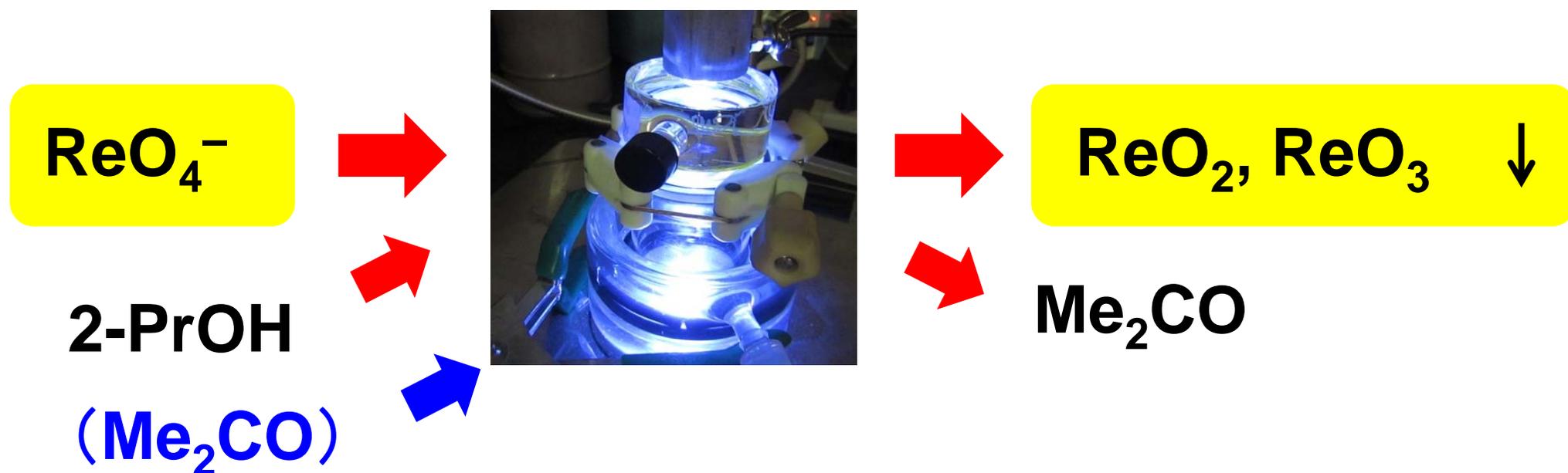


# 光化学的手法による水中からのレニウムの の効率的な回収



神奈川大学理学部化学科

堀 久男

**レニウム** 地殻存在度 0.0007 ppm レアメタル47元素中で最も希少

高融点、高強度、高耐食性、優れた電気特性

- 超耐熱合金 (全需要の74%)

ジェットエンジン、発電所用タービン

航空機需要の増加 (LCCの普及により2016~2035年までの20年間で39,620機の新規航空機の製造が見込まれている (Boeing Company, Current Market Outlook, 2016))

第3世代タービンブレード Re 5~6 wt% 含有 三浦、電気製鋼、83(1), 35 (2012).

- 触媒 (19%) 石油改質、新規液体燃料 (GTL) 用  
・・・水素化触媒
- 電子材料 高温用ワイヤー、熱電対
- 超硬工具用合金

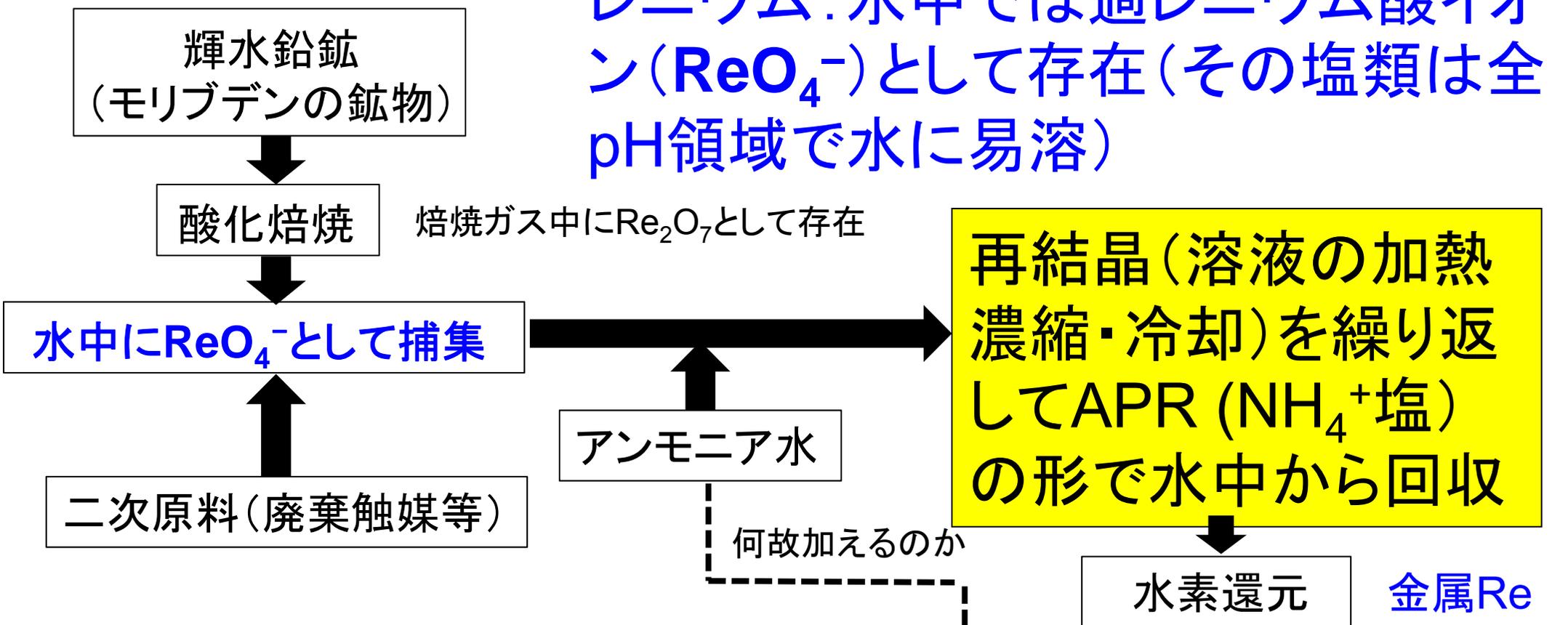
Re錯体 光エネルギー変換用の触媒としての研究が進行

世界のレニウム生産量 47 ton (2016, US Geological Survey)

# 従来の製造プロセス

濱井、金属資源レポート、41, 373 (2011).

レニウム: 水中では過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として存在 (その塩類は全 pH 領域で水に易溶)



加熱濃縮、冷却 ➡ エネルギーコスト高  
低濃度の場合、回収できない

APR の水中溶解度 4 ~ 35 g/L

Zagorodnyaya et al, *Hydrometallurgy*, 65, 69 (2002).

カチオンを  $\text{NH}_4^+$  にしないと金属 Re の純度が上がらない

八木、岡部、日本金属学会誌、80, 341 (2016).

# 水中からの $\text{ReO}_4^-$ の回収方法

## これまでに提案されていた改善策

- イオン交換樹脂で吸着回収
- 溶媒抽出で有機相（オクチルアミン等）中に回収

### 問題点

- 回収後に樹脂や有機溶媒から再び分離・精製する工程が必要
- イオン交換樹脂：  
樹脂からの脱着に有害性が高い $\text{NH}_4\text{SCN}$ を使用
- 溶媒抽出：  
大量のアミン類を用いるため高窒素濃度の排水が発生

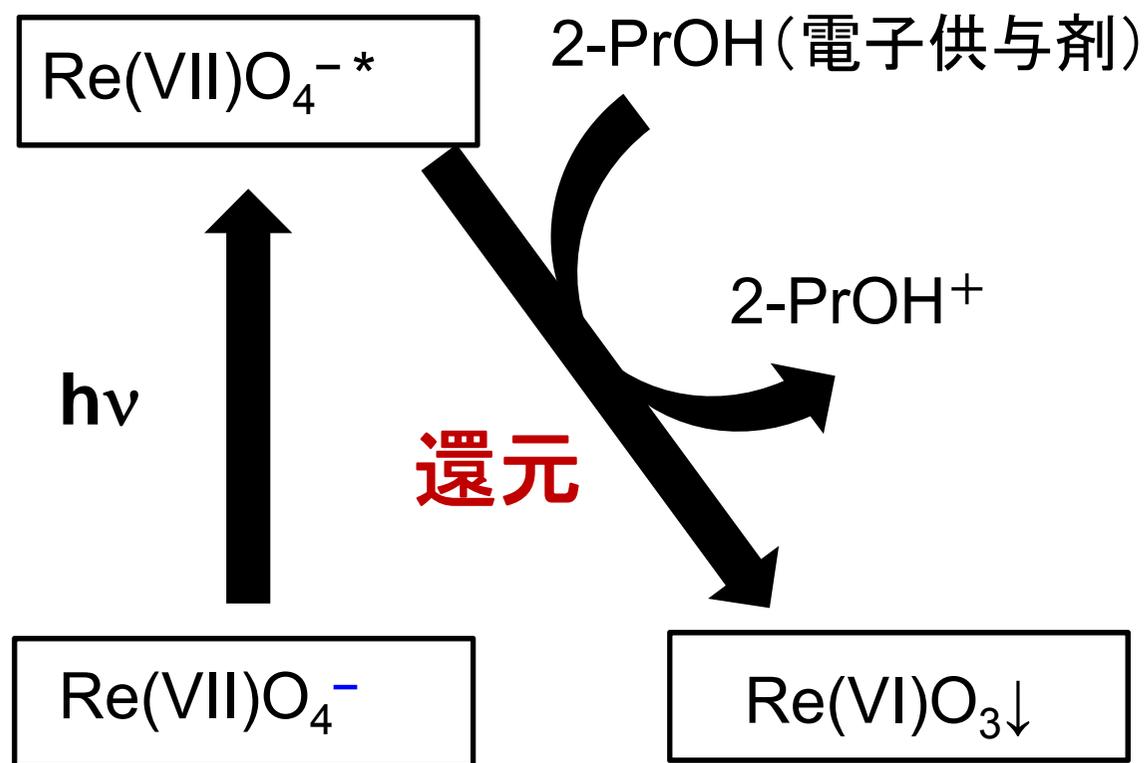
# 本研究：水中からレニウム成分を簡易かつ高効率に回収 光化学反応で！

H. Hori et al., *Separation and Purification Technology* 156, 242-248 (2015).

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>は紫外光を吸収する ( $\lambda_{\max} = 249 \text{ nm}$ )  
寿命等の報告はこれまで無かった

Mullen et al,  
*Chem. Phys. Lett.*, 1969, 3, 49.

## 開始当初に想定した反応スキーム



水に不溶な化学種  
(ReO<sub>3</sub>)に変換

- 沈殿として水相から容易に分離回収できる
- アンモニア水の添加不要  
後続の水素還元工程にも影響しない

# 実験方法

## 反応

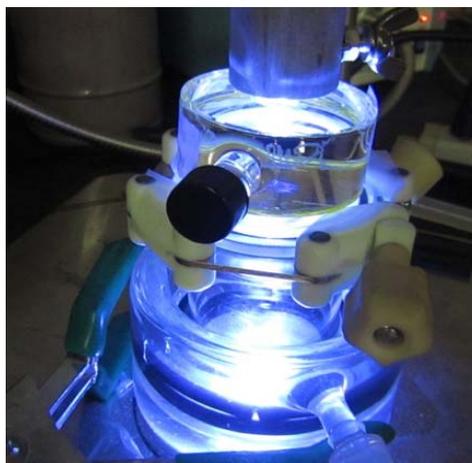
### 試料溶液

$\text{ReO}_4^-$  (K塩)  
10.37 mM

2-PrOH  
0.50 M

$\text{NaClO}_4$   
0.10 M  
(水溶液量  
10 mL)

200 W 水銀キセノン灯  
紫外・可視光\*  
(220~460 nm)



Ar雰囲気、20 °C

## 分析

### 水相

イオンクロマトグラフィー、  
ICP発光分光法、GCMS

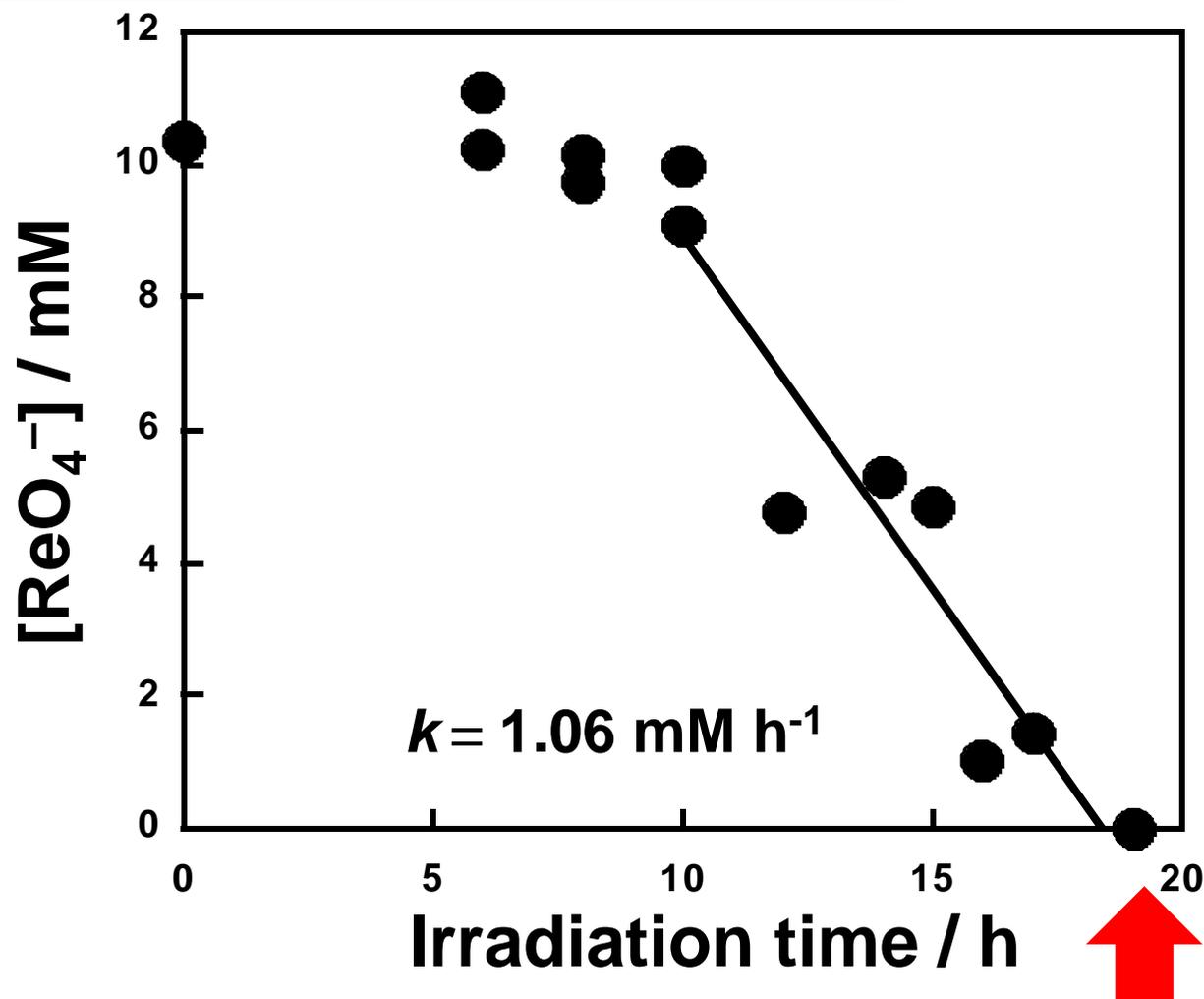
### 固相 (沈殿)

XRD、XPS、TEM

\*照度: 99 mW cm<sup>-2</sup> (UVD-S254,  
Ushio, 220-310 nm)

# 実験結果

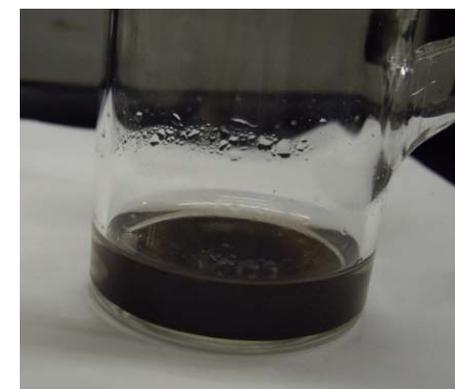
## 水中の $\text{ReO}_4^-$ 濃度の光照射時間依存性



10時間まで濃度はほとんど減少しない(誘導期間)

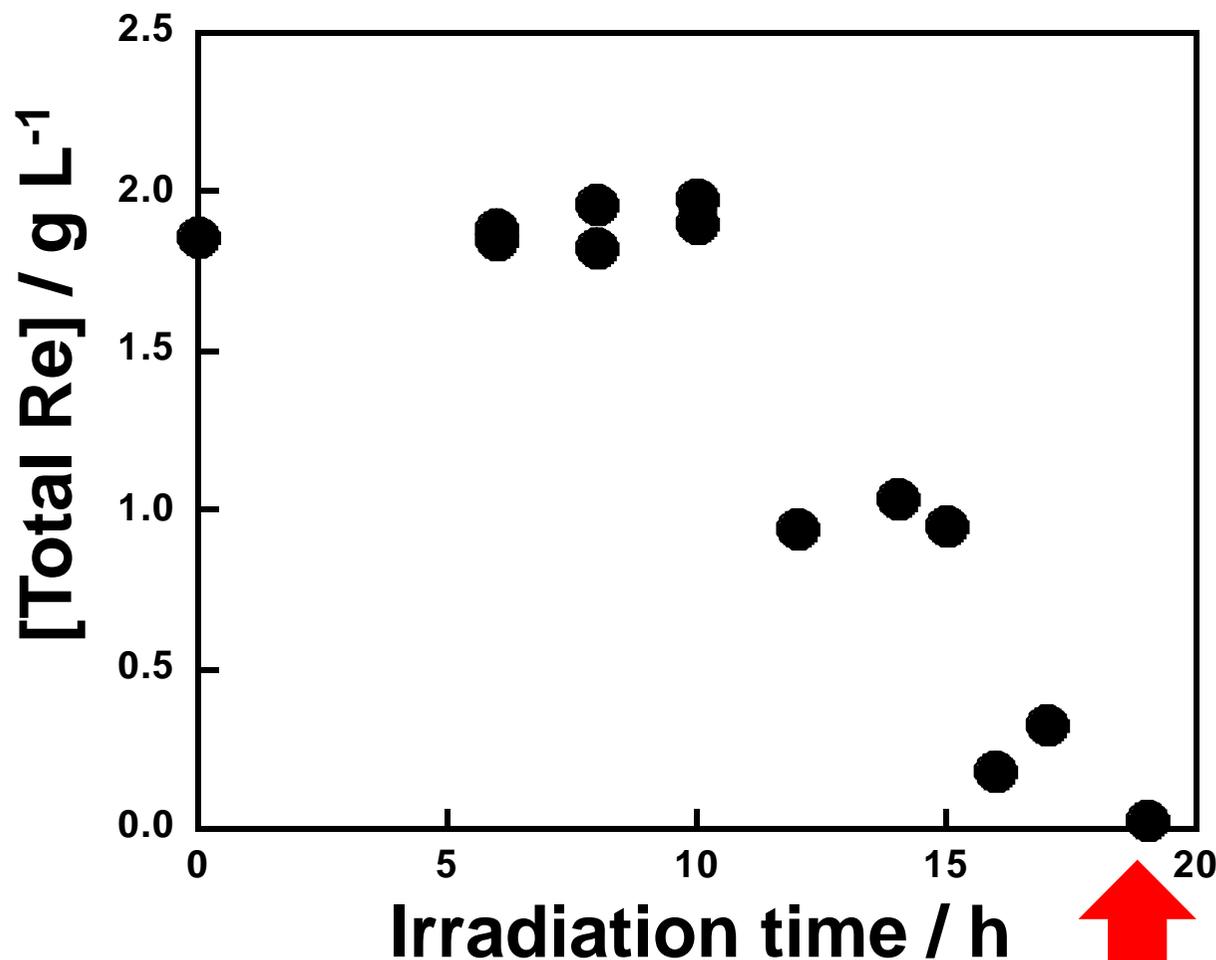
後述

10時間以降、減少すると同時に沈殿が発生



光照射19時間後、 $\text{ReO}_4^-$ は水中から消失

## 水中の総Re濃度の光照射時間依存性



水中の総Re濃度も  
 $\text{ReO}_4^-$ の濃度変化に  
応じて減少

他のRe化学種に変化  
して水中に残存してい  
ることはない

沈殿のICP発光分析と  
質量から求められた  
Re原子の回収率:

89%

光照射19時間後、Reは水中からほとんど除去

# 光照射および2-PrOHの効果

反応条件  $\text{ReO}_4^-$ 初期濃度 10.37 mM、光照射時間 19 h

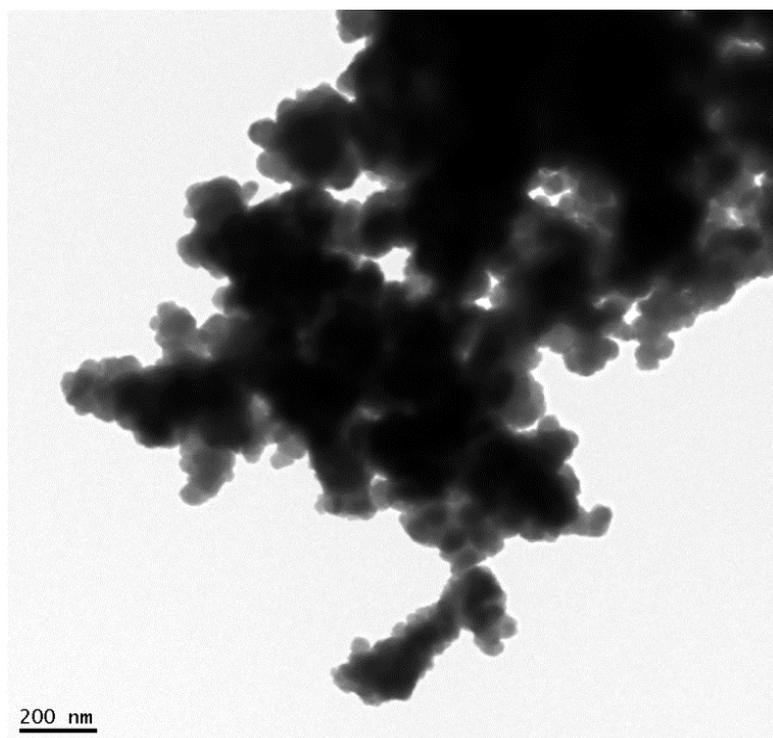
光照射	2-PrOH	反応後水中 [ $\text{ReO}_4^-$ ] (mM)	$\text{ReO}_4^-$ 残存率 (%)	総[Re] (g L <sup>-1</sup> )
なし	あり	10.37	100	1.86
あり	なし	10.10	97.4	1.87
あり	あり	0	0	0.03

水中からReを除去するためには光照射と2-PrOHの両方が必要

# 沈殿のキャラクタリゼーション

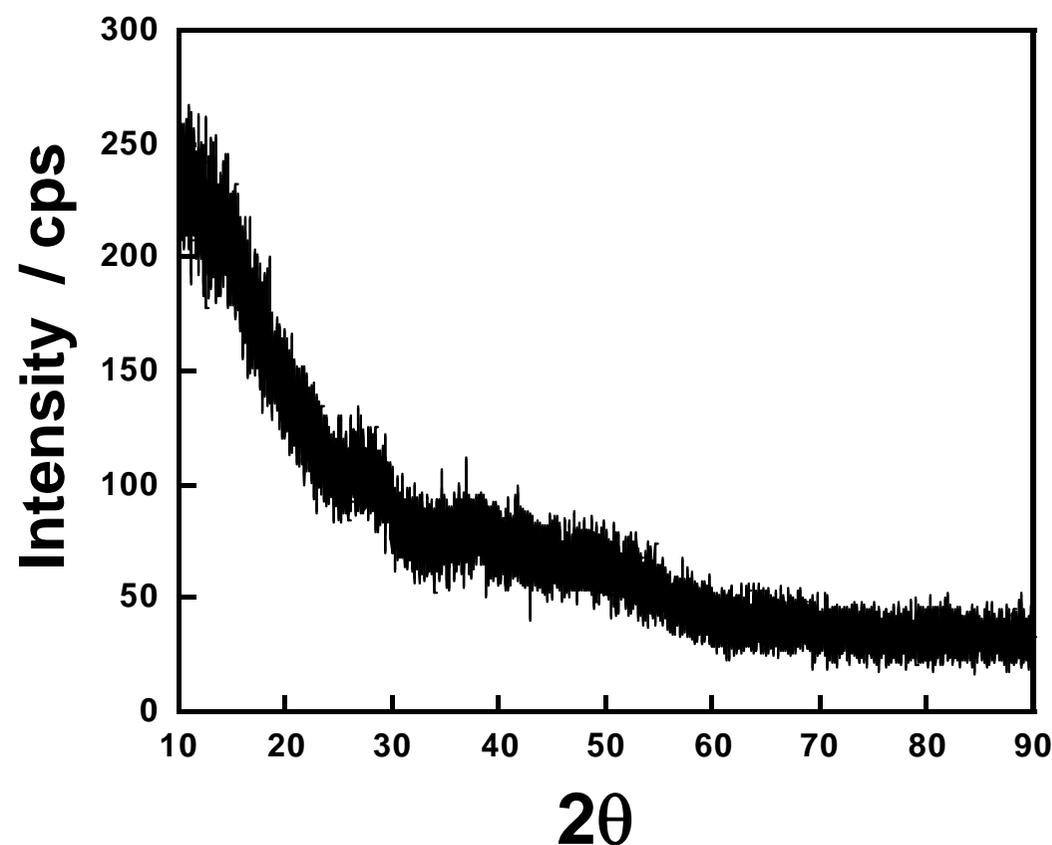
光照射19時間後に回収した沈殿をできるだけ空気に触れないようにして測定

## TEM image



粒径数 $\mu\text{m}$ の凝集粒  
一次粒子径  $\sim 100 \text{ nm}$

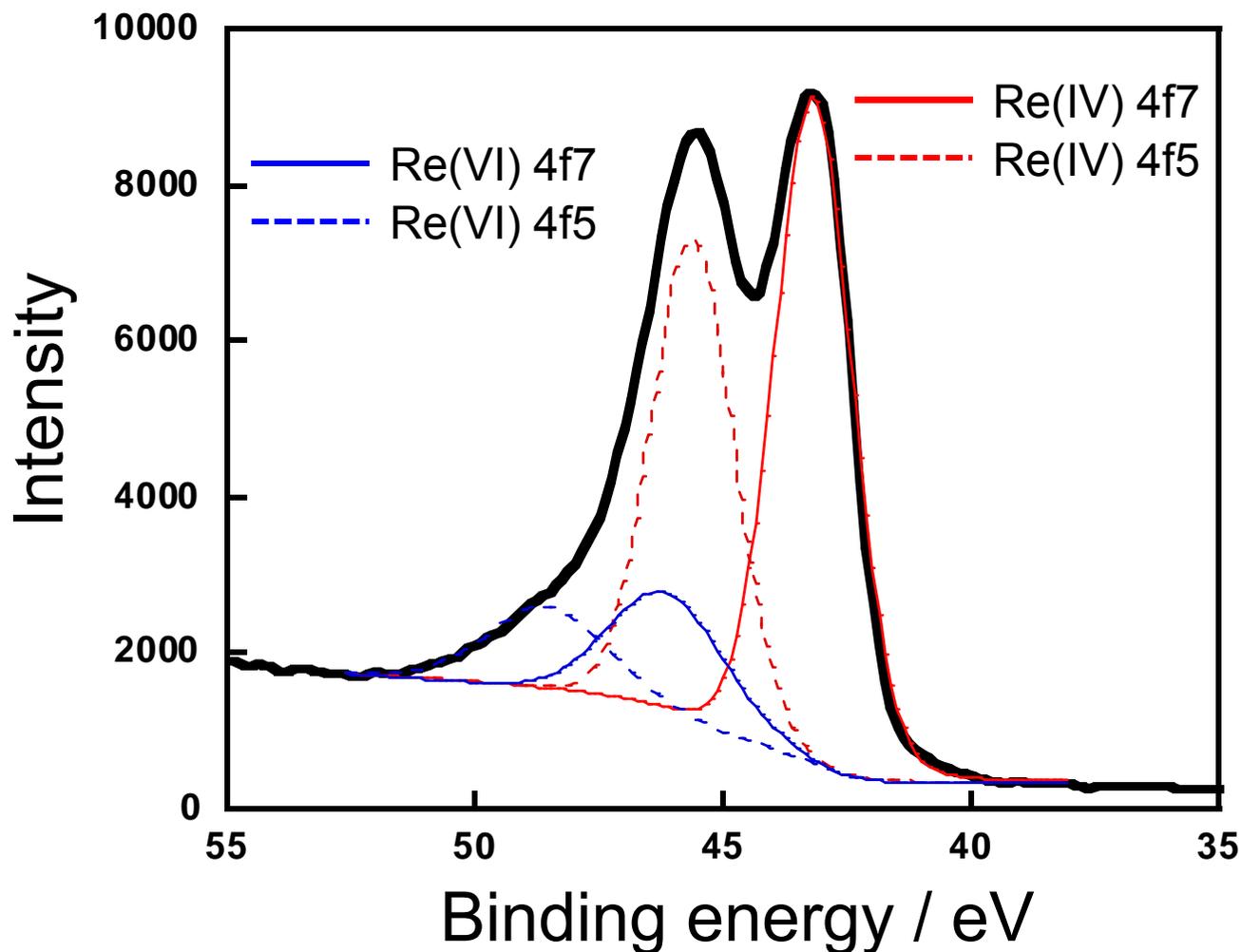
## XRD pattern



ピークなし アモルファス

# XPS測定

## Re(4f) スペクトル



Re(IV)とRe(VI)が  
10:3(モル比)の割  
合で存在

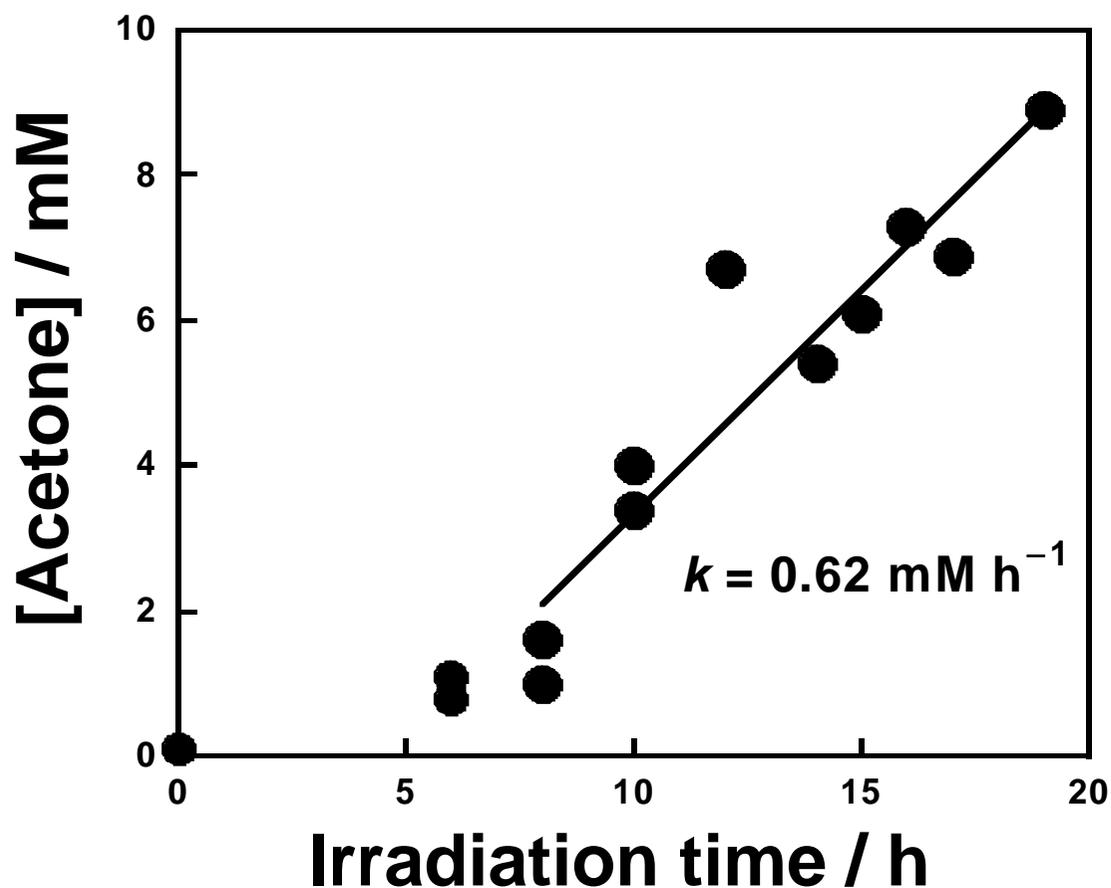
Reに結合したO/Re  
モル比:2.4



沈殿は $\text{ReO}_2$ と $\text{ReO}_3$   
の混合物(10:3)

## 誘導期間をなくす試み

## 2-PrOHの運命



ヘッドスペースGCMS  
による測定

光照射後、水中にアセトン  
が検出

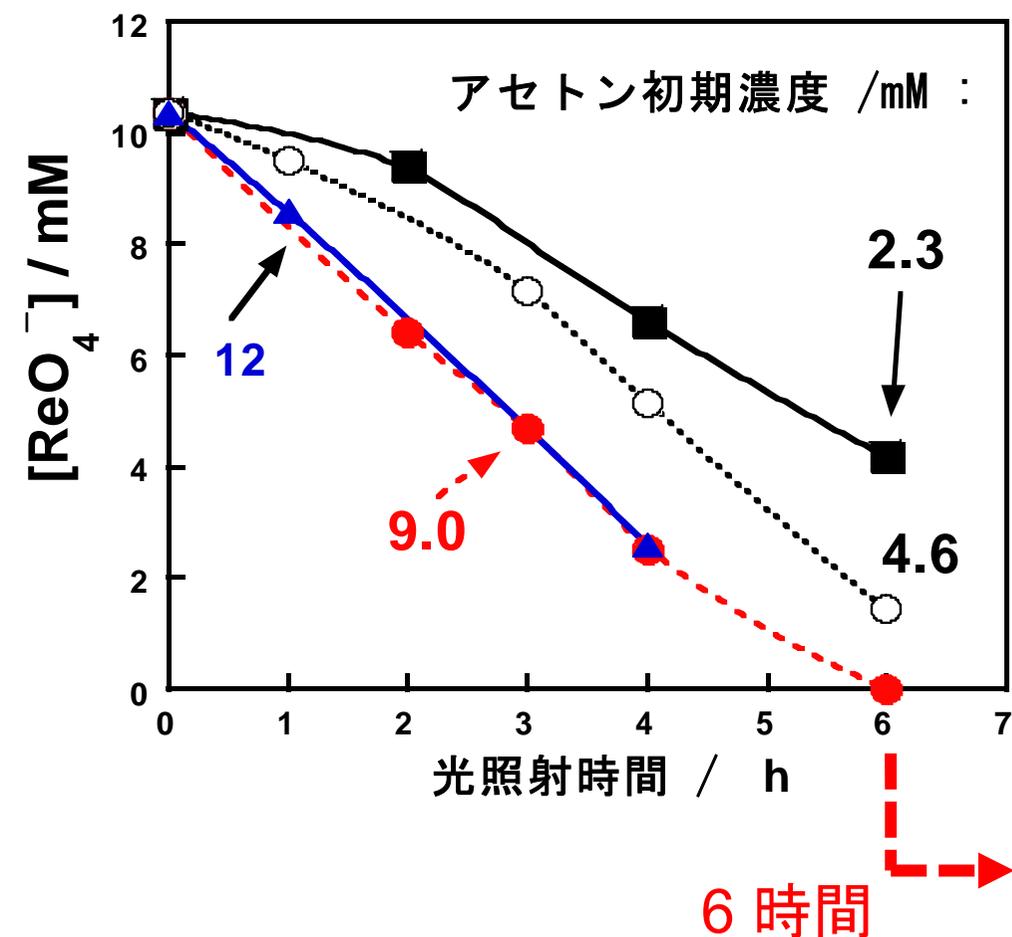
水中のアセトン濃度がある程度  
増加してから $\text{ReO}_4^-$ 濃度が顕著  
に減少する



最初からアセトンを入れておけば良いのでは？

# アセトンを添加した場合の水中の $\text{ReO}_4^-$ 濃度の 光照射時間依存性

( $\text{ReO}_4^-$ 初期濃度: 10.37 mM、2-PrOH初期濃度: 0.50 M)



$\text{ReO}_4^-$ 初期濃度と同程度以上のアセトンを加えた場合 ( $\geq 9.0$  mM)



$\text{ReO}_4^-$ 濃度は光照射の開始と共に迅速に低下 (誘導期間なし)

反応前の水中の $\text{ReO}_4^-$ に含まれるレニウム原子数の95%を沈殿として回収できた

# 結論

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>の水溶液に2-プロパノールとアセトンを添加し、紫外光を照射して水に不溶な酸化レニウム(IV)(ReO<sub>2</sub>)および酸化レニウム(VI)(ReO<sub>3</sub>)に変換することで水中のRe原子をほとんど完全に沈殿回収することができた(回収率:95%)

高窒素濃度の排水も発生せず、有害性が高いチオシアン酸アンモニウムも使用しない

原理的にアンモニア水の添加も不要

グリーンで工程も減らすことができる

本研究は、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費補助金(15K12248)および文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の支援を受けて行われた

## 本研究のさらなる展開

2016年2月 (株)アサカ理研(本社:福島県郡山市)と共同研究を開始

2016年9月 本法を利用した事業が「平成28年度地域復興実用化開発等促進事業費補助金」に採択

「レアメタル含有スクラップからの有価物リサイクル事業」(申請者:アサカ理研)

2016年8月 特許登録 日本国特許 第5987239号、第5987244号(出願人:神奈川大学)

2017年2月 実証プラント完成 (株)アサカ理研 いわき工場内



出典:地域復興実用化開発等促進事業費補助金等 平成28年度成果報告会(平成29年3月23日、いわき産業創造館、発表者:(株)アサカ理研)資料