Recovery of Vanadium from Boiler Slag of Oil Fired Power Plant

by Naganori ROKUKAWA¹

1. National Research Institute for Pollution and Resources, MITI, Onogawa, Tsukuba 305

Extraction of vanadium from boiler slag derived from oil fired power plant was carried out by water leaching of heated sample under addition of sodium hydroxide. Salting out and crystallization of vanadate salt from leaching liquor was done with the addition of ammonium chloride and ethanol.

In the water leaching using the addition of sodium hydroxide and heating, vanadium was effectively extracted from boiler slag. For instance, the extraction ratio of vanadium was 99.9 percent when the sample heated for 120 min at 120°C with 6 ml/g-slag of 50% NaOH solution was leached by water for 60 min at 25°C.

In the salting out of vanadium with addition of ammonium chloride to the leaching liquor, the deposit obtained at pH 8.36 was identified as ammonium metavanadate, NH_4VO_3 . On the other hand, in the case of addition of ethanol, the deposit was crystallized as sodium vanadate, $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

KEY WORDS: Boiler Slag, Vanadium, Caustic Leaching, Vanadate Salt, Crystallization

1. 緒 言

原油中にはバナジウム、ニッケルなどの金属成分が微量含まれている¹⁾²⁾ことが知られており、原油中に含まれる金属成分の大部分は蒸溜残渣油(重油)に濃縮され³⁾、重油専焼火力発電所等の燃焼灰あるいはボイラスラグに含まれて排出される。

重油燃焼灰またはボイラスラグ中に含まれるバナジウム、ニッケルなどの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、ソーダ灰(炭酸ナトリウム)を加えて酸化焙焼して、バナジウムを可溶性塩に変えて、温水で浸出し、浸出液にアンモニウム塩を添加して、バナジウムをバナジン酸アンモニウムとして回収する方法が実施されている^{4)~7)}にすぎない。しかし、ソーダ焙焼法は焙焼温度が1,000℃前後の高温で行われるため、エネルギーコストが高く、経済的な抽出法の開発が期待されている。

著者は、すでに重油燃焼灰からのバナジウムとニッケルの回収を目的として、硫酸添加加熱による水浸出⁸⁾および溶媒抽出法による浸出液からのバナジウムとニッケルの分離⁹⁾について検討してきた。本報告ではボイラスラグからのバナジウムの回収を目的として、カセイソーダ(水酸化ナトリウム)溶液を添加加熱後、水浸出する方法および浸出液に塩化アンモニウムまたはエタノールを添加してバナジン酸塩を析出させる方法を検討したので、その結果について報告する。

Table 1 Chemical analysis of oil-fired boiler slag. (wt %)

V	Ni	Fe	Mg	Ca	Si	Al	S
28.4	4.89	4.46	3.92	0.05	0.65	0.24	5.66

2. 試料および実験方法

2・1 試料

試料として用いたボイラスラグは重油専焼火力発電所のボイラから排出された、やや褐色を呈した灰黒色の溶融固化した塊状あるいは板片状のものであり、これを200mesh(74μm)以下に粉碎したものを使用した。試料の主な成分の化学分析値を表1に示す。

2・2 試薬

試薬はすべて市販の特級試薬を使用し、スラグの添加に使用したカセイソーダ(NaOH)は潮解性であることから、固体で取扱うことは困難であり、また、水に溶解すると発熱し、その水溶液はNaOH濃度が高くなるに従って、粘性が増加し、流動性が低下することから、スラグへの添加および取扱いやすさを考慮して、NaOH濃度50%(W/V)の水溶液を使用した。

2・3 抽出

抽出試験は容量100mlの超硬質ガラスびん(DURAN製)に試料を採取し、50%のカセイソーダ溶液を所定量添加して、定温恒温器に入れて所定時間加熱し、次に所定の固液濃度になるように水を加えて、マグネチックスターにより所定時間400rpm(長さ30mm、高さ7.5mmのオクタゴン型回転子)で攪拌後、ろ過し、ろ液を分析して各金属成分の抽出率を求めた。

2・4 バナジン酸塩の析出

アンモニウム塩添加によるバナジン酸塩の析出は、浸出液のpH

* 1990年8月21日受付 1991年1月28日受理 日本鉱業会昭和63年度春季大会において一部発表

1. 正会員 公害資源研究所材料資源部

キーワード: ボイラスラグ, バナジウム, 水性浸出, バナジン酸塩, 晶析

を塩酸により所定pHに調整後、塩化アンモニウム (NH_4Cl) を直接添加して所定時間攪拌後、ろ過し、ろ液を分析して析出率を求めた。

また、有機溶媒添加によるバナジウム酸塩の析出は、浸出液にエタノール (EtOH) を所定量添加して、所定時間攪拌後、ろ過し、ろ液を濃縮乾固後、乾固物を塩酸で溶解して、溶解したバナジウムを定量して析出率を求めた。

2.5 分析

金属イオンの定量は原子吸光度計 (日立180-50型) により測定し、試料および析出物等の化合物の同定はX線回折装置 (理学電機ガイガーフレックスRAD-II A型) により行った。

3. 結果および考察

3.1 カセイソーダ添加加熱による水浸出

NaOH 濃度 20, 40, 60 および 100 g/l 溶液により、固液濃度 20 g/l, 浸出温度 60 °C で 60 min 浸出したときのバナジウムの抽出率はそれぞれ 29.9, 36.5, 43.5 および 47.1 % であった。

一方、試料 1 g 当たり 50 % NaOH 水溶液を 2, 4, 6 および 10 ml 添加し、120 °C で 60 min 加熱し、それぞれの固液濃度が 20 g/l になるように水を加えて、60 °C で 60 min 浸出したときのバナジウムの抽出率はそれぞれ 54.3, 86.8, 99.8 および 96.8 % であった。

なお、浸出液の pH は、NaOH 添加加熱の場合 12.87 から 13.57, 直接浸出の場合 13.04 から 13.62 の範囲であった。

スラグにカセイソーダを少量添加して加熱後、水浸出することにより、バナジウムの抽出率は著しく向上し、また、浸出液の pH もそれぞれわずかに低下したこと、試料中のバナジウム化合物は NaOH を添加して加熱することにより、NaOH と反応して水に可溶性の化合物に転換されるものと考えられる。

試料 1 g 当たり 50 % NaOH 溶液を 6 ml を添加し、120 °C で加熱し、固液濃度 20 g/l, 25 °C で 60 min 浸出したときの加熱時間とバナジウムの抽出率の関係を図 1 に示す。

バナジウムの抽出率は加熱時間 60 min でほぼ一定となり、120 min で 99.9 % であった。なお、図には示していないが、ニッケルと鉄の抽出率は加熱時間にほとんど影響されず、カルシウムは加熱時間が増加するに従って抽出率がわずかに低下し、120 min でのニッケル、鉄およびカルシウムの抽出率はそれぞれ 0.02 %, 0.03 % および 0.05 % と低く、アルミニウムの抽出率は 15 min で 49.9 %, 90 min で 80.6 % と加熱時間が増加するに従って高くなった。

試料 1 g 当たり 50 % NaOH 溶液を 6 ml を添加し、所定温度で 60

Fig. 1 Effect of pre-leach heating time on extraction of vanadium.

Fig. 2 Effect of pre-leach heating temperature on extraction of vanadium.

min 加熱後、固液濃度 20 g/l, 浸出温度 60 °C で 60 min 浸出したときの加熱温度とバナジウムの抽出率の関係を図 2 に示す。

バナジウムの抽出率は加熱温度 120 °C で 99.8 % となり、そのときの他の金属イオンの抽出率は Ni 0.05 %, Fe 0.04 %, Ca 0.01 %, Mg 0.76 % および Al 76.7 % とアルミニウム以外は 1 % 以下であった。アルミニウムの抽出率は高くなったが、その抽出量は試料中の含有量が低いためバナジウムの抽出量の 1/157 であった。

浸出液の pH は加熱温度が高くなるに従って低下したが、90 °C と 180 °C との pH の差は 0.2 とわずかで、120 °C で加熱したときの浸出液の pH は 13.38 であった。なお、浸出液の色は無色であった。

溶液中のバナジウムは pH によりイオンの形態が異なることが知られており、pH 10.6 以上の強アルカリ性溶液中では、オルト酸イオン (VO_4^{3-}) として存在する¹⁰⁾ことから、浸出液中のバナジウムは VO_4^{3-} イオンの状態で溶解しているものと考えられる。

カセイソーダ添加加熱試料を固液濃度 20 g/l, 25 °C で浸出したときの浸出時間とバナジウムの抽出率の関係を図 3 に示す。

浸出時間 15 min で、V の抽出率は 99.2 % と短時間で抽出された。なお、Ca の抽出率は 15 min で 1.06 %, 120 min で 0.57 % と浸出時間が増加するに従ってわずかに減少した。

カセイソーダ添加加熱試料を固液濃度 20 g/l で 60 min 水浸出したときの浸出温度とバナジウムの抽出率の関係を図 4 に示す。バナジウムの抽出率は浸出温度が高くなるに従ってわずかに低

Fig. 3 Effect of leaching time on extraction of vanadium.

Fig. 4 Effect of leaching temperature on extraction of vanadium.

下し、浸出温度25℃で98.9%、90℃で96.2%であったことから、浸出温度は常温で十分であるものと考えられる。

なお、鉄、アルミニウムの抽出率は浸出温度が高くなるに従ってわずかに増加し、カルシウム、マグネシウムは減少したがその値は非常にわずかであった。

浸出温度が高くなるに従ってバナジウムの抽出率が低下するのは、いったん溶解した VO_4^{3-} イオンがわずかに溶解した Ca^{2+} イオンと反応して不溶性の CaVO_3 が生成するためと考えられる。

試料1g当たり50% NaOH溶液5mlを添加し、120℃で60min加熱後、所定の固液濃度になるように水を加えて、25℃で60min浸出したときの固液濃度とバナジウムの抽出率の関係を図5に示す。

固液濃度が15.4 g/l から40 g/lの範囲では、固液濃度の影響はほとんどなく、バナジウムの抽出率の差は1.7%であった。これはカセイソーダ添加量比(NaOH添加量-ml/g-試料)が同じであるためと考えられる。浸出液のpHは固液濃度10 g/lで13.52、40 g/lで13.80であった。

Fig. 5 Effect of solid-liquid density on extraction of vanadium.

ボイラスラグ中のバナジウムの形態については、バナジウムは燃焼ガス中でまず V_2O_3 、 V_2O_4 になり、最終的には V_2O_5 となり、油中のNa, Sがこれと作用して非常に複雑な化合物となる¹¹⁾といわれているが、X線回折等により同定された化合物の報告はほとんど見あたらない。また、ボイラスラグ中の化合物の形態については、重油の種類、燃焼条件によっても異なるものと考えられているにすぎない。

ボイラスラグおよびスラグにNaOH溶液を添加加熱した加熱物のX線回折図を図6に示す。

X線回折によるコンピュータ検索(理学電機RAD-Cデータ処理システム)により推定された化合物は $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (JCPDSファイルNo 241155, 信頼性係数R.F136)、 FeVO_4 (No 300667, R.F125)、 $\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$ (No 261165, R.F 120)および $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (No 240719, R.F 52)であった。なお、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ については、ボイラ内の高温腐食防止のために重油に硫酸化マグネシウムを添加して燃焼しているため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が SO_2

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of oil-fired boiler slag (CuK α , 35KV-20mA, 2000 cps).

と次のように反応して、

生成したものと考えられる。

また、試料1g当たり50% NaOH 溶液 5ml を添加して、120℃ で加熱し、水分を蒸発させたときの加熱物は、 $\text{Na}_5\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (No 241443, R.F 116), $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (No 270950, R.F 79), Na_3VO_4 (No 281174, R.F 49), $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (No 10323, R.F 44) が推定された。ボイラスラグ中で、 V_2O_5 として存在するバナジウム化合物の一部および FeVO_4 はカセイソーダと次のように反応して、

水に可溶性の Na_3VO_4 が生成されるものと考えられる。ボイラスラグにカセイソーダ溶液を添加して加熱することにより、バナジウム化合物は水に可溶性の塩になり、水に容易に溶解するものと考えられる。

なお、スラグに NaOH 溶液を少量添加して加熱し、加熱物を水浸出する方法は、NaOH 溶液で直接浸出する方法に比べて、バナジウムを効率よく抽出することができることから、有効な抽出法であるものと考えられる。

3・2 浸出液からのバナジン酸塩の析出

バナジン酸塩を含むアルカリ溶液にアンモニウム塩を添加するとバナジン酸アンモニウムが析出することが古くから知られており、重油専焼火力発電所のボイラから排出されたスラグをソーダ焙焼した浸出液からのバナジウムの回収が、工業的にも実施されている。しかし、カセイソーダ浸出液からバナジウムを回収する方法については不明な点が多い。

著者らは、バナジウムを含むアンモニア性アルカリ溶液からのバナジン酸塩の析出を検討¹²⁾し、塩析剤としては塩化アンモニウムが適当であり、溶液の pH は 7 から 9 の範囲が有効であることを明らかにしてきた。

スラグに NaOH を添加加熱し、水浸出した浸出液を HCl で pH 8.51 に調整した V 濃度 2.80 g/l を含む溶液に NH_4Cl を 100 g/l になるように添加したときの反応時間とバナジウムの析出率の関係を図 7 に示す。

アンモニウム塩を添加してバナジン酸塩を析出させる場合、平衡に達するのに時間がかかることが知られているが、バナジウムの析出率は反応時間 1 hr で 91.2%, 4 hr で 94.1% となり時間の経

Fig. 7 Effect of reaction time on deposition of vanadium.

Fig. 8 Effect of ammonium chloride concentration on deposition of vanadium.

過とともにわずかに増加し、8 hr で 95.4%, 24 hr で 96.2% であった。

カセイソーダを添加加熱し、水浸出した浸出液を HCl で pH 8.5 に調整し、沈殿物をろ別した pH 8.36, V 濃度 4.86 g/l 溶液に NH_4Cl を添加し、60 min 攪拌し、24 hr 静置したときの塩化アンモニウム濃度とバナジウムの析出率の関係を図 8 に示す。

バナジウムの析出率は NH_4Cl 濃度が増加するに従って高くなり、 NH_4Cl 添加濃度 120 g/l で 98.4% であった。 NH_4Cl 濃度 10 g/l 以下ではバナジウムは全く析出されなかった。

しかし、 NaVO_3 を水に溶解した V 濃度 5 g/l 溶液からのバナジウムの析出率は、 NH_4Cl 濃度 10 g/l で 70%, 20 g/l で 95%, 40 g/l で 98% であったことから、NaOH 添加加熱によるボイラスラグ浸出液からバナジウムを析出させるには、 NaVO_3 単独溶液に比べて、 NH_4Cl を多く必要とした。

なお、析出したバナジン酸塩は白色で、X線回折により、バナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) が同定された。

ニッケル、コバルト、銅等の金属塩を含む硫酸酸性溶液に低級アルコール等の水に可溶性有機溶媒を添加すると金属塩が析出することが知られており、著者らはすでにモリブデン酸塩を含むアルカリ溶液からのモリブデン酸塩の析出を検討¹³⁾してきており、ボイラスラグのカセイソーダ浸出液からのバナジウムの析出に有機溶媒添加の適用を検討した。

Fig. 9 Effect of added amount of ethanol on deposition of vanadium.

Fig. 10 Effect of added amount of ethanol on deposition of vanadium.

pH 8.38に調整し、V濃度4.09g/lを含むカセイソーダ浸出液にエタノール(EtOH)を添加して、25℃でバナジウムを析出させたときのEtOH添加量とバナジウムの析出率の関係を図9に示す。

バナジウムの析出率は溶液に対するEtOH添加量比(EtOH/H₂O)が1近くまでは急激に増加し、4と6ではそれぞれ99.03%と99.04%であった。EtOH添加量比7以上で、バナジウムの析出率がわずかに低下するのは、バナジウムの析出物がEtOHに再溶解するものと考えられる。

従って、浸出液にEtOHを添加して、バナジウムを析出させるためのEtOH添加量比は4から6の範囲が有効であるものと考えられる。なお、白色をした析出物はX線回折により、バナジウム酸ナトリウム二水和物(NaVO₃・2H₂O)が同定された。なお、溶液中に存在するNaOHはエタノールに溶解しやすい¹⁴⁾ことが知られており、NaOH 1gはEtOH 7.2mlに溶解する¹⁵⁾ことから、浸出液中のNaOH濃度では析出されないものと考えられる。

なお、浸出液にNH₄Clを添加してNH₄VO₃を析出させてろ過し、Vを720mg/lを含むpH 7.40の溶液にEtOHを添加してバナジウムを析出させたときのEtOH添加量とバナジウムの析出率の関係を図10に示す。

バナジウムの析出率はEtOH添加量比4で97.0%と最大となり、V濃度4.09g/lの場合とほぼ同様な析出傾向を示した。析出物はX線回折により、NaClとNH₄VO₃が同定された。NaClは浸出液のpHをHClで調整するとき、溶液中のNaOHとHClが反

応して生成されたものと考えられ、EtOHを添加することにより、EtOHに溶解し難いNaClが析出されたものと考えられる。なお、200g/l NH₄Cl溶液にEtOHを添加してもNH₄Clは全く析出されなかった。

4. 結 論

重油専焼火力発電所から排出されるボイラスラグからのバナジウムの回収を検討した。

その結果、ボイラスラグにカセイソーダを少量添加して加熱後、水浸出することにより、バナジウムを効率よく抽出することが可能であった。例えば、試料1g当たり50% NaOH溶液6ml添加して、120℃で120min加熱後、固液濃度20g/lになるように水を加えて、25℃で60min浸出したときの、バナジウムの抽出率は99.9%であった。

また、浸出液のpHをHClにより調整して、塩化アンモニウムまたはエタノールを添加することにより、バナジン酸アンモニウムまたはバナジン酸ナトリウムとしてそれぞれ析出させ、バナジウムをバナジン酸塩として回収することが可能であった。

なお、本研究に使用したボイラスラグは鹿島北共同発電(株)の関係各位のご厚意により提供していただいたもので、ここに深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Jones, M. C. & Hardy, R. L.: Ind. Eng. Chem., 44 [11], 2615~2619, (1952)
- 2) Baker, E. W.: J. Chem. Eng. Data, 9 [2], 307~308, (1964)
- 3) 井口允生: 燃料協会誌, 48 [511], 792~805, (1969)
- 4) 富田正夫: 工業レアメタル, 65, 94~95, (1978)
- 5) 須藤欽吾: 日本鉱業会誌, 97 [1122], 832~835, (1981)
- 6) 塚越邦光: 日本鉱業会昭和61年度秋季大会, 分科研究会資料, Q-5, 20~23, (1986)
- 7) 梅津良昭・戸沢一光: 日本鉱業会昭和62年度秋季大会, 分科研究会資料, M-12, 43~46, (1987)
- 8) 六川暢了: 資源処理技術, 37 [2], 63~69, (1990)
- 9) 六川暢了: 公害, 25 [5], 257~264, (1990)
- 10) 日本分析化学会編: 周期表と分析化学, 358~360, (1975), 丸善(東京)
- 11) 瀬尾正雄: 石油学会誌, 5 (2), 106~110, (1962)
- 12) 六川暢了・加藤 茂: 公害資源研究所彙報, 16 [4], 35~42, (1987)
- 13) 六川暢了・加藤 茂: 公害資源研究所彙報, 16 [1], 7~12, (1986)
- 14) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編, 改訂3版, I-162, (1984), 丸善(東京)
- 15) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭編集: 化学大辞典, 1171, (1989), 東京化学同人(東京)