国）对样品进行物相分析，以 Cu Kα 辐射（λ＝1.540 6 Å）为光源，在 2θ＝10°～80°范围内进行扫描，步长为 0.02°，扫描速率为 8°/min。采用场发射扫描电子显微镜

(FE-SEM,JEOL JSM-7800F)观察样品微观形貌及颗粒团聚状态。

由于加药过程中体系总体积发生变化,因此依据反应前后液相中钒元素的质量变化计算沉钒率,计算公式如下:

$$\eta=\frac{\rho_0 V_0-\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0}\times 100\%$$

式中:η—沉钒率,%;ρ_0—初始富钒溶液中钒质量浓度,g/L;V_0—初始富钒溶液体积,L;ρ_1—反应后溶液中残余钒质量浓度,g/L;V_1—反应后总溶液体积,L。

2 试验结果与讨论

2.1 结晶工艺参数对沉钒行为的影响

钒在溶液中的存在形态受 pH 影响显著,不同 pH 条件下可发生单体钒酸根与多聚钒酸根之间的相互转化。已有研究表明,弱碱性条件更有利于偏钒酸铵晶体的稳定析出[8]。试验将体系 pH 控制在 8.0±0.1,并采用双流体缓慢加药方式构建稳定结晶环境,以考察各工艺参数对沉钒行为的影响。在探究单一工艺参数对沉钒过程的影响规律时,若无特殊说明,其他反应条件均为:钒初始质量浓度 25.40 g/L,搅拌转速300 r/min,加药流速 2.0 mL/min,体系 pH 恒定为 8.0±0.1。

2.1.1 反应时间对沉钒率的影响

在高钠碱性体系中,沉淀结晶过程的关键在于控制局部过饱和度,避免因瞬时浓度过高而引发爆发式成核[9]。在反应温度 85 ℃、加铵系数 1.5 条件下,沉钒率随反应时间的变化曲线如图 2 所示。可以看出:曲线呈典型的 S 型,结合工艺参数可知,反应前 18 min 为沉钒缓冲液的匀速加入期,此阶段体系内 NH_4^+ 浓度平缓上升,未引发爆发式成核,因此在反应 15 min 时,沉钒率仅为 3.5%,这表明双流体缓慢加药与恒定 pH 调控有利于减缓局部浓度突增,避免了极速成核;随加药结束并进入恒温陈化阶段,体系逐步达到有利于晶核形成与晶体生长的条件,反应进入快速沉淀阶段,在 30～60 min 内沉钒率由 12.4%显著升至 85.2%,并在 120 min 左右趋于稳定,最终达 98.5%。这说明在恒定 pH 控制下,前期沉钒率缓慢增加,而后期则进入快速沉淀阶段,最终接近沉淀平衡。因此,确定 120 min 为较优反应时间。

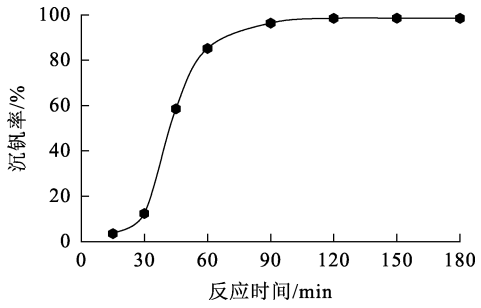


图 2 沉钒率随反应时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curve of vanadium precipitation rate with reaction time

2.1.2 反应温度对沉钒率的影响

反应温度对控制结晶过程的影响体现为动力学速率提升与热力学平衡移动的协同作用[10],在反应时间 120 min、加铵系数 1.5 条件下,沉钒率随反应温度的变化曲线如图 3 所示。可以看出:温度由 45 ℃升至 85 ℃时,沉钒率由72.1%升至98.5%,这是因为适度升温可增强离子热运动速度,增加有效碰撞概率,加快晶核形成与晶体长大,从而促进沉淀过程;继续升温,沉钒率反而呈下降趋势;温度升至 95 ℃时,沉钒率降至92.1%,说明温度过高不利于沉淀反应进行,这是因为偏钒酸铵随温度升高,表观溶解度增大,体系更易向溶解方向偏移,而温度过高可能导致部分细小晶粒发生再溶解,从而影响沉淀率。从产物提纯的角度来看,较低温度条件下晶体生长速率较慢,易形成细小颗粒,从而增加杂质夹带风险;而过高的温度虽有利于降低母液黏度、提升产物结晶纯度,但会造成钒回收率显著损失并增加能耗。综合考量沉淀速率、产物收率与微观除杂效果,确定 85 ℃为较优反应温度。

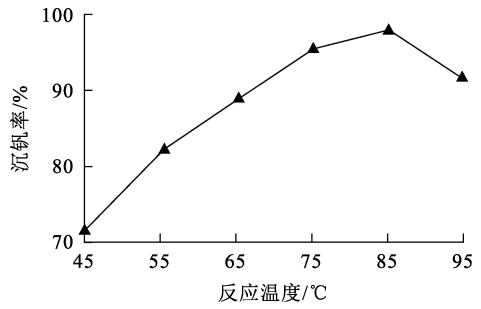


图 3 沉钒率随反应温度的变化曲线

Fig. 3 Variation curve of vanadium precipitation rate with reaction temperature

2.1.3　加铵系数对沉钒率及产物杂质质量分数的影响

加铵系数直接决定体系中 NH_4^+ 的供给强度，是影响沉淀结晶驱动力的重要因素。在反应温度 85 ℃、反应时间 120 min 条件下，沉钒率及产物杂质总质量分数随加铵系数的变化曲线如图 4 所示。可以看出：随沉钒缓冲液缓慢加入，同离子效应增强，体系中 NH_4^+ 活度升高，沉钒反应得以持续推进，当加铵系数为 1.5 时，沉钒率达 98.5%，且前驱体中夹带的杂质总质量分数降至最低，说明此时晶体生长较为充分，杂质包裹概率较小；当加铵系数超过 1.5 后，体系内过量的盐分会增强盐析作用，过高的离子强度极易促进颗粒的无序絮凝与团聚行为，这种剧烈的团聚过程会显著增加母液在固相中的滞留概率，导致富含 Na、Fe 等杂质的高盐母液更易被机械包裹进入团聚体内部，从而引起前驱体杂质含量明显回升[11]。加铵系数的优化不仅关系到钒回收率，更是前端防夹带除杂的关键控制节点。综合考虑沉钒率与产物纯度，确定 1.5 为最优加铵系数。

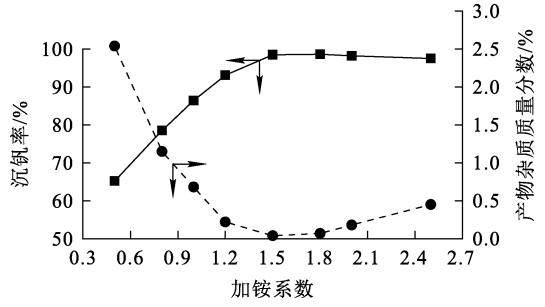


图 4　沉钒率及产物中杂质总质量分数随加铵系数的变化曲线

Fig. 4　Variation curves of vanadium precipitation rate and total impurity mass fraction of product with addition coefficient

2.2　前驱体晶相与微观形貌表征

2.2.1　晶相结构分析

为探明高钠背景下产物仍能保持较高纯度的微观原因，对所得前驱体进行了 XRD 分析，结果如图 5 所示。可以看出：控制结晶产物在 18°、21.5°、24°和 28°附近出现明显衍射峰，图谱与正交晶系偏钒酸铵（NH_4VO_3，COD 1535312）标准卡片吻合良好，表明所得产物具有良好的结晶性和单一物相；图谱中未检测到多钒酸铵及其他钒酸盐杂相特征峰，说明在恒定 pH 双流体控制结晶条件下，体系能够稳定生成 NH_4VO_3 前驱体。

正交晶系 AMV 由相互连接的 VO_4 四面体链构成[12]。在水溶液体系中，Na^+ 的水合能为 −409 kJ/mol，远高于 NH_4^+（−307 kJ/mol），这表明 Na^+ 在溶液中倾向于维持高度稳定的水化外壳结构，因此脱水进入晶格须克服极高的热力学能垒。同时 Na^+ 有效离子半径约为 0.102 nm，而晶格中 NH_4^+ 约为 0.143 nm，较高的脱水能垒与空间尺寸失配的双重排斥作用，从本征上阻碍 Na^+ 进入 AMV 晶格发生同晶取代。XRD 谱图未发生明显峰位偏移，证明在缓慢生长的结晶条件下，Na^+ 未能产生显著的晶格取代，有效保证了前驱体内部的高纯度。

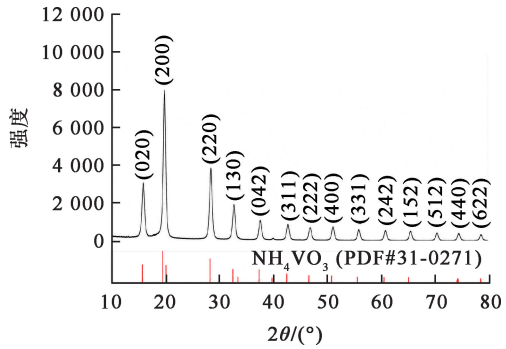


图 5　控制结晶所得偏钒酸铵前驱体的 X 射线衍射图谱

Fig. 5　X-ray diffraction pattern of ammonium metavanadate precursor obtained by controlled crystallization

2.2.2　前驱体微观形貌特征

采用扫描电子显微镜对前驱体微观形貌进行观察，结果如图 6 所示。可以看出：在恒定 pH 双流体控制结晶条件下，AMV 前驱体主要以 50～100 μm 的次级团聚体形式存在，这些团聚体由大量表面平整的短柱状和厚板状初级晶粒紧密、有序堆叠而成；传统快速沉淀常因局部过饱和度失控而形成疏松的无定形絮状团聚体[13]，而前驱体的颗粒边界更清晰，整体结构的物理致密度也更高，说明双流体控制结晶条件下获得的前驱体具有较规则的晶体形貌和较高的结构致密性。

根据前驱体形貌及其特征，构建双流体控制结晶过程示意图，如图 7 所示。在缓慢加料条件下，体系中的晶体颗粒逐步形成并长大，最终得到形貌较为规则的团聚体结构。结合产物纯度分析

结果推测，该类结构可能有利于降低母液滞留和杂质夹带，从而提高最终产品纯度[14]。

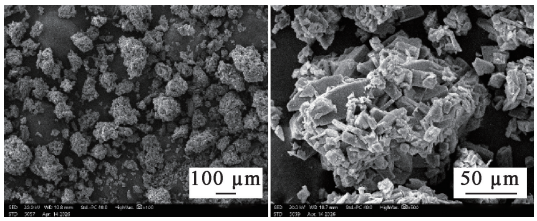


图 6 偏钒酸铵前驱体的扫描电镜 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of ammonium metavanadate precursor

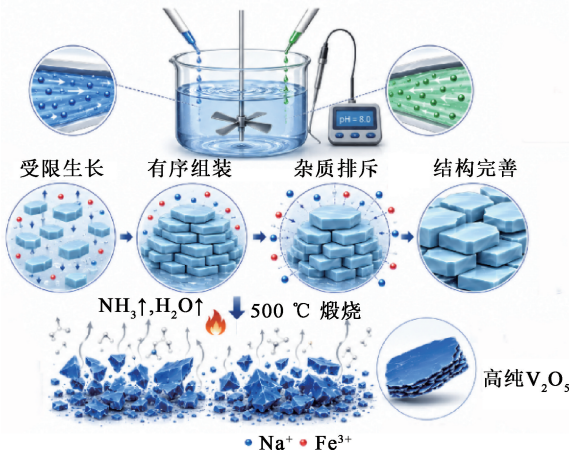


图 7 双流体控制结晶过程示意

Fig. 7 Schematic diagram of two-fluid controlled crystallization process

2.3 煅烧相变及产物提纯规律

将前驱体在 500 ℃下煅烧可获得 α-V_2O_5 产物。对该产物进行 SEM 分析，结果如图 8 所示。

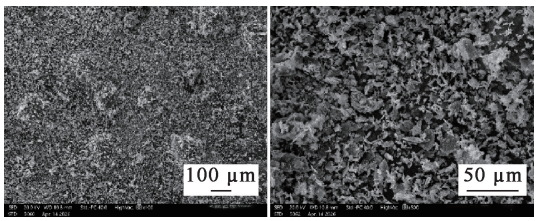


图 8 煅烧产物 V_2O_5 的扫描电镜形貌

Fig. 8 SEM images of calcined V_2O_5 product

由图 8 可知，产物微观形貌发生了明显重构，原本致密的次级团聚体在热处理后解体为粒径为 5～10 μm 的不规则碎片状微颗粒，表明前驱体在热解过程中发生了显著的结构失稳与形貌重组[15]。其煅烧反应方程式可表示为：

$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

基于煅烧前后的形貌变化推测，这种碎裂行为主要来源于热解相变过程中气体释放及晶体结构转变。在 500 ℃恒温阶段，前驱体逐步分解并释放 NH_3 和 H_2O 等气体产物，气体逸出可能导致颗粒内部产生局部应力，从而引起团聚体结构松散甚至破碎。上述形貌变化表明，前驱体在热处理过程中发生了明显的结构重构，这可能对最终产物的颗粒形貌及杂质分布产生一定影响。

为进一步评价控制结晶工艺的提纯效果，对煅烧产物进行了 XRD 及 ICP-OES 分析，结果如图 9 和表 2 所示。由图 9 看出：煅烧 2 h 后的产物已完全转化为高结晶度 V_2O_5（PDF＃41-1426），说明前驱体能在较温和的热处理条件下实现充分相变，且未形成明显杂相。现有文献[13]表明，在类似的高钠富钒液体系中，若采用传统快速沉淀工艺，V_2O_5 最终纯度通常受制于严重的钠夹带，较难突破 99%，Na 杂质质量分数可达 0.3%左右。由表 2 看出，最终产品 V_2O_5 纯度达 99.89%，Na 质量分数仅为 0.028%。偏钒酸铵在热解过程中虽有约 22.2%的理论质量损失，煅烧后非挥发性杂质存在浓缩趋势，但产品仍保持较高纯度，说明该工艺在保证较高钒回收率的同时，能有效降低 Na 等杂质的夹带，从而获得高纯 V_2O_5 产品。

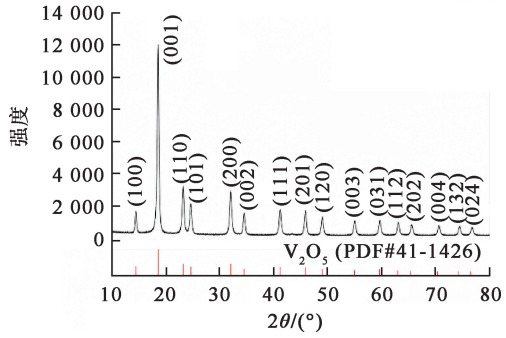


图 9 控制结晶所得 V_2O_5 产物的 X 射线衍射图谱

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of V_2O_5 product obtained by controlled crystallization

表 2 最终产物 V_2O_5 的元素组成

Table 2 Elemental compositions of final V_2O_5 product %

V_2O_5	Fe	Si	P	Na	Ca	Mn	Al	其他*
99.89	0.012	0.029	0.005	0.028	0.008	0.002	0.015	0.011

*. 未单独列出的痕量杂质元素总质量分数。

3　结论

针对高钠富钒液在传统沉淀结晶过程中易发生局部过饱和度突增、爆发成核及杂质夹带的问题，提出采用恒定 pH 双流体控制结晶工艺制备高纯 V_2O_5，优化了制备条件，并探讨了除杂机制，主要研究结论如下：

1）在钒初始质量浓度 25.40 g/L、pH＝8.0±0.1、搅拌转速 300 r/min、沉钒缓冲液流加速率 2.0 mL/min、反应温度 85 ℃、加铵系数 1.5、反应时间 120 min 的条件下，沉钒率可达 98.5%。所得前驱体具有较好的结晶性和规则晶体形貌。ICP 分析结果表明，该工艺能在保证钒回收率的同时，降低杂质夹带并提高产品纯度。

2）XRD 结果表明，所得前驱体为结晶性良好的单一偏钒酸铵物相；SEM 结果显示，前驱体主要由短柱状和厚板状晶粒组成，并形成较为致密的团聚体结构。经 500 ℃煅烧后，前驱体发生明显形貌重构并转化为 V_2O_5 产物。最终产品 V_2O_5 纯度达 99.89%，Na 质量分数仅为 0.028%，表明该工艺具有较好的提纯效果。

3）本研究验证了恒定 pH 双流体控制结晶工艺在高钠富钒液提纯中的应用可行性。但受限于现阶段仅采用静态物理表征手段，尚未对晶体生长过程及杂质夹带行为开展原位观测和定量分析，相关微观界面机制仍需结合原位观测技术及数值模拟进一步深入研究。

参考文献：

[1] 文汉伟，叶国华，王钧树，等. 全钒液流电池电解液技术研究现状与趋势展望[J]. 有色金属（冶炼部分），2026（3）：493-502.
Wen Hanwei，Ye Guohua，Wang Junshu，et al. Research status and development trend of electrolyte technology for vanadium redox flow battery [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2026(3)：493-502.

[2] 贾蓝波，王玲，郭紫璇，等. 含钒溶液萃取分离富集钒的研究进展[J]. 中国有色金属学报，2022，32(11)：3489-3504.
Jia Lanbo，Wang Ling，Guo Zixuan，et al. Research progress on separation and enrichment of vanadium from vanadium-containing solution by extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2022，32(11)：3489-3504.

[3] Xing Peng，Wang Chengyan，Chen Yongqiang，et al. Separation of potassium from sodium in alkaline solution by solvent extraction with 4-tert-butyl-2-(α-methylbenzyl) phenol [J]. Journal of Central South University，2021，28(7)：2003-2009.

[4] 冷美杰，尹安，符亲武，等. Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 混合沉淀剂对碳酸钇结晶过程的影响[J]. 中国稀土学报，2025，43(5)：1100-1107.
Leng Meijie，Yin An，Fu Qinwu，et al. Effect of Na_2CO_3-$NaHCO_3$ mixed precipitant on crystallization process of yttrium carbonate[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths，2025，43(5)：1100-1107.

[5] 程倩，赵笑益，王望泊，等. 用 D201 树脂从石煤钒矿酸浸液中提钒[J]. 有色金属（冶炼部分），2022(5)：38-44.
Cheng Qian，Zhao Xiaoyi，Wang Wangbo，et al. Extraction of vanadium from acid leaching solution of stone coal vanadium ore using D201 resin[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2022(5)：38-44.

[6] 刘俊吉，史宇文，宋世谟. 溶液结晶第 3 亚稳区的测定及理论分析[J]. 化工学报，1994，45(3)：288-292.
Liu Junji，Shi Yuwen，Song Shimo. Measurement and theoretical analysis of the third metastable zone in solution crystallization[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China)，1994，45(3)：288-292.

[7] 宁朋歌，曹宏斌，张懿. 一种从含钒铬硅溶液制备低硅五氧化二钒的方法：201210292723.2[P]. 2016-01-20.

[8] Aureliano M，Ohlin C A，Vieira M O，et al. Characterization of decavanadate and decaniobate solutions by Raman spectroscopy[J]. Dalton Transactions，2016，45：7391-7399.

[9] De Yoreo J J，Vekilov P G. Principles of crystal nucleation and growth[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry，2003，54(1)：57-93.

[10] Heo S，Kim R，Chung K，et al. Effect of precipitation temperature and solution pH on the precipitation of ammonium metavanadate[J]. Resources Recycling，2021，30(6)：3-11.

[11] Capellades M，Blanchard P E R，et al. Impurity incorporation in solution crystallization：diagnosis，prevention，and control[J]. Cryst Eng Comm，2022，24(6)：1070-1090.

[12] Pérez-Benítez A，Bernès S. Redetermination of ammonium metavanadate，NH_4VO_3 [J]. Acta Crystallographica Section：C，2018，74(8)：1072-1078.

[13] 伍珍秀. 含钒溶液制备五氧化二钒的研究现状[J]. 钢铁钒钛，2023，44(2)：9-19.
Wu Zhenxiu. Research status of preparation of vanadium pentoxide from vanadium-bearing solution[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2023，44(2)：9-19.

[14] Liu Lili，Nakouzi E，Sushko M L，et al. Connecting energetics to dynamics in particle growth by oriented attachment using real-time observations[J]. Science Advances，2020，6(24)：1045.

[15] Legrouri A，Baird T，Fryer J. Electron optical studies of the thermal decomposition of ammonium metavanadate (NH_4VO_3)[J]. Reactivity of Solids，1988，5(1)：53-68.

Preparation of High-Purity V_2O_5 by Constant pH Two-Fluid Controlled Crystallization Method and Its Impurity Removal Mechanism

YANG Haitao[1], MA Zhilong[1], ZHANG Maobo[1], LI Xiaodong[2]

(1. *State Key Laboratory for Special Materials of Rare Metals, China Nonferrous Metal (Ningxia) Orient Group Co., Ltd., Shizuishan* 753000, *China*;
2. *Ningxia Orient Tantalum Industry Co., Ltd., Shizuishan* 753000, *China*)

Abstract: Aiming at the problems of excessive local supersaturation in the traditional vanadium precipitation process of high sodium alkaline stripping vanadium-rich solution, which leads to explosive nucleation and serious mechanical entrainment of impurities, the preparation of ammonium metavanadate (AMV) precursor by constant pH two-fluid controlled crystallization process was studied, and then high purity V_2O_5 was obtained by calcination. The effects of ammonium addition coefficient, reaction time and temperature on the vanadium precipitation rate and product purity were systematically investigated by combining the slow flow of vanadium precipitation buffer and constant pH control. The phase composition, microstructure and impurity distribution of the product were analyzed by XRD, SEM and ICP-OES. The results show that the precipitation rate of vanadium can reach 98.5% under the conditions of ammonium addition coefficient of 1.5, reaction time of 120 min and temperature of 85 ℃. The precursor obtained by controlled crystallization exhibits an ordered stacking structure of short column and thick plate, which significantly improves the common disorderly flocculation and mother liquor encapsulation in traditional rapid precipitation. After calcination at 500 ℃ for dehydration and deamination, the morphology of the precursor is reconstructed. Despite the thermodynamic impurity concentration effect, the purity of the final V_2O_5 is still as high as 99.89%. This process can effectively inhibit impurity entrainment in high-sodium systems at the source, providing a feasible pathway for the green preparation of high-purity V_2O_5 and demonstrating certain application prospects.

Key words: high sodium stripping vanadium-rich solution; two-fluid controlled crystallization method; high purity vanadium pentoxide; preparation; impurity removal; mechanism