

重質油ガス化プロセスにおいて生成するすすからの 有用金属の工業的回収方法

著者	吉森 忠彦, 高橋 武重, 甲斐 敬美
雑誌名	石油学会誌=Journal of the Japan Petroleum Institute
巻	43
号	6
ページ	403-408
別言語のタイトル	Metal Recovery System from Soots Produced by the Gasification Process for Heavy Oil Residue
URL	http://hdl.handle.net/10232/00000418

[一般論文]

重質油ガス化プロセスにおいて生成するすすからの
有用金属の工業的回収方法

吉森 忠彦, 高橋 武重*, 甲斐 敬美

鹿児島大学工学部応用化学工学科, 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

(2000年6月23日受理)

重質油の残さを無触媒で部分燃焼的にガス化するプロセスは、残さの有効利用法として魅力ある方法の一つである。この系は還元雰囲気下で行われるため、鉄、バナジウムおよびニッケルを含む炭素（すすと言う）が生成する。このすすに含まれるニッケルおよびバナジウムを有効に回収することを目的として、硝酸、硫酸あるいは硫酸/硫酸アンモニウム水溶液による抽出実験を行い、金属抽出率に及ぼす操作条件の影響について検討した。

ガス化装置から生成したすすをそのまま用いると、バナジウムは80%以上回収できるが、ニッケルの回収率は20%程度と低かった。この原因は、ニッケルが硫化物として存在するため、硫酸への溶解性が小さいためと考えられた。すなわち、ニッケルの溶解性を向上させるには、ニッケル硫化物を酸化物にする必要があった。そこで、すすを部分酸化した試料を用いて抽出実験を行ったところ、酸化率が90%以上のすすを用いると80%のニッケルが回収された。さらに、ニッケルおよびバナジウムの抽出率に及ぼす溶液の組成と溶液量等について検討した。これらの結果から、金属を効率よく回収するための条件を設定し、この回収法を工業的に行うための概念的なフローシートを提案した。

1. 緒言

わが国で利用される第1次エネルギー源が石油から石炭あるいは天然ガスに移行する一方、石油系エネルギーではガソリンあるいは灯油のような軽質油の需要が増大している^{1)~4)}。このようなエネルギーの消費パターンの変化を受けて、重質油の軽質化が盛んに行われるようになっており、この傾向は今後ますます強まるものと思われる。これに伴って、より劣悪な品質の重質残さが発生し、この重質分の有効利用の試みがなされるようになった。この有効利用法の一つとして、無触媒下の部分酸化反応でガス化し、化学原料として活用するのが有望と考えられている。Fig. 1には、このような重質油のガス化処理法の一例を示す。この方法では、原料中の硫黄化合物は、一酸化炭素あるいは水素ガス中に硫化水素あるいは硫化カルボニルとして混在し、窒素化合物は分子状窒素になるところに特徴がある。しかしながら、重質留分の大規模なガス化にはいくつかの問題点がある。その一つは重質留分に濃縮されたニッケルおよびバナジウムのガス化反応器へのたい積である。原油中の80%の金属が重質留分に濃縮されていると言われている。これらの金属成分が装置内で析出・固化して極めて除去困難な硬質の固形物を生成し、最悪な場合装置の閉そくに至ることが知られている⁵⁾。このような観点から重質留分に含まれる金属の除去は重要な課題になっている。一方、バナジウムあるいはニッケルは有用な金属であり、回収することができれば、重質留分は貴重な金属資源とみなすことが可能である⁶⁾⁷⁾。

重質留分のガス化装置における流れ方向の金属化合物の分布についてはいくつかの報告がある^{5)8)~10)}。これをまとめると、

一部は発生する一酸化炭素と反応して、金属カルボニルになり下流側に移動する。その他の大部分の金属はガス化に伴って発生する炭素（以下、すすと呼ぶ）とともに移動し、急速冷却のため噴霧される水によってガスから除去され、水スラリーとなってガス化装置から除去される。このすすは、冷却水から分離された後、原料の重質留分と混合されて再利用されている。金属を回収するのは、Fig. 1の斜線部に示すようにこのすすから行うのが合理的と考えられた。

重油専焼ボイラーにおいて、生成するすすあるいはスラッジからバナジウムが回収されている⁶⁾⁷⁾¹²⁾¹³⁾が、この系では酸化雰囲気であるため、バナジウムおよびニッケルは酸化物として存在している。しかしながら、ガス化装置では還元雰囲気であり、これらの金属は硫化物あるいは炭化物として存在していると考えられ、ボイラーで生成するスラッジからの結果を利用することができない。

本研究では、石油重質留分を還元雰囲気下で操作するガス化装置内において、生成するすすに含まれる金属がどのような化合物として存在しているかを明らかにする。また、このようなガス化装置の長期操業を確保すると同時に貴重な資源を回収する技術を開発するための基礎的データを得ることを目的として研究を行った。さらに、工業的に価値があると考えられる金属回収率を達成するための手段について実験的に検討した。

2. 実験方法

実験に使用したすすは、重質原料油を一日あたり350トン処理する能力のある中規模のコマーシャルプラントから冷却水とともに排出されたスラリーに軽質の炭化水素を加えて抽出し、これを乾燥して得た。この粒子は炭素の微細粒子が凝集したものであり、ふるい下分布としての粒径分布をTable 1に示し

* 連絡先

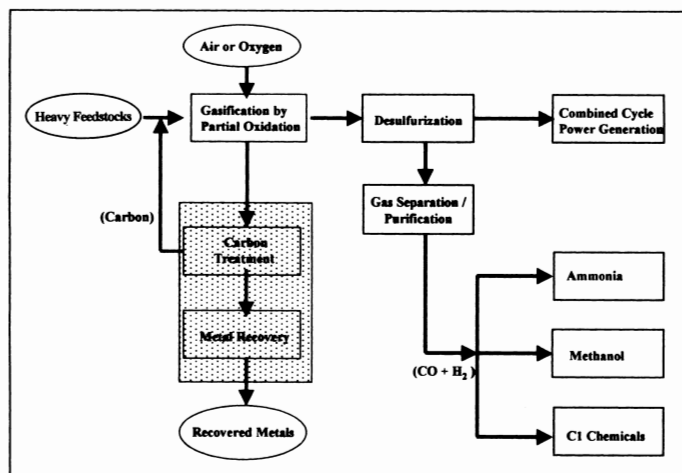


Fig. 1 Simplified Flow Diagram for Gasification of Heavy Feedstocks

Table 1 Particle Size Distribution of Coagulated Soot⁵⁾

Screen [mesh]	Distribution [wt%]
20 over	1
20-48	16
48-65	20
65-100	36
100 under	27

た。65メッシュよりも小さなすすが全体の2/3近くを占めている。使用したすすの元素分析値をTable 2に示した。固定炭素が92%、揮発分が7.5%であった。また、回収の対象となる金属としては鉄、ニッケル、バナジウムが存在している。

すすから金属を抽出するための実験は、内容積2000 mlの広口瓶にタービン型のかくはん機を取り付けた簡単な装置を用いて行った。これにTable 2に示した組成のすすを5~50 g(標準的な実験では20 g)を添加し、これに所定量の抽出試薬(標準的な実験では380 g)を加え353 Kにした恒温槽内で所定時間(標準的には1時間)抽出を行った。抽出液量/未処理換算すす量比は、9から19まで変化させたが、抽出操作実験の容易さから、ほとんどの実験では19とした。抽出終了後、ろ過によってすすと抽出液を分離した。金属濃度の測定は原子吸光法を用いた。なお、各金属濃度の分析を正確に行うため、次のような前処理を行った。ニッケルイオンは、弱アンモニウム塩基性の状態で、ジメチルグリオキシムと反応させ、生じたニッケル錯イオンをクロロホルムで抽出し、さらに希塩酸で逆抽出する。この操作を再度繰り返し濃縮した後、原子吸光度計用試料とした。また、バナジウムはオキシムと反応させ、生成した錯イオンをクロロホルムで抽出して、原子吸光度計用試料とした。

後述する予備実験の結果、抽出率が設定した値よりも低かったため、すすを抽出する前に部分酸化して、実験に供した。部分酸化法として各種方法を試みたので、それぞれの実験方法については実験結果の項で説明する。

Table 2 Chemical Composition of Soot⁵⁾

Compound	Composition [wt%]
Carbon	92.0 or high
Volatile matter	7.5 or lower
Ash	0.29
Chloride as Cl	0.0007
Sulfide as S	0.09
Silica	0.007
Fe	0.069
Ni	0.085
V	0.0003
Al	0.004
Cr	0.00007
Na	0.001

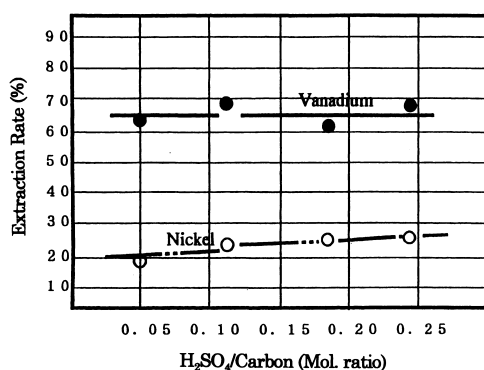
3. 実験結果および考察

Table 3には、抽出剤選定のための予備実験の一例を示す。硫酸、硝酸、硫酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウム/硫酸混合液の4種類を用い、その抽出条件を併せて記載した。すす50 gに抽出液950 gを添加し、353 Kで1時間抽出したときのニッケル、バナジウムおよび鉄の抽出率を示した。硫酸、硝酸および硫酸アンモニウム/硫酸系におけるバナジウムの抽出率は90%を超えているが、ニッケルの抽出率は40%以下に留まった。硝酸系は処理後の炭素がニトロ化される可能性があること、また硫酸アンモニウム系は金属の抽出率が低いことから除外して、硫酸および硫酸/硫酸アンモニウムを抽出剤候補として選び、以下の抽出実験を行った。

硫酸を抽出剤として、金属の抽出率に及ぼす硫酸/炭素のモル比の影響について検討した結果をFig. 2に示す。本抽出実験は反応温度343 K、抽出時間1時間で行った。硫酸/炭素比の増加とともにニッケルの抽出率はわずかに増加したが、バナジウムのそれはほとんど影響を受けずに65%程度と一定になった。しかしながら、ニッケルの抽出率の低さは、実用化のレ

Table 3 Effects of Solution and Extraction Conditions on Extraction of Metals

Solution, conditions	Extraction [%]		
	Ni	V	Fe
H ₂ SO ₄ Acid = 21.1% H ₂ SO ₄ /C = 4	35.4	98.0	45.9
HNO ₃ Acid = 21.1% HNO ₃ /C = 4	36.0	96.8	37.2
(NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ Acid = 2.6% (NH ₄) ₂ SO ₄ = 10.5% H ₂ SO ₄ /C = 0.5 (NH ₄) ₂ SO ₄ /C = 2	31.2	90.5	32.6
(NH ₄) ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ = 10.5% (NH ₄) ₂ SO ₄ /C = 2	23.8	53.2	

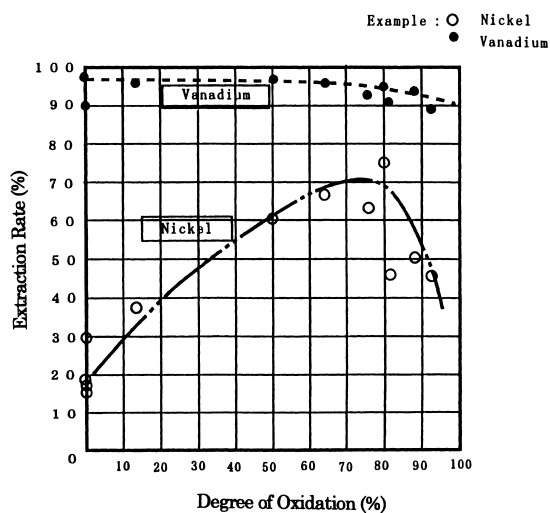
Fig. 2 Effect of H₂SO₄/Carbon Ratio on Extraction of Metals

ベルとして考えている 80% には到達していなかった。この原因を追究するため、小型の電気炉を用いて還元雰囲気下で重質油を加熱処理して揮発分を除去した。このように処理したすすの X 線回折パターンを測定したところ、ニッケルは硫化ニッケルと酸化ニッケルの混合物として存在していた。この中で、酸化ニッケルは硫酸に溶解するが、硫化ニッケルがほとんど溶解しないことを見出した。そこで、すすを部分酸化して、炭素を燃焼させると同時に硫化ニッケルを酸化ニッケルとして溶解しやすい状態に変えることを試みた。

部分酸化は所定量の乾燥したすすを 873 K に保たれた電気炉内に酸化に必要な時間だけ挿入して加熱し、炉から取り出した後、空气中で放冷した。酸化率を上げる時にはこの操作を繰り返した。酸化率は Eq. (1) から計算した。

$$\text{酸化率} = [1 - (\text{酸化後に残存するすすの質量} / \text{乾燥すすの質量})] \times 100 \quad (1)$$

10~95% までの酸化率の異なるすすを調製し、硫酸で抽出を行ったところ、ニッケルの抽出率は酸化率とともに著しく変化した。Fig. 3 には、金属の抽出率に及ぼす酸化率の影響を示す。バナジウムの抽出率は、酸化率によらず、常に 90% 以上の高い値を示したが、酸化率が 80% を超えると徐々に減少す



Extraction time = 60 min.

Fig. 3 Effect of Oxidation Degree on Extraction Rate

る傾向を示した。一方、ニッケル抽出率は、酸化率が 80% 付近で極大値 70% を示し、それよりも高い酸化率では減少する傾向を示した。高酸化率のすすからの金属回収率が減少する原因は、残存するすすが硬くて締まった状態になっていて、これに含まれるニッケルあるいはバナジウムが抽出液と接触しにくいと推定された。そこで、高酸化されたすすの粒子径を 100 メッシュ以下になるよう粉砕して抽出すると、バナジウム抽出率は 95% 以上、ニッケル抽出率は 80% 以上になった。

Fig. 4 には、酸化率 24.5% のすすからのバナジウムおよびニッケルの抽出率と抽出時間の関係を示した。バナジウムは抽出開始後 100 分で抽出率が 70% に達するが、ニッケルは抽出速度が遅く、抽出開始後 500 分経過しても少しずつ抽出率が増加している。このようなバナジウムとニッケルの抽出率の差は、完全に酸化された重質油から金属を回収する際にも観察された。ニッケルの回収率を 60% 以上にするためには、200 分以上の抽出時間が必要であるが、実用的には経済性の観点から抽出時間の上限は 60 分と考えられ、これを制約条件として抽出条件の最適化を行った。

Fig. 5 に、90~95% (平均酸化率 = 91.9%) 酸化したすすを使用し、373 K で 1 時間抽出した時の金属の抽出率に及ぼす硫酸濃度比の影響を示す。抽出剤としては硫酸/硫酸アンモニウム比 = 0.5、水/(硫酸 + 硫酸アンモニウム)比 = 11.7 の溶液を基準液とし、抽出剤/未処理換算すす量 = 19 で一定とした。硫酸 + 硫酸アンモニウム混合液の硫酸量を基準液の 0.5~2.5 倍まで変化させ、これを硫酸濃度比とした。また、ここで未処理換算すす量を用いたのは、酸化率の異なるすすに含まれる金属量を一定にするためである。Fig. 5 に示すように、バナジウムの抽出率は硫酸濃度比によって大きく変化することはなかったが、ニッケル抽出率は硫酸濃度比を 2.5 にすると 90% を超えることが分かった。また Fig. 6 には、未処理のすすと酸化率 96.3% のすすを用いて、Fig. 5 と同一条件で抽出を行った時のニッケルの抽出率に及ぼす硫酸/水比の影響を示した。未

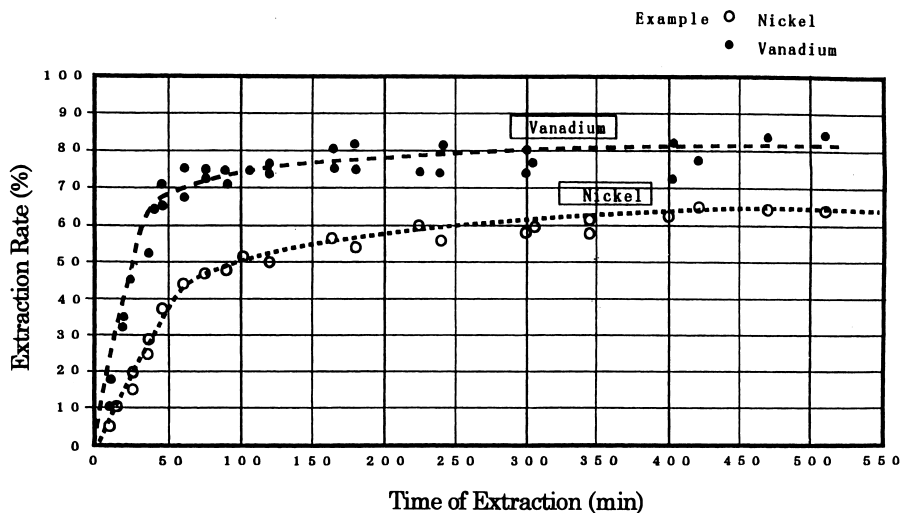


Fig. 4 Relationship between Extraction Rate and Extraction Time

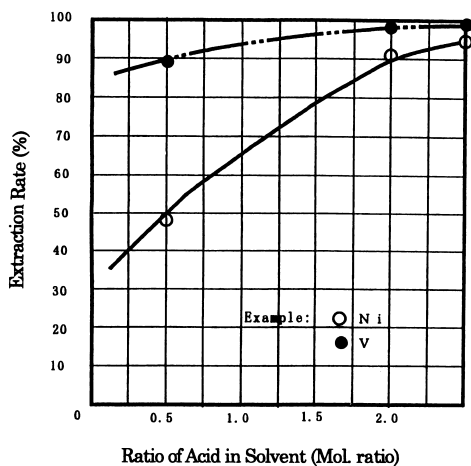


Fig. 5 Effect of Acid Concentration on Extraction of Metals

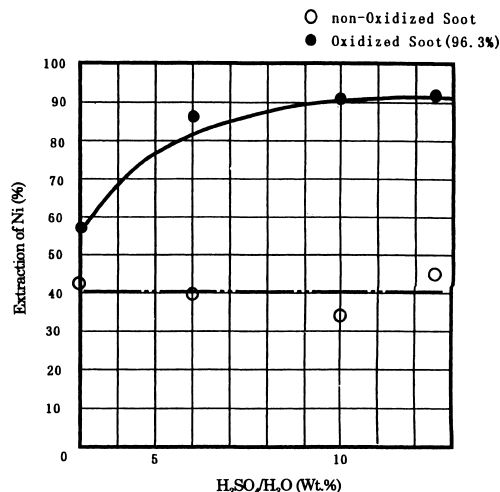


Fig. 6 Effect of Acid Concentration on Nickel Extraction

処理のすすでは、硫酸/水比によらず、ニッケル抽出率は40%程度の低い値に留まるが、酸化処理したすすでは、硫酸/水比を0.125にすると、90%以上のニッケルが抽出された。

バナジウムでは酸化処理を行わなくても硫酸あるいは硫酸/硫酸アンモニウム水溶液によって、90%以上の抽出率を得ることができる。一方、ニッケルでは酸化処理を行わないと20%程度の抽出率に留まるが、60%程度の酸化処理を行うことで、80%の抽出率が得られた。このように、ニッケルの回収には部分酸化処理が有効であった。

すすに含まれるニッケルおよびバナジウムをともに80%以上抽出するための条件の探索実験をまとめる。すすは金属を抽出する前に部分的に酸化する必要がある、その酸化率は80%以上が好ましい。そして、酸化処理したすすからの金属の抽出には硫酸/硫酸アンモニウム水溶液を使用する。硫酸濃度は5~10 wt%とし、抽出温度373 K、抽出時間は60~120分

が適当である。

4. 実験のまとめとスケールアップについて

前述した抽出実験のまとめおよび実用化を考慮したバナジウムおよびニッケル抽出条件をTable 4に示す。すなわち、すすの酸化率は90~95%にして、ニッケルの抽出率を向上させる。また、これまでの結果から、抽出溶液は硫酸と硫酸アンモニウムの混合液とし、硫酸/硫酸アンモニウム比を0.5とした。さらに、ニッケルとバナジウムを抽出するために必要な硫酸量から水/(硫酸+硫酸アンモニウム)比を11.7とした。抽出液/未処理換算すす量比はこれまでの結果から19とした。抽出温度を373 K、抽出時間を60分とすることで、ニッケルおよびバナジウムの抽出率を80%程度にすることが可能と考えられた。これらの抽出条件をもとにスケールアップの基礎となる金属回収プロセスの骨格を考えると、Fig. 7のようになる。この

Table 4 Recommended Procedures for Extraction of Metals in Soot

Pre-treatment	Partial oxidation
Degree of oxidation	90-95%
Solution	Aqueous solution of H ₂ SO ₄ and (NH ₄) ₂ SO ₄
	Composition:
	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ = 0.5
	H ₂ O/[H ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄] = 11.7
Solution/Fresh soot ratio	19
Extraction temperature	373 K
Extraction time	60 min

ような構成が実用化プロセスとして適していると考えた理由、および今後の問題点について述べる。実用化に際しては、類似のプロセスあるいはプラントでの知見あるいは経験を活用することが重要である。本プロセスのスケールアップにおいても類似のプロセスでの経験を生かした^{7),11)~15)}。ガス化装置で副生したすすは冷却水とともにスラリー状態で系外に取り出される。すすは水よりも軽質炭化水素との親和性が高いので、軽質炭化水素を加えて、水から分離する方法が適している。また、水で湿潤したすすの乾燥が困難であることは多くの商業プラントで経験されている。これに対して、軽質炭化水素で湿潤したすすは容易に乾燥でき、それに低温熱源が利用できるなど熱エネルギーの有効利用の点でも優れている。

ここでの重要な課題は、軽質炭化水素スラリーからのすすの分離方法の選択である。これは、次のすすの部分燃焼工程に採用する方法と密接に関連している。本法に最適な乾燥装置-部分燃焼装置の組み合わせについて、結論は得られていないが、縦型多段棚段式乾燥機とロータリーキルンあるいはサイクロンファーンエス-熱回収ボイラーのどちらかが適当と考えられる。これらの装置に類似のプロセスでの実績があり、その経験を利用することが可能である。

金属回収の前処理としてのすすの部分酸化の程度は80%以上が望ましい。この時発生する燃焼熱は、スチームとして回収し、プロセス内の熱源として使用する。部分酸化処理されたすすは、硫酸/硫酸アンモニウム混合水溶液を用いて抽出される。抽出装置としては、かくはん槽と真空ろ過器の組み合わせが適当と考えられる。

ニッケルの80%およびバナジウムの90%以上を除去した金属分の少ないすすは、原料重質油と混合し、ガス化装置にリサイクルするか、部分燃焼処理装置の燃料の一部として使用することが可能である。

重質油のガス化プロセスの実用化という観点からは、硫酸/硫酸アンモニウム水溶液で抽出された金属イオンからニッケルおよびバナジウムを回収する過程が不可欠である。抽出液をアンモニアで中和すると、ニッケルとバナジウムは容易に沈殿・回収されるが、この方法では二つの金属を分離しなければならないし、抽出剤の硫酸の再使用ができない。硫酸-硫酸アンモニウム水溶液中からニッケルとバナジウムを選択的に回収する抽出剤の選定および抽出方法については現在検討中であるので、別途報告したい。

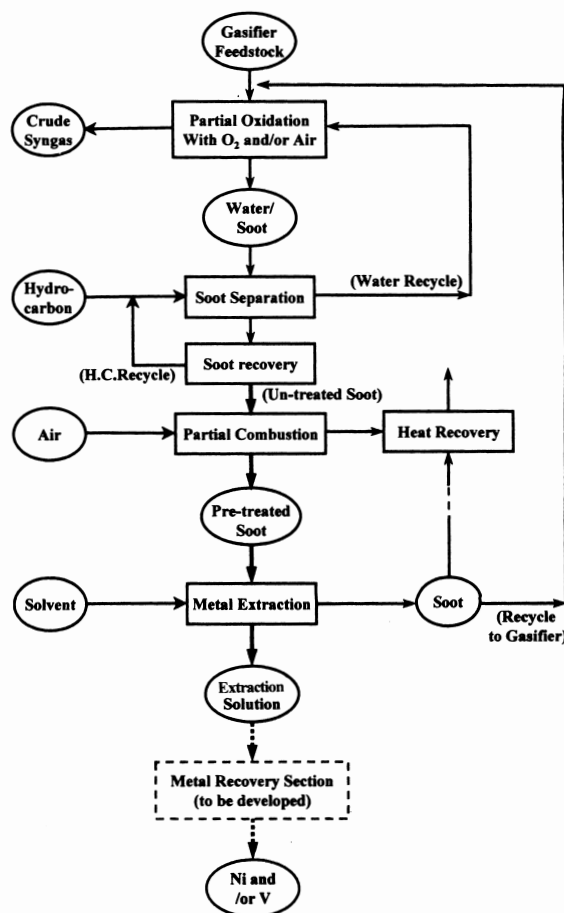


Fig. 7 Conceptual Flow Diagram of Metal Recovery from Soot

References

- 1) Kiyotaki, S., "The final oil crisis," Chuukei Shuppan, (1996), p.104.
- 2) Weirauch, W., *Hydrocarbon Processing*, June, 29 (1997).
- 3) Petroleum Association of Japan, PAJ Annual Review, 1999, 16, (1999).
- 4) Weirauch, W., *Hydrocarbon Processing*, January, 31 (1999).
- 5) Hamada, M., Chiba, Y., Fukue, T., "Reports on Inspection of Gasifier Inside (Ube Kosan)," May, (1976).
- 6) Sakae, Y., Negoro, M., Ueda, K., *Mitsubishi Heavy Industry Technical Review*, 10, No.3, (1973).
- 7) Yoshimori, T., Chiba, Y., Fukue, T., Jpn. Pat. 54-94 198 (1979).
- 8) Yoshimori, T., "Report on Behavior of Heavy Metals in the Texaco Synthesis Gas Generation Process Using Heavy Residual Oils (Ube Kosan)," (1976).
- 9) Kuboi, Y., "Analytical Report on Solid Deposits in a Commercial Plant after Continuous Operation (Ube Kosan)," (1976).
- 10) Osaka Yotai Co., Ltd., "Report on Formation of Ni-Spinel from Ni-Compounds in Crude Oil," (1966).
- 11) Nakamura, H., Jpn. Pat. 45-17 295 (1970).
- 12) Amano, T., Jpn. Pat. 46-12 608 (1971).
- 13) Fushimi, H., Jpn. Pat. 47-22 947 (1972).
- 14) Haga, T., Jpn. Pat. 48-993 (1973).
- 15) Sun Oil Co., Ltd., Jpn. Pat., 47-5 685 (1972).

Summary**Metal Recovery System from Soots Produced by the Gasification Process for Heavy Oil Residue**

Tadahiko YOSHIMORI, Takeshige TAKAHASHI, and Takami KAI

Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University,
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN

Noncatalytic partially combustive gasification to carbon monoxide is one of an attractive process for the utilization of a heavy petroleum residue. The gasification operates in a reducing atmosphere, so a carbonaceous deposit (soot) containing iron, vanadium and nickel is produced. The extractive recovery of vanadium and nickel by nitric acid, sulfuric acid and a mixture of sulfuric acid/ammonium sulfate aqueous solution from the soot obtained from a commercial process was carried out to elucidate the effects of extraction conditions on the recovery rate of metals.

Although 80% of vanadium was recovered from the soot collected from the gasification plant without pretreatment, the extraction ratio of nickel was below 20%. The dissolution rate of nickel sulfide, which is the main component in soots, is slower than that of nickel oxide. To improve the recovery rate of nickel, the soot was partially oxidized in air. The extraction ratio of nickel from the 90% oxidized soot rose to about 80%.

A basic flow sheet for the metal recovery was proposed for a commercial plant based on the extraction results obtained.

Keywords

Syngas process, Metal recovery, Petroleum residue, Partial oxidation, Extraction, Sulfuric acid