

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

鈦電解液製程與驗證技術開發  
**Development and Verification of Vanadium  
Electrolyte Recycling**

計畫編號：108A017

受委託機關(構)：國立聯合大學

計畫主持人：薛康琳

聯絡電話：037 382106

E-mail address：KanLinHsueh@nuu.edu.tw

研究期程：中華民國 108 年 5 月至 108 年 12 月

核研所聯絡人員：陳信勳

報告日期： 2019 年 12 月 6 日

## 目錄

目錄 .....	i
中文摘要 .....	ii
英文摘要 .....	iii
壹、計畫緣起與目的 .....	1
一、計畫緣起 .....	1
二、目的 .....	10
貳、研究方法與過程 .....	13
一、 $V_2O_5$ 粉末溶解量測實驗步驟 .....	13
二、放大系統電解槽之實驗步驟 .....	13
參、主要發現 .....	15
一、完成 $V_2O_5$ 粉體之電解液回收再利用方法、再生程序條件 .....	15
(一) 含釩廢棄物國內來源資料收集 .....	15
(二) 不同電解電極、同溫度、酸性濃度或化學添加劑，提升 $V_2O_5$ 的溶解速度 .....	20
二、將上述所用再生方法電解液之方法進行放大測試驗證，建立運傳參數條件 .....	22
肆、結論 .....	24
伍、參考文獻 .....	25

## 中文摘要

全鈳液流電池之高安全性與循環壽命長，已有許多國家建置 MW 等級的規模。但用於全鈳液流電池的鈳礦價格已於 2011 年至 2018 間翻漲四倍之多，使得建置與操作成本迅速攀升。若能由台電、中油或中鋼等事業廢棄物回收再利用，將可大幅降低鈳離子電解液成本。本研究擬以回收的五氧化二鈳開發簡單、低廉且沒有二次廢液產生的製程，並進行放大製程驗證。用以提出對綠能儲能系統示範、驗證及展現實用性，進行鈳電池產業組裝生產試運場製造技術評析，建立以鈳電池模組、關鍵材料與試驗產業製程技術，提供安全、運轉與監控之技術發展策略等之參考依據。

計畫期末報告進度，已完成(1)含鈳廢棄物來源資料收集與分析；(2)評估不同硫酸溶液濃度與溫度；(3)測試廠商提供的廢棄物回收的  $2M VOSO_4 / 4M H_2SO_4$  製程評估。本報告說明完成計畫執行已達第三期進度 40% (總計 100%)。

## 英文摘要

All-vanadium flow batteries have gradually been demonstrated from laboratory scale (kW) to commercialize grid-scale (MW) storage applications due to its safe and high cycle life. But the price of vanadium in 2018 was four times as much as 2016. It is going to make the cost of equipment much higher. If vanadium can be recycled and reused from business waste of Taiwan Power Company, China Steel Corporation, CPC Corporation, and so on, the cost of vanadium ion electrolyte could be greatly reduced. This project proposes the recovery of  $V_2O_5$  powder to make 3.5-valent or 4-valent vanadium. The results of the final phase of the project have been completed: (1) vanadium from business waste was analyzed, (2)  $V_2O_5$  could not dissolved totally by increasing  $H_2SO_4$  concentration and solution temperature, (3) Large-scale electrolyzer was tested and estimated successfully 10L recycled 2M  $VOSO_4$  / 4M  $H_2SO_4$  electrolyte which was made from V business waste. Above the progress rate is up to 100 %.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

建立以綠能為基礎的分散式發電產業推動之進階儲能技術組件與系統化的研發及整合型電力管理應用等技術，包括儲能技術之(1)電池模組應用整合試驗產業技術、(2)整合開發電池優質關鍵材料改質技術及產業製程、(3)建立產業應用控制運轉之整合性測試技術。用以提出對綠能儲能系統示範、驗證及展現實用性，進行電池產業組裝生產試運場製造技術評析，提供安全、運轉與監控之技術發展策略等之參考依據。其中液流儲能系統的綠能儲能電池組件之電解液處理技術影響整體儲能之效率、穩定與使用壽命等運轉維護之系統化產業應用發展。

### 全鈦液流電池開發與瓶頸

由於全鈦液流電池安全性高、系統設計相當地靈活，輸出功率和儲能容量是相互獨立的，電池的能量效率高、使用壽命長，並可深度放電而不損壞電池本身，自放電低，加上環境無污染，設備維護簡單，是相當安全環保的儲能技術[1]。近年來隨著再生能源的開發，全鈦液流電池已於美國、大陸、日本、澳洲等已有 MG 等級的示範運行 [2-4]。在大型儲電設施篩選要件除了安全、維護容易之外，低儲電成本(\$/cycle/kWh)也是商業推廣的決定因素。2011 年，Kear *et al.* 等人的文獻中估算 VRFB 儲電系統中各種材料成本，鈦離子的電解液是最主要成本，占全部 40% (如

表 1 所示)[5]。根據表一的資料顯示，鈳離子電解液的成本材料是未來 VRFB 在儲電市場做商業推廣成敗的決定因素之一。圖 1 為 2000 年到 2018 年鈳的價格[6]。根據 Kear et al., 等人 (2011) 所發表的期刊時間，可推估那時統計的鈳價格約為 8 美元，但至 2018 年，鈳價格高達近 35 美元，翻漲四倍之多。若僅以 2018 年來看，價格更是節節攀升(圖 2)。此外，CREAMER MEDIA'S MINING WEEKLY 報導也預測鈳的複合年均增長率(Compound annual growth rate, CAGR) 從 2017 年到 2027 年會增加 3.2% [7]。若持續以原礦所提煉製造的硫酸亞鈳作為電解液，儲電成本勢必大幅增加。因此如何降低鈳離子電解液成本，是非常值得探討的。

## 鈳的分布

鈳是一種具韌性與延展性的銀灰色過度金屬。根據美國 USGS 的 2017 年的資料統計可知可開採的鈳礦中最主要分布在中國大陸、俄羅斯、南非、巴西，其中以中國大陸占全球的一半以上(如圖 3 所示)[8]。於 2016 年為止的統計，目前有 95% 添加於鐵、鈦、鋁等金屬中，行成特殊的合金，應用於醫療器材、渦輪噴氣發動機或軸、齒輪等關鍵的機械元件中；有 3% 在硫酸與特殊陶瓷製造過程中扮演催化劑角色；有 2% 用於儲電電池(如圖 4) [9]。天然的鈳礦不利於台灣發展鈳電解液。但，除了天然的鈳礦外，鈳也分布於上述工業的事業廢棄物中。若由這些事業廢棄物廢棄物中提煉鈳，是必可取得較便宜的鈳離子電解液。

表 1、液流電池各組件成本分析 [5]

	Value	Cost per unit	Total cost
<b>System data</b>			
Mean current density	52 mA cm <sup>-2</sup>	-	-
Electrode area	1.75 m <sup>2</sup> kW <sup>-1</sup>	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> equivalent energy	6.0 kg kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	-	-
<b>Flow cell costs</b>			
Activated carbon-felt electrode	3.5 m <sup>2</sup> kW <sup>-1</sup>	€50 m <sup>-2</sup> (\$70 m <sup>-2</sup> )	€350 (\$490)
Bipolar current collector	-	€65 kW <sup>-1</sup> (\$91 kW <sup>-1</sup> )	€130 (\$182)
Frame and associated components	-	€435 kW <sup>-1</sup> (\$609 kW <sup>-1</sup> )	€870 (\$1218)
Ion-exchange membrane	2.1 m <sup>2</sup> kW <sup>-1</sup>	€25 m <sup>-2</sup> (\$35 m <sup>-2</sup> )	€105 (\$147)
Electrolyte storage tanks (x2)	550 dm <sup>3</sup> (each)	€185 each (\$259 each)	€370 (\$518)
Pumps (x 2)	-	€160 each (\$224 each)	€320 (\$448)
Control system	-	€500 (\$700)	€500 (\$700)
Total flow cell cost	-	-	€2315 (\$3241)
			€1157 kW <sup>-1</sup> (\$1620 kW <sup>-1</sup> )
<b>Storage costs</b>			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (solute)	180 kg	€8.0 kg <sup>-1</sup> (\$11 kg <sup>-1</sup> )	€1440 (\$2016)
Electrolyte manufacture	-	€3.0 kg <sup>-1</sup> (\$4 kg <sup>-1</sup> )	€540 (\$756)
Tanks	550 dm <sup>3</sup> (each)	€185 each (\$259 each)	€370 (\$518)
Total storage costs	-	-	€2350 (\$3290)
			€78 kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
			(\$109 kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
Overall internal cost	-	-	€4665 (\$6531)
			€155 kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
			(\$217 kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )



圖 1、從2000年~2018年間，鈮的價格變動[6]



圖 2、2018年，鈮的價格變動[6]

事業廢棄物中含鈮廢催化劑主要分為兩種類型：一種是來源於石油精煉中的廢催化劑，原油中的鈮以  $V_3S_4$  的形式沉積在催化劑上，這種含鈮廢催化劑含五氧化二鈮 10%-20%，是一種較為經濟的提鈮原料；另一種是來源於硫酸工業的廢催化劑，其中的鈮是作為活性組成(五價鈮)以鈮化合物形式添加進去的，其主要成分是无活性的四價鈮。當前，全球每年產生含鈮廢催化劑約為 80 萬噸，其中，煉油廢催化劑約為 41.5 萬噸，化工廢催化劑 33.5 萬噸[10]。這些固體廢棄物，無論以全鈮液流電池的成本、或是環境或是資源再利用角度來看，若能有效回收含鈮廢催化劑，意義非凡。

## 鈮回收

### (1) 從鈮渣(vanadium bearing slag)中回收

鈮渣是含鈮較高的提鈮原料。目前常見的回收流程是鈉化焙燒程序。此法是將鈮渣與碳酸鈉混合，在一定的溫度下焙燒，使鈮轉為可溶性的鈉鹽，焙砂再經過浸出，使鈮酸鹽進入溶液，溶液經過濾，

濾出廢渣，再經過沉澱、精緻等過程得到五氧化二鈮。或是直接利用含鈮高的鈮鈦磁鐵礦生產五氧化二鈮[10]。CN104498736A 則是提高鈮液鹼濃度提高鈮液中矽的溶解度，減少矽膠的形成，降低了除矽鈮泥中鈮的含量，降低了鈮液的損失，鈮回收率相比現有工藝提高 5~10%，達到 90%以上，其流程如圖 5 所示[11]。

## (2) 從石煤中回收

從石煤中提鈮的主要方法也是是鈉化焙燒程序，鈉化氧化焙燒—水浸出—水解沉鈮—鹼溶銨鹽沉鈮—熱解脫氨—精鈮的程序。該程序是從石煤中提鈮普遍採用的程序，此程序特點簡單並且充分利用

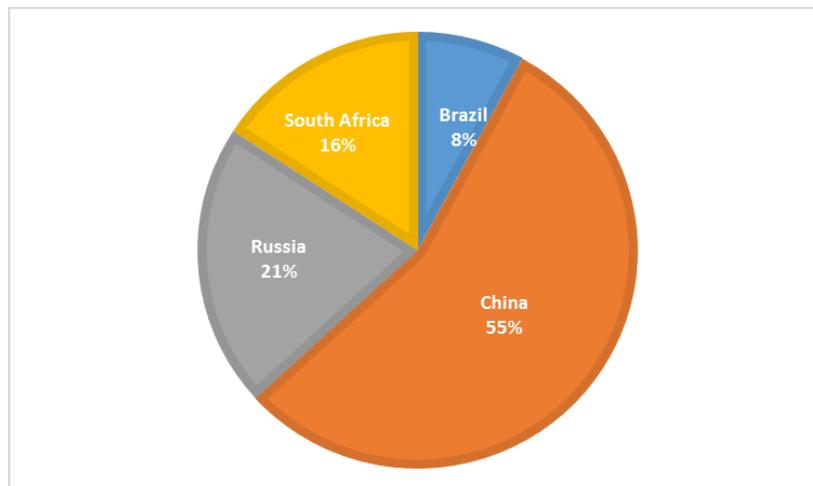


圖 3、全球可開採的鈮礦國家[8]

Vanadium Consumption by Application 2016  
Total 82,299 Metric Tons V

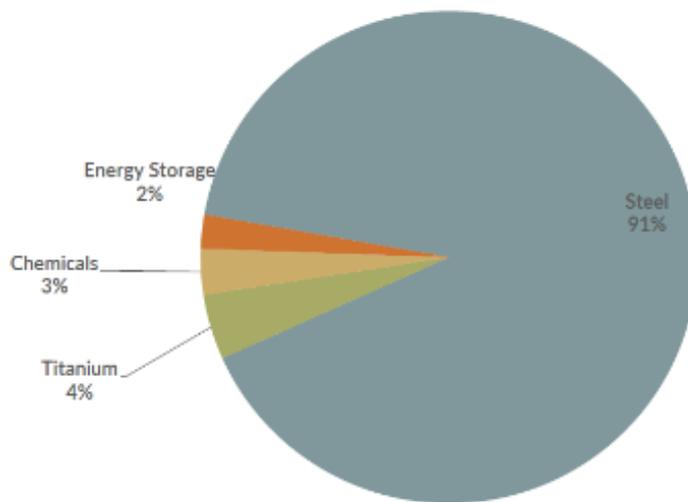


圖 4、鈮礦的產業應用比例[9]

了石煤的熱能。缺點是回收率較低，一般在 60%以下。美國採用以上程序，但採用稀硫酸浸出、溶劑萃取技術，回收率可達 70%[10]。

### (3) 從石油廢觸媒中回收

美石化業進行加氫脫硫 (hydrodesulfurization, HDS) 及重油加氫脫硫 (residual hydrodesulfurization, RDS) 程序時，加氫脫硫工場為了維持反應器內觸媒的活性，需要排放並補充觸媒，產生 HDS/RDS 鈷鉬系廢觸媒，其主要成分為氧化鈷約 2.5~3%、氧化鉬約 7~13%、氧化鈮 8~12% 以及氧化鋁約 55~83%。本技術係將廢觸媒與碳酸鈉混合後，在 700~900°C 高溫下焙燒，使廢觸媒中之鉬、鈮氧化物轉化成可溶性的碳酸鹽，再以硫酸浸漬將溶液中可溶性鹽類溶解出來，經固液分離後，殘渣可作為回收鎳、鈷之原料，於濾液中再加入氯化銨使產生偏鈮酸銨沉澱，過濾回收之偏鈮酸銨經焙燒脫銨生成  $V_2O_5$ ，含鉬液體則可進一步純化回收氧化鉬，如圖 6 [12]。

(4) 從硫酸工業廢催化劑中回收：

文獻調查中發現硫酸製程所用觸媒含鈳量高，可回收廢棄觸媒中的鈳元素。C. Erust等人[13]針對硫酸製程廢棄觸媒做回收的研究。所回收觸媒組成如下：5.71%  $V_2O_5$ ，1.89%  $Al_2O_3$ ，1.17%  $Fe_2O_3$ ，61.04%  $SiO_2$ 。最佳萃取條件為液固比：1:25 S/L ratio，檸檬酸濃度：0.1 M，雙氧水濃度 0.1 M，萃取溫度  $50^\circ C$ ，萃取時間120 min。在此條件下約有95%的鈳可回收。K. Mazurek (2013)[14]以直徑180-250  $\mu m$ 觸媒測試發現以2%草酸(oxalic acid)在 $50^\circ C$ 下，液固比25:1，4小時萃取可回收91%的鈳，92%的鉀，63%的鐵。萃取液再以鹼液沉澱出鐵，以離子交換樹脂吸附其他離子後，再以氯化銨交換沉澱出鈳。

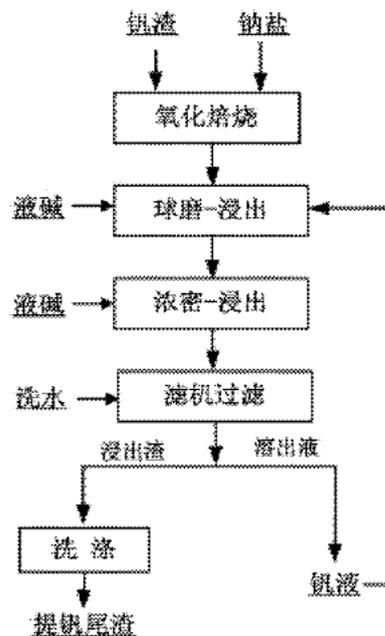


圖 5、CN104498736A製程專利流程圖[11]

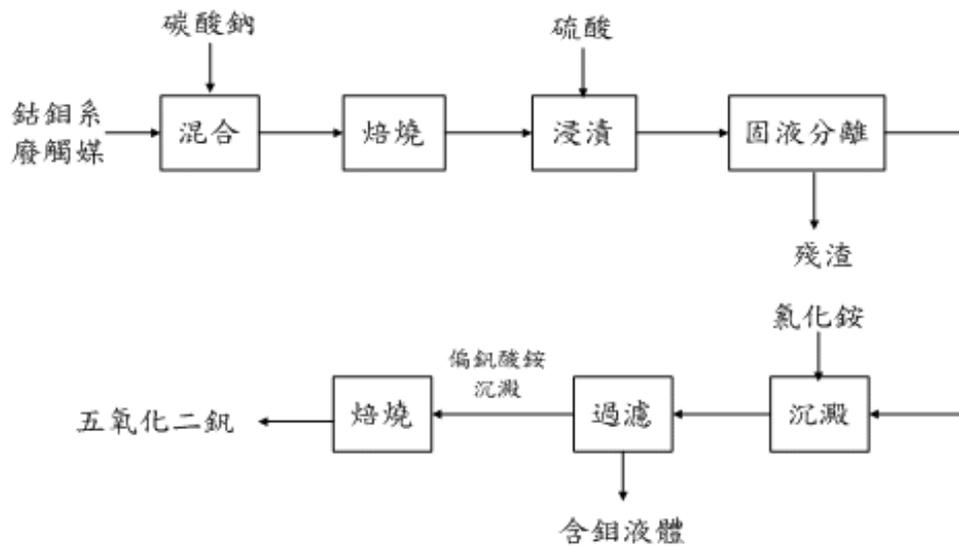


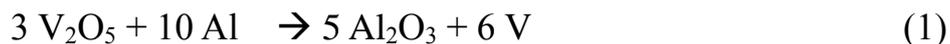
圖 6、鈷鉱系廢觸媒回收程序[12]

### 從 $V_2O_5$ 製備硫酸氧鈳

從以上的回收程序中，吾人可知回收的鈳多數為  $V_2O_5$ ，市售的  $V_2O_5$  可分為  $V_2O_598$ 、 $V_2O_599$ 、 $V_2O_599.5$ ，其中雜質 Fe、Cr、Si 含量在 0.02% ~ 0.1% 之間 [15]。但無論哪種純度的  $V_2O_5$  皆無法直接被全鈳液流電池系統使用，因此須將  $V_2O_5$  轉換成硫酸氧鈳，才得以導入全鈳液流電池系統。常見的方法鋁熱法[16]、化學法[15、17-19]、與電化學法[15]。

- 鋁熱法(Aluminothermic)或電鋁熱法(Electro-aluminothermic)[16]

鋁熱法是將鈳離子還原成鈳金屬(式 1)；或者是以碳做還原劑，將  $V_2O_5$  還原成 V 金屬(式 2)。



- 化學法(還原劑：硫胺或羥胺)

此法是先將  $V_2O_5$  與硫酸混和溶解，再添加還原劑(硫胺或羥胺)混和 5min~50 小時，可得含水硫酸氧釩，再經一步蒸發結晶處理，可得藍色硫酸氧釩晶體。反應程序如圖 7 所示[16]。

● 化學法(還原劑:維生素 C、茶多酚等)

此法的特色使用純天然的無危害的還原劑，如黃烷醇類、花色黃酮類、維生素等。首先將  $V_2O_5$  溶於稀硫酸中，再加入還原劑攪拌至  $V_2O_5$  完全溶解，即可得硫酸氧釩溶液。亦可再進一步過濾處理，將硫酸氧釩再結晶，即可得硫酸氧釩晶體粉末。程序如圖 8 所示[17]。

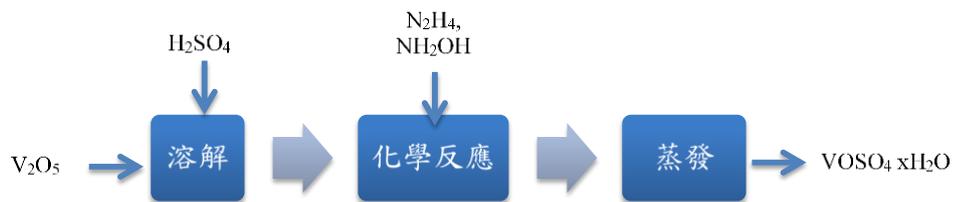


圖 7、以硫胺或羥胺化學還原法備製硫酸氧釩的方法[16]

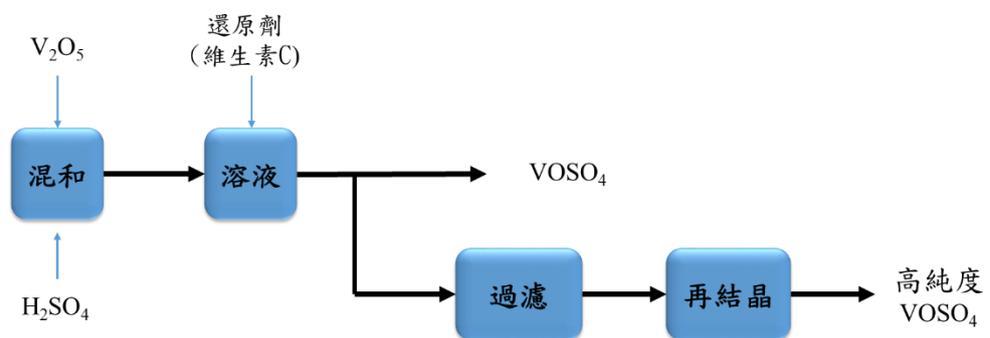


圖 8、以維生素C化學還原法備製硫酸氧釩的方法[17]

- 化學法(還原劑: 酒石酸、草酸、胺或醛)

此法是利用化學平衡的原理，利用濃硫酸與有機還原劑和有機溶劑的混合來製備硫酸氧釩。首先是將有機溶劑(醇類或酮類)與還原劑(酒石酸、草酸、胺或醛)混和，在將  $V_2O_5$  與倒入混和成泥漿後，再倒入硫酸混和並加熱，最後經冷卻過濾即可的乾燥的硫酸氧釩。反應程序如圖 9 所示[18]。

- 化學與電化學混合法(CN10254762)

此法的特色是可將硫酸氧釩的雜質濃度降低至10 ppm以下。它的製造流程是將 $V_2O_5$ 溶於硫酸中並加熱活化，活化後的溶液加入高純度還原劑(氣態 $SO_2$ )使之還原可得硫酸氧釩溶液。將所得的溶液以電解法還原成高純度混合電解液，再將進行再結晶程序，並溶於硫酸中，高純度之電解液即可完成。程序如圖 10所示[14]。

上述這些方法均須在高熱或添加化學試劑下進行，所耗費的能量較高、添加化學試劑的製程成本也會提升且需特別注意添加的化學藥品或沒有純化完全。此外，添加化學試劑的電解液也須再進一步確認對電池性能的影響。圖 11為仲曉鈴等9人(2011)比較以天然元素為還原劑和以草酸為還原劑的電解液測試結果，顯示電容量可差約 500 mAh。

## 二、 目的

本計畫採用化學法將含 $V_2O_5$ 固體以硫酸將釩溶解出來，再以電化學法制備電解液。

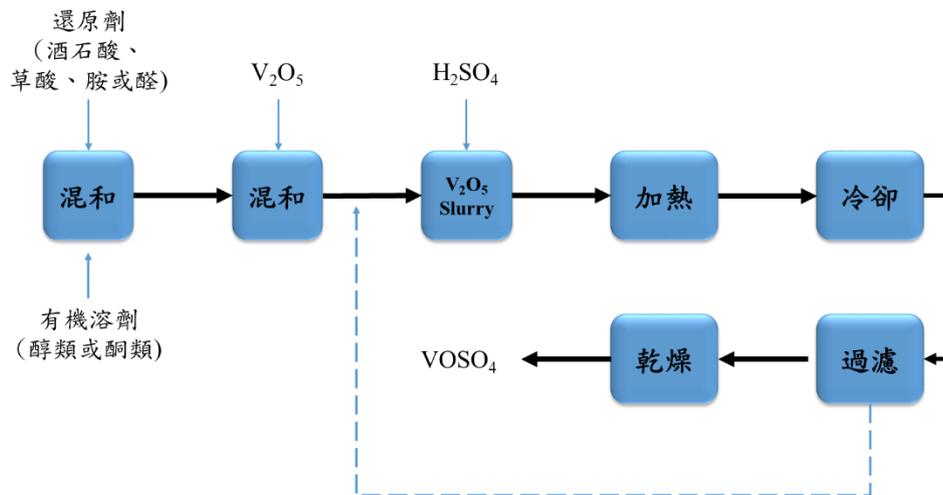


圖 9、以酒石酸化學還原法備製硫酸氧釩的方法[18]

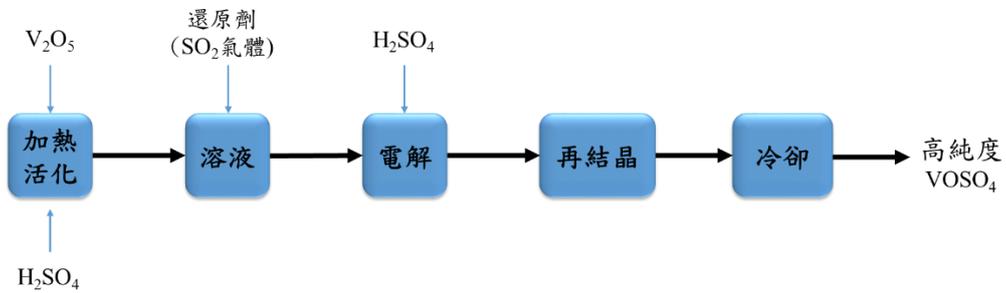


圖 10、以SO<sub>2</sub>化學/電化學還原法備製硫酸氧釩的方法[14]

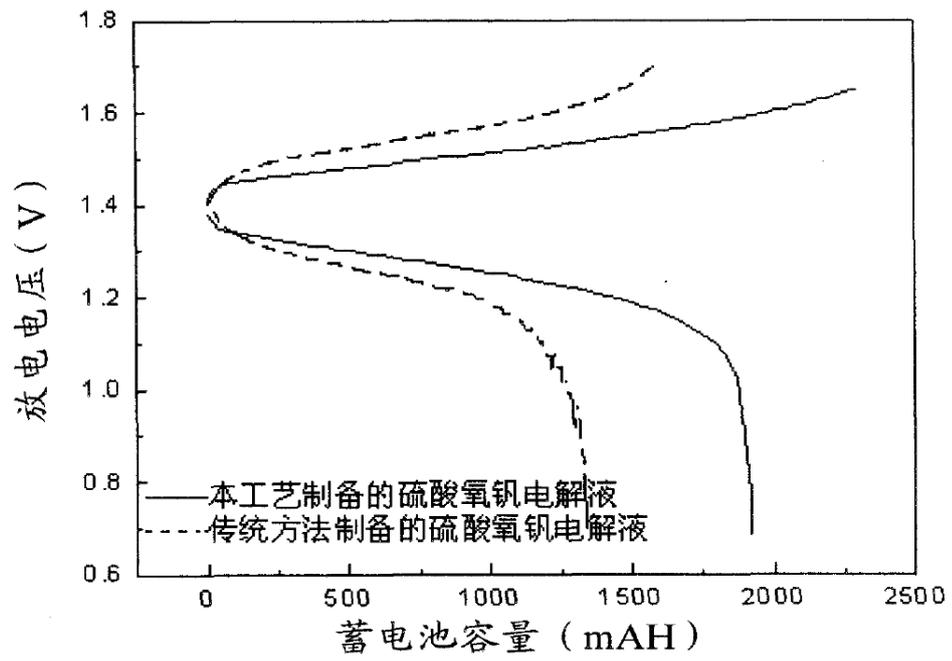


圖 11、以天然元素為還原劑和以草酸為還原劑的電解液測試結果

## 貳、 研究方法與過程

### 一、 $V_2O_5$ 粉末溶解量測實驗步驟

在 $V_2O_5$ 粉末溶解量測實驗中，分別將兩杯乾淨燒杯分別放入含 $V_2O_5$ 粉末的2M 硫酸溶液( $V_2O_5/2M H_2SO_4$ )和2M 硫酸溶液(2M  $H_2SO_4$ )。在 $V_2O_5/2M H_2SO_4$ 燒杯中，放入白金電極作為工作電極；在2M  $H_2SO_4$ 燒杯中放入Hg/HgCl做為參考電極， $V_2O_5/2M H_2SO_4$ 燒杯與2M  $H_2SO_4$ 燒杯，以含飽和KCl鹽橋連接，實驗裝置圖如**錯誤! 找不到參照來源**。所示，實驗步驟如下：

- 步驟 1:配置 10ml 過飽和五氧化二釩溶液(濃度 1.6M)並改變不同硫酸濃度、溶液溫度及不同添加劑，在實驗進行中須利用磁石不斷攪拌。
- 步驟 2:配置另一杯與前者相同硫酸濃度且相同液位的溶液，再利用鹽橋將兩杯溶液連接。
- 步驟 3:工作電極為白金線，對電極以及參考電極為甘汞電極，並利用 autolab 進行 OCP 測試。

### 二、 放大系統電解槽之實驗步驟

放大系統之實驗裝置圖如圖17所示。



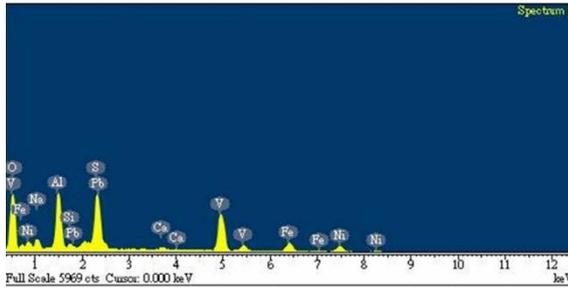
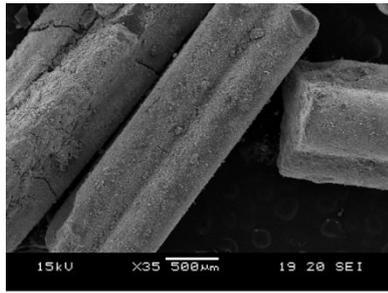
圖 12、放大系統之實驗實體圖

## 參、 主要發現

### 一、完成 $V_2O_5$ 粉體之電解液回收再利用方法、再生程序條件

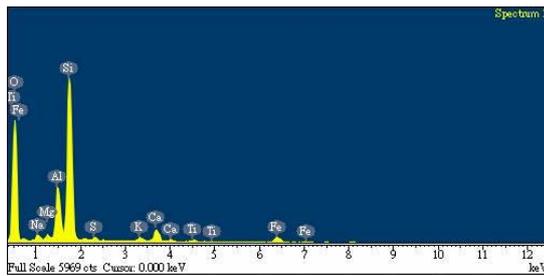
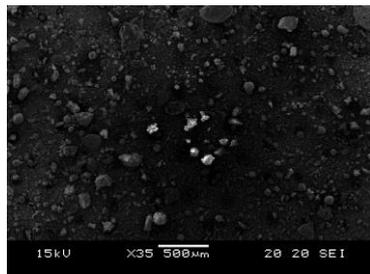
#### (一) 含鈳廢棄物國內來源資料收集

含鈳廢棄物之分析，在執行計畫期間已分析七家廠商之樣品。分析結果從圖 13到圖 19中，可看出含有含鈳廢棄物為樣品1與樣品7。樣品1的廢棄物為圓柱狀，含鈳量為7%；樣品7的廢棄物為粉狀，含鈳量為0.12%。此外，樣品1與樣品7的其他金屬元素也相近，皆共同含有碳、氧、鋁、矽、鈳、鎳。由此可見，含鈳廢棄物取得不易，且含量皆不高。但若以台灣未來儲電需500 MWh的量計算，若含鈳量為7%，則需7549噸的含鈳廢棄物；若含鈳量為0.12%，未來則須44037.5噸的廢棄物。



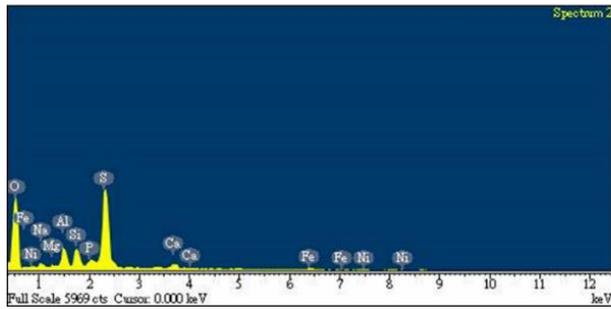
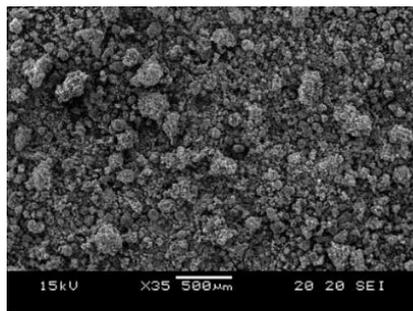
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.68	7.09
O K	42.66	61.68
Na K	3.20	3.22
Al K	9.60	8.23
Si K	0.83	0.68
S K	8.52	6.15
Ca K	0.59	0.34
V K	15.62	7.09
Fe K	6.36	2.63
Ni K	6.66	2.62
Pb M	2.29	0.26
Totals	100.00	

圖 13、樣品1之SEM與DEX分析結果



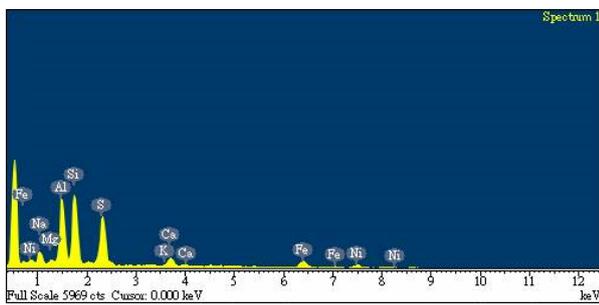
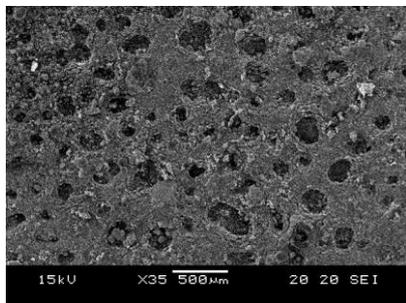
Element	Weight%	Atomic%
C K	31.13	41.30
O K	47.49	47.31
Na K	0.75	0.52
Mg K	0.41	0.27
Al K	3.85	2.27
Si K	12.01	6.81
S K	0.31	0.15
K K	0.36	0.15
Ca K	1.27	0.50
Ti K	0.34	0.11
Fe K	2.10	0.60
Totals	100.00	

圖 14、樣品2之SEM與DEX分析結果



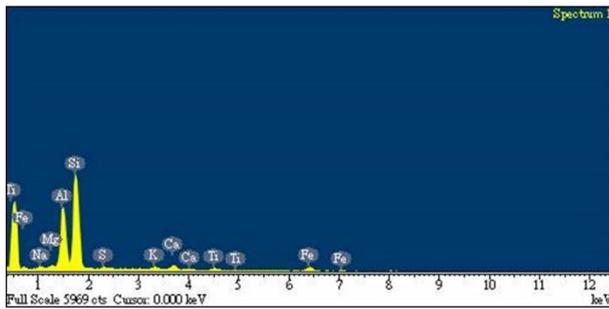
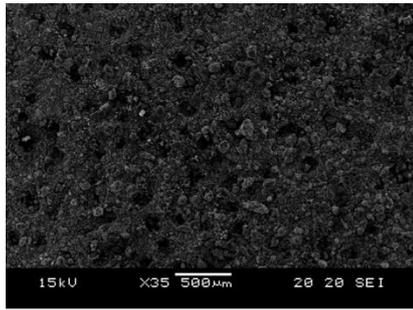
Element	Weight%	Atomic%
C K	58.60	68.01
O K	32.06	27.93
Na K	0.35	0.21
Mg K	0.14	0.08
Al K	1.03	0.53
Si K	1.03	0.51
P K	0.29	0.13
S K	5.03	2.19
Ca K	0.41	0.14
Fe K	0.45	0.11
Ni K	0.61	0.15
Totals	100.00	

圖 15、樣品3之SEM與DEX分析結果



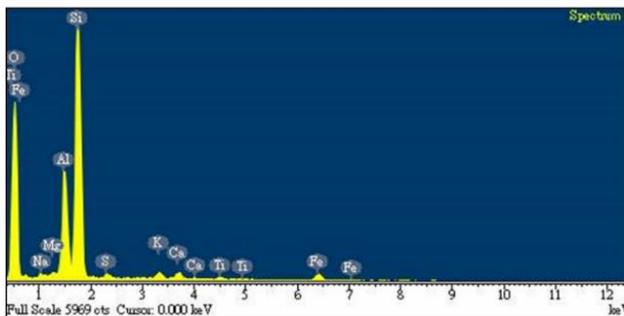
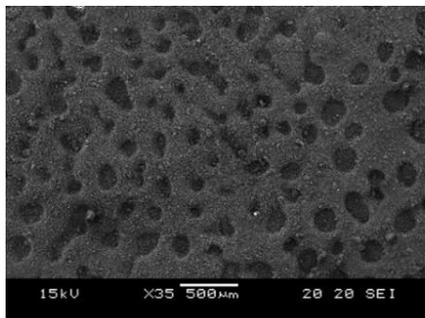
Element	Weight%	Atomic%
Na K	6.52	9.01
Mg K	1.60	2.10
Al K	19.76	23.26
Si K	26.08	29.50
S K	21.39	21.20
K K	0.83	0.67
Ca K	4.22	3.34
Fe K	11.54	6.56
Ni K	8.07	4.37
Totals	100.00	

圖 16、樣品4之SEM與DEX分析結果



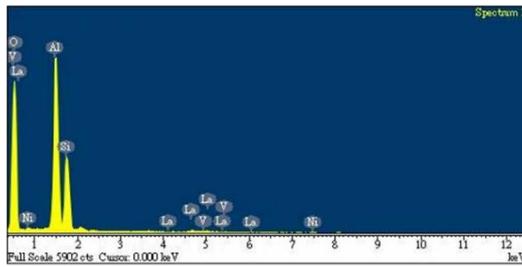
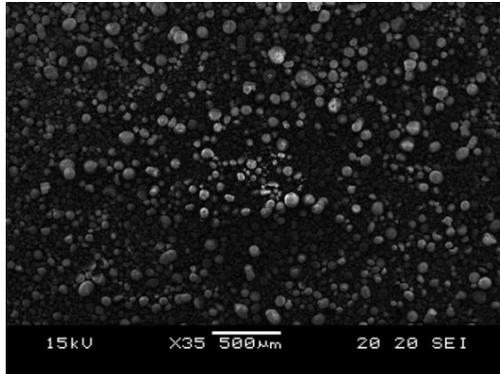
Element	Weight%	Atomic%
Na K	6.52	9.01
Mg K	1.60	2.10
Al K	19.76	23.26
Si K	26.08	29.50
S K	21.39	21.20
K K	0.83	0.67
Ca K	4.22	3.34
Fe K	11.54	6.56
Ni K	8.07	4.37
Totals	100.00	

圖 17、樣品5之SEM與DEX分析結果



Element	Weight%	Atomic%
Na K	1.18	1.52
Mg K	0.75	0.91
Al K	18.55	20.37
Si K	62.62	66.04
S K	2.31	2.13
K K	2.42	1.83
Ca K	3.05	2.26
Ti K	1.24	0.76
Fe K	7.87	4.17
Totals	100.00	

圖 18、樣品6 之SEM與DEX分析結果



Element	Weight%	Atomic%
C K	14.00	20.37
O K	56.27	61.49
Al K	17.86	11.57
Si K	9.80	6.10
V K	0.35	0.12
Ni K	0.75	0.22
La L	0.97	0.12
Totals	100.00	

圖 19、樣品7 之SEM與DEX分析結果

## (二) 不同電解電極、同溫度、酸性濃度或化學添加劑，提升 $V_2O_5$ 的溶解速度

### ● 電解溶液溫度與硫酸濃度探討

在此小節部分，吾人探討1.6M五氧化二釩溶於2M及5M兩種不同濃度硫酸中，並改變溶液溫度15~60度，實驗裝置圖如**錯誤! 找不到參照來源**。從圖 20與圖 21中，我們可看出溶解初期電極電位隨著溶解時間增長而增加，但經過約800秒後，電極電位變化較為緩慢，且趨近於平衡狀態，平衡的電位隨著溫度上升而上升，但實驗的 $V_2O_5$ 粉末仍未完全溶解。從實驗觀察，無論是改變溫度還是提升硫酸濃度，皆無法使1.6M  $V_2O_5$ 粉末完全溶解。

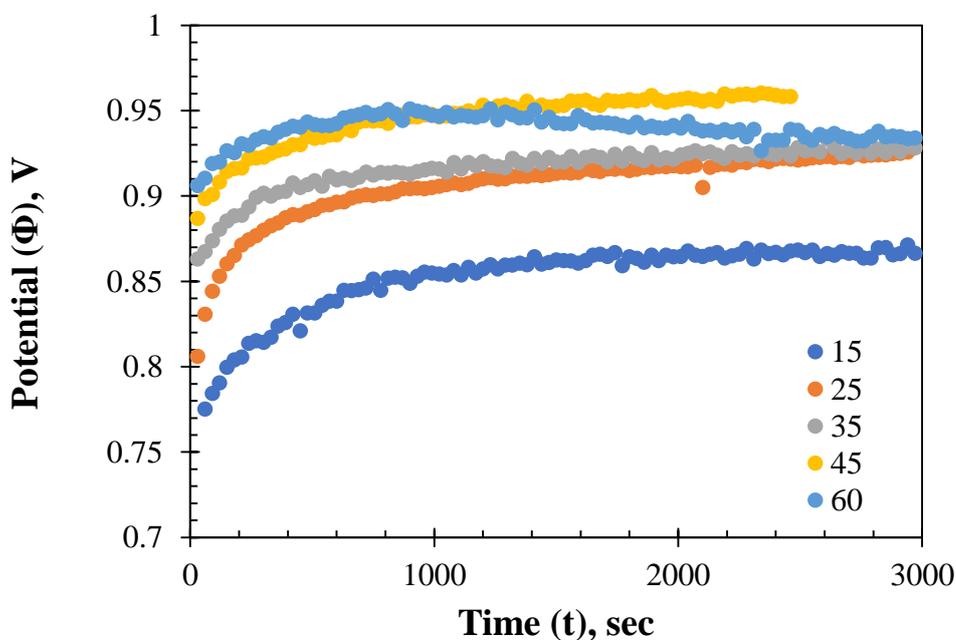


圖 20、2M硫酸在不同溫度下的電位變化圖

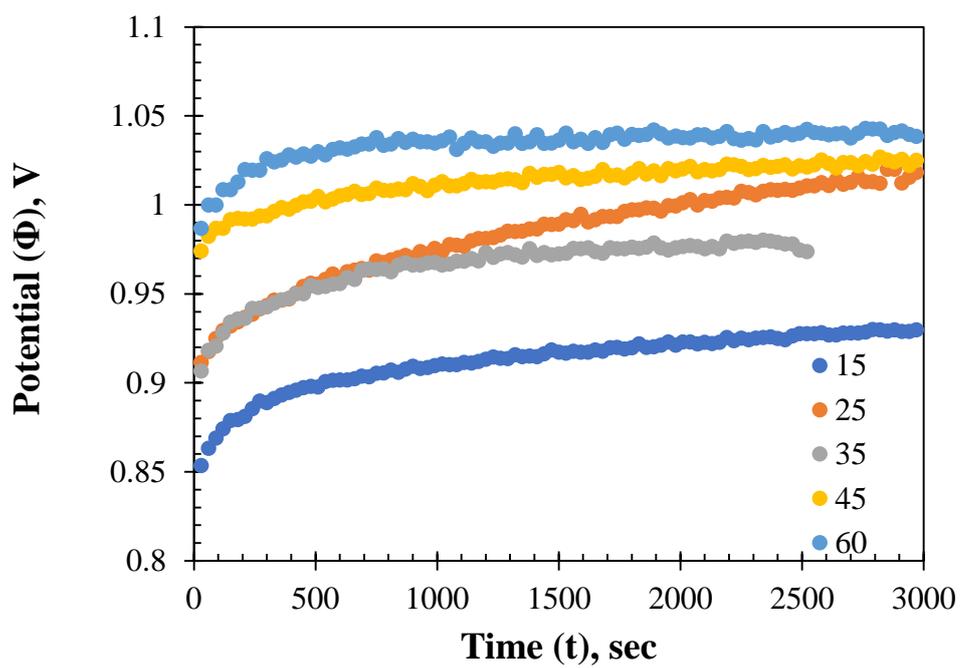


圖 21、5M硫酸在不同溫度下的電位變化圖

## 二、將上述所用再生方法電解液之方法進行放大測試驗證，建立運傳

### 參數條件

大型電解槽測試目前已用0.05M、0.5M及1M硫酸為電解液測試在初步測試中並沒有發生任何漏液現象且隔離膜經硫酸活化隔膜後能使電壓降低，但提高濃度至1M後就無明顯地此項現象，代表隔離膜活化已成功，相關實驗結果整理如表 2。

在大型電解槽電解部分，進行廢觸媒鈳電解液製程驗證(簡稱：廢觸媒鈳電解液電解，華鈳廠商提供)。若此系統的效能估算以 $V_2O_5$ 製造鈳液成本，如表 3與表 4所列。表 3、計算 $V_2O_5$ 鈳費用(以500 MWhr為基準)；表 4、計算鈳電解設備費用 (以500 MWhr為基準)。從兩表計算結果可知的電解設備費為6,075,468元， $V_2O_5$ 的價格為52,900,000,000元 (市售 $V_2O_5$ 一成價格)，合計費用為52,906,075,468元。若以鈳電解費與 $V_2O_5$ 價格相比，可知電解設備僅佔0.01%。因此，鈳電解液製作主要成本為原物料成本。若可將原物料成本降低，則電解液的費用更可大幅降低。

表 2、不同硫酸濃度對系統的電壓測試@ 1A

	0.05M	0.5M	1M
未活化(V)	6.43	5.84	5.68
活化 24 小時(V)	6.67	5.77	5.71
結果	以 0.05M 硫酸，活化前後電壓差異不大，且電壓在 6.6V 左右。0.5M 與 1M 硫酸活化後電壓降至 5.7V 左右。		

表 3、計算V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>鈳費用(以500 MWhr為基準)

項目	數值	單位	備註
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,900	噸	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 費用	529,000,000,000	元	市售 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 價格 (每克 10 元)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 費用	52,900,000,000	元	廢棄回收鈳價格 (每克 1 元) (市售 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 價格一成)

表 4、計算鈳電解設備費用 (以500 MWhr為基準)

項目	數值	單位	備註
本研究設備電解效能	80%	-	
電解 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 所需時間	1947265	小時	鈳庫倫數 (V <sup>5+</sup> → V <sup>3.5+</sup> ): 8.41218E+11
Pump 功率	0.025	kW	q : flow rate, 0.6 m <sup>3</sup> /h (10 lpm) ρ : fluid density, 1200 kg/m <sup>3</sup> (1.2 g/cm <sup>3</sup> ) g : gravity, 9.81 m/s <sup>2</sup> h : hydrolic head, 5 m η <sub>p</sub> : pump efficiency, 0.4
Pump 電耗	77891	kWhr	
電費	3	元/kWhr	
電解設備總電費	6,075,468	元	

## 肆、 結論

全鈮液流電池為安全、環保且可靈活設計的儲能電池，但因電解液的成本占全鈮液流電池高達40%。因此若可由含鈮事業廢棄物回收製成的電解液可將電解液大幅降低。因此本研究進行含鈮事業廢棄分析、 $V_2O_5$ 溶解度探討、 $V_2O_5$ 電解回收可行性評估、回收電解液測試與電解液回收放大製程評估。

在含鈮事業廢棄物分析中，分析七個樣品，有兩樣含有鈮，含量分別為7%與0.12%，若以500 MW的儲電量計算，以0.12%含鈮量為例，則須44037.5噸的事業廢棄物。在 $V_2O_5$ 的溶解測試中，改變不同溫度不同硫酸濃度，結果顯示都無法明顯使 $V_2O_5$ 溶解。

在此實驗中，最大的問題來至於因先天有濃差、電場影響與擴散問題導致的交互滲透作用，降低回收鈮的效率。此外，在過程中，無法以顏色判斷其真實價數，因此這兩部分，未來可再進一步研究探討。

## 伍、參考文獻

- [1]. 馬振基、謝曉峰、江仁吉、蕭閔謙、楊士賢、張立學，“新型儲能電池－全釩液流電池的原理與發展現況”，化學 第七十卷第三期 237-246 頁。
- [2]. 日本住友電工 網站 <http://global-sei.com/products/redox/pdf/redox-flow-battery.pdf>
- [3]. 中國普能科技 網站 <http://punengenergy.com/en/>
- [4]. 網站 <https://www.powermag.com/vanadium-flow-battery-juices-onion-plant/>
- [5]. G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, “Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects“, Int. J. Energy Res. (2011).
- [6]. <https://www.kitco.com/commentaries/2018-12-24/Vanadium-How-to-Profit-from-Falling-Prices.html>
- [7]. Edited by Chanel de bruyn, web site : <http://www.miningweekly.com/article/vanadium-market-expected-to-achieve-32-cagr-to-2027-2018-05-04>
- [8]. VANADIUM , U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries(2017) 182-183.
- [9]. <https://seekingalpha.com/article/4173652-look-vanadium-boom-vanadium-miners>
- [10]. <http://baike.asianmetal.cn/metal/v/recycling.shtml>
- [11]. 中國專利，一種提高釩渣鈉化焙燒提釩工藝釩收率的方法，CN104498736A。
- [12]. 鈷鉬系廢觸媒資源化技術-(一)焙燒浸漬技術，web site, <https://riw.tgpf.org.tw/Tech/more?id=62>.
- [13]. C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova, K. Anarbekov, A. Baikonurova, A. Tuncuk, “Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests”, Waste Management 49 (2016) 455-461.
- [14]. K. Mazurek, “Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes”, Hydrometallurgy 134–

135 (2013) 26-31.

- [15].張群贊、扈显琦、譚欣惠，一種高純度鈮電池電解液的製備方法，中國專利 CN102354762B.
- [16].古博塔，鋁熱法鈮的產生，承鋼技術 2-3(2006) 62-71.
- [17].張華民，一種硫酸氧鈮的製備方法，中國專利 CN101613127A.
- [18].仲曉鈴、劉素琴、張慶華、黃可龍、李茜、譚定員、吳雪文、李虹云、劉維維，適用於液流鈮電池的硫酸氧鈮制備方法，中國專利 CN102198957A.
- [19].李千文、萬龍飛、胡力，一種製備硫酸氧鈮的方法，中國專利 (2013)-CN103043721A