

本研究の詳細

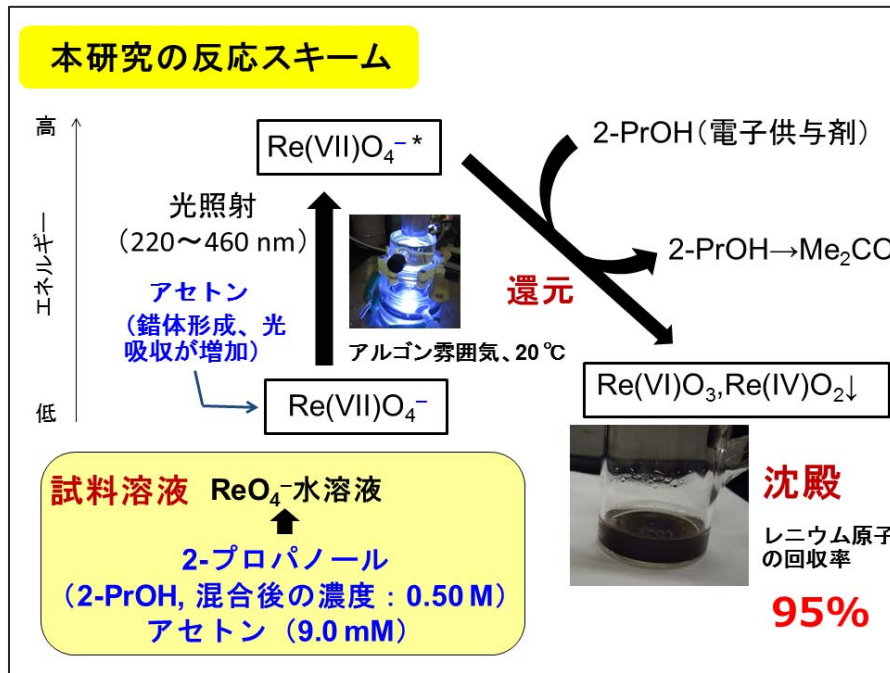
【背景】

金属中でタングステンに次いで高い融点を持つレニウムは高温でも強度を失わないという特異な性質を有している。このため航空機エンジンや火力発電用のタービン、石油改質用の触媒等に必須な材料として用いられており、人工光合成用の触媒等の新用途の研究も盛んである。近年は航空機需要の増加(LCCの普及により2015~2034年までの20年間で38,050機の新規航空機の製造が見込まれている: Boeing Company, Long-term forecast, <http://www.boeing.com/boeing/commercial/cmo/>)により、レニウムの需要も増加することが予想されている(Mineral Commodity Summaries 2015、U.S. Geological Survey)。一方でその資源量はレアメタル47元素(経産省の定義)の中では最少で、2007年~2008年にはカザフスタンが輸出を停止するなどの事件もあった(金属資源レポート、JOGMEC、2011)。レニウムはレアメタルの中でも高価であるが(約3000~4000ドル/kg)、その原因は単に希少であることのみならず、低い製造効率にある。従来、この金属は輝水鉛鉱(モリブデンの鉱石)の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)(Re_2O_7)を過レニウム酸イオン(ReO_4^-)として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、加熱濃縮・冷却による再結晶を繰り返して得た沈殿を、水素気流下で強熱することで製造されている。しかしながら過レニウム酸塩は全てのpH領域で水に易溶であるため、水中に NH_4ReO_4 として4~35 g/Lが残存する(Zagorodnyayaら、*Hydrometallurgy* **2002**, 65, 69)。このため鉱物中のレニウムが回収できる割合は40~60%に過ぎない(Lessardら、*Int. Refract. Met. Hard Mat.* **2014**, 44, 1)。水中からの回収率が低いことは二次原料(廃棄物)を用いた場合でも変わらない。この状況を改善するためイオン交換樹脂(Nebekerら、*Hydrometallurgy* **2012**, 125-126, 64)や溶媒抽出(Kangら、*Mater. Trans.* **2013**, 54, 1209)による回収が検討され、一部は実用化されているものの、これらの方法では使用後に ReO_4^- を樹脂や溶媒から分離・精製する工程が必要で、高窒素濃度の排水が出る等の問題もある。このため ReO_4^- を水中から簡易かつ高効率に、環境負荷が高い排水を発生させることなく回収できる新しい方法の開発が望まれていた。

【研究の内容】

本研究では光化学的手法で水中から ReO_4^- を回収する。 ReO_4^- の光化学的性質については紫外光を吸収すること(最大吸収波長: 249 nm)は古くから知られていたが(Mullenら、*Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 49)、光化学反応の前提となる発光寿命等の特性は解明されていなかった。水中の ReO_4^- の回収方法としては上述の再結晶やイオン交換樹脂を用いる場合のように、そのまま ReO_4^- の形で回収を試みる例が大半で、水に不溶な ReO_2 や ReO_3 に変換して回収することは過去に全く例がなかった。従来法でアンモニウム塩にするのは他の塩類では後続の水素還元による金属レニウムの製造工程に支障が出るためと思われるが、この方法では前述のように回収率が低く、手間もかかる。このため二次原料としても我が国においては廃棄触媒しか使用されていない(鉱物資源のマテリアルフロー、JOGMEC、2012)。一方、 ReO_2 や ReO_3 まで還元した場合は沈殿として容易に水中から分離回収できるだけでなく、後続の水素還元プロセスで ReO_4^- よりも低エネルギーコストで金属レニウムに変換できるという利点もある。本研究では水中での ReO_4^- の発光寿命が3.4 nsであることを明らかにした後、次のような回収方法を開発した。

まずガラス製の反応容器に ReO_4^- 、2-プロパノール(2-PrOH)およびアセトンが入った水溶液を入れる。アルゴンガス(Ar)で容器内を満たした後、液温を20℃に保ち、攪拌しながら水銀・キセノンランプから波長220~460 nmの紫外・可視光を照射する。一定時間経過後、容器から反応混合物を取り出し、遠心分離により沈殿と溶液を分け、それぞれの内容物を分析した。図1に初期濃度10.37 mMの ReO_4^- に対し、添加するアセトンの濃度を変えた場合の水中の ReO_4^- 濃度の光照射時間依存性を示す。 ReO_4^- 初期濃度と同程度の濃度のアセトンを加えた場合(9.0 mM)に水中の ReO_4^- 濃度は光照射の開始と共に迅速に低下し、6時間後には水中から消失することが分かる。なおアセトンを全く加えない場合や、アセトンがあっても2-PrOHがない場合には6時間光照射しても ReO_4^- 濃度の減少は見られなかった。また、 ReO_4^- の還元で使用された2-PrOHは酸化してアセトンになることも分かった。



このアセトンによる水中の ReO_4^- 濃度の減少の促進は、アセトンが ReO_4^- と錯体を形成して光を吸収する能力が増加し、 ReO_4^- の励起状態 (光吸収してより高いエネルギーになった状態) の濃度が増加することで説明できた。水中の ReO_4^- 濃度が減少すると同時に、反応容器中には沈殿が発生した。その沈殿は 100 nm 程度の粒子 (一次粒子) が凝集した数 μm の粒子からなり (写真 1)、X 線光電子分光分析の結果から酸化レニウム(IV) (ReO_2) および酸化レニウム(VI) (ReO_3) の 10:3 の混合物であることが分かった。アセトンの初期濃度を 9.0 mM にして 6 時間光を照射した場合に得た沈殿の重量と、沈殿の ICP 発光分光分析の結果より、反応前の水中の ReO_4^- に含まれるレニウム原子数の 95% が沈殿として回収できたことが分かった。

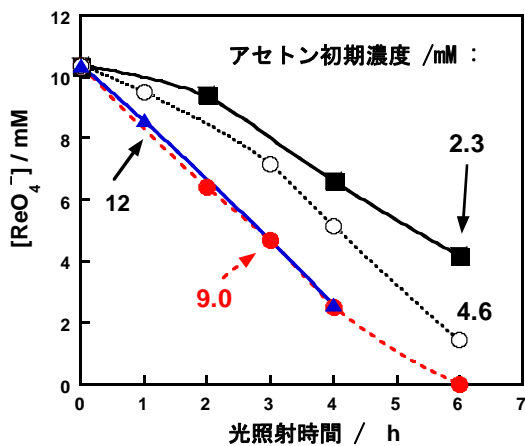


図 1. アセトンを添加した場合の水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性 (ReO_4^- 初期濃度: 10.37 mM、2-PrOH 初期濃度: 0.50 M)

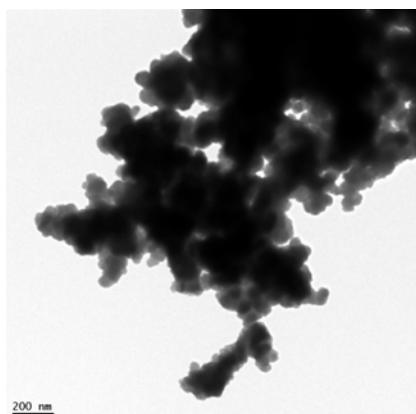


写真 1. 回収した沈殿の透過型電子顕微鏡写真

この方法をモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) が共存した水溶液から ReO_4^- のみを選択的に回収することにも成功している。

【今後の予定】

本研究では水中の ReO_4^- をほぼ完全に回収することに成功した。今後は共存物質や pH の影響を詳細に検討し、システムの実用化をはかると共に、これまでわが国では採算が合わず廃棄触媒以外にほとんど実施されていなかった二次原料（廃棄物）を用いたリサイクルにも貢献する所存である。

以上