

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年12月17日(17.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/151147 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 7/00 (2006.01) C22B 34/22 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) C22B 34/34 (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061063
- (22) 国際出願日: 2009年6月11日(11.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-154194 2008年6月12日(12.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J
F E ミネラル株式会社(JFE MINERAL COMPAN-
NY,LTD.) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝三丁目
8番2号芝公園ファーストビル Tokyo (JP). 国
立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁
目1番1号 Miyagi (JP).

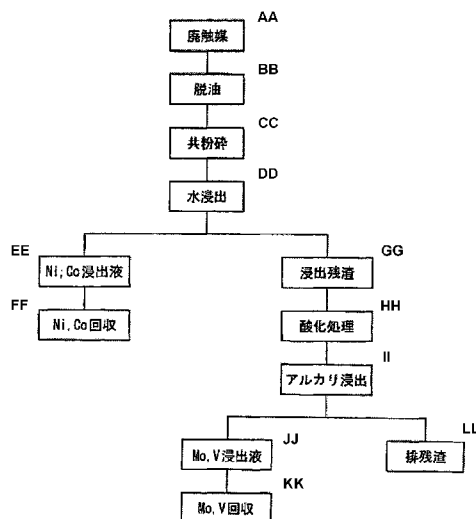
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塩川 貴洋
(SHIOKAWA, Takahiro) [JP/JP]; 〒1050014 東京都
港区芝三丁目8番2号芝公園ファーストビル
J F E ミネラル株式会社内 Tokyo (JP). 杉辺英
孝(SUGINOBE, Hidetaka) [JP/JP]; 〒1050014 東京都
港区芝三丁目8番2号芝公園ファーストビル
J F E ミネラル株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤文
良(SAITO, Fumio) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台
市青葉区片平二丁目1番1号国立大学法人東北
大学内 Miyagi (JP). 加納純也(KANO, Junya) [JP/
JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目
1番1号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎(OCHIAI, Kenichiro); 〒
1030027 東京都中央区日本橋二丁目1番10号
柳屋ビル7階 J F E テクノリサーチ株式会社
特許出願部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR RECOVERING VALUABLE METALS FROM WASTE CATALYST

(54) 発明の名称: 廃触媒からの有価金属回収方法

図1



AA WASTE CATALYST
BB DEOILING
CC CO-PULVERIZATION
DD WATER LEACHING
EE LEACH LIQUOR CONTAINING Ni AND Co
FF RECOVERY OF Ni AND Co
GG LEACH RESIDUE
HH OXIDATION
II ALKALINE LEACHING
JJ LEACH LIQUOR CONTAINING Mo AND V
KK RECOVERY OF Mo AND V
LL WASTE RESIDUE

(57) Abstract: Provided is a process for recovering high-purity, nickel, cobalt, molybdenum, and vanadium from a waste catalyst by a simple means in a high yield. The process comprises the step of heating a waste catalyst containing valuable metals in a non-oxidizing atmosphere to deoil the waste catalyst via the pyrolysis of adhering oil, the step of co-pulverizing the deoiled waste catalyst and a chloride to form chloride of nickel and/or cobalt, the step of leaching the co-pulverized waste catalyst with water to dissolve nickel and/or cobalt in water, the step of oxidizing the obtained leach residue, which remains after the water leaching and contains molybdenum and/or vanadium, to form oxide of molybdenum and/or vanadium, and the step of subjecting the resulting leach residue, which contains oxide of molybdenum and/or vanadium, to alkaline leaching to dissolve molybdenum and/or vanadium in an alkaline solution.

(57) 要約: 廃触媒から簡便な手段で高純度のニッケル, コバルト, モリブデン, バナジウムを高収率で回収する方法を提供する。有価金属を含有する廃触媒を非酸化性雰囲気中で加熱し、付着油分を熱分解によって脱油する工程と、脱油した廃触媒と塩化物とを共粉砕し、ニッケルおよび/またはコバルトの塩化物を生成する工程と、共粉砕した廃触媒を水浸出して、ニッケルおよび/またはコバルトを水中に溶解させる工程と、水浸出した後のモリブデンおよび/またはバナジウムを含有する浸出残渣を酸化し、モリブデンおよび/またはバナジウムの酸化物を生成する工程と、モリブデンおよび/またはバナジウムの酸化物を含有する浸出残渣をアルカリ浸出して、モリブデンおよび/またはバナジウムをアルカリ溶液中に溶解させる工程と、を有する。

WO 2009/151147 A1



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

発明の名称

廃触媒からの有価金属回収方法

技術分野

本発明は、有価金属と呼ばれる高価なニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムを含む廃触媒から、有価金属を回収する方法に関するものである。

背景技術

石油精製設備における重油の接触水素添加脱硫工程や直接脱硫工程では、アルミナもしくはアルミナに少量のシリカを添加したものからなる多孔質の担体に、モリブデン、コバルト、ニッケル等を担持した触媒が多く使用される。その脱硫工程で触媒を使用することによって、重油中に含まれるバナジウムやニッケル等の重金属が触媒に蓄積され、かつ硫黄、窒素、重質油等が触媒の表面（すなわち担体の孔部）を覆うので、触媒の活性が徐々に劣化する。重油の直接脱硫に用いる触媒は1～2年で活性が失われ、間接脱硫に用いる触媒は7～8年で活性が失われて廃棄される。

活性を失って廃棄された触媒（以下、廃触媒という）は、その表面を重油起源のタール状有機物に覆われている。また、予め担持されたモリブデン、コバルト、ニッケル以外に、重油起源のバナジウムやニッケルを高濃度で含有している。これらの金属は、いずれもレアメタルと呼ばれる希少な有価金属であり、様々な用途で使われる。たとえば、ニッケルは特殊鋼，ステンレス鋼，触媒，2次電池等の原料として、コバルトは特殊鋼，触媒，2次電池等の原料として、モリブデンは特殊鋼，触媒，電気抵抗体の原料として、バナジウムは特殊鋼，触媒，特殊蓄電池の原料として広く使用されている。

モリブデン、コバルト、ニッケル、バナジウム等のレアメタルは天然の鉱石に含まれる量が少ないので、その価格は高額である。そのため、レアメタルは有価金属とも呼ばれている。一方で廃触媒には、モリブデン、コバルト、ニッケル、バナジウムが、天然の鉱石に比べて多く含まれている。そのため、廃触媒から有価金属を回収する技術が種々検討されている。

たとえば特許文献 1 には、廃触媒から油分を除去（以下、脱油という）し、さらに酸化焙焼した後、 $\text{pH} 10 \sim 12$ のアルカリ溶液中でモリブデンとバナジウムをアルカリ浸出し、次いで $\text{pH} 1 \sim 3$ の酸溶液中でニッケルとコバルトを酸浸出する技術が開示されている。しかしこの技術では、触媒の担体であるアルミナが、酸化焙焼によってニッケルやコバルトと複合酸化物を形成するので、酸浸出によるニッケルとコバルトの回収が困難になる。すなわちこの方法では、焙焼工程では、脱油後に残留する炭素分が自燃するので、工業規模では低い物温で酸化焙焼させるのが難しい。そのため、焙焼によって、難溶性のニッケル-アルミニウム複合酸化物が生成されるので、ニッケルの浸出率が低いという回収効率低下によるコスト上の問題があった。

特許文献 2 には、廃触媒をアルカリと焙焼してモリブデンやバナジウムのソーダ塩を生成し、温水中にモリブデンとバナジウムを水浸出した後、その残渣を磁気分離して磁性を有するニッケル-アルミ複合酸化物を分離して濃縮し、フェロニッケルの原料として再利用する技術が開示されている。しかしこの技術では、磁気分離を可能にする複合酸化物を得るために、高温かつ長時間（ $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ， $8 \sim 10\text{hr}$ ）のアルカリ焙焼が必要となり、生産性の低下を招く。しかも、ニッケル-アルミ複合酸化物の濃縮率が 2 倍に満たないので、フェロニッケルの製造工程で多量の廃棄物（たとえばアルミナ等）が発生する。

特許文献 3 には、廃触媒を脱油して酸化焙焼した後、硫酸と金属還元剤を用いて廃触媒を溶解し、その溶解液からモリブデンとバナジウムを溶媒で抽出して回収す

る一方で、残液に含まれるニッケルやコバルトを硫化物として回収し、さらに残液中の微量のニッケルやコバルトをイオン交換樹脂に吸着させる技術が開示されている。しかしこの技術では、モリブデン、バナジウム、ニッケル、コバルトのみならず、廃触媒の担体であるアルミナも溶解するので、多量の硫酸と金属還元剤を必要とする。しかも、回収されたモリブデン、バナジウム、ニッケル、コバルトに不純物（たとえばアルミナ等）が混入するので、純度を高めるために複雑な工程が必要となる。

特許文献 4 には、廃触媒を脱油した後、塩素ガス雰囲気中でバナジウムやモリブデンの塩化物を蒸気として回収して、その塩化物を加圧蒸留して塩化アルミ（担体起源）と塩化鉄（不純物起源）を昇華させることによってバナジウムとモリブデンを精製し、次いで廃触媒に残留する塩化コバルトや塩化ニッケルを温水中に溶出させる技術が開示されている。しかしこの技術では、高温かつ高圧の雰囲気中で有害な塩素ガスを使用するので、安全に関わる問題が生じる。また、塩化モリブデンや塩化バナジウムを回収する際に、塩化アルミや塩化鉄が混入するので、モリブデンやバナジウムを分離するために複雑な工程が必要となる。

特許文献 5 には、廃触媒を移動床炉に装入して脱油と酸化焙焼を行なうことによってモリブデンを酸化し、次いで酸化モリブデンを非酸化性雰囲気中で加熱して昇華させると同時にバナジウム、コバルト、ニッケルを還元し、さらに昇華したモリブデンをバグフィルターで回収する技術が開示されている。しかしこの技術では、得られた酸化モリブデンを還元する工程が必要となるばかりでなく、バナジウム、コバルト、ニッケルが合金として回収されるので、有価金属の精製に複雑な工程が必要となる。

先行技術文献

特許文献 1 特開平 5-156375 号公報

特許文献 2 特開 2006-328440 号公報

特許文献 3 特開平 6-248367 号公報

特許文献 4 特開昭 54-107801 号公報

特許文献 5 特開 2005-272917 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明は、廃触媒からニッケル、コバルトを分離して回収した後、さらにモリブデン、バナジウムを回収することによって、簡便な手段で高純度の有価金属を高収率で回収する方法を提供することを目的とする。

廃触媒から有価金属（すなわち高価なニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウム）を回収するにあたって、従来は、廃触媒を脱油し、さらに酸化焙焼あるいはアルカリ焙焼を行なうことによって酸化物またはアルカリ塩を得る工程が必要であった。ところがその工程では、ニッケルやコバルトが廃触媒の担体であるアルミナとの複合酸化物も形成してしまうので、ニッケルやコバルトの収率の低下を招く。

また薬剤（たとえば酸、塩素ガス等）を用いて有価金属を回収すると、廃触媒の担体であるアルミナも反応して薬剤を浪費するので、多量の薬剤が必要となるばかりでなく、アルミの化合物が不純物として有価金属に混入する。そのため、有価金属を精製する工程が必要である。さらに高温で有価金属を昇華あるいは還元すると、有価金属が合金として回収されるので、その合金から有価金属を分離精製する工程が必要である。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために、本発明は以下の特徴を有する。

(1) 有価金属を含有する廃触媒の脱油工程と、前記脱油工程後の廃触媒と塩化物の混合物の共粉碎工程と、前記共粉碎工程で得られた反応生成物の水浸出工程と、前記水浸出工程で得られた浸出残渣の酸化工程と、前記酸化工程で得られた反応生成物のアルカリ浸出工程と、を有することを特徴とする廃触媒からの有価金属回収方法。

(2) 前記共粉碎工程で塩素化される有価金属はニッケルおよび/またはコバルトであり、前記酸化工程で酸化される有価金属はモリブデンおよび/またはバナジウムである、ことを特徴とする(1)に記載の廃触媒からの有価金属回収方法。

(3) 前記塩化物は塩化銅であることを特徴とする(1)または(2)に記載の廃触媒からの有価金属回収方法。

(4) 前記脱油工程は非酸化性雰囲気で前記廃触媒を加熱することで付着油分を熱分解によって除去する工程を含むことを特徴とする請求項(1)または(2)に記載の廃触媒からの有価金属回収する方法。

(5) 有価金属を含有する廃触媒からニッケル、コバルト、モリブデンおよびバナジウムのうちの少なくとも1種を回収する方法において、
廃触媒を非酸化性雰囲気で加熱し、付着油分を熱分解によって脱油する工程と、脱油した廃触媒と塩化物とを共粉碎し、ニッケルおよび/またはコバルトの塩化物を生成する工程と、
共粉碎した廃触媒を水浸出して、ニッケルおよび/またはコバルトを水中に溶解させる工程と、
水浸出した後のモリブデンおよび/またはバナジウムを含有する浸出残渣を酸化し、モリブデンおよび/またはバナジウムの酸化物を生成する工程と、
モリブデンおよび/またはバナジウムの酸化物を含有する浸出残渣をアルカリ浸出して、モリブデンおよび/またはバナジウムをアルカリ溶液中に溶解させる工程と、

を有する廃触媒からの有価金属回収方法。

発明の効果

本発明によれば、廃触媒中のニッケル、コバルトを塩化物として水浸出で回収した後、モリブデン、バナジウムを酸化処理して酸化物としてアルカリ浸出で回収するので、従来技術で問題となっていたアルミナ（担体起源）と複合酸化物を形成せず、高純度のニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムを高収率で回収できる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の工程を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

本発明では、種々の有価金属を含有する廃触媒から有価金属を回収するにあたり、廃触媒に含有される複数の有価金属や触媒の担体であるアルミナの化学反応特性に着目して選択的に有価金属を回収することとした。

具体的には、廃触媒と塩化物を共粉碎すると、廃触媒に含有される複数の有価金属のうちニッケルやコバルトのみが塩素化することに着目した（なお、この共粉碎では担体のアルミナは塩素化しない）。塩素化されたニッケルやコバルトは水浸出処理で回収ができる。一方、塩素化されないモリブデンやバナジウムは酸化物とした後にアルカリ処理で回収できる。

発明者らは、廃触媒を非酸化性雰囲気で脱油した後、塩素ガスを使用せず共粉碎法でニッケルやコバルトを塩化物とし、その塩化物を水に溶解（以下、水浸出という）する技術について鋭意検討した。さらに、ニッケルやコバルトの塩化物を水浸出した後の残渣（以下、浸出残渣という）に含まれるモリブデンやバナジウムをアルカリ溶液に溶解（以下、アルカリ浸出という）する技術についても検討した。その結果、廃触媒の担体であるアルミナを溶解することなく、高純度のニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムを高収率で回収できることが判明した。

つまり、非酸化性雰囲気中で脱油した廃触媒と塩化物とを混合して粉碎（以下、共粉碎という）することによって、ニッケルやコバルトおよび塩化物の活性な表面が現われ、その表面同士が接触することによって塩化ニッケルや塩化コバルトが生じる。したがって、塩素ガスを使用せず、ニッケルやコバルトの塩化物を得ることができる。この反応は、活性な表面の接触によって進行するので、共粉碎に十分な時間を与えることで、廃触媒に含まれるニッケルやコバルトを全て塩化物に変換することが可能である。

一方で、モリブデン、バナジウムの塩化物は化学的に不安定であり、共粉碎では塩化物は生成しない。そのため、モリブデンやバナジウムを回収するにあたって、水浸出を適用できないので、アルカリ浸出を行なう。また、担体のアルミナは化学的に安定であるため、共粉碎で塩化物を生成しない。

以上の点から、共粉碎で生成した塩化ニッケルや塩化コバルトを含む廃触媒から水浸出によってニッケル、コバルトを回収し、さらにその浸出残渣を酸化処理して生成した酸化モリブデン、酸化バナジウムを含む浸出残渣からアルカリ浸出によってモリブデン、バナジウムを回収すれば、簡便な手段で高純度の有価金属を高収率で回収できることが判明した。

図1は、本発明の工程を示すフロー図である。まず、図1を参照して本発明の工程を説明する。ここで使用する廃触媒は、石油精製設備で使用した触媒（たとえば重油脱硫触媒、水素添加触媒等）の活性を失ったものであり、アルミナもしくは少量のシリカを添加したアルミナからなる担体に、モリブデン、ニッケル、コバルトを担持している。さらにその表面には、石油から分離されたバナジウムやニッケルが付着している。

石油精製設備にて使用されたニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムを含む廃触媒は、油分を除去するために脱油を施す。脱油工程を酸化雰囲気で行うと、ニッケルやコバルトが酸化し担体のアルミナと複合酸化物を生成するので、その後

のニッケルやコバルトの分離工程に支障をきたすので、廃触媒を非酸化性雰囲気で加熱して、表面に付着した油分を熱分解することによって脱油を行なう。

脱油を施した廃触媒は、塩化物と混合して共粉碎される。ニッケルやコバルトは硫化物として廃触媒に含まれるが、この共粉碎によって塩化ニッケル、塩化コバルトとなる。なお、この共粉碎でモリブデンやバナジウムの塩化物は生成しない。

共粉碎した廃触媒から、水浸出によって塩化ニッケル、塩化コバルトを液中に溶解させる。一方、ろ過分離した浸出残渣に酸化処理を施して、モリブデンやバナジウムの酸化物を生成する。

酸化処理を施した浸出残渣から、アルカリ浸出によって酸化モリブデン、酸化バナジウムをアルカリ溶液中に溶解させる。

このような工程を経て、ニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムがそれぞれ回収される。

次に、図1に示す脱油、共粉碎、水浸出、酸化処理、アルカリ浸出について詳細に説明する。

脱油：

脱油は、廃触媒の表面に付着している油分を除去するために、非酸化性雰囲気で加熱して、油分を熱分解する処理である。非酸化性雰囲気で加熱するので、ニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムは酸化されず、またアルミナ（担体起源）との複合酸化物も生成しない。雰囲気ガスの成分は、特に限定しないが、ニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムの酸化を生じない不活性ガス（たとえば窒素ガス、アルゴンガス等）が好ましい。

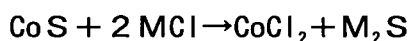
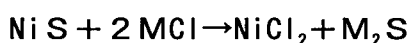
脱油の加熱温度が300℃未満では重質油の熱分解が困難であり、1000℃を超えると燃料を過剰に消費するので省エネルギーの観点から問題がある。したがって、加熱温度は300～1000℃の範囲内が好ましい。また、加熱時間が0.5時間未満では熱分解が十分に進行せず、5時間を超えると燃料を過剰に消費するので省エネルギーの観点から問題がある。したがって、加熱時間は0.5～5時間の範囲内が好ましい。

なお廃触媒の加熱によって生じるカーボンは、共粉碎を行なう際に粉碎助剤として利用する。

共粉碎：

共粉碎は 2 種類以上の化合物および/または純物質からなる混合物を粉碎する工程である。共粉碎時に、混合物同士で衝突した微小な面に加わる衝撃力が化学反応に必要なある閾値を越えれば、衝突面でメカノケミカル的な反応が起こさせることができる。一回の衝突で生成する生成物は微量であるが、共粉碎を継続するとさらに新規な微小な面で反応が起こり、結果的にほぼ全量の混合物が化学反応を起こすことができる。

本願発明では、脱油を施した廃触媒と塩化物とを混合して共粉碎することによって、塩化ニッケルや塩化コバルトを生成させる。共粉碎に供する塩化物は、特に限定しない。共粉碎によって現われる活性な表面同士が接触することによって廃触媒中の硫化ニッケルや硫化コバルトと反応して、塩化ニッケルや塩化コバルトを生成できる塩化物を選択して使用する。その反応は下記の化学式で表わされる。この反応式は、任意の一価の金属元素 (M) の塩化物の場合を例示である。



廃触媒と混合する塩化物は、反応生成物である塩化物、硫化物共に熱力学的に安定になるような塩化物を選択する。このような塩化物としては CuCl_2 , AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , GaCl_3 , HgCl_2 , PdCl_2 , PtCl_2 , RhCl_3 , IrCl_3 , MoCl_4 , WCl_4 , TaCl_4 , ZrCl_4 , TiCl_4 があげられる。発明者らの研究によれば CuCl_2 (塩化銅) が好適である。なお粒径はあまり粗いと反応に時間がかかるので、フレーク状ではなく粒状のものが好ましい。

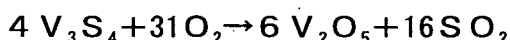
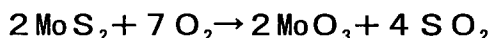
共粉碎に使用する粉碎機は、特に限定しない。ただし、上記の反応を短時間で効率良く進行させるためには、廃触媒と塩化物の衝突エネルギーを高める必要がある。数G以上の加速度を与えることが可能な粉碎機（たとえば振動ミル、遊星ミル等）が好ましい。共粉碎によって生じた硫化物は、酸化処理によって酸化され、公知の湿式処理を施して回収される。

水浸出：

水浸出は、共粉碎の反応生成物である塩化ニッケルや塩化コバルトを水に溶解させる処理である。塩化ニッケル、塩化コバルトを水浸出した後の浸出残渣は、ろ過分離される。水浸出で使用する水の温度は、特に限定しない。ただし、塩化物の溶解に適した 30～50℃の範囲内が好ましい。水浸出によって水に溶解したニッケル、コバルトは、公知の湿式処理を施して回収される。

酸化処理：

酸化処理は、水浸出した後、ろ過分離された浸出残渣を酸化することによって、浸出残渣中の硫化モリブデンや硫化バナジウムを、酸化モリブデン、酸化バナジウムに酸化させる処理である。その反応は下記の化学式で表わされる。



酸化処理を行なう手段は、特に限定せず、浸出残渣中の硫化モリブデンや硫化バナジウムを十分に酸化できる手段を選択する。たとえば、酸化性雰囲気中で焙焼を行なう焙焼酸化処理、液体酸化剤（たとえば過酸化水素、次亜塩素酸等）を用いた湿式酸化処理、粉末酸化剤（たとえば二酸化マンガン、塩素酸ナトリウム等）との共粉碎による粉碎酸化処理等が好適である。

アルカリ浸出：

アルカリ浸出は、酸化処理によって生成した反応生成物である酸化モリブデンや酸化バナジウムをアルカリ溶液に溶解させる処理である。酸化モリブデン、酸化バ

ナジウムをアルカリ浸出した後の浸出残渣は、ろ過分離される。アルカリ浸出で使用するアルカリ溶液の成分は苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アンモニア等の水溶液が好ましく、pHは10～12の範囲内が好ましい。

アルカリ溶液の温度は、特に限定しない。ただし、酸化物の溶解に適した50℃以上が好ましい。水浸出によって水に溶解したモリブデン、バナジウムは、公知の湿式処理を施して回収される。

アルカリ浸出してろ過分離された浸出残渣は、その成分がアルミナ（担体起源）であるから、路盤材等として再利用できる。

実施例

石油精製工場から廃棄された廃触媒に含まれるMo, V, Ni, Co, Al, Cuの含有量は表1に示す通りである。この廃触媒を非酸化性雰囲気で加熱して、表面に付着した油分を熱分解することによって脱油した。脱油を行なうにあたって、廃触媒を石英ガラス製管状炉に装入し、窒素ガスを流通させながら加熱（500℃, 4時間）した。脱油した後の廃触媒に含まれるMo, V, Ni, Co, Al, Cuの含有量を表1に示す。

表 1

	含有量(質量%)						
	Mo	V	Ni	Co	Al	Cu	油+水
廃触媒	7.9	5.6	4.3	1.7	22.1	—	20.3
脱油した廃触媒	9.7	7.3	5.7	1.9	27.6	—	—
共粉碎後の反応生成物	7.4	5.6	4.37	1.46	21.1	9.5	—
水抽出残渣	9.4	7.1	0.3	0.1	26.9	12.0	
アルカリ浸出残渣	0.34	0.31	0.39	0.15	32.10	14.37	—
アンモニア浸出残渣	0.41	0.36	0.45	0.17	37.30	0.51	—

次いで、脱油した 1~3mm の粒子状の廃触媒 3.17g と試薬の無水塩化銅 0.83 g を混合し、遊星ボールミルのステンレスポットに投入して、共粉碎を行なった。廃触媒と無水塩化銅の配合比は、廃触媒に含まれるニッケル、コバルトのモル数に対して、銅のモル数が約 1.5 倍になるように設定した。ステンレスポットの容積は 45ml であり、粉碎媒体としてステンレス製ボール（直径 15mm）を 7 個入れた。このステンレスポットを遊星ボールミルに装着し、回転数 700 回/分で 4 時間の共粉碎を行なった。共粉碎が終了した後、ステンレスポットを取り外して、粉碎物を回収した。

この粉碎物 10 g を蒸留水 100ml 中に投入し、1 時間の水浸出を行なった。その液を減圧ろ過機でろ過し、ニッケルとコバルトが溶解した水溶液を得た。その水溶液に公知の湿式処理を施し、ニッケル、コバルトを回収した。なお、ろ過分離した浸出残渣に含まれる Mo, V, Ni, Co, Al, Cu の含有量を表 1 に示す。

一方、水浸出してろ過分離した浸出残渣は、温水 100ml で洗浄した後、酸化焙焼炉で加熱（450~500℃, 4 時間）することによって、酸化焙焼を施した。この浸出残渣を、温水 100ml に苛性ソーダを加えた pH11 のアルカリ溶液に投入し、1 時間のアルカリ浸出を行なった。そのアルカリ溶液を減圧ろ過機でろ過し、モリブデンとバナジウムが溶解したアルカリ溶液を得た。そのアルカリ溶液に公知の湿式処理を施し、モリブデン、バナジウムを回収した。なお、ろ過分離した排残渣に含まれる Mo, V, Ni, Co, Al, Cu の含有量を表 1 に示す。

アルカリ浸出してろ過分離した排残渣は、温水 100ml で洗浄した後、pH11 のアンモニア水 100ml に投入して、1 時間のアンモニア浸出を行なった。その液を減圧ろ過機でろ過し、さらにその液に公知の湿式処理を施して銅を回収した。また、ろ過分離した排残渣は、温水 100ml で洗浄した後、乾燥機で 1 昼夜乾燥させた。

このようにして、廃触媒からニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムを回収した。その収率は表 2 に示す通りである。

表 2

	Mo	V	Ni	Co
収率 (%)	96.9	96.3	94.8	94.0

表 2 に示すように、ニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムが高収率で回収された。

産業上の利用可能性

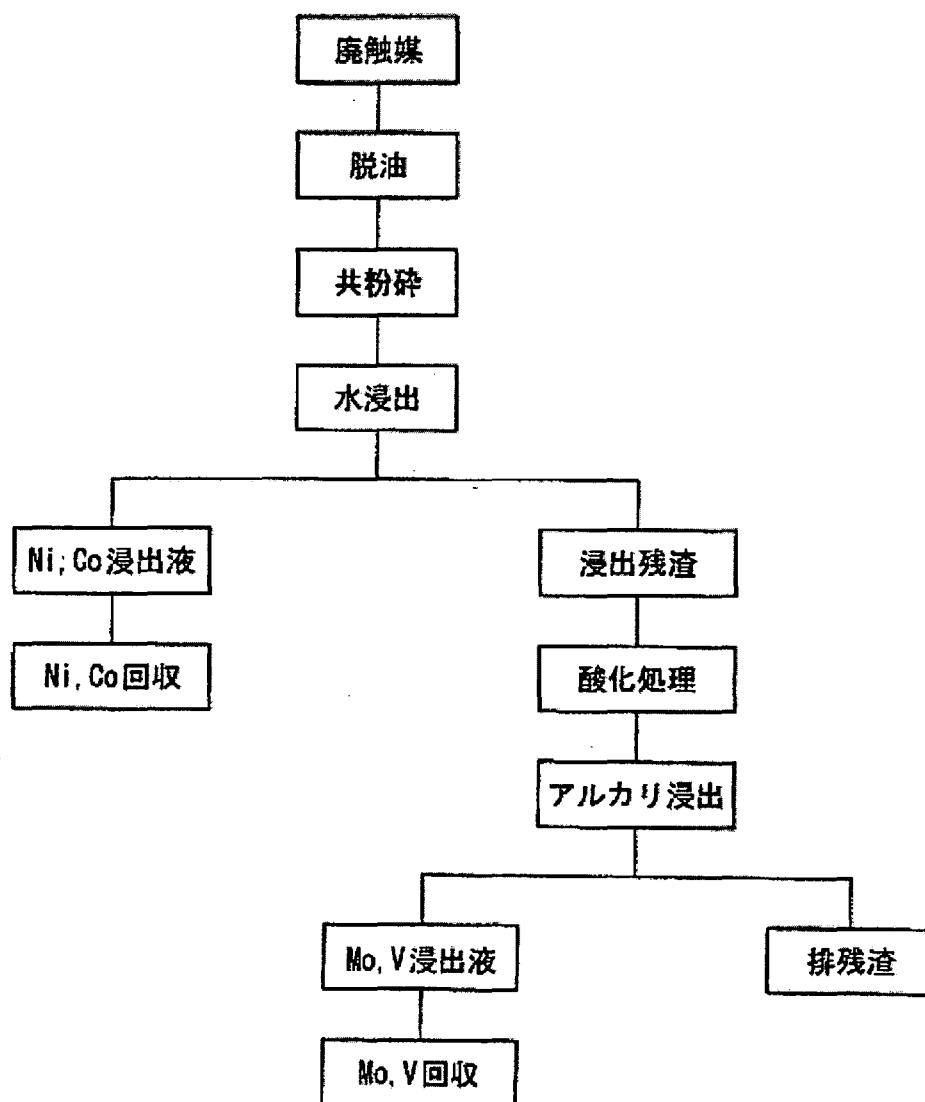
本発明によれば、簡便に廃触媒から高収率でニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウム等の有価金属を回収できるので産業上の利用可能性はきわめて高い。

請求の範囲

1. 有価金属を含有する廃触媒の脱油工程と、
前記脱油工程後の廃触媒と塩化物の混合物の共粉碎工程と、
前記共粉碎工程で得られた反応生成物の水浸出工程と、
前記水浸出工程で得られた浸出残渣の酸化工程と、
前記酸化工程で得られた反応生成物のアルカリ浸出工程と、
を有することを特徴とする廃触媒からの有価金属回収方法。
2. 前記共粉碎工程で塩素化される有価金属はニッケルおよび/またはコバルトであり、前記酸化工程で酸化される有価金属はモリブデンおよび/またはバナジウムである、ことを特徴とする請求項 1 に記載の廃触媒からの有価金属回収方法。
3. 前記塩化物は塩化銅であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の廃触媒からの有価金属回収方法。
4. 前記脱油工程は非酸化性雰囲気中で前記廃触媒を加熱することで付着油分を熱分解によって除去する工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の廃触媒からの有価金属回収する方法。
5. 有価金属を含有する廃触媒からニッケル、コバルト、モリブデンおよびバナジウムのうちの少なくとも 1 種を回収する方法において、
廃触媒を非酸化性雰囲気中で加熱し、付着油分を熱分解によって脱油する工程と、脱油した廃触媒と塩化物とを共粉碎し、ニッケルおよび/またはコバルトの塩化物を生成する工程と、
共粉碎した廃触媒を水浸出して、ニッケルおよび/またはコバルトを水中に溶解させる工程と、

水浸出した後のモリブデンおよび／またはバナジウムを含有する浸出残渣を酸化し、モリブデンおよび／またはバナジウムの酸化物を生成する工程と、
モリブデンおよび／またはバナジウムの酸化物を含有する浸出残渣をアルカリ浸出して、モリブデンおよび／またはバナジウムをアルカリ溶液中に溶解させる工程と、
を有する廃触媒からの有価金属回収方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B7/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B34/22(2006.01)i, C22B34/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B1/00-61/00, B09B1/00-5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-156375 A (Taiyo Koko Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claim 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-162141 A (Energy & Environmental Design Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1, 4, 7 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2009 (08.09.09)

Date of mailing of the international search report
29 September, 2009 (29.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B7/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B34/22(2006.01)i,
C22B34/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B1/00-61/00, B09B1/00-5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-156375 A(太陽鋳工株式会社)1993.06.22, 請求項1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-162141 A(エネルギー環境設計株式会社)2004.06.10, 請求 項1、4、7 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河口 展明

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4 K

3 7 7 0