使用済水素化脱硫触媒から金属の回収* (太陽鉬工株)

白 波 瀬 健¹

Recycling of Metals from Spent Hydrodesulfurizing Catalysts

by Takeshi SHIRAHASE

Since 1978, the spent hydrodesulfurizing catalysts come out from oil refineries have been processed at Ako Plant of Taiyo Koko Co., Ltd.

Our company presently produces various intermediates of the molybdenum and vanadium; ferro-alloys, chemical pure grade oxides, and ammonium salts, etc. Raw materials for these products are vanadium pentoxide and crude molybdenum trioxide, which mostly are imported from foreign countries but partly recovered from spent catalysts.

The recycling plant has been operating smoothly, and the amount of MoO_3 and V_2O_5 recovered from spent catalysts in 1991 were 690 tons, and 855 tons, respectively.

1. 緒 言

昭和48年のオイルショック以来地球の有限性があらためて認識され、エネルギーや資源に対する関心が高まってきているが、その後も発展途上国の工業化や世界人口の爆発的增加によって、地球環境は年々悪化の一途をたどっている。わが国は大气や水質に関しては工業先進国として優れた公害防止技術を有し、世界をリードする立場にあるが、最近になって新たに大量に発生する廃棄物処理の問題が顕在化してきた。

このような環境の中で硫酸化物の低減がますます重要な課題となっており、それに伴って使用済脱硫触媒の発生量も年々増加している。一方使用済触媒からの金属リサイクリングは、長びく非鉄金属価額の低迷により事業としては採算上困難な状況にあるが、資源の有効利用、環境の保全という観点から一層その重要性が指摘されている。当社の使用済脱硫触媒処理事業は、昭和43年非鉄金属精練号で簡単に紹介したとおりで、昭和53年にV、Moの回収を開始して以来、今年で丸14年を経過した。

ここでは使用済脱硫触媒についてその性状を中心に概観し、それが当社でどのように処理されているかを簡単に紹介することとする。

2. 使用済脱硫触媒

2・1 脱硫触媒

脱硫触媒は、アルミナ担体にMoとCoまたはNiを担持したもので表面積、細孔容積、平均細孔径等によって触媒性能を評価することが多い。触媒形状は押し出し成型による円筒型で、粒径0.79mmのものが多いが、圧力損失緩和、脱スケール等のため粒

径の大きいものや三つ葉あるいは四葉の形状品も使用されている¹⁾。

2・2 重質油の脱硫

重質油の水素化脱硫法とは、Mo系触媒上で、水素加圧の下硫化水素として硫黄を除く方法で、直接脱硫法と間接脱硫法に分かれる。現在わが国では直接脱硫装置が12基(66,000kl/d)、間接脱硫装置が28基(136,000kl/d)稼働しており、両者の処理能力は常圧蒸留装置能力の28%に達している²⁾。

2・2・1 直接脱硫法 常圧蒸留装置から出る残渣油を直接脱硫するもので、重質油の中に含まれる各種成分が触媒の劣化を促進する。表1は油種による常圧残渣油の性状の差を示したものである³⁾。

2・2・2 間接脱硫法 常圧蒸留装置の残渣油を更に減圧蒸留装置で減圧軽油と残渣油に分解した上、脱硫しやすい減圧軽油だけを脱硫して残渣油と混合する方法である。この方法によると硫黄が0.1%程度に低下した減圧軽油と、適量の残渣油を混合することで、重油の硫黄濃度を自由にコントロールすることができる⁴⁾。

2・3 使用済脱硫触媒

直接脱硫では、常圧残渣油中のVやNi等のメタル分が多く、過酷な条件下で運転されるために触媒の劣化が著しく、いろいろな対策が講じられているにもかかわらず脱硫触媒の寿命は通常半年ないし1年であるが、間接脱硫触媒の場合は1年または2年以上である。触媒活性を失って使用済となった触媒の組成は多種多様で、使用した油種、使用条件、使用期間および脱硫塔内の位置によっても触媒上に沈着するメタル分に相当な差が認められる。表2に当社が蒐集した直脱および間脱の分析例をそれぞれ2種づつ示す。

2・4 蒐集と保管

脱硫塔に充填されている数百tないし千数百tの脱硫触媒を、できるだけ短期間に抜き出して新触媒と入れ替え、処理工場まで輸送するのはかなり面倒な仕事である。安全と公害の防止は無論

* 1993年3月6日受付 7月30日受理

1. 太陽鉬工(株)常務取締役

キーワード: 使用済水素化脱硫触媒, 産業廃棄物処理

表1 常圧残油の性状

	アラビアン ライト	イラニアン ヘビー	クウェート	カフジ	スマトラ ライト	大 慶
硫黄分 (W%)	3.0	2.6	4.0	4.5	0.14	0.13
窒素分 (W%)	0.14	0.40	0.23	0.28		0.21
ニッケル (ppm)	9	55	15	25	14	3
バナジウム (ppm)	30	175	45	85	5	4

表2 使用済脱硫触媒の分析例 (%)

	V	Mo	Ni	Co	S	C	P	H ₂ O+oil
直脱	10.8	4.8	3.1	0.6	5.3	18.4	0.02	24
間脱	5.0	4.2	3.6	0.1	9.1	24.2	0.1	26
間脱	0.2	8.8	2.5	3.0	6.7	4.4	0.01	4
間脱	0.01	9.1	0.1	2.2	7.0	5.5	1.4	29

のこと、製油所は全国各地に散らばっている上抜き出し時期が比較的集中する傾向にあるので、一時に大量輸送できる容器を準備したり、保管場所を確保しなければならない。その上前述したように使用済触媒の組成がバラバラで、これを種類別に保管する広いスペースが必要であり、油の流出や地下への浸透防止にも十分留意しなければならない⁵⁾。このように使用済脱硫触媒の蒐集と保管は通常の鉱産物を扱う場合に比べると、はるかに費用と手間のかかるものである。

3. 操 業 の 概 要

処理工程は図1に示すとおり、使用済触媒に炭酸ソーダを混合焙焼してMoとVを水で抽出し、まずVをメタバナジウムアンモニウム (NH_4VO_3) として、次いでMoをモリブデン酸 (H_2MoO_4) として回収する。NiとCoは抽残ケーキ中に残し、フェロニッケルまたは特殊鋼の原料として、Ni 鉱石と混合使用

図1 使用済脱硫触媒の処理系統図

される。

3・1 焙 焼

金属特にVの回収率は焙焼の良否によって決まり、その後の工程や製品の品質も焙焼に左右されることが多い。使用済触媒は発生品で品位変動がはげしいので、通常5～6種類の原料を混合しMo、V、P、SiO₂の品位を一定に調整する。VやSiO₂の品位が高すぎると炉内で団鉱が発生し、金属の浸出率が低下する。

PはMoやV製品の品質に影響するだけでなく、Ni精鉱中のP品位も高くなり過ぎるとNi原料として使用できなくなる。

現在当社では原料の使用済触媒に炭酸ソーダを混合して焙焼するいわゆるソーダ焙焼法を採用しているが、初期の段階では1次キルンで酸化焙焼し、2次キルンでソーダ焙焼する2段焙焼法で操業していた。1次キルンで原料中のCとSを除き、VとMoをそれぞれ高次原子価の酸化物とすることによって2次キルンでソーダとの反応を容易にし、水溶性のナトリウム化合物にするのがねらいであった。結果はVの浸出率は向上するがMoが1次キルンで昇華するのでその回収処理が必要になること、燃料の消費量が多くなり工程も長くて煩雑なこと、現在採用しているソーダ焙焼法でも焙焼時間を長くすれば、2段焙焼法と遜色ない金属回収率が得られることが判明し、総合ではソーダ焙焼法の優位が立証された。

ソーダ焙焼による焙焼時間とMo、Vの浸出率の関係を図2に示す。焙焼時間が4.5時間ではまだ焼鉱は真黒であるが、6時間以上になると次第に青色粒が増加し、その後は時間の経過とともに急速にその数がふえ、9時間でほとんど全部の粒が青色になる。Vの浸出率はMoに比べて低く、焙焼時間と浸出率はMoのように比例しない。6時間および7.5時間ではVがCやSで還元されて低級酸化物となり、浸出率が低下するものと思われる。

焙焼温度はMo、Vの浸出率を上げるには800～900℃の高温が必要であるが、逆にこのような高温ではNiやCoはAl₂O₃とスピネル型の化合物を作り抽出不能となる。500℃以下で焙焼すればNiの85%、Coの80%は酸で抽出できるが、浸出液にはMo、

図2 焙焼時間と浸出率の関係

表3 Ni精鉱の分析例(%)

Ni	Co	Mo	V	P	Ca	Na ₂ O	SiO ₂
3.05	0.78	0.39	1.50	0.34	0.10	6.30	6.30

表4 実験に用いた塩析原液(g/l)

Mo	V	P	Al
23.6	28.9	0.35	0.046

V, Ni, Coだけでなく, P, Alを初め数種の微量金属が含まれているので, 分離精製工程が極めて複雑になる。結局使用済触媒中に含まれる有価金属のうち, VとMoだけをアルカリで抽出し, NiとCoは浸出残渣中に残して, 現在のようにNi原料として利用するのがコスト上得策である。しかし使用済触媒の組成や金属価額の動向によっては酸抽出法を併用することも考えられる。

3・2 バナジウムの回収

焙焼炉から出た焼鉱は湿式ボールミルで粉碎し, 水でVとMoを抽出するが, その際少量のPとAlも溶出する。焼鉱の粉碎は, V, Moの浸出率を高めるといよりもむしろそれ以後の濾過, 洗浄を容易にするためである。スラリーはフィルタプレスで固液分離し, ケーキは洗浄後Ni精鉱として販売する。表3にNi精鉱の分析例を示したが, VおよびPは使用原料によるバラツキが大きい。

貴液はpH調整後P, As, Alを除去してV回収原液とする。塩析槽では塩化アンモニウムを投入してメタバナジウムアンモニウム(NH₄VO₃)とするが, この塩析段階ですでにMo, P, Al等の不純物を少なくしておかないと, 後の精製工程が難しくなり, 高純度のNH₄VO₃が製造できない。表4の原液のpHを変えて塩析した結果を図3に示す。pHが高い程Mo, P, Al等の不純物の少ないNH₄VO₃となるが, 逆に液中に残るVの量が多くなり, Mo製品の品質に悪影響を与える。Vを特殊鋼用に使う場合は, NH₄VO₃をカ焼分解してV₂O₅またはVO₂とし, テルミット反応でフェロバナジウムとする。

3・3 モリブデンの回収

V塩析後液には約20 g/lのMoのほかに0.2~0.3 g/lのVが含まれているので, Moの酸沈前に完全にVを分離除去している。Vの塩析処理がまずくて液のV濃度が高いと, Vの分離操作に時間がかかり, 処理能力が低下する。精製されたMo原液は酸沈槽で70~80℃に昇温し, 塩酸を投入してモリブデン酸(H₂MoO₄)として回収する。この後更にNaおよびClを除く精製工程を経てカ焼し, 最終的には三酸化モリブデン(MoO₃)となり, 再び水素化脱硫触媒の原料として再利用される。

4. 結 言

1991年の通関統計によると, わが国のMo, Vの輸入量は, モ

図3 塩析に及ぼすpHの影響

リブデン鉱石24,200 t, フェロモリブデン1,997 t, 化学品1,763 tでMo合計は27,960 t (MoO₃換算), Vは鉱石2,264 t, フェロバナジウム1,488 tの合計3,752 t (V₂O₅換算)である。一方国内生産量はリサイクリングによるものだけで, Moが690 t, Vが1,555 tで自給率はそれぞれ2.4%および29.3%となっている(V1,555 tのうち855 tは当社が使用済触媒から, 700 tは重油灰から他社が回収したものである)使用済脱硫触媒中に含まれているMo, V, Ni, Coはいずれも国家備蓄の対象となっている希少金属であって, 資源小国のわが国としては貴重な資源である。また資源の安定確保という観点とは別に, 環境の保全という立場から使用済触媒の処理は重要な課題であるが, 残念なことにMo, Vの専門メーカーとして, 広い販売網や長年の経験, 技術を持つ当社でも経済的にはかなり苦しいのが現状である。

文 献

- 1) 井手克彦: JETI, Vol. 39, p. 76, (1991)
- 2) 同上 p. 77
- 3) 化学便覧・プロセス編: p. 433, (1986)
- 4) 化学工業日報社: 石油の話, p. 65
- 5) 須藤欽吾: 燃料協会誌, 第69巻, 第11号, p. 1044, (1990)