

重油火力における燃焼灰の資源化・有効利用

— 重油燃焼灰からバナジウム回収 —

Resources Recycling from Oil Fired Ash of Oil Power Plants

— Extraction of Vanadium from Oil Fired Ashes —

塚 越 邦 光*

Kunimitsu Tsukagoshi

1. はじめに

現在、当社では電力会社で発生している重油灰の処理を引き受け、それに含まれる有価金属（バナジウム、ニッケル）を回収し、再資源化処理を行っている。全国で重油火力発電所が数多く建設されて以来今日まで広域的に重油灰を収集し、効果的に処理を行い、金属を有効に回収する「地球環境に優しい化学会社」を目標にリサイクルを進めてきた。

このリサイクルシステムは発生した産業廃棄物が燃焼により減量化され、また回収した有価金属が化学金属メーカーにとっては資源の乏しい貴重なレアメタル原料として有効利用されるため、これからの地球規模の環境対策の先取りとして重要なシステムと考えている。

今後はその回収技術だけでなく回収されたレアメタルがさらに新しい材料として開発され、利用できるような研究を進めていきたい。

2. 沿革

当社は昭和30年から日本の国内砂鉄銹の鉱さい中に含まれるバナジウム精練の研究を行い、昭和33年わが国で初めてバナジウム化合物の製造事業を開始した。この頃から全国で重油火力発電所が建設されていたが、かねてから当社は原油中に微量のバナジウムが含まれていることに着目し、メーカーとしてその行方を追っていた結果、重油中のバナジウムは、重油火力のボイラーで燃焼され燃焼過程でアッシュ分としてボイラーの炉底に沈着濃縮し、一部は未燃灰とともに飛散しマルチサイクロンなどの集塵装置で回収されていることを確認した。

* 新興化学工業(株)環境事業部部长
〒592 大阪府堺市築港新町3-27-13

昭和38年重油専焼火力発電所の稼働開始と共にここから発生する燃焼灰を原料にバナジウムの生産を軌道に乗せた。

昭和40年代に入って、電気集塵器（EP）の設置にともなって発生したEP灰を処理するため、昭和48年堺にEP灰の専用再資源化処理工場を建設し、全国の発電所のボイラーのEP灰を引き受け、処理するに至った。

また、合わせてバナジウム資源回収のための一貫システムを開発し、バナジウム製品の生産能力を増強し、国内の鉄鋼メーカー、触媒メーカー等に、バナジウム化合物を供給した。

バナジウムの主な用途は、一般的には鉄筋建築・瀬戸大橋などに使われる橋梁等の構造用鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼、高張力鋼、工具鋼などの鉄鋼添加剤である。ほかに硫酸製造用の硫酸触媒、化学合成用の酸化触媒、発電所の排ガス対策のNO_x除去用の脱硝触媒、合成ゴムの重合触媒などの触媒向け薬剤及び航空機のジェットエンジン・発電所のタービン翼・ゴルフのチタンヘッドなどの部材である軽量・耐熱耐腐食性・強度に優れているチタン合金（Ti-6Al-4V）用などがある。最近では二次電池にも用途が広がりをみせている。レアメタル資源がない日本の産業にとって資源回収は必要不可欠なものと思われる。

3. バナジウムの原料

バナジウムはクラーク数が0.015（順位23）で地殻中の存在量は150ppmで銅、錫より多い¹⁾にも関わらず、バナジウム鉱石として経済性にすぐれた鉱石は少なく、鉄鉱石などに共存成分等として存在し、主に南アフリカ、ロシア、中国の磁鉄鉱に多く含まれる。早くから南アフリカでは磁鉄鉱²⁾よりバナジウムを生産しており、わが国のバナジウム製品は、現在でもここ

からの輸入に多くを依存している³⁾。

また、化石燃料である石炭、石油、及びオイルサンド等^{4) 5)}にもバナジウムは微量(20~300ppm)含まれている。これらが燃料として使用されると燃焼段階でAsh中にバナジウム分が濃縮される。石炭の場合は灰分が10%以上あるので石炭灰(フライアッシュ)のバナジウム品位は極めて低い。これに比べ重油は灰分が0.1%以下と少ないため重油灰のバナジウム品位は高く、原料として利用できる。

この他、鋳業の副産物としてアルミ精練(ボーキサイト)、チタン精練(イルメナイト)などがあり、また使用済となった触媒、最近では新燃料として注目されるアスファルト、ベネズエラのオリマルジョン⁶⁾、カナダのオイルサンド等の燃焼灰はこれからの重要なバナジウム原料と考えられる。

4. 重油灰処理工程

4.1 重油灰の種類

重油灰とは一般的に重油専焼のボイラーの燃焼時に発生する灰を言うが、ボイラーの水管や、熱交換器(エコノマイザー)、炉底等に沈着するものは、重油中のAshが主成分でありボイラースラグ(燃えがら)などと称しバナジウム品位は比較的高く数%~20%近くある。

一方、排ガス中に未燃分とともに飛散した煤(ダスト)は電気集塵器等で捕集されEP灰(原・重油煤)などと称し、非常に細かい微粒子状のものである。主成分は未燃カーボンであり、他に灰分と、排ガス中にSO₃が一部生じるのでアンモニアが注入されるため硫

表1 EP灰平均組成

C%	S%	NH ₃ %	V%	Ni%
40-70	3-10	1-10	0.3-0.8	0.2-0.5

表2 EP灰産出別組成(例)

種類	V%	C%	S%	N%	Ash%
Dry					
A	0.1	77.5	2.8	0.4	6.7
B	0.3	59.1	4.7	3.2	16.2
C	0.1	81.5	1.5	0.2	5.6
D	0.7	30.5	15.9	11.0	4.3
E	0.1	79.9	1.6	0.4	4.3
F	0.8	47.3	12.4	6.4	6.5
G	2.4	0.6	23.4	13.6	14.9
H	0.9	38.4	14.5	10.2	3.1
I	0.5	44.0	9.0	5.8	20.5

安分が含まれている。バナジウム品位は0.1~0.8%程度である。EP灰の組成は、各発電所で使用する燃料の産地、種類、ボイラーの燃焼方法により様々である。

表1に平均的な組成を、表2に産出別組成例を示す。

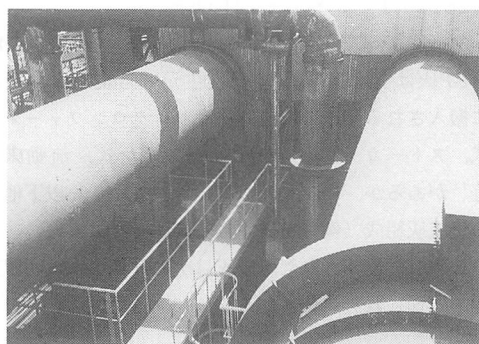
4.2 EP灰(原・重油煤)の処理工程

EP灰は硫安分の多いものは前処理水洗を行い、ここで未燃カーボンを含む不溶解成分と可溶成分に分離する。可溶成分には硫安の他、溶解したバナジウム分が含まれている。水に溶解したバナジウム分はVケーキ(VO(OH)₂・nH₂O)として回収する。不溶解成分にはカーボンの他バナジウム分が残っており、次の焼成炉(キルン)で、およそ800度~1,000度で焼成する。ここで大部分の未燃分を燃やし、自然炉(キルン)で空気を吹き込み完全に焼却する。焼成灰は元のおよそ1/10~1/20となり、表3に示す様にバナジウム品位の高いV原料(焼成灰)となる。図-1に当工場EP灰の処理工程を示す。

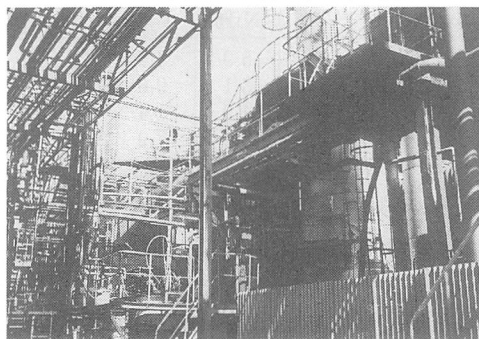
焼成炉からの排ガス処理は以下の方法でおこなう。

表3 焼成灰の平均組成

V%	Ni%	C%	S%
7.1	3.6	0.2	0.5



焼却炉



排煙脱硫装置

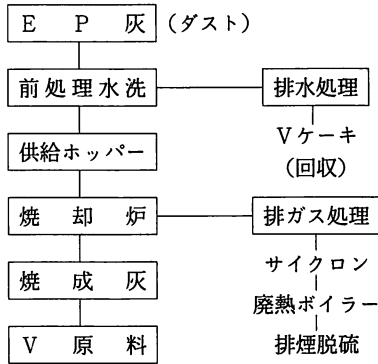
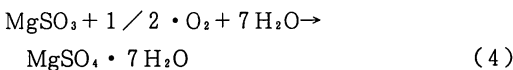
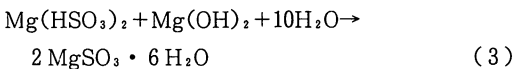
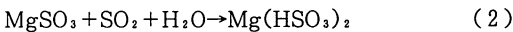
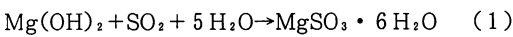


図-1 EP灰処理工程

まず排ガスをマルチサイクロンに通し、粉塵を捕集する。次に廃熱ボイラーを通し廃熱を回収し、吸収塔で、脱硫を行う。

脱硫はマグネシア水溶液を用い吸収塔で循環し、亜硫酸ガスを亜硫酸マグネシウムとして吸収する。

(1) ~ (4)



EP灰は当社以外に、一部発生元でも焼成され当社に搬入される。その焼成方法はサイクロンファーネス式、ストーカー式、ロータリーキルン式、流動床式等⁷⁾があるが、いずれも実用化されている。以下他社の焼成灰組成(例)を表4に示す。

こうして焼成された焼成灰は次のバナジウム回収工程で処理され製品化される。

表4 他社焼成灰組成(例)

種類	V%	Ni%	C%	S%
A	12.4	5.9	4.2	1.1
B	3.8	3.1	9.6	2.3
C	9.3	4.9	1.4	0.9
D	1.7	3.2	7.9	0.2

4.3 バナジウムの回収工程

上記4.2の焼成灰と定修時にボイラーから取り出されたボイラスラグを他のV原料とともに混合し以下バナジウム回収工程の原料とする。

ボイラスラグの標準組成を表5に、発生所別組成

表5 ボイラスラグ標準組成(例)

V%	Ni%	Fe%	Al%	Mg%	Ca%	Si%
6.7	4.5	4.1	3.4	3.1	2.3	7.6

表6 ボイラスラグの発生所組成例

種類	V%	Ni%
A	6.6	3.0
B	1.3	1.7
C	9.3	4.9
D	14.6	5.8
E	5.8	6.1
F	16.5	7.8
G	0.3	0.8
H	2.3	6.5

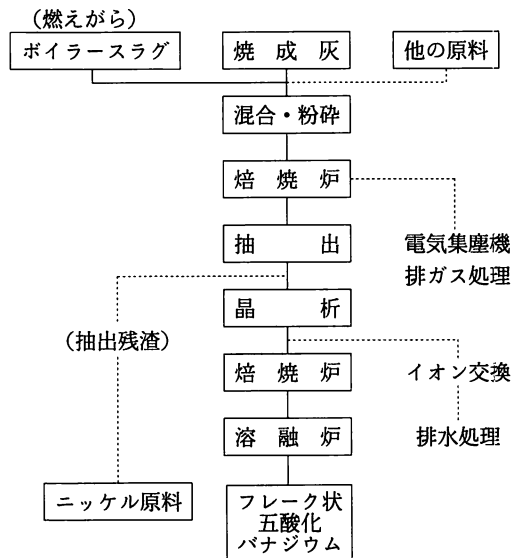


図-2 バナジウムの回収工程

例を表6に示す。

バナジウムの回収工程は図-2に示す。

まず混合された原料をボールミルで粉砕し、アルカリ薬剤と混合し焙焼炉で酸化焙焼する。

焙焼されたバナジウム成分は水に可溶なものとなり抽出工程でバナジウムの溶解した溶液と抽出残渣に分離される。この抽出残渣にはニッケル分が濃縮される。

一方、バナジウム溶液は晶析工程でバナジウム酸アンモニウムの結晶となり母液と分離される。得られた結晶は焙焼炉で脱アンモニアし、五酸化バナジウム(V₂O₅)の粉末とする。これを溶融し成型機で成型すると、フレック状のV₂O₅が得られる。これらは鉄鋼用に販売される。化学用にはバナジウム酸アンモニウムを精製し、高純度のV₂O₅とする。

なお、抽出残渣は全量ニッケル原料としてニッケルメーカーに販売する。

4.4 排水からのV回収

当工場における排水は主として晶析工程で発生する排液、原料の前処理工程でVケーキを回収した排液などがあるが、これらの液はバナジウムが0.1g/l～数g/l残っている。

これらの微量濃度のものを回収するのは鉄イオン等と共沈し回収する方法（凝集沈殿法）が一般的であるが、回収泥はバナジウム濃度が低くそれよりバナジウムを回収するにはコスト高となる。そのためイオン交換体を用いて回収すると再び高濃度のバナジウム液が得られるためこの方法が最も良いと思われる。

排液中のバナジン酸の形態は水素イオン濃度、バナジン酸の濃度により、VO₃⁻、H₃[V₂O₇]⁻、H₃[V₅O₁₆]³⁻、H₂[V₄O₁₇]⁴⁻、等考えられる。このバナジウム液はイオン交換体に吸着するものと考えられる。

イオン交換体 1 l 当たりバナジウムの最大吸着量（交換容量）は60g～110g/l-Reとなる。吸着されたバナジウムはアルカリによって脱着できる。

脱着液量によるがV=25～50g/lの高濃度のV含有液が選択的に回収できる。

なお、イオン交換での処理水V濃度はV=0.001g/lであり、回収された高濃度のバナジウム含有液は前工程の抽出工程にもどされる。

(Re: 塩基性陰イオン交換体)

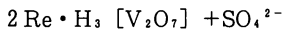
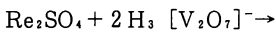
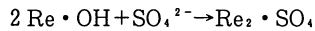


図-3 排水からのV回収

5. バナジウム製品

5.1 五酸化バナジウム (V₂O₅)

バナジウムの用途はおよそ9割が鉄鋼用で、残りは

化学用である。鉄鋼用にはV₂O₅を溶融しフレーク状にして、フェロバナジウム (FeV) の原料としてフェロアロイメーカーに販売する。

他に化学用は用途によりV₂O₅粉末、高純度製品に加工し、販売する。

表7に当社の鉄鋼用V₂O₅及び化学用V₂O₅ (F～FFF) の製品規格値を示す。

参考までに日本の鉄鋼用需要は、V₂O₅として換算し6,000t～7,000tと推定できる。表8に日本の五酸化バナジウムの輸入推移を、また最近はフェロバナジウ

表7 五酸化バナジウム (V₂O₅) 製品規格値

グレード	V ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	S%
フレーク	98以上	1.0以下			0.05以下
F	98以上	0.2以下	0.2以下	0.1以下	0.5以下
FF	99以上	0.2以下	0.1以下	0.1以下	0.2以下
FFF	99.5以上	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.01以下

表8 五酸化バナジウムの輸入推移

(単位: 数量=MT, 単価=千円/t)

国名 \ 暦年	1994年	1995年	1996年
韓国		15	
中国	1,554	1,900	1,590.8
台湾			
英国		36.4	
オランダ		51.2	
ドイツ	1		
スイス	60		
ロシア		2.7	16.5
カナダ			
米国	27.3	59.4	18.3
南アメリカ	2,858.5	2,854.8	3,049.5
合計	4,500.8	4,919.6	4,675.2
単価	315.8	637.7	725.6

(合金鉄年鑑1997)

表9 フェロバナジウム需給実績

暦年	生産	輸入	消費
1994年	3,458	1,021	4,644
1995年	3,823	1,336	4,955
1996年	4,103	1,281	5,260

表10 五酸化バナジウム需給実績

暦年	輸入	消費
1994年	4,500.8	4,149
1995年	4,919.6	4,725
1996年	4,675.2	4,905

表11 五酸化バナジウム需要推定 (V₂O₅換算)

暦年	鉄鋼用V ₂ O ₅ (FeV用)
1994年	6,111※
1995年	6,520※
1996年	6,921※

※FeVのV含有品位を平均70% (V80%物65%, 50%物35%) とし、収率を95%として表9のFeV消費量より算出した。

ムとしても輸入が増加しているが、表9にフェロバナジウムの需給実績を、表10に五酸化バナジウムの需給実績を、表11に国内の五酸化バナジウム需要推定を示す。

5.2. その他バナジウム製品の製造

(1) バナジウム塩化物

耐熱、耐候性の優れた合成ゴムの重合触媒にオキシ塩化バナジウム (VOCl₃)、四塩化バナジウム (VCl₄)、三塩化バナジウム (VCl₃) を製造している。

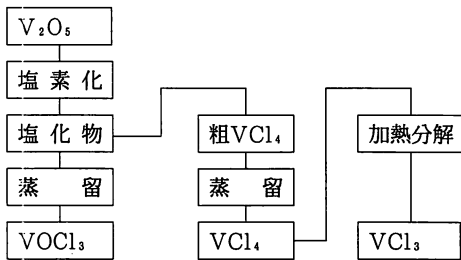


図-4 塩化バナジウム工程

その他有機金属化合物として以下のものがあり合成ゴムの重合触媒、樹脂の硬化剤に使用される。

- バナジルアセチルアセトネート VO (AcAc)₂
- バナジウムアセチルアセトネート V (AcAc)₃
- バナジルアルコレート VO (OR)₃
- VO (OR)₂Cl
- VO (OR) Cl₂

R : C_nH_{2n+1} n = 1 ~ 3

(2) Vの低級酸化物及び金属バナジウムの製造

バナジウムの低級酸化物は、合金製造用、電子材料用などの用途が考えられる。

これらにはV₆O₁₃、V₂O₄、V₂O₃の低級酸化物がある。

V=95%min. の金属バナジウムの他、Al-Vなど母合金の製造も可能である。

6. 使用済排ガス脱硝触媒よりバナジウムの回収

火力発電所のボイラーで燃焼時に高温になると

NO_xが発生するが、このNO_xを分解低減させるために脱硝触媒があり、バナジウム系触媒が使用されている。

これら使用済触媒にはバナジウムが数%あり、当社にとっては貴重な原料となっており、これら使用済触媒はまた触媒メーカーに戻される場合もあり、当社ではこれを引き受け、再資源化処理を行いバナジウムを回収している。

7. おわりに

当社の特徴は重油火力発電所における燃焼灰の中にある有価金属を、カーボン分を焼成することや、排水をイオン交換処理をすること等により完全に回収し、資源化を行い、さらに高純度の製品まで加工し、有価金属の有効利用を行うものであり、廃棄物が出ない循環型社会の構築に向けたリサイクルの先取りとして重要なシステムと考えている。なお、バナジウムは日本のレアメタルの備蓄7品目⁹⁾の1つにもあげられていることからしても意義深いものと思われる。

また、IEAの勧告により新たな石油火力の建設が抑制されている中、近年のエネルギー多様化の意味からも新燃料の検討が進められているが、バナジウムの含有量が高いものはその燃焼灰が貴重な原料となるため、当社はこうした燃焼灰も引き受け、廃棄物の全く出ない100%リサイクルを続けられるよう、処理技術の向上、開発に挑み、バナジウムの有効回収に力を尽くしていきたい。

参考文献

- 1) 鉄鋼と合金元素；日本学術振興会、(1967)、556~557.
- 2) A. L. Guise-Brown, M. G. Atmore, THE RECOVERY OF VANADIUM PENTOXIDE AT TRANSVAAL VANADIUM, LTD, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, April (1968), 397 ~404.
- 3) 合金鉄年鑑；テックスレポート (1997)
- 4) 山田隆章, 重質油の分解・ガス化・脱硫技術, 化学工学, 38巻第8号 (1974)
- 5) 中村悦郎, 小口勝也, 若林孟茂, 中山哲男, 坂部孜, J. Japan Petrol. 21巻, 6号 (1978), 399~404.
- 6) 豊田隆治, 中嶋靖史；火力原子力発電, 42巻, 10号 (1991)
- 7) 小野哲男, 星沢欣二, 鈴木治朗, 石原義巳；火力原子力発電, 24巻, 12号 (1973)
- 8) 資源エネルギーデータ集；資源エネルギー庁 (電力新報社) (1997), 164