

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-200230

(P2005-200230A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int.Cl.⁷
C01G 31/00F I
C O I G 31/00テーマコード (参考)
4 G O 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2004-5332 (P2004-5332)
(22) 出願日 平成16年1月13日 (2004.1.13)(71) 出願人 591063280
鹿島北共同発電株式会社
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 6 番地
(74) 代理人 100097928
弁理士 岡田 数彦
(72) 発明者 佐久間 章
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 1 6 番地
鹿島北共同発電株式会社内
Fターム(参考) 4G048 AA10 AB02 AD03 AE02

(54) 【発明の名称】 メタバナジン酸アンモニウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーに酸化性ガスを供給してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程と、メタバナジン酸アンモニウムを析出させる晶析工程とを包含するメタバナジン酸アンモニウムの製造する方法であって、低い酸化工程温度でもバナジウムをメタバナジン酸アンモニウムに効率よく変換することが出来る様に改良されたメタバナジン酸アンモニウムの製造方法を提供する。

【解決手段】 バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーに酸化性ガスを供給してバナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程と、メタバナジン酸アンモニウムを析出させる晶析工程とを包含するメタバナジン酸アンモニウムの製造方法であって、バナジウムの酸化を温度 20 ~ 60 で、圧力 0 . 5 ~ 2 K g / c m² G の条件下で行うことを特徴とするメタバナジン酸アンモニウムの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーに酸化性ガスを供給してアンモニアの存在下バナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程と、得られたスラリーを晶析槽に供給してメタバナジン酸アンモニウムを析出させる晶析工程とを包含するメタバナジン酸アンモニウムの製造方法であって、温度 $20 \sim 60$ で、圧力 $0.5 \sim 2 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ の条件下でバナジウムの酸化を行うことを特徴とするメタバナジン酸アンモニウムの製造方法。

【請求項 2】

バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーが、石油系燃料を使用するボイラーの排ガス通路中に設けられた集塵器により捕集された、少なくともバナジウムと硫酸アンモニウムとを含有する石油系燃焼灰と水とを混合する燃焼灰スラリー調製工程で得られたスラリーである請求項 1 に記載のメタバナジン酸アンモニウムの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタバナジン酸アンモニウムの製造方法に関し、詳しくは、比較的低い反応温度でメタバナジン酸アンモニウムを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタバナジン酸アンモニウムの製造方法の 1 つとして、石油系燃焼灰の湿式処理方法が挙げられる。斯かる石油系燃焼灰の湿式処理方法において、石油系燃料を使用するボイラーなどの排ガス煙道中に設けられた集塵器などにより捕集された燃焼灰に含まれるバナジウムは、メタバナジン酸アンモニウムとして回収されている。

20

【0003】

上記の湿式処理方法の一例として、石油系燃焼灰と水とを混合する燃焼灰スラリー調製工程 (A) と、燃焼灰スラリーに酸化性ガスの供給してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程 (B) と、メタバナジン酸アンモニウムを析出させるメタバナジン酸アンモニウムの晶析工程 (C) と、析出したメタバナジン酸アンモニウムを回収する固液分離工程 (D) と、固液分離工程 (D) で得られた硫酸アンモニウム水溶液に金属化合物を添加する硫酸アンモニウムの複分解工程 (E) と、複分解工程 (E) で得られた複分解液からアンモニアを回収するアンモニア回収工程 (F) と、アンモニア回収工程 (F) から排出される金属 (ニッケル及びマグネシウム) 水酸化物含有スラリーを沈殿濃縮装置で濃縮処理し、得られた濃縮スラリーを固液分離する排水処理工程 (G) とを包含する石油系燃焼灰の湿式処理方法が挙げられる。

30

【0004】

次に、上述の湿式処理方法を具体的に説明する。

【0005】

燃焼灰スラリー調製工程 (A) においては、石油系燃料を使用するボイラー等の排ガス煙道中に設けられた集塵器などにより捕集され且つ少なくとも硫酸アンモニウムとバナジウムとを含有する石油系燃焼灰と水とを混合する。

40

【0006】

酸化工程 (B) においては、燃焼灰スラリーに酸化性ガスを供給してアンモニアの存在下燃焼灰スラリー中に含まれるバナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する。アンモニアとしては、例えば、後述するアンモニア回収工程 (F) で得られたアンモニアを使用することが出来る。酸化性ガスとしては、実用性の観点から空気を好適に使用することが出来る。

【0007】

晶析工程 (C) においては、メタバナジン酸アンモニウム含有燃焼灰スラリーを通常 40 以下の温度に冷却してメタバナジン酸アンモニウムの結晶を析出させる。

50

【 0 0 0 8 】

固液分離工程（D）においては、濾過型固液分離装置によって、晶析工程（C）で得られたメタバナジン酸アンモニウムの結晶を含むスラリーからメタバナジン酸アンモニウム結晶を回収し、そして、濾液としての硫酸アンモニウム水溶液を回収する。

【 0 0 0 9 】

硫酸アンモニウムの複分解工程（E）においては、固液分離工程（D）で濾液として回収した硫酸アンモニウム水溶液に酸化マグネシウムまたは水酸化ナトリウムを添加する。これにより、硫酸アンモニウムがアンモニアと硫酸マグネシウム（ $MgSO_4$ ）に分解する。

【 0 0 1 0 】

アンモニア回収工程（F）においては、複分解工程（E）で得られたアンモニア含有複分解液を向流接触式充填塔に供給して複分解液中に含有している遊離アンモニアをストリップングして回収する。得られたアンモニアは、燃焼ガス中に添加されるアンモニアとして利用される他、酸化工程（B）のアンモニアとして利用される。

【 0 0 1 1 】

排水処理工程（G）においては、アンモニア回収工程（F）から排出された排水をシックナー等の沈殿濃縮装置で処理し、得られたスラリーを固液分離工程（D）に供給する。

【 0 0 1 2 】

ところで、上記の石油系燃焼灰の湿式処理方法におけるバナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程（B）として、酸化性ガスと加熱水蒸気を供給して $0.05 \sim 2 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ （ゲージ圧、以下同じ）の加圧下、 70 以上の温度で行う方法が知られている。

【特許文献1】特開平10-152325号公報

【 0 0 1 3 】

上述の酸化方法では、反応温度が高いことにより、生成したメタバナジン酸アンモニウムが溶解している。そのため、晶析工程において、被処理液の冷却に多大なエネルギーコストを必要とする問題がある。また、加熱水蒸気を供給することにより、被処理液量が多くなる。その結果、大きい設備を必要としたり、冷却に多大なエネルギーコストを必要とするばかりでなく、メタバナジン酸アンモニウムの晶析効率が低下する問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、斯かる実情に鑑みなされたものであり、その目的は、バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーに酸化性ガスを供給してアンモニアの存在下でメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程と、メタバナジン酸アンモニウムを析出させる晶析工程とを包含するメタバナジン酸アンモニウムの製造する方法であって、低い酸化工程温度でバナジウムをメタバナジン酸アンモニウムに効率よく変換することが出来る様に改良されたメタバナジン酸アンモニウムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、種々検討を重ねた結果、次の様な知見を得た。すなわち、メタバナジン酸アンモニウムの製造方法の酸化工程において、加圧下の反応条件を採用するならば、メタバナジン酸アンモニウムが溶解するような高い温度ではなく、スラリー状態で存在する低い温度であっても、酸化反応を十分に進行させることが出来る。

【 0 0 1 6 】

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、本発明の要旨は、バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有するスラリーに酸化性ガスを供給してアンモニアの存在下バナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを調製する酸化工程と、得られたスラリーを晶析槽に供給してメタバナジン酸アンモニウムを析出させる晶析工程とを包含するメタバナジン酸アンモニウムの製造方法であって、温度 $20 \sim 60$ で、圧力 0

10

20

30

40

50

・ $0.5 \sim 2 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ の条件下でバナジウムの酸化を行うことを特徴とするメタバナジン酸アンモニウムの製造方法に存する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、酸化工程において、低い温度でも反応が十分に進行して高効率でメタバナジン酸アンモニウムを得ることが出来る。そして、晶析工程に供給されるメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーの温度が低いことにより、メタバナジン酸アンモニウムの晶析のために必要とするエネルギーコストを軽減することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の方法は、特に、石油系燃料を使用するボイラーなどの排ガス煙道中に設けられた電気集塵機により捕集され且つ少なくともバナジウムと硫酸アンモニウムとを含有する石油系燃焼灰の湿式処理方法におけるメタバナジン酸アンモニウムの製造方法として好適に適用することが出来る。

【0019】

バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有する燃焼灰スラリーは、例えば、上述の石油系燃焼灰と水とを混合して調製される。得られた燃焼灰スラリーのpHは、通常7以上、好ましくは7～9に調節される。pH調節は、例えば、反応成分でもあるアンモニア水またはアンモニウム化合物の供給することによって行うことが出来る。pH調節のみを目的として苛性ソーダ等の苛性アルカリを使用することも出来るが、反応系に新たな化学種を持ち込むことを避けるため、アンモニア水またはアンモニア化合物のみで調節するのが好ましい。また、燃焼灰スラリーの温度は、特に制限されないが、好ましくは40～60に調節される。

【0020】

酸化工程においては、バナジウム及び硫酸アンモニウムを含有する燃焼灰スラリーに酸化性ガスを供給してアンモニアの存在下バナジウムを酸化してメタバナジン酸アンモニウムを含むスラリーを調製する。

【0021】

本発明においては、反応系内がスラリー状態を呈する20～60の温度で酸化工程を行うことが重要である。温度が20未満の場合は、反応速度が著しく低下するため、反応に長い時間を必要とし、工業的でない。また、温度が60を超える場合は、メタバナジン酸アンモニウムの溶解により、晶析工程において必要とするエネルギーコストが大きくなる。スラリー状態での反応および反応速度を考慮するに、好ましい温度は25～40である。

【0022】

上述の酸化工程の圧力は $0.5 \sim 2 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ である。圧力が $0.5 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ 未満の場合は、反応速度が低下するため、長い反応時間を必要とし、工業的でない。また、圧力が $2 \text{ Kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ を超える場合は、反応速度が飽和し、それ以上加圧しても意味がない。スラリー状態での反応および反応速度を考慮するに、好ましい圧力は1～2 $\text{Kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ である。

【0023】

使用する酸化装置としては、必要な温度および圧力を確保できる装置であれば、特に制限されることはなく、例えば、燃焼灰スラリーを供給する供液口、排液口および攪拌装置が具備され、且つ、燃焼灰スラリー中に酸化性ガスを供給するガス供給管が酸化槽の底部に配置された密閉型の酸化槽などが好適である。

【0024】

酸化性ガスとしては、例えば、空気、酸素、オゾンが挙げられるが、実用性の観点から空気が好適に使用される。アンモニアとしては、例えば、後述するアンモニア回収工程で得られたアンモニアを使用することが出来る。

【0025】

10

20

30

40

50

晶析工程においては、酸化工程で得られたメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーからメタバナジン酸アンモニウムを晶析させて回収する。晶析温度は、通常40以下、好ましくは20～30である。

【0026】

晶析工程において、晶析槽に供給されるメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーの温度が上述の晶析温度を超える場合は、所望の温度にまでメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを冷却する。冷却手段としては、メタバナジン酸アンモニウムを含有するスラリーに冷却用空気を導入する直接冷却手段が好適である。晶析工程から排出される上記の空気は、その中に含まれるアンモニアを回収するため、燃焼灰スラリー調製工程の燃焼灰スラリー中に導入するのが好ましい。

10

【0027】

次いで、晶析工程で得られたメタバナジン酸アンモニウムの結晶を含むスラリーを固液分離処理して、メタバナジン酸アンモニウム結晶を回収する。この際、濾過型固液分離装置を使用する。濾過型固液分離装置としては、通常フィルタープレス（圧濾器）が好適に使用され、板枠型圧濾器（フラッシュプレートプレス）又は凹板型圧濾器の何れであってもよい。また、遠心式ろ過器を使用することも出来る。好ましい濾過型固液分離装置はフィルタープレスである。

【実施例】

【0028】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の例においては、酸化装置として、収容される燃焼灰スラリー中に酸化性ガスを供給するガス供給管が酸化槽の底部に配置され、内圧調節装置、冷却コンデンサー装置、供給口、排液口を備え、ガス供給管の開口部の上部近傍に攪拌翼が配置された容量10m³の密閉型の酸化槽を使用した。

20

【0029】

実施例1：

石油系燃料を使用するボイラーの排ガス煙道中に設けられた集塵器により捕集された燃焼灰10Tonと水20m³とを混合し、得られたスラリーに硫酸を添加してpHを1.5に調整し、さらに、50に加熱して含有されている金属成分を全て溶解した後、アンモニア水を投入してpHを9に調節し、バナジウム含有燃焼灰スラリーを調製した。

30

【0030】

バナジウム含有燃焼灰スラリーを酸化槽の供給口から加圧ポンプにより5m³/hrの割合で供給し、ガス供給管の開口部からバナジウム含有燃焼灰スラリー中に50の空気50Nm³/hrを導入しつつ、酸化反応を続け、溶液中のバナジウムをメタバナジン酸アンモニウムに変換した。調製した燃焼灰スラリーを全て処理するために約4時間を要した。

【0031】

その間、酸化槽内は、液温を50に維持し、内圧調節装置により内圧を1.0Kg/cm²Gに維持した。排出口から供給量と略同量の割合でメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーを排出して晶析槽に供給しつつ、液面を略同水位に維持した。また、内圧調節装置の弁から排出される気体中の水蒸気およびアンモニアガスは、冷却コンデンサーにより冷却し、酸化槽内に還流した。この時、加熱水蒸気を酸化槽内に導入しなくても、酸化槽内温度は、略50であった。

40

【0032】

1.0Kg/cm²G加圧下、50に維持された酸化槽から排出されたメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーは、供給管の先端に設けられ且つ圧力調節装置が具備された先端供給口を経て、大気圧下に置かれた30に維持された晶析槽内に供給された。次いで、晶析槽内のメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーに冷却用空気を100Nm³/hrの割合で吹き込んでスラリーの温度を30に冷却して、メタバナジン酸アンモニウムの結晶が析出した晶析スラリーを得た。

50

【 0 0 3 3 】

晶析槽において、メタバナジン酸アンモニウム含有スラリーの供給と並行して、その量と略等量の晶析スラリーを冷却器からの帰還路の分岐路から抜き出し、晶析槽内の晶析スラリー量を略一定に維持した。晶析槽から抜き出された晶析スラリー中のメタバナジン酸アンモニウムの結晶を沈降濃縮した後、遠心分離装置を使用して濾別し、固形分を冷水で洗浄し、X線回折で、バナジウムがメタバナジン酸アンモニウムであることを同定した。

【 0 0 3 4 】

比較例 1 :

実施例 1 で使用されたのと同じバッチの燃焼灰 1 0 T o n と水 4 0 m³ とを大気圧下に置かれた溶解槽にて混合し、実施例 1 と同様にして硫酸を添加して pH を 1 . 5 に調整し、さらに、5 0 に加熱して含有されている金属成分を全て溶解した後、アンモニア水を投入して pH を 9 に調節し、バナジウム含有燃焼灰スラリーを調製した。 10

【 0 0 3 5 】

得られたバナジウム含有燃焼灰スラリーを反応槽の供給口から 5 m³ / h r の割合で供給し、前記ガス供給管の開口部からバナジウム含有燃焼灰スラリー中に 5 0 の空気 1 0 0 N m³ / h r および 3 気圧の加熱水蒸気 0 . 8 ~ 1 . 0 T o n / h r を導入しつつ、酸化反応を続け、スラリー中のバナジウムをメタバナジン酸アンモニウムに変換した。調製したバナジウム含有スラリーを全て処理するために約 8 時間を要した。

【 0 0 3 6 】

その間、加熱・保温装置により液温を 9 7 に維持し、内圧調節装置により内圧を 0 . 0 5 K g / c m² G に維持した。また、排出口から供給量と略同量の割合でメタバナジン酸アンモニウム含有燃焼灰スラリーを排出して固液分離装置に供給しつつ、液面を略同水位に維持した。内圧調節装置の弁から排出される気体中の水蒸気およびアンモニアガスは、冷却コンデンサーにより冷却し、酸化槽内に還流した。 20

【 0 0 3 7 】

上記のメタバナジン酸アンモニウム含有水溶液は、供給管の先端に設けられた圧力調節装置が具備された先端供給口を開放した状態で、大気圧下に置かれた 3 0 に維持された晶析槽内に供給された。次いで、メタバナジン酸アンモニウム含有水溶液に冷却用空気を 3 0 0 N m³ / h r の割合で吹き込んで水溶液の温度を 3 0 に冷却し、メタバナジン酸アンモニウムの結晶が析出した晶析スラリーを得た。実施例 1 の場合と同様にして、晶析槽から抜き出された晶析スラリー中のメタバナジン酸アンモニウムの結晶を沈降濃縮した後、遠心分離装置を使用して濾別し、固形分を冷水で洗浄し、X線回折で、バナジウムがメタバナジン酸アンモニウムであることを同定した。 30

【 0 0 3 8 】

以上の様に、比較例 1 の 9 7 に維持された酸化槽においては、調製された原料の燃焼灰スラリー中のバナジウムが希薄であることにより、酸化槽中で生成されるメタバナジン酸アンモニウム濃度が低く、被処理液が大量であった。その結果、バナジウム含有スラリーを全て処理するために、実施例の場合に比べて著しく長時間を要したばかりでなく、酸化槽内温度を維持するための加熱水蒸気が必要であった。また、酸化槽から晶析槽に供給されるメタバナジン酸アンモニウム含有スラリーの温度が 9 7 であるため、実施例の場合に比べて冷却用空気を大量に必要とした。さらに、処理した液量の割には晶析されるメタバナジン酸アンモニウムの量が少なく、晶析効率が低かった。 40