

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5549648号  
(P5549648)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 2 B 34/34 (2006.01)	C 2 2 B 34/34	
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/00	J
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/00	Q
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	B
B O 1 D 11/04 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	G

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-141485 (P2011-141485)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成23年6月27日 (2011.6.27)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2013-7107 (P2013-7107A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成25年1月10日 (2013.1.10)	(74) 代理人	100089222
審査請求日	平成25年3月18日 (2013.3.18)		弁理士 山内 康伸
		(72) 発明者	渡部 陽一
			愛媛県新居浜市磯浦町16-9 日本キャタリストサイクル株式会社内
		審査官	池ノ谷 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデンの回収方法およびモリブデンの抽出溶媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モリブデンを含有する脱硫触媒からモリブデンを回収する方法であって、  
モリブデンを含有する脱硫触媒をアルカリ焙焼し、得られた焙焼物を水で浸出し、得られた塩溶液と抽出溶媒とを混合し、分離したモリブデンを含む塩溶液を処理溶液として用い

前記処理溶液と、第2級アミン抽出剤、希釈剤としてアルキルナフテンおよび改質剤として2-エチルヘキサノールを含有する抽出溶媒とを混合し、モリブデンを含む抽出溶媒相を分離する抽出工程と、

前記抽出工程で得られたモリブデンを含む抽出溶媒相から逆抽出によってモリブデンを含む逆抽出液相を抽出する逆抽出工程と、

前記逆抽出工程で得られたモリブデンを含む逆抽出液相に酸を添加し、モリブデンをモリブデン酸塩の沈殿物として回収する回収工程を順に行う

ことを特徴とするモリブデンの回収方法。

【請求項2】

前記処理溶液のpHを3.0~4.0に調整した後、前記処理液と抽出溶媒と混合する請求項1記載のモリブデンの回収方法。

【請求項3】

モリブデンを含有する水溶液である処理溶液からモリブデンを回収する方法であって、前記処理溶液による溶媒抽出を行ってモリブデンに抽出する抽出工程と、

10

20

該抽出工程で得られた抽出溶媒を逆抽出する逆抽出工程と、  
該逆抽出工程で得られた逆抽出液に対して酸を添加して、モリブデンをモリブデン酸塩の  
沈殿として回収する回収工程とを順に行うものであり、  
前記抽出溶媒が、第2級アミン抽出剤を成分として有する抽出溶媒であり、  
 前記処理溶液中のリンとモリブデンのモル比（P / Mo）が0.075以上の場合において、  
 前記抽出工程を行う前に脱リン工程を行う  
 ことを特徴とするモリブデンの回収方法。

【請求項4】

前記脱リン工程において、前記処理溶液に対して、カルシウムのリンに対する添加当量が1以上5以下となるように、水酸化カルシウムを添加する  
 ことを特徴とする請求項3記載のモリブデンの回収方法。

10

【請求項5】

前記脱リン工程において、前記処理溶液に対して、カルシウムのリンに対する添加当量が1より大きく2未満となるように、水酸化カルシウムを添加する  
 ことを特徴とする請求項3または4記載のモリブデンの回収方法。

【請求項6】

前記脱リン工程において、前記処理溶液を、pHが12以上となるように調整する  
 ことを特徴とする請求項3、4または5記載のモリブデンの回収方法。

【請求項7】

モリブデンを含有する脱硫触媒からモリブデンを回収する際に用いられる抽出溶媒であ  
 って、第2級アミン抽出剤と希釈剤としてアルキルナフテンと改質剤として2-エチルヘ  
キサノールとを含有することを特徴とするモリブデンの抽出溶媒。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モリブデンの回収方法およびモリブデンの抽出溶媒に関する。さらに詳しくは、モリブデンを含有する使用済触媒等からモリブデンを回収するために使用されるモリブデンの回収方法およびモリブデンの抽出溶媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、モリブデンやバナジウムを多く含む使用済脱硫触媒から有価金属を回収する方法として、使用済触媒を酸化又はアルカリ焙焼した後、焙焼物を水や鉱酸で溶解し、その溶解液から塩析によってモリブデンやバナジウムを回収する方法が知られている。

30

【0003】

具体的には、まず、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを用いて使用済脱硫触媒をアルカリ焙焼し、得られた焙焼物を水で溶解して、モリブデンやバナジウムのソーダ塩を主成分とする塩溶液（以下、ソーダ塩溶液という）を得る。得られたソーダ塩溶液に対して塩化アンモニウムを添加してバナジウムを塩析させれば、メタバナジン酸アンモニウムの沈殿としてバナジウムを回収することができる。一方、モリブデンは、バナジウムが沈殿除去されたソーダ塩溶液（以下、処理液という）に塩酸を加えることによって、モリブデン  
 酸アンモニウムとして沈殿させて回収することができる（例えば、非特許文献1）。

40

【0004】

上述した処理液のようなモリブデンを含有する液体からモリブデンを回収する場合には、モリブデンをモリブデン酸塩の沈殿として回収する。しかし、処理液中には不純物が含まれているため、そのまま沈殿を形成すると不純物が沈殿に混入してしまい、回収されたモリブデン酸塩の純度が低くなる。このため、モリブデンをモリブデン酸塩の沈殿として回収する場合には、事前にイオン交換法などの方法で不純物を除去してから、モリブデン酸塩の沈殿を生じさせる。すると、高純度のモリブデン酸塩を回収することができる（例えば、特許文献1、2）。

【0005】

50

しかるに、一部の触媒原料や金属モリブデンの原料などに使用されるモリブデン酸塩では、非常に高い純度が求められるが、かかる高純度のモリブデン酸塩を製造する場合、イオン交換法等によりバナジウムや他の不純物の除去作業を行うだけでは不純物を十分に除去することができない。このため、沈殿回収の後に、回収したモリブデン酸塩に含まれるナトリウム等の不純物を除去する作業を行うことによってモリブデン酸塩の純度を向上させなければならない、製造工程が余分にかかるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2009-506880号公報

【特許文献2】WO2007/32228号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】吉永英雄、“使用済み触媒からのモリブデンとバナジウムの回収”、Journal of MMIJ Vol.123(2007) No.12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記事情に鑑み、不純物の濃度が低いモリブデン含有液を形成することができ、高純度のモリブデン酸塩を製造することができるモリブデンの回収方法およびモリブデンの抽出溶媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

(モリブデンの回収方法)

第1発明のモリブデンの回収方法は、モリブデンを含有する脱硫触媒からモリブデンを回収する方法であって、モリブデンを含有する脱硫触媒をアルカリ焙焼し、得られた焙焼物を水で浸出し、得られた塩溶液と抽出溶媒とを混合し、分離したモリブデンを含む塩溶液を処理溶液として用い、前記処理溶液と、第2級アミン抽出剤、希釈剤としてアルキルナフテンおよび改質剤として2-エチルヘキサノールを含有する抽出溶媒とを混合し、モリブデンを含む抽出溶媒相を分離する抽出工程と、前記抽出工程で得られたモリブデンを含む抽出溶媒相から逆抽出によってモリブデンを含む逆抽出液相を抽出する逆抽出工程と、前記逆抽出工程で得られたモリブデンを含む逆抽出液相に酸を添加し、モリブデンをモリブデン酸塩の沈殿物として回収する回収工程を順に行うことを特徴とする。

第2発明のモリブデンの回収方法は、第1発明において、前記処理溶液のpHを3.0~4.0に調整した後、前記処理液と抽出溶媒と混合することを特徴とする。

第3発明のモリブデンの回収方法は、モリブデンを含有する水溶液である処理溶液からモリブデンを回収する方法であって、前記処理溶液による溶媒抽出を行ってモリブデンに抽出する抽出工程と、該抽出工程で得られた抽出溶媒を逆抽出する逆抽出工程と、該逆抽出工程で得られた逆抽出液に対して酸を添加して、モリブデンをモリブデン酸塩の沈殿として回収する回収工程とを順に行うものであり、前記抽出溶媒が、第2級アミン抽出剤を成分として有する抽出溶媒であり、前記処理溶液中のリンとモリブデンのモル比(P/Mo)が0.075以上の場合において、前記抽出工程を行う前に脱リン工程を行うことを特徴とする。

第4発明のモリブデンの回収方法は、第3発明において、前記脱リン工程において、前記処理溶液に対して、カルシウムのリンに対する添加当量が1以上5以下となるように、水酸化カルシウムを添加することを特徴とする。

第5発明のモリブデンの回収方法は、第3または第4発明において、前記脱リン工程において、前記処理溶液に対して、カルシウムのリンに対する添加当量が1より大きく2未満となるように、水酸化カルシウムを添加することを特徴とする。

第6のモリブデンの回収方法は、第3、第4または第5発明において、前記脱リン工程

10

20

30

40

50

において、前記処理溶液を、pHが12以上となるように調整することを特徴とする。

(モリブデンの抽出溶媒)

第7発明のモリブデンの抽出溶媒は、モリブデンを含有する脱硫触媒からモリブデンを回収する際に用いられる抽出溶媒であって、第2級アミン抽出剤と希釈剤としてアルキルナフテンと改質剤として2-エチルヘキサノールとを含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

(モリブデンの回収方法)

第1発明によれば、処理溶液から、第2級アミン抽出剤を成分として有する抽出溶媒を使用してモリブデンを回収するので、モリブデンを効率よく抽出溶媒に抽出することができる。この場合、処理溶液中に不純物が存在していても、抽出溶媒には不純物が混入しないので、抽出溶媒を逆抽出して得られる逆抽出液中の不純物も少なくすることができる。つまり、回収工程においてモリブデン酸塩の沈殿を生じさせる溶液の純度を非常に高くすることができるので、回収されるモリブデン酸塩を高純度にする事ができる。

10

第2発明によれば、処理溶液をそのpHが3.0~4.0となるように調整しているので、モリブデンの抽出効率を高くすることができる。

第3発明によれば、モリブドリン酸と第2級アミンの化合物が形成されることを抑制することができるので、抽出効率が低下することを防ぐことができる。

第4発明によれば、リンの化合物が沈殿する際に、モリブデンが共沈することを防ぐことができる。

20

第5発明によれば、処理溶液中のリンをほぼ完全に除去できる。

第6発明によれば、脱リン工程において、処理溶液をそのpHが12以上となるように調整しているので、リンを効率よく沈殿除去することができる。

(モリブデンの抽出溶媒)

第7発明によれば、抽出溶媒が第2級アミン抽出剤を成分として有するので、この抽出溶媒によって処理溶液からモリブデンを回収すれば、モリブデンを効率よく抽出溶媒中に抽出することができる。しかも、処理溶液中に不純物が存在していても、抽出溶媒には不純物が混入しないので、抽出溶媒を逆抽出して得られる逆抽出液中の不純物も少なくすることができる。すると、この逆抽出液からモリブデン酸塩を回収すれば、回収されるモリブデン酸塩を高純度にする事ができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明のモリブデンの回収方法を工程に含む、モリブデン回収方法の概略フローチャートである。

【図2】実施例1の結果を示した図である。

【図3】(A)は実施例2の結果を示した図であり、(B)は実施例3の結果を示した図である。

【図4】実施例3の結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のモリブデンの回収方法は、モリブデンを含有する溶液からモリブデンを回収する方法であって、溶媒抽出工程を採用することによって、モリブデンを効率よく回収でき、しかも、高純度の三酸化モリブデンを得ることができるようにしたことに特徴を有している。

40

【0013】

とくに、本発明のモリブデンの回収方法は、原油の精製の際に使用される脱硫用触媒を処理して得られる水溶液からモリブデン回収する方法として適している。

脱硫用触媒を炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを用いてアルカリ焙焼すると焙焼物が得られる。この焙焼物を水で溶解すると、モリブデンとバナジウムのソーダ塩を主成分とする塩溶液が得られる。この塩溶液について溶媒抽出を行えば、バナジウムとモリブデン

50

を分離できる。この溶媒抽出によって得られるモリブデンを含有する水相が、上述した水溶液であり、この水溶液からモリブデンを回収する方法として、本発明のモリブデンの回収方法は適している。

以下では、本発明のモリブデンの回収方法によって処理される対象となる水溶液、つまり、モリブデンを含有する水溶液を、処理溶液という。

#### 【0014】

(抽出溶媒)

まず、本発明のモリブデンの回収方法を説明する前に、本発明のモリブデンの回収方法において使用する抽出溶媒について説明する。

#### 【0015】

本発明のモリブデンの回収方法において使用する抽出溶媒は、モリブデンを効率よく回収でき、他の成分(例えば、ナトリウムなど)を抽出しないものであればよく、とくに限定されないが、以下に示すように、第2級アミン抽出剤と希釈剤とを混合した溶媒が好ましい。

#### 【0016】

以下、本発明のモリブデンの回収方法に好適な抽出溶媒の一例を説明する。

まず、抽出剤は、第2級アミン抽出剤であればよく、とくに限定されないが、アンバーライトLA2(ロームアンドハース社製)が好ましい。

#### 【0017】

希釈剤は、ナフテゾール220(JX日鉱日石エネルギー(株)製、アルキルナフテン混合物)である。この希釈剤は、通常、抽出剤の粘度を低下させたり、抽出剤の比重を小さくしたり、水への溶解度を低くしたりするために使用される。

また、第2級アミン抽出剤の溶解度を高くするために、改質剤である2-エチルヘキサノールを混合して使用することが好ましい。

#### 【0018】

そして、本発明のモリブデンの回収方法に使用される抽出溶媒では、第2級アミン抽出剤、2-エチルヘキサノール、ナフテゾール220の混合割合が、体積割合で、5:35:65程度、となるように調製されていることが好ましい。なお、抽出溶媒の各成分の体積割合は、必ずしも上記体積割合に限定されず、若干の誤差があっても良いのは言うまでもない。例えば、第2級アミン抽出剤、2-エチルヘキサノール、ナフテゾール220の混合割合が、体積割合で、3~7:15~35:60~80程度、となるように調整されてい

#### 【0019】

なお、以下では、上記抽出溶媒、つまり、第2級アミン抽出剤、希釈剤、改質剤(2-エチルヘキサノール)を含有する抽出溶媒を、本発明の抽出溶媒という。

#### 【0020】

(本発明のモリブデンの回収方法)

本発明のモリブデンの回収方法について、詳細に説明する。

本発明のモリブデンの回収方法は、処理溶液に含まれるモリブデンを抽出、逆抽出することによって高純度のモリブデン水溶液を形成し、このモリブデン水溶液から酸沈法によってモリブデン酸塩の形態でモリブデンを回収するようした回収方法である。

#### 【0021】

まず、本発明のモリブデンの回収方法について、各工程の詳細を説明する前に、処理液からモリブデン製品(三酸化モリブデン)を製造するまでの工程を簡単に説明する。

#### 【0022】

なお、以下では、処理溶液が、段落0012において説明した、原油の精製の際に使用される脱硫用触媒を処理して得られる水溶液である場合を代表として説明する。

また、以下に説明する抽出工程や逆抽出工程等には、一般的なミキサーセトラを使用することができるが、混合された状態の処理溶液(水相)と抽出溶媒(油相)とを、抽出溶媒(油相)と処理溶液(水相)とに分離でき、かつ、それぞれ別々に回収することがで

10

20

30

40

50

きるものであれば、どのような装置、方法を用いてもよい。

【0023】

(処理液の形成)

まず、原料となる使用済脱硫触媒を、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを用いてアルカリ焙焼する。

ついで、アルカリ焙焼により得られた焙焼物を水で浸出する。使用済脱硫触媒には、モリブデンだけでなくバナジウムも含有されているので、モリブデンとバナジウムのソーダ塩を主成分とする塩溶液が得られる。

塩溶液が得られると、この塩溶液と抽出溶媒とを、抽出工程用のミキサーセトラーにおけるミキサー部において混合する。すると、抽出溶媒(油相)にバナジウムが抽出される一方、モリブデンは塩溶液(水相)中に残留する。

混合された塩溶液と抽出溶媒は、ミキサーセトラーにおけるセトラー部において2相(抽出溶媒(油相)と塩溶液(水相))に分離されるので、モリブデンを含む塩溶液(処理溶液)を抽出溶媒から分離することができる。

【0024】

なお、上記抽出工程用のミキサーセトラーでは、バナジウムとモリブデンとの分離性を向上させるために、混合された溶液のpHを調整する。具体的には、塩溶液に対して、抽出溶媒とともに硫酸等が加えられて、混合された溶液のpHが6~10となるように調整される。

【0025】

(抽出工程)

抽出溶媒から分離された処理溶液は、抽出工程用のミキサーセトラーにおけるミキサー部において、上述した本発明の抽出溶媒が混合され、モリブデンを本発明の抽出溶媒に抽出する抽出工程が行われる。この抽出工程では、処理溶液(水相)に存在していたモリブデンが本発明の抽出溶媒(油相)中に抽出される。

そして、処理溶液と本発明の抽出溶媒は、ミキサーセトラーにおけるセトラー部において分離され、モリブデンを含む本発明の抽出溶媒を処理溶液(図1の抽出残液)から分離することができる。

【0026】

(逆抽出工程)

処理溶液(図1の抽出残液)から分離された本発明の抽出溶媒は、逆抽出工程用のミキサーセトラーにおけるミキサー部においてアンモニア水溶液が混合されて逆抽出工程が行われる。この逆抽出工程では、本発明の抽出溶媒(油相)に存在していたモリブデンがアンモニアを含有する水溶液(逆抽出液)(水相)に抽出される。

【0027】

混合された本発明の抽出溶媒と逆抽出液は、ミキサーセトラーのセトラー部において2相(本発明の抽出溶媒(図1における逆抽出溶媒、油相)と逆抽出液(水相))に分離されるので、モリブデンを含む逆抽出液を本発明の抽出溶媒から分離して回収することができる。

【0028】

(モリブデン酸塩回収工程)

つぎに、本発明の抽出溶媒から分離されモリブデンを含む逆抽出液からモリブデン酸塩を沈殿分離するモリブデン酸塩回収工程を行う。このモリブデン酸塩回収工程では、回収処理槽内に収容されているモリブデンを含む逆抽出液に対して、酸を添加する。すると、回収処理槽内にモリブデン酸塩(例えば、モリブデン酸アンモニウムなど)の沈殿物が形成されるので、液体と沈殿物とを分離すれば、モリブデン酸塩が沈殿物として回収される。

【0029】

(焼成工程)

モリブデン酸塩回収工程において回収されたモリブデン酸塩の沈殿物は、焼成炉におい

10

20

30

40

50

て焼成される。すると、モリブデン酸塩が分解して、固体の三酸化モリブデンが製造される。

【0030】

上記のごとく、本発明のモリブデンの回収方法によれば、処理溶液から第2級アミン抽出剤を成分として有する抽出溶媒を使用してモリブデンを回収するので、モリブデンを効率よく抽出溶媒に抽出することができる。

また、処理溶液中に不純物が存在していても、抽出溶媒にはナトリウム等の不純物が抽出されないので、抽出溶媒を逆抽出して得られる逆抽出液中の不純物も少なくすることができる。つまり、モリブデン酸塩の沈殿を生じさせる溶液の純度を非常に高くすることができるので、回収されるモリブデン酸塩を高純度にする事ができる。

10

したがって、モリブデン酸塩を焼成して得られるモリブデン製品（三酸化モリブデン）も、高純度のものを製造することができる。

【0031】

（各工程の詳細説明）

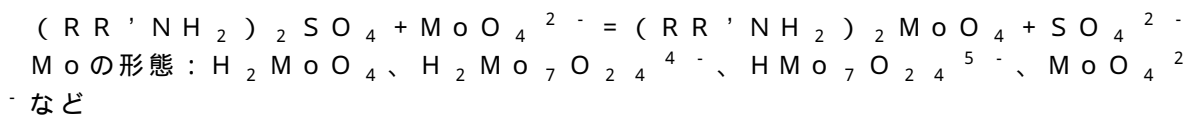
以下では、上記工程における、抽出工程および逆抽出工程について、詳細に説明する。

【0032】

（抽出工程）

抽出工程では、本発明の抽出溶媒を処理溶液（図1のMo抽出始液）に混合してモリブデンを本発明の抽出溶媒に抽出するが、この抽出工程では、以下の反応が生じている。

20



ここで、pHが低くなると、 $(RR'NH_2)_2SO_4$  および  $(RR'NH_2)HSO_4$  の濃度が高くなり平行が右に移動するのでモリブデンが本発明の抽出溶媒に抽出されやすくなる一方、pHが低くなりすぎると、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$  が増加して、モリブデンが本発明の抽出溶媒に抽出されにくくなる。

つまり、抽出工程を行う際において、モリブデンの分配比が最大となる処理溶液のpHの範囲が存在し、そのpHは、3.0～4.0である。

30

したがって、本発明の抽出溶媒を使用した抽出工程では、処理溶液のpHが3.0～4.0、好ましくは3.5となるように処理溶液を調整すれば、抽出工程におけるモリブデンの抽出効率を高くすることができる。

【0033】

（逆抽出工程）

逆抽出工程では、アンモニア水溶液を用いて逆抽出工程を行う。

アンモニア水溶液を用いて逆抽出工程を行った場合には、酸沈法によって逆抽出液（上述したアンモニア含有水溶液）からモリブデン酸塩あるいはモリブデン酸を回収することができる。そして、回収されたモリブデン酸塩を焼成すれば、三酸化モリブデンを得ることができる。

40

【0034】

また、逆抽出液を濃縮してからモリブデン酸塩あるいはモリブデン酸を回収すれば、回収されるモリブデン酸塩などを、高アンモニア含有率のモリブデン酸塩（例えば、AHM（ヘプタモリブデン酸アンモニウム）、ADM（ジモリブデン酸アンモニウム）など）とすることができる。かかるモリブデン酸塩を焼成した場合には、焼成の際、モリブデン酸塩が分解してアンモニアが離脱する際に三酸化モリブデンが多孔質の粒子となるから、製造された三酸化モリブデンを溶解性の高い粒子とすることができる。

【0035】

なお、逆抽出工程に使用するアンモニア水溶液の濃度はとくに限定されないが、例えば、1～3%の濃度のものが好ましい。

50

## 【0036】

(脱リン工程)

なお、処理溶液中における不純物としてリンが含まれている場合、リンとモリブデンが反応してモリブドリン酸が形成されるが、このモリブドリン酸は、アミンと反応して化合物を形成する。例えば、本発明の抽出工程では、本発明の抽出溶媒に含まれる第2級アミン抽出剤とリンとが反応して化合物を形成する。この化合物は、本発明の抽出溶媒に使用される希釈剤に対する溶解性が低いので、抽出工程において、化合物の沈殿が発生する可能性がある。かかる沈殿は、ミキサーセトラーにセトラー部に沈殿して堆積し、抽出工程における抽出作業の障害となる可能性がある。

しかも、沈殿が形成されることによって、第2級アミン抽出剤が消費され、本発明の抽出溶媒中の第2級アミン抽出剤の濃度が低下するので、処理溶液から本発明の抽出溶媒にモリブデンを抽出する効率が低下する。

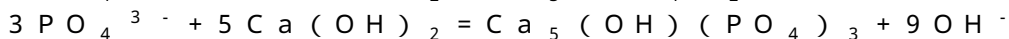
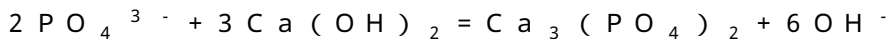
したがって、モリブドリン酸と第2級アミン抽出剤が反応して沈殿が形成されること、および、本発明の抽出溶媒中の第2級アミン抽出剤の濃度が低下すること、を防ぐ上では、抽出工程を行う前に、脱リン工程を行うことが好ましい。

## 【0037】

脱リン工程では、処理溶液に対して金属水酸化物を添加して、リンをリン酸塩として沈殿させる。添加する金属水酸化物はとくに限定されないが、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどをあげることができる。

## 【0038】

例えば、水酸化カルシウムを添加した場合には、以下の反応によって、リン酸カルシウムの状態で沈殿させて除去することができる。



## 【0039】

とくに、添加する金属水酸化物として水酸化カルシウムを使用する場合には、カルシウムのリンに対する添加当量が1以上5以下、好ましくは、1.5以上4以下となるように添加することが好ましい。脱リン工程中において、処理溶液中のモル比が上記範囲となるように水酸化カルシウムの添加量を調整すれば、リン酸塩が沈殿する際に、モリブデンが共沈することも防ぐことができる。

## 【0040】

とくに、カルシウムのリンに対する添加当量を、1より大きく2未満、好ましくは、1.2以上2.0未満、より好ましくは、 $1.5 \pm 0.1$ 程度となるように添加すれば、リン酸塩の処理溶液への溶解度を低く抑えることができるので、処理溶液中のリンをリン酸塩としてほぼ完全に除去(例えば、 $0.01 \text{ g/L}$ 以下、好ましくは $0.001 \text{ g/L}$ 以下)できる。

## 【0041】

なお、脱リン工程において、処理溶液のpHを12以上、好ましくは12.3以上12.7以下となるように調整することが好ましい。pHが12よりも低いと、リン酸塩の溶解度が高くなり処理溶液に残留するリンの量が多くなる。一方、pHが高くなりすぎると、次の抽出工程において、処理溶液のpHの調整する際に、pH調整剤を大量に使用しなければならなくなり、処理コストが向上する。

したがって、脱リン工程において、処理溶液のpHを12以上、好ましくは12.3以上12.7以下となるように調整すれば、リンを除去する効率を向上させることができ、処理コストも抑えることができる。

## 【0042】

また、処理溶液のリンとモリブデンのモル比(P/Mo)が0.075以下、好ましくは0.05以下、さらに好ましくは0.03以下である場合や、かかるモル比となるように処理溶液を調整した場合には、脱リン工程は必ずしも行わなくてもよい。しかし、製品不純物としてリン品位を下げる上では、リンとモリブデンのモル比(P/Mo)が0.075以下の場合で

10

20

30

40

50

も、脱リン工程を行うことが好ましい。

また、処理溶液におけるリンとモリブデンのモル比（P/Mo）を調整する方法はとくに限定されない。例えば、浸出時に硫酸アルミニウムを添加することによる脱リンなどを採用することができる。

【0043】

（他の工程）

上記の抽出工程および逆抽出工程が、本発明のモリブデンの回収方法におけるモリブデンを溶媒抽出する工程に相当するが、モリブデンを溶媒抽出する工程には、以下に説明するスクラビングや酸付加作業などを含んでいてもよい。

【0044】

（スクラビング）

抽出工程において、モリブデンは本発明の抽出溶媒に高純度に分離されるが、処理溶液がナトリウムを含有している場合、特に処理溶液がアルカリ焙焼物を水浸出して得られる $\text{NaVO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ を含む浸出液の場合、ナトリウムを高濃度に含有する処理溶液（水相）が本発明の抽出溶媒（油相）中に残留してナトリウムが本発明の抽出溶媒に混入する可能性がある。ナトリウムが本発明の抽出溶媒に混入すると、逆抽出液中にナトリウムが混入しモリブデン分離液中のナトリウム濃度を上昇させるなどの不具合が生じる。

したがって、逆抽出工程の前に、本発明の抽出溶媒に対してスクラビングを行って本発明の抽出溶媒（油相）からナトリウムを除去することが好ましい。

【0045】

（酸付加作業）

また、逆抽出工程後の本発明の抽出溶媒（逆抽出液が分離された溶液）に硫酸を接触させ、酸付加作業を行えば、再度、処理された本発明の抽出溶媒を抽出工程に用いることができるので、本発明の抽出溶媒を繰り返しかつ連続的に使用できる。

本発明の抽出溶媒を繰り返しかつ連続的に使用するには、酸付加作業において、抽出工程における処理溶液pHが、上述した所定の範囲内になるように、本発明の抽出溶媒のpHを調整しておくことが好ましい。

【実施例1】

【0046】

本発明のモリブデンの回収方法において、抽出工程における処理溶液のpHがモリブデン抽出効率に与える影響を確認した。実験では、本発明の抽出溶媒を使用して抽出工程を行った際の抽出残液中のモリブデン濃度を測定した。

【0047】

処理溶液は、原油の精製の際に使用される脱硫用触媒を処理して得られる水溶液から、溶媒抽出によってバナジウムを除去した抽出残液（水溶液）について、脱リン処理を行ったものである。この処理溶液は、モリブデンの濃度が $10\text{ g/L}$ であり、モリブデン以外の不純物として、バナジウムを $0.01\text{ g/L}$ 含むものである。

【0048】

使用した本発明の抽出溶媒は、以下の抽出剤、改質剤、希釈剤を混合したものである。抽出剤：第2級アミン抽出剤（アンバーライトLA2：ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製）、

改質剤：2-エチルヘキサノール（東燃化学製）

希釈剤：ナフテゾール220（JX日鉱日石エネルギー（株）製）

溶剤の混合割合は、体積割合で、抽出剤：改質剤：希釈剤 = (5 : 30 : 65) である。

【0049】

リンの除去には水酸化カルシウムを使用した。水酸化カルシウムは、処理溶液に対して水溶液の状態（濃度 $55.5\text{ g/L}$ ）で、1.5当量添加した。

【0050】

なお、処理溶液および抽出残液中の各成分の濃度はICP法（エスアイアイ ナノテクノロジー社製：ICP発光分光分析装置SPS3100）、pHはガラス球式水素イオン

10

20

30

40

50

濃度計（東亜電波製：HM-20J）、によって測定した。

また、分配比は、（油相のモリブデン濃度（g/L））/（水相のモリブデン濃度（g/L））によって算出した。

【0051】

図2に結果を示す。

図2（A）に示すように、分配比は、抽出槽のpH3.5で最大値を示しており、pH3～4の間は400以上に維持されている。

また、図2（B）に示すように、抽出残液のモリブデン濃度は、抽出残液のpHが上昇するに伴って減少し、pH3.2～3.5で最小値を取った後、上昇に転じている。そして、pHが3～3.5の間では、抽出残液中のモリブデン濃度が0.001g/L以下となっている。

10

以上の結果より、抽出工程では、処理溶液のpHを3～4に維持すれば、モリブデンの抽出効率を高くすることが確認できた。

【実施例2】

【0052】

本発明のモリブデンの回収方法において、処理溶液のリン濃度がモリブデン抽出効率に与える影響を確認した。実験では、本発明の抽出溶媒を使用して抽出工程を行った際の抽出残液中のモリブデン濃度を測定した。

【0053】

実施例2に使用した処理溶液は、原油の精製の際に使用される脱硫用触媒を処理して得られる水溶液から溶媒抽出によってバナジウムを除去した抽出残液（水溶液）であり、脱リン処理を行っていないものである。この処理溶液は、リンとモリブデンのモル比（P/Mo）が、0.01～0.16であり、モリブデンとリン以外の成分として、バナジウムを0.01g/L、カルシウムを0.01g/L含むものである。

20

【0054】

図3（A）に結果を示す。

図3（A）に示すように、P/Moが0.075以下では沈殿が発生していないが、P/Moが0.075よりも大きくなると、沈殿が発生していることが確認できる。とくに、P/Moが0.05以下となると、ほとんど沈殿が発生しないことが確認できる。

したがって、沈殿の発生を防ぎつつ、モリブデンを効率よく抽出する上では、処理溶液中のリン濃度は、P/Moが0.075以下が好ましくは、P/Moが0.05以下がより好ましい。

30

【実施例3】

【0055】

脱リン処理において、処理溶液に添加する水酸化カルシウムの量を変化させて、処理溶液中のリンに対する水酸化カルシウムの添加量（つまり、リンに対するカルシウム添加当量）が、抽出残液中のモリブデン濃度に与える影響を確認した。

【0056】

実験では、原油の精製の際に使用される脱硫用触媒を処理して得られる水溶液から溶媒抽出によってバナジウムを除去した抽出残液（水溶液）を処理溶液として使用した。

40

この処理溶液は、モリブデンの濃度が12g/Lであり、モリブデン以外の不純物として、バナジウムを0.01g/L、リンを0.29g/L含むものである。

【0057】

リンの除去には水酸化カルシウムを使用した。水酸化カルシウムは、処理溶液に対して水溶液の状態（濃度55.5g/L）で添加した。

【0058】

なお、処理溶液および抽出残液中の各成分の濃度はICP法（エスアイアイ ナノテクノロジー社製：ICP発光分光分析装置SPS3100）、pHはガラス球式水素イオン濃度計（東亜電波製：HM-20J）、によって測定した。

また、分配比は、（油相のモリブデン濃度（g/L））/（水相のモリブデン濃度（g

50

/L) )によって算出した。

【0059】

図3(B)に結果を示す。

図3(B)に示すように、処理溶液中のリンに対するカルシウム添加当量が5以下では、抽出残液にはほとんどモリブデンが残留していないことが確認できる。

一方、リンに対するカルシウム添加当量が5を超えると、急激に抽出残液のモリブデン濃度が上昇している。

したがって、モリブデンを効率よく抽出する上では、処理溶液中のリンに対してカルシウムを、当量(Ca/P)が5以下となるように添加することが好ましいことが確認できる。

10

【0060】

とくに、図4に示すように、リンに対するカルシウム添加当量を1.0より大きくすると処理溶液中のリン濃度を0.01g/L以下とすることができる。そして、リンに対するカルシウム添加当量を1.5程度すると、処理溶液中のリン濃度を0.001g/L以下とすることができる。

【0061】

したがって、モリブデンを効率よく抽出し、かつ、処理溶液中のリン濃度を低下させる上では、リンに対するカルシウム添加当量は1.0より大きく、好ましくは1.5程度となるように、水酸化カルシウムを処理溶液に添加することが好ましい。

【産業上の利用可能性】

20

【0062】

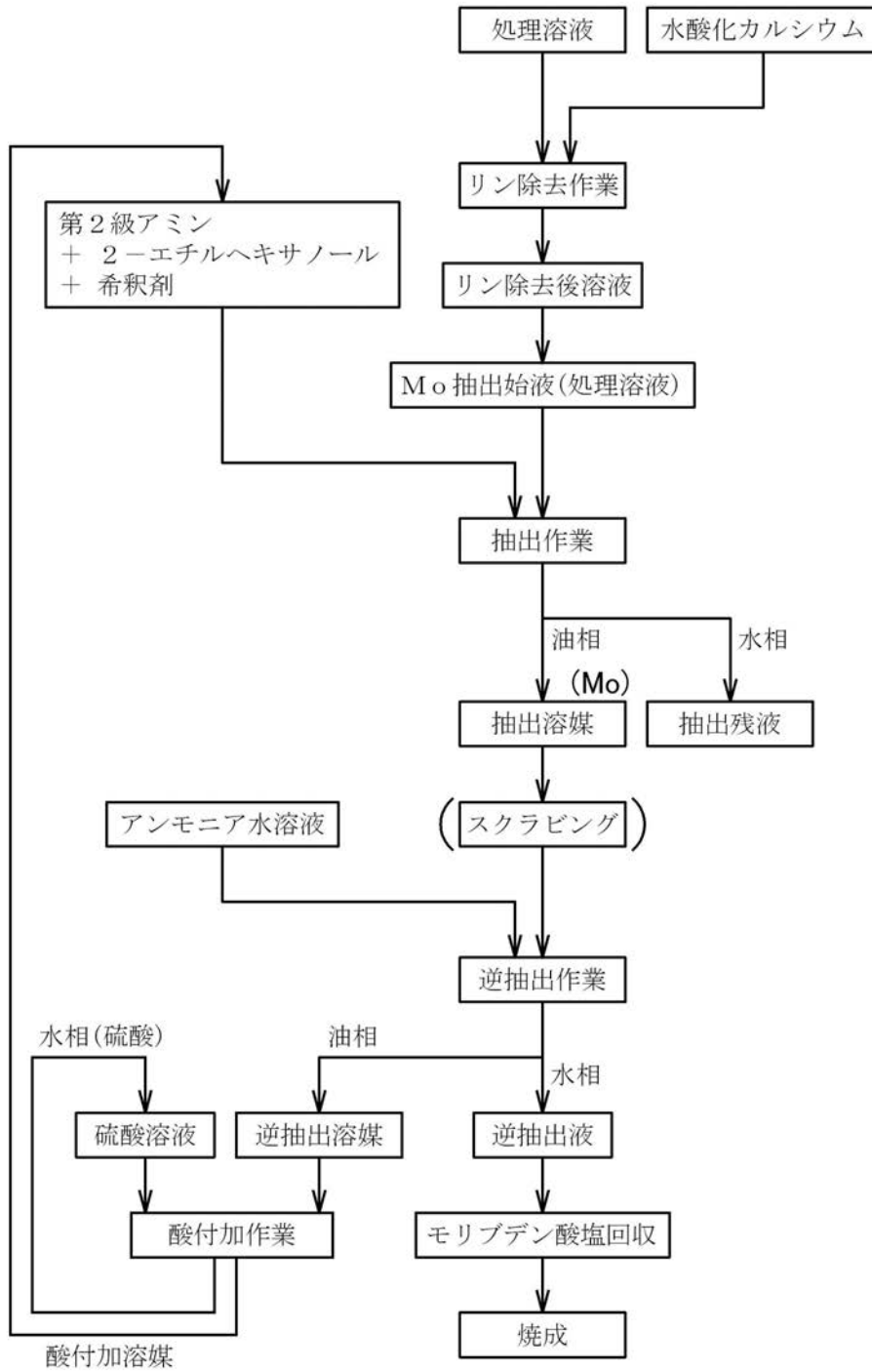
本発明のモリブデンの回収方法は、石油精製用の使用済触媒を $\text{Na}_2\text{CO}_3$ や $\text{NaOH}$ でアルカリ焙焼し焙焼物を水浸出して得られる $\text{NaVO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ を含む塩溶液からモリブデンを回収する方法として適している。

【符号の説明】

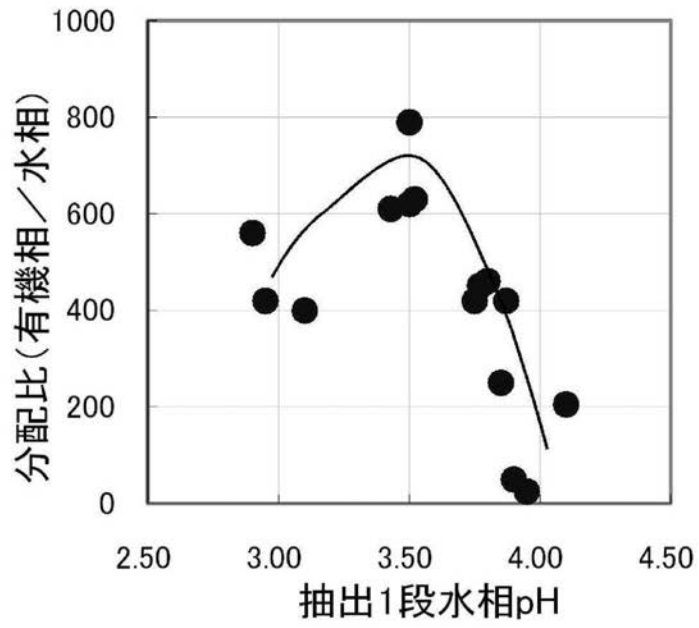
【0063】

V バナジウム  
Mo モリブデン

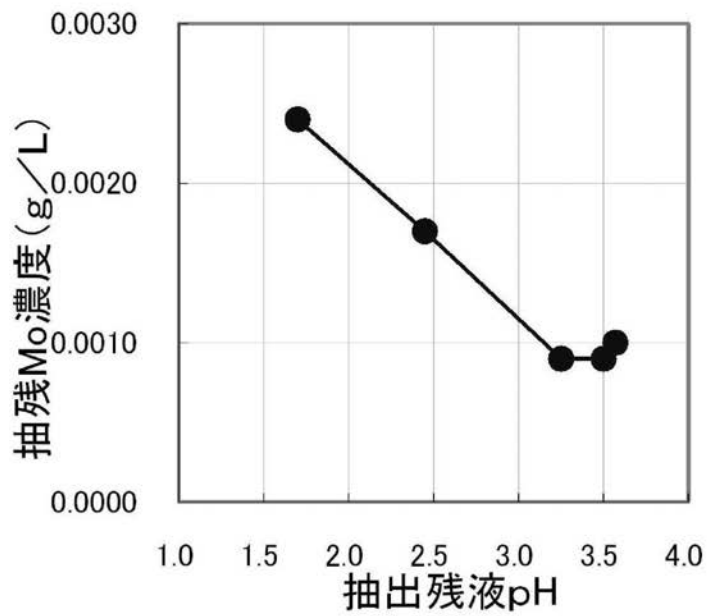
【図1】



【 図 2 】

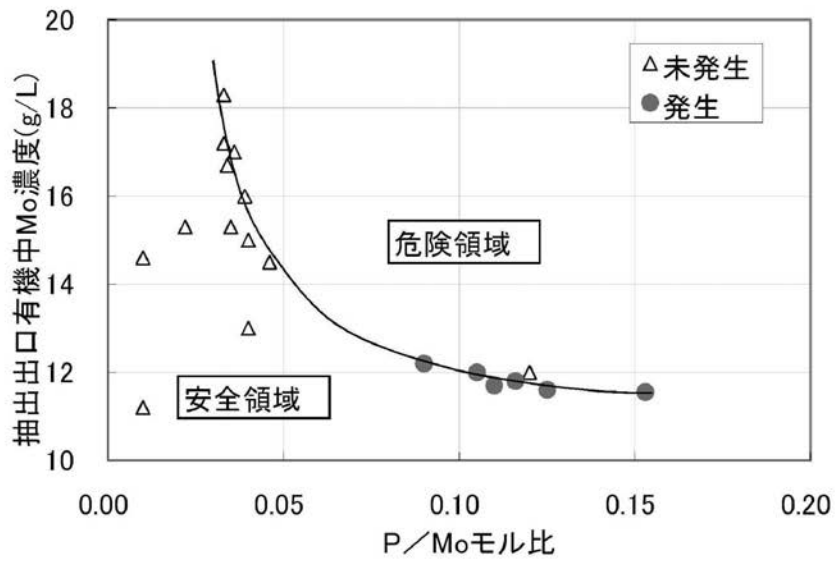


(A)

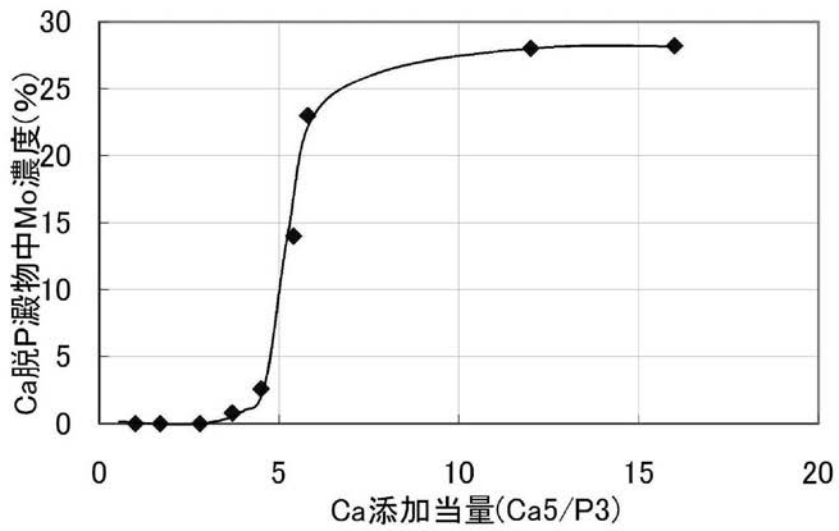


(B)

【 図 3 】

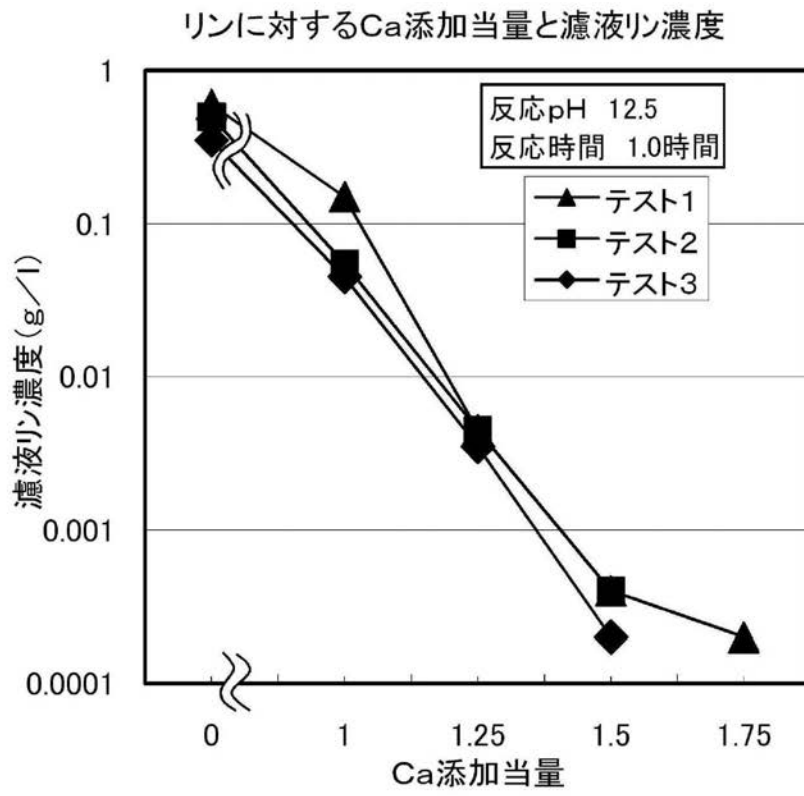


(A)



(B)

【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 2 B 3/00 P  
B 0 1 D 11/04 B

(56)参考文献 特開昭53-113792(JP,A)  
特開平06-248369(JP,A)  
特開平07-252548(JP,A)  
国際公開第2007/032228(WO,A1)  
特表2009-506880(JP,A)  
特開2008-229576(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 2 2 B 3 4 / 3 4  
C 2 2 B 3 / 2 6  
C 2 2 B 3 / 4 4  
B 0 1 D 1 1 / 0 4  
C 2 2 B 7 / 0 0