

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5536157号  
(P5536157)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>B O 1 J 31/32</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 31/32	Z A B Z	
<b>B O 1 J 31/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 31/40	Z	
<b>B O 1 J 38/62</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 38/62		
<b>B O 9 B 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 9 B 3/00	3 O 4 L	

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-181135 (P2012-181135)	(73) 特許権者	512215358
(22) 出願日	平成24年8月17日 (2012.8.17)		コリア・インスティテュート・オブ・ジオサイエンス・アンド・ミネラル・リソーシ
(65) 公開番号	特開2013-39561 (P2013-39561A)		ーズ (ケイアイジーイーエム)
(43) 公開日	平成25年2月28日 (2013.2.28)		大韓民国、305-350、デジョン、ユ
審査請求日	平成24年8月17日 (2012.8.17)		ソンーグ、グワハンノ 124
(31) 優先権主張番号	10-2011-0081636	(74) 代理人	100108855
(32) 優先日	平成23年8月17日 (2011.8.17)		弁理士 蔵田 昌俊
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃CMB触媒からCMA液状触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 廃CMB触媒試料に硫酸を添加して、pHが0乃至1.5の範囲で浸出させるステップと、

(b) 前記(a)ステップの浸出液を濾過して1段浸出液を取得するステップと、

(c) 前記1段浸出液に新しい廃CMB触媒試料を添加して、pHが4.5乃至6.5の範囲で浸出させるステップと、

(d) 前記(c)ステップの浸出液を濾過して2段浸出液を取得するステップと、

(e) 前記(d)ステップの2段浸出液にジ-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィニックアシッド(di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid)系溶媒を加えて抽出するステップと、

(f) 前記(e)ステップで取得した抽出液に対して $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液を添加し、逆抽出して $\text{Co-Mn-CH}_3\text{COOH}$ 除去溶液を取得するステップと、

を含むことを特徴とする、廃CMB触媒からCMA液状触媒の製造方法。

【請求項2】

前記(a)乃至(d)ステップの連続浸出によりFe、Pb、Cu、Zn、及びこれらの混合物で構成された群から選択される不純物が除去されることを含むことを特徴とする、請求項1に記載の廃CMB触媒からCMA液状触媒の製造方法。

【請求項3】

前記溶媒はアルカリ溶液により石鹼化したことを特徴とする、請求項1に記載の廃CMB

10

20

B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記アルカリ溶液は  $\text{NaOH}$  または  $\text{NH}_4\text{OH}$  であることを特徴とする、請求項 3 に記載の廃 C M B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒は 30 ~ 50 % 石鹼化した溶媒であることを特徴とする、請求項 3 に記載の廃 C M B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒の濃度は 0.8 ~ 1.5 M の範囲であることを特徴とする、請求項 3 に記載の廃 C M B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法。

10

【請求項 7】

前記 ( f ) ステップの取得した抽出液は、前記 ( e ) ステップで取得したことを特徴とする、請求項 1 に記載の廃 C M B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃 C M B 触媒から C M A (  $\text{Co-Mn-CH}_3\text{COOH}$  ) 液状触媒の製造方法に関し、より詳しくは、廃 C M B 触媒に対して硫酸で連続浸出、固液分離、溶媒抽出、及び水洗浄工程を順次に適用させてコバルト及びマンガンを回収した溶液に酢酸溶液を用いた逆抽出脱去を通じて  $\text{Co-Mn-CH}_3\text{COOH}$  液状触媒を製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

C M B 及び C M A 液状触媒は、石油化学製品のうちの 1 つのパラキシレン ( Para-Xylene ) を酸化反応させて T P A ( Terephthalic Acid ) を製造する工程の触媒として用いられている。また、T P A は私達の生活と密接なポリエステル繊維、P E T ( Polyethylene Terephthalate ) 瓶、フィルム、塗料、タイヤコードの原料となり、韓国は T P A 主要生産国として 2006 年の国内 T P A 生産量は 550 万トンで、世界 T P A 生産能力 ( 2,600 万トン ) の 21 % 位を占めているので、これら触媒市場も非常に巨大である。したがって、廃 C M B 触媒から  $\text{Co}$  と  $\text{Mn}$  を回収して C M A 触媒を製造することで、経済的に C M A 触媒を製造することができる。

30

【0003】

本発明者は廃 C M B 触媒から効率的なコバルト及びマンガン回収方法を開発するために例の努力した結果、上記試料を対象に多段連続浸出、固液分離、溶媒抽出、及び水洗浄工程を順次に適用させる場合、不純物が除去された高純度のコバルト及びマンガンを回収し、またこれを用いて C M A 液状触媒が製造できるということを確認し、本発明の完成に至った。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記のような問題点を解決するために案出したものであって、廃 C M B 触媒からコバルト及びマンガンを選択的に回収した抽出液を使用して  $\text{Co-Mn-CH}_3\text{COOH}$  ( C M A ) 液状触媒を製造する方法を提供することをその目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は上記の目的を達成するために、( a ) 廃 C M B 触媒試料に硫酸を添加して浸出させるステップ、( b ) 上記 ( a ) ステップの浸出液を濾過して 1 段浸出液を取得するステップ、( c ) 上記 1 段浸出液に新しい廃 C M B 触媒試料を添加して浸出させるステップ、( d ) 上記 ( c ) ステップの浸出液を濾過して 2 段浸出液を取得するステップ、( e ) 上記 ( d ) ステップの 2 段浸出液に溶媒を加えて抽出するステップ、及び ( f ) 上記 ( e ) ステップで取得した抽出液に対して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液を添加し、逆抽出して  $\text{Co-M}$

50

n - C H <sub>3</sub> C O O H 脱去溶液を取得するステップを含む廃 C M B 触媒から C M A 液状触媒の製造方法を提供する。

【 0 0 0 6 】

また、上記 ( f ) ステップの脱去溶液にコバルト塩及びマンガン塩を添加して適正濃度を合わせるステップ ( g ) を追加することを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

また、上記 ( a ) ステップの p H 濃度は 0 乃至 1 . 5 の範囲であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

また、上記 ( c ) ステップの p H 濃度は 4 . 5 乃至 6 . 5 の範囲であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

また、上記 ( a ) 乃至 ( d ) ステップの連続浸出によって F e 、 P b 、 C u 、 Z n 、 及びこれらの混合物で構成された群から選択される不純物が除去されることを含むことを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、上記 ( e ) ステップの溶媒抽出時に使われる溶媒は、ジ - 2 - エチルヘキシルホスホリックアシッド ( di-2-ethyl hexyl phosphoric acid ) 系溶媒、 2 - エチルヘキシルホスホニックアシッド ( 2-ethyl hexyl phosphonic acid ) 系溶媒、モノ - 2 - エチルヘキシルエステル ( mono-2-ethyl hexyl ester ) 系溶媒、ジ - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィニックアシッド ( di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid ) 系溶媒、ジ - 2 - エチルヘキシルホスフィニックアシッド ( di-2-ethyl hexyl phosphinic acid ) 系溶媒、ジ - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルジチオホスフィニックアシッド ( di-2,4,4-trimethyl pentyl dithiophosphinic acid ) 系溶媒、ジ - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルモノチオホスフィニックアシッド ( di-2,4,4-trimethyl pentyl monothiophosphinic acid ) 系溶媒、及びこれらの混合物で構成された群から選択されることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、上記溶媒はアルカリ溶液により石鹼化したことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、上記アルカリ溶液は N a O H または N H <sub>4</sub> O H であることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、上記溶媒は 3 0 ~ 5 0 % 石鹼化した溶媒であることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

また、上記溶媒の濃度は 0 . 8 ~ 1 . 5 M の範囲であることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

また、上記 ( f ) ステップの取得した抽出液は、上記 ( e ) ステップで取得したことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、廃 C M B 触媒からコバルト及びマンガンを回収し、かつ不純物の除去率及び回収率を高めることによって、高純度のコバルト及びマンガンを回収して、これを原料として C M A 液状触媒を製造する方法を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 C o - M n - C H <sub>3</sub> C O O H 系液状触媒の製造のための工程図である。

【 図 2 】 0 . 8 8 M C y a n e x 2 7 2 石鹼化度に従う金属の抽出率 ( O / A = 4 、 2 5 、 1 <sup>s t</sup> s t e p 、 5 m i n . ) を示すグラフである。

【 図 3 】 1 . 1 7 M C y a n e x 2 7 2 石鹼化度に従う金属の抽出率 ( O / A = 、 2 5 、 1 <sup>s t</sup> s t e p 、 5 m i n . ) を示すグラフである。

【 図 4 】 0 . 8 8 M C y a n e x 2 7 2 3 0 % 石鹼化溶媒を用いた C o の 2 段向流多段模擬抽出 ( 2 s t e p c o u n t - c u r r e n t s i m u l a t i o n e x t r a c t i o n ) 結果である。

10

20

30

40

50

【図5】0.88M Cyanex 272 30%石鹼化溶媒を用いたMnの2段向流多段模擬抽出(2 step count-current simulation extraction)結果である。

【図6】0.88M Cyanex 272 40%石鹼化溶媒を用いたCoの2段向流多段模擬抽出(2 step count-current simulation extraction)結果である。

【図7】0.88M Cyanex 272 40%石鹼化溶媒を用いたMnの2段向流多段模擬抽出(2 step count-current simulation extraction)結果である。

【図8】1.17M Cyanex 272 40%石鹼化溶媒を用いたCoの2段向流多段模擬抽出(3 step count-current simulation extraction)結果である。

【図9】1.17M Cyanex 272の40%石鹼化溶媒を用いたMnの2段向流多段模擬抽出(3 step count-current simulation extraction)結果である。

10

【図10】1.17M Cyanex 272 30%石鹼化溶媒を用いたCoの3段向流多段模擬抽出(3 step count-current simulation extraction)結果である。

【図11】1.17M Cyanex 272 30%石鹼化溶媒を用いたMnの3段向流多段模擬抽出(3 step count-current simulation extraction)結果である。

【図12a】酢酸濃度別、脱去回次に従うCo脱去率である。

【図12b】脱去回次に従うCo累積脱去率を示すグラフである。

【図13a】酢酸濃度別、脱去回次に従うMn脱去率である。

【図13b】脱去回次に従うMn累積脱去率を示すグラフである。

【図14a】酢酸濃度別、脱去回次に従うCo脱去率である。

【図14b】脱去回次に従うCo累積脱去率を示すグラフである。

20

【図15a】酢酸濃度別、脱去回次に従うMn脱去率である。

【図15b】脱去回次に従うMn累積脱去率を示すグラフである。

【図16】Co-0.88M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック(loADED organic)内50%(v/v)酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去(3 step count-current simulation stripping)結果を示す。

【図17】Mn-0.88M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック(loADED organic)内50%(v/v)酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【図18】Co-1.17M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック(loADED organic)内50%(v/v)酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

30

【図19】Mn-1.17M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック(loADED organic)内50%(v/v)酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、(a)廃CMB触媒試料に硫酸を添加して浸出させるステップ、(b)上記(a)ステップの浸出液を濾過して1段浸出液を収得するステップ、(c)上記1段浸出液に新しい廃CMB触媒試料を添加して浸出させるステップ、(d)上記(c)ステップの浸出液を濾過して2段浸出液を収得するステップ、(e)上記(d)ステップの2段浸出液に溶媒を加えて抽出するステップ、及び(f)上記(e)ステップで収得した抽出液に対して $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液を添加し、逆抽出してCo-Mn- $\text{CH}_3\text{COOH}$ 脱去溶液を収得するステップを含む廃CMB触媒からCo-Mn- $\text{CH}_3\text{COOH}$ 液状触媒の製造方法に関するものである。

40

【0019】

以下、本発明を添付した図面を参照して詳細に説明する。

【0020】

廃CMB触媒(SO)には、コバルト、リチウムなどの有価金属の他にも多量の不純物が含まれている。したがって、本発明では硫酸を用いた連続多段浸出工程を用いてFe、

50

P b、C u、Z nなどの不純物を微量に制御する（S 1 0 ~ S 4 0）。

【0 0 2 1】

本発明において、上記（a）ステップは硫酸溶液を浸出液として使用して廃C M B触媒の有価金属を浸出する工程である。この際、浸出時のp H濃度の範囲は0 ~ 1 . 5の範囲となる（S 1 0）。

【0 0 2 2】

本発明において、上記（b）ステップは上記（a）ステップの溶液を濾過して1段浸出液を取得するステップであって、次のステップを準備するステップである（S 2 0）。

【0 0 2 3】

本発明において、上記（c）ステップは上記（b）ステップで取得した1段浸出液を浸出剤として使用して浸出するステップである。本ステップには上記（a）ステップの廃C M B触媒でない新しい廃C M B触媒を試料として使用して金属を浸出するが、上記1段浸出液のp H濃度が0 ~ 1 . 5の範囲に属するので浸出剤として十分に機能することができ、このような浸出を経て取得した2段浸出液のp H濃度は4 . 5 ~ 6 . 5の範囲に属するようになる（S 3 0）。

10

【0 0 2 4】

本発明において、上記（d）ステップも上記（b）ステップと同様に、上記（c）ステップの溶液を濾過して2段浸出液を取得するステップであって、次のステップを準備するステップである（S 4 0）。

【0 0 2 5】

本発明において、上記（b）ステップ及び（d）ステップの濾過はフィルタプレスまたは濾過紙を使用して溶液と残余物とに分離することができ、上記濾過手段は当業者により容易に選択できる。

20

【0 0 2 6】

以下に説明する溶媒抽出は、選択的に各金属イオンを有機相に抽出することに長所がある。特に、このような選択性は平衡p Hに依存するが、即ち平衡p Hの範囲によって各金属イオンが抽出される傾向が異なる。例えば、本工程のC y a n e x 2 7 2を溶媒として使用して抽出する場合、コバルトとマンガンを抽出するための平衡p Hの範囲はp H 4 . 5 ~ 6 . 5である。溶媒抽出のためのフィード溶液を製造する場合、1 M H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>溶液を使用して試料を金属イオンで溶かす。この際、浸出液のp Hはほぼp H 0からp H 1 . 5である。コバルトとマンガンを抽出するための平衡p H値は前述したようにp H 4 . 5 ~ 6 . 5であるが、この初期p H 0からp H 1 . 5の条件で平衡p Hを4 . 5 ~ 6 . 5まで上げてC y a n e x 2 7 2でコバルトとマンガンを抽出することには相当に不利である。しかしながら、多段浸出を利用すればp Hをp H 4 . 5 ~ 6 . 5に調整することができる。また、多段浸出を通じて不純物と判別されるC r、F e、P bなどはp Hが増加しながら自動的に沈殿されて不純物を除去する効果も有している。

30

【0 0 2 7】

多段浸出は1段反応槽で酸を用いて試料のうちの金属を金属イオンで溶かす。この浸出液をフィルタプレスまたは濾過装置を用いて濾過させる。この際、試料のうちの酸に溶けないで残っている残渣はほぼ2%で、大きくは5%内外である。即ち、試料のうちの金属イオンがほぼ100%浸出されたと判断できる。この浸出液はp Hが0乃至1 . 5であるので十分に試料をまた金属イオンで溶かすことができるH<sup>+</sup>イオンを有している。したがって、2段反応槽には浸出剤として1段反応槽で得た浸出液を用いて新しい試料を投入して浸出させるが、2段反応槽内に試料が浸出される間、p Hがp H 4 . 5 ~ 6 . 5に上がる。この過程で、不純物と判別されるF e、C r、P bなどが沈殿され、目的成分であるC oとM nは共通イオン効果によって少量だけ浸出される。2段多段浸出を通じて最後に得られる浸出液のうち、濾過させた後に発生する残渣は80 ~ 90%が発生する。この80 ~ 90%発生した残渣をまた1段反応槽に投入することによって廃水の発生を減らし、原料の消失を最小化するようになり、C oとM nを選択的に抽出できるp H 5 - 6の浸出液を得ることができる。

40

50

## 【 0 0 2 8 】

本発明において、上記(e)ステップ(S50)で使われる溶媒は、ジ-2-エチルヘキシルホスホリックアシッド(di-2-ethyl hexyl phosphoric acid)系、2-エチルヘキシルホスホニックアシッド(2-ethyl hexyl phosphonic acid)系、モノ-2-エチルヘキシルエステル(mono-2-ethyl hexyl ester)系、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィニックアシッド(di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid)系、ジ-2-エチルヘキシルホスフィニックアシッド(di-2-ethyl hexyl phosphonic acid)系、ジ-2,4,4-トリメチルペンチルジチオホスフィニックアシッド(di-2,4,4-trimethyl pentyl dithiophosphonic acid)系、及びジ-2,4,4-トリメチルペンチルモノチオホスフィニックアシッド(di-2,4,4-trimethyl pentyl monothiophosphonic acid)系で構成された群から選択されることを特徴とすることができ、好ましくは、ジ-2-エチルヘキシルホスホリックアシッド(di-2-ethyl hexyl phosphoric acid)系溶媒を使用することができる。

10

## 【 0 0 2 9 】

上記溶媒はアルカリ溶液により石鹸化したものが好ましく、この際、30~60%石鹸化した溶媒を使用することができ、好ましくは40~50%石鹸化した溶媒を使用することによって、コバルト及びマンガンの回収率を高めて、不純物の発生は最小化することができる。

## 【 0 0 3 0 】

また、上記溶媒抽出時に使われる溶媒を石鹸化すれば、溶媒抽出時、pH変化を防止して溶媒抽出の効率を上げることができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

例えば、溶媒抽出時、ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィニックアシッド(bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphonic acid) (CyaneX 272、Cytec Inc., USA)を溶媒として使用するコバルト及びマンガンの抽出反応式(1)は、次の通りである。ここで、XはCoまたはMnであり、Rは $C_{16}H_{34}PO_2^-$ である。

## 【化1】

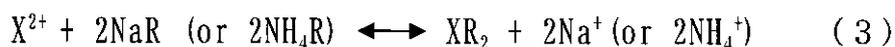
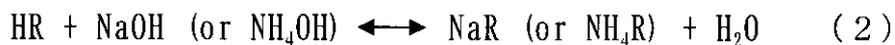


30

## 【 0 0 3 2 】

反応式(1)の反応が進行するにつれて、(b)ステップの固液分離された溶液のpHが減少するので、pH減少を抑制するために溶媒抽出時に使用する溶媒をNaOH、 $NH_4OH$ などのアルカリ溶液を用いて石鹸化した後(反応式(2))、溶媒抽出に使用した(反応式(3))。

## 【化2】



40

## 【 0 0 3 3 】

反応式(2)は溶媒の石鹸化過程を示す反応式であって、溶媒の $H^+$ イオンを $Na^+$ または $NH_4^+$ イオンに置換するようになり、したがって、反応式(3)のように溶媒によりコバルトまたはマンガンイオンが抽出される時、反応式(2)で置換された $Na^+$ または $NH_4^+$ イオンが溶液状に排出されるので溶液のpH変化を防止することができる。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の(e)ステップが終わった後、水洗浄ステップ(図示せず)が追加できるが、

50

これは溶媒抽出された抽出液に対してO / A (Organic/Aqueous) の比率が10 : 1乃至1 : 10の条件で50乃至70の蒸溜水を用いて1分以内に洗浄することができ、好ましくは2 : 1のO / A (Organic/Aqueous) 条件で60の蒸溜水を用いて洗浄することができる。

【0035】

本発明の(f)ステップ(S60)は、上記(e)ステップで取得した抽出液に対してCH<sub>3</sub>COOH溶液を添加し、逆抽出してCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOH除去溶液を取得するステップであって、上記‘抽出液’は‘Cyanex 272により抽出された抽出溶媒’または‘抽出溶媒’と混用することができ、上記Co - Mn - CH<sub>3</sub>COOH液状触媒製造方法に使われる上記抽出溶媒は、コバルトとマンガン回収方法の(e)ステップで取得した抽出液を開始溶媒として使用することができる。

10

【0036】

本発明の更に他の観点では、上記(f)ステップを経たCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOH除去溶液にコバルト塩及びマンガン塩を添加して適正濃度を合わせるステップ((g)ステップ)を追加することができる。これは上記逆抽出(除去)ステップ((f)ステップ)で得られたCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOH除去溶液がCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOH液状触媒として使用するには各構成成分の含量が適正量に至らないことがあるので、CH<sub>3</sub>COOH溶液で除去溶液を取得した後、コバルト塩とマンガン塩の適当な濃度を上記除去溶液に追加混合して、Co - Mn - CH<sub>3</sub>COOH液状触媒の成分比が適正含量をなすようにするステップである。

20

【0037】

上記(g)ステップで、コバルト塩とマンガン塩はCoBr<sub>2</sub> (Cobalt bromide)、MnBr<sub>2</sub> (Maganese Bromide)、及びMn(OAc)<sub>2</sub> (maganese acetate)であることがあり、Co - Mn - CH<sub>3</sub>COOH液状触媒を製造するために除去溶液に添加される量は最初に得られたCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOH除去溶液内のコバルト、マンガン、及び酢酸の含量によって決まる。

【0038】

以下、実施形態を通じて本発明をより詳細に説明する。これら実施形態は、本発明をより具体的に説明するためのものであって、本発明の要旨によって本発明の範囲がこれら実施形態により制限されないということは当業界で通常の知識を有する者において自明である。

30

【0039】

(実施形態)

1. 1段浸出と2段連続浸出を通じた溶媒抽出フィード溶液製造

廃(spent)CMBを硫酸0.5M、1M、1.5Mに従う温度別常温、40、50、60、70で浸出率実験を実施した。以後、1M硫酸で浸出された溶液を60、固液比1 : 10、120分浸出条件にして2段連続浸出を実施した。2段連続浸出工程を通じてpH1.17からpH6.15までpHを調節し、pH調節による廃水低減型工程と同時に不純物であるFe、Pb、Cu、Znなどが微量に制御されて、溶媒抽出のためのフィード溶液が製造された。

40

【0040】

廃CMB触媒試料の成分組成は、次の<表1>の通りである。

【表1】

	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	Cr
廃CMB触媒組成成分	30300	13960	282.3	57.4	5.96	2.3	19.4	4.1	4.2

【0041】

浸出溶液のpH調節を通じた不純物が制御された溶液の成分組成(mg/L)を<表2

50

> に示す。

【表 2】

フィード	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	Cr	pH
廃CBM触媒 1段硫酸浸出液	30090	13160	289.1	55.4	7.5	10	4	1.7	3.7	0.89
廃CBM触媒 2段連続浸出液	34280	15767	374.3	64.4	5.7	8	2.4	4.7	0	6.15

10

【0042】

2. 溶媒抽出

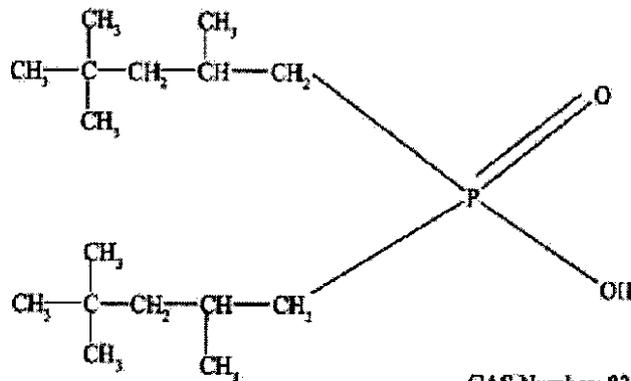
上記のフィード溶液を対象にしてCoとMnを回収し分離するための溶媒抽出のために、溶媒としてNa-Cyanex 272を使用した。

【0043】

商用の抽出剤であるビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィニックアシッド (bis(2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid) (商品名Cyanex 272、Cytec Inc.) を供給されたままに精製無しで使用した。Cyanex 272の分子量は290であり、粘度は142cp(25)、比重は0.92gm/cc(24)、そして純度は85%である。分子式はC<sub>16</sub>H<sub>34</sub>PO<sub>2</sub>Hであり、その構造は次の通りである。

20

【化3】



30

【0044】

希釈剤としては灯油 (bp 180 - 270) (Junsei Chemicals, Japan) を使用した。

【0045】

不純物が微量制御されたフィード溶液に基づいて液状Co-Mn-CH<sub>3</sub>COOH系触媒を製造する溶媒抽出の条件は、溶媒の濃度0.88M Cyanex 272 O/A = 4、1.17M Cyanex 272、O/A = 3でなされ、全ての溶媒抽出実験は25、シェイキング時間5min条件であり、1段抽出(1 step extraction)で実験を進行した。抽出率を高めるためにアルカリ溶液であるNaOH溶液を用いて30%、40%、50%石鹸化した。石鹸化に従うCyanex 272の化学式を以下に示す。抽出後に得られるローデイドオーガニック (loaded organic) をCH<sub>3</sub>COOH溶液を用いて脱去(逆抽出)し、液状CMAを製造した。

40

## 【化4】



## 【0046】

2.1. 廃CMB触媒2段硫酸浸出溶液の0.88M Cyanex 272 30%、40%、50%石鹼化した溶媒を用いた溶媒抽出

廃CMB触媒連続硫酸浸出液を0.88M Cyanex 272溶媒を用いてCoとMnの選択的抽出実験を進行した。この際、NaOH溶液を用いて溶媒を石鹼化し、石鹼化度は30%、40%、50%の条件で溶媒抽出実験を行った。全ての溶媒抽出実験は25で実施し、溶媒抽出条件はO/A = 4 (40ml : 10ml)、シェイキング時間5min、1段抽出(1step extraction)で実験を進行した。

## 【0047】

<表3>は溶媒抽出後に発生したラフィネート(Raffinate)の成分組成(mg/L)を表し、<表4>は石鹼化度に従う有価金属の抽出率(%)を表す。

## 【表3】

石鹼化度	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
30%	15666	9266.8	345	56	0.05	3.1	2.8	1.0	4.06
40%	8641	4313.6	305.1	48.7	0.1	1.8	1.0	0.39	4.37
50%	3482	3912.3	266.5	37.7	0	0.35	0.7	0	4.87

## 【表4】

石鹼化度	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
30%	55.1	41.2	1.1	13	99.1	61.3	16.7	78.7	4.06
40%	74.8	72.6	12.6	24.3	98.2	77.5	58.3	91.7	4.37
50%	89.8	75.2	23.6	41.9	100	95.6	70.8	100	4.87

## 【0048】

0.88M Cyanex 272の石鹼化度に従うCoとMnの抽出率は、各々30%石鹼化条件で55.1%、41.2%で、40%石鹼化条件では74.8%、72.6%であった。50%石鹼化条件では89.8%、75.2%であった。図2は、0.88M Cyanex 272石鹼化度に従う金属の抽出率(O/A = 4、25、1step、5min)を表すグラフを示す。

## 【0049】

2.2. 廃CMB触媒2段硫酸浸出溶液の1.17M Cyanex 272 30%、40%、50%石鹼化した溶媒を用いた溶媒抽出

廃CMB触媒2段硫酸浸出液を1.17M Cyanex 272溶媒を用いてCoとMnの選択的抽出実験を進行した。この際、NaOH溶液を用いて溶媒を石鹼化し、石鹼化度は30%、40%、50%の条件で溶媒抽出実験を行った。全ての溶媒抽出実験は25で実施し、溶媒抽出条件はO/A = 3 (30ml : 10ml)、シェイキング時間5min、1段抽出(1step extraction)で実験を進行した。

## 【0050】

フィード溶液の成分組成(mg/L)を<表5>に表す。

【表 5】

フィード	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
廃CBM触媒 2段硫酸浸出液	34280	15767	374.3	64.4	5.7	8	2.4	4.7	6.15

【 0 0 5 1】

<表 6> は、溶媒抽出後に発生したラフィネートの成分組成 (mg/L) を表し、<表 7> は石鹼化度に従う有価金属の抽出率 (%) を表す。

10

【表 6】

石鹼化度	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
30%	19776	4596.7	332.1	58.1	3.4	3.9	1.6	1.9	4.02
40%	12729	2211.1	325.6	54.6	2.0	3.1	1.9	1.0	4.32
50%	6312.1	820.1	309.7	49.6	4.1	1.3	1.0	0.3	4.69

【表 7】

石鹼化度	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
30%	42.3	70.8	11.3	9.7	40.3	50.3	32.1	58.9	4.02
40%	62.9	86.0	13.0	15.2	64.9	61.3	20.8	78.9	4.32
50%	81.6	94.8	17.4	23.0	28.1	83.4	58.0	93.6	4.69

20

【 0 0 5 2】

1. 17 M Cyanex 272 の石鹼化度に従う Co と Mn の抽出率は、各々 30% 石鹼化条件で 42.3%、70.8% であり、40% 石鹼化度条件では 62.9%、86.0% であり、50% 石鹼化条件では 81.6%、94.8% であった。Co と Mn の抽出率は石鹼化度が増加するにつれて抽出率も共に増加する傾向を表した。図 3 は、1.17 M Cyanex 272 石鹼化度に従う金属の抽出率 (O/A =、25、1<sup>st</sup> step、5 min.) を示すグラフである。

30

【 0 0 5 3】

2. 3. 廃 CMB 触媒 2 段硫酸浸出液の 0.88 M Cyanex 272 30%、40% 石鹼化した溶媒を用いた 2 段向流多段模擬抽出

廃 CMB 触媒連続硫酸浸出溶液を 0.88 M Cyanex 272 溶媒を用いて Co と Mn の選択的抽出実験を進行した。石鹼化度 30%、40% の 2 条件で 2 段向流多段模擬抽出の溶媒抽出実験を実施した。全ての溶媒抽出実験は 25 で実施し、溶媒抽出条件は O/A = 4 (40 ml : 10 ml)、シェイキング時間 5 min. で実験を進行した。

【 0 0 5 4】

下記の <表 8> 及び <表 9> に各々 30% 石鹼化した溶媒を用いた 2 段向流多段模擬抽出の抽出結果 (mg/L) 及び抽出率 (%) を表す。

40

【表 8】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
1段 ラフィネート	41245.4	6834.4	752.3	161.1	0.52	0.8	2.14	3.45	3.57
2段 ラフィネート	35.56	0.184	0	2.43	0.94	0	0.78	0	5.43

【表 9】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb
1段抽出	-20.3	56.7	-115	150	90.8	99.9	10.8	25.9
2段抽出	99.9	99.9	100	96.2	83.5	100	67.5	100

## 【 0 0 5 5 】

下記の<表 1 0>及び<表 1 1>に各々 4 0 % 石 鹼 化 した 溶 媒 を 用 いた 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 の 抽 出 結 果 及 び 抽 出 率 を 表 す。

10

【表 1 0】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
1段 ラフィネート	3058.6	4460	679.43	144.5	1.0	0.62	1.44	2.62	3.88
2段 ラフィネート	0.174	0.176	0	0	0.08	0	0.56	0	6.65

【表 1 1】

20

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb
1段抽出	10.8	71.7	-94	-124.5	82.45	90	40	44.3
2段抽出	99.9	99.9	100	100	98.6	100	76.7	100

## 【 0 0 5 6 】

<表 1 0>及び<表 1 1>から見るように、0 . 8 8 M C y a n e x 2 7 2 石 鹼 化 した 溶 媒 を 用 いて 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 の 抽 出 した 結 果、C o の 抽 出 率 は 9 9 . 9 % で、M n も 9 9 . 9 % 抽 出 され た。4 0 % 石 鹼 化 した 溶 媒 の 場 合、1 段 抽 出 の 場 合 に C o は 1 0 . 8 %、M n は 7 1 . 7 % で、最 終 ラ フ ィ ネ ー ト に 抜 け 出 す C o と M n の 量 は 各 々 0 . 1 7 4 m g / L、0 . 1 7 6 m g / L で あ っ た。図 6 及 び 図 7 に 各 々 元 素 に 従 う 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 結 果 を 示 す。

30

## 【 0 0 5 7 】

図 6 は、0 . 8 8 M C y a n e x 2 7 2 4 0 % 石 鹼 化 溶 媒 を 用 いた C o の 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 ( 2 s t e p c o u n t - c u r r e n t s i m u l a t i o n e x t r a c t i o n ) 結 果 で あ る。

## 【 0 0 5 8 】

図 7 は、0 . 8 8 M C y a n e x 2 7 2 4 0 % 石 鹼 化 溶 媒 を 用 いた M n の 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 ( 2 s t e p c o u n t - c u r r e n t s i m u l a t i o n e x t r a c t i o n ) 結 果 で あ る。

## 【 0 0 5 9 】

40

2 . 4 . 廃 C M B 触 媒 連 続 硫 酸 浸 出 液 の 1 . 1 7 M C y a n e x 2 7 2 4 0 % 石 鹼 化 した 溶 媒 を 用 いた 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出

廃 C M B 触 媒 連 続 硫 酸 浸 出 溶 液 を 1 . 1 7 M C y a n e x 2 7 2 溶 媒 を 用 いて C o と M n の 選 択 的 抽 出 実 験 を 進 行 した。石 鹼 化 度 4 0 % の 条 件 で 2 段 向 流 多 段 模 擬 抽 出 の 溶 媒 抽 出 実 験 を 実 施 した。全 体 の 溶 媒 抽 出 実 験 は 2 5 で 実 施 し、溶 媒 抽 出 条 件 は O / A = 3 ( 3 0 m l : 1 0 m l )、シ ェ イ キ ン グ 時 間 5 m i n . で 実 験 を 進 行 した。

【表 1 2】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
1段 ラフィネート	3509.1	780.9	707.4	120.7	2.13	0.68	1.5	2.49	3.62
2段 ラフィネート	0.4	0.28	0	0	0.18	0	0.53	0	6.57

【表 1 3】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb
1段抽出	89.8	95	-108.5	-87.5	62.6	99.9	37.5	46.8
2段抽出	99.9	99.9	100	100	96.8	100	77.9	100

10

## 【 0 0 6 0 】

<表 1 2> 及び <表 1 3> は、1.17 M Cyanex 272 40% 石鹼化した溶媒を用いて 2 段向流多段模擬抽出の抽出時、各々 Co 及び Mn の抽出結果及び抽出率である。その結果、Co の抽出率は 99.9% で、Mn も 99.9% 抽出された。1 段抽出の場合に Co は 89.8%、Mn は 95% であった。図 8 及び図 9 は各々元素に従う 2 段向流多段模擬抽出の抽出結果を示す。

20

## 【 0 0 6 1 】

2.5. 廃 CMB 触媒連続硫酸浸出液の 1.17 M Cyanex 272 30% 石鹼化した溶媒を用いた 3 段向流多段模擬抽出

30% 石鹼化した溶媒の 2 段向流多段模擬抽出実験では完全な抽出がなされていないので、3 段向流多段模擬抽出実験を行った。

## 【 0 0 6 2 】

<表 1 4> 及び <表 1 5> は、各々 30% 石鹼化した溶媒を用いた 3 段向流多段模擬抽出の抽出結果 (mg/L) 及び抽出率 (%) を表す。

【表 1 4】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	pH
1段 ラフィネート	33645.4	10518.3	452.1	72.1	0.5	0.3	0.4	3.57	3.61
2段 ラフィネート	29873.4	9266.8	676.2	170.4	1.4	0.7	0.2	2.24	3.76
3段 ラフィネート	0.27	0.21	0	0	0	0	0.8	0	6.46

30

【表 1 5】

ローディング	Co	Mn	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb
1段抽出	1.9	41.2	-20.7	-12.0	91.4	99.6	84.2	24
2段抽出	12.9	33.3	-80.6	-164.7	75.4	99.1	90.4	52.3
3段抽出	99.9	99.9	100	100	100	100	65.4	100

40

## 【 0 0 6 3 】

<表 1 4> 及び <表 1 5> から見るように、1.17 M Cyanex 272 30% 石鹼化した溶媒を用いて 3 段向流多段模擬抽出した結果、Co の抽出率は 99.9% で、

50

Mnも99.9%抽出された。1段抽出の場合にCoは1.9%、Mnは41.2%であった。最終ラフィネートに抜け出すCoとMnの量は、各々0.28mg/L、0.21mg/Lであった。図10及び図11に、Co、Mnに従う3段向流多段模擬抽出の抽出結果を示す。

【0064】

図10及び図11は、各々Co及びMnの1.17M Cyanex 272 30%石鹼化溶媒を用いたCoの3段向流多段模擬抽出(3 step count-current simulation extraction)結果である。

【0065】

3. 脱去溶液から液状CMA製造

3.1. 石鹼化40%、0.88M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック(loaded organic)内のCo、Mnを選択的に回収するための酢酸脱去液を用いたCMA製造

石鹼化40%、0.88M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック(loaded organic)を酢酸の濃度を10~90%(V/V%)に異にして1段脱去実験を繰り返して進行した。全ての脱去条件はO/A=1(10ml/10ml)、25、5min実施した。

【0066】

<表16>及び<表17>は、各々酢酸濃度(V/V%)別の脱去回次に従うCoの脱去濃度及び脱去率を表す。

【表16】

脱去されたCo濃度[mg/L]						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10%	4640	995	107.7	4.52	0	5747.22
20%	5220	508	25.7	0.07	0	5753.77
30%	5480	277	8.9	0	0	5765.9
40%	5430	257	7.2	0	0	5694.2
50%	5480	248	5.8	0	0	5733.8
60%	5560	269	9.4	0	0	5838.4
70%	5600	363	24	1.95	0	5988.95
80%	5280	475	42.1	1.88	0	5798.98
90%	4930	683	100.3	8.33	0	5721.63

【表17】

Co脱去率%						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10	78.6	16.9	1.8	0.1	0.0	97.4
20	88.5	8.6	0.4	0.0	0.0	97.5
30	92.9	4.7	0.2	0.0	0.0	97.7
40	94.2	4.4	0.1	0.0	0.0	98.7
50	94.9	4.2	0.1	0.0	0.0	99.2
60	93.7	4.6	0.2	0.0	0.0	98.4
70	92.9	4.5	0.4	0.0	0.0	97.8
80	89.5	8.1	0.7	0.0	0.0	98.3
90	83.6	11.6	1.7	0.1	0.0	97.0

## 【 0 0 6 7 】

図 1 2 a は酢酸濃度別、脱去回次に従う C o 脱去率であり、図 1 2 b は脱去回次に従う C o 累積脱去率を示すグラフである。

## 【 0 0 6 8 】

コバルトの脱去率は酢酸の濃度 5 0 % ( v / v % ) を使用した時、1 回次で 9 4 . 9 % に最も高かったし、5 0 % ( v / v % ) を基準に増加してから減少した。全ての回次に従う C o の脱去率は 5 0 % ( v / v % ) の濃度を使用した時は 9 9 . 2 % 脱去され、残りは約 9 7 % ~ 9 8 % であり、2 0 ~ 8 0 % ( v / v % ) の酢酸濃度を用いた回次別の脱去実験を通じて 3 回次でほぼ全ての C o が脱去された。したがって、この実験を通じて 5 0 % ( v / v % ) 酢酸濃度を用いた C o の脱去は 3 段向流多段模擬脱去実験を行うことが妥当であるとみなされる。

10

## 【 0 0 6 9 】

< 表 1 8 > 及び < 表 1 9 > は、各々酢酸濃度 ( V / V % ) 別の脱去回次に従う M n の脱去濃度及び脱去率を表すものである。

## 【 表 1 8 】

脱去されたMn濃度[mg/L]						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10	889	1515	678.1	40.7	0	3122.8
20	1625	1266	245.7	15.7	0	3152.4
30	2015	1015	142	2.7	0	3174.7
40	2372	1037	128.1	2.2	0	3539.3
50	2405	1127	163	6.2	0	3701.2
60	2314	1035	251	19	0	3619.0
70	2106	1108	262	53.3	0	3529.3
80	1625	954.2	678.7	247.5	17.3	3522.7
90	702	808.6	731.9	725.5	33.2	3001.2

20

## 【 表 1 9 】

Mn脱去率%						
酢酸濃度%	1	2	3	4	5	合計
10	22.3	38.1	17.0	1.0	0.0	78.5
20	40.8	31.8	6.2	0.4	0.0	79.2
30	50.6	25.5	3.6	0.1	0.0	79.8
40	59.6	26.1	3.2	0.1	0.0	88.9
50	60.4	28.3	4.1	0.2	0.0	93.0
60	58.1	26.0	6.3	0.5	0.0	90.9
70	52.9	27.8	6.6	1.3	0.0	88.7
80	40.8	24.0	17.1	6.2	0.4	88.5
90	17.6	20.3	18.4	18.2	0.8	75.4

30

40

## 【 0 0 7 0 】

図 1 3 a は酢酸濃度別、脱去回次に従う M n 脱去率であり、図 1 3 b は脱去回次に従う M n 累積脱去率を示すグラフである。

## 【 0 0 7 1 】

マンガンの脱去率は 5 0 % ( v / v % ) 酢酸を使用した時、1 回次で 6 0 . 4 % に最も高かったが、C o に比べて期待値だけ脱去率が高くはなかった。そして、5 0 % ( v / v

50

%)を基準に増加してから減少した。全ての1回次に従うMnの脱去率は、大部分17.6%~60%間であり、回次別の反復脱去実験を通じてMnは全て脱去されなかった。最も高い脱去は、やはりCoの脱去と同様に50%(v/v%)酢酸濃度を使用した時、累積脱去率が93%に最も大きかった。したがって、Mnを完全に脱去するためには段数を5段以上に増やすことが必要であるとみなされる。

【0072】

3.2.石鹼化40%、1.17M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック (loaded organic) 内のCo、Mnを酢酸脱去液を用いたCMA製造

石鹼化40%、1.17M Cyanex 272溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローディドオーガニック (loaded organic) を酢酸の濃度を10~90%(V/V%)に異にして1段脱去実験を繰り返して進行した。全ての脱去条件はO/A=1(10ml/10ml)、25、5min.で実施した。

【0073】

<表20>及び<表21>は、各々酢酸濃度(V/V%)別の脱去回次に従うCoの脱去濃度(mg/L)及び脱去率(%)を表す。

【表20】

脱去されたCo濃度[mg/L]						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10	4050	3303	561.6	70	7.524	7992.144
20	5040	2514	218.8	15.3	2.147	7790.171
30	5320	2612	85.4	2.4	0	8020.252
40	5720	2164	61.2	2.1	0	7947.736
50	5860	2086	58.2	2.7	0	8006.912
60	5650	2067	59	2.7	0	7778.788
70	5580	1927	93.2	5.3	0	7605.732
80	5400	2102	185	19.9	1.464	7708.376
90	4830	2444	427.3	72.9	5.232	7779.864

【表21】

Co脱去率[%]						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10%	49.3	40.2	6.8	0.9	0.1	97.3
20%	61.4	30.6	2.7	0.2	0.0	94.9
30%	64.8	31.8	1.0	0.0	0.0	97.7
40%	69.7	26.4	0.7	0.0	0.0	96.8
50%	71.4	25.4	0.7	0.0	0.0	97.5
60%	68.8	25.2	0.7	0.0	0.0	94.7
70%	68.0	23.5	1.1	0.1	0.0	92.6
80%	65.8	25.6	2.3	0.2	0.0	93.9
90%	58.8	29.8	5.2	0.9	0.1	94.8

【0074】

図14aは酢酸濃度別、脱去回次に従うCo脱去率であり、図14bは脱去回次に従うCo累積脱去率を示すグラフである。

【0075】

コバルトの脱去率は酢酸の濃度50%(v/v%)を使用した時、1回次で71.4%

に最も高く、50% (v/v%) を基準に増加してから減少した。全ての回次に従うCoの除去率は30% (v/v%) の濃度を使用した時は97.5% 除去され、残りは約93% ~ 97% であり、回次別の除去実験を通じて酢酸の濃度30 ~ 60% (v/v%) は3回次ではほぼ全てのCoが除去され、残りは4回次で除去が大部分なされた。したがって、この実験を通じてCoの除去は50% (v/v%) 酢酸濃度を用いた3段向流多段模擬除去実験を行うことが妥当であるとみなされる。

【0076】

<表22> 及び<表23> は、各々酢酸濃度 (V/V%) 別の除去回次に従うMnの除去濃度 (mg/L) 及び除去率 (%) を表す。

【表22】

除去されたMn濃度[mg/L]						
酢酸濃度%	1回次	2回次	3回次	4回次	5回次	合計
10	823.2	957.6	954	752.4	349.2	3836.4
20	1584	1347.6	616.8	164.4	5.04	3717.84
30	1938	1738.8	1213.2	22.92	0	4912.92
40	2049	1572.48	1150.884	26.76	0	4799.124
50	1965	1569.96	1320.48	98.28	0	4953.72
60	1815	1387.2	1262.4	266.28	0	4730.88
70	1522.5	1131.48	612	181.44	178.2	3625.62
80	1029	1130.22	839.16	679.392	236.88	3914.652
90	633	918.54	905.28	838.32	262.08	3557.22

【表23】

Mn除去率[%]					
	1	2	3	4	合計
10	15.5	33.6	51.6	65.8	72.4
20	29.9	55.3	67.0	70.1	70.1
30	36.6	69.4	92.3	92.7	92.7
40	38.7	68.3	90.0	90.5	90.5
50	37.1	66.7	91.6	93.5	93.5
60	34.2	60.4	84.2	89.3	89.3
70	28.7	50.1	61.6	65.0	68.4
80	19.4	40.7	56.6	69.4	73.9
90	11.9	29.3	46.4	62.2	67.1

【0077】

図15aは酢酸濃度別、除去回次に従うMn除去率であり、図15bは除去回次に従うMn累積除去率を示すグラフである。

【0078】

マンガンの除去率は酢酸の濃度40% (v/v%) を使用した時、1回次で38.7% に最も高かったし、2回次では酢酸の濃度30% (v/v%) で69.4% であった。回次別の反復除去実験を通じてMnは全て除去されなかった。最も高い除去はやはりCoの除去と同様に50% (v/v%) 酢酸濃度を使用した時、累積除去率が93.5% に最も大きかった。したがって、Mnを完全に除去するためには段数を4段以上に増やすことが必要であるとみなされる。

【0079】

4.3段向流多段模擬除去

石鹼化40%、0.88M Cyanex 272 溶媒を用いて、抽出されたローデイドオーガニック (loaded organic) 溶液を酢酸50% (v/v) を用いて3段向流多段模擬脱去実験を進行した。

【0080】

図16は、Co - 0.88M Cyanex 272 溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック (loaded organic) 内50% (v/v) 酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【0081】

図17は、Mn - 0.88M Cyanex 272 溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック (loaded organic) 内50% (v/v) 酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【0082】

3段向流多段模擬脱去実験を通じてCoの脱去率は100.74%で、Mnは103.8%であった。残りの主要不純物であるCaは6ppm、Mgは0.2ppm、Naは1.9ppmで不純物を除去することができた。

【0083】

図18は、Co - 1.17M Cyanex 272 溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック (loaded organic) 内50% (v/v) 酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【0084】

図19は、Mn - 1.17M Cyanex 272 溶媒を用いて2段向流多段模擬抽出で作られたローデイドオーガニック (loaded organic) 内50% (v/v) 酢酸脱去液を用いた3段向流多段模擬脱去結果を示す。

【0085】

3段向流多段模擬脱去実験を通じてCoの脱去率は109.1%で、Mnは100.3%であった。残りの主要不純物であるCaは8.9ppm、Mgは0.7ppm、Naは2.28ppmで不純物を除去することができた。

【0086】

<表24>は、製造された脱去溶液の成分分析結果 (g/L) を表す。

【表24】

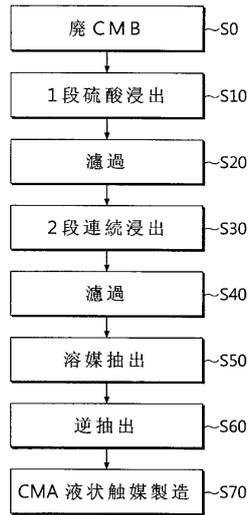
loaded organic	Co	Mn	CH <sub>3</sub> COOH	Ca	Mg	Na	Zn	Cu	Fe	Pb
0.88M 40% (O/A=4)	6.1	3.7	503.6	6 mg	0.2mg	1.9mg	0.2mg	0.2mg	0.2mg	0.2mg
1.17M 40% (O/A=3)	10.5	4.2	494.8	8.9mg	0.7mg	2.28mg	2.5mg	3.7mg	1.0mg	0.4mg

【0087】

3段向流多段模擬脱去実験を通じて、<表24>の成分結果値のように、0.88M ローデイドオーガニック (loaded organic) s内6.1g/L Co、3.7g/L Mn、1.17M ローデイドオーガニック (loaded organic) 内10.5g/L Co、4.2g/L Mnを50% (v/v) CH<sub>3</sub>COOHを脱去液として使用して回収することができ、2溶液ともから不純物であるCa、Mg、Na、Zn、Cu、Fe、Pbが10ppm以下のCo - Mn - CH<sub>3</sub>COOHを製造することができた。

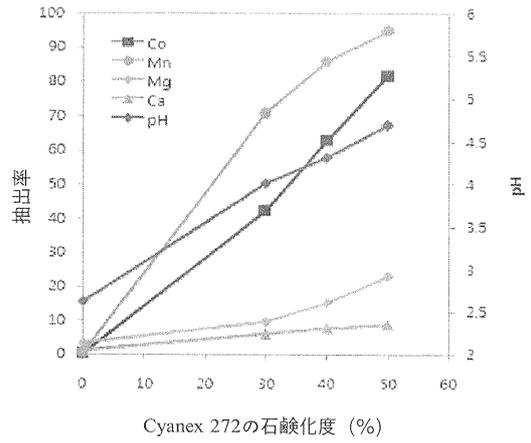
【 図 1 】

図 1



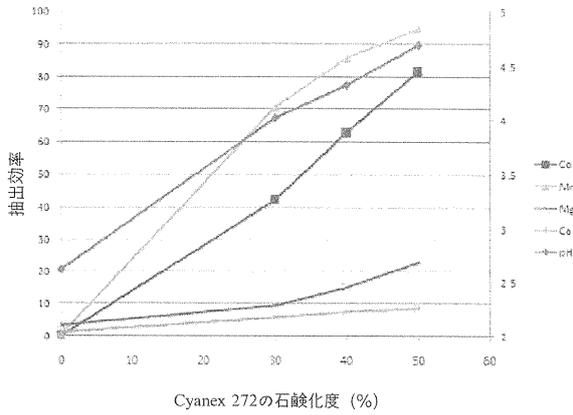
【 図 2 】

図 2



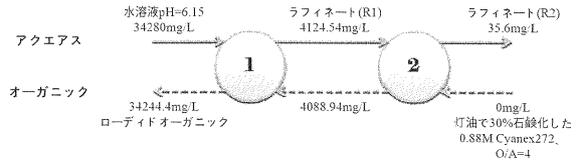
【 図 3 】

図 3



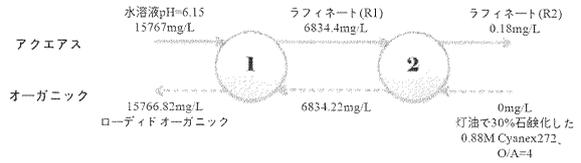
【 図 4 】

図 4



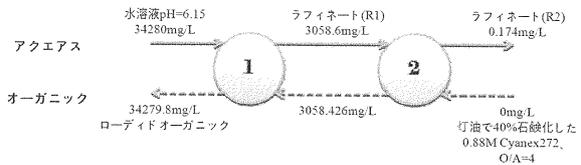
【 図 5 】

図 5



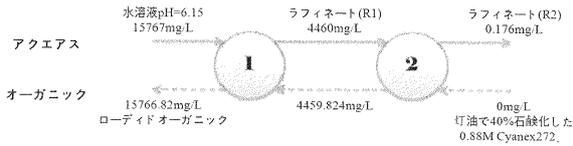
【 図 6 】

図 6



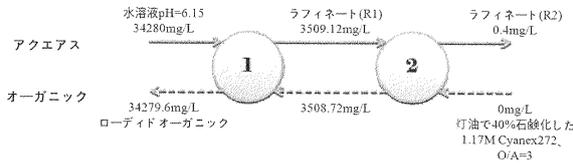
【 図 7 】

図 7



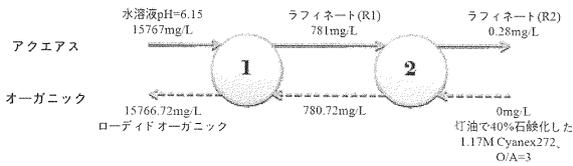
【 図 8 】

図 8



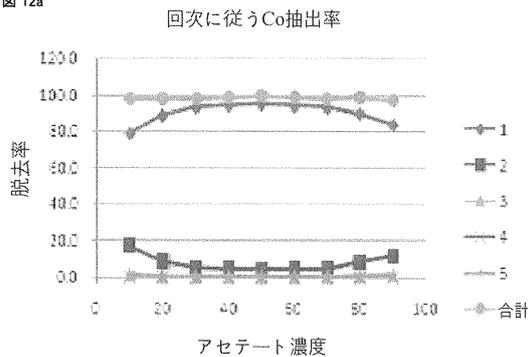
【 図 9 】

図 9



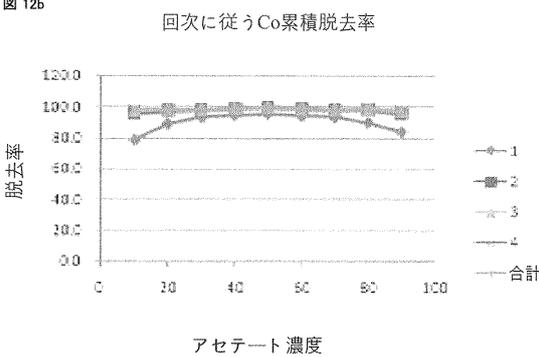
【 図 1 2 a 】

図 12a



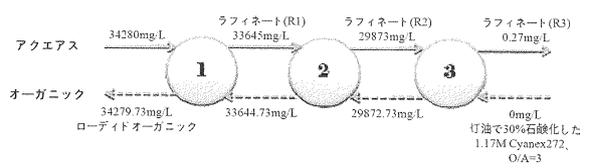
【 図 1 2 b 】

図 12b



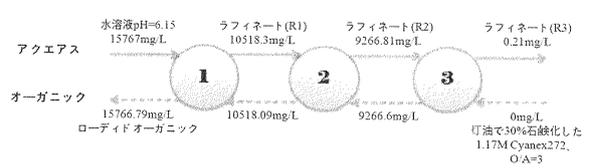
【 図 1 0 】

図 10



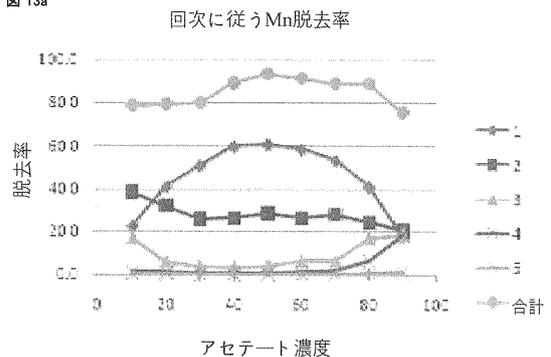
【 図 1 1 】

図 11



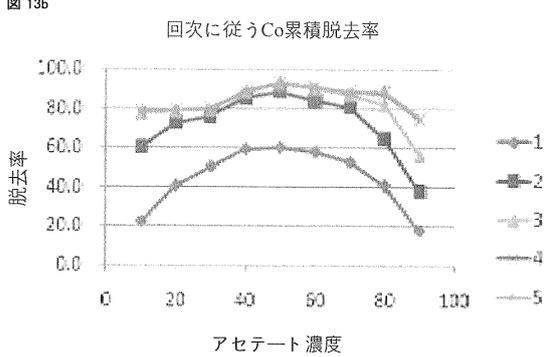
【 図 1 3 a 】

図 13a

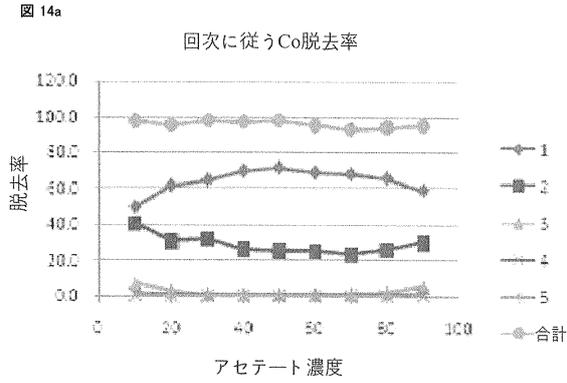


【 図 1 3 b 】

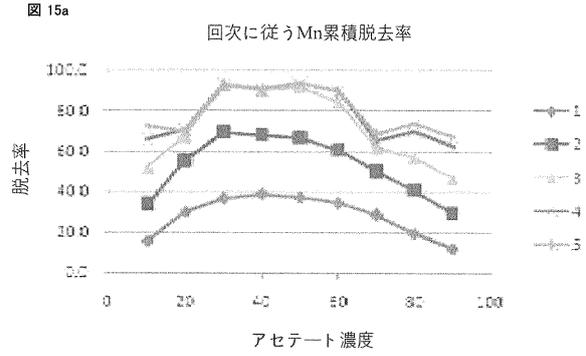
図 13b



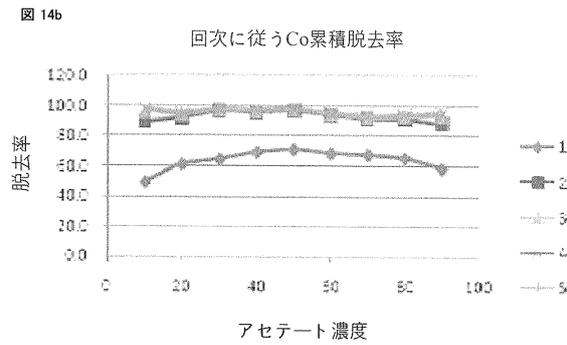
【図14a】



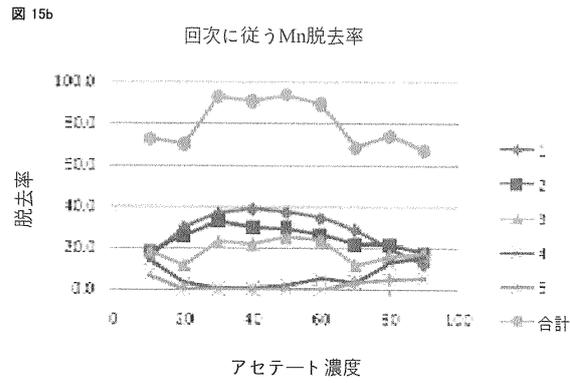
【図15a】



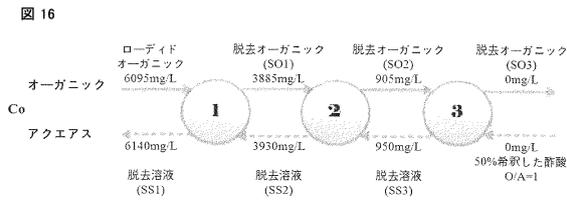
【図14b】



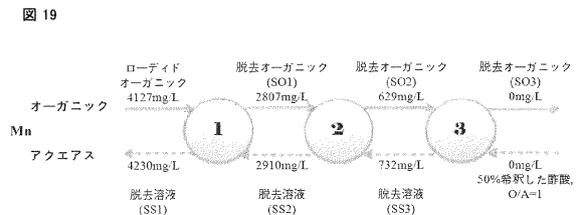
【図15b】



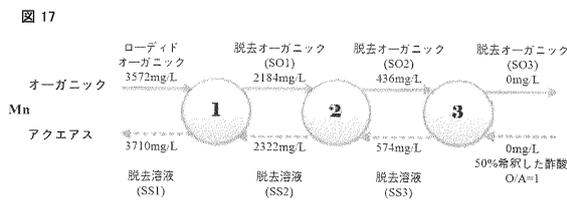
【図16】



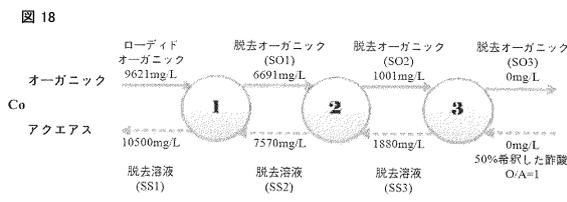
【図19】



【図17】



【図18】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100095441  
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100075672  
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (72)発明者 シュン・ミュン・シン  
大韓民国、305-805、デジョン、ユソン - グ、72ボン - ギル、シンソン - 口 48
- (72)発明者 スン・ホ・ジュ  
大韓民国、660-764、ギョンスナム - ド、ジンジュ - シ、ドドンチョン - 口 103 - 310
- (72)発明者 ハン・クウォン・チャン  
大韓民国、302-740、デジョン、ソ - グ、マンヨン - 口 101 - 1013

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特表2013-512345(JP,A)  
特開昭48-066089(JP,A)  
特開昭56-056231(JP,A)  
特開平02-250851(JP,A)  
特開平02-203939(JP,A)  
特開平05-015788(JP,A)  
特開2004-358466(JP,A)  
特表平04-505620(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J21/00-38/74