

都市鉱山からのリサイクルに向けた ロジウム選択回収技術の開発

秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻
准教授 松本 和也

2021年11月16日

研究背景

白金族金属 (Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Ir) は産業上重要な金属

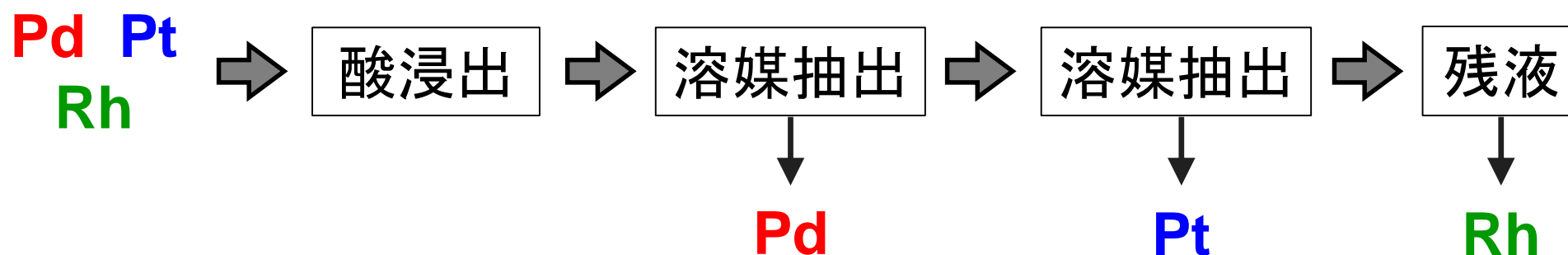
→ 供給・価格の安定化のため、使用済み製品 (都市鉱山) からのリサイクルが必須

ロジウム (Rh)

- 供給量の約80%が自動車排ガス浄化触媒に使用されている
- 白金族金属の中で最も高価 (¥55,000/g)
- 選択的な回収ができないことが化学的・経験的に知られている

従来技術とその問題点①

従来の白金族金属分離回収



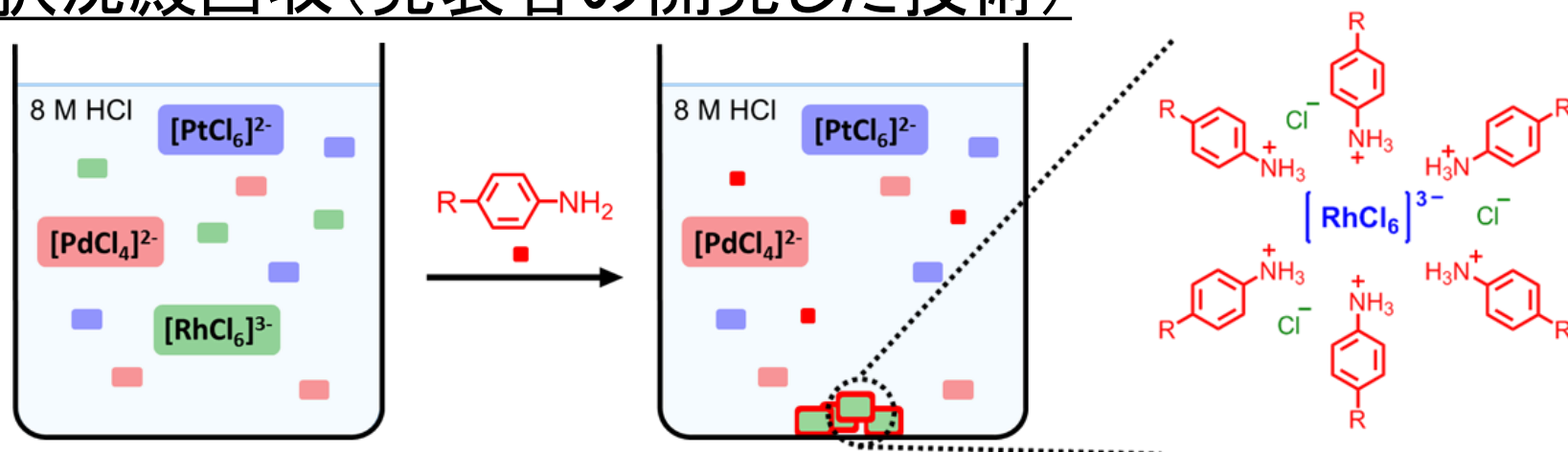
Rhは優先的かつ選択的な回収ができないため、最後の残液から回収される



- 最も高価なRhが工程の一番最後に回収されるため、経済性が悪い
- 積極的な選択回収ではないため、高純度のRhを回収するのは困難

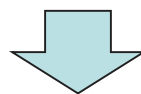
従来技術とその問題点②

Rh選択沈殿回収（発表者の開発した技術）



WO2017/170444, 特開2017-179409

芳香族第一級アミン化合物を沈殿剤とすることで、金属含有塩酸溶液からRhを選択的に沈殿回収することが可能

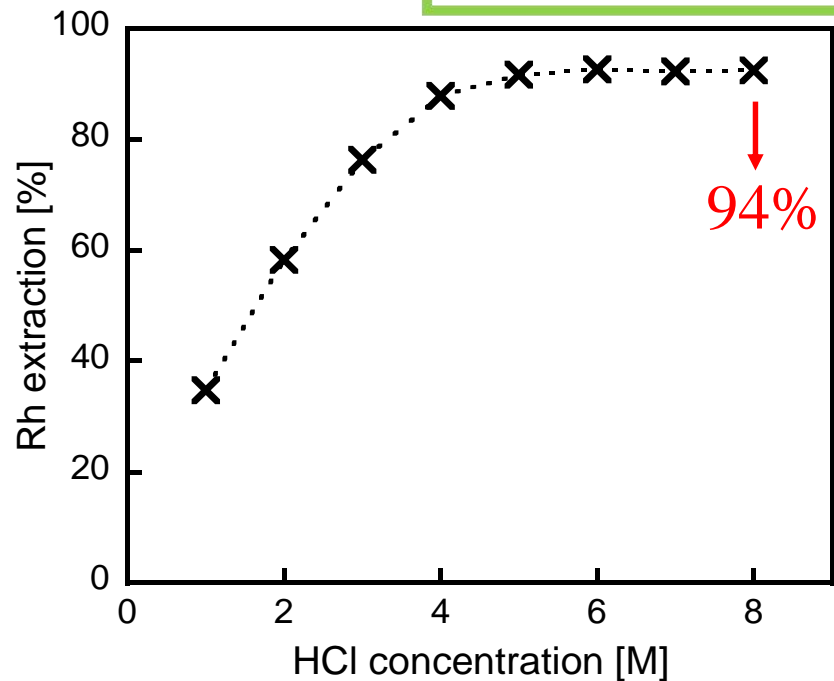
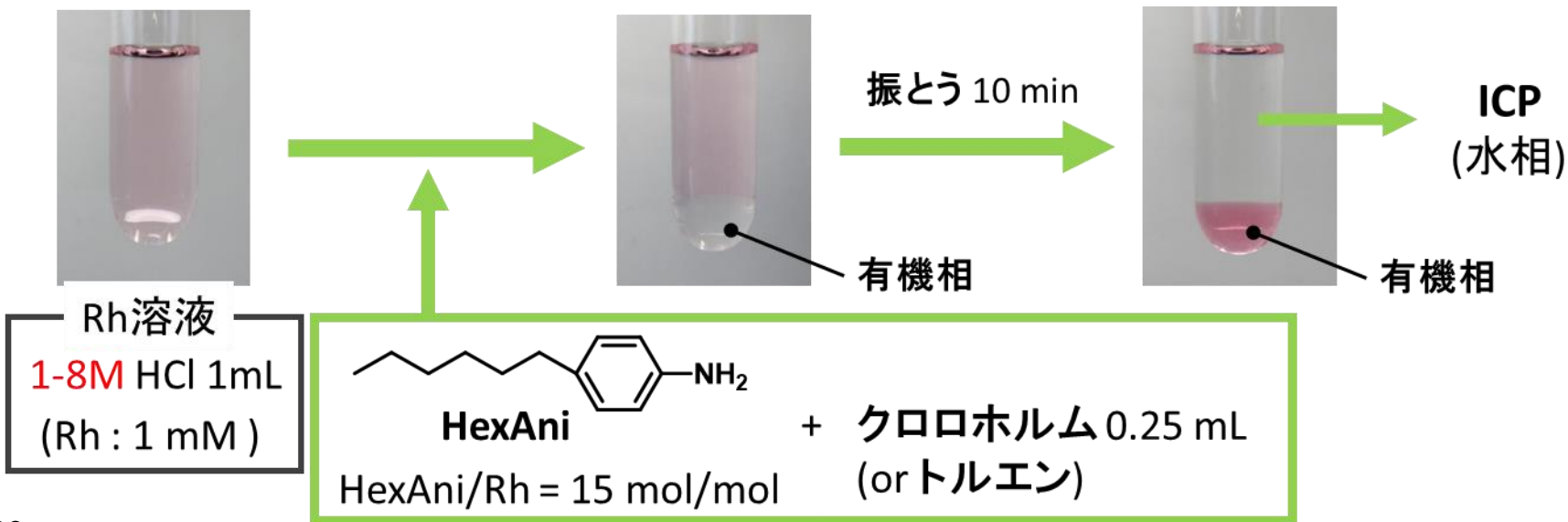


- 溶媒抽出ではないため、従来の工程に組み込むことが困難
- 沈殿剤であるアミン化合物の使用量が多い

新技術の特徴・従来技術との比較

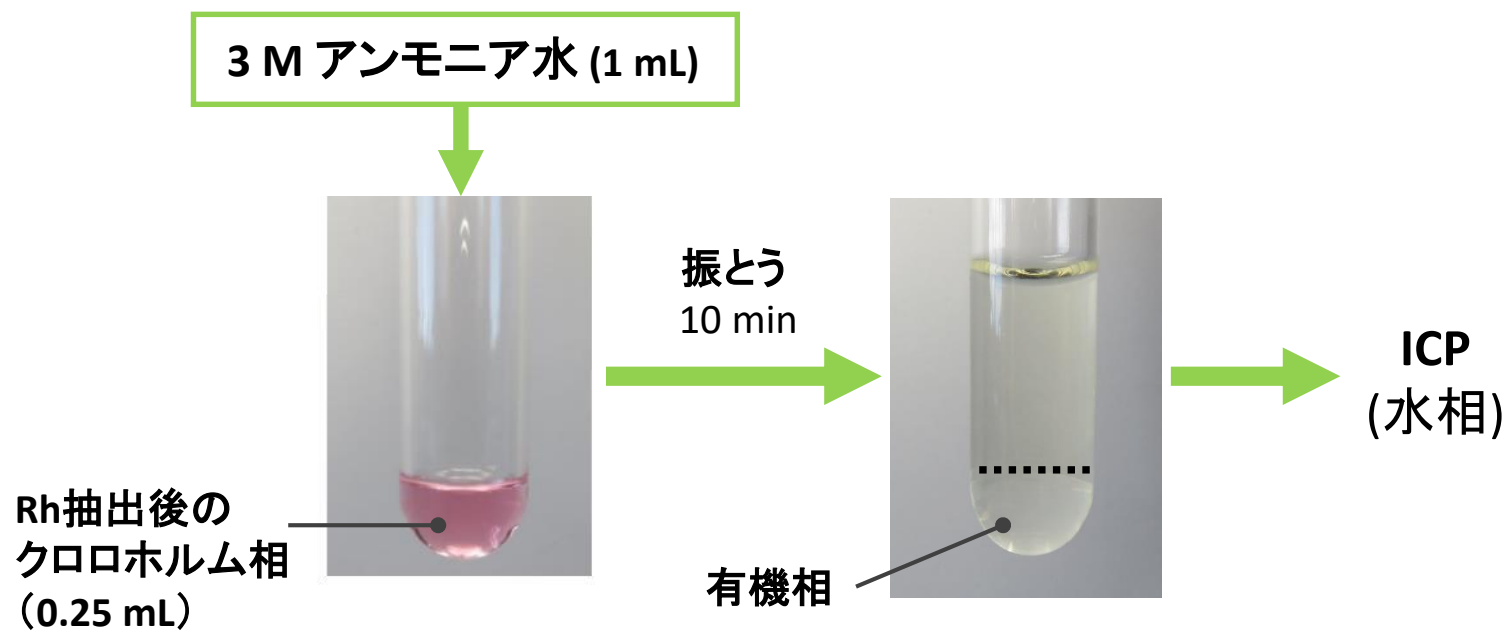
- 従来技術では達成が困難であったRhの選択抽出を達成
- 抽出剤として市販のアミン化合物が利用可能
- 溶媒抽出法であるため、従来技術との置き換えが容易
- 沈殿回収法に比べ、使用するアミン量が少ない
- どのような形(構造)で抽出されるのかが判明している

芳香族第一級アミンを用いたRh抽出



- 高塩酸濃度領域でRhを高効率に抽出可能
- 有機溶媒としてトルエンも使用可能 (抽出率 92% @ 8 M HCl)

Rhの逆抽出

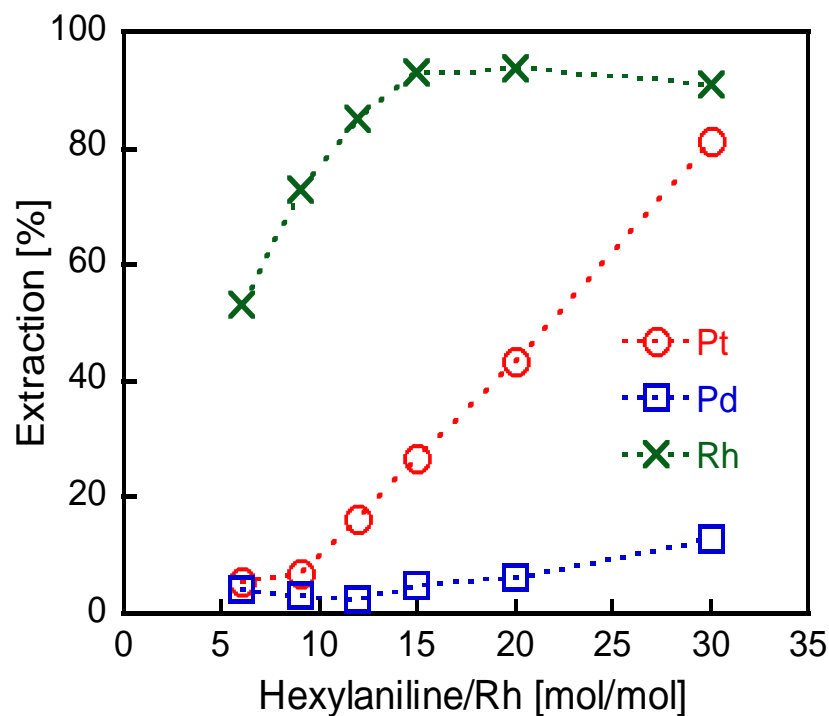
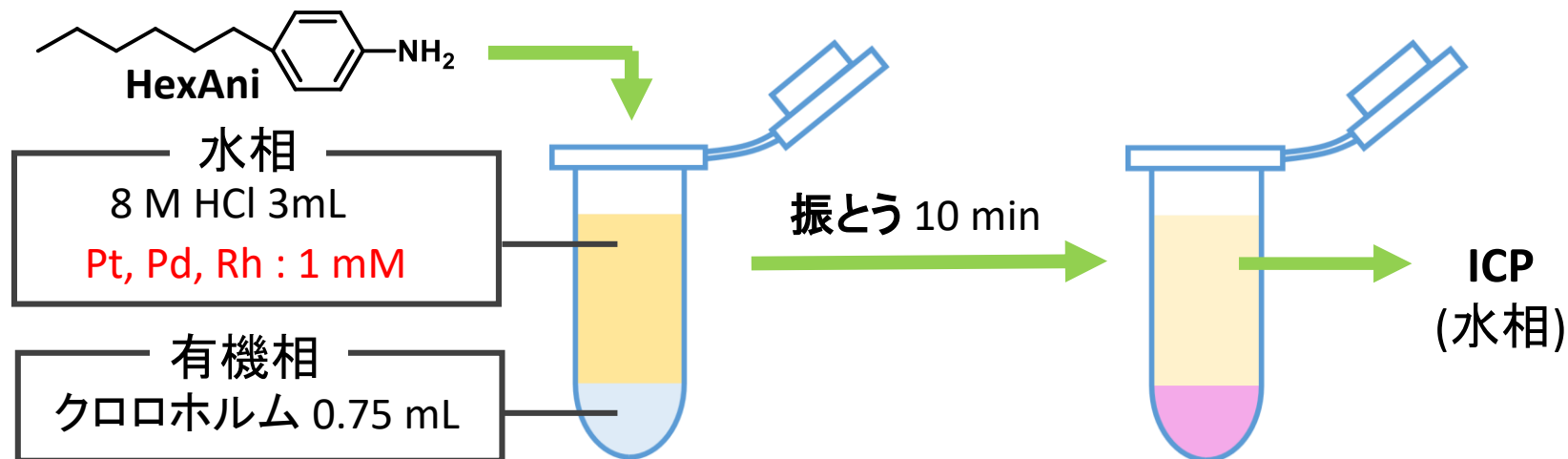


Rh逆抽出率 [%]



95%

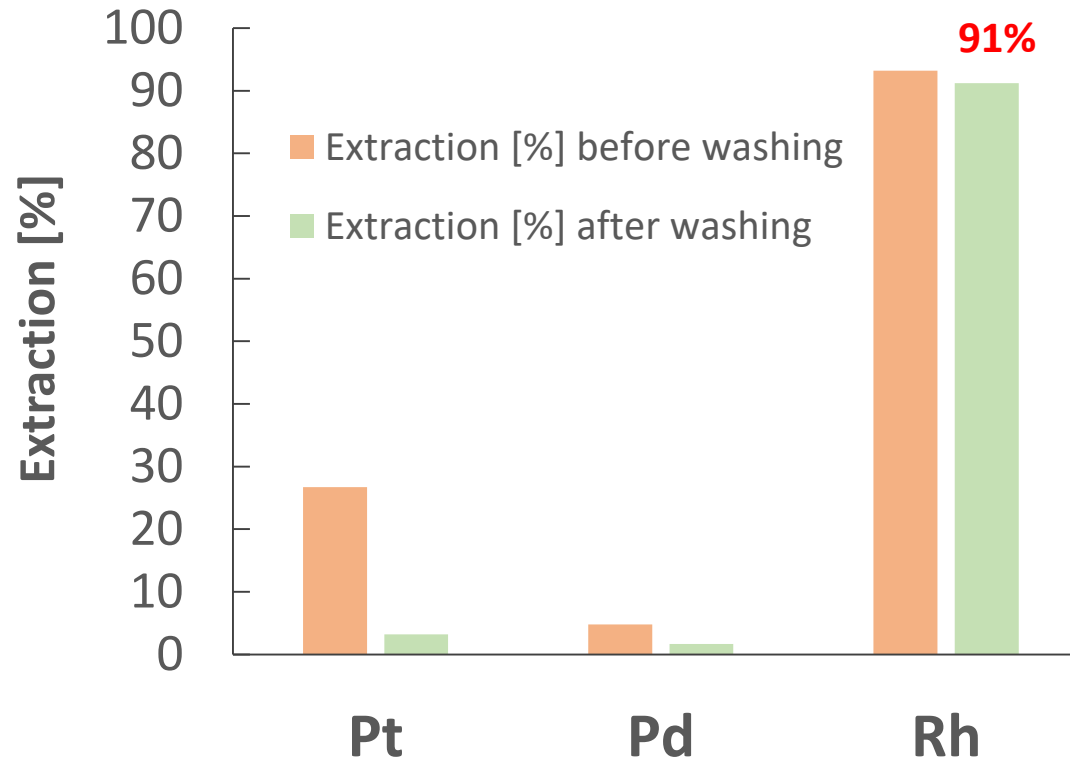
金属混合溶液からの抽出



- アミン添加量が少ない領域ではRh選択性が高い
- アミン添加量が増えるとPt抽出率が上昇する

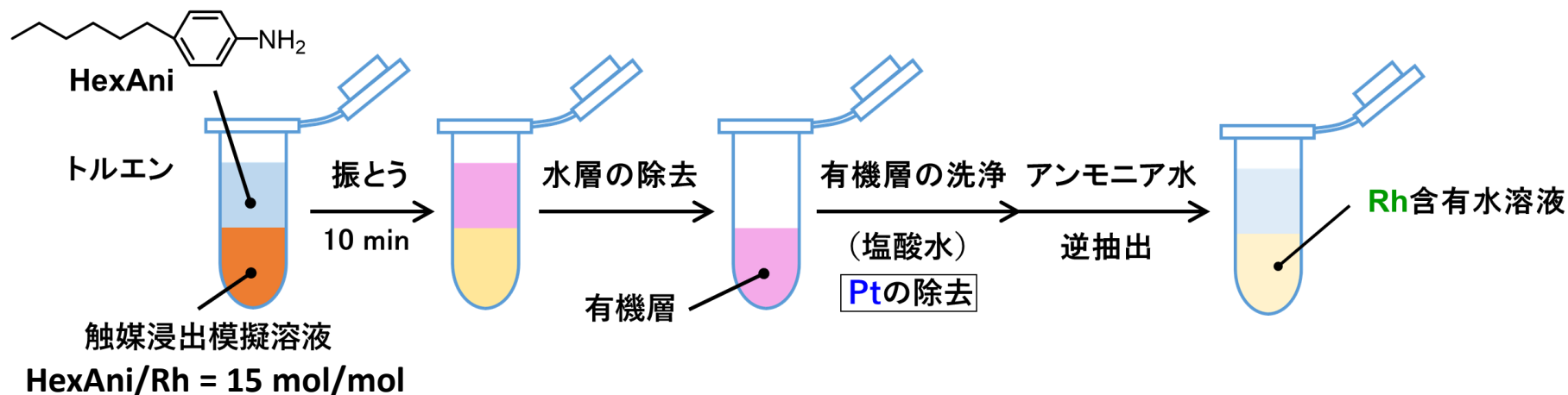
有機相の洗浄

有機相を8 M HClで洗浄



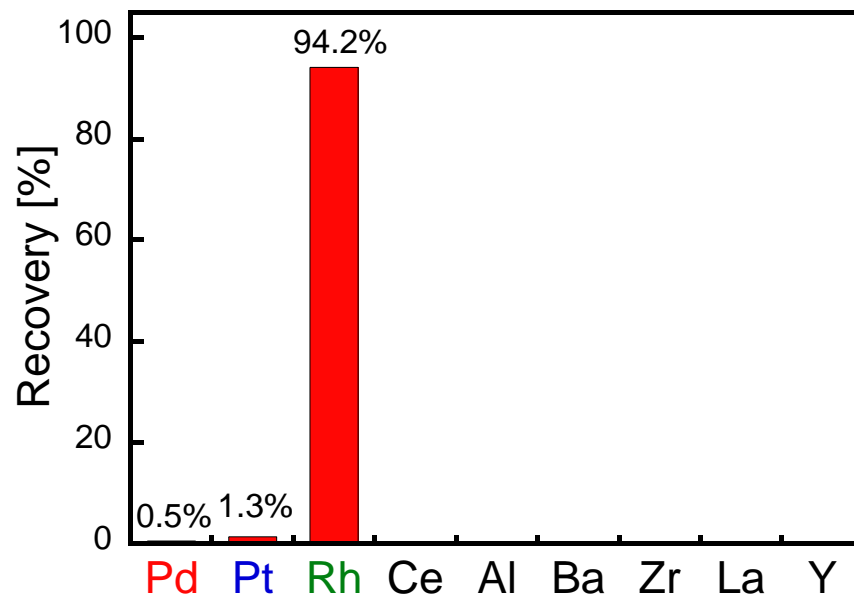
有機相を塩酸水で洗浄することで, Rh選択抽出を達成

触媒浸出模擬溶液からのRh回収



触媒浸出模擬溶液組成

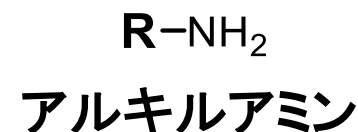
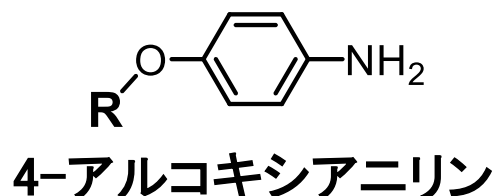
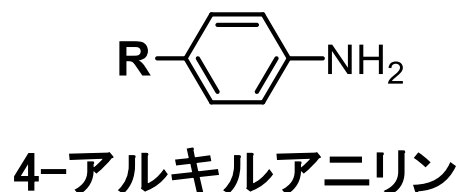
Metals	8 M HCl mg/L
Pd	829
Pt	565
Rh	292
Ce	5350
Al	2795
Ba	230
Zr	181
La	75
Y	23



- Rh選択回収を達成
(高回収率, 高選択性)

アミンの分子構造と溶媒抽出

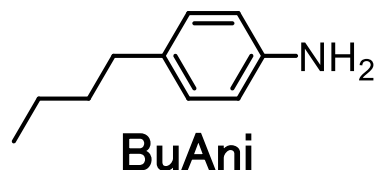
ロジウム抽出剤として利用可能なアミン化合物



(R: 直鎖または分岐鎖のアルキル基)

Rh選択性の点では、アルキルアニリンが最適

ロジウム回収効率



Rh含有6 M HClからの回収(100 ppm)

回収剤添加量: BuAni/Rh = 6 mol/mol

沈殿回収

0%

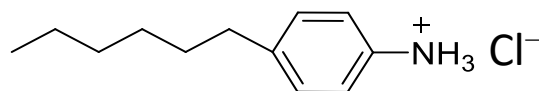
溶媒抽出

54%

(クロロホルム)

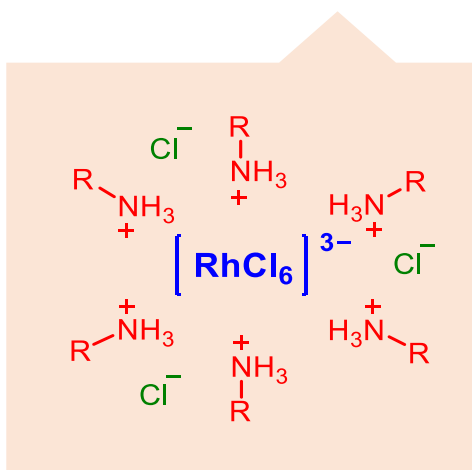
溶媒抽出法の適用により、少量のアミンでRhを回収可能

Rh抽出機構の解析①

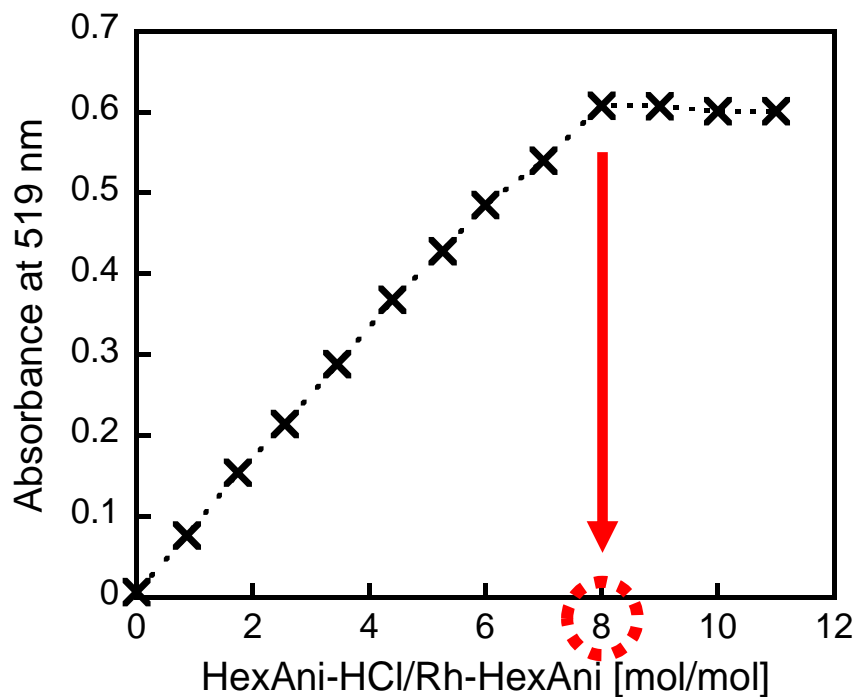


Rh-HexAni沈殿物

トルエン



ACS Omega, 2019, 4, 1868–1873.



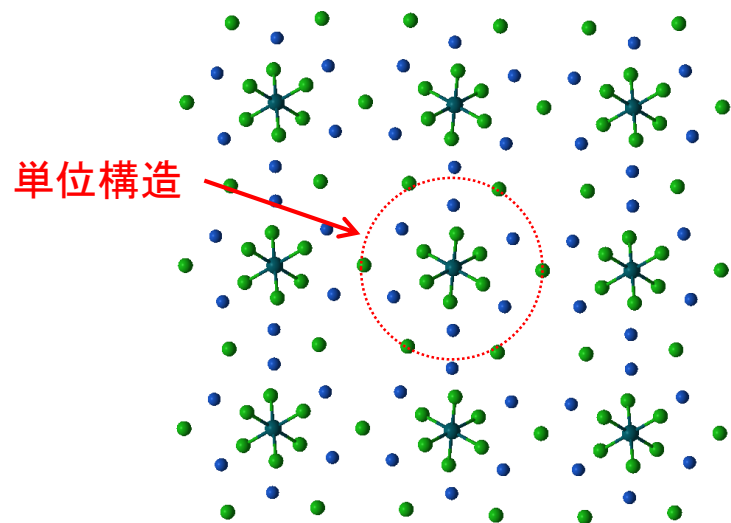
DLS 測定

キュムラント径

7.7 nm

(Toluene solution at 25 °C)

Rh抽出機構の解析②



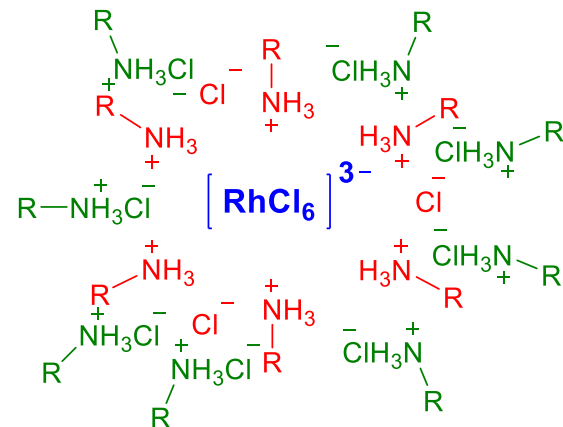
Rh-HexAniイオン結晶

4-Hexylaniline-HCl



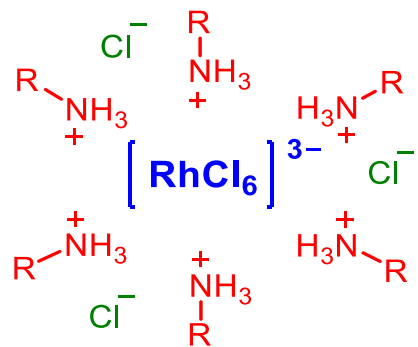
トルエン

無限構造の崩壊



$[\text{RhCl}_6]^{3-} : \text{ammonium} = 1 : 14$

単位構造 $\cdots [\text{RhCl}_6]^{3-} : \text{ammonium} : \text{Cl}^- = 1 : 6 : 3$



イオン結晶の単位構造



Rh塩化物錯イオンが14分子のアミンに
囲まれた構造を形成し、溶媒に抽出される

想定される用途

- 本技術は自動車排ガス浄化触媒等からのロジウム選択的なりサイクルに使用することができる
- ロジウム選択性の高い回収技術であるため、ロジウム精製方法としても利用可能である

実用化に向けた課題

- 適用可能なアミンの種類や条件（有機溶媒の種類等）の拡大
- スケールアップ時に同様の回収率・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ロジウム選択的な回収が可能かどうかの検証（回収率や選択性を低下させる因子はあるのか等）

企業への期待

- 従来技術と同じ溶媒抽出法による回収であるため、技術の置き換えは容易であると考えられる
- 白金族金属の回収・精製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 : ロジウム回収方法
- 出願番号 : 特願2018-51635
- 出願人 : 国立大学法人秋田大学
- 発明者 : 松本和也, 寺境光俊, 片桐洋史, 山川澄人, 瀬崎勇斗

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