PC-88A を用いた溶媒抽出法による使用済み水素化脱硫触媒からの新たなレアメタル回収プロセス[†]

張 平偉*・井上勝利・吉塚和治

佐賀大学理工学部 工業化学教室^{††}

津山弘巳

触媒化成工業（株） 触媒研究所^{†††}

PC-88A のみの単一抽出剤を用いた溶媒抽出により使用済み水素化脱硫触媒の硫酸全溶解液から、モリブデン、バナジウム、コバルト、ニッケル並びにアルミニウムを分離・回収する新たなプロセスを研究した。モリブデン、バナジウムとアルミニウムの抽出平衡及び抽出速度の相違により低 pH において、モリブデンとバナジウムを優先的に抽出できた。硫酸でバナジウムを有機相から選択的にスクラップすることによって、モリブデンと分離された。有機相中のモリブデンは $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液で容易に逆抽出されると共に、共抽出された少量の鉄と分離され、モリブデン酸アンモニウムとして回収される。硫酸スクラップ液中のバナジウムはアンモニアで pH を約 1.5 に調整した後、PC-88A により再度抽出し、硫酸で逆抽出することによって、微量のアルミニウムと分離され、硫酸バナジルとして回収される。モリブデンとバナジウムを回収した後の抽残液はまず、アンモニアで中和した PC-88A により、アルミニウムを定量的に抽出し、コバルトとニッケルより完全に分離された。コバルトは新しい PC-88A を用いて抽出され、 $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液で共抽出されたニッケルを除去した後希硫酸で逆抽出し、高純度の硫酸コバルトを得た。最後に抽残液中に残ったニッケルは PC-88A で簡単に抽出・回収できた。

緒 言

酸性雨の主要な発生源の 1 つである原油中の硫黄を除去するためにコバルト、ニッケル、モリブデン、タングステンなどの金属をアルミナの担体に担持した脱硫触媒が使われている。これらの触媒は使用中に原油中に含まれるバナジウムやニッケルなどの金属による被毒を受け、活性を失い廃棄される。資源のリサイクル、廃棄物の資源化の観点からこのような廃棄物からの有価金属の回収は極めて重要である。前報 (Zhang *et al.*, 1995 a, 1995 b) では、CYANEX 272 によるモリブデンとバナジウムの回収及び CYANEX 272 と LIX 63 からなる混合抽出剤による大量のアルミニウムが存在している溶液からの

コバルトとニッケルの選択的回収について報告した。このプロセスは多くの長所を持っている。例えば、CYANEX 272 は低い pH 範囲でアルミニウムよりもモリブデンとバナジウムに対して優れた選択性があり、CYANEX 272 と LIX 63 の混合物では、大量のアルミニウムの存在する低 pH の溶液からコバルトとニッケルを優先的に抽出・分離することができる。しかしながら、後者の混合抽出剤ではニッケルの抽出速度が非常に遅く、このプロセスを工業化することは困難である (Zhang, 1995)。

そこで本研究では、我が国においてニッケル、コバルトの湿式製錬に使用された実績のある PC-88A のみを用いてモリブデン、バナジウム、アルミニウム及び鉄の抽出平衡と抽出速度を定性的に調べ、新たな回収プロセスの構築を試みた。

[†] 1996 年 3 月 13 日；化学工学会第 61 年会(名古屋, 1996 年 4 月)にて発表

^{††} 〒840 佐賀市本庄町 1 番地

^{†††} 〒808 北九州市若松区北湊町 13-2

* 新技術事業団

Feed (ppm): 2820 Mo, 807 V, 11700 Al, 40 Fe, 1000 Co, 200 Ni.
 (○): Feed pH 0.57, O/A = 1/2.
 (Δ): Feed pH 1.46, O/A = 1/2.
 (□): Feed pH 1.46, O/A = 1/5.

Fig. 1 Effect of contact time on extraction of molybdenum from sulfate solution with 40% PC-88 A

1. 実 験

1.1 試薬及び溶液

2-エチルヘキシルホスホン酸モノ2-エチルヘキシルエステルを主成分とするPC-88 Aは大八化学工業(株)より入手した。本抽出剤の純度は95.7%であった。脂肪酸炭化水素の工業用希釈剤であるEXXSOL D 80(エクソン化学(株)製)で40 vol%に希釈した。さらに、炭酸ナトリウム、硫酸による中和法で不純物を除去して用いた。アンモニアで中和したPC-88 AはそのEXXSOL D 80溶液をアンモニア水で中和することにより調整した。

個々の金属を含む硫酸水溶液は、1級試薬のモリブデン酸ナトリウム、硫酸バナジル、硫酸コバルト及びニッケル、硫酸第2鉄、硫酸アルミニウムを用いて実際の使用済み触媒の硫酸全溶解液の金属組成(Zhang *et al.*, 1995 a)に近いもの(Figs. 1又は2の図説明参照)に調整した。モリブデンとバナジウムを抽出した後の抽残液は次の段階でアルミニウム、コバルトとニッケルを抽出・分離するに使う水溶液とした。pHは濃硫酸又はアンモニア水を適当に添加して調節した。

1.2 抽出実験

特に説明しないかぎり、全ての抽出及び逆抽出実験は、以前に述べた方法(Zhang *et al.*, 1995 a)で30°Cの温度に保たれた空気恒温槽の振盪器(THOMAS(株)製多機能型恒温振盪器, AT-12 R型, 160回/分回転)を用いて行った。他の詳しい実験条件は本文中に記す。

1.3 分析方法

水溶液中の金属の濃度は、モリブデンとバナジウムについては島津製作所社製のICPS-2000型原子発光分光

Feed (ppm): 2820 Mo, 807 V, 11700 Al, 40 Fe, 1000 Co, 200 Ni.
 (○): Feed pH 0.57, O/A = 1/2.
 (Δ): Feed pH 1.46, O/A = 1/2.
 (□): Feed pH 1.46, O/A = 1/5.
 (◇): Feed pH 1.50, [V] = 859 ppm, O/A = 1/5.

Fig. 2 Effect of contact time on extraction of vanadium from sulfate solution with 40% PC-88 A

分析装置(ICP/AES)により測定した。コバルト、ニッケルと鉄についてはセイコー電子社製, SAS 7500型原子吸光度計(AA)を用いて測定した。アルミニウムに対してはICP/AES又はAAにより定量した。有機相中のモリブデン、バナジウム及び鉄の濃度は一般に物質収支により求めた。しかし、いくつかの場合において、バナジウムと鉄の濃度もそれぞれ2Mおよび6Mの硫酸水溶液で逆抽出して分析した。モリブデンでは10%のアンモニア水溶液で逆抽出して測定した。その結果は直接物質収支で得られた結果に一致した。モリブデンとバナジウムの回収の実験部分においてはアルミニウムの抽出率が非常に低いため、物質収支を用いると、大きな誤差が起こる。したがって、この場合の有機相中のアルミニウム濃度は全て2Mの硫酸で逆抽出して分析した。一方、アルミニウムの回収においてはアルミニウムが殆ど抽出されるため、有機相中のアルミニウムは物質収支により求めた。アンモニアによるモリブデンの逆抽出に伴うPC-88 Aの水相中への溶解量は水溶液中のリンの濃度をICP/AES分析により測定することにより決定した。

2. 結果と考察

2.1 PC-88Aによるモリブデンとバナジウムの回収

前報(Zhang *et al.*, 1995 a)と同様に、まずモリブデンとバナジウムを同時にアルミニウムから分離するために、これらの金属の抽出挙動について調べた。

2.1.1 モリブデン、バナジウム及びアルミニウムの抽出速度及びアルミニウムからのモリブデンとバナジウムの分離 PC-88 Aの40% EXXSOL D 80溶液を用いて使用済み触媒の硫酸全溶解液と同じ組成の多成分の金属を含んだ硫酸溶液からモリブデン、バナジウム、アル

The composition of feed solution and the meanings of the symbols were the same as described in Fig. 1.

Fig. 3 Effect of contact time on extraction of aluminum from sulfate solution with 40% PC-88 A

ミニウム及び鉄の抽出速度を定性的に調べた。その結果を有機相中の金属濃度と振盪時間との関係としてそれぞれ **Figs. 1, 2, 3** 及び **4** に示す。これらの図より、本実験条件でモリブデンの抽出は速く、しかも定量的であることが判る。アルミニウムに比較してバナジウムの抽出が非常に速く、抽出率も高いことも判る。さらに、pH が低いほど、モリブデンの抽出速度が速く、抽出率も高いのに対して、バナジウムとアルミニウムではそれらは逆に pH の低下と共に減少した。これは Eq. (1) で示す PC-88 によるモリブデン (VI) の抽出反応 (Sato *et al.*, 1989, Fu *et al.*, 1993) において、反応に関与するモリブデンの化学種、 MoO_2^{2+} が pH=0-2 において pH の増加と共に減少することにより説明できる。

ここで H_2R_2 は有機相中の PC-88 A の二量体である。Trujillo と Freiser (Trujillo *et al.*, 1989) も LIX 63 によるモリブデンの抽出速度と抽出平衡に関する研究において、同様の結果を報告している。

一方、バナジウム (IV) とアルミニウム (III) の抽出反応は便宜的に Eqs. (2) 及び (3) で示すことができる (Fu *et al.*, 1993, Sato *et al.*, 1975)。

観察された PC-88 A によるアルミニウムとバナジウムの抽出速度の差異はよく知られているように、抽出剤配位子によるこの 2 つの金属イオンの水和水の置換による錯体形成の速度定数の大きな差異 (Tanaka, 1977) から説明できる。

また、Fig. 2 より振盪時間の増加につれてバナジウム

The composition of feed solution and the meanings of symbols were the same as described in Fig. 1.

Fig. 4 Effect of contact time on extraction of iron from sulfate solution with 40% PC-88 A

The metal composition of feed was the same as shown in Fig. 1 and the feed pH was 1.46.

(○): Mo/Al at O/A = 1/2; (□): V/Al at O/A = 1/2.
(●): Mo/Al at O/A = 1/5; (◇): V/Al at O/A = 1/5.

Fig. 5 Effect of contact time on separation factors gon Mo/Al and/or V/Al from sulfate solution with 40% PC-88 A

の抽出はまず急激に増加し、最大値に達した後徐々に減少している。この現象は低い相比 (O/A) においてより明瞭に現れる。これは抽出反応の過程でバナジウムとアルミニウム又は鉄との間で遊離の抽出剤分子をめぐっての競争が起り、振盪時間の増加に伴い、いったん有機相への抽出されたバナジウムがある程度アルミニウム又は鉄に置換されるためであると考えられる。O/A 比の低い時は有機相中のフリーな抽出剤の量が減少するため、その効果はより顕著に表れる。このことは Fig. 2 において菱形のプロットで示すように、バナジウムのみが単独で存在する溶液からの抽出実験の結果からも確認された。

またアルミニウムからのモリブデンとバナジウムの分離の程度を次式で定義される分離係数を用いて評価した。

$$\beta = D_{\text{M}}/D_{\text{Al}} \quad (4)$$

Feed (ppm) : Mo 2695–2837, V 777–819, Al 11298–11900,
Fe 35–36, Co 970–1000, Ni 190–200.

O/A = 1/2.

(○) : Mo, (▽) : V, (△) : Al, (□) : Fe.

Fig. 6 pH dependence of extraction of metal ions from sulfate solution with 40% PC-88 A after 5 h of shaking

ここで、 D は分配係数で、 M はモリブデン又はバナジウムである。実験データから計算した分離係数と振盪時間との関係を **Fig. 5** に示す。予測されるように、振盪時間の増加に伴い、モリブデンとアルミニウムの分離でも、バナジウムとアルミニウムの分離でも、極大値に達した後減少した。特に、上述した原因でバナジウムとアルミニウムの場合では振盪時間が長くなるにつれて分離は悪化した。モリブデンとアルミニウムに対しては、極大値は約6時間のところに現れ、バナジウムとアルミニウムに対しては約4時間のところで現れた。このような結果は振盪時間をコントロールすることによって、すなわちこれらの金属の抽出速度の差異を利用することによって、アルミニウムからのモリブデンとバナジウムの最適の分離が可能であることを示唆している。

2.1.2 アルミニウムからのモリブデンとバナジウムの分離に対する pH の影響

40% の PC-88 A を含む EXXSOL D 80 の有機相溶液を用いて硫酸溶液からの金属の抽出における pH 依存性を調べたところ、**Fig. 6** に示す結果を得た。ここで、高い分離効果を得るために前述した結果に基づき、振盪時間を5時間に設定した。**Fig. 6** より PC-88 A は pH が 0–1.0 の領域でモリブデンに対して非常に強い抽出能力があり、pH によらず定量的に抽出される。また pH が 0 の近くで、アルミニウムとバナジウムよりモリブデンに対して高い選択性を有することは注目に値する。pH が 1.4 の近くでは鉄はほぼ全量抽出されるが、アルミニウムの抽出はわずかであり、アルミニウムからのモリブデンとバナジウムの高い分離効果が得られる。一方、pH がさらに高くなると、予想されたようにモリブデンの抽出は減少する。

2.1.3 モリブデンとバナジウムの抽出等温線 **Figs. 7 と 8** においてそれぞれ使用済み触媒の全溶解液と同じ

Feed (ppm) : 2922 Mo, 842 V, 12150 Al, 36 Fe
1039 Co, 206 Ni; pH = 1.5.

Fig. 7 Extraction isotherm of molybdenum from sulfate solution containing multi-elements with 40% PC-88 A

Open circles : extraction from sulphate solution containing multi-elements the composition of which is the same as shown in Fig.1.

Closed squares : extraction from sulphate solution containing only vanadium, [V]=859ppm, pH=1.5.

The straight lines 1 and 2 represent the operating lines at phase ratio of O/A = 1/3 and 1/4, respectively.

Fig. 8 Extraction isotherm of vanadium from sulfate solution containing multi-elements with 40% PC-88 A

組成の水溶液を用いて O/A 比を様々に変化させることにより得られたモリブデンとバナジウムの抽出等温線を実線で示す。この場合の振盪時間も5時間である。モリブデンに対しては高いローディングが得られた。O/A 比が減少するに従って、すなわち金属濃度が増大するにつれて有機相中に抽出されたモリブデンと PC-88 A のモル比は 1 : 2 に近づいた。これは金属の高濃度領域でモリブデンが飽和組成の MoO_2R_2 の化学種として抽出されることを示している。一方、バナジウムに対して等温線に1つの極大値が現れた。これは金属濃度の増加に伴い、有機相中の抽出剤の大部分が大量のモリブデンと優先的に結合するため遊離の抽出剤の濃度が減少したためであると考えられる。このことは **Fig. 8** 中に破線で示すよう

Fig. 9 Effect of concentration of sulfuric acid on scrubbing of metals from the loaded 40% PC-88 A organic phase

に、モリブデンが共存せず、バナジウムのみを含む硫酸溶液からの抽出実験結果より明らかである。

バナジウムの抽出等温線に対して McCabe-Thiele 法で抽出の理論段数を求めると、本研究の原料組成では、O/A 比が 1 : 4 で、4 段の向流抽出操作を用いると、3,180 ppm のバナジウムを含んだ有機溶液を得ることができる。また O/A 比を 1 : 3 にすると、2,385 ppm のバナジウムを含んだ有機相を得るに 3 段の向流抽出操作が必要となる事が分かる。一方、Fig. 7 に示すモリブデンの抽出等温線からは上述した 2 つの場合においてモリブデンは実際に完全に抽出されることが判る。

2.1.4 硫酸によるバナジウムとアルミニウムのスクラップ 次にほぼ全量共抽出されたバナジウムと少量抽出されたアルミニウムをモリブデンから分離するために硫酸によるスクラップを検討した。各金属のスクラップ%に対する硫酸濃度及び振盪時間の影響をそれぞれ **Figs. 9** と **10** に示す。Fig. 9 から分かるように、低濃度の硫酸を用いると、アルミニウムよりもバナジウムの方が容易にスクラップされる。例えば 0.25 M の硫酸を用いると、バナジウムは約 13% スクラップされるが、アルミニウムは全くスクラップされない。しかし、硫酸濃度がさらに高くなると、例えば 1.5 M 以上に達すると、アルミニウムもほぼ完全にスクラップされる。

Fig. 10 に示すように、硫酸によるバナジウムのスクラップ速度は抽出の場合と同様にアルミニウムより速い。このような結果はこの 2 つの金属のスクラップ速度の差異によってスクラップ溶液中のアルミニウムの濃度を低下させる可能性があることを示唆している。

また、上述した結果より 1.5 M の硫酸溶液を用いると、O/A 比が 2 : 1 では 1 回スクラップで有機相からバナジウムは完全に除去できるが、硫酸濃度が相対的に高

Fig. 10 Effect of contact time on scrubbing of metals from the loaded 40% PC-88 A organic phase by 1.43 M H₂SO₄ solution

Fig. 11 Scrubbing isotherm of vanadium by sulfuric acid solution from the loaded 40% PC-88 A organic solution

く、その消耗が大きい。またアルミニウムもほとんどスクラップされるのでバナジウムがアルミニウムに汚染される。したがって硫酸の消費及びアルミニウムの汚染を減少するために、0.5 M 及び 0.75 M の硫酸溶液を用いて様々な O/A 比でバナジウムとアルミニウムのスクラップ実験を行ったところ、**Fig. 11** に示すバナジウムの等温線を得た。この実験においても振盪時間は全て 5 時間であった。McCabe-Thiele 法によれば 0.75 M の硫酸を用いると O/A 比が 2 : 1 で、4 段の向流スクラップ操作を採用すると有機相中のバナジウムの濃度は 2,385 ppm から 5 ppm 以下に減少させることができる。また 0.5 M の硫酸を用いると 7 段を要することが分かる。これらの濃度の硫酸を用いて様々な O/A 比でスクラップを行い、他の各金属のスクラップの割合を調べたところ、モリブ

Table 1 Stripping of Molybdenum and Loss of Extractant by Ammonia
Solutions from Scrubbed 40% PC-88A Organic Phase*

Strip agent	Phase ratio (O/A)	pH of strip stlution	Mo Strip ratio**, %	Loss of PC-88A, %
5.0%NH ₄ OH	2/1	5.83	52.8	0.268
7.5%NH ₄ OH	2/1	6.06	77.3	0.215
10%NH ₄ OH	2/1	6.30	95.3	0.219
5.0%NH ₄ OH+0.5MNH ₄ Cl	2/1	5.24	35.1	0.072
7.5%NH ₄ OH+0.5MNH ₄ Cl	2/1	5.64	75.9	0.083
10%NH ₄ OH+0.5MNH ₄ Cl	2/1	6.01	99.8	0.111
5.0%NH ₄ OH+1.0MNH ₄ Cl	2/1	4.95	39.7	0.109
7.5%NH ₄ OH+1.0MNH ₄ Cl	2/1	5.42	78.8	0.090
10%NH ₄ OH+1.0MNH ₄ Cl	2/1	5.81	96.9	0.102

* Scrubbed solvent loading (ppm) : Mo 8999, Fe 86.5.

** No iron in the strip solution was detected in all the cases.

デンと鉄は全て有機相中に保持されるが、かなりの量のアルミニウムがバナジウムと共にスクラップされることが判った。

2.1.5 アンモニアによるモリブデンの逆抽出及び抽出剤の損失 モリブデンは高い pH において陰イオン化学種である MoO_4^{2-} として水溶液に存在する。したがってアルカリ水溶液を用いると、有機相中のモリブデンを水相中に逆抽出できることが期待される。本研究ではモリブデンを再利用のためにモリブデン酸アンモニウムとして回収するために、アンモニア水溶液を用いた。逆抽出反応は次式で示される。

ここで有機相中に生成される NH_4R は高い極性構造と高い界面活性を有し、逆ミセルを形成して存在すると推定されている (Inoue *et al.*, 1986)。したがって、水溶液中への溶解のため、少なからずの抽出剤の損失が起こると予想される。そこで高いモリブデンの逆抽出率、低い抽出剤損失及び良好な相分離を得ることを目的として、アンモニア水溶液、あるいはアンモニアと塩化アンモニウムとの混合水溶液を用いて様々な条件で、モリブデンの逆抽出実験を行った。その結果を **Table 1** に示す。この表よりアンモニアのみの場合では、高いモリブデン逆抽出率が得られたが、PC-88 A の損失も大きいことが分かる。しかし、アンモニア水に塩化アンモニウムを加えると PC-88 A の損失が2倍以上低くなった。すなわち10%のアンモニア水と0.5 M の塩化アンモニウムとの混合水溶液を用いると、モリブデンはほとんど100%逆抽出でき、PC-88 A の損失も僅か0.1%程度に押さえられた。このような抽出剤の水への溶解の抑制は塩類の添加による塩斥効果によるものと理解されるが、詳細につ

Table 2 Separation of Vanadium from Aluminum
from Scrub Solution*

Extraction			
Feed solution (ppm)**	pH 1.5	V 2,933	Al 122
Phase ratio O/A	1/3		
Contact time	5 hr		
Extraction ratio, %	V 81.6	Al 4.1	
Stripping			
Loaded solvent (ppm)	V 7,179	Al 15	
Strip feed	0.75MH ₂ SO ₄		
Phase ratio O/A	1/1		
Contact time	5 hr		
Strip solution (ppm)	V 4,776	Al 4.6	

* Scrub solution was obtained after scrubbing the previously loaded organic phase with 0.75MH₂SO₄ solution at a O/A of 2/1 for 5 hours by single contact.

** The feed solution was prepared by adjusting pH of the scrub solution mentioned above to 1.5 with ammonia water.

いては今後の検討が必要である。相分離についてはいずれの場合において特にトラブルは見られなかった。また、この場合、鉄は全く逆抽出されないため、この段階でモリブデンと分離されることが判る。この結果は以前に報告した CYANEX 272 の場合 (Zhang *et al.*, 1995 a) と一致している。

2.1.6 硫酸スクラップ溶液からのバナジウムの精製 バナジウムを高純度で回収するために、硫酸スクラップ液にアンモニアを加えることにより pH を約 1.5 に調整した後、40% の PC-88 A を含む EXXSOL D 80 溶液を用いてバナジウムを再度抽出し、硫酸で逆抽出した。その結果、**Table 2** に示すように、本実験条件下では約 4,800 ppm のバナジウムを含んだ硫酸溶液が得られた。一方、バナジウムと共にスクラップされたアルミニウムの混入は 5 ppm に抑えられた。

Fig. 12 The time to reach equilibrium of aluminum extraction by 20% PC-88 A neutralized with ammonia water

2.2 アンモニアで中和した PC-88A によるアルミニウムの回収

2.2.1 アンモニアで中和した PC-88 A によるアルミニウムの抽出到達時間 Fig. 12 にアンモニア水で完全に飽和した PC-88 A の 20% の EXXSOL D 80 溶液で稀硫酸中からアルミニウムを抽出した場合の振盪時間と有機相に抽出されたアルミニウムの濃度との関係を示す。Fig. 3 の結果と比較して、アルミニウムの抽出速度はアンモニアで中和すると中和していない場合に比べると極めて早く、抽出反応は殆ど瞬間的に起こることが明らかである。これは 2.1.1 で述べたものとは全く異なったメカニズムで抽出反応が進行しているためと思われるが、この点については今後の検討を要する。また、有機相中のアルミニウム濃度及び PC-88 A 濃度の関係からアルミニウムは $[\text{PC-88 A}]:[\text{Al}]_{\text{org}}=3:1$ のモル比で抽出されていることが分かった。

2.2.2 アンモニアで中和した PC-88 A によるコバルトとニッケルからのアルミニウムの分離 上述の結果に注目し、コバルトとニッケル及び大量のアルミニウムを含んだ硫酸溶液からアルミニウムの選択的な抽出・回収について様々な pH で実験を行った。その結果を Table 3 に示す。pH が 3.14 以下では、かなりの量のアルミニウムがなお水相中に残っているが、pH が 3.3—3.5 の領域ではアルミニウムがほぼ完全に抽出され、水相中に残留したアルミニウムは 7ppm 以下であった。しかも、この pH 範囲で有機相中へ抽出されたコバルトはわずか 2ppm ほどであり、ニッケルは全く抽出されず、コバルトとニッケルからアルミニウムを選択的に抽出・分離することが可能である。有機相中のアルミニウムは前述したように 2M の硫酸で逆抽出でき、高純度の硫酸

Table 3 Effect of pH on Extraction Separation of Aluminum from Cobalt and Nickel by PC-88A

No	Aqueous phase		Organic phase, ppm			Al extraction (%)
	pH _{eq}	[Al], ppm	[Al]	[Co] * [Ni]		
1	3.14	99	7,909	0.3 0.0		99.1
2	3.23	24	7,962	2.0 0.0		99.8
3	3.26	8.3	7,973	2.4 0.0		99.9
4	3.31	6.5	7,974	2.6 0.0		99.9
5	3.36	6.6	7,974	2.1 0.0		99.9
6	3.41	6.3	7,974	2.1 0.0		99.9
7	3.45	7.0	7,974	3.0 0.0		99.9

Solvent : 40% PC-88A in EXXSOL D80

Degree of neutralizing : 80%

Feed solution (ppm) : [Al]=12,500, [Co]=1,006, [Ni]=174

O/A : 10/6

Temperature : 25°C

* The concentration of cobalt in the organic phase was obtained by analyzing the strip solutions with 0.25MH₂SO₄ solution

Table 4 Effect of Phase Ratio on Extraction of Metals by 20% PC-88A in EXXSOL D80

Phase ratio (O/A)	Organic phase, ppm		Extracted, %		Co/Ni in organic
	[Co]	[Ni]	Co	Ni	
1/10	3,680	—	36.8	0.0	—
1/5	3,005	75	60.2	9.6	40.1
1/2	1,638	58	82.0	18.6	28.2
1/1	893	44	89.4	28.2	20.3
2/1	474	39	94.8	49.4	12.2

Aqueous feed (ppm) : [Co]=999, [Ni]=156

Equilibrium pH : 4.40

Contact time : 25 minutes

Temperature : 25°C

アルミニウムとして回収される。

2.3 PC-88A によるコバルトとニッケルの回収

PC-88 A による実用的見地からのコバルトとニッケルの抽出・分離に関する研究はこれまでに数多く行われてきたが (Ando, 1983, DaihachiChemical Co. Ltd., 1978, Komasaawa *et al.*, 1984), 水溶液の組成が違うので、文献のデータを直接採用することはできない。そこで、20% の PC-88 A の EXXSOL D 80 を用いて、上述したモリブデン、バナジウム並びにアルミニウムを回収した後の抽残液からのコバルトとニッケルの抽出・分離特性を調べた。Table 4 にコバルトとニッケルの抽出に及ぼす O/A 比の影響を示す。O/A 比が減少するほど Co/Ni の分離が良くなることが分かる。コバルトと共に抽出されたニッケルは硫酸コバルトを含む硫酸水溶液を用いてスクラップすることで除去される。Table 5 にニッケルのスクラップに及ぼす相比の影響を示す。この表

Fig. 13 Flowsheet for separation and recovery of rare metals from sulfuric acid leach liquor of spent hydrosulfurization catalysts by solvent extraction with PC-88 A

Table 5 Effect of Phase Ratio on Scrubbing Nickel from the Loaded Organic Solvent

Phase ratio (O/A)	pH of scrub solution	Scrubbed organic phase, ppm*		Ni scrubbed (%)	Co/Ni in organic
		[Co]	[Ni]		
20	3.31	3,847	8.6	97.5	447
10	3.18	3,829	3.0	99.1	1,276
5	3.13	3,759	1.6	99.6	2,349
2	3.07	3,353	0.4	99.9	8,383
1	3.01	3,026	0.12	>99.9	25,217

Solvent : 20% PC-88A in EXXSOL D80

Solvent loading (ppm) : [Co]=2,715, [Ni]=347

Scrub feed : 46 g/l Co (as sulfate)
initial pH 2.0

Contacts time : 1 hours

* The concentrations of cobalt and nickel in the scrubbed organic phase were obtained by analyzing after stripping with 0.5M H_2SO_4 solution

に示すように $46\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の濃度の硫酸コバルトを含む硫酸水溶液を用いると、O/A 比が 10 : 1 で一回のスクラップで有機相中の Co/Ni 比を 1,276 にすることができた。コバルトは稀硫酸で有機相から容易に逆抽出でき、純度が 99.9% 以上の硫酸コバルトを得た。

最後に、抽残液中のニッケルは PC-88 A を用いて再度抽出し、稀硫酸で逆抽出することによって、高純度の硫酸ニッケルとして回収できる。Table 6 にその実験の結果を示す。

また、得られた高純度な硫酸コバルト及び硫酸ニッケ

Table 6 Recovery of Nickel from the Raffinate by PC-88A

Extraction	
Solvent	20% PC-88A in EXXSOL D80
Feed solution	Ni 153ppm, Co N. D.
org/aq ratio	1/10
pH control	NH_4OH
Equilibrium pH	6.5
Ni %extraction	80.4
Stripping	
Solvent loading	1,230ppm Ni
Strip feed	2.0M H_2SO_4
org/aq ratio	10/1
Strip solution	12,300 ppm Ni*, pH 1.66
Ni Strip ratio (%)	100.0

* The analytical results showed that no nickel was detected in the stripped organic phase and hence the concentration of nickel in the strip solution was obtained based on mass balance

ル溶液中のコバルトとニッケルは電解法によって、高純度の金属コバルト及び金属ニッケルとして回収することも可能である。

有価金属を回収した後の水溶液中のアンモニウム塩は水酸化カルシウムのスラリーを加えてアンモニアとして再生され、前の抽出段階に繰り返し再利用できる。

2.4 新たな分離・回収プロセス

以上の結果に基づいて組み立てたモリブデン、バナジウム、アルミニウム、コバルトとニッケルの分離・回収プロセスのフローチャートを Fig. 13 に示す。

結 言

PC-88 A を用いた溶媒抽出法によって、使用済み水素化脱硫の硫酸全溶解液からモリブデン、バナジウム、アルミニウム、コバルトとニッケルを高度に分離・回収する新たなプロセスを研究・開発し、下記の結論を得た。

- (1) 低い pH においてモリブデン、バナジウムとアルミニウムの抽出・逆抽出速度及び抽出平衡の相異によりモリブデンとバナジウムの回収ができる。
- (2) アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液を用いてモリブデンを逆抽出すると相分離が良く、抽出剤の損失は 0.1% 程である。
- (3) アンモニアで中和した PC-88 A を用いればアルミニウムの抽出は迅速かつ定量的で、コバルトとニッケルからのアルミニウムの定量的な分離・回収が達成できる。
- (4) 抽残液中のニッケルとコバルトは既往のものと類似な方法により高純度なものととして回収することができ、液中に残ったアンモニウム塩は水酸化カルシウムの添加によりアンモニアとして再利用可能である。

[謝 辞] 本研究の一部は平成 7 年度文部省科学研究費補助金 (課題番号 07263248) および笹川科学研究助成 (研究番号 7-224) により行われた。モリブデン、バナジウムおよびアルミニウムの分析において行った ICP/AES の使用は佐賀県窯業技術センターのご厚意によるものである。また PC-88 A のサンプルは大八化学工業 (株) より提供いただいた。記して謝意を表する。

Literature cited

- Ando, M., M. Takahashi and T. Ogata; "Separation of Cobalt from Nickel in N.M.C. Process," Proceeding of the 3rd International Symposium on Hydrometallurgy Eds. K. Osseo-Asare and J. D. Miller), p. 463-474, TMS, Warrendale, USA (1983)
- Daihachi Chemical Industry Co. Ltd.; "Separation of Cobalt and Nickel by Solvent Extraction," Japan Patent, 53-141176 (1978)
- Fu, X., Y. Fu, Z. Niu, Zh. Hu, H. Xin and Y. Zhang; "Extraction of Metal (Ti, V, Mo)-oxyl Cations by Monoacidic Organophosphorus Compounds," *Rare Metals*, **12**, 142-147 (1993)
- Inoue, K., D. Nakayama and Y. Watanabe; "Extraction Equilibria of Ammonia with Acidic Organophosphorus Compounds," *Hydrometallurgy*, **16**, 41-53 (1986)
- Komasawa, I. and T. Otake; "Practical study of a Solvent Extraction Process for Separation of Cobalt and Nickel with 2-ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl ester," *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 417-423 (1984)
- Nippon Mining Co. Ltd.; "Separation of Cobalt and Nickel from a Solution Containing Them," U. S. Patent 4, 246, 240 (1980)
- Sato, T. and T. Nakamura; "The Extraction of Titanium (IV) and Aluminium (III) from Sulphuric Acid Solution by Di (2-ethylhexyl) Phosphoric Acid," *Anal. Chim. Acta*, **76**, 401-408 (1975)
- Sato, Y., K. Kondo and F. Nakashio; "Extraction Kinetics of Molybdenum with 2-ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexylester in Membrane Extract or Using a Hollow Fiber," *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 200-204 (1989)
- Tanaka, M.; *Youbaichushutsu no Kagaku*, p. 56, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, Japan (1977)
- Trujillo, A. and H. Freiser; "Solvent Extraction of Molybdenum with LIX 63," *Solv. Extr. Ion Exch.*, **7**, 1-4 (1989)
- Zhang, P.; "Recovery of Metal Values from Spent Hydrodesulfurization Catalyst," Doctor Thesis, Saga University, Japan (1995)
- Zhang, P., K. Inoue and H. Tsuyama; "Recovery of Molybdenum and Vanadium from Spent Hydrodesulfurization Catalysts by Liquid-liquid Extraction," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 457-464 (1995 a)
- Zhang, P., K. Inoue and H. Tsuyama; "Recovery of Cobalt and Nickel from Spent Hydrodesulfurization Catalysts by Liquid-liquid Extraction," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 451-456 (1995 b)

A New Solvent Extraction Process for Recovery of Rare Metals from Spent Hydrodesulfurization Catalysts

Pingwei Zhang, Katsutoshi Inoue and
Kazuharu Yoshizuka

Department of Applied Chemistry, Saga University, Saga 840

Hiromi Tsuyama

Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd., Kitakyushu 808

Key Words: Rare Metals, Recovery, Spent Hydrodesulfurization Catalysts, Solvent Extraction, PC-88 A, Sulfuric Acid

A new solvent extraction process using a single extractant, PC-88 A, was developed for efficient separation and recovery of rare metals such as molybdenum, vanadium, aluminum, cobalt and nickel from an aqueous solution, derived from total dissolution of spent hydrodesulfurization catalysts in sulfuric acid solution. In this process, preferential extraction and separation of molybdenum and vanadium over aluminum is achieved at low pH based on the differences in equilibria and kinetics of extraction between these metals. The co-extracted vanadium together with molybdenum is eliminated from the loaded organic phase by selective scrubbing with sulfuric acid solution. Molybdenum in the scrubbed organic phase is easily stripped and separated from small amounts of iron by employing an aqueous solution of $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ and recovered as ammonium molybdate. Vanadium in the scrub solution is separated from small amounts of aluminum and recovered as vanadyl sulfate by extraction with PC-88 A after adjustment of pH to approx. 1.5 with ammonia solution, followed by stripping with sulfuric acid solution. The raffinate obtained after recovery of molybdenum and vanadium is contacted with an organic solution of PC-88 A neutralized by ammonia so as to quantitatively extract aluminum and separate from cobalt and nickel. Aluminum sulfate is obtained after stripping the organic phase with sulfuric acid solution. Cobalt in the raffinate is further recovered as cobalt sulfate with high purity by extraction with PC-88 A, followed by scrubbing with an aqueous solution of $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ and then, by stripping with dilute sulfuric acid. Nickel in the final raffinate is readily concentrated and recovered as high-purity nickel sulfate after direct extraction with PC-88 A, followed by stripping with dilute sulfuric acid. This process has the potential for incorporating a practical system on a commercial scale.