

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

液流電池電解液再處理與結構組件技術開發  
Recycle of VRFB electrolyte and development of battery  
component

期末報告

計畫編號：NL1060610 (1061A010)

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

協同主持人：

研究期程：中華民國106年 6 月至106年 12 月

研究經費：新臺幣 63萬元

核研所聯絡人員：

報告日期： 106年 12月 4日

# 目錄

中文摘要	1
ABSTRACT	2
圖目錄	3
表目錄	4
壹、計畫緣起與目的	5
一、研究計畫背景	5
二、電化學儲能系統	6
三、氧化還原電池的種類	7
四、鉛酸電池與VRB儲能系統比較	8
五、VRFB氧化還原電池	9
六、儲電系統成本分析	12
七、電解液回收	13
八、本計畫構想	19
貳、研究方法與過程	21
一、不同溶劑溶解 $V_2O_5$ 固體可行性評估	21
二、化學還原法	22
三、電化學還原法	22
(一) 定電流電解	24
(二) 定電流轉定電壓電解	25
(三) 回收電解液與原電解液比較	26
參、主要發現與結論	29
一、不同溶劑溶解 $V_2O_5$ 固體可行性評估	29
(一) 溶解條件比較	29
(二) 五氧化二釩溶解速率	30
(三) 結果與討論	32
二、化學還原法	33
(一) 經濟效益	33
(二) 甲醇還原五價釩	34
三、電化學還原法	35
(一) 經濟效益	35
(二) 定電流電解 - 電解液顏色與電壓變化	37
(三) 定電流電解 - 液面高度與溶液顏色變化	39
(四) 定電流電解 - 造成液面高度變化可能原因	42
(五) 定電流電解 - 電壓變化與電池結構變化	44

(六) 定電流轉定電壓電解 - 液面高度與溶液顏色變化	45
(七) 回收電解液與原電解液比較	48
肆、結論	53
伍、參考文獻	54

## 中文摘要

近年台灣太陽光電與風力發電的裝置量急劇上升，為維持電網的安定性與安全，需要儲電設備做穩壓、削峰填谷、電能管理等等功用。全鈦液流電池(VRFB, vanadium redox flow battery)是目前在大型儲電技術中(MW以上)比較成熟並且經過長期運轉(5年以上)驗證的儲電系統。該儲電系統中電解質成本偏高，是未來發展需要解決的問題。本計畫提出鋼鐵業與石化業廢棄物或由汰役VRFB電解液中提煉回收，產製低價電解質循環使用。計畫將評估化學還原法與電化學還原法兩種。第一年實驗室開發循環回收製程與反應器雛型，第二年配合核研所共同與廠商進行商業回收商業模式。本報告說明第一年計畫執行內容。本期工作結果顯示由成本與製程繁複考量使用2.0 M硫酸溶解五氧化二鈦粉體是較佳的選擇。溶解後的鈦液可用甲醇還原或是電解還原。甲醇回收原料成本較低，但是考量甲醇還原後續電解液純化製程，電解還原製程較簡便。電解製程使用定電流轉定電壓可以兼顧電解速率的控制與保護電池結構。將電池廢鈦液以電解回收，電池充放電效能較原始電解液為低。初步鑑定可能是電解液中雜質造成。

關鍵字：再生能源儲能、全鈦液流電池、電解液循環再利用

## ABSTRACT

In recent years, Taiwan's solar photovoltaic and wind power installed capacity increased dramatically. In order to maintain the stability and safety of the power grid, there is a need for storage equipment to regulating, load leveling, power management. Vanadium redox flow battery (VRFB) is a verified storage system for large energy storage (MW above) and long-term operation (more than 5 years). The high cost of electrolyte in the storage system is a problem needed to be solved in the future development. The project proposed a recycle of vanadium from the waste of steel industries and from petrochemical industries or recycling of VRFB electrolyte, to produce low-cost electrolyte for the VRFB storage system. This project will evaluate both chemical reduction and electrochemical reduction methods. Project goal of first year is to develop laboratory recycling processes and prototype reactors. Second year of this project will be collaborate with INER (Institute of Nuclear Energy Research) and recycling manufacturers to develop a vanadium recovery business model. The current work results show that considering the cost and process complexity using 2.0 M sulfuric acid dissolved vanadium pentoxide powder is the better choice. Dissolved vanadium solution can be chemically reduced by methanol or electrolytic reduction. Methanol reduction has lower raw material costs than electrolytic reduction. However, consider the follow-up electrolyte purification process of methanol reduction process, the electrolytic reduction process is relatively simple. Electrolysis process using constant current follow constant voltage can account for the rate of electrolytic control and protection of battery structure. The battery charging and discharging performance using electrolyte recovery by electrolysis is lower than the battery performance using original electrolyte. Impurities existed in the electrolyte recovery by electrolysis may causes low battery performance.

Keywords: storage for renewable energies, vanadium redox flow battery, electrolyte recycle and reuse

## 圖目錄

圖 1、電化學儲能系統.....	5
圖 2、氧化還原儲能系統。.....	7
圖 3、VRB儲能系統與鉛酸電池在成本與經濟效益上的比較[2]。.....	8
圖 4、在日本Sapporo 建立32MW風力發電廠。.....	11
圖 5、住友電工在橫濱廠(Yokohama Works)建置1 MW/5 MWh的VRFB儲電系統[7]。.....	11
圖 6、全球釩礦生產量與釩礦來源分布[11].....	13
圖 7 兩段式由廢棄觸媒萃取鎳與釩元素製程。[14].....	17
圖 8 $V_2O_5$ 粉體萃取還原研究方法架構.....	21
圖 9、電化學還原法裝置示意圖.....	23
圖 10、電池元件構造圖.....	24
圖 11、電解實驗裝置圖.....	25
圖 12、 $V_2O_5$ 粉體以不同溶劑之溶解前後照片.....	29
圖 13 剛加入 $V_2O_5$ 粉末於 $H_2SO_4$ 中(左)以及 $V_2O_5$ 粉末完全溶於 $H_2SO_4$ 中(右)。.....	31
圖 14 溶解五氧化二釩量對時間做圖。.....	31
圖 15 不同溶劑萃取費用評估.....	32
圖 16 $V_2O_5$ 粉末完全溶於 $H_2SO_4$ 中，加入甲醇前(左)，加入甲醇後(右).....	35
圖 17、第一組電解實驗，電解液前後電解液顏色變化.....	37
圖 18 以0.1A定電流電解時其電壓對時間作圖，第一組實驗.....	38
圖 19 第二組電解實驗，電解液前後電解液顏色變化.....	39
圖 20 以0.1A定電流電解時其電壓對時間作圖，第二組實驗.....	39
圖 21 不同 $H_2SO_4$ 濃度與廢釩液電解前後之比較.....	40
圖 22 電解槽可能發生的反應與游離擴散現象.....	42
圖 23、不同濃度 $H_2SO_4$ 電解過程其電壓對時間作圖.....	45
圖 24、電解後碳氫顏色變化.....	45
圖 25、電解前後電解液示意圖.....	47
圖 26、原電解液與回收電解液其能量效率對迴圈作圖.....	50
圖 27、原電解液與回收電解液其庫倫效率對迴圈作圖.....	51
圖 28、原電解液與回收電解液其電壓效率對迴圈作圖.....	51
圖 29、原電解液與回收電解液其放電電量對迴圈作圖.....	51

## 表 目 錄

表 1、VRB儲能系統與鉛酸電池在規格與功能上的比較[2] .....	9
表 2、液流電池各組件成本分析[10].....	12
表 3 各種廢棄物中含鎳、鈳重量百分比[14].....	15
表 4 各種含鎳、鈳廢棄物萃取所用溶劑[14].....	16
表 5 各種含鎳、鈳廢棄物回收率[14].....	17
表 6 英國煉鋼產生爐渣滲瀝液(leachate)的組成[15].....	19
表 7、實驗條件與結果.....	30
表 8 重覆加入五氧化二鈳粉體於20 mL，2.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液所需溶解時間.....	31
表 9、鈳液與不同濃度H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解後的鈳液特性比較.....	41
表 10、鈳液與不同濃度H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 電解後的鈳液比較.....	41
表 11、不同電流下電解前後之比較 .....	47
表 12、原電解液與回收電解液比較 .....	48
表 13 回收電解液元素分析結果 .....	52

# 壹、計畫緣起與目的

## 一、研究計畫背景

石化燃料包括煤、石油、天然氣是十九、二十世紀主要能源的來源。他們的使用造成大氣中二氧化碳含量急劇的提升與全球暖化的溫室效應。此外它們的蘊藏量有限，預估它們將在本世紀逐漸消耗殆盡。新能源的開發與潔淨能源的使用已是刻不容緩的事。再生能源包括太陽能、風能等等是未來僅存的能源。這些能源不但是沒有現有石化燃料所造成的溫室效應並且來源不慮匱乏。然而這些能源的產生量隨著四季輪替、陰晴雨雪、日出、日落有很大的起伏。這些再生能源系統可以搭配能源儲存系統將多餘的能量儲存起來，需要時再釋出。未來台灣將建置 20 GW 裝置量的再生能源。這些再生能源需要儲電裝置緩衝間歇性產電以及電網能量管理。否則台灣電網將會受到極大的衝擊。

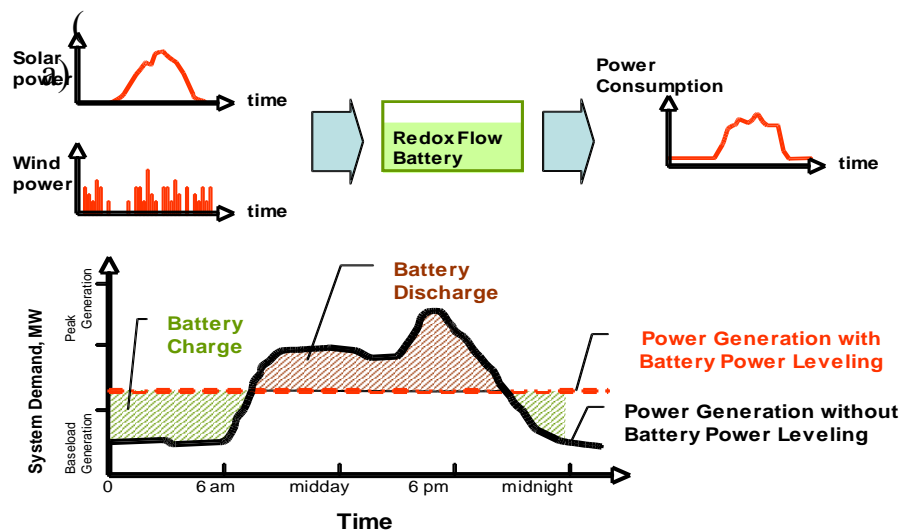


圖 1、電化學儲能系統

\*電化學儲能系統的功用同水庫，將變化起伏很大的電能經由氧化還原電池 (Redox Flow Battery) 轉換成化學能儲存起來。Redox 電池再依須要將化學能轉換成電能釋出。



## 二、電化學儲能系統

儲能系統有多種形態，最常見的是水庫抽蓄發電。它將多餘多電能將水由下游運送到上游水庫，以位能的方式儲存。需要時，上游的水流經渦輪發電機發電。這種儲能系統受到地理環境的限制，水庫的建造對區域生態環境改變很大。此外，水庫抽蓄發電能量密度非常的低。需要龐大的水域與上下池落差才能儲存可用的電量。二次充放電池與超高電容是使用最普遍的小型能源儲存方式。它將電能經由電化學反應轉換成化學能儲存起來，需要時再以電能釋放出。它的運用包括各種攜帶電子產品的電源(~ 1 Wh)、不斷電系統(~ kWh)、備用電力(~ kWh)。然而這種儲能方式比較適用於小規模的儲能。

氧化還原電池(Redox Flow Battery)的功用如同二次電池，它將電能經由電化學反應轉換成化學能儲存起來，需要時再以電能釋放出。它異於二次電池的地方是它的電極（如同燃料電池）本身僅作觸媒催化用，不參與反應，反應物由外部送入電池轉化成產物，產物儲存於電池外部。氧化還原電池儲能系統的功用同水庫，將變化起伏很大的風力與太陽能所產生的電能經由氧化還原電池(Redox Flow Battery)轉換成化學能儲存起來。氧化還原電池再依須要將化學能轉換成電能釋出。

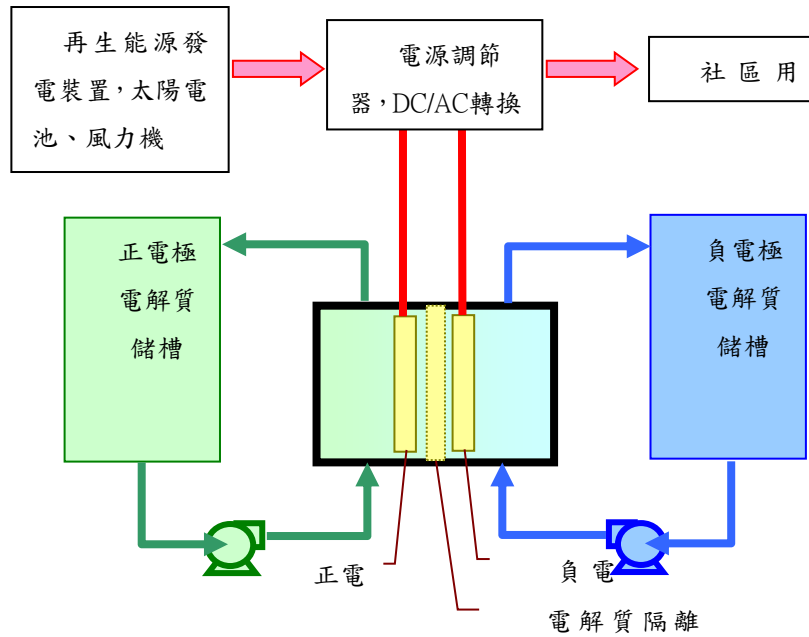
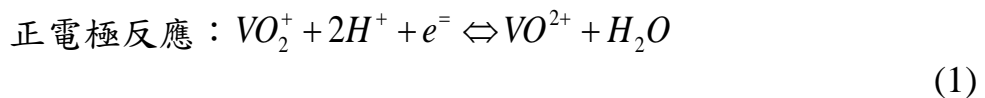


圖 2、氧化還原儲能系統。

### 三、氧化還原電池的種類

發展中的氧化還原電池有數種[1]，他們包括：(1)溴/polysulphide、(2)鈦/鈦、(3)鈦/溴、(4)鐵/鉻陰離子交換膜、(5)鐵/鉻陽離子交換膜、(6)鋅/溴等氧化還原電池。這些電池中以鈦/鈦氧化還原電池(VRFB, vanadium redox flow battery)的發展較為成熟。它在放電時，正電極將五價的鈦離子( $VO_2^+$ )還原成四價的鈦離子( $VO^{2+}$ )，負電極則將二價的鈦離子( $V^{2+}$ )氧化成三價的鈦離子( $V^{3+}$ )。它在充電時的反應恰好相反。式(1)與式(2)是正/負電極的電化學反應。



放電時在正電極電解液儲槽中， $VO_2^+$ 鈦離子的濃度逐漸降低而 $VO^{2+}$ 鈦離子的濃度逐漸升高。在負電極電解液儲槽中， $V^{2+}$ 鈦離子的濃度逐漸降低 $V^{3+}$ 鈦離子的濃度逐漸升高。在充電時，上述的逆反應

發生。這種電池有異於二次充放電池最大的地方是它的充放電功率與儲能能量兩個功能可以彼此獨立設計，不像二次電池充放電功率隨著儲能能量而變。氧化還原電池充放電功率與電池本體的大小有關，它充放電的能量卻與電解質儲槽的大小有關。

#### 四、鉛酸電池與 VRB 儲能系統比較

鉛酸電池是現在最普及的電化學儲能系統。它用於車輛的啟動、照明，或者是電腦、金融機構、商業大樓、基地台的不斷電系統。在充放電時，電極本身會起變化。放電時，鉛電極(Pb)會轉換成硫酸鉛(PbSO<sub>4</sub>)，氧化鉛(PbO<sub>2</sub>)會轉化成硫酸鉛(PbSO<sub>4</sub>)。充電時，電極會由硫酸鉛分別轉化成鉛與氧化鉛。VRB 系統因電極本身在充放電時，組成與結構都不會變化，因此壽命要比鉛酸電池長。圖 3 是 VRB 儲能系統與鉛酸電池在成本與經濟效益上的比較。初期設備成本上 VRB 系統比鉛酸電池要高，然而因長壽命與低操作/維護成本，長期運轉下 VRB 系統的總成本要比鉛酸電池要低。VRB 將有機會取代部份鉛酸電池的應用市場，例如在金融機構、商業大樓、基地台的不斷電系統或者是太陽電池、風能發電的電能負載平衡(load leveling)用途上。

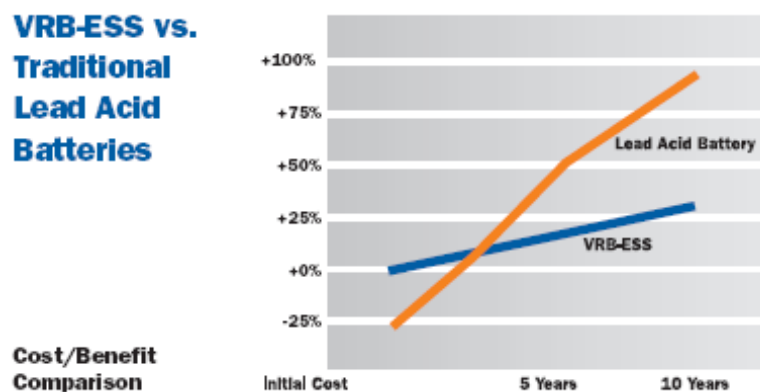


圖 3、VRB儲能系統與鉛酸電池在成本與經濟效益上的比較[2]。

表 1 比較 VRB 儲能系統與鉛酸電池在規格與功能上的差異[2]。VRB 的體積(3,833 liter)比鉛酸電池(1,415 liter)要大。VRB 的重量(3,178 kg)也比鉛酸電池(1,180 kg)要重。但是儲能效率上，VRB 的 75% 遠比鉛酸電池的 45% 高很多。VRB 的充放電壽命 10,00 次以上，也比鉛酸電池的 1,500 次要高。

表 1、VRB 儲能系統與鉛酸電池在規格與功能上的比較[2]

	VRB-ESS	Lead Acid
Current Output	5kW (112A) x 4 hours	112A x 4 hours
Output Voltage Range (VDC)	42-56	42-60
Approx. Dimensions (W x D x H, in.)	34 x 86 x 80	32 x 30 x 90
Approx. Weight (Full, lbs.)	7,000	2600
Thermal (Stg/Opg, °F)	32-100/32-100	32-100/32-100
Approx. DC-DC Efficiency, round trip	75%	45%*
Performance vs. Temp.	Flat response over temp. range	IEEE/ANSI and manufacturers derating
Containment	Double containment of electrolyte storage	Cabinet drip tray
Lifetime (discharge cycles)	10,000+	1500
Depth of Discharge	From full to 20% state of charge	From full to 80% state of charge**
Recharge Time	4 hours (optional 1:1 charge/discharge ratio)	20 hours (5:1 charge/discharge ratio)
Speed of response	1 ms	1 ms
Overload capability	2x nominal rating	1.25x nominal rating
Maintenance	Annual inspection if desired	At least 4 times per year

\* "A Study of Lead-Acid Battery Efficiency Near Top-of-Charge and the Impact on PV System Design," John W. Stevens and Garth P. Corey Sandia National Laboratories, 1996 IEEE Photovoltaic Specialists Conference

\*\* deeper discharges reduce life exponentially

## 五、VRFB 氧化還原電池

VRFB 儲能電池在全球有許多大型儲能示範運轉成功的案例，它屬於二次電池(鉛酸電池、鋰電池、鎳氫電池)、超高電容、壓縮空氣儲電、水庫抽蓄儲電等儲能技術的一環。這類電池已開始有許多現場示範運轉的案例。過去國內的儲能系統研究主要偏重於小型

的鉛酸電池與鋰電池而較少著墨於氧化還原儲能電池的研發。國外 VRFB 儲能電池的示範驗證案例有許多件。例如，在歐洲 2004 年建置 1.1 kW 太陽光電/1 kW 風力/1 kW VRB 電池的發電/儲電系統[3]。加拿大 VRB Power 公司[4]已在全球 12 個地點以 VRFB 電池作為太陽光電、風力發電的能源管理或作為商業大樓的備用電力。美國猶他州設立 250 kW，可儲存電量 2,000 kWh 的 VRB 電池作為尖峰/離峰負載平衡[5]。日本住友公司在 2000 年先後設立 6 座儲電量不同的 VRB 電池系統在商業大樓[6]。這 6 座的儲電量分別是 450 kW/2h、100 kW/8h、200 kW/8h、170 kW/6h、3MW/1.5h、1.5MW/1h、30 kW/8h。此外日本與加拿大 VRB Power 合作在 2007 年完成 32MW 風力發電廠與 4MW/1.5h(尖峰功率 6MW)的 VRB 電池。圖 3 是這個風力發電廠/儲能電池的示範電廠。目前(2009 年)中國已成立融科、普能等 VRFB 科技公司。住友電工於 2012 年在該公司橫濱廠(Yokohama)建置 1 MW/5 MWh 的 VRFB 儲電系統[7]。該儲電系統配合 200 kW 聚焦型太陽光電(CPV, Concentrating photovoltaic)做電能管理用。該整合電廠與工廠的天然氣發電機一併提供廠區所需電力。日本北海道隨著風力機逐年增建，住友電工於 2016 年在擴建置 15 MW/60 MWh 的 VRFB 儲電廠。目前全球已有數座 MW 等級示範驗證 5 年以上的 VRFB 儲電設施。台灣工業技術研究院、核能研究所、台電綜合研究所也於近年投入相關的技術開發。目前台灣已有能力設計、建置 10 kWh 以上的 VRFB 儲電設施，也有一些廠商開始投入這方面的研發。面對未來商業化的可能，液流電池的成本與經濟效益也開始做深入的討論與評估[8,9]。



圖 4、在日本Sapporo 建立32MW風力發電廠。  
電廠使用儲電功率4 MW、1.5 h尖峰功率為6 MW的VRB電池來平整  
電廠輸出電壓。



圖 5、住友電工在橫濱廠(Yokohama Works)建置1 MW/5 MWh的VRFB儲電系統  
[7]。

## 六、儲電系統成本分析

由於安全度高、維護容易，全釩氧化還原液流電池(VRFB, vanadium redox flow battery)目前已逐漸成為大型儲電電池的首選。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。考量 VRFB 儲電系統中各種材料成本，含釩離子的電解液是主要成本之一。這些材料成本降低是未來 VRFB 在儲電市場做商業推廣成敗的決定因素。表 2 是液流電池各組件的成本分析列表[10]。由表中紅色標註可看出電解液是儲電系統中建置成本相當高的分項。目前釩液可由鋼鐵業與石化業廢棄物或由汰役 VRFB 電解液中提煉回收。如此可大幅下降電解液儲存分項的成本。

表 2、液流電池各組件成本分析[10]

	Value	Cost per unit	Total cost
System data			
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>	-	-
Flow cell costs			
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> )
Storage costs			
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> )

## 七、電解液回收

鈮離子電解液的主要組成是硫酸與硫酸鈮(VOSO<sub>4</sub>，vanadyl sulfate)。目前鈮礦產量最多的地區是在南非(45%)、中國(31%)、蘇聯(21%)。鈮礦大多以五氧化二鈮(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的形式存在。主要用途是冶金工業中含鈮的鋼鐵合金與石化工業中反應器的觸媒。火力發電所產生的煤灰、礦石、觸媒中的鈮元素可回收再利用。最常用的方法是使用酸液、鹼液將鈮元素溶出成離子狀態。再經鋁熱法(Aluminothermic)或電鋁熱法(Electro-aluminothermic)將鈮離子還原成鈮金屬(式 3)。或者是以碳做還原劑，將 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 還原成 V 金屬(式 4)。

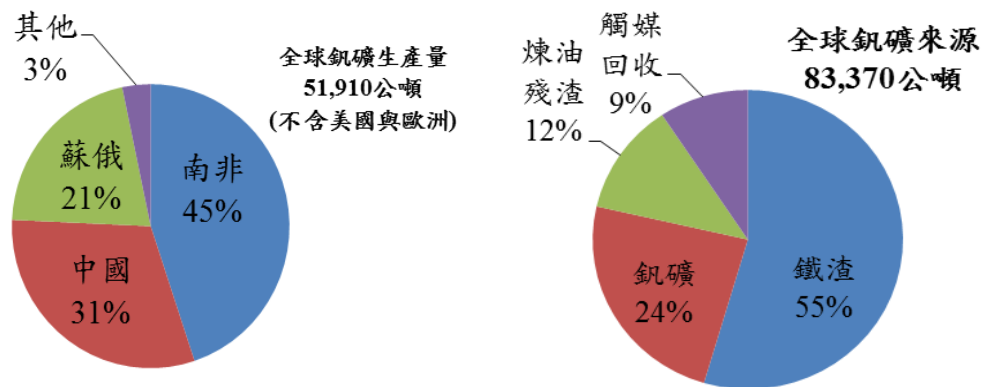
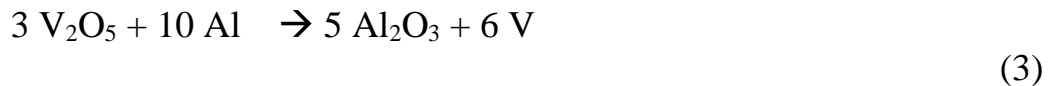


圖 6、全球鈮礦生產量與鈮礦來源分布[11]

上述這些方法均須在高熱下進行，在大量連續製程上佔有低成本優勢。但是在小量、批式製程上成本就會顯得相對的高。有必要另行探索可能的回收方式。使用還原劑，例如甲醇、乙醇、草酸等



或者是電化學還原是除了金屬熱還原法之外可能將  $V_2O_5$  還原的方法。

文獻調查中發現硫酸製程所用觸媒含鈮量高，可回收廢棄觸媒中的鈮元素。C. Erust 等人[12]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 °C，萃取時間 120 min。在此條件下約有95%的鈮可回收。K. Mazurek[13]以直徑 180-250  $\mu m$ 觸媒測試發現以2%草酸(oxalic acid)在50 °C下，液固比 25:1，4小時萃取可回收91%的鈮，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鈮。

Ognyanova 等人[14]調查各種廢棄物中含鎳、鈮的比例。埃及沸水爐渣含有最高的鎳、鈮。其次為使用 Orimulsion 燃料所產生的飛灰含鈮約 11.7%。硫酸置程中所使用的觸媒廢棄物，含鈮約 3.5%。重油火力發電廠所收集的飛灰含鈮約 0.4 ~ 3.8%。這些廢棄物萃取溶劑列如表 4。大多使用高溫(60-90 °C)，50%以上的濃硫酸，也有使用硝酸、氫氧化鈉、氨水等萃取溶劑。其中埃及沸水爐渣(表 5)使用 60 g/L 硫酸萃取回收 95%鎳( $NiSO_4$ )與 95%鈮( $V_2(SO_4)_3$ )。Orimulsion 燃料飛灰用濃硫酸萃取回收 60%~90%鈮。由於固體廢棄物來源不同、含鈮量不同，各種萃取溶劑、條件、方法不一，由表 3-5 可看出大置上使用濃硫酸、高溫有助於鈮元素的萃取，但是無法得出具體結論。Ognyanova 等人[15]以 ANOVA 實驗設計法測試以酸液分析，燒烤溫度(105 °C、600 °C)、萃取液/固體比(20 mL/g、5 mL/g)、硫酸濃度(1 M、

4 M)、萃取溫度(40 °C、80 °C)、雙氧水濃度(0 g/L、10 g/L)等萃取條件。另外也測試鹼液-酸液兩段式萃取。結果發現兩段式萃取有較高的選擇性與回收率。建議萃取製程如圖 9。

表 3 各種廢棄物中含鎳、鈦重量百分比[14]

Waste material	Ni, %	V, %
Spent NiO catalyst	12%	-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.12%	-
Egyptian boiler ash	22%	20%
Low grade spent catalyst		-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in an ammonia plant		-
Spent sulfuric acid catalyst	-	5.5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Spent NiO catalyst		-
Spent nickel based catalyst	42.3%	-
Oil fly ash from power plant	0.85%	1.6%
Fly ash		
Oil-fired fly ash	●1.02%	●0.41%
●Electrostatic precipitated FA	●0.80%	●1.91%
●Cyclone FA		
Orimulsion fly ash	2.5%	11.7%
Oil fly ash	1.6%	3.8%
Spent sulfuric acid catalyst	0.63%	3.5%

表 4 各種含鎳、鈦廢棄物萃取所用溶劑[14]

Waste material	Leaching reagent
Spent NiO catalyst	◆ 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (85 °C, 150 min, 1:20 S:L ratio)
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	◆ 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (100 °C, 5 h, 1:12 S:L ratio, 800 rpm)
Egyptian boiler ash	◆ 60 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> under atm. and oxygen pressure
Low grade spent catalyst	◆ Hydrochloric acid
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	◆ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (80 °C)
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in an ammonia plant	◆ 80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (70 °C, 50 min, 0.09 mm particle size)
Spent sulfuric acid catalyst	◆ Sulfuric acid leaching (15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1 h; 100 °C; 1/5 S/L ratio) ◆ Oxidative precipitation (73% efficiency)
Spent NiO catalyst	◆ 60–70% nitric acid (120 °C, 2–3 h)
Spent nickel based catalyst	◆ Sulfuric acid (225 g/L initial conc.) (70–80 °C; 3–5 h)
Oil fly ash from power plant	◆ 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ◆ 2 M NaOH ◆ 0.66 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Fly ash	◆ Sulfuric acid leaching and selective precipitation to recover Ni, V, Fe, Mg(OH) <sub>2</sub> , Carbon material
Oil-fired fly ash	◆ 0.5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ◆ 2 N NaOH
• Electrostatic precipitated FA	◆ 0.25 N ammonia water + 2 N (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
• Cyclone FA	◆ Acidic leaching (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) and oxidative precipitation of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (varying S/L ratio, temperature and acid concentration)
Orimulsion fly ash	◆ Acidic leaching (2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) and oxidative precipitation of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> at atmospheric pressure – 100 °C
Oil fly ash	◆ Acidic leaching (0.3–1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ◆ Alkaline leaching (4 M NaOH), followed by acidic leaching (0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Spent sulfuric acid catalyst	◆ Acidic leaching (0.3–1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ◆ Alkaline leaching (4 M NaOH), followed by acidic leaching (0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )

表 5 各種含鎳、鈮廢棄物回收率[14]

Waste material	Pre-treatment	Ni recovery%	V recovery%
Spent NiO catalyst	No	94%	-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	No	99%	-
Egyptian boiler ash	No	95% NiSO <sub>4</sub>	95% V <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Low grade spent catalyst		17.7%	-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			-
Spent catalyst (NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in an ammonia plant		99%	-
Spent sulfuric acid catalyst	No	-	96.6%
Spent NiO catalyst			-
Spent nickel based catalyst	No	75-90%	-
Oil fly ash from power plant	1000 °C thermal decomposition for 6 h – 85% weight loss	◆ 12% ◆ - ◆ -	◆ 98% ◆ 90% ◆ 80%
Fly ash			
Oil-fired fly ash	No	◆ 60%	◆ 65%
• Electrostatic precipitated FA		◆ -	◆ 80%
• Cyclone FA		◆ 60%	◆ 8%
Orimulsion fly ash	No	Not measured	60-90%
Oil fly ash	Roasting (850 °C opt. T)	Not measured	83%
Spent sulfuric acid catalyst	Roasting	◆ 96% ◆ 88%	◆ 59% ◆ 78%

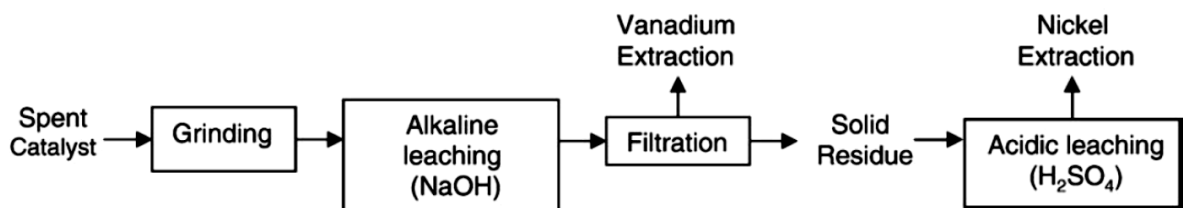


圖 7 兩段式由廢棄觸媒萃取鎳與鈮元素製程。[14]

最佳萃取條件為液固比：10 mL/g，燒烤溫度：400 °C，鹼液：4 M NaOH，萃取時間：2 小時。可萃取約 80%的鈇元素。鹼液萃取殘渣以 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 萃取，可得約 88%的鎳。

除了硫酸製程所用觸媒之外，煉鋼所產爐渣滲瀝液(leachate)含鈇量也相當高[15]，如表3。鈇含量最高可達120 μg L<sup>-1</sup>。含鈇鹼液(pH~11.5)可用陰離子交換樹脂吸附。樹脂吸附量約27 mg V g<sup>-1</sup>。以含鈇量 2 mg L<sup>-1</sup>，90 L爐渣滲瀝液流通過陰離子交換樹脂床，排出液鈇含量僅剩原來進料含量的14%。吸附鈇的陰離子交換樹脂經2 M NaOH溶液洗出。回收率約57-72%。爐渣內含的金屬也可以經由生化萃取回收[16]。爐渣經由去離子水清洗後，使用含0.016 M硫酸的*At. thiooxidans*培養上清液(Culture supernatants)萃取爐渣中的金屬，並使用 *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At.thiooxidans*)、*Acidithiobacillus ferrooxidans* (*At. ferrooxidans*)、*Aspergillus niger* (*A. niger*)等培養上清液(Culture supernatants)來穩定金屬離子。萃取時間約6天。

表 6 英國煉鋼產生爐渣滲瀝液(leachate)的組成[15]

Determinand	Range of reported UK leachate values
pH	10.3–11.9
Eh (V)	361–700
Conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	438–7879
<b>Major elements (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	
Ca	11–239
Mg	1–12
K	18–293
Na	24–83
Al	0.013–0.5
Si	0.203–7.7
S	na
<b>Trace elements (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	
As	na
Ba	4.6–42.5
Cd	<0.1–0.3
Co	na
Cr	<5–22
Cu	<5–70
Fe	54–920
Ga	na
Li	4.4–822
Mn	5.4–160
Mo	2.8–45
Ni	0.3–70
Pb	<5–70
Sr	213–4000
V	1.6–120
W	na
Zn	2–40

na – not available.

## 八、本計畫構想

綜合評估各種鈳元素回收技術，以硫酸萃取鈳元素較為可行，因為生化萃取時間過長，離子交換樹脂萃取會產生其他廢液問題。硫酸萃取鈳液含硫酸可直接用在全鈳液流電池中。

本計畫構想目的是實驗建立化學還原法與電化學還原法，並且評估這兩種方法的可行性。化學還原法以醇類(甲醇、乙醇)為主，探討醇類還原  $V_2O_5$  的速率與經濟效益。電化學還原法將建立電解還原設備，探討電化學還原  $V_2O_5$  的速率與經濟效益。

## 貳、研究方法與過程

本計畫分兩年進行。第一年實驗室開發循環回收製程與反應器雛型，第二年配合核研所共同與廠商進行商業回收驗證。進行研究架構如下。

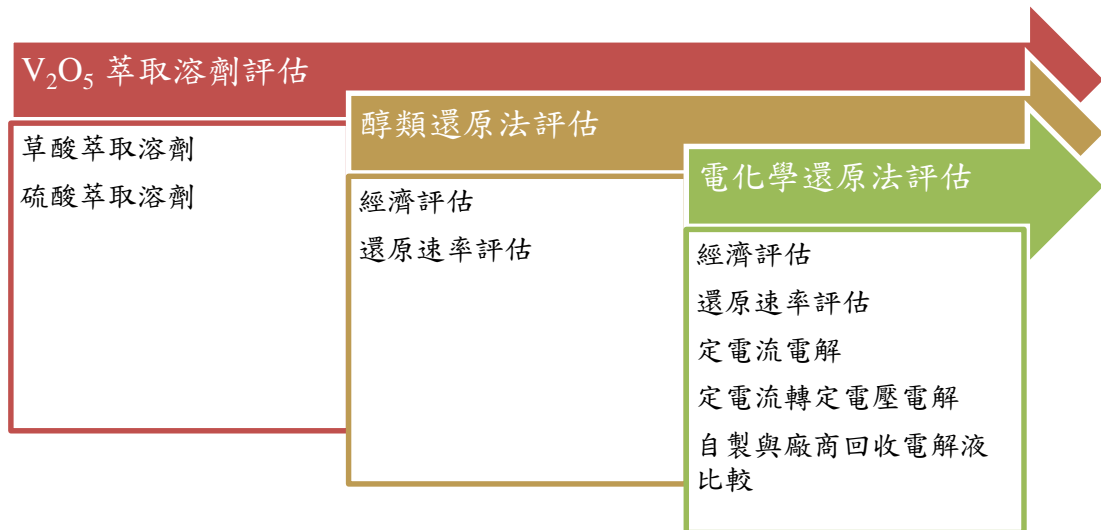
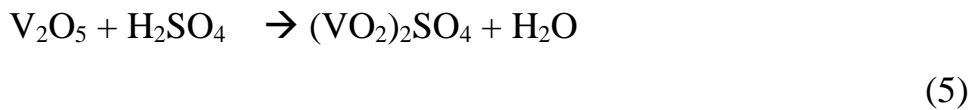


圖 8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉體萃取還原研究方法架構

將 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶解於萃取液中，以硫酸為例，如式 5 所示。此時釩離子以五價 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>離子存在。將此含五價 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>離子硫酸溶液分別以化學法或電化學法還原成四價釩離子(VO<sup>2+</sup>)或三價釩離子(V<sup>3+</sup>)。



### 一、不同溶劑溶解 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固體可行性評估

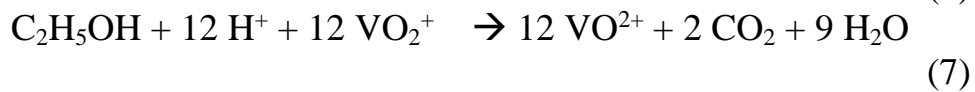
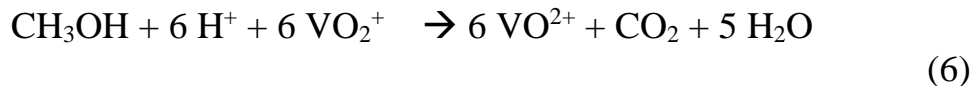
1. 分別配製2M硫酸以及0.2M草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)溶液。
2. 取96%濃硫酸、2M硫酸及0.2M草酸溶液各15mL，分別加入0.1 g的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉體溶於溶液中。



3. 靜置一段時間後觀察其溶解狀態以及溶解時間並加以記錄。

## 二、化學還原法

緩慢添加甲醇或乙醇到含五價  $\text{VO}_2^+$  離子的硫酸溶液，視醇類濃度與溶液溫度  $\text{VO}_2^+$  離子逐漸還原成四價釩離子 ( $\text{VO}^{2+}$ ) 或三價釩離子 ( $\text{V}^{3+}$ )，如式(6)、(7)。



實驗將測試還原速率與還原價數。

## 三、電化學還原法

電化學還原法將建立如下電化學電解設備。在陽極與陰極所產生的電化學反應分別如下：



初步判斷，電化學反應比較容易控制還原後的價數。控制電解電壓即可控制最終釩離子價數。

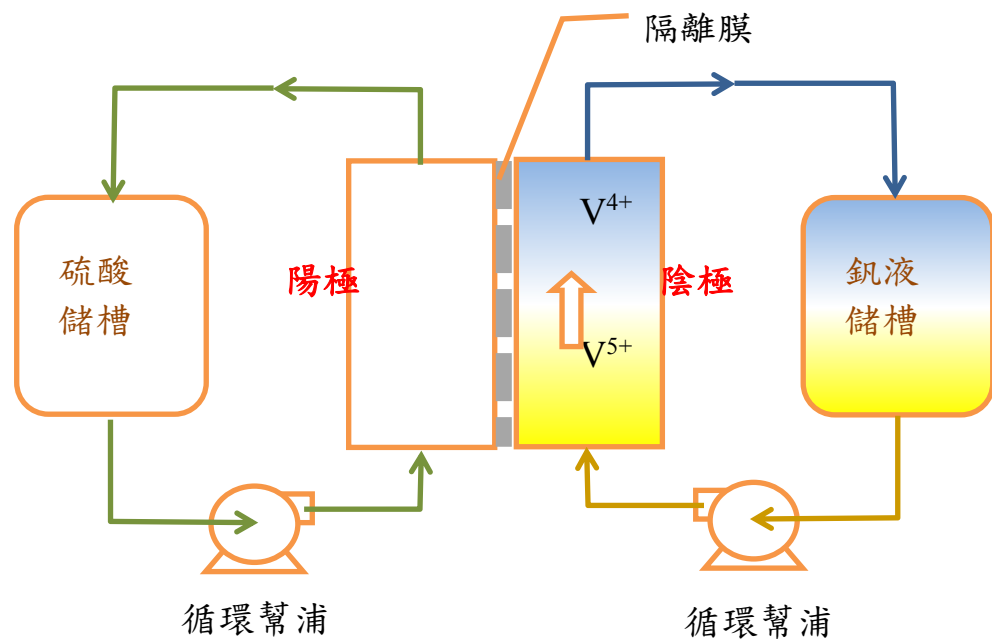


圖 9、電化學還原法裝置示意圖

1. 為測試電解槽性能是否在電解時能將電流充分使用在電解上，以便鈦價數從四價順利還原至三價，因此進行電池內部各種元件的更新，並做測試。
2. 配製陽極電解液：2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1M  $\text{VO}\text{SO}_4$ ，30 mL溶液  
陰極電解液：2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，30 mL溶液
2. 將電池組接上軟管並放入正負極電解液中，在軟管的部分加上蠕動泵，將蠕動泵流速調為40 mL/min，使電池組系統形成一個完整迴路。
3. 利用Autolab恆電位儀，以0.1 A定電流進行電解。

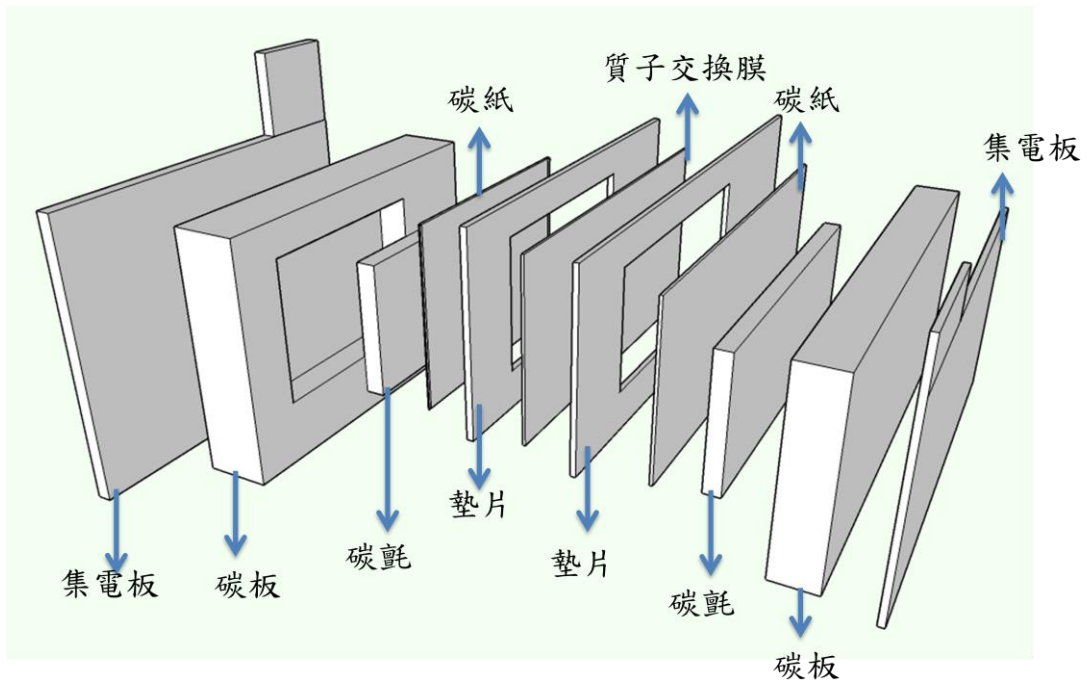


圖 10、電池元件構造圖

### (一) 定電流電解

前述實驗結果顯示，電池沉澱出 $V_2O_5$ 固體或是釩氫氧化物可藉硫酸或其他溶劑溶解成 $VO^{2+}$ 離子， $VO^{2+}$ 離子可藉由單電池 $VO^{2+}/H_2SO_4$ 電解將 $VO^{2+}$ 離子氧化成 $VO_2^+$ 離子或是還原成 $V^{3+}$ 、 $V^{2+}$ 離子。電解過程中發現有釩離子擴散到硫酸端溶液中並且隔離膜兩端液面有變化。

實驗步驟：

1. 取50mL廢釩液作為陰極，50mL  $H_2SO_4$  作為陽極電解液
2. 其中 $H_2SO_4$  濃度分別為2.5M、2M、1.5M、1M以及0.5M
3. 針對各組電解前後濃度及價數等相關特性進行比較。

實驗條件：

陽極電解液: 50mL 2.5/2.0/1.5/1.0/0.5M  $H_2SO_4$

陰極電解液: 50mL 1.54M 回收釩液(4.16價)

電解液流速: 45mL/min

電流: 1A

電解時間: 4905秒 (理論計算所需時間)

電解所需時間計算:

$$\frac{\text{電流(A)} \times \text{時間(s)}}{\text{價數} \times 96500} = \text{廢鈦液濃度(M)} \times \text{廢鈦液體積(L)} \quad (10)$$

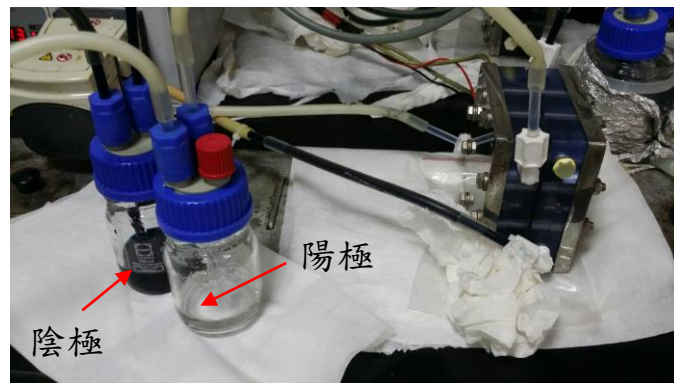
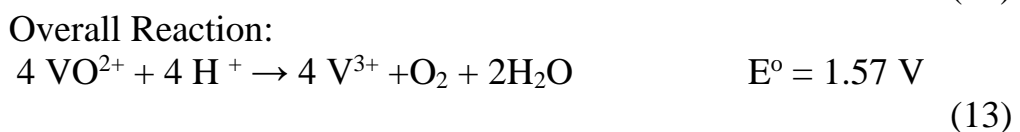
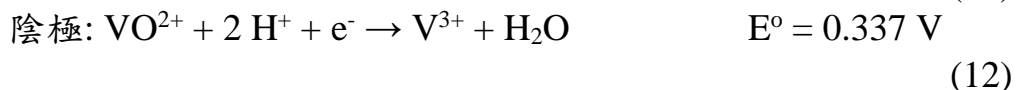
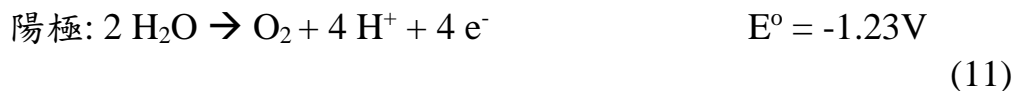


圖 11、電解實驗裝置圖

## (二) 定電流轉定電壓電解

原以定電流來計算理論所需電解時間，易造成電壓值不易控制，進而產生電壓過高、碳板氧化碎裂或設置截止電壓造成電解被迫中斷。因此電解方式改以定電流轉定電壓的方式，使電解初期加一個較大電流值，能縮短初期電解時間，並且當達一定電壓1.8V後穩定電壓值做電解，以排除原電解時產生的問題。



實驗步驟：

1. 取50mL廢電解鈳液作為陰極，50 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作為陽極電解液。
2. 電解過程分別以定電流7、8、9A轉定電壓1.8V。
3. 針對各組電解前後濃度及價數等相關特性進行比較。

實驗條件：

陽極電解液: 50 mL 2.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

陰極電解液: 50 mL 1.61 M 回收鈳液 (4.114價)

電解液流速: 45 mL/min

電解條件:定電流7、8、9 A轉定電壓1.8 V

電解電容量(Ah): 1.325 Ah (理論計算所需電容量)

理論電容量(Ah)計算：

$$\frac{\text{電解所需電容量(Ah)} \times 3600\left(\frac{\text{S}}{\text{h}}\right)}{\text{價數} \times 96500} = \text{廢鈳液濃度(M)} \times \text{廢鈳液體積(mL)} \quad (14)$$

$$\frac{\text{電解所需電容量(Ah)} \times 3600\left(\frac{\text{S}}{\text{h}}\right)}{(4.114 - 3.5) \times 96500} = 1.61(\text{M}) \times 0.05(\text{mL})$$

$$\text{電解所需電容量(Ah)} = 1.325(\text{Ah}) \quad (15)$$

### (三) 回收電解液與原電解液比較

實驗步驟：

- (1) 取60 mL回收電解液(已回復至3.5價)分別置於正負極電解液槽，設定電流密度 $120 \text{ mA cm}^{-2}$ 、迴圈數為100，並做電池充放電效率測試。
- (2) 取60 mL虹京電解液(3.5價) 分別置於正負極電解液槽，設定電流密度 $120 \text{ mA cm}^{-2}$ 、迴圈數為100，並做電池充放電效率測試。
- (3) 比較步驟1.及步驟2.之電池效率。

實驗條件:

陽極電解液: 60 mL 電解液

陰極電解液: 60 mL 電解液

電解液流速:  $45 \text{ ml min}^{-1}$

電流密度: $120 \text{ mA cm}^{-2}$

迴圈數:100

廢鈳液與電解液之濃度及價數測定方式

廢鈳液中含有 ( $\text{VO}^{2+}$ 、 $\text{VO}_2^+$ )

1. 第一次滴定結果： $EP_1=1144.5(\text{mV})$ ， $V_1 = 2.7512 \text{ ml}$   
( $\text{VO}^{2+}$ 量 )
2. 滴定完後加入適量硫酸亞鐵銨，使五價鈳還原至四價鈳，再進行第二次滴定。

廢鈳液第二次滴定結果：

$V_2 = 1.8587 \text{ ml}$  (未反應的硫酸亞鐵銨量)

$V_3 = 4.9811 \text{ ml}$  (鈳總量+未反應的硫酸亞鐵銨量)

計算方式如下:

$\text{KMnO}_4$ 濃度為 $0.02 \text{ M}$ ，廢鈳液取 $0.2 \text{ ml}$

$$2.7512\text{ml} \times 0.02\text{ M} \times 5 = 0.2\text{ ml} \times C_{\text{VO}^{2+}}$$

$$C_{\text{VO}^{2+}}=1.376\text{M}$$

$$(4.9811-1.8587)\text{ ml} \times 0.02\text{ M} \times 5 = 0.2\text{ ml} \times C_{\text{total}}$$

$$\text{總鈦濃度 } C_{\text{total}} = 1.561\text{ M}, C_{\text{VO}_2^+}=1.561-1.376$$

$$=0.186\text{ M (VO}_2^+\text{量)}$$

$$\text{廢鈦液價數}=(1.376 \times 4+0.186 \times 5)/1.561=4.1$$

## 參、主要發現與結論

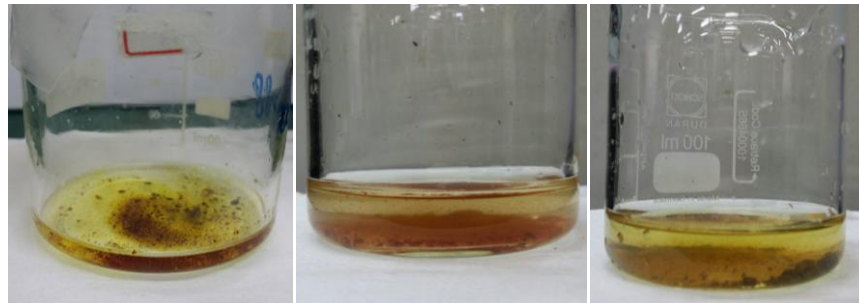
### 一、不同溶劑溶解 $V_2O_5$ 固體可行性評估

#### (一) 溶解條件比較

圖 8 是  $V_2O_5$  粉體以不同溶劑之溶解前後照片。表 3 列出實驗條件與溶解前後觀察結果。以 0.1 g 橙色  $V_2O_5$  粉體分別溶解於 96% 濃硫酸、2 M 硫酸及 0.2M 草酸溶液各 15 ml 溶劑中。起始溶液呈黃褐色，粉體並未完全溶解。在溶劑靜置情況下，經 3-6 小時之後，粉體完全溶解；但是呈現不同顏色。濃硫酸中呈現黃褐色，2 M 硫酸中呈現黃色，0.2 M 草酸中呈現藍色。初步判斷  $V_2O_5$  粉體溶於 2 M 硫酸中呈現黃色應為  $VO_2^+$  離子，0.2 M 草酸中呈現藍色應為  $VO^{2+}$  離子。

使用溶劑    濃硫酸 15mL                      2M  $H_2SO_4$  15mL                      0.2M  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  
15ml

起始溶解狀況



溶解 3-6 hr 之後

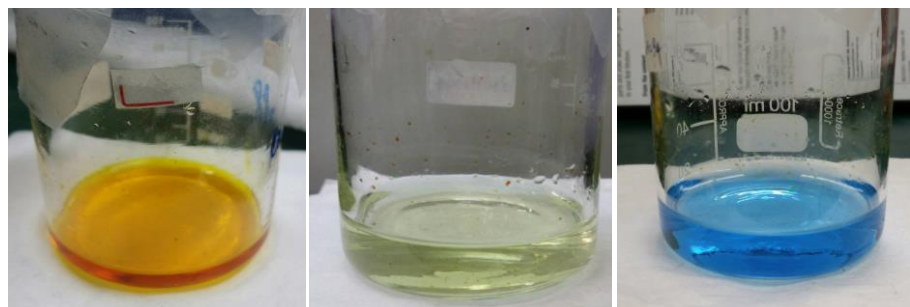


圖 12、 $V_2O_5$ 粉體以不同溶劑之溶解前後照片



表 7、實驗條件與結果

溶劑	溶劑 體積 (ml)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 粉體 (g)	剛加入V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 時溶解情 形	不攪拌完 全溶解所 需時間 (hr)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 完全 溶解溶解 情形
96%濃硫酸	15	0.1	溶液顏色呈紅褐色且 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 沉澱於底部不易 溶解	3	溶液顏色呈 琥珀色
2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	0.1	溶液顏色呈紅褐色且 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 沉澱於底部不易 溶解	3	溶液顏色呈 透明淺黃 色
0.2M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	15	0.1	溶液顏色呈紅褐色且 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 沉澱於底部不易 溶解	6	溶液顏色呈 透明藍色

## (二) 五氧化二釩溶解速率

為了解五氧化二釩溶解速率，進行以下初步實驗。實驗步驟：

1. 於 30°C 下取 20 mL 2.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，加入 0.1 g V<sub>2</sub>O<sub>5(s)</sub> 攪拌並記錄完全溶解時間。
2. 第一步驟完全溶解後再加入 0.1 g V<sub>2</sub>O<sub>5(s)</sub> 記錄完全溶解時間。
3. 重複步驟 2 至無法溶解。

圖13左是剛加入V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末於H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的照片。溶液成混濁狀態。當V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末完全溶於H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中，溶液呈成澄清狀態(圖13右)。由於目視，溶解狀態僅能粗估。表8是重覆加入五氧化二釩粉體所需溶解時間。圖14是溶解五氧化二釩量與溶解速率對時間做圖。五氧化二釩溶解量約在0.4 g/20 mL達到飽和。起始溶解速率約在3.5 mg min<sup>-1</sup>。隨著溶解量增加，溶解速率逐漸下降。

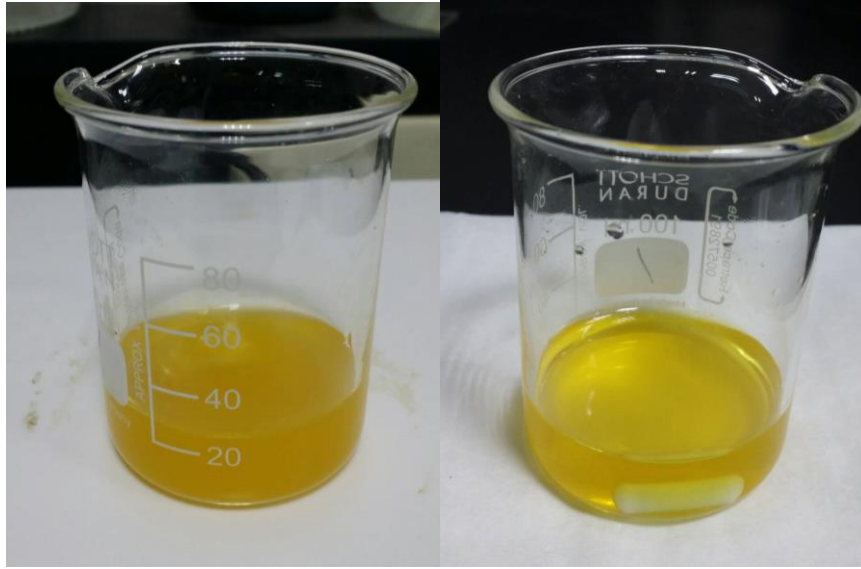


圖 13 剛加入 $V_2O_5$ 粉末於 $H_2SO_4$ 中(左)以及 $V_2O_5$ 粉末完全溶於 $H_2SO_4$ 中(右)。

表 8 重覆加入五氧化二釩粉體於20 mL, 2.5 M  $H_2SO_4$ 溶液所需溶解時間

	第一次溶解所需時間(min)	第二次溶解所需時間(min)	第三次溶解所需時間(min)	第四次溶解所需時間(min)	第五次溶解所需時間(min)
0.1g $V_2O_5$	27	57	85	192	無法完全溶解

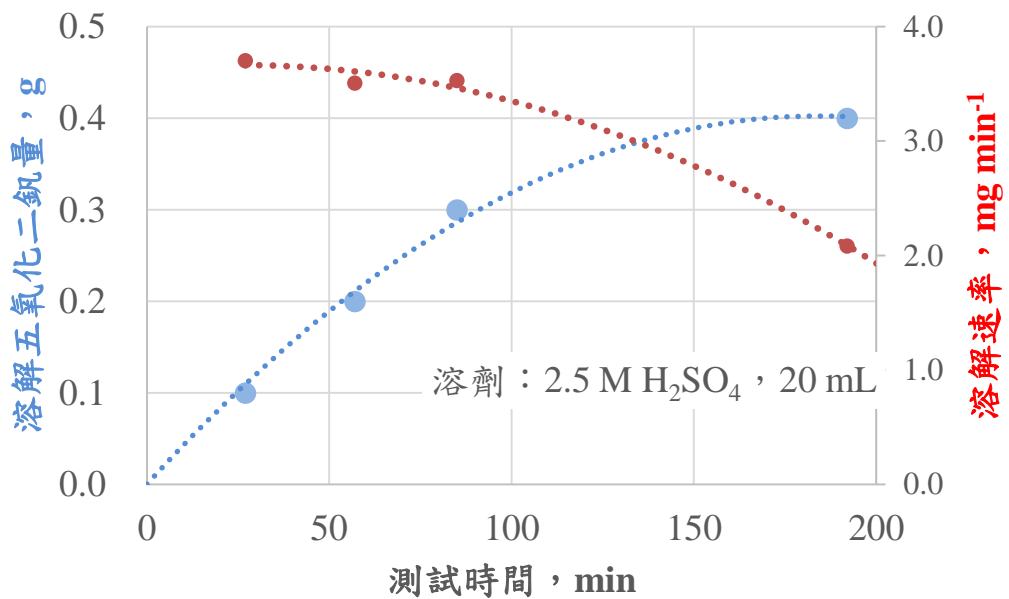


圖 14 溶解五氧化二釩量對時間做圖。

### (三) 結果與討論

經文獻調查結果，採用酸或螯合劑可將  $V_2O_5$  粉體溶解，本實驗使用不同溶劑將  $V_2O_5$  粉體溶解，研判以 2 M  $H_2SO_4$  溶劑可以將  $V_2O_5$  粉體溶解成  $VO_2^+$  離子，完全溶解且不經攪拌時間約為 3 小時，以 0.2 M  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  溶劑可以將  $V_2O_5$  粉體溶解成  $VO^{2+}$  離子，完全溶解且不經攪拌時間約為 6 小時。

2.0 M 硫酸可快速溶解  $V_2O_5$  粉體成  $VO_2^+$  離子並且與原有電池內電解液組成相容。可直接與電池內電解液混合使用。若用草酸萃取溶劑，可將  $V_2O_5$  粉體成  $VO^{2+}$  離子。但是若草酸沒完全消耗殆盡，會衍生出電解液汙染問題，不能直接與電池內電解液混合使用，須先經前處理。圖 13 是萃取溶劑成本示意圖。使用草酸萃取將增加草酸、草酸移除前處理費用，移除草酸之後的溶液再加入硫酸。直接以 2.0 M 硫酸萃取溶劑是較為經濟的方法。

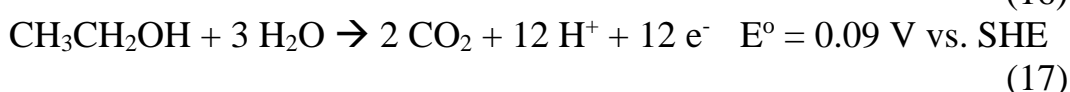
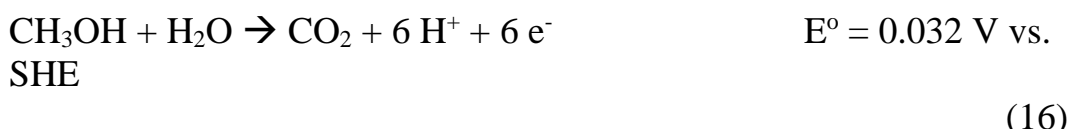


圖 15 不同溶劑萃取費用評估

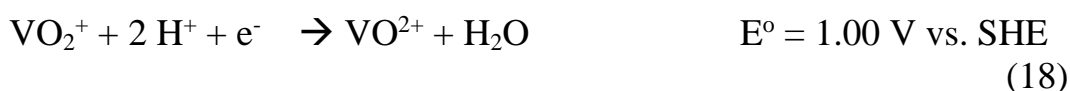
## 二、化學還原法

### (一) 經濟效益

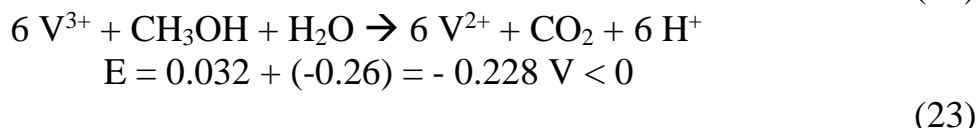
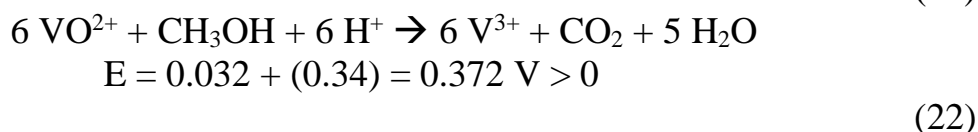
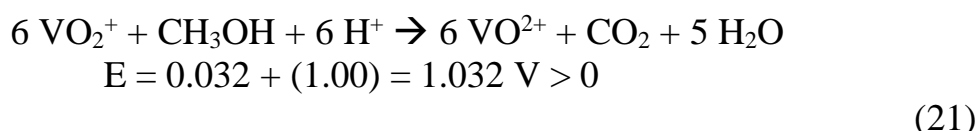
甲醇(CH<sub>3</sub>OH)與乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)是很好的還原劑。它們的標準氧化反應與氧化電位分別如下式：



各價釩離子的標準還原反應與還原電位分別如下式：



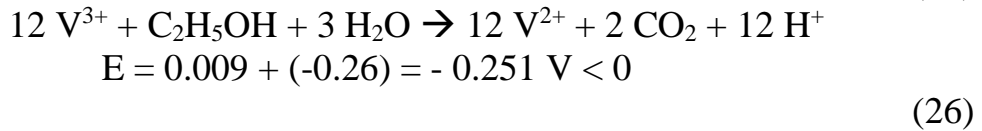
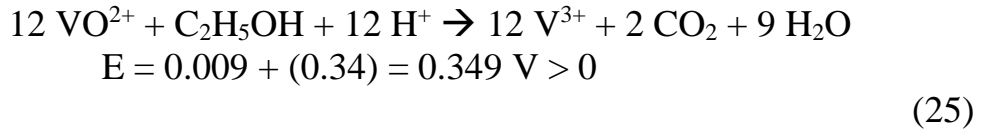
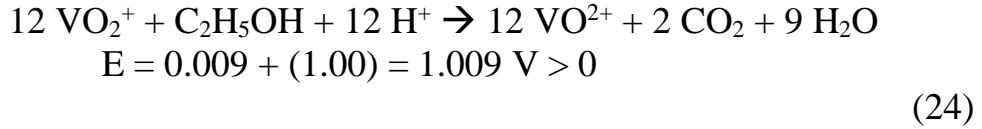
由熱力平衡，自發反應為  $E > 0$ 。因此由熱力理論上，甲醇(CH<sub>3</sub>OH)與乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)可與 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>、VO<sup>2+</sup>反應；但無法與 V<sup>2+</sup>反應。甲醇氧化並且還原各價釩離子的反應式與電壓計算如下。



假設甲醇價格 USD\$ 400 MT<sup>-1</sup>，相當於 NTD\$0.39 mole<sup>-1</sup>(USD\$ 400 MT<sup>-1</sup> = USD\$ 4.0×10<sup>-4</sup> g<sup>-1</sup> = USD\$ 0.0128 mole<sup>-1</sup> = NTD\$0.39 mole<sup>-1</sup>)。

因此還原 1 mole  $\text{VO}_2^+$  需要 1/6 mole 的甲醇，相當於 NTD\$ 0.065  $\text{VO}_2^+$  mole<sup>-1</sup>。

乙醇氧化並且還原各價釩離子的反應式與電壓計算如下。



假設乙醇價格 USD\$ 1.3 gal<sup>-1</sup> 計算，相當於 NTD\$ 600 mole<sup>-1</sup> (USD\$ 1.3 gal<sup>-1</sup> = USD\$ 0.436 g<sup>-1</sup> = USD\$ 20 mole<sup>-1</sup> = NTD\$ 600 mole<sup>-1</sup>)。因此還原 1 mole  $\text{VO}_2^+$  需要 1/12 mole 的甲醇，相當於 NTD\$ 50  $\text{VO}_2^+$  mole<sup>-1</sup>。

## (二) 甲醇還原五價釩

由以上經濟分析顯示原料成本上而言，甲醇較乙醇為低。實驗上初步驗證甲醇對  $\text{VO}_2^+$  離子的還原能力。以下為實驗步驟：

1. 於 30°C 下取 20 mL 2.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，加入 0.4 g  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$  攪拌至完全溶解，如圖 14(左)。此時釩濃度為 0.22 M。

$$\frac{0.4 \text{ g V}_2\text{O}_5}{20 \text{ mL}} \times \frac{2 \text{ mole V}}{181.9 \text{ g}} \times \frac{1,000 \text{ mL}}{\text{L}} = 0.22 \text{ M V} \quad (27)$$

2. 取 5 mL 步驟 1 的溶液(式 28，相當  $1.1 \times 10^{-3}$  mole V)，加入無水甲醇 3 mL(式 29， $74 \times 10^{-3}$  mole  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 並持續攪拌。

$$0.22 \text{ M V} \times \frac{5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mole V} \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
& 3 \text{ mL CH}_3\text{OH} \times \frac{0.792 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mole CH}_3\text{OH}}{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}} \\
& = 74 \times 10^{-3} \text{ mole CH}_3\text{OH}
\end{aligned}
\tag{29}$$

由式 21-23，3 mL 的甲醇遠比需要還原鈮離子的量還要多。如此確保甲醇過量，鈮含量為反應決定物質。實驗結果觀察到加入甲醇約 50 分鐘後溶液顏色改變，從原本淺黃色改變成較深的墨綠色，如圖 14(右)。顏色判斷應還原成  $\text{VO}^{2+}$  離子與  $\text{V}^{3+}$  離子的混合物。

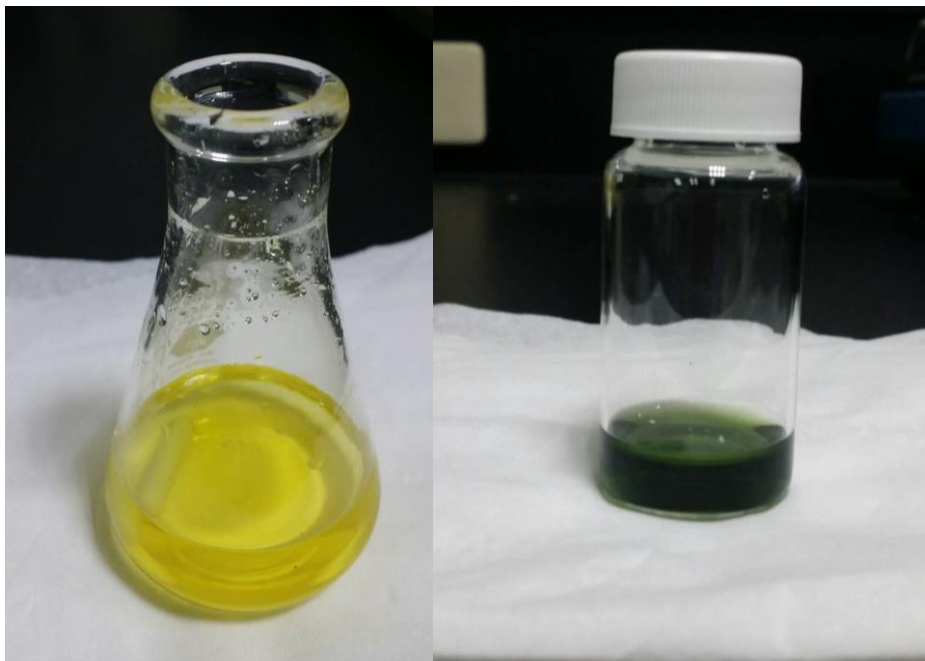
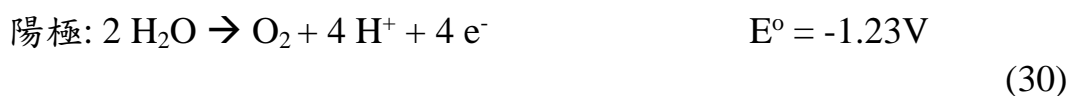


圖 16  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末完全溶於  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，加入甲醇前(左)，加入甲醇後(右)

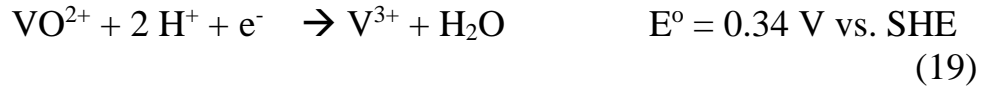
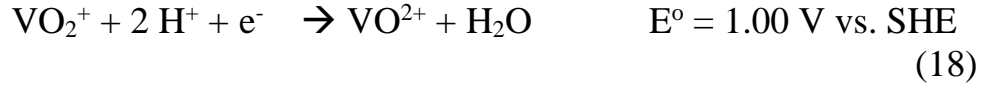
### 三、電化學還源法

#### (一) 經濟效益

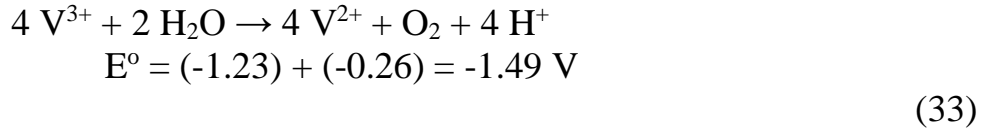
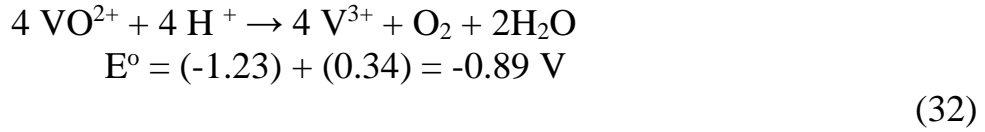
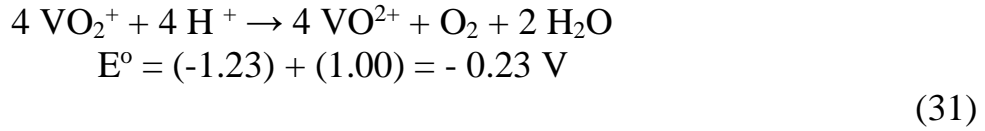
以電化學方法還原鈮離子，在單電池的陰、陽極電化學反應式分別為：



陰極: 各價鈮離子還原反應與電位分別如下。



Overall Reaction:



由式(18)-(20)得知各價鈮離子還原當量為1。亦即每還原1 mole的鈮離子需1 mole的電子，亦即96,500 庫倫(coul.)的電量，或者是26.8 Ah (式34)。

$$\frac{1 \text{ mole } e}{\text{mole } V} \times \frac{96,500 \text{ Coul}}{1 \text{ mole } e} \times \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ Coul}} \times \frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}} = 26.8 \text{ Ah /mole} \quad (34)$$

若電解電壓為0.23 V (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>)、0.89 V (VO<sup>2+</sup>)、1.49 V (V<sup>3+</sup>)且電價是NTD\$ 2.6 kWh<sup>-1</sup>，則還原1 mole鈮離子分別需電費：VO<sup>2+</sup>離子，NTD\$ 0.016 mole<sup>-1</sup>(式35)，VO<sup>2+</sup>離子，NTD\$ 0.062 mole<sup>-1</sup>(式36)，V<sup>3+</sup>離子，NTD\$ 0.104 mole<sup>-1</sup>(式37)。

$$0.23 \text{ V} \times \frac{26.8 \text{ Ah}}{\text{mole } V} \times \frac{1 \text{ Wh}}{1 \text{ VAh}} \times \frac{1 \text{ kWh}}{1,000 \text{ Wh}} \times \frac{\text{NTD\$ } 2.6}{1 \text{ kWh}} \\ = \text{NTD\$ } 0.016/\text{mole} \quad (35)$$

$$0.89 \text{ V} \times \frac{26.8 \text{ Ah}}{\text{mole } V} \times \frac{1 \text{ Wh}}{1 \text{ VAh}} \times \frac{1 \text{ kWh}}{1,000 \text{ Wh}} \times \frac{\text{NTD\$ } 2.6}{1 \text{ kWh}} \\ = \text{NTD\$ } 0.062/\text{mole}$$

$$1.49 \text{ V} \times \frac{26.8 \text{ Ah}}{\text{mole V}} \times \frac{1 \text{ Wh}}{1 \text{ VAh}} \times \frac{1 \text{ kWh}}{1,000 \text{ Wh}} \times \frac{\text{NTD\$ } 2.6}{1 \text{ kWh}} \quad (36)$$

$$= \text{NTD\$ } 0.104/\text{mole} \quad (37)$$

## (二) 定電流電解 - 電解液顏色與電壓變化

單電池電解實驗，電解前陰極電解液含 $\text{VO}^{2+}$ 離子呈藍色，陽極電解液為硫酸，無色，如圖14(a)所示。電解以0.1 A定電流持續電解4,000 s。電解後陰極電解液轉變成為藍綠色，陽極電解液呈淺黃色，如圖14(b)所示。電解可將 $\text{VO}^{2+}$ 離子(藍色)還原成 $\text{V}^{3+}$ (綠色)。在4,000 s的電解時間內，並沒有將所有的 $\text{VO}^{2+}$ 離子還原成 $\text{V}^{3+}$ 。陽極有些微成黃色，顯示少數 $\text{VO}^{2+}$ 離子會擴散到陽極並氧化成 $\text{VO}_2^+$ 離子。圖15是電解時電池電壓的變化。電解初期電壓快速升高到約1.5 V之後，電壓昇高速率變緩。到4,000 s約達1.9 V。

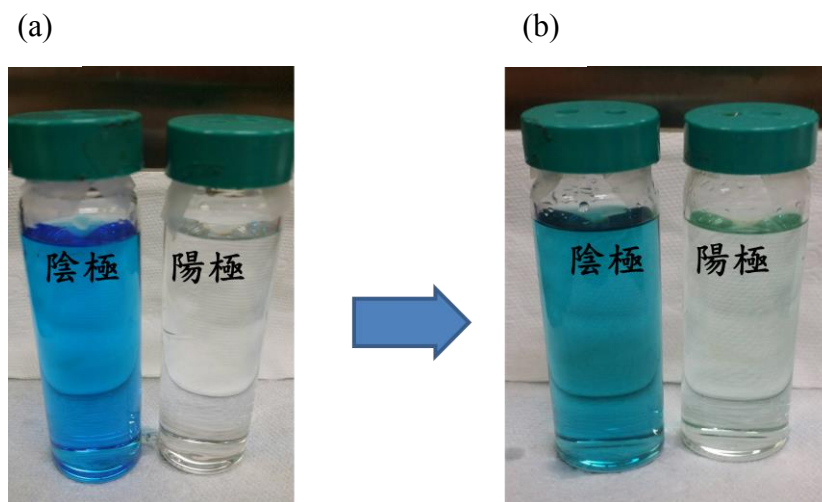


圖 17、第一組電解實驗，電解液前後電解液顏色變化



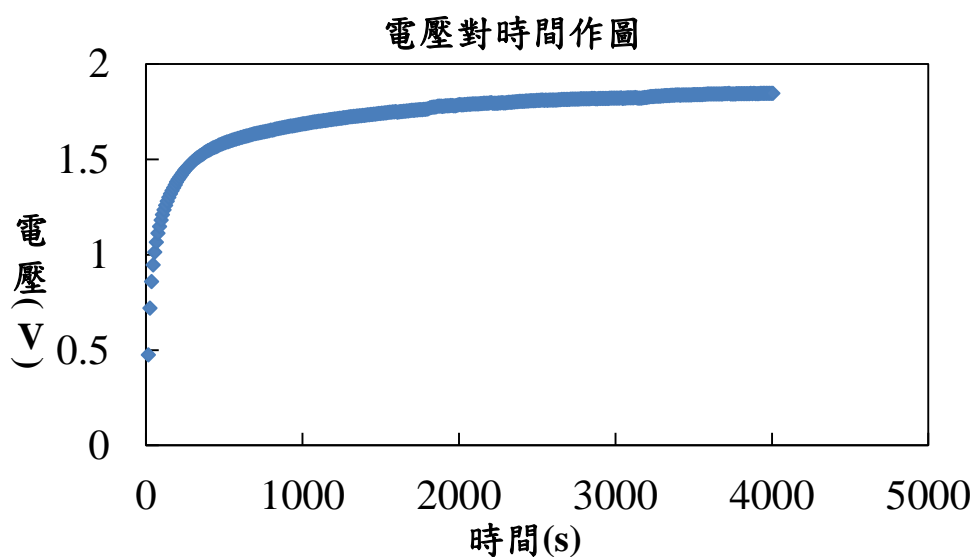


圖 18 以0.1A定電流電解時其電壓對時間作圖，第一組實驗

重覆上組實驗，得到結果類似(圖 16)。陰極  $\text{VO}^{2+}$  離子(左)電解前為藍色，陽極  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (右)電解前為透明無色，如圖 16(a)。陰極  $\text{VO}^{2+}$  離子(左)電解後為紫黑色，顯示有部分  $\text{VO}^{2+}$  離子還原到  $\text{V}^{2+}$  離子。陽極  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (右)電解後為淺黃色。第二組實驗電池電壓較第一組實驗為高，電解最終電壓達 2.3 V。較高的電壓也造成陰極有部份離子還原到  $\text{V}^{2+}$ 。

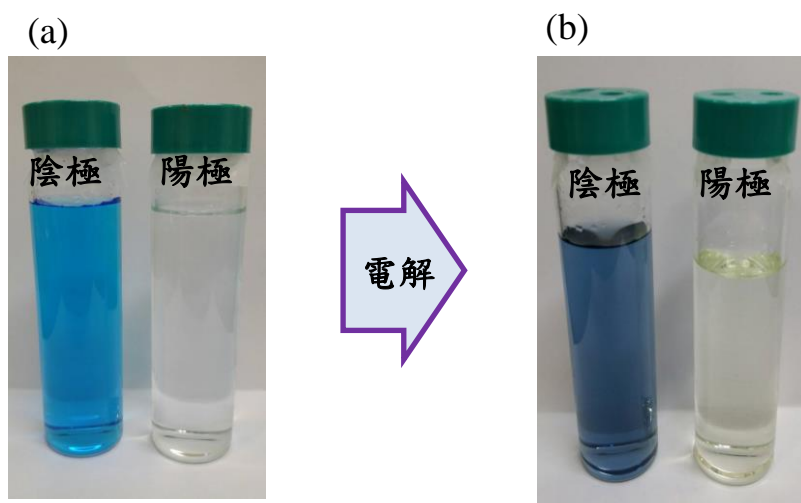


圖 19 第二組電解實驗，電解液前後電解液顏色變化

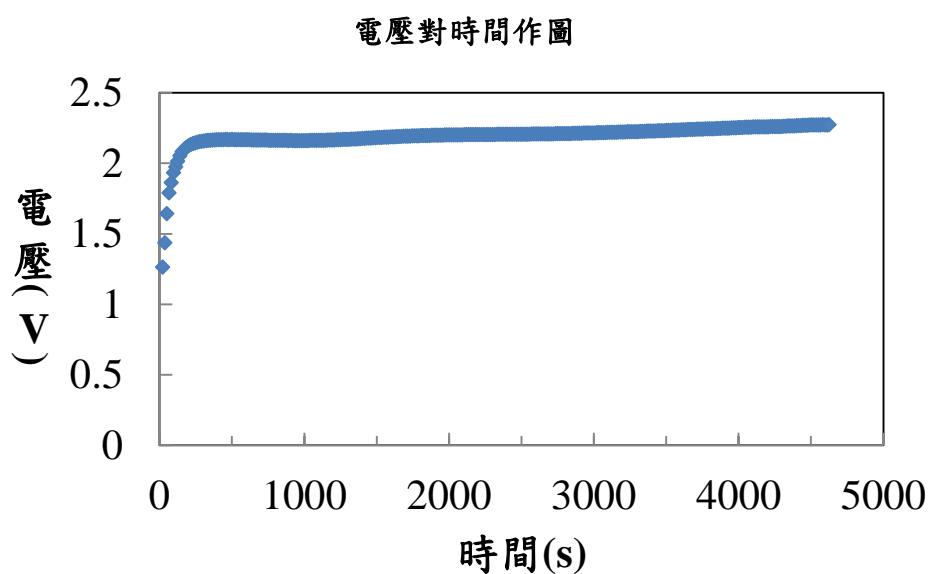
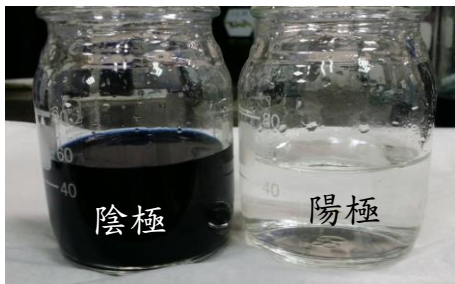


圖 20 以0.1A定電流電解時其電壓對時間作圖，第二組實驗

### (三) 定電流電解 - 液面高度與溶液顏色變化

電解過程中發現有陰極、陽極電解液的液面有變化。在定電流下，陰極電解液會擴散到陽極，陽極電解液會擴散到陰極。最

後綜合結果是陰極電解液體積增加，陽極電解液體積減少。陰極-陽極體積差異( $\Delta V$ )和陽極所用的硫酸濃度有關。圖18是不同 $H_2SO_4$ 濃度與鈳液電解前後的照片。觀察結果列於表8。陰極電解液均為含1.54 M的鈳溶液。



電解前電解液示意圖

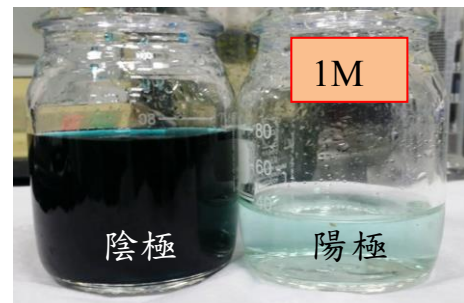
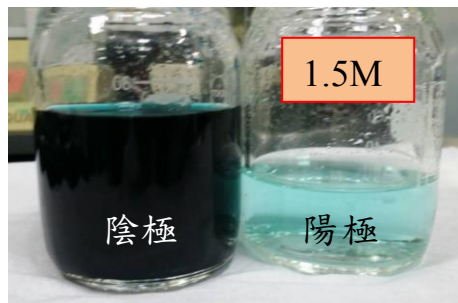
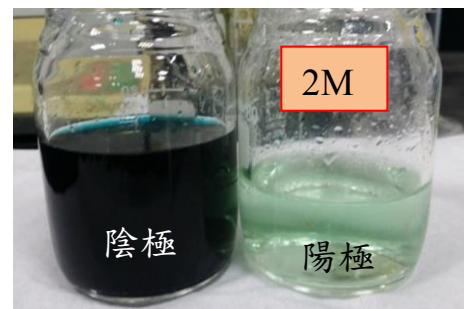
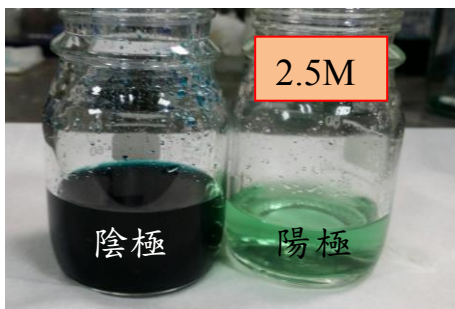


圖 21 不同 $H_2SO_4$ 濃度與廢鈳液電解前後之比較

表8 列表比較不同陽極硫酸濃度下，定電流電解後，陰極、陽極電解液體積的變化與陽極電解液顏色的變化。隨著陽極硫酸濃度的減少(由2.5 M遞減到0.5 M)，陰陽極體積差異( $\Delta V$ )增加。然而陰極鈳離子滲透到陽極的量卻隨著陽極硫酸濃度的減少而減少。

表 9、鈳液與不同濃度 $H_2SO_4$ 電解後的鈳液特性比較

陽極電解液 $H_2SO_4$ 濃度 M	陰極鈳 液濃度 M	電解後陽極電解液 顏色變化	電解後陰極 電解液體積 量 (最多 1-最少 5)	電解後陽極 電解液體積 量 (最多 1-最少 5)
2.5 M	1.54 M	$H_2SO_4$ 呈藍綠色。	5	1
2.0 M	1.54 M	$H_2SO_4$ 呈較 2.5M 更 淺的藍綠色。	4	2
1.5 M	1.54 M	$H_2SO_4$ 呈淺藍色。	3	3
1.0 M	1.54 M	$H_2SO_4$ 呈較 1.5M 更 淺的藍色。	2	4
0.5 M	1.54 M	$H_2SO_4$ 呈淺黃 色，幾乎為無色。	1	5

表9列出電解起始電壓、終點時的截止電壓，以及電解後陰極電解液中各價鈳離子的濃度。截止電壓在不同硫酸濃度下的變化不大。 $V^{3+}$ 離子濃度隨著硫酸濃度的降低而減少。陰極鈳離子的總濃度也隨著硫酸濃度的降低而減少。以不同濃度 $H_2SO_4$  和鈳液做電解，均可電解在陰極產生3.3-3.5 價的鈳液。

表 10、鈳液與不同濃度 $H_2SO_4$ 電解後的鈳液比較

	電解起 始電壓 值 V	截止電 壓 V	$V^{3+}$ 濃度 M	$VO^{2+}$ 濃度 M	$VO_2^+$ 濃度 M	總濃 度 M	平均 價數
鈳液	---	---	---	1.300	0.243	1.543	4.157

2.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.001	2.325	0.752	0.578	---	1.330	3.434
2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.097	2.341	0.687	0.470	---	1.157	3.406
1.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.399	2.349	0.641	0.405	---	1.045	3.387
1.0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.594	2.361	0.618	0.314	---	0.932	3.337
0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.267	2.375	0.458	0.391	---	0.849	3.460

#### (四) 定電流電解 – 造成液面高度變化可能原因

這原因可用圖19說明。電解初期陰極是含VO<sup>2+</sup>離子與硫酸。陽極含有硫酸。在電極上主要電極反應是VO<sup>2+</sup>離子在陰極還原成V<sup>3+</sup>離子。水分子在陽極氧化成O<sub>2</sub>與H<sup>+</sup>離子。電子由陽極流向陰極。陽極中的H<sup>+</sup>離子因電場游離到陰極。每個H<sup>+</sup>離子水合會帶約2.5分子的水由陽極到陰極。由於隔離膜選擇性低，因此在陰極的VO<sup>2+</sup>離子與V<sup>3+</sup>離子因濃度差異會擴散到陽極。VO<sup>2+</sup>離子在陽極會氧化成VO<sub>2</sub><sup>+</sup>離子。VO<sup>2+</sup>離子與V<sup>3+</sup>離子擴散到陽極會帶水合的水分子到陽極。這些複雜的離子游離與擴散造成陰極與陽極兩端電解液體積因為電解而逐漸產生差異。

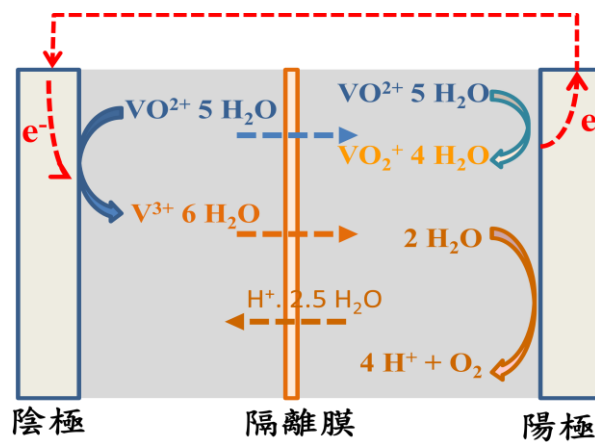


圖 22 電解槽可能發生的反應與游離擴散現象

離子在隔離膜中的游離是一種電滲透(electro-osmotic)現象。因為電場的存在造成帶電陰、陽離子的遷移。其游離速率( $N_{ion\ drag}$ )與電流( $I$ )成正比，如式(38)。其中「 $F$ 」是法拉第常數。 $\xi(\lambda)$ 與電場( $\Delta\phi$ )呈正比，如式(39)。其中「 $a_{ion,r}$ 」、「 $a_{ion,l}$ 」分別是隔離膜兩端離子的活性。

$$N_{ion\ drag} = \xi(\lambda) \frac{I}{F} \quad (38)$$

$$\xi(\lambda) = \frac{F \cdot \Delta\phi}{RT \log \frac{a_{ion,r}}{a_{ion,l}}} \quad (39)$$

離子擴散速率( $N_{ion,diff}$ )與隔離膜兩端濃差( $\Delta C_{ion}$ )成正比，如式(40)。其中「 $D$ 」、「 $\Delta z$ 」分別是離子在隔離膜中的擴散係數與薄膜厚度。

$$N_{ion,diff} = D \frac{\Delta C_{ion}}{\Delta z} \quad (40)$$

在電極兩端的陰、陽離子因為上述兩種因素(電滲透、濃差擴散)而交互滲透，造成電解時隔離膜兩端的電解液體積差異。電滲透速率隨著電解電流大小而變，濃差擴散只與隔離膜兩端的組成有關。陰極釩離子總濃度降低，受到兩個因素影響

1. 釩離子由陰極擴散到陽極。
2. 氫離子因電場游離與濃差擴散由陽極帶到陰極，造成水分子稀釋陰極濃度。

電解時陰、陽極電解液有相互擴散現象。陽極電解液有減少，陰極電解液有增加的趨勢。釩離子由陰極擴散到陽極，陽極高濃度 $H_2SO_4$ 電解後顏色較接近3.5價藍綠色(推測擴散到陽極的 $VO^{2+}$ 、 $V^{3+}$ )

沒反應)，隨著 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度的降低，開始出現接近4價的淺藍色(推測擴散到陽極的 $\text{V}^{3+}$ 氧化成 $\text{VO}^{2+}$ )。0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 則是有五價淺黃色出現(推測擴散到陽極的 $\text{VO}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 氧化成 $\text{VO}_2^+$ )。

#### (五) 定電流電解 – 電壓變化與電池結構變化

由不同濃度 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 電解過程其電壓對時間作圖(圖20)可看出，不論是最後電解結束電壓抑或是穩定時的電壓值皆隨濃度增加而減少，因此在電解固定濃度的鈳液時，對 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 而言，高濃度較低濃度所需電壓值較小，也較能避免因電壓過高而使碳板受到侵蝕。在電解約1,200 s時電解電壓突然由1.2 V – 1.4 V升高到2.3 V – 2.5 V。

陰極碳氈經電解後和原本碳氈沒有差別然而陽極碳氈電解後呈深藍黑色並且有部分呈棕色，且有部分流道被侵蝕的現象，推測可能是因電壓過高造成碳材氧化而形成的，因此電解的步驟考慮改用定電流轉定電壓來控制，以避免電壓上升(1.8 V以下)過高造成碳板無法負荷。

不同濃度 $H_2SO_4$ 電解過程其電壓對時間作圖

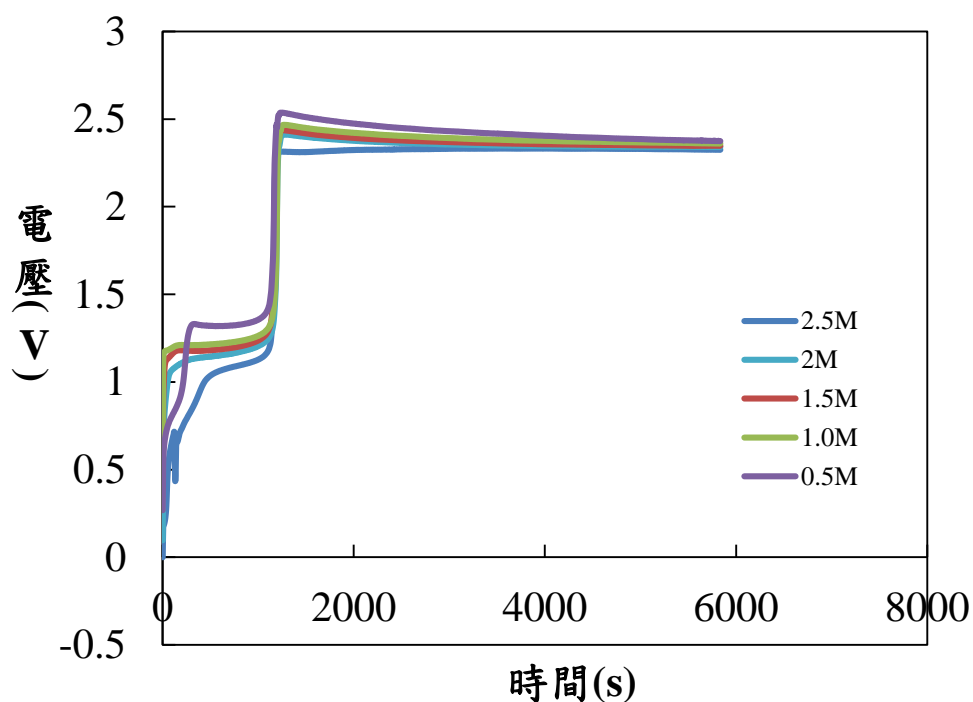


圖 23、不同濃度 $H_2SO_4$ 電解過程其電壓對時間作圖



圖 24、電解後碳氈顏色變化

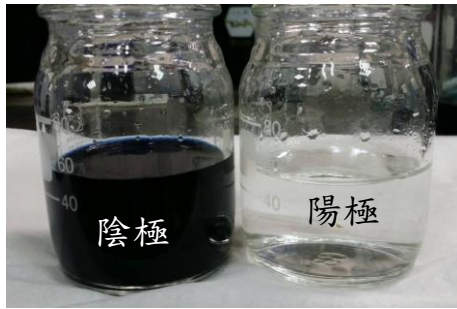
#### (六) 定電流轉定電壓電解 - 液面高度與溶液顏色變化

為了避免因為過高電解電壓造成電解槽碳材的損壞與其它副反應的發生。電解初期使用定電流電解控制電解速率。當電解電壓達

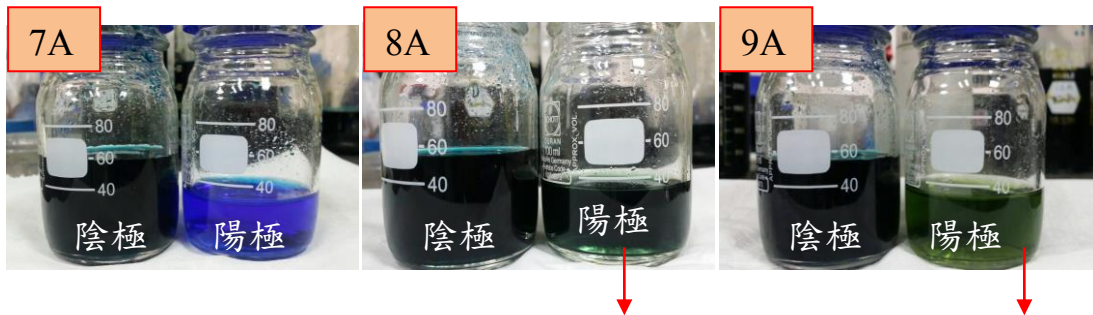


到截止電壓上限後，改用定電壓繼續電解。依照這電解流程，圖25是陰、陽極兩端電解液在電解前後的照片。陽極電解時會因電解時間的長短而產生不同量的釩離子自陰極擴散到陽極，是造成陽極電解液不同顏色的主要原因。

表11是在不同電解電流下電解後陰極價數、釩離子濃度、電解液體積、陽極電解液體積、達定電壓1.8V所需時間。電解後陰極濃度隨電流增加而提高，可能是因電解時間縮短，造成釩離子從陰極擴散至陽極量較少而造成，亦或是電解結束後幫浦持續運轉的時間不同而造成的差別。在不同電流下電解可發現主要濃度的差異在於電解時間的長短，因此電解初期選擇較高電流來完成電解是避免濃度下降較好的選擇。



電解前電解液示意圖



原始電解液呈黃色，電解後離子持續擴散，造成陽極電解液變色

原始電解液呈黃色，電解後離子持續擴散，造成陽極電解液變色

圖 25、電解前後電解液示意圖

表 11、不同電流下電解前後之比較

	電解前鈳液	定電流7A 轉定電壓 1.8V	定電流8A 轉定電壓 1.8V	定電流9A 轉定電壓 1.8V
電解後陰極價數	4.1	3.5	3.5	3.5
電解後陰極濃度 M	1.61	0.84	1.08	1.13
電解後陰極電解液體積 mL	50	55	53	52
電解後陽極電解液體積 mL	50	27	32	31
達定電壓1.8V所需時間(s)	---	70	50	15

### (七) 回收電解液與原電解液比較

為了解以上電解程序所回收電解液是否對電池效能有所影響，進行下列比較實驗。一組電解液是由虹京環保有限公司提供的電解液，在此稱為原電解液。另一組電解液是由電池廢棄的電解液經電解回收再利用，在此稱為回收電解液。表12是這兩組電解液的條件。這兩組電解液分別用單電池做充放電實驗。充放電條件亦列於表12。測試結果(表12)顯示回收電解液效能(能量效率、電壓效率)略低於原電解液。

表 12、原電解液與回收電解液比較

	原電解液	回收電解液
電解液來源	虹京環保有限公司	電池廢棄電解液經電解回
濃度(M)	1.52	1.67
價數	3.53	3.43
分別做電池效率測試-		
充放電電流密度:120 mA cm <sup>-2</sup>		
充電電壓上限: 1.6 V      放電電壓下限: 0.7 V		
迴圈數:100    每圈約1.08 hr		
正極電解液:60 mL    陰極電解液:60 mL		
反應面積 5 x 5 cm <sup>2</sup>		
平均能量效率%	82	78
平均庫倫效率%	97	96
平均電壓效率%	84	81

圖26、27、28、29分別是不同的充放電週期下的充放電儲能效率、庫倫效率、電壓效率、儲電量。經電解回收的電解液和原電解液相比，可發現在能量效率上，經電解回收的電解液略差一點，回收的電解液其電壓效率下降較原電解液為快，在100個迴圈中便從88%降至80%，和原電解液的88%降至84%相比，明顯下降較多。

推敲原因可能是因為回收電解液組成不同造成電極活性降低，充放電過電位較原電解液為大，回收電解液的充放電電壓損失較原電解液為大，造成充放電電壓效率下降。因為充放電電壓上下限分別為1.6 V與0.7 V，過高的充放電電壓損失使得電解液無法充飽或放光，電池SOC(state-of-charge)在充放電過程中變化較小，造成電池儲電量的下降。表13為回收電解液的ICP測量結果。懷疑回收電解液中含有大量P及Ca的成分，其中P會造成電池效率降低，使得回收電解液整體電壓效率及能量效率大幅下降。

能量效率對迴圈作圖

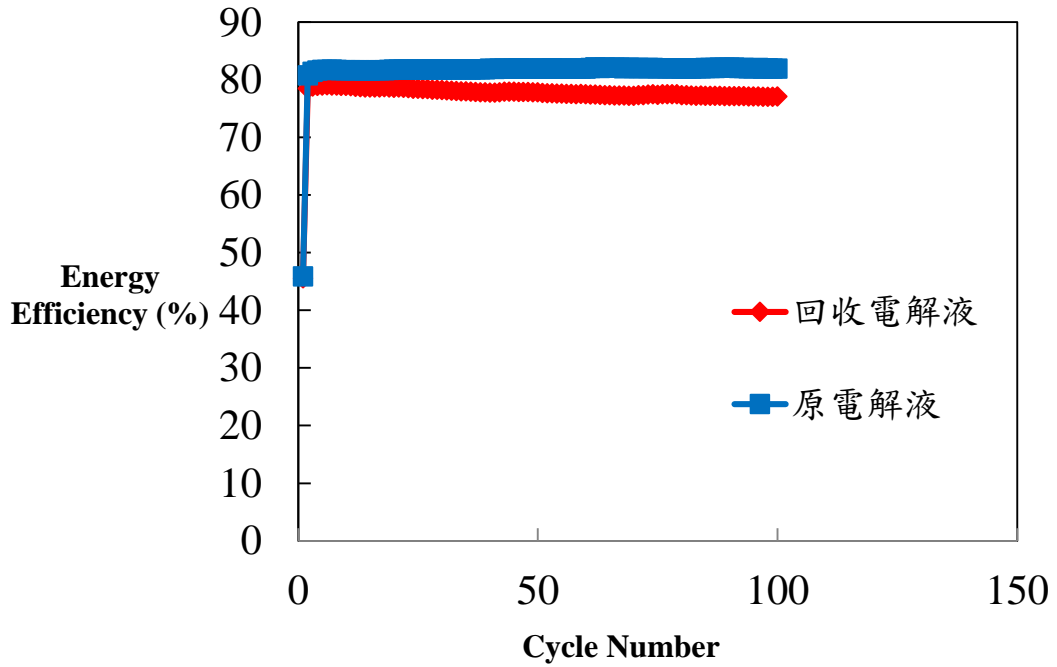


圖 26、原電解液與回收電解液其能量效率對迴圈作圖

庫倫效率對迴圈作圖

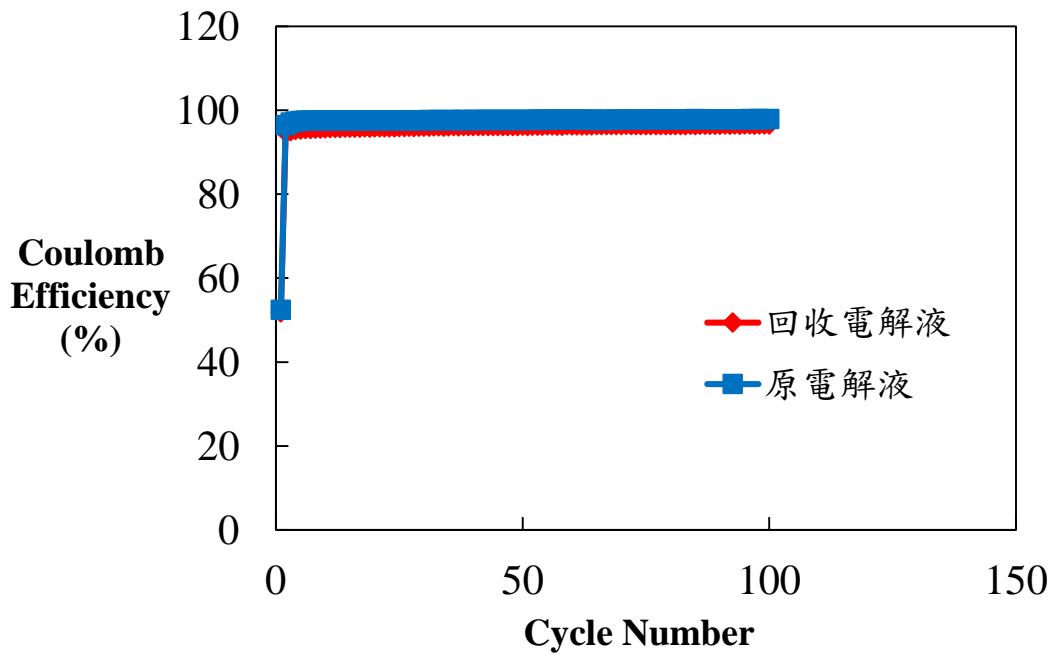


圖 27、原電解液與回收電解液其庫倫效率對迴圈作圖

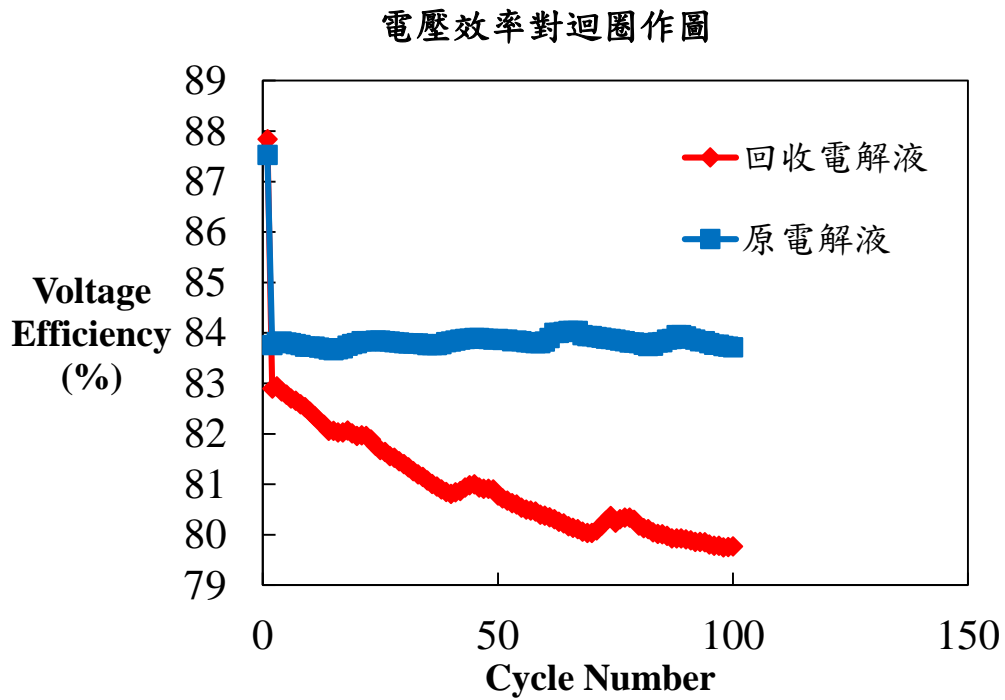


圖 28、原電解液與回收電解液其電壓效率對迴圈作圖

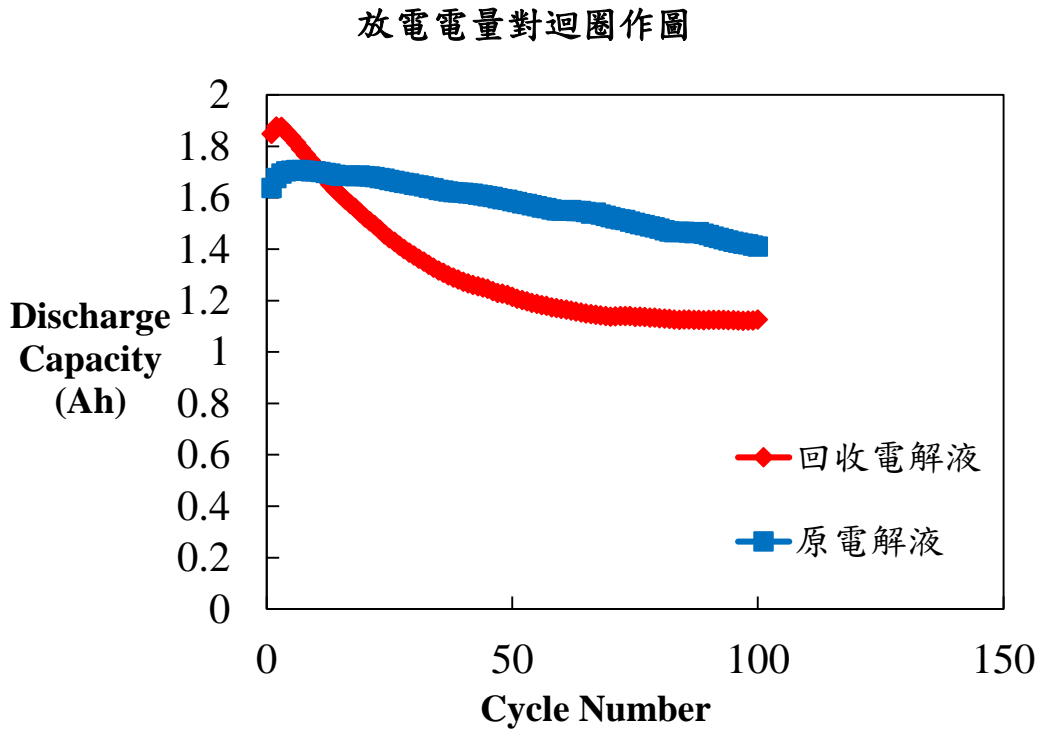


圖 29、原電解液與回收電解液其放電電量對迴圈作圖

表 13 回收電解液元素分析結果

(mg/L)	S	V	Cr	Ca	Mg	Na	P	Si
回收 電解液	123900	80300	1580	19	<10	<20	184	<10

## 肆、結論

文獻調查中指出硫酸製程所用觸媒、採礦滲濾液、煉鋼製程產生爐渣等廢棄物中含有較高鈦含量。實驗結果顯示固態 $V_2O_5$ 粉體可以使用硫酸或草酸溶解。這也表示廢棄物中鈦元素可用這些溶劑萃取出。考量溶解速率與後續處理，以2 M硫酸為佳。因為它與現有電解液組成類似不需額外濃縮或稀釋。離子交換樹脂也可以使用，但樹脂再生與後續廢液處理製程過於複雜。

溶於2 M硫酸之鈦亦可以化學法或電解法還原到 $V^{3+}$ 。以原料成本計算，甲醇化學還原法成本與電解還原法頗具競爭力。甲醇成本較低，但是後續由溶液中去除流程，會使製程複雜，成本提高。電解製程可將 $VO^{2+}$ 還原成 $V^{3+}$ 。若控制得當可獲得3.5價電解液，可直接做為電池電解液。

電解實驗結果發現陰極、陽極電解液會交互滲透。長期電解會造成電解液往陰極遷移，造成陰極、陽極電解液體積的差異。這與電解液組成有關。可以適度調整。以定電流電解可以確保電解量，但是電解後期高電壓會造成電池內碳材的氧化。以定電流後轉定電壓電解可以確保碳材不會被氧化。



## 伍、參考文獻

1. C.P. de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, and F.C. Walsh, “Redox Flow Cells for Energy Conversion”, *J. Power Sources*, 160 (2006) 716.
2. VRB Power System Inc., 網站 [www.vrbpower.com](http://www.vrbpower.com), (2007)
3. Martha Schreiber, Adam H. Whitehead, Martin Harrer and René Moser, “The Vanadium Redox Battery – an energy reservoir for stand-alone : ITS applications along motor- and expressways”, *Proceedings of the 8th International IEEE Conference on Intelligent Transportation Systems*, Vienna, Austria, September 13-16, 2005
4. 網站 <http://www.vrbpower.com/applications/projects.html>
5. A report from VRB power, Use of the VRB energy storage system for capital deferment, enhanced voltage control and power quality on a rural distribution feeder utility – a case study in utility network planning alternatives, (2007)
6. Development of a Redox Flow Battery Systems”, *SEI Technical Review N50* (2000) 88
7. 網站  
<http://www.businesswire.com/news/home/20120723005493/en/Sumitomo-Electric-Commences-Demonstration-Megawatt-Class-Power-GenerationStorage>
8. A. Gonzalez, B. Ó Gallachóir, E. McKeogh,” Final Report, Sustainable Energy Research Group (2004)
9. 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)
10. 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.* 36:11 (2012) 1105-1120
11. T.G. Goonan, ”Vanadium recycling in the United States in 2004”, ver. 1.1, October 6 (2011), chap. S of Sibley, S.F., ed., *Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular 1196*, p.S1–S17, available only online.
12. C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova, K. Anarbekov, A. Baikurova, 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
13. 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
  14. A. Ognyanova, A.T. Ozturk, I. De Michelis, F. Ferella, G. Taglieri, A. Akcil, F. Vegliò, “Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching”, *Hydrometallurgy*, 100 (2009) 20–28
  15. H.I. Gomes, A. Jones, M. Rogerson, G.M. Greenway, D.F. Lisbona , I.T. Burke, W.M. Mayes, “Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins”, *J. Environmental Management* 187 (2017) 384-392
  16. H. Hocheng, C. Su, U.U. Jadhav, “Bioleaching of metals from steel slag by *Acidithiobacillus thiooxidans* culture supernatant”, *Chemosphere* 117 (2014) 652–657