

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2005/014484 A1**

- (51) 国際特許分類: **C01G 31/00** (74) 代理人: 酒井 一, 外(SAKAI, Hajime et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5 丁目 7 番地 秀和紀尾井町 T B R ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011358
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 6 日 (06.08.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-291088 2003 年 8 月 11 日 (11.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 平山 隆之 (HIRAYAMA, Takayuki) [JP/JP]; 〒2210021 神奈川県横浜市神奈川区子安通三丁目 3 9 0 番地 新日本石油精製株式会社内 Kanagawa (JP). 霜 義之 (SHIMO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 塩崎 岩根 (SHIOZAKI, Iwane) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS TETRAVALENT VANADYL SULFATE SOLUTION

(54) 発明の名称: 4 価硫酸バナジル水溶液の製造法

(57) Abstract: A method for producing an aqueous tetravalent vanadyl sulfate solution, which comprises a step (a) of adding salicylic acid or an aqueous solution thereof to an aqueous sulfuric acid solution containing tetravalent vanadium, a step (b) of adjusting the acidic solution prepared in the step (a) so as to have a pH of 3 to 7 with an alkali, to form a precipitate from vanadium and salicylic acid and recovering the precipitate, a step (c) of contacting said precipitate with a sulfuric acid solution to dissolve the vanadium, and a step (d) of separating salicylic acid from the solution formed in the step (c). The above method allows the elevation of the concentration of tetravalent vanadium and the reduction of the contents of other metal ions, and can be suitably employed also in the industrial large scale production of a tetravalent vanadyl sulfate solution having a purity being sufficiently high for the solution to be used as a material of an electrolyte for use in a vanadium redox flow electric cell.

(57) 要約: 4 価バナジウムの濃度が高く、夾雑金属イオンの含有割合を抑制でき、バナジウムレドックスフロー電池の電解液原料として使用可能な高純度の 4 価硫酸バナジル水溶液を、工業的な大量生産においても好適に得られる製造法である。該製造法は、4 価バナジウム含有硫酸水溶液にサリチル酸又はその水溶液を添加する工程(a)と、工程(a)で調製した酸溶液をアルカリにより pH3~7 に調整し、バナジウムのサリチル酸化合物を析出回収する工程(b)と、該析出物を硫酸溶液と接触させてバナジウムを溶解させる工程(c)と、工程(c)で得られた溶液からサリチル酸を分離する工程(d)とを含む。

WO 2005/014484 A1

## 明 細 書

## 4価硫酸バナジル水溶液の製造法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、バナジウムレドックスフロー電池用の電解液等に利用可能な4価硫酸バナジル水溶液の製造法に関し、更に詳しくは、バナジウムのサリチル酸化合物の生成を利用した高純度4価硫酸バナジル水溶液の製造法に関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、バナジウムレドックスフロー電池の普及に伴い、電解液として使用される硫酸バナジル水溶液の需要も増加する傾向にある。

硫酸バナジル水溶液の製造法としては、例えば、まず、燃焼灰を酸性水溶液に懸濁させ、還元剤を添加した後、燃焼灰成分をろ過分離して4価バナジウムを含む水溶液を得る。次に、得られた水溶液にアンモニア水を添加して析出したオキシ水酸化バナジウム水和物( $\text{VO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を回収して硫酸溶液とする方法(特許文献1)、石油系燃焼灰の酸性スラリー溶液に還元剤を添加して浸出液を得、得られた浸出液に対し、酸性リン系抽出剤を使って多段抽出を行う方法(特許文献2)が知られている。

- [0003] 特許文献1の方法は、(a)化石燃焼の際に発生した燃焼灰を含むpH1〜3に調整した懸濁液に還元剤を作用させた後、濾過して不溶性残渣を除去し、4価のバナジウムを含有する水溶液を得る工程、(b)得られた4価のバナジウムを含有する水溶液に、アンモニア又はアンモニア水を添加し、該水溶液のpHを4.2〜4.8に調整し、 $\text{VO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を析出させる工程、及び(c)析出した $\text{VO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を濾過して取得する工程を含み、得られた $\text{VO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、硫酸に溶解することで4価硫酸バナジル水溶液とすることができる。この方法では、更に、(d)工程(c)で得た溶液及び洗浄液に、アンモニア又はアンモニア水を添加し、該液のpHを $6 \pm 0.3$ に調整し、生成した析出物を回収する工程を行なうこともできる。回収した析出物は、工程(a)又は(b)でバナジウム含有原料として使用できる。

上記方法では、ある程度高収率で4価バナジウム化合物が得られるが、不純物量

が多いという問題がある。一方、不純物量を減少させることも可能であるが、溶出、析出による精製工程を何度も繰返す必要があり、工程が煩雑化し、更には、前記精製工程の繰返しにより収率が著しく低下するという問題が生じる。

一方、特許文献2の方法は、原料にオリマルジョン灰を使用した場合、まず水或いは酸を用いてpH3以下で浸出する。この浸出により、バナジウム、ニッケル、マグネシウム、鉄、チタン等が浸出した硫酸溶液が得られる。次に、酸性リン系抽出剤と希釈液を混合した有機相と浸出液である水相とを抽出装置に供給して抽出を行う。この抽出は、例えばミキサーとセトラーとを組み合わせた多段抽出装置を用いて行う。水相と有機相を接触させると、ニッケル及びマグネシウムは水相に、バナジウム、鉄及びチタンは有機相に移る。尚、この酸性リン系抽出剤は芳香族炭化水素系又は脂肪族炭化水素系の溶剤で希釈して使用される。この抽出によって、硫酸、マグネシウム、ニッケルを含有する水相と、バナジウム、鉄、チタンを含有する有機相とに分離される。この有機相に硫酸水溶液を接触させてバナジウムを回収することで4価の硫酸バナジル水溶液を得る方法である。

しかし、この方法については、最終的に得られる製品に酸性リン系抽出剤やその希釈液が混入するという問題がある。また、バナジウム純度を実用レベルにまで向上させるには、何度も一連の抽出操作を繰返す必要がある。

特許文献1:特開2003-281345号公報

特許文献2:特開2001-287913号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、化石燃料の燃焼の際に発生する燃焼灰からであっても、4価バナジウムの濃度が高く、夾雑金属イオンの含有割合を抑制でき、バナジウムレドックスフロー電池の電解液原料等として使用可能な高純度の4価硫酸バナジル水溶液を、工業的な大量生産においても好適に得ることが可能な4価硫酸バナジル水溶液の製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、化石燃料の燃焼の

際に発生した燃焼灰から得られた4価バナジウムを含有する酸性抽出液であっても、該酸性抽出液にサリチル酸を混合することでバナジウムのサリチル酸化合物を析出させ、該析出物を再び硫酸水溶液に溶解させた後に、サリチル酸を沈殿・除去することで、高純度の4価硫酸バナジル水溶液が得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明によれば、4価バナジウムを含有する硫酸水溶液にサリチル酸及びサリチル酸水溶液の少なくとも1種を添加する工程(a)と、工程(a)で調製した酸溶液をアルカリによりpH3〜7に調整し、バナジウムのサリチル酸化合物を析出回収する工程(b)と、工程(b)で得られた析出物を、硫酸水溶液と接触させてバナジウムを溶解させる工程(c)と、工程(c)で得られた溶液からサリチル酸を分離する工程(d)とを含む4価硫酸バナジル水溶液の製造法が提供される。

#### 発明の効果

[0006] 本発明の4価硫酸バナジル水溶液の製造法では、特に工程(a)及び(b)によりバナジウムのサリチル酸化合物を析出させ、該サリチル酸化合物からサリチル酸を分離除去する工程(c)及び(d)を含むので、化石燃料の燃焼の際に発生した燃焼灰を原料として利用した場合であっても、バナジウムレドックスフロー電池の電解液原料等として利用可能な、夾雑金属イオンの含有割合が極めて少ない高純度の4価硫酸バナジル水溶液を容易に得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の製造法は、まず、4価バナジウムを含有する硫酸水溶液にサリチル酸及びサリチル酸水溶液の少なくとも1種を添加する工程(a)を行う。

工程(a)において用いる4価バナジウムを含有する硫酸水溶液は、4価バナジウムが硫酸水溶液に溶解したものであれば良く、好ましくはpH3.0以下の硫酸水溶液である。前記硫酸水溶液としては、例えば、化石燃料の燃焼の際に発生した燃焼灰を原料として、硫酸及び還元剤を用いて調製した硫酸水溶液等を用いることができる。

前記化石燃料としては、例えば、瀝青質鉱物、重油、タール、アスファルト等をはじめ、これらをエマルジョンにした燃料等が挙げられる。前記燃焼灰は、前記化石燃料を燃焼させることによって発生したものであれば良く特に制限がない。このような燃焼

灰の懸濁液には、通常、4価及び5価のバナジウムイオンと、Fe、Ni、Ca、Mg、Na等の金属イオンと、硫酸アンモニウム等とが含有される。これらの含有物のうち、5価のバナジウムイオンは、還元剤を添加することで4価に還元される。

[0008] 前記燃焼灰を用いて4価バナジウムを含有する硫酸水溶液を調整するには、例えば、前記燃焼灰を水に懸濁させ、攪拌しながら硫酸及び還元剤を添加して懸濁させた後に不溶性残渣を分離除去する方法、通常水分を含む前記燃焼灰に硫酸及び還元剤を添加して懸濁させた後に不溶性残渣を分離除去する方法、これら方法により得られた硫酸水溶液を適当な濃度に濃縮、希釈する方法、更には、これら方法により得られた硫酸水溶液、その濃縮液若しくは希釈液にアンモニア水溶液等のアルカリ剤を混合してpH調整し沈澱物を得、該沈澱物を濾過した濾過物を硫酸溶液に溶解する方法、該沈澱物を焙焼した焙焼物を硫酸溶液に溶解する方法、該硫酸水溶液を更に濃縮又は希釈する方法等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0009] 前記還元剤としては、5価バナジウムイオンを4価バナジウムイオンに還元しうるものであれば特に限定されず、例えば、亜硫酸( $\text{SO}_2$ )及びその塩類、ヒドラジン、その水和物及びその塩類、ヒドロキシルアミン及びその塩類等からなる群より選ばれた少なくとも1種が挙げられる。還元剤の具体例としては、亜硫酸ガス、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸の塩類；ヒドラジンやヒドラジンの塩類；ヒドロキシルアミン、硫酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミンの塩類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。使用に際しては、水溶液として用いることができる。中でも、その後の工程で不純物として残りにくいことから、亜硫酸ガス、ヒドラジンを還元剤として用いることが好ましい。

[0010] 工程(a)において、前記4価バナジウムを含有する硫酸水溶液に添加するサリチル酸及びサリチル酸水溶液の少なくとも1種の添加量は、サルチル酸使用量換算で、4価バナジウム含有溶液中のバナジウムに対して、通常1〜30倍モル、好ましくは2〜10倍モルである。サリチル酸の添加量がバナジウムに対して少なすぎるとバナジウムの回収量が少なくなり、多すぎると溶液粘度が上がりすぎて操作が煩雑になるので好ましくない。

[0011] 本発明の製造法では、次に、工程(a)で調製した酸溶液をアルカリによりpH3〜7に

調整し、バナジウムのサリチル酸化合物を析出回収する工程(b)を行う。

工程(b)においてアルカリによるpH調整に際しては、工程(a)で添加したサリチル酸が溶解するように液温を40〜80℃に加温等により制御しながら攪拌したり、若しくは室温下で十分な攪拌を行うことが好ましい。該pH調整された溶液は、例えば0〜30℃で、1〜12時間放置することにより、バナジウムが選択的にサリチル酸と結合した、所望のバナジウムのサリチル酸化合物を沈澱物等として析出させることができる。

使用するアルカリとしては、例えば、アンモニア水、苛性ソーダ水溶液、水酸化カリウム水溶液が挙げられる。

前記バナジウムのサリチル酸化合物の析出物は、通常、吸引濾過、プレッシャーフィルター等で回収できる。また、残渣溶液については、再度、硫酸等を添加してpHを3以下に調整することで残存しているサリチル酸を析出させ回収でき、得られるサリチル酸を工程(a)において再利用することができる。

[0012] 本発明の製造法では、次に、工程(b)で得られた析出物を硫酸溶液と接触させてバナジウムを溶解させる工程(c)を行う。

工程(c)においては、工程(b)で得られた析出物を硫酸溶液と接触させて、通常、溶液のpHを3以下、好ましくはレドックスフロー電池用の硫酸濃度にするにより、前記析出物からバナジウムをサリチル酸と分離し、硫酸溶液に溶解させることができる。従って、該硫酸溶液中にはサリチル酸が固体として多く含まれる。

[0013] 本発明の製造法では、次に、工程(c)で得られた硫酸溶液からサリチル酸を分離する工程(d)を行う。

工程(d)においてサリチル酸の分離は、例えば、吸引濾過等の公知の方法等により行うことができる。

工程(d)によりサリチル酸を分離して得られる硫酸溶液は、夾雑金属が選択的に除去され、高純度の4価バナジウム化合物を含む4価硫酸バナジル水溶液であり、該溶液は、バナジウムレドックスフロー電池の電解液原料として使用することができる。

本発明の製造法では、工程(d)で得られた溶液を、工程(a)に用いる4価バナジウムを含有する硫酸水溶液として用いることができ、このような場合、再度工程(a)〜(d)を繰り返し行うことも可能である。

本発明の製造法では、工程(b)における析出物回収後の残渣溶液から分離回収したサリチル酸及び／又は工程(d)により分離したサリチル酸を工程(a)に再利用することもできる。

工程(d)により得られる4価硫酸バナジウム水溶液は、公知の方法により精製等することにより、例えば、オキシ水酸化バナジウム水和物、二酸化バナジウム等の4価バナジウム化合物を高純度で得ることもできる。

## 実施例

[0014] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

### 実施例1

石油系燃料を使用するボイラーの排ガス煙道中に設けられた集塵器により補修された燃焼灰400g(水分量20%、バナジウム含有量7.2g(乾燥時))に、水を添加してスラリー濃度15%になるよう調整した後、さらに硫酸にてpH1.0に調整した。その後、還元剤として5%亜硫酸水を56ml添加し、そのまま2時間還元抽出を行った。抽出後の燃焼灰は吸引濾過によって分離し、原料抽出液(以下、原料抽出液(X)という)1.68リットルを得た。得られた原料抽出液(X)中のバナジウムを酸化還元滴定法により確認したところ全量が4価であることが判った。また、原料抽出液(X)中の4価バナジウム含有量をプラズマイオン源分析装置(ICP分析装置)(株式会社島津製作所製、商品名「ICPS8000」)により測定したところ3700mg/Lであった。従って、原料抽出液(X)は4価バナジウムを含有する硫酸水溶液であることが判った。

次に、300mlのフラスコに原料抽出液(X)100mlを仕込んだ後、該原料抽出液(X)に含有されるバナジウムに対して10倍モルのサリチル酸を攪拌しながら添加した。更に、7%アンモニア水溶液を用いてpH6.0に調整し、サリチル酸が全量溶解するよう、60〜80℃に加熱しながら攪拌を行った。サリチル酸を溶解させた溶液を25℃で1晩放置し、析出物であるバナジウムのサリチル酸化合物を吸引濾過し、薄茶色の粉末状固体を回収した。

粉末状固体全量をpH1.0の硫酸水溶液100mlに直ちに添加してバナジウムを溶解させた。不溶解物として未溶解状態で残存しているサリチル酸を吸引濾過し、硫酸水

溶液である濾過液、すなわち4価硫酸バナジル水溶液を回収した。得られた4価硫酸バナジル水溶液の元素分析をICP法で行った。結果を表1に示す。

[0015] 実施例2

原料抽出液(X)に含有されるバナジウムに対する10倍モル量のサリチル酸の添加量を、5倍モル量に変更した以外は実施例1と同様にして4価硫酸バナジル水溶液を得、元素分析を行った。結果を表1に示す。

[0016] [表1]

|    | 原料抽出液(X)<br>(質量 ppm) | 実施例 1<br>(質量 ppm) | 実施例 2<br>(質量 ppm) |
|----|----------------------|-------------------|-------------------|
| Al | 73                   | 4                 | 4                 |
| Ca | 390                  | 10                | 14                |
| Fe | 1300                 | 16                | 44                |
| K  | 19                   | <10               | <10               |
| Mg | 98                   | 2                 | 2                 |
| Mn | 5                    | <1                | <1                |
| Mo | 14                   | <1                | <1                |
| Na | 360                  | <10               | <10               |
| Ni | 640                  | 14                | 18                |
| V  | 3700                 | 1982              | 1630              |

表1より、実施例1で調製した原料抽出液(X)に比して、その後のサリチル酸による処理を行うことにより、夾雑金属を有効に除去でき、最終製品の4価硫酸バナジル水溶液は4価バナジウムが高純度の状態で含まれることが明らかとなった。

[0017] 実施例3

実施例1で調製した原料抽出液(X)を加熱濃縮後、沈殿物を吸引濾過して、一部の金属を除去し(バナジウム回収率81%)、4価バナジウム濃度が12000質量ppmの原料抽出濃縮液(Y)150mlを調製した。次いで、硫酸水溶液中に含有されるバナジウムに対して5倍モル量のサリチル酸24.3gを攪拌しながら添加した。更に、7%アンモニア水溶液を用いてpH6.0に調整し、サリチル酸が全量溶解するまで60〜80℃に加熱しながら2時間攪拌を行った。サリチル酸が溶解した溶液を1晩放置し、析出した薄茶色ケーキ状固体であるバナジウムのサリチル酸化合物を吸引濾過して回収した。

回収した固体は、そのまま全量をpH1.0の硫酸水溶液150mlに添加してバナジウムを溶解させた。不溶解物として未溶解状態で残存しているサリチル酸を吸引濾過し、

硫酸水溶液である濾過液を回収し、4価硫酸バナジル水溶液を得た。その後、4価バナジウム濃度が12000質量ppmになるよう4価硫酸バナジル水溶液を調整し、元素分析をICP法で行った。結果を表2に示す。

[0018] 実施例4

実施例3で得られた4価硫酸バナジル水溶液を原料抽出濃縮液(Y)と見立て、実施例3と同様なサリチル酸の添加、溶解、及びバナジウムのサリチル酸化合物の回収等の一連の操作を再度繰り返した。得られた4価硫酸バナジル水溶液の4価バナジウム濃度が12000質量ppmになるように調整した水溶液の元素分析を行った。結果を表2に示す。

[0019] 実施例5

実施例1にて調整した原料抽出液(X)630mlに、攪拌しながら7%アンモニア水溶液を添加してpH6.0に調整した後、更に室温で3時間静置を行い、析出した黒色沈殿を吸引濾過して回収した。

得られた黒色粉末1.9gを硫酸に溶解し、4価バナジウム含量12000質量ppmのpH1.0の硫酸水溶液を調製した。次に、含有されるバナジウムに対して5倍モル量のサリチル酸24.3gを攪拌しながら添加した。更に、7%アンモニア水溶液を用いてpH6.0に調整し、サリチル酸が全量溶解するまで60〜80℃に加温しながら2時間攪拌を行った。サリチル酸が溶解した溶液を1晩室温で静置し、析出した薄茶色の粉末状固体であるバナジウムのサリチル酸化合物を吸引濾過して回収した。

その後の操作は実施例1と同様にして、4価バナジウム濃度を12000質量ppmに調整した4価硫酸バナジル水溶液の元素分析を行った。結果を表2に示す。

[0020] 比較例1

実施例1にて調製した原料抽出液(X)630mlに、攪拌しながら7%アンモニア水溶液を添加してpH6.0に調整した後、さらに室温で3時間静置を行い、析出した黒色粉末を吸引濾過し回収した。

次に、粉末状の濾過物をロータリーキルン式加熱炉に仕込み、窒素ガス雰囲気下、450℃で焙焼し、緑黒色粉末を得た。

得られた緑黒色粉末を硫酸に溶解して4価バナジウム濃度を12000質量ppmに調整

し、元素分析を行った。結果を表2に示す。

[0021] [表2]

|    | 原料抽出液<br>(X) | 原料抽出<br>濃縮液(Y) | 実施例 3   | 実施例 4    | 実施例 5    | 比較例 1    |
|----|--------------|----------------|---------|----------|----------|----------|
|    | (質量 ppm)     | (質量 ppm)       | 質量 ppm) | (質量 ppm) | (質量 ppm) | (質量 ppm) |
| Al | 73           | 42             | 3       | 2        | 3        | 28       |
| Ca | 390          | 31             | 3       | <1       | <1       | <1       |
| Fe | 1300         | 31             | 2       | <1       | 1        | 10       |
| K  | 19           | 55             | 14      | 8        | 2        | 2        |
| Mg | 98           | 305            | 50      | 3        | 2        | 48       |
| Mn | 5            | 7              | 6       | 1        | <1       | 6        |
| Mo | 14           | 42             | 4       | 2        | 2        | 38       |
| Na | 360          | 1108           | 122     | 21       | 19       | 41       |
| Ni | 640          | 582            | 21      | 2        | 12       | 472      |
| V  | 3700         | 12000          | 12000   | 12000    | 12000    | 12000    |

表2より、実施例3～5は、サリチル酸処理を行わない比較例1と比較して、夾雑金属を有効に除去でき、最終製品の4価硫酸バナジル水溶液は4価バナジウムが高純度の状態で含まれることが明らかとなった。

[0022] 実施例6

実施例1において、析出物であるバナジウムのサリチル酸化合物を吸引濾過したろ液(残渣液)に硫酸水溶液を添加してpH1.0に調整し、サリチル酸を析出させた。析出したサリチル酸を吸引濾過により回収した。回収したサリチル酸の純度をHPLC分析(特級試薬との相対値比較;ピーク面積比)により求めたところ99.7%であった。

また、実施例1において、バナジウムを硫酸水溶液で溶解させた後、不溶解物として未溶解状態で残存しているサリチル酸を吸引濾過、洗浄して回収した。回収したサリチル酸の純度をHPLC分析により求めたところ純度が99.8%であった。

回収したサリチル酸はいずれも高純度で得られ、再利用可能と判断した。

次に、実施例1において使用した、特級試薬サリチル酸の代わりに、上記で回収したサリチル酸を用いて実施例1と同様に4価硫酸バナジル水溶液を製造した。得られた4価硫酸バナジル水溶液の元素分析をICP法で行った。結果を表3に示す。

[0023] [表3]

|    | 原料抽出液(X)<br>(質量 ppm) | 実施例 1<br>(質量 ppm) | 実施例 6<br>(質量 ppm) |
|----|----------------------|-------------------|-------------------|
| Al | 73                   | 4                 | 4                 |
| Ca | 390                  | 10                | 10                |
| Fe | 1300                 | 16                | 17                |
| K  | 19                   | <10               | <10               |
| Mg | 98                   | 2                 | 2                 |
| Mn | 5                    | <1                | <1                |
| Mo | 14                   | <1                | <1                |
| Na | 360                  | <10               | <10               |
| Ni | 640                  | 14                | 15                |
| V  | 3700                 | 1982              | 1991              |

表3より、特級試薬サリチル酸を使用した実施例1と比較すると、回収したサリチル酸を使用しても実施例1と同等な結果が得られることが分かる。

[0024] 実施例7～10

実施例2～5についても実施例6と同様に回収したサリチル酸を再利用して、実施例2～5と同様に4価硫酸バナジウム水溶液を製造し元素分析を行った。その結果、いずれも特級試薬サリチル酸を使用した場合と同等の結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0025] 本発明の製造法により得られる4価硫酸バナジルは、バナジウムレドックスフロー電池用の電解液原料等に利用可能である。また本発明の製造法では、原料として化石燃料の燃焼の際に発生する燃焼灰を使用することにより、このような燃焼灰の有効利用が可能となる。

## 請求の範囲

- [1] 4価バナジウムを含有する硫酸水溶液に、サリチル酸及びサリチル酸水溶液の少なくとも1種を添加する工程(a)と、工程(a)で調製した酸溶液をアルカリによりpH3〜7に調整し、バナジウムのサリチル酸化合物を析出回収する工程(b)と、工程(b)で得られた析出物を、硫酸水溶液と接触させてバナジウムを溶解させる工程(c)と、工程(c)で得られた溶液からサリチル酸を分離する工程(d)とを含む4価硫酸バナジル水溶液の製造法。
- [2] 工程(a)におけるサリチル酸の使用量が、硫酸水溶液に含まれる4価バナジウムのモル数の1〜30倍である請求項1の製造法。
- [3] 工程(b)において、酸溶液をアルカリによりpH3〜7に調整する際の液温を40〜80℃に制御し、バナジウムのサリチル酸化合物の析出を、前記40〜80℃に制御した溶液の液温を0〜30℃に冷却することにより行う請求項1の製造法。
- [4] 工程(a)に用いる4価バナジウムを含有する硫酸水溶液が、化石燃料の燃焼の際に発生した燃焼灰を硫酸及び還元剤を用いて調製した溶液である請求項1の製造法。
- [5] 工程(d)においてサリチル酸を分離して得た4価硫酸バナジル水溶液を、工程(a)の4価バナジウムを含有する硫酸水溶液として用い、工程(a)〜工程(d)を複数回繰返す操作を更に行なう請求項1の製造法。
- [6] 工程(a)に用いるサリチル酸が、工程(b)における析出物回収後の残渣溶液から分離回収したサリチル酸及び工程(d)において分離したサリチル酸の少なくとも1種を含む請求項1の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G25/00-57/00, H01M8/18Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2000-247645 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.),<br>12 September, 2000 (12.09.00),<br>Full description<br>(Family: none) | 1-6                   |
| A         | JP 2000-247643 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.),<br>12 September, 2000 (12.09.00),<br>Full description<br>(Family: none) | 1-6                   |
| A         | JP 2000-72441 A (Taiyo Koko Co., Ltd.),<br>07 March, 2000 (07.03.00),<br>Full description<br>(Family: none)                          | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 October, 2004 (20.10.04)Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 C 01 G 31/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 C 01 G 25/00-57/00, H 01 M 8/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                            | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | J P 2000-247645 A (日本化学工業株式会社)<br>2000.09.12 明細書全文 (ファミリーなし) | 1-6              |
| A               | J P 2000-247643 A (日本化学工業株式会社)<br>2000.09.12 明細書全文 (ファミリーなし) | 1-6              |
| A               | J P 2000-72441 A (太陽鋳工株式会社)<br>2000.03.07 明細書全文 (ファミリーなし)    | 1-6              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416