



(21)申請案號：112112862

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C01G31/00 (2006.01)**

H01M8/18 (2006.01)

H01M10/0563(2010.01)

(71)申請人：虹京金屬股份有限公司 (中華民國) HONG JING METAL CORPORATION (TW)

屏東縣枋寮鄉東海村永翔路 19 號

(72)發明人：孫玉龍 SUN, YU-LUNG (TW)；蔡明哲 TSAI, MING-ZHE (TW)；劉永浩 LIU,

YUNG-HAO (TW)

(74)代理人：黃耀霆

(56)參考文獻：

CN 114436328B

WO 2005/014484A1

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 23 頁

(54)名稱

硫酸氧釩溶液的製備方法

(57)摘要

一種硫酸氧釩溶液的製備方法，包含：一熔融混合步驟，將一含釩原料與一鈉鹽混合，並且在一高溫下熔融混合，以形成一含釩及鈉材料；一粗萃取步驟，將該含釩及鈉材料以一熱水進行粗萃取，以形成一含釩及鈉水溶液；一還原步驟，將該含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整為酸性，且將一還原劑加入該含釩及鈉水溶液中，使該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子被還原為正四價釩離子，以得到一經還原含釩及鈉水溶液；及一分離步驟，利用一萃取液對於該經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到一含釩萃取液，並且利用硫酸對該含釩萃取液進行反萃取以得到該硫酸氧釩溶液。

A method for preparing vanadyl sulfate solution, comprising: a fused step, in which a vanadium-containing raw material is mixed with a sodium salt, and fused with the sodium salt at a high temperature to form a vanadium and sodium-containing material; a coarse extraction step, in which the vanadium and sodium-containing material is coarsely extracted with hot water to obtain a vanadium and sodium-containing aqueous solution; a reduction step, in which the pH of the vanadium and sodium-containing aqueous solution is adjust to be acidic, and then a reducing agent is added into the vanadium and sodium-containing aqueous solution to reduce the V^{5+} ion in the vanadium and sodium-containing aqueous solution to V^{4+} ion, and to obtain a reduced vanadium and sodium-containing aqueous solution; and separation step, in which the reduced vanadium and sodium-containing aqueous solution is extracted with a extraction solution to obtain a vanadium-containing extract, and the vanadium-containing extract is re-extracted with sulfuric acid to obtain the vanadyl sulfate solution.

指定代表圖：

符號簡單說明：

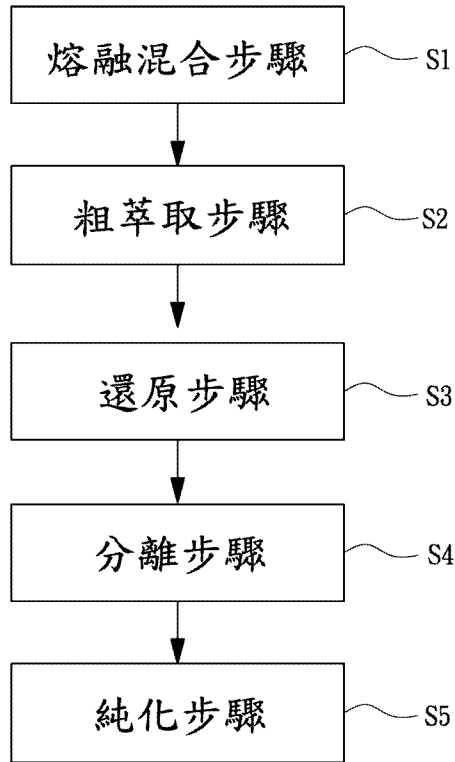
S1:熔融混合步驟

S2:粗萃取步驟

S3:還原步驟

S4:分離步驟

S5:純化步驟



【第 1 圖】



I866146

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 硫酸氧釩溶液的製備方法**【英文發明名稱】** METHODS FOR PREPARING VANADYL SULFATE

SOLUTION

【中文】

一種硫酸氧釩溶液的製備方法，包含：一熔融混合步驟，將一含釩原料與一鈉鹽混合，並且在一高溫下熔融混合，以形成一含釩及鈉材料；一粗萃取步驟，將該含釩及鈉材料以一熱水進行粗萃取，以形成一含釩及鈉水溶液；一還原步驟，將該含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整為酸性，且將一還原劑加入該含釩及鈉水溶液中，使該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子被還原為正四價釩離子，以得到一經還原含釩及鈉水溶液；及一分離步驟，利用一萃取液對於該經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到一含釩萃取液，並且利用硫酸對該含釩萃取液進行反萃取以得到該硫酸氧釩溶液。

【英文】

A method for preparing vanadyl sulfate solution, comprising: a fused step, in which a vanadium-containing raw material is mixed with a sodium salt, and fused with the sodium salt at a high temperature to form a vanadium and sodium-containing material; a coarse extraction step, in which the vanadium and sodium-containing material is coarsely extracted with hot water to obtain a vanadium and sodium-containing aqueous solution; a reduction step, in which the pH of the vanadium and sodium-containing aqueous solution is adjust to be acidic, and then a reducing agent is added into the vanadium and sodium-containing aqueous solution to reduce the V^{5+} ion in the vanadium and sodium-containing aqueous solution to V^{4+} ion, and to obtain a

reduced vanadium and sodium-containing aqueous solution; and separation step, in which the reduced vanadium and sodium-containing aqueous solution is extracted with a extraction solution to obtain a vanadium-containing extract, and the vanadium-containing extract is re-extracted with sulfuric acid to obtain the vanadyl sulfate solution.

【指定代表圖】 第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

S1:熔融混合步驟

S2:粗萃取步驟

S3:還原步驟

S4:分離步驟

S5:純化步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硫酸氧釩溶液的製備方法

【英文發明名稱】 METHODS FOR PREPARING VANADYL SULFATE

SOLUTION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硫酸氧釩溶液的製備方法，尤其是一種以釩灰精礦作為原料以製備硫酸氧釩溶液方法。

【先前技術】

【0002】 由於地球上傳統能源的耗盡，目前世界各國都傾力發展能源技術，期許能夠更有效率地進行能源的利用。在能源技術領域中，儲能技術係重要的發展項目，其中儲能設備指的是透過儲能技術將所生產的電儲存起來，需要時再進行利用的一種裝置，其可以在離峰時段儲存電能，接著於尖峰時段將所儲存的電能輸出，能夠有效補足用電缺口。在儲能設備中，儲能電池係至關重要的部分，其中釩電池更是儲能電池中的明日之星。在釩電池中，電解液是釩電池不可或缺的核心，而硫酸氧釩又為製備釩電解液的主要原料，因此如何有效益地製備硫酸氧釩便成為釩電池產業的命脈所在。

【0003】 在當前領域中，硫酸氧釩溶液的製備方法大致可分為化學法及電解法，其中化學法係將五氧化二釩或偏釩酸銨與還原劑及硫酸混合而形成硫酸氧釩溶液，在製備過程中會產生氨氮作為副產物，不僅會造成環境汙染，昂貴的五氧化二釩及偏釩酸銨亦為嚴重的成本負擔；而電解法則是同樣以昂貴的五氧化二釩作為原料，利用濃度為 98% 的硫酸在高溫下溶解五氧化二釩，並且以無隔膜電解法進行電解而形成硫酸氧釩溶液，不僅同樣存在著原料成

本昂貴的問題，還伴隨著電解所需的大量電力及硫酸氧釩的純度不易提高的額外問題。

【0004】有鑑於此，確實有必要開發硫酸氧釩溶液的製備方法，以解決原料成本昂貴、汙染及硫酸氧釩的純度問題。

【發明內容】

【0005】為解決上述問題，本發明的主要目的在於一種硫酸氧釩溶液的製備方法，能夠降低生產原料成本、降低汙染且製備高純度的硫酸氧釩者。

【0006】本發明全文所記載的元件及構件使用「一」或「一個」之量詞，僅是為了方便使用且提供本發明範圍的通常意義；於本發明中應被解讀為包括一個或至少一個，且單一的概念也包括複數的情況，除非其明顯意指其他意思。

【0007】本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，可以包含：一熔融混合步驟，將一含釩原料與一鈉鹽混合，並且在 700°C ~ 900°C 下熔融混合，以形成一含釩及鈉材料，該含釩原料為釩灰精礦，且該釩灰精礦含有 15~30 重量%的釩、10~20 重量%的鐵、10~20 重量%的鎳，以及 0.1~0.5 重量%的鉬；一粗萃取步驟，將該含釩及鈉材料以 70°C ~ 90°C 的水進行粗萃取，以形成一含釩及鈉水溶液；一還原步驟，將該含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整為 pH0.5 ~ 2.0，且將一還原劑加入該含釩及鈉水溶液中，使該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子被還原為正四價釩離子，以得到一經還原含釩及鈉水溶液；及一分離步驟，利用一萃取液對於該經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到一含釩萃取液，並且利用硫酸對該含釩萃取液進行反萃取以得到該硫酸氧釩溶液。

【0008】據此，本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，藉由將含釩原料與鈉鹽熔融混合而形成水溶性的釩鈉化合物，接著以熱水進行粗萃取後，利用

還原劑將水溶液中的正五價鈳離子還原為正四價鈳離子，最後分別利用萃取液及硫酸進行萃取及反萃取而得到該硫酸氧鈳溶液，無須使用昂貴的五氧化二鈳或偏鈳酸銨作為原料即可以製備硫酸氧鈳溶液，且在製備過程中不會產生氨氣汙染，為本發明之功效。如此，藉由使用鈳灰精礦作為該含鈳原料，無須使用昂貴的五氧化二鈳或偏鈳酸銨作為原料即可以製備硫酸氧鈳溶液，能夠大幅降低製備硫酸氧鈳溶液的成本。

【0009】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該含鈳原料與該鈉鹽的重量比係介於 1 : 0.3 ~ 1 : 0.6 之間。如此，將該含鈳原料與該鈉鹽以此比例熔融混合，能夠提高後續的鈳的金屬萃取率。

【0010】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該鈉鹽係下列所構成的群組的其中至少一者：碳酸鈉、氫氧化鈉或硫酸鈉。如此，選用該些鈉鹽與該含鈳原料熔融混合，能夠提高後續的鈳的金屬萃取率。

【0011】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該還原劑為聯胺、草酸、次磷酸鈉或硫代硫酸鈉。如此，能夠有效提升含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的轉化率。

【0012】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該還原劑的添加量為該含鈳及鈉水溶液中的含鈳量 ppm 的 0.1 ~ 0.5 倍。如此，能夠有效提升含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的轉化率。

【0013】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該還原步驟更包含將該含鈳及鈉水溶液的酸鹼值調整為介於 0.5 ~ 2.0 之間。如此，能夠有效提升含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的轉化率。

【0014】本發明的硫酸氧鈳溶液的製備方法，其中，該萃取液包含二(2-乙基己基)磷酸酯、磷酸三正丁酯及磺化煤油。如此，能夠有效使經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子分配於該萃取液中。

【0015】 本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該分離步驟更包含：利用水將該經還原含釩及鈉水溶液進行稀釋，以形成一稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液，其中該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液中的正四價釩離子的濃度係介於 10 g/L~50 g/L 之間；及利用該萃取液對於該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到該含釩萃取液。如此，能夠提高正四價釩離子的萃取率，並且將正四價釩離子與其他金屬離子進行分離，而得到高純度的硫酸氧釩水溶液。

【0016】 本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該萃取液與該經還原含釩及鈉水溶液的體積比係介於 1：1~1：1.5 之間。如此，能夠提高正四價釩離子的萃取率，並且將正四價釩離子與其他金屬離子進行分離，而得到高純度的硫酸氧釩水溶液。

【0017】 本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該硫酸的濃度係介於 3M~7M 之間。如此，能夠提高正四價釩離子的萃取率，並且將正四價釩離子與其他金屬離子進行分離，而得到高純度的硫酸氧釩水溶液。

【0018】 本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，更包含：一純化步驟，利用空氣對該硫酸氧釩溶液進行通氣或鼓泡（bubbling），以及將該硫酸氧釩溶液通過一吸附型樹脂。如此，能夠將硫酸氧釩水溶液進一步純化，提升硫酸氧釩水溶液的純度。

【0019】 本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該空氣的流率係介於 3 公升/分鐘~6 公升/分鐘之間。如此，可以有效提升該純化步驟的效率，以提升硫酸氧釩水溶液的純度。

【圖式簡單說明】

【0020】

〔第 1 圖〕 本發明的一實施例的硫酸氧釩溶液的製備方法的流程圖。

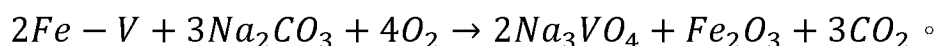
【實施方式】

【0021】 為讓本發明之上述及其他目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉本發明之較佳實施例，並配合所附圖式作詳細說明。

【0022】 如第 1 圖所示，本發明的硫酸氧釩溶液製備方法例如可以包含一熔融混合步驟 S1、粗萃取步驟 S2、一還原步驟 S3 及一分離步驟 S4。

【0023】 在該熔融混合步驟 S1 中，工者可以將一含釩原料與一鈉鹽以 1：0.3～1：0.6 的重量比混合，在介於 700℃～900℃之間（例如，750℃）的溫度下熔融混合，並且將混合後的熔融物 1-2℃/分鐘的降溫速率降至室溫，從而形成一含釩及鈉材料。在本實施例中，工者可以將該含釩原料與該鈉鹽預先進行粉碎，使其粒徑介於 1-0.5mm 之間，以提高後續在高溫熔融混合而形成該含釩及鈉材料的效率及品質；該含釩原料可以為一釩灰精礦（vanadium ore），其中該釩灰精礦例如可以含有 15～30 重量%的釩、10～20 重量%的鐵、10～20 重量%的鎳，以及 0.1～0.5 重量%的鉬。該鈉鹽可以為碳酸鈉（sodium carbonate，Na₂CO₃）、氫氧化鈉（sodium hydroxide，NaOH）、硫酸鈉（sodium sulfate，Na₂SO₄）等鈉鹽。

【0024】 舉例而言，在該含釩原料中含有鐵且該鈉鹽為碳酸鈉的情況下，上述反應可以下列化學式表示：



【0025】 接著，在該粗萃取步驟 S2 中，工者可以將該含釩及鈉材料以溫度介於 70℃～90℃之間（例如，80℃）的熱水進行粗萃取，使該含釩及鈉材料中的水溶性成分溶於熱水中，以形成一含釩及鈉水溶液。舉例而言，該含釩及鈉材料與熱水的重量比可以介於 1：1～1：4 之間，而能夠提高金屬萃

取的效率。

【0026】 為了確認含鈇原料與鈉鹽的比例對於粗萃取效果的影響，遂進行以下試驗：

【0027】 (A) 鈉鹽比例對於粗萃取效果的影響

【0028】 本試驗係將 100 公克的鈇灰精礦與碳酸鈉分別以 1：0.3~1：0.6 的重量比進行混合，並且在 750°C 的溫度下熔融混合而形成該含鈇及鈉材料；其中，該鈇灰精礦含有 25.1% 的鈇、12.2% 的鐵、12.3% 的鎳及 0.2% 的鉬。接著，以 300 毫升的 80°C 熱水對該含鈇及鈉材料進行粗萃取，並且以感應耦合電漿質譜法 (ICP-MS) 檢測萃取後的熱水中的金屬含量；其中，金屬萃取率的定義為〔(萃取後於熱水中含有的金屬重量) / (該鈇灰精礦中的原始金屬重量)〕* 100。請參照第 1 表所示，各組樣品中的鈇及鉬的金屬萃取率均遠高於鐵及鎳；此外，在鈇灰精礦與碳酸鈉的重量比大於 1：0.4 的組別 (即，第 A2~A4 組) 中，鈇及鉬的金屬萃取率均高於 90%。

【0029】 第 1 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	鈇灰精礦：碳酸鈉 1	金屬萃取率 (%)			
		鈇	鐵	鎳	鉬
A1	1：0.3	89.7	1.3	1.1	92.0
A2	1：0.4	91.2	1.4	1.1	99.1
A3	1：0.5	98.8	1.4	1.2	99.3
A4	1：0.6	99.8	1.5	1.2	99.3

¹：重量比。

【0030】 接著，為了確認鈉鹽的種類對於粗萃取效果的影響，遂進行以下試驗。另外，由於在試驗 (A) 中，在鈇灰精礦與碳酸鈉的重量比為 1：0.5

的組別中，鈇及鉬的金屬萃取率已分別高達 98.8%及 99.3%，係第 A1～A4 組中金屬萃取效率最佳的組別。因此，以下試驗係以鈇灰精礦與鈉鹽的重量比為 1：0.5 的比例進行。

【0031】 (B) 鈉鹽種類對於粗萃取效果的影響

【0032】 本試驗係分別將 100 公克的鈇灰精礦與碳酸鈉/氫氧化鈉以 1：0.5 的重量比進行混合，並且在 750°C 的溫度下熔融混合而形成該含鈇及鈉材料；其中，該鈇灰精礦含有 25.1%的鈇、12.2%的鐵、12.3%的鎳及 0.2%的鉬。接著，以 300 毫升的 80°C 熱水對該含鈇及鈉材料進行粗萃取，並且以感應耦合電漿質譜法 (ICP-MS) 檢測萃取後的熱水中的金屬含量；其中，金屬萃取率的定義為〔(萃取後於熱水中含有的金屬重量) / (該鈇灰精礦中的原始金屬重量)〕*100。請參照第 2 表所示，無論鈉鹽係使用碳酸鈉或氫氧化鈉，均可以有效溶出鈇灰精礦中的鈇及鉬，顯示本發明的硫酸氧鈇溶液製備方法對於各種鈉鹽具有良好的適用性。

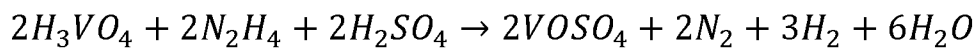
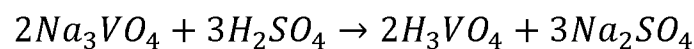
【0033】 第 2 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	鈉鹽種類	金屬萃取率 (%)			
		鈇	鐵	鎳	鉬
B1	碳酸鈉	99.8	1.4	1.2	99.3
B2	氫氧化鈉	99.3	1.7	1.0	99.3

【0034】 在該還原步驟 S3 中，工者可以利用一質子酸將該含鈇及鈉水溶液的酸鹼值調整至介於 0.5～2.0 之間。該質子酸可以為鹽酸 (hydrochloric acid, HCl)、硫酸 (sulfuric acid, H₂SO₄) 等。接著，保持此酸性酸鹼值，並且將一還原劑加入該含鈇及鈉水溶液中，以將該含鈇及鈉水溶液中的金屬離子進行還原反應，從而將該含鈇及鈉水溶液中的正五價鈇離子 (例如，

H_3VO_4 中的 V^{5+}) 還原為正四價釩離子 (例如, $VOSO_4$ 中的 V^{4+}), 並且得到一經還原含釩及鈉水溶液。在本實施例中, 該還原劑的添加量可以為該含釩及鈉水溶液中的含釩量 ppm 的 0.1~0.5 倍; 其中, 該還原劑可以為聯胺 (hydrazine, N_2H_4)、草酸 (oxalic acid, $C_2H_2O_4$)、次磷酸鈉 (sodium hypophosphite, $NaPO_2H_2$)、硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$) 等。

【0035】 舉例而言, 在該質子酸選用硫酸, 且該還原劑選用聯胺的情況下, 上述反應可以下列化學式表示:



【0036】 為了確認該還原劑的添加量對於釩離子的還原效果的影響, 遂進行以下試驗:

【0037】 (C) 還原劑的添加量對於釩離子的還原效果的影響

【0038】 本試驗係利用硫酸 (重量百分濃度為 50%) 將含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整至 0.5; 其中, 該含釩及鈉水溶液中的釩離子濃度為 155.7 g/L、鉬離子濃度為 0.9 g/L、鐵離子濃度為 0.1 g/L、鎳離子濃度為 0.006 g/L, 而鈉離子濃度為 138 g/L。接著, 以聯胺作為還原劑, 將該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子還原為正四價釩離子, 其中聯胺的添加量為該含釩及鈉水溶液中的含釩量 ppm 的 0.1~0.5 倍。在加入一定量的聯胺後, 以氧化還原滴定法 (以 0.1 N 重鉻酸鉀作為滴定液, 滴定到反趨點) 檢測該含釩及鈉水溶液中的正四價釩離子的轉化率; 其中, 正四價釩離子的轉化率的定義為 [(加入聯胺後的該經還原含釩及鈉水溶液中的正四價釩離子的莫耳數) / (加入聯胺前的該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子的莫耳數)] $\times 100$ 。請參照第 3 表所示, 當聯胺的添加量為該含釩及鈉水溶液中的釩離子的莫耳數的 0.2 倍以上時, 正四價釩離子的轉化率可以達到 90% 以上; 其中, 第 C3 組的效率最佳,

聯胺的添加量僅為該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子的莫耳數的 0.3 倍即可以達到 99.8%的正四價鈳離子的轉化率。

【0039】 第 3 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	C1	C2	C3	C4	C5
還原劑添加量 ¹	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
四價鈳離子轉化率 (%)	86.5	90.2	99.8	99.9	99.9

¹：該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子的莫耳數的 n 倍，n 為表格內數字。

【0040】 接著，為了確認還原劑的種類對於鈳離子的還原效果的影響，遂進行以下試驗。另外，由於在試驗（C）中，在還原劑的添加量為該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子的莫耳數的 0.3 倍的組別（即，第 C3 組）中，四價鈳離子的轉化率高達 99.8%，係第 C1～C5 組中四價鈳離子的轉化效率最佳的組別。因此，以下試驗係以還原劑的添加量為該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子的莫耳數的 0.3 倍的條件進行。

【0041】 （D）還原劑種類對於四價鈳離子的轉化率的影響

【0042】 本試驗係利用硫酸（重量百分濃度為 98%）將含鈳及鈉水溶液的酸鹼值調整至 0.5；其中，該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子濃度為 155.7 g/L、鋁離子濃度為 0.9 g/L、鐵離子濃度為 0.1 g/L、鎳離子濃度為 0.006 g/L，而鈉離子濃度為 138 g/L。接著，分別以聯胺、草酸、次磷酸鈉及硫代硫酸鈉作為還原劑，將該含鈳及鈉水溶液中的正五價鈳離子還原為正四價鈳離子，其中各還原劑的添加量為該含鈳及鈉水溶液中的含鈳量 ppm 的 0.3 倍。在加入一定量的還原劑後，以氧化還原滴定法（以 0.1 N 重鉻酸鉀作為滴定液，滴定到反趨點）檢測該含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的轉化率；其中，正四

價鈳離子的轉化率的定義為〔（加入還原劑後的該經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的莫耳數）／（加入還原劑前的該含鈳及鈉水溶液中的正五價鈳離子的莫耳數）〕×100。請參照第 4 表所示，第 D1～D4 組的正四價鈳離子的轉化率均高達 95%以上，顯示本發明的硫酸氧鈳溶液製備方法對於各種還原劑具有良好的適用性。

【0043】 第 4 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	D1	D2	D3	D4
還原劑種類	聯胺	草酸	次磷酸鈉	硫代硫酸鈉
四價鈳離子轉化率 (%)	99.8	95.2	95.8	95.9

【0044】 接著，為了確認酸鹼值對於鈳離子的還原效果的影響，遂進行以下試驗。另外，由於在試驗（D）中，選用聯胺作為還原劑的四價鈳離子的轉化率高達 99.8%，係第 D1～D4 組中四價鈳離子的轉化效率最佳的組別。因此，以下試驗係以第 D1 組的條件進行。

【0045】 （E）酸鹼值對於四價鈳離子的轉化率的影響

【0046】 本試驗係利用硫酸（重量百分濃度為 98%）將含鈳及鈉水溶液的酸鹼值分別調整至 0.5、1.0、1.5 及 2.0；其中，該含鈳及鈉水溶液中的鈳離子濃度為 155.7 g/L、鉬離子濃度為 0.9 g/L、鐵離子濃度為 0.1 g/L、鎳離子濃度為 0.006 g/L，而鈉離子濃度為 138 g/L。接著，以聯胺作為還原劑，將該含鈳及鈉水溶液中的正五價鈳離子還原為正四價鈳離子，其中聯胺的添加量為該含鈳及鈉水溶液中的含鈳量 ppm 的 0.3 倍。在加入一定量的聯胺後，以氧化還原滴定法（以 0.1 N 重鉻酸鉀作為滴定液，滴定到反趨點）檢測該含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的轉化率；其中，正四價鈳離子的轉化率的

定義為〔（加入聯胺後的該經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的莫耳數）／（加入聯胺前的該含鈳及鈉水溶液中的正五價鈳離子的莫耳數）〕×100。請參照第 5 表所示，第 E1～E4 組的正四價鈳離子的轉化率均高達 90%以上，且隨著酸鹼值的降低而提高。

【0047】 第 5 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	E1	E2	E3	E4
酸鹼值	0.5	1.0	1.5	2.0
四價鈳離子轉化率 (%)	99.8	98.2	93.0	90.9

【0048】 根據試驗（A）及（B）的試驗結果，鈳及鉬的金屬萃取率均高於 90%，表示鉬離子與鈳離子均會存在於該含鈳及鈉水溶液中。因此，為了確認該還原步驟 S3 中所使用的還原劑是否會一併還原該含鈳及鈉水溶液中的鉬離子，並且判斷還原劑對於鉬離子與鈳離子各自的還原效果的差異，遂進行以下試驗：

【0049】 在該分離步驟 S4 中，工者可以利用水（例如，逆滲透水、蒸餾水、去離子水等）將該經還原含鈳及鈉水溶液進行稀釋以形成一稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液；其中，該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的濃度係介於 10 g/L～50 g/L 之間。接著，工者可以利用一萃取液對於該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液進行萃取，使該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子分配於該萃取液中，從而得到一含鈳萃取液。該萃取液可以包含二（2-乙基己基）磷酸酯（ $C_{16}H_{35}O_4P$ ，di(2-ethylhexyl)phosphate，別名 P204 或磷酸二異辛酯）、磷酸三正丁酯（ $C_{12}H_{27}O_4P$ ，tributyl phosphate）及磺化煤油，其中二（2-乙基己基）磷酸酯

與磷酸三正丁酯的總量係落在該萃取液的 50 重量%以下。在本實施例中，該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液（水相）的體積比可以介於 1：1~1：1.5 之間（例如，介於 1：1.1~1：1.3 之間），使正四價鈳離子分配於該萃取液中的效率更佳。

【0050】 接著，工者可以利用濃度介於 3M~7M 的硫酸對該含鈳萃取液進行反萃取，使該含鈳萃取液中的正四價鈳離子分配於硫酸中，即可以得到該硫酸鈳水溶液。在本實施例中，硫酸與該含鈳萃取液的體積比可以介於 1：2~1：4 之間，使正四價鈳離子分配於硫酸中且形成該硫酸鈳水溶液的效率更佳。

【0051】 為了確認該經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的濃度對於正四價鈳離子的萃取效率的影響，遂進行以下試驗：

【0052】 （F）鈳離子濃度對於萃取效率的影響

【0053】 本試驗係選用第 C3 組的待測樣品，將經過聯胺還原後的該經還原含鈳及鈉水溶液分別進行稀釋，使該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的濃度分別為 10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L 及 50 g/L。接著，利用包含二（2-乙基己基）磷酸酯（P204）、磷酸三正丁酯（TBP）及磺化煤油的該萃取液（P204：TBP：磺化煤油=30%：20%：50%，以重量計），在該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液（水相）的體積比為 1：1.2 的條件下進行萃取。接著，利用濃度為 5M 的硫酸對於有機相進行反萃取，並且以感應耦合電漿質譜法（ICP-MS）檢測萃取後的硫酸中的金屬萃取率；其中，金屬萃取率的定義為〔（萃取後於硫酸中含有的金屬重量）／（第 C3 組的待測樣品中的原始金屬重量）〕×100。請參照第 6 表所示，第 F1~F5 組的正四價鈳離子的萃取率均高達 90%以上，且隨著該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的濃度的降低而提高；另外，其餘金屬離

子（即，鉬離子及鈉離子）的萃取率幾乎為 0，顯示本發明的硫酸氧釩溶液製備方法確實能夠有效將正四價釩離子與其他金屬離子進行分離，並且得到高純度的硫酸氧釩水溶液。

【0054】 第 6 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	正四價釩離子濃度	金屬萃取率 (%)		
		釩	鉬	鈉
F1	10 g/L	96.1	0.1	0
F2	20 g/L	97.1	0.1	0
F3	30 g/L	97.5	0	0
F4	40 g/L	91.0	0.1	0
F5	50 g/L	90.7	0	0

【0055】 接著，為了確認該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液（水相）的體積比對於正四價釩離子的萃取效率的影響，遂進行以下試驗：

【0056】 （G）有機相與水相的體積比對於萃取效率的影響

【0057】 本試驗係選用第 C3 組的待測樣品，將經過聯胺還原後的該經還原含釩及鈉水溶液分別進行稀釋，使該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液中的正四價釩離子的濃度為 30 g/L。接著，利用包含二（2-乙基己基）磷酸酯（P204）、磷酸三正丁酯（TBP）及磺化煤油的該萃取液（P204：TBP：磺化煤油 = 30%：20%：50%，以重量計），在該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液（水相）的體積比分別為 1：1、1：1.1、1：1.2、1：1.3、1：1.4 及 1：1.5 的條件下進行萃取。接著，利用濃度為 5M 的硫酸對於有機相進行反萃取，並且以感應耦合電漿質譜法（ICP-MS）檢測萃取後的硫

酸中的金屬萃取率；其中，金屬萃取率的定義為〔（萃取後於硫酸中含有的金屬重量）／（第 C3 組的待測樣品中的原始金屬重量）〕×100。請參照第 7 表所示，第 G1～G6 組的正四價釩離子的萃取率均高達 95%以上，且隨著該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液（水相）的體積比增加而提高；其中，第 H3 組的效率最佳，該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液（水相）的體積比僅為 1：2 即可以達到 98.5%的正四價釩離子的萃取率。另外，其餘金屬離子（即，鉬離子及鈉離子）的萃取率幾乎為 0，顯示本發明的硫酸氧釩溶液製備方法確實能夠有效將正四價釩離子與其他金屬離子進行分離，並且得到高純度的硫酸氧釩水溶液。

【0058】 第 7 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	體積比 ¹	金屬萃取率 (%)		
		釩	鉬	鈉
G1	1 : 1.0	95.1	0.1	0
G2	1 : 1.1	96.1	0.1	0
G3	1 : 1.2	98.5	0	0
G4	1 : 1.3	98.5	0.1	0
G5	1 : 1.4	98.4	0	0
G6	1 : 1.5	98.3	0.1	0

¹：萃取液（有機相）：稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液（水相）

【0059】 接著，為了確認硫酸濃度對於正四價釩離子的萃取效率的影響，遂進行以下試驗：

【0060】 （H）硫酸濃度對於萃取效率的影響

【0061】 本試驗係選用第 C3 組的待測樣品，將經過聯胺還原後的該經

還原含鈳及鈉水溶液分別進行稀釋，使該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液中的正四價鈳離子的濃度為 30 g/L。接著，利用包含二（2-乙基己基）磷酸酯（P204）、磷酸三正丁酯（TBP）及磺化煤油的該萃取液（P204：TBP：磺化煤油 = 30%：20%：50%，以重量計），在該萃取液（有機相）與該稀釋後的經還原含鈳及鈉水溶液（水相）的體積比為 1：1.2 的條件下進行萃取。接著，利用濃度分別為 3M、4M、5M、6M 及 7M 的硫酸對於有機相進行反萃取，並且以感應耦合電漿質譜法（ICP-MS）檢測萃取後的硫酸中的金屬萃取率；其中，金屬萃取率的定義為〔（萃取後於硫酸中含有的金屬重量）／（第 C3 組的待測樣品中的原始金屬重量）〕×100。請參照第 8 表所示，第 H1～H5 組的正四價鈳離子的萃取率均高達 90%以上，且隨著硫酸濃度的增加而提高；其中，第 I3 組的效率最佳，硫酸濃度僅為 5M 即可以達到 97.5%的正四價鈳離子的萃取率。另外，其餘金屬離子（即，鉬離子及鈉離子）的萃取率幾乎為 0，顯示本發明的硫酸氧鈳溶液製備方法確實能夠有效將正四價鈳離子與其他金屬離子進行分離，並且得到高純度的硫酸氧鈳水溶液。

【0062】 第 8 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	硫酸濃度	金屬萃取率（%）		
		鈳	鉬	鈉
H1	3M	90.1	0.1	0
H2	4M	91.1	0.1	0
H3	5M	97.5	0	0
H4	6M	97.4	0	0
H5	7M	97.3	0.1	0

【0063】 如第 1 圖所示，本發明的硫酸氧鈳溶液製備方法可以進一步包

含一純化步驟 S5。在該純化步驟 S5 中，工者可以將該分離步驟 S4 後所得到的該硫酸氧釩水溶液以流率（flow rate）介於 3 公升/分鐘～6 公升/分鐘之間之空氣進行通氣/鼓泡（bubbling），以去除該硫酸氧釩水溶液中的油分(殘留有機項)。在本實施例中，該通氣/鼓泡步驟可以進行 1～2 小時，較佳為 2 小時以上，以將該硫酸氧釩水溶液中的油分完全去除。接著，工者可以將經過該通氣/鼓泡步驟後的該硫酸氧釩水溶液通過一吸附型樹脂（例如，高分子類多孔吸附樹脂），以去除該硫酸氧釩水溶液中的懸浮物或雜質，從而將該硫酸氧釩水溶液進一步純化而得到純度更高的該硫酸氧釩水溶液。

【0064】 為了確認空氣的流率對於純化效果的影響，遂進行以下試驗：

【0065】 (I) 氣體對於純化效果的影響

【0066】 本試驗係選用第 F3 組的待測樣品，在經過該萃取液及硫酸的萃取及反萃取後，將所得到的該硫酸氧釩水溶液分別以流率為 3 公升/分鐘、4 公升/分鐘、5 公升/分鐘及 6 公升/分鐘的空氣進行通氣/鼓泡，接著將經過該通氣/鼓泡步驟後的該硫酸氧釩水溶液通過 HP268 高分子類多孔吸附樹脂後，以感應耦合電漿質譜法（ICP-MS）檢測經過純化後的該硫酸氧釩水溶液中的各成分濃度。請參照第 9 表所示，第 I1～I4 組的其餘金屬離子（即，鉬離子及鈉離子）的濃度皆為 0 或趨近於 0，而油脂的濃度亦在 0.005 g/L 以下，顯示本發明的硫酸氧釩溶液製備方法的純化步驟 S5 確實可以進一步純化該硫酸氧釩水溶液，將該分離步驟 S4 中所使用的油性成分有效去除，而得到純度更高的硫酸氧釩水溶液。

【0067】 第 9 表、本試驗各組的待測樣品。

組別	氣體流率	濃度 (g/L)			
		釩	鉬	鈉	油脂

I1	3 公升/分鐘	97.7	0	0.01	0.005
I2	4 公升/分鐘	97.7	0	0.01	0.003
I3	5 公升/分鐘	97.7	0	0.01	0.002
I4	6 公升/分鐘	97.7	0	0.01	0.002

【0068】 綜上所述，本發明的硫酸氧釩溶液的製備方法，藉由將含釩原料與鈉鹽熔融混合而形成水溶性的釩鈉化合物，接著以熱水進行粗萃取後，利用還原劑將水溶液中的正五價釩離子還原為正四價釩離子，最後分別利用萃取液及硫酸進行萃取及反萃取而得到該硫酸氧釩溶液，無須使用昂貴的五氧化二釩或偏釩酸銨作為原料即可以製備硫酸氧釩溶液，且在製備過程中不會產生氨氣汙染，為本發明之功效。並且，藉由使用釩灰精礦作為該含釩原料，無須使用昂貴的五氧化二釩或偏釩酸銨作為原料即可以製備硫酸氧釩溶液，能夠大幅降低製備硫酸氧釩溶液的成本。

【0069】 雖然本發明已利用上述較佳實施例揭示，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者在不脫離本發明之精神和範圍之內，相對上述實施例進行各種更動與修改仍屬本發明所保護之技術範疇，因此本發明之保護範圍當包含後附之申請專利範圍所記載的文義及均等範圍內之所有變更。

【符號說明】

【0070】

〔本發明〕

S1: 熔融混合步驟

S2: 粗萃取步驟

S3: 還原步驟

S4:分離步驟

S5:純化步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種硫酸氧釩溶液的製備方法，包含：

一熔融混合步驟，將一含釩原料與一鈉鹽混合，並且在 700°C ~ 800°C 下熔融混合，以形成一含釩及鈉材料，該含釩原料為釩灰精礦，且該釩灰精礦含有 15~30 重量%的釩、10~20 重量%的鐵、10~20 重量%的鎳，以及 0.1~0.5 重量%的鉬；

一粗萃取步驟，將該含釩及鈉材料以 70°C ~ 90°C 的水進行粗萃取，以形成一含釩及鈉水溶液；

一還原步驟，將該含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整為 pH0.5~2.0，且將一還原劑加入該含釩及鈉水溶液中，使該含釩及鈉水溶液中的正五價釩離子被還原為正四價釩離子，以得到一經還原含釩及鈉水溶液；及

一分離步驟，利用一萃取液對於該經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到一含釩萃取液，並且利用硫酸對該含釩萃取液進行反萃取以得到該硫酸氧釩溶液。

【請求項 2】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該含釩原料與該鈉鹽的重量比係介於 1 : 0.3~1 : 0.6 之間。

【請求項 3】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該鈉鹽係下列所構成的群組的其中至少一者：碳酸鈉、氫氧化鈉或硫酸鈉。

【請求項 4】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該還原劑為聯胺、草酸、次磷酸鈉或硫代硫酸鈉。

【請求項 5】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該還原劑的添加量為該含釩及鈉水溶液中的含釩量 ppm 的 0.1~0.5 倍。

【請求項 6】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該還原步驟更包含將該含釩及鈉水溶液的酸鹼值調整為介於 0.5~2.0 之間。

【請求項 7】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該萃取液包含二（2-乙基己基）磷酸酯、磷酸三正丁酯及磺化煤油。

【請求項 8】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該分離步驟更包含：

利用水將該經還原含釩及鈉水溶液進行稀釋，以形成一稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液，其中該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液中的正四價釩離子的濃度係介於 10 g/L~50 g/L 之間；及

利用該萃取液對於該稀釋後的經還原含釩及鈉水溶液進行萃取，以得到該含釩萃取液。

【請求項 9】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該萃取液與該經還原含釩及鈉水溶液的體積比係介於 1：1~1：1.5 之間。

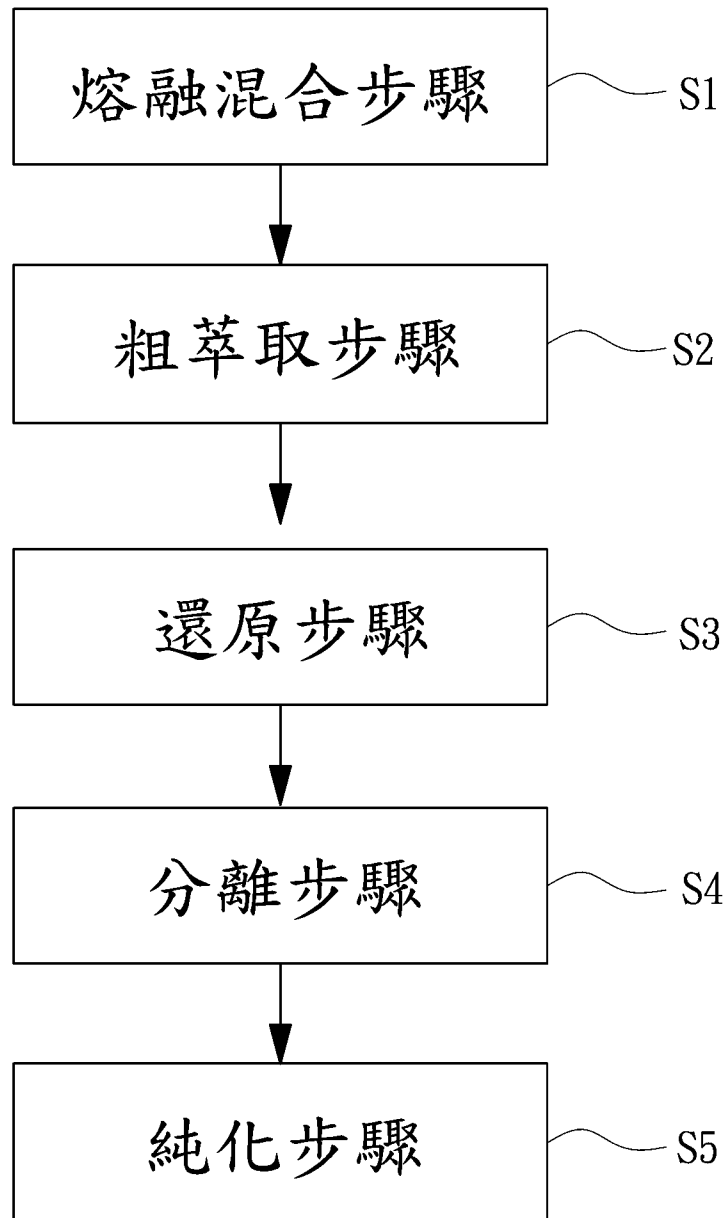
【請求項 10】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該硫酸的濃度係介於 3M~7M 之間。

【請求項 11】 如請求項 1 之硫酸氧釩溶液的製備方法，更包含：

一純化步驟，利用一空氣對該硫酸氧釩溶液進行通氣或鼓泡（bubbling），以及將該硫酸氧釩溶液通過一吸附型樹脂。

【請求項 12】 如請求項 11 之硫酸氧釩溶液的製備方法，其中，該空氣的流率係介於 3 公升/分鐘~6 公升/分鐘之間。

【發明圖式】



【第 1 圖】