

モリブデンの優先的かつ選択的な 回収方法の開発

秋田大学大学院理工学研究科
物質科学専攻応用化学コース

准教授 松本 和也

令和2年11月12日

研究背景

モリブデン(Mo)

- ・遷移金属であり、レアメタルに分類される
- ・融点が高く、タングステンの代替として用いられる
- ・合金鋼の添加元素や、水素化脱硫触媒などに用いられる

産業上重要性が高い金属であるが、日本は他国からの輸入に頼っているため、国際情勢によって**供給が不安定となるリスク**を抱えている



リサイクルによる安定供給の実現

従来技術とその問題点

従来技術

使用済み触媒等を酸などで浸出し、レアメタルの分離回収で一般的に用いられる溶媒抽出法によってモリブデンを回収する

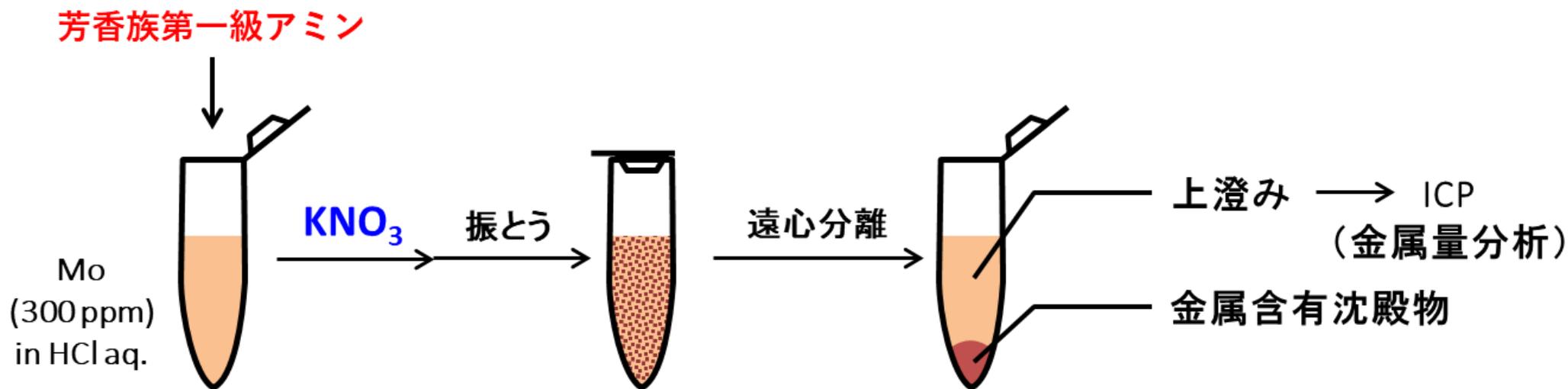
問題点

- 他の金属との分離が十分ではない
(選択的なモリブデン回収が困難)
- 抽出剤の分子構造上、白金族金属との分離が極めて困難
(モリブデン抽出剤と白金族金属抽出剤の構造が類似しているため)
- 溶媒抽出法では多量の有機溶媒を使用するため環境負荷が大きい

本技術の特徴

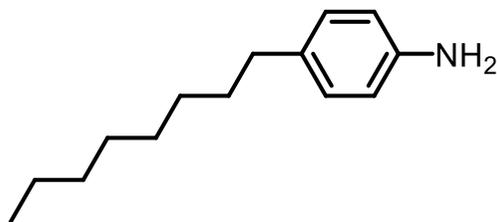
- 硝酸イオンを含む塩酸溶液からモリブデンを沈殿回収できる
- 沈殿剤として芳香族第一級アミン化合物を用いる
- AlやCo, Ni, Vといった金属に加え, 白金族金属が共存する場合でもモリブデンを選択的に沈殿回収できる
- 沈殿剤として用いたアミン化合物は回収および再利用ができる
- 溶液中でアミン化合物が化学構造変化を起こすことを利用した金属回収法である

第一級アミンを用いたモリブデン沈殿回収



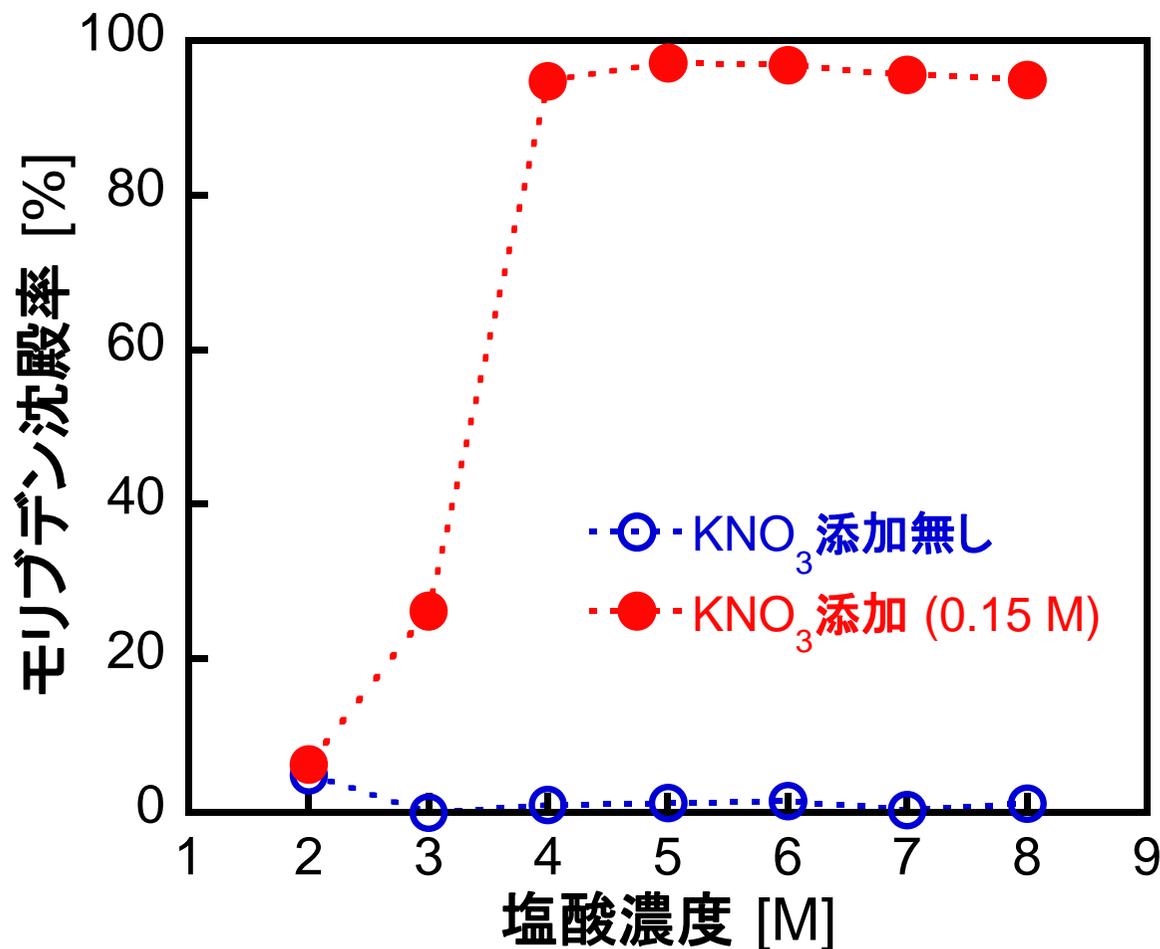
金属沈殿率は上澄み液の金属量と最初の溶液の金属量の差から算出

沈殿剤: 芳香族第一級アミン



4-ヘキシルアニリン (HexAni)
(市販で入手可能)

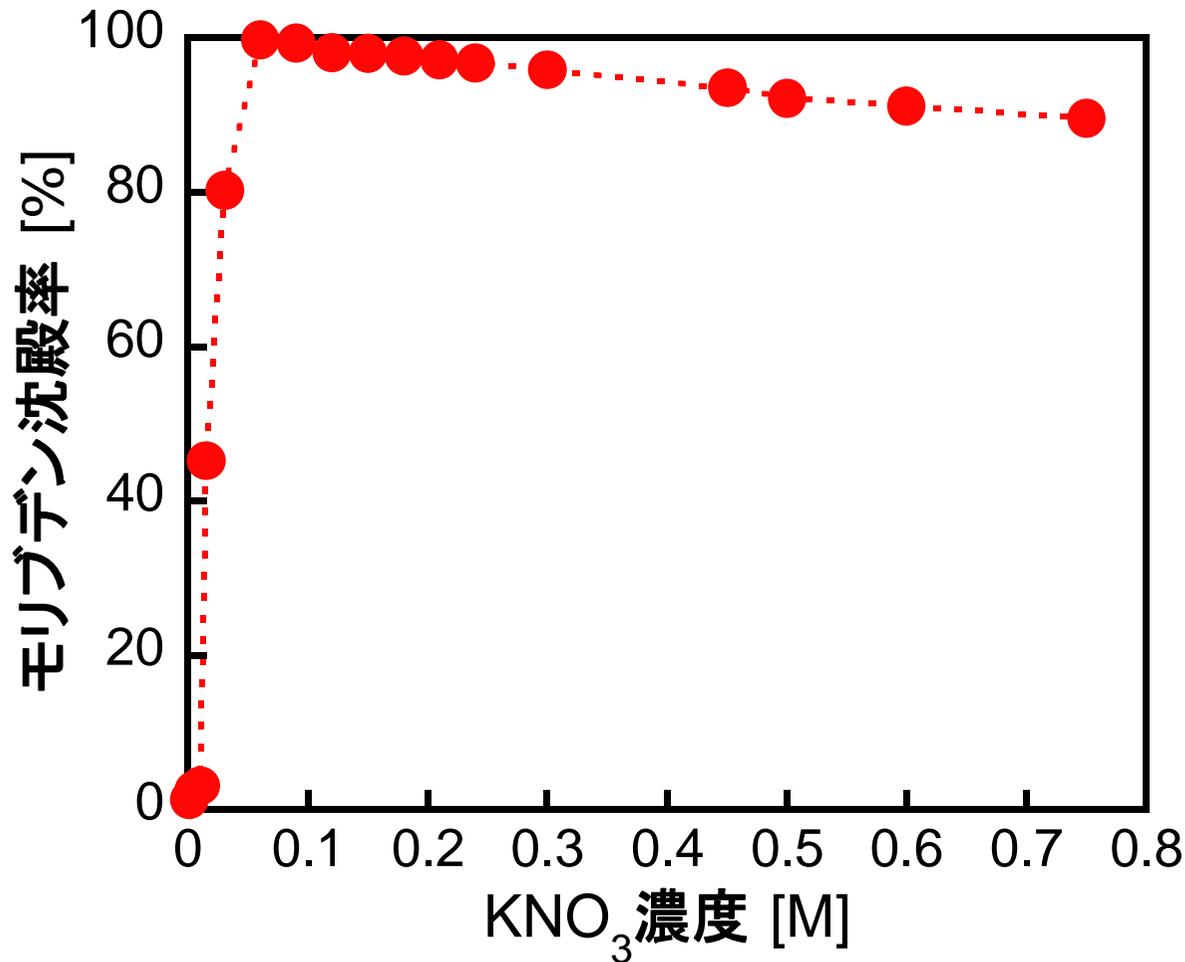
塩酸濃度の影響



Mo: 300 ppm
HexAni/Mo = 100 mol/mol
振とう時間 = 1 h
添加剤: KNO₃
沈殿剤: HexAni

- 塩酸溶液に硝酸イオンを添加することでMoが沈殿として回収される
- 4 M以上の塩酸濃度においてMoが高収率で回収される

硝酸イオン濃度の影響



塩酸濃度: 6 M

Mo: 300 ppm

HexAni/Mo = 100 mol/mol

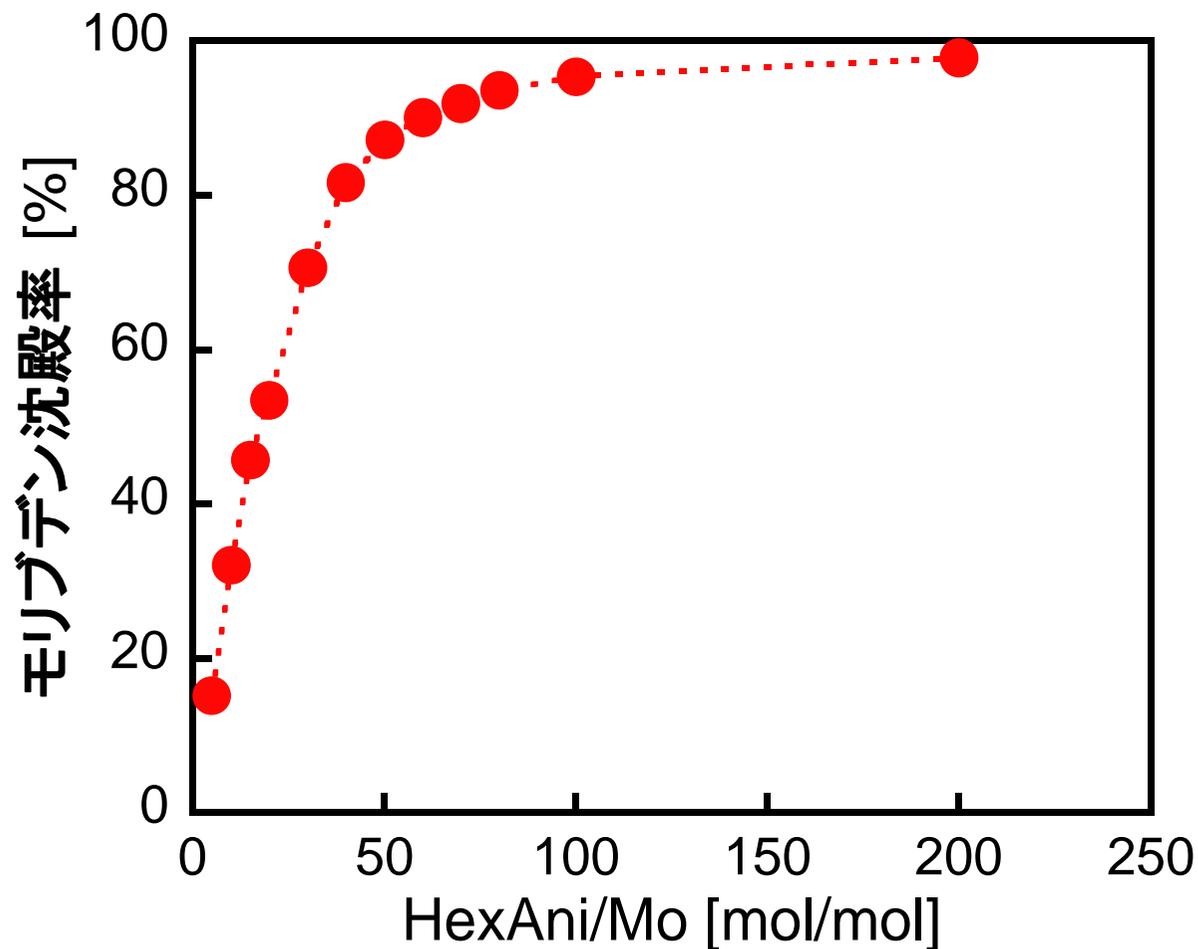
振とう時間 = 1 h

添加剤: KNO₃

沈殿剤: HexAni

硝酸イオン濃度が低すぎるとMoは回収されず,
高すぎるとMo回収率が低下する

アミン添加量の影響



塩酸濃度: 6 M

Mo: 300 ppm

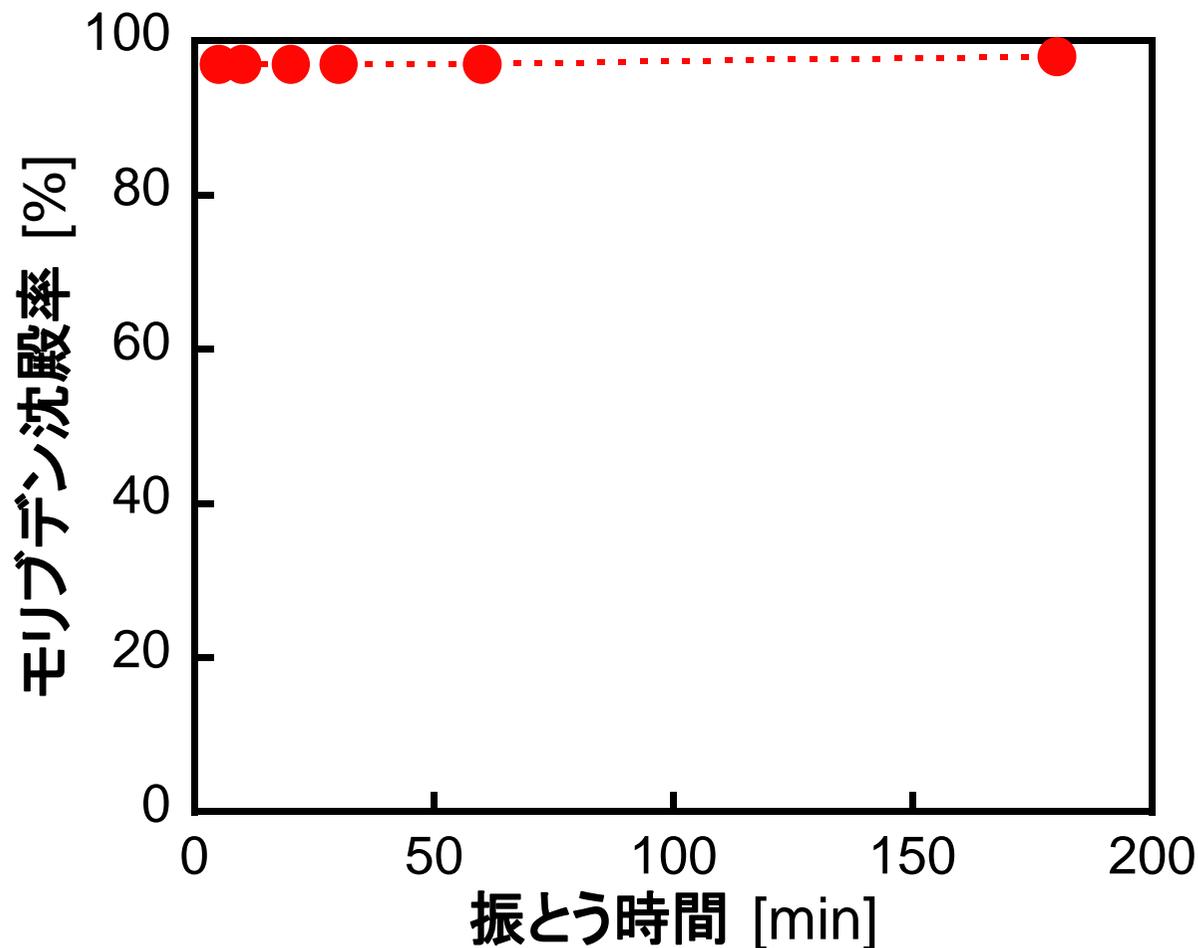
振とう時間 = 1 h

添加剤: KNO_3 (0.15 M)

沈殿剤: HexAni

アミン添加量はMoに対して100倍モル程度が最適である

振とう時間の影響



塩酸濃度: 6 M

Mo: 300 ppm

HexAni/Mo = 100 mol/mol

添加剤: KNO_3 (0.15 M)

沈殿剤: HexAni

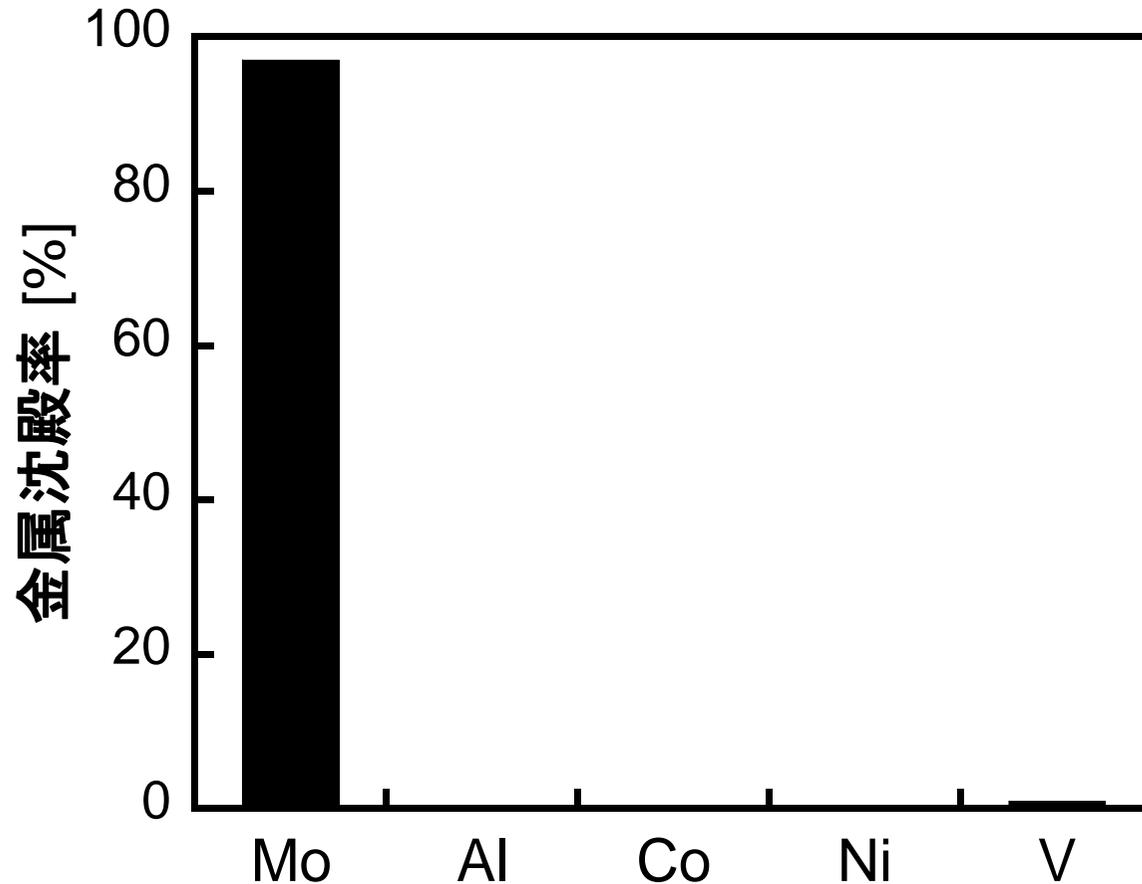
5分間の振とうでモリブデン回収率は97%となる

硝酸イオンの添加方法の影響

- 硝酸カリウム (もしくは硝酸) をあらかじめMo塩酸溶液に添加しておく
(硝酸イオン濃度: 0.15 M)
Mo回収率: 97%
- 硝酸カリウム (もしくは硝酸) を4-Hexylanilineと同時に添加する
(硝酸イオン濃度: 0.15 M)
Mo回収率: 98%
- 4-ヘキシルアニリン硝酸塩を添加する
4-ヘキシルアニリン硝酸塩/Mo = 100 [mol/mol]
Mo回収率: 91%

添加方法に関わらず, 硝酸イオンが存在することでモリブデンを沈殿回収することができる

モリブデン選択回収



塩酸濃度: 6 M

金属: 各300 ppm

HexAni/Mo = 100 mol/mol

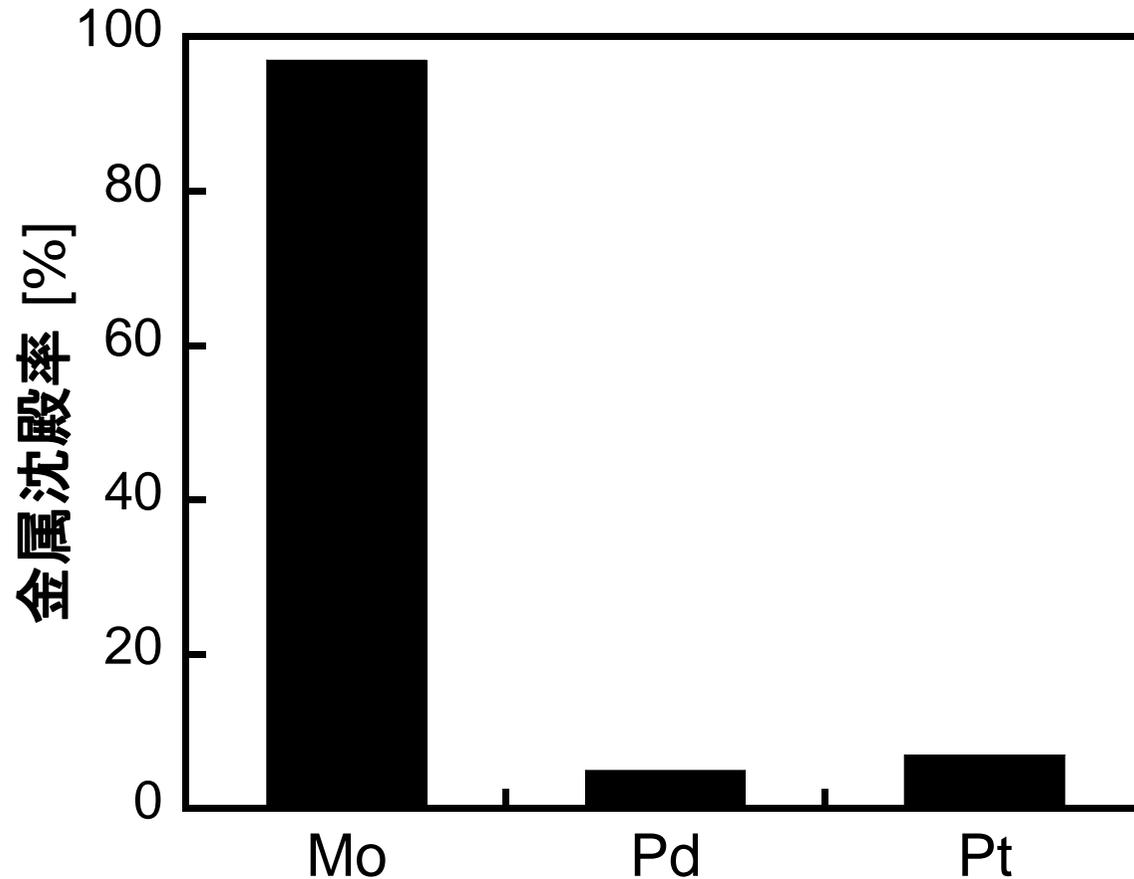
振とう時間 = 1 h

添加剤: KNO_3 (0.15 M)

沈殿剤: HexAni

モリブデンのみを高選択的に沈殿回収することに成功

モリブデン選択回収



塩酸濃度: 6 M

金属: 各100 ppm

HexAni/Mo = 100 mol/mol

振とう時間 = 1 h

添加剤: KNO_3 (0.15 M)

沈殿剤: HexAni

モリブデンのみを選択的に沈殿回収することに成功

モリブデン回収とアミン構造の関係

アミンの種類	モリブデン沈殿率 [%]
アニリン塩酸塩	17
4-ヘキシルアニリン	97
4-デシルアニリン	56
4-(ヘキシルオキシ)アニリン	6
4-フェノキシアニリン	0
<i>p</i> -フェニレンジアミン	1
4,4'-オキシジアニリン	0

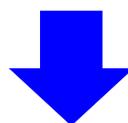
塩酸濃度: 6 M, Mo: 300 ppm, Amine/Mo = 100 mol/mol,
振とう時間 = 1 h, 添加剤: KNO₃ (0.15 M)

4-アルキルアニリンがモリブデン沈殿剤として最適

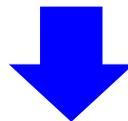
アミンの回収と再利用

回収されたモリブデンを含む沈殿物を真空下で加熱するとアミンを昇華により回収することが可能

沈殿剤: 4-ヘキシルアニリン



モリブデン沈殿回収率: 97%

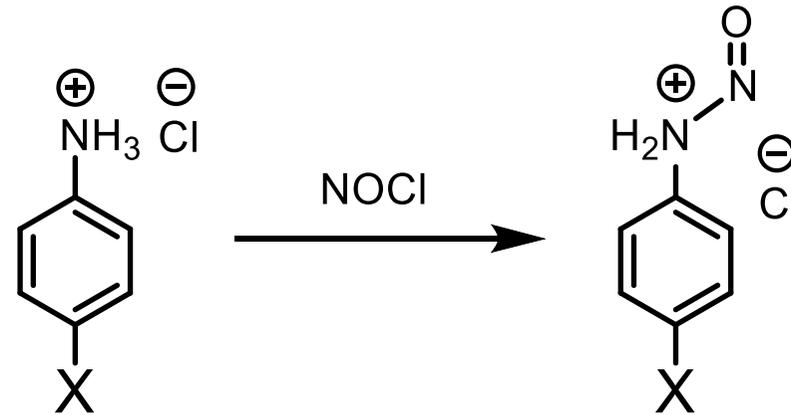
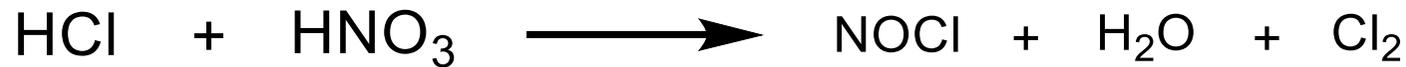


沈殿を真空下で加熱

最初に使用した量の96%の4-ヘキシルアニリンを回収

回収した4-ヘキシルアニリンは沈殿剤として再利用可能

推定される回収メカニズム



塩酸溶液中で発生した塩化ニトロシルとアミン化合物が反応し、ニトロソアニリンとなることでモリブデンと反応して沈殿を形成すると推定している

想定される用途

- 使用済み製品からのモリブデンのリサイクル
- モリブデンの精製

実用化に向けた課題

- 適用可能なアミンの種類や条件の拡大
- スケールを大きくした際にも同様の選択性が発現するかどうかの検証
- 実際のリサイクルで使用される溶液からモリブデンを選択回収できるかの検証

企業への期待

- モリブデンのリサイクルや精製を行っている企業には、本技術の導入が有効と思われる
- 白金族金属やモリブデン以外のレアメタルについても回収技術の開発を行っているため、こうした技術に興味のある企業との共同研究を希望する

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : モリブテン沈殿剤
- 出願番号 : 特願2020-141967
- 出願人 : 秋田大学
- 発明者 : 松本和也, 寺境光俊,
藤井里緒, 畠勇氣

お問い合わせ先

秋田大学 産学連携推進機構
特任准教授 徳原 尊雅

TEL 018-889 - 2712

FAX 018-837 - 5356

e-mail staff@crc.akita-u.ac.jp