【 論 文 】

重油系燃焼灰からのバナジウムおよびニッケルの回収

六 川 暢 了*

【要 旨】 重油系燃焼灰からの有価金属の回収を目的として、火力発電所の電気集塵器から排出された燃焼灰からの有価金属の浸出および浸出液からの金属イオンの分離について検討し、重油系燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを回収するプロセスを開発した。本プロセスは主に浸出、溶媒抽出および晶析工程からなる。燃焼灰中のバナジウムおよびニッケルは過酸化水素水溶液により浸出し、浸出されたバナジウムはトリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド (TOMAC) により抽出し、水酸化ナトリウム水溶液によりバナジウムを逆抽出し、次に、抽出残液中のニッケルは2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム (HNAPO) により抽出し、硫酸によりニッケルを逆抽出する。分離されたバナジウムおよびニッケルはエタノールによりそれぞれ金属塩として回収される。

キーワード：重油燃焼灰、バナジウム、ニッケル、溶媒抽出、晶析、

1. は じ め に

重油系燃焼灰は、原油、重質油または天然アスファルトを水中に分散させたもの等を燃料として火力発電所等のボイラで燃焼されて発生するものである。重油系燃焼灰にはバナジウム、ニッケル等の有価金属が含まれている。

最近、重油系燃料の中でも、オリマルジョンという新燃料が火力発電所に導入され注目されている。オリマルジョンとは、南米のベネズエラの中부를流れるオリノコ川の北部流域に広く賦存する天然アスファルトのオリノコータル（超重質油）に水と界面活性剤を加えてエマルジョン化したものである¹⁻³⁾。オリマルジョンはオリノコタルの埋蔵量が膨大であることから安価な新燃料として使用されている。オリマルジョン燃焼灰はバナジウムおよびニッケルの含有量が高いことから、バナジウムおよびニッケルの資源として期待されている。

一方、火力発電所等から排出される重油系燃焼灰の大部分は廃棄物業者により処理されているが不明な点も多い。また、重油系燃焼灰からバナジウム、ニッケルなどの有価金属を効率よく安価に回収することは、資源の有効利用および発電コスト低減のためにも重要である。

重油系燃焼灰から金属成分を回収する方法については、特許として数多くの提案がされているが、工業的には、燃焼灰にアルカリ剤を加えて酸化焙焼し、バナジウムを可溶性塩に変えて水浸出する方法⁴⁾および水に可溶な成分のみを浸出した浸出液からバナジウムを回収する方法⁵⁾が実施されているにすぎない。著者は、重油系燃焼灰から有価金属の回収を目的として、燃焼灰からの有価金属の浸出⁶⁾およびその浸出液からの金属イオンの分離⁷⁾および回収⁸⁾について検討し、重油系燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを回収するフロシートを作成し、その実証試験を行い、一貫したプロセスを完成させた⁹⁾ので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料として用いた燃焼灰は重油専焼火力発電所のオリマルジョン専焼ボイラの電気集塵器から排出されたもので、密度 2.45 g/cm³（見かけ密度 0.12 g/cm³）の灰白色

原稿受付 2002.2.25 原稿受理 2002.7.18

* 産業技術総合研究所

連絡先：〒305-8569 つくば市小野川 16-1

産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門

金属回収グループ 六川 暢了

E-mail: n-rokukawa@aist.go.jp

をした飛散灰である。オリマルジョン燃焼灰の主な金属成分の含有量はバナジウム 6.45%, ニッケル 1.63% およびマグネシウム 8.46% であった。その中のバナジウムとニッケルはオリノコータルから、マグネシウムはオリマルジョンの安定化および高温腐食防止のために添加されたものである。なお、X線回析により $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_4\text{V}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の化合物が推定された。アンモニウム塩はボイラと電気集塵器との間の煙道において亜硫酸ガスを捕捉するためにアンモニアの注入によるものである。

2.2 試 薬

試薬としては浸出剤として過酸化水素水溶液を使用し、金属を抽出する有機溶媒としてはトリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド (Tri-n-octylmethyl ammonium chloride: TOMAC) および 2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム (2-Hydroxy-5-nonylacetophenone oxime: HNAPO) をそれぞれキシレンおよびケロシンにより所定濃度に希釈した溶液を用いた。金属塩の析出にはエタノールを使用した。

2.3 浸 出

燃焼灰の浸出は 1 dm^3 のビーカーに試料を採取し、所定のパルプ (鉱液, 鉱石が懸濁する流体) 濃度になるように所定濃度の過酸化水素水溶液を添加して、マグネチックスターラにより所定時間 400 rpm (長さ 40 mm, 高さ 8 mm のテフロン製オクダゴン型攪拌子) で攪拌後、ろ過し、ろ液を供試溶液とした。

2.4 溶媒抽出

溶媒抽出は試料溶液と有機溶媒を 0.05 dm^3 の共栓付き遠心分離管または 0.5 dm^3 あるいは 1 dm^3 の分液ロートに所定の相比 (有機相 / 水相: O/A) になるように採取し、振とう機により 280 cpm で所定時間振とう後、水相の金属濃度を測定して抽出率を求めた。有機相に保持した金属イオンを水相に移す逆抽出操作においても抽出操作と同様に行った。

2.5 晶 析

試料溶液にアルコールを所定量添加して、マグネチックスターラで所定時間攪拌後、ろ過により固液分離し、金属塩の析出率はろ液を全量または一定量を採取し、蒸発乾固後、乾固物を塩酸に溶解して金属イオンを定量して求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 燃焼灰の浸出

重油系燃焼灰からの金属成分の浸出については、すでに過酸化水素を含む弱酸性水溶液による浸出が有効であることを明らかにしてきた⁶⁾。燃焼灰を 6% の過酸化水素水溶液により、パルプ濃度 100 g/dm^3 で 5 時間浸出したときのバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの浸出率は浸出残渣の分析からいずれも 99.9% であった。浸出液の pH は 4.32 で、浸出液中のバナジウムイオンは長時間安定で 6 ヶ月経過してもバナジウム濃度に変化はなかった。

3.2 浸出液の pH と溶解性

水溶液中での金属イオンは pH により溶解度が異なることが知られており、分別沈殿法によるバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの分離について検討した。燃焼灰を過酸化水素水溶液で浸出したバナジウム 6.59 g/dm^3 , ニッケル 1.72 g/dm^3 およびマグネシウム 8.62 g/dm^3 を含む pH 4.21 の浸出液を種々の pH にそれぞれ調整し、24 時間静置後の浸出液の pH と金属濃度との関係を Fig. 1 に示す。

バナジウム濃度は pH 8 付近までは低下し 8.5 付近ではわずかに高くなり、pH 9.6 付近で再び低くなり、pH 10 付近から増加した。溶液中のバナジウムイオンはすべて 5 価のイオンで存在することが確認されたが、バナジウムの溶解量は pH により異なった。溶液中のバナジウムイオン濃度 10^{-2} M の溶液では pH 2.8–7.8 の範囲で $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ (オレンジ色), pH 7.8–9.7 で $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ (無色), pH 9.7–13.4 で HVO_4^{2-} (無色) で存在することが

Fig. 1 Relationship between concentration of metal and pH in leach liquor.
Metal conc. (g/dm^3): V 6.59, Ni 1.72, Mg 8.62

知られており、pH に対するバナジウムの濃度曲線とがほぼ相関しており、バナジウム濃度が pH により異なるのはバナジウムのイオン形態およびその安定性が異なるためと考えられる。ニッケル濃度は pH が高くなるにしたがって徐々に低下し、マグネシウムは pH 8.5 付近から急激に低下し、ニッケル、マグネシウムとも pH 12.8 では 0 となった。

しかし、分別沈殿法により、バナジウム、ニッケルおよびマグネシウムをそれぞれ効率よく分離回収することは困難であった。

3.3 バナジウムの抽出分離

バナジウムの溶媒抽出については、すでに数多くの報告がされているが、バナジウムとニッケルを含む溶液から溶媒抽出法によりそれぞれを分離する報告は少ない。

バナジウムを抽出するのに有効な有機溶媒は TOMAC であったので、TOMAC による浸出液からのバナジウムの抽出について検討した。

バナジウム 5.36 g/dm^3 、ニッケル 1.54 g/dm^3 およびマグネシウム 7.62 g/dm^3 を含む浸出液を種々の pH に調整し、10% TOMAC キシレン溶液により、相比 (O/A) 1 で、10 min 抽出したときの水相の pH とバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの抽出率の関係を Fig. 2 に示す。

各金属イオンの抽出率は pH が高くなるにしたがって高くなり、それぞれの抽出率は pH により異なった。バナジウムの抽出曲線の傾きが pH 1 ~ 1.5, 2 ~ 3, 3.5 ~ 4 の範囲においてそれぞれ異なるのは、溶液中のバナジウムのイオン形態が pH により異なるためと考えられる。

ニッケルとマグネシウムはほぼ同様な抽出傾向を示し、抽出率も低く、pH 4.1 での抽出率はバナジウムの 99.1% に対し、ニッケルおよびマグネシウムの抽出率はそれぞれ 8.4% および 7.1% であった。バナジウム、ニッケルおよびマグネシウムを含む溶液から TOMAC によりバナジウムを抽出するのに有効な pH は 4 から 5 の範囲であった。

バナジウムを担持した TOMAC-V からバナジウムを逆抽出することは困難であることから、逆抽出に関する報告はほとんど見あらず、種々の塩酸濃度による TOMAC-V からのバナジウムの逆抽出について検討した。バナジウムの逆抽出率が最も高かったのは塩酸濃度 2 mol/dm^3 での 50.9% であった。酸による逆抽出は困難であると考えられたので、アルカリによる逆抽出を検討した。

バナジウム 6.25 g/dm^3 を含む TOMAC-V の有機相を種々の濃度の水酸化ナトリウム溶液により相比 (O/

Fig. 2 Effect of pH on the extraction of metallic ion with 10% TOMAC xylene solution. Feed solution (g/dm^3): V 5.36, Ni 1.54, Mg 7.62, Phase ratio (O/A): 1, Shaking time: 10 min

Fig. 3 Effect of sodium hydroxide concentration on the stripping of vanadium. Loaded organic phase: V 6.25 g/dm^3 , Phase ratio (O/A): 1, Shaking time: 10 min

A) 1 で 10 min 逆抽出したときの NaOH 濃度とバナジウムの逆抽出率の関係を Fig. 3 に示す。

1 段目の逆抽出では水酸化ナトリウム濃度が増加するにしたがってバナジウムの逆抽出率は高くなり、 2 mol/dm^3 水酸化ナトリウム溶液での逆抽出率は 90.8%, 2 段目では 9.1% となり、2 段ではほぼ 100% バナジウムは逆抽出された。

3.4 ニッケルの抽出分離

アンモニア性アルカリ溶液からニッケルを抽出するのに有効な有機溶媒は HNAPO であったので、HNAPO による TOMAC 抽出残液からのニッケルの抽出について検討した。

Fig. 4 Effect of pH on the extraction of Ni and Mg with 10% HNAPO kerosene solution. Feed solution (g/dm^3): Ni 1.34, Mg 7.21, Phase ratio (O/A): 1, Shaking time: 10 min

燃焼灰を過酸化水素水溶液で浸出した pH 4.3 の浸出液を TOMAC キシレン溶液で処理したニッケル 1.34 g/dm^3 とマグネシウム 7.21 g/dm^3 を含む抽出残液をそれぞれ所定の pH に調整し、相比 (O/A) が 1 になるように 10% HNAPO ケロシン溶液を所定量添加して 10 min 抽出したときの pH とニッケルおよびマグネシウムの抽出率の関係を Fig. 4 に示す。

ニッケルは pH 5 から 7 にかけて抽出率が急激に上昇したが、マグネシウムの抽出率は低く、pH 8.2 でのニッケルとマグネシウムの抽出率は 99.8% と 2.1% であった。ニッケルとマグネシウムを含む溶液から HNAPO によりニッケルを抽出し、マグネシウムを抽出残液中に残すのに有効な pH は 8 から 9 の範囲であった。

ニッケルを担持した HNAPO からのニッケルの逆抽出について検討した。ニッケル 1.26 g/dm^3 を含む HNAPO-Ni の有機相を種々の pH の硫酸酸性溶液により相比 (O/A) 1 で 10 min 逆抽出したときの pH とニッケルの逆抽出率の関係を Fig. 5 に示す。

pH が低下するにしたがってニッケルの逆抽出率は高くなり、pH 0.5 でのニッケルの逆抽出率は 99.9% であった。

3.5 バナジウム塩の析出

含バナジウム溶液からバナジウムを回収する方法については、アンモニウム塩を添加してバナジン酸塩として回収する方法が知られており、塩析について検討した。

浸出液を TOMAC によりバナジウムを抽出し、TOMAC-V を水酸化ナトリウム溶液により逆抽出した溶液の pH を 8.20 に調整したバナジウム 3.44 g/dm^3 を含む溶液に塩化アンモニウムを添加したときのバナジウ

Fig. 5 Effect of pH on the stripping of nickel. Loaded organic phase: Ni 1.26 g/dm^3 , Phase ratio (O/A): 1, Shaking time: 10 min

ムの析出率は塩化アンモニウム濃度が高くなるにしたがって高くなり、塩化アンモニウム濃度 80 g/dm^3 でバナジウムの析出率は 99.2% であった。塩析法はバナジン酸塩の析出に有効であったが、後処理のことを考慮してアルコールによる析出についても検討した。

TOMAC-V を水酸化ナトリウム溶液により逆抽出したバナジウムを 7.10 g/dm^3 を含む pH 13.62 の溶液にエタノールを添加したときのエタノール添加量とバナジウムの析出率の関係を Fig. 6 に示す。

バナジウムはエタノール添加量の増加とともに析出率は高くなり、エタノール添加量比 (エタノール (vol)/試料溶液 (vol)): O/A 5 でのバナジウムの析出率は 99.8% であった。なお、エタノール添加においては溶液

Fig. 6 Effect of added amount of ethanol on deposition of vanadium. V conc.: 7.10 g/dm^3 , pH: 13.62

Fig. 7 Effect of added amount of ethanol on deposition of nickel
Ni conc.: 1.12 g/dm³, pH: 5.92

の pH 調整は不要であった。

3.6 ニッケル塩の析出

浸出液を TOMAC によりバナジウムを抽出した抽出残液を 10% HNAPO ケロシン溶液によりニッケルを抽出し、0.5 mol/dm³ の硫酸溶液により 10 min 逆抽出し、溶液の pH を 5.92 に調整したニッケル 1.12 g/dm³ を含む溶液にエタノールを添加したときのエタノール添加量とニッケルの析出率の関係を Fig. 7 に示す。

ニッケルはエタノール添加量の増加とともに析出率は高くなり、エタノール添加量比 (O/A) 5 でのニッケルの析出率は 99.8% であった。

3.7 マグネシウム塩の析出

ニッケルを HNAPO により抽出した抽出残液中のマグネシウムの析出についてもアルコールによる析出を検討した。マグネシウムを 8.96 g/dm³ 含む pH 8.28 の溶液にメタノールとエタノールをそれぞれ添加したときのマグネシウムの析出率はアルコール添加量の増加とともに高くなり、アルコール添加量比 (O/A) 5 でのマグネシウムの析出率はメタノールが 97.9%, エタノールが 99.7% であった。マグネシウムを効率よく析出させるのに有効なアルコールはエタノールであった。なお、アルコールにより金属塩を析出させ回収する方法は常温常圧で金属濃度の低い溶液にも適用することができることである。

3.8 金属回収プロセス

重油系燃焼灰からの有価金属の浸出および浸出液から

Fig. 8 Flowsheet for recovery of vanadium and nickel from heavy oil ash

の金属イオンの分離、回収についての結果を基に、重油系燃焼灰から有価金属を回収するフローシートを作成し、一貫した実証試験を行い、重油系燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを回収するプロセスを完成させた。そのプロセスのフローシートを Fig. 8 に示す。

本プロセスは主に浸出工程、溶媒抽出工程および晶析工程からなっており、燃焼灰中のバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムはそれぞれ金属塩として回収される。

その概要は、先ず燃焼灰を直接 6% の過酸化水素水溶液により常温で浸出することによりバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムのいずれの成分も 99% 以上浸出された。浸出液の色は濃赤茶色で、バナジウムはすべて 5 価のイオンで浸出されるため、バナジウムの酸化工程が不要である。また、バナジウムは pH によりイオン形態、溶液の色および安定性が異なることが知られているが、浸出液の pH が 4 前後ではバナジウムイオンは長時間安定であった。

次に、燃焼灰を過酸化水素水溶液で浸出した浸出液からバナジウムを分離するためには、先ず第四級アンモニウム塩で強塩基性抽出剤である TOMAC によりバナジウムを抽出分離する。バナジウムは 20% TOMAC キレソレン溶液により 99% 以上抽出され赤橙色となった。なお、過酸化水素により浸出した浸出液は pH を調整することなく直接抽出することができ、抽出残液の色は淡青緑であった。

TOMAC に抽出されたバナジウムは 2.5 mol/dm³ の水酸化ナトリウム溶液により逆抽出することによりバナ

ジウムを水相に移す。逆抽出2段でバナジウムの99%以上が逆抽出される。水溶液の色は無色透明であった。

逆抽出された溶液中のバナジウムはエタノールによりエタノール添加量比(O/A)5でバナジウムをバナジン酸塩として99%以上回収された。エタノール添加においては溶液のpH調整は不要であり、エタノールにより析出された白色の生成物はバナジン酸ナトリウム(NaVO_3)と炭酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が同定された。

TOMACによりバナジウムを抽出した抽出残液から20% HNAPO ケロシン溶液により、ニッケルの99%以上がHNAPO相に抽出され、有機相は濃暗緑に、水相は無色透明となった。

HNAPOに抽出されたニッケルは硫酸溶液により逆抽出することによりニッケルは水相に逆抽出され、逆抽出された溶液(水相)は淡青色を呈した。

ニッケルを逆抽出した溶液のpHを調整し、エタノールを添加してニッケルを99%以上析出させる。水酸化アンモニウムによりpHを調整した溶液では淡青色の硫酸ニッケルアンモニウム六水塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が析出された。

HNAPOによりニッケルを抽出した抽出残液であるマグネシウムを含む溶液にエタノールを添加することによりマグネシウムの99%以上が白色をした硫酸マグネシウムアンモニウム六水塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として回収された。

また、バナジウム2.26%、ニッケル0.75%、マグネシウム0.83%を含む重油燃焼灰においても、全工程においてほぼ同様な結果が得られた。

なお、フロシートには示していないが、バナジウム、ニッケルおよびマグネシウムをエタノールによりそれぞれ析出させ、固液分離した溶液中のエタノールは蒸留等の公知の方法で回収して、再利用することが可能であるものと考えられる。

4. お わ り に

重油系燃焼灰からの有価金属の回収を目的として、浸

出、浸出液からの分離、回収について検討し、重油系燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを回収するプロセスを完成させた。

本プロセスの特徴は過酸化水素水溶液により燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを浸出する浸出工程、浸出液から金属イオンを分離する溶媒抽出工程およびアルコールにより金属塩を析出させる晶析工程からなる。また、本プロセスは直接過酸化水素水溶液により常温常圧でバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムを浸出し、浸出液から有機溶媒 TOMAC によりバナジウムを抽出分離し、その抽出残液から HNAPO によりニッケルを抽出してマグネシウムと分離し、アルコールによりそれぞれ金属塩として回収するものである。

参 考 文 献

- 1) 高松宏至：オリマルジョンとその燃焼実績，PETRO-TECH, 第16巻，第12号，pp.1094-1098 (1993)
- 2) 金子祥三，菱田正志，徳田君代：オリマルジョン利用技術の開発，火力原子力発電，第46巻，第6号，pp.633-641 (1995)
- 3) 中村 新，寺田紳一郎：ベネズエラのオリノコ・オイル・ベルト開発動向の展望，PETROTECH, 第21巻，第9号，pp.870-877 (1998)
- 4) 塚越邦光：重油火力における燃焼灰の資源化・有効利用，—— 重油燃焼灰からのバナジウムの回収 ——，エネルギー・資源，第18巻，第6号，pp.536-540 (1997)
- 5) 赤星俊明：重油 EP 煤よりバナジウム等の回収事業について，クリーンジャパン，第105号，pp.2-6 (1994.3)
- 6) 六川暢了：過酸化水素によるオリマルジョン燃焼灰からの有価金属の浸出，資源と素材，第113巻，第12号，pp.1067-1070 (1997)
- 7) 六川暢了：溶媒抽出法による石油系燃焼灰からのバナジウムとニッケルの回収，資源・素材学会春季大会講演要旨集 素材編，pp.73-74 (2000)
- 8) 六川暢了：石油系燃焼灰浸出液からのバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの回収，資源・素材学会春季大会講演要旨集 素材編，pp.86-87 (2001)
- 9) 六川暢了：重油系燃焼灰からバナジウムおよびニッケルを回収するプロセス，第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集 I，pp.503-505 (2001)

Recovery of Vanadium and Nickel from Heavy Oil Ash

Naganori Rokukawa

Research Institute for Green Technology, National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
(16-1 Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8569 Japan)

Abstract

For the purpose of recovering valuable metals from heavy oil ash, a process of recovering vanadium and nickel from heavy oil ash was developed. Leaching from the ash collected from the electrostatic precipitator of power plants and the separation of metal ions from leach liquor were examined. The process mainly consists of leaching, solvent extraction and crystallization. Vanadium and nickel are leached by a hydrogen peroxide aqueous solution. Vanadium is extracted by a TOMAC-xylene solution followed by stripping to aqueous phase in an alkaline condition. Nickel is extracted by HNAPO-kerosene in an acid condition. Adding ethanol results in vanadium and nickel deposition separately.

Key words : heavy oil ash, vanadium, nickel, solvent extraction, crystallization