論文

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*

六 川 暢 了¹

Leaching of Valuable Metals from Orimulsion Burning Ash with Hydrogen Peroxide

by Naganori ROKUKAWA¹

1. Material Processing Dept., National Institute for Resources and Environment, Onogawa, Tsukuba
305

The leaching of valuable metals from orimulsion burning ash collected from electro-precipitator of power plants was carried out by using aqueous hydrogen peroxide solutions. In the leaching using only water, the extraction fraction of vanadium and nickel was low in the water leaching. On the other hand, in the hydrogen peroxide leaching, the extraction fraction of vanadium and nickel increased with an increasing in the concentration of hydrogen peroxide. For instance, the extraction percentage of the metallic components on leaching for 60 minutes at 25 °C and pH 2 with 2 % H₂O₂ solution were 98.8 % for V, 98.9 % for Ni, 99.2 % for Mg and 99.2 % for Ca, respectively. Vanadium, nickel, magnesium and calcium were effectively extracted from the orimulsion burning ash with weak acidic solutions containing hydrogen peroxide.

KEY WORDS: Orimulsion, Burning Ash, Vanadium, Nickel, Magnesium, Hydrogen Peroxide

1. は じ め に

オリマルジョンとは、南米のベネズエラの中部を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タール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⁾。

オリマルジョンはオリノコタールの推定埋蔵量が1兆2,000億バレル(可採埋蔵量, 2,670億バレル)と膨大である¹⁾⁻⁴⁾ことおよびC重油に近い流動特性を有していることから、主に火力発電所のボイラ用燃料として導入²⁾³⁾されつつある。

また、オリマルジョンには、バナジウム、ニッケルなどの金属成分が含まれていることから、オリマルジョン燃焼灰はバナジウムおよびニッケルの資源として期待される。

オリマルジョン燃焼灰からバナジウムおよびニッケルなどの金属成分を回収する方法については、オリマルジョン燃焼灰の組成等が重油燃焼灰に類似していることから、重油燃焼灰の処理法が適用できるであろうと推定される。しかし、重油燃焼灰からの金属成分の浸出については、重油燃焼灰にソーダ灰を加えて酸化焙焼し、バナジウムを可溶性塩に変えて温水で浸出する方法⁵⁾および水に可溶性金属塩のみを水浸出する方法が実施されている⁴⁾にすぎない。

著者は、オリマルジョン燃焼灰からバナジウム、ニッケル等の有価金属の回収を目的として、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について検討したので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2・1 試料

実験に用いた試料は、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(かさ密度0.12 g/cm³)の灰白色をした飛散灰であり、主な成分の化学分析値をTable 1に示す。

オリマルジョン燃焼灰は重油燃焼灰に比べて⁶⁾、バナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの含有率が高く、その中のバナジウムとニッケルはオリノコタールから、マグネシウムはエ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、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。

オリマルジョン燃焼灰のX線回折図をFig. 1に示す。オリマルジョン燃焼灰中の化合物の形態については、燃焼条件等により異なるものと考えられるが、本試料については、X線回折線からコンピュータ検索により推定された化合物は、(NH₄)₂Mg(SO₄)₂・

Table 1 Chemical analysis of orimulsion burning ash.

(wt %)

V	Ni	Fe	Mg	Ca	NH ₄	SO ₄
6.94	1.62	0.20	6.30	0.93	7.68	57.4

* 1997年7月29日受付 10月31日受理 資源・素材学会1995年度春季大会にて一部発表

1. 正会員 資源環境技術総合研究所素材資源部

[著者連絡先] FAX 0298-58-8458 (資環研・素材資源部)

キーワード: オリマルジョン, 燃焼灰, バナジウム, ニッケル, マグネシウム, 過酸化水素

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of orimulsion burning ash. (CuK α , 40 KV, 20 mA)

6H₂O (JCPDSカード No. 35-771), (NH₄)₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (12-454), MgO (4-829) および NH₄V₃(OH)₆(SO₄)₂ (33-91) であった。なお, Fig. 1 には示していないが, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (35-764), MgSO₄·7H₂O (36-419), VOSO₄·5H₂O (33-1448), NiSO₄·4H₂O (19-843) などの化合物も推定された。

2・2 浸出液の調製

試薬はすべて市販の特級のものをを用い, 溶液の調製, 水浸出等には蒸留水を使用した。所定濃度の過酸化水素溶液は浸出実験の直前に調製し, 浸出液の pH 調整は種々の濃度の硫酸により低 pH ほど高濃度の酸を用いて行い, pH 調整剤の影響についての浸出液のみそれぞれの酸により行った。

なお, 過酸化水素による浸出時間, 浸出温度, 過酸化水素濃度および固液濃度の影響についての浸出実験では pH 調整は行わなかった。

2・3 浸出

浸出試験は容量 100 cm³ の硬質の広口ガラス瓶に試料を採取し, 浸出液を所定量添加して, 容器を所定温度に調節した恒温水槽に入れ, マグネチックスターラにより所定時間 400 rpm (長さ 30 mm, 高さ 7.5 mm のオクタゴン型攪拌子) で攪拌後, pH を測定し, ろ過後, ろ液および浸出残渣を分析して各金属成分の浸出率を求めた。

なお, 金属成分の定量は ICP 発光分光装置で, NH₄⁺ および SO₄²⁻ イオンの定量はイオンクロマトグラフ装置により行った。

3. 結果および考察

固液濃度 20 g/dm³, 25 °C で 60 min 水浸出したときのバナジウム, ニッケル, マグネシウム, カルシウムおよび鉄の浸出率はそれぞれ 37.6 %, 41.5 %, 12.2 %, 40.8 % および 26.9 % といずれの成分も浸出率は 50 % 未満で, 浸出後の pH は 3.54 であった。

Fig. 2 Effect of leaching time.
Solid-liquid density : 10 g/dm³, H₂O₂ conc. : 1 %,
Leaching temp. : 25 °C

一方, 水浸出と同様に pH 4.94 の 2 % 過酸化水素 (H₂O₂) 水溶液で浸出したときのバナジウム, ニッケル, マグネシウム, カルシウムおよび鉄の浸出率はそれぞれ 95.8 %, 96.5 %, 98.9 %, 99.1 % および 80.7 % で, 浸出後の pH は 2.48 であった。過酸化水素水溶液で浸出することにより, 各金属成分の浸出率は著しく向上したことから過酸化水素水溶液による浸出を検討した。

3・1 浸出時間の影響

pH 5.20 の 1 % H₂O₂ 溶液により固液濃度 10 g/dm³, 25 °C で浸出したときの浸出時間とバナジウムおよびニッケルの浸出率の関係を Fig. 2 に示す。バナジウムとニッケルの浸出率は浸出時間 5 min で 97.4 % と 95.9 % で, 120 min との浸出率の差はバナジウム, ニッケルとも 1 % 以下であった。

なお, 浸出後の pH は浸出時間 5 min から 120 min の範囲では 2.65 と一定で, 浸出時間による浸出後の pH 差はなかった。

3・2 浸出温度の影響

浸出温度 25 °C, 40 °C, 60 °C および 80 °C で, pH 4.92 の 2 % H₂O₂ 溶液により固液濃度 10 g/dm³ で, 60 min 浸出したときの浸出温度の影響について検討した。

25 °C でのバナジウムとニッケル浸出率は 98.4 % と 96.9 % で, 浸出温度が高くなるに従ってバナジウムとニッケルの浸出率は低下し, 80 °C では 93.7 % と 90.8 % となり, 25 °C と 80 °C との浸出率の差はバナジウムが 4.2 %, ニッケルが 4.3 % であった。浸出温度は常温で十分であるものと考えられる。なお, 浸出後の pH は 25 °C で 2.64, 80 °C で 4.05 であった。

3・3 過酸化水素濃度の影響

種々の濃度の過酸化水素水溶液により, 固液濃度 10 g/dm³, 25 °C で 60 min 浸出したときの過酸化水素濃度と浸出率の関係を Fig. 3 に示す。

バナジウムおよびニッケルの浸出率は, H₂O₂ 濃度が高くなる

Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide concentration.
Solid-liquid density : 10 g/dm³, Leaching temp. : 25 °C, Time : 60 min

Fig. 4 Effect of solid-liquid density.
H₂O₂ conc. : 4 %, leaching temp. : 25 °C, Time : 60 min

に従って増加し、5 % H₂O₂ 濃度では 99.3 % および 98.8 % となり、浸出液の pH は 2.55 であった。なお、Fig. 3 には示していないがマグネシウムおよびカルシウムの浸出率はいずれの過酸化水素濃度においても、バナジウムの浸出率よりも高かった。

3・4 固液濃度の影響

pH 4.63 の 4 % H₂O₂ 溶液により 25 °C で 60 min 浸出したときの固液濃度と浸出率の関係を Fig. 4 に示す。

バナジウムおよびニッケル浸出率は固液濃度が高くなるに従って低下したが、固液濃度 10 g/dm³ と 100 g/dm³ とのバナジウムとニッケルの浸出率の差はそれぞれ 3.9 % と 1.8 % であり、固液濃度の影響はバナジウムに比べてニッケルの方が少なかった。なお、固液濃度 60 g/dm³ でのバナジウムとニッケルの浸出率は 98.7 % と 98.0 % であった。

一方、浸出液の pH は固液濃度 10 g/dm³ で 2.59、100 g/dm³ で 1.96 と固液濃度が高くなるに従って低下した。

3・5 pH の影響

固液濃度 10 g/dm³ で 60 min 浸出したときの浸出後の pH とバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムの浸出率の関係をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

過酸化水素を含む弱酸性溶液による浸出では硫酸酸性の弱酸性溶液のみによる浸出に比べて、いずれの pH においても各金属成分の浸出率は高くなった。pH が高くなるに従って過酸化水素による効果は大きくなり、pH 2.5 での 2 % 過酸化水素水溶液による浸出では pH 2.5 の水溶液のみの浸出に比べてバナジウムが 54 %、ニッケルが 13 %、マグネシウムが 8 % 浸出率が高くなり、いずれの浸出率も 95 % 以上となった。

オリマルジョン燃焼灰を過酸化水素水溶液で浸出することにより、バナジウムをすべて 5 価のイオンで浸出することが可能であるため、浸出液からのバナジウムの回収において酸化処理工程を省くことができるものと考えられる。なお、2 % の過酸化水素を含む pH 2.0 の溶液で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それぞれ 98.9 %、99.2 % および 99.4 % であった。

3・6 pH 調整剤の影響

オリマルジョン燃焼灰から有価金属を効率よく浸出するためには、浸出液の pH を調整する必要がある、pH 調整剤として塩酸、硫酸および硝酸を用いて、それぞれの酸で種々の pH に調整した溶液および種々の pH に調整した 2 % の過酸化水素水溶液により、それぞれ固液濃度 10 g/dm³、25 °C で 60 min 浸出した。

その結果、バナジウム、ニッケルおよびマグネシウムは、塩酸、

Fig. 5 Relationship between extraction of vanadium and pH.
Solid-liquid density : 10 g/dm³, Leaching temp. : 25 °C, Time : 60 min

Fig. 6 Relationship between extraction of nickel and pH.
Solid-liquid density : 10 g/dm³, Leaching temp. : 25 °C, Time : 60 min

Fig. 7 Relationship between extraction of magnesium and pH.
Solid-liquid density : 10 g/dm³, Leaching temp. : 25 °C, Time : 60 min

硫酸および硝酸のいずれの溶液においてもほぼ同じような浸出傾向を示し、酸の種類による各金属成分の浸出率の差はほとんどなかった。また、過酸化水素を含む水溶液での浸出においてもほぼ同様であった。

オリマルジョン燃焼灰には多量の硫酸塩が含まれており、浸出液には硫酸イオンが溶解してくることから、後処理のことを考慮すれば、pH 調整剤としては硫酸が有効であるものと考えられる。

4. 結 論

オリマルジョン燃焼灰からの有価金属の浸出を目的として、過酸化水素水溶液による浸出を検討した結果、pH 2 の 2 % 過酸化水素水溶液により、25℃ で 60 min 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いずれも 98 % 以上であった。オリマルジョン燃焼灰を過酸化水素を含む弱酸性溶液で浸出することにより、オリマルジョン燃焼灰からバナジウム、ニッケルおよびマグネシウムを効率よく浸出することが可能であった。

また、浸出液の pH の調整に使用する酸は硫酸、塩酸および硝酸のいずれもほぼ同じ抽出傾向を示した。オリマルジョン燃焼灰

の浸出液には硫酸イオンが溶解してくることから、後処理のことを考慮すれば、浸出液の pH の調整に使用する酸は硫酸が有効であるものと考えられる。

なお、オリマルジョン燃焼灰は、三菱化学(株)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。

引 用 文 献

- 1) 豊田隆治・中嶋靖史：火力原子力発電，Vol. 42，p. 176-180，(1990)
- 2) 高松宏至：PETROTCH，Vol. 16，p. 1094-1098，(1990)
- 3) 竹本克己：エネルギー・資源，Vol. 15，p. 229-234，(1994)
- 4) 佐藤完二：工業レアメタル，No. 106，p. 30-33，(1993)
- 5) 富田正夫：工業レアメタル，Vol. 65，p. 94-95，(1978)
- 6) 六川暢了：資源処理技術，Vol. 37，p. 63-69，(1990)