

# 水溶液中のレニウムの 分離・回収技術の開発

**00641121 網分 萌菜実**

**指導教員 岡部 徹 教授**

**協力者 八木 良平(岡部研D2)**

UROP研究発表会

日時: 2017年8月23日(水)

時間: 11:20 ~ 11:35

場所: 東京大学生産技術研究所 小セミナー一室2(An棟404号室)

# 目次

---

1. 研究の背景
2. 研究の目的
3. 研究手法の検討と基礎的知識の学習
4. 実験方法
5. 実験結果
6. 考察

# レニウム(Re)とは

## The Periodic Table of the Elements

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VII A	VIII A						
Hydrogen 1 H 1.008	Rare Metals														Helium 2 He 4.003						
Lithium 3 Li 6.941	Beryllium 4 Be 9.012	Rare Metals (Broad category)														Boron 5 B 10.81	Carbon 6 C 12.01	Nitrogen 7 N 14.01	Oxygen 8 O 16.00	Fluorine 9 F 19.00	Neon 10 Ne 20.18
Sodium 11 Na 22.99	Magnesium 12 Mg 24.31															Aluminium 13 Al 26.98	Silicon 14 Si 28.09	Phosphorus 15 P 30.97	Sulfur 16 S 32.07	Chlorine 17 Cl 35.45	Argon 18 Ar 39.95
Potassium 19 K 39.10	Calcium 20 Ca 40.08	Scandium 21 Sc 44.96	Titanium 22 Ti 47.87	Vanadium 23 V 50.94	Chromium 24 Cr 52.00	Manganese 25 Mn 54.94	Iron 26 Fe 55.85	Cobalt 27 Co 58.93	Nickel 28 Ni 58.69	Copper 29 Cu 63.54	Zinc 30 Zn 65.39	Gallium 31 Ga 69.72	Germanium 32 Ge 72.61	Arsenic 33 As 74.92	Selenium 34 Se 78.96	Bromine 35 Br 79.90	Krypton 36 Kr 83.80				
Rubidium 37 Rb 85.47	Strontium 38 Sr 87.62	Yttrium 39 Y 88.91	Zirconium 40 Zr 91.22	Niobium 41 Nb 92.91	Molybdenum 42 Mo 95.94	Technetium 43 Tc (99)	Ruthenium 44 Ru 101.1	Rhodium 45 Rh 102.9	Palladium 46 Pd 106.4	Silver 47 Ag 107.9	Cadmium 48 Cd 112.4	Indium 49 In 114.8	Tin 50 Sn 118.7	Antimony 51 Sb 121.8	Tellurium 52 Te 127.6	Iodine 53 I 126.9	Xenon 54 Xe 131.3				
Caesium 55 Cs 132.9	Barium 56 Ba 137.3	Lutetium 71 Lu 175	Hafnium 72 Hf 178.5	Tantalum 73 Ta 180.9	Tungsten 74 W 183.8	<b>Rhenium</b> 75 Re 186.2	Osmium 76 Os 190.2	Iridium 77 Ir 192.2	Platinum 78 Pt 195.1	Gold 79 Au 197.0	Mercury 80 Hg 200.6	Thallium 81 Tl 204.4	Lead 82 Pb 207.2	Bismuth 83 Bi 209.0	Polonium 84 Po (210)	Astatine 85 At (210)	Radon 86 Rn (222)				
Francium 87 Fr (223)	Radium 88 Ra (226)	Lanthanum 57 La 138.9	Cerium 58 Ce 140.1	Praseodymium 59 Pr 140.9	Neodymium 60 Nd 144.2	Promethium 61 Pm (145)	Samarium 62 Sm 150.4	Europium 63 Eu 152.0	Gadolinium 64 Gd 157.3	Terbium 65 Tb 158.9	Dysprosium 66 Dy 162.5	Holmium 67 Ho 164.9	Erbium 68 Er 167.3	Thulium 69 Tm 168.9	Ytterbium 70 Yb 173.0						
		Actinium 89 Ac (227)	Thorium 90 Th 232.0	Protactinium 91 Pa 231.0	Uranium 92 U 238.0	Neptunium 93 Np (237)	Plutonium 94 Pu (239)	Americium 95 Am (243)	Curium 96 Cm (247)	Berkelium 97 Bk (247)	Californium 98 Cf (252)	Einsteinium 99 Es (252)	Fermium 100 Fm (257)	Mendelevium 101 Md (258)	Nobelium 102 No (259)						



[ref] Wikipedia  
(<http://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium>)

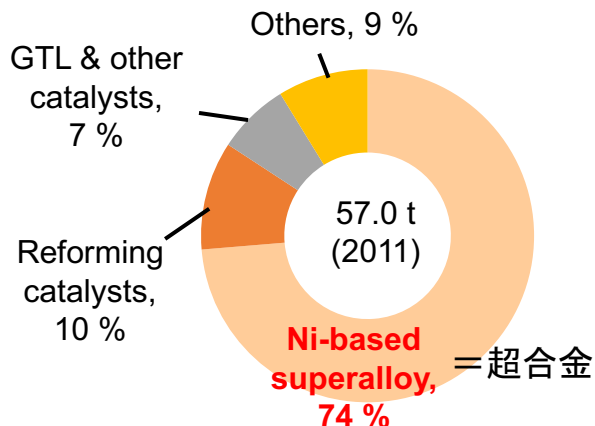
Lanthanide	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0
Actinide	89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (252)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)

[ref] R.Yagi, “溶融亜鉛を利用したニッケル基超合金からのニッケルとレニウムの新規分離法の開発”, 修士論文諮問

- 75番元素
- 地球上で最も稀少な金属の一つ
- 高融点(3459 K)、高密度(20.8 g/cm<sup>3</sup>)
- 特定の金属にReを添加するとクリープ強度が増す。

# レニウムの主な用途

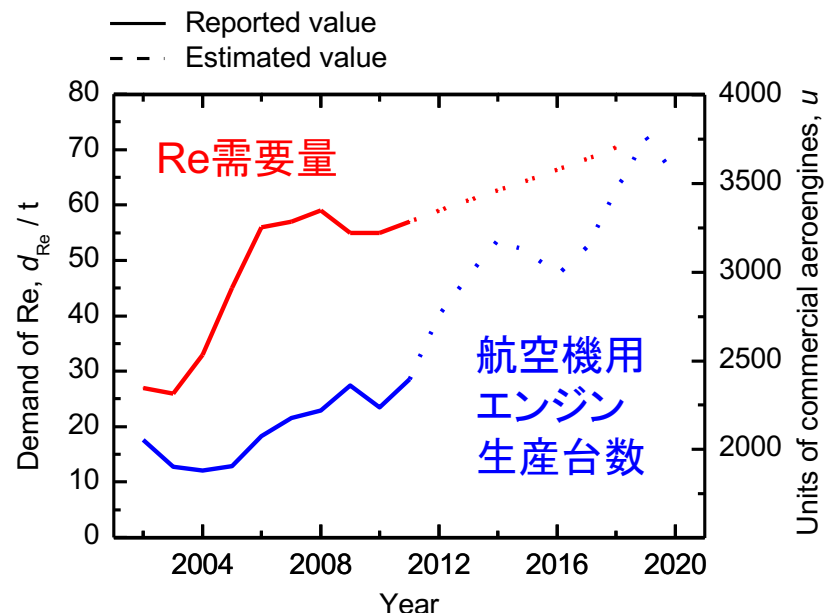
## Reの消費量の割合



## 超合金中の元素の含有率

Element, $i$	Standard alloy composition, $C_i$ (mass%)	Value of the element in 1 kg alloy, $p_i$ / US\$	Rate of value of the element <sup>a</sup> , $r_i$ (%)
Ni	61.7	10.2	7.1
Co	9.0	3.0	2.1
Cr	6.5	0.6	0.4
<b>Ta</b>	<b>6.5</b>	<b>30.7</b>	<b>21.4</b>
<b>W</b>	<b>6.0</b>	<b>2.1</b>	<b>1.4</b>
Al	5.6	0.1	0.1
<b>Re</b>	<b>3.0</b>	<b>96.0</b>	<b>66.9</b>
Ti	1.0	0.1	0.1
Mo	0.6	0.1	0.1
Hf	0.1	0.5	0.4
total	100	143.5	100

## Reの需要量の推移



[ref] 八木良平, 岡部徹: 日本金属学会誌, 80 (2016) pp. 341–349.

- Reの年間消費量の74 %は超合金の添加元素として用いられる。
- Reを添加した超合金は高温高圧に強く、航空機のタービンなどに用いられる。
- 航空機の需要量増加に伴いReの需要量も今後増加すると予測される。

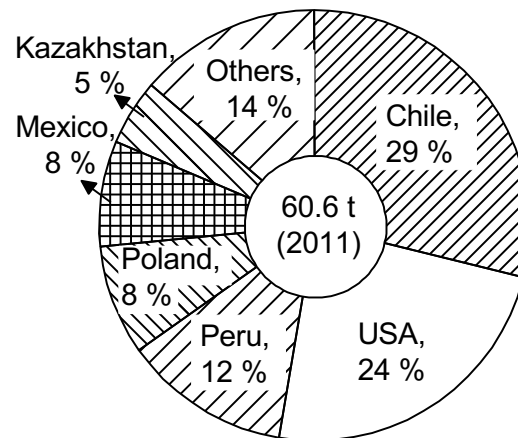
# レニウムの供給障害

## 地殻中の元素の含有率

Rank.	Atomic number, Z	Element, X	Content of earth $C_i$ (mass %)
1	8	O	46.60
2	14	Si	27.72
3	13	Al	8.13
...	...	...	...
23	28	Ni	$7.5 \times 10^{-3}$
...	...	...	...
50	73	Ta	$2.0 \times 10^{-4}$
...	...	...	...
55	74	W	$1.5 \times 10^{-4}$
...	...	...	...
71	46	Pd	$1 \times 10^{-6}$
...	...	...	...
73	78	Pt	$1 \times 10^{-6}$
74	45	Rh	$5 \times 10^{-7}$
75	79	Au	$4 \times 10^{-7}$
76	75	Re	$1 \times 10^{-7}$

Reの存在量は金よりも少ない！

## Re国別鉍石生産量

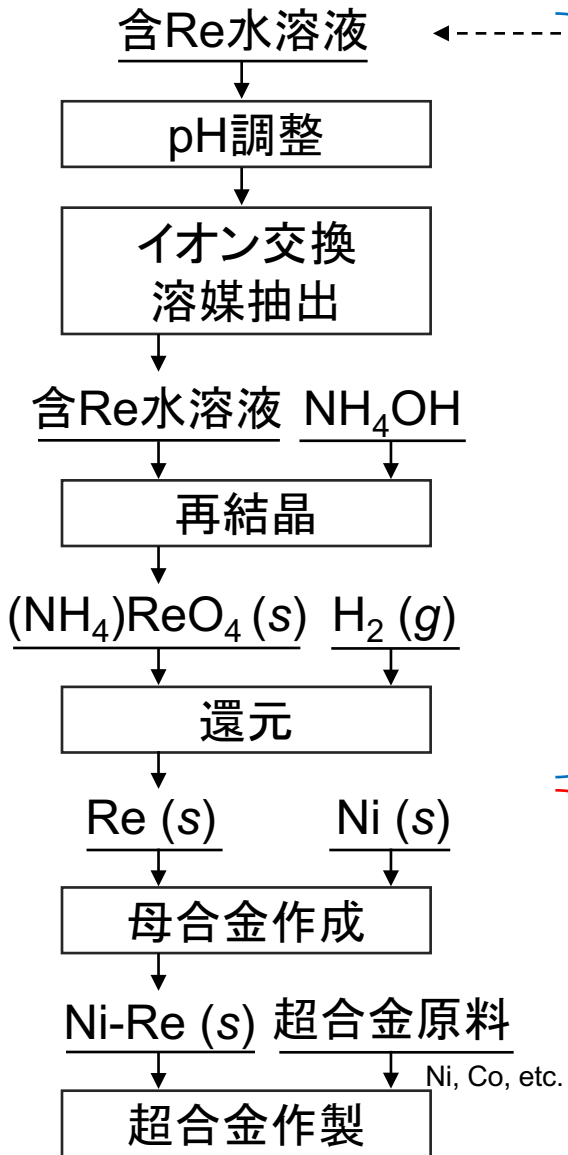


[ref] "Global Industry Markets & Outlook 9th Edition 2013", Roskill Information Services Ltd, 2013.

- 地殻中の存在量は1 ppb( $10^{-7}\%$ )程度で、最も稀少な元素の一つ。
  - 鉍石の産出国はチリなどの特定の国に偏っている。
  - 銅(Cu)やモリブデン(Mo)の副産物として少量しか生産されない。
- 短期的な供給障害に陥りやすい
- 効率的なReの回収手法(リサイクル技術)の開発により、  
Reの安定供給が可能となる

[ref] H. Kaneko, "Rare-metal", Morikita Publishing Co., Ltd. (1990) pp. 45-50, pp. 67-91 (in Japanese).

# 従来のレニウムの回収・精製フロー



不純物  
除去工程

## ・鉱石中のRe

高温で酸化することで揮発したReを水溶液中に溶解して回収

## ・超合金中のRe

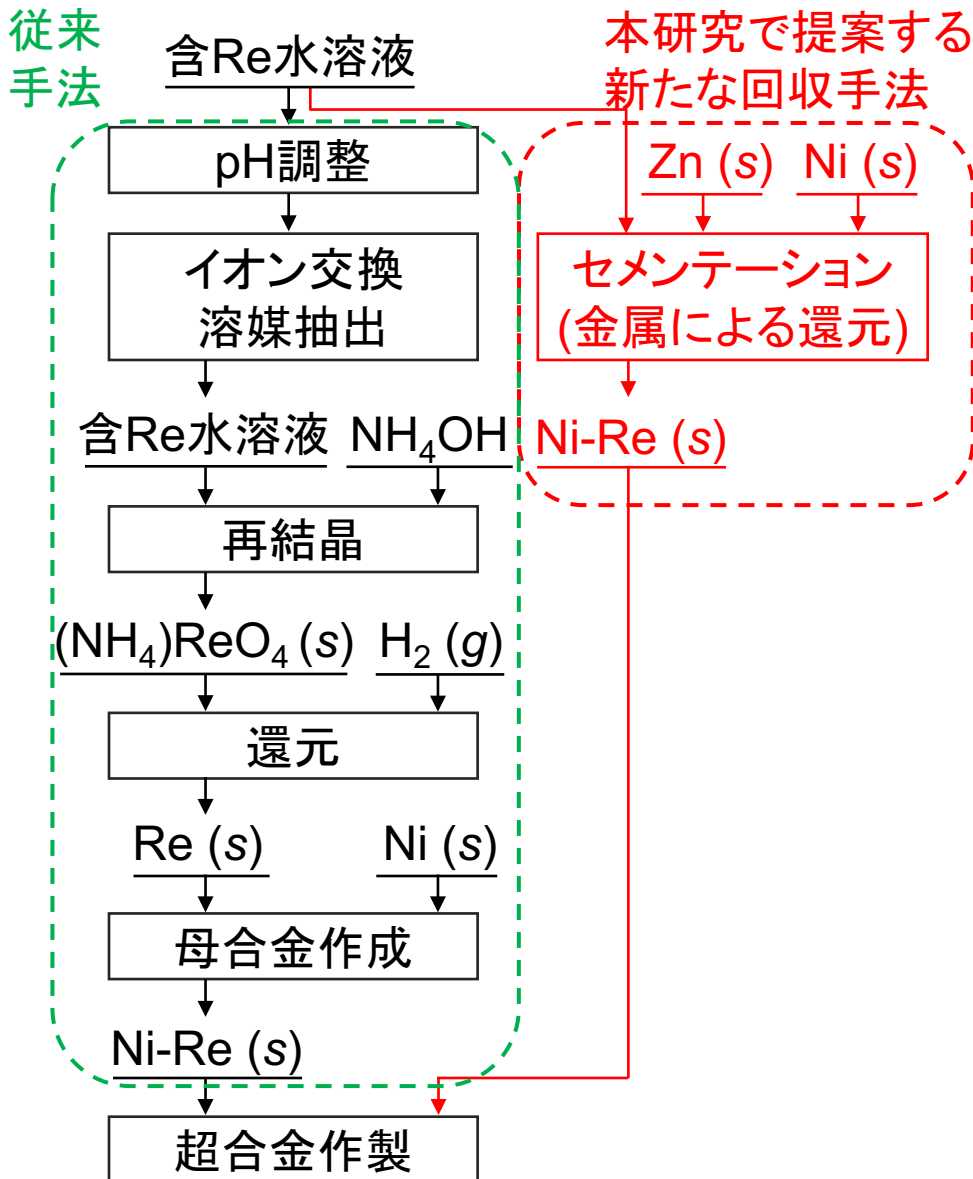
強酸中に超合金を溶解すると、固体残渣としてReが濃縮する。固体残渣をアルカリ水溶液中で浸出することで、Reが溶解する。

現状の方法では、

- 水溶液中からReを回収するまでには多くの工程を踏む必要がある。
- ReはまずNiと合金化してから超合金インゴットの製造に用いられることが多い。

超合金添加  
母合金  
作製工程

# 本研究の目的



## 課題

- Reは超稀少金属であり、資源の安定供給が難しい。
- 航空機の需要拡大に伴い、今後Reの需要が増大する。
- 従来のレニウム回収・精製プロセスには、多くの工程が必要であり、効率が低い。

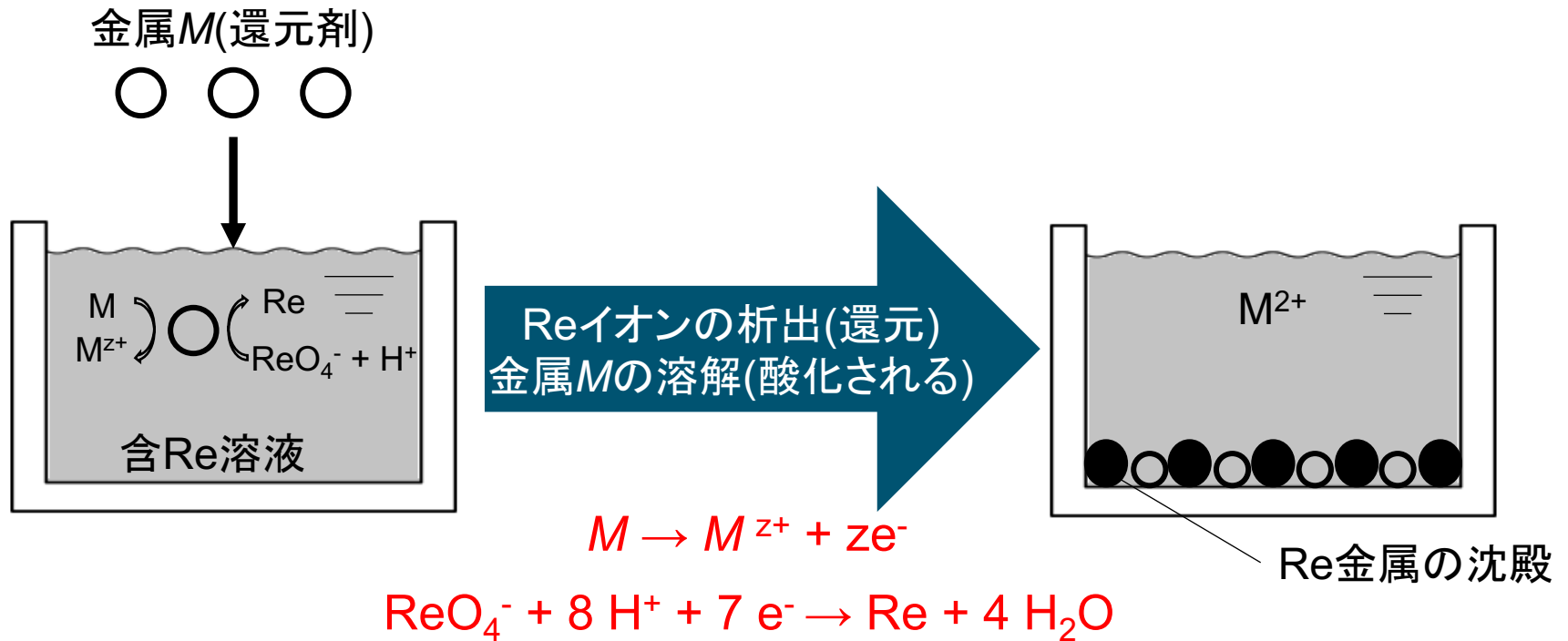
⇒ 鉱石や超合金スクラップから効率的にReを回収する手法を開発できれば、資源の安定供給を促進できる

## 本研究の目的

ReとNiを含む水溶液から、超合金原料であるNi-Re合金の直接回収を目指す！

⇒ レニウム回収・精製工程を大幅に短縮することが可能。

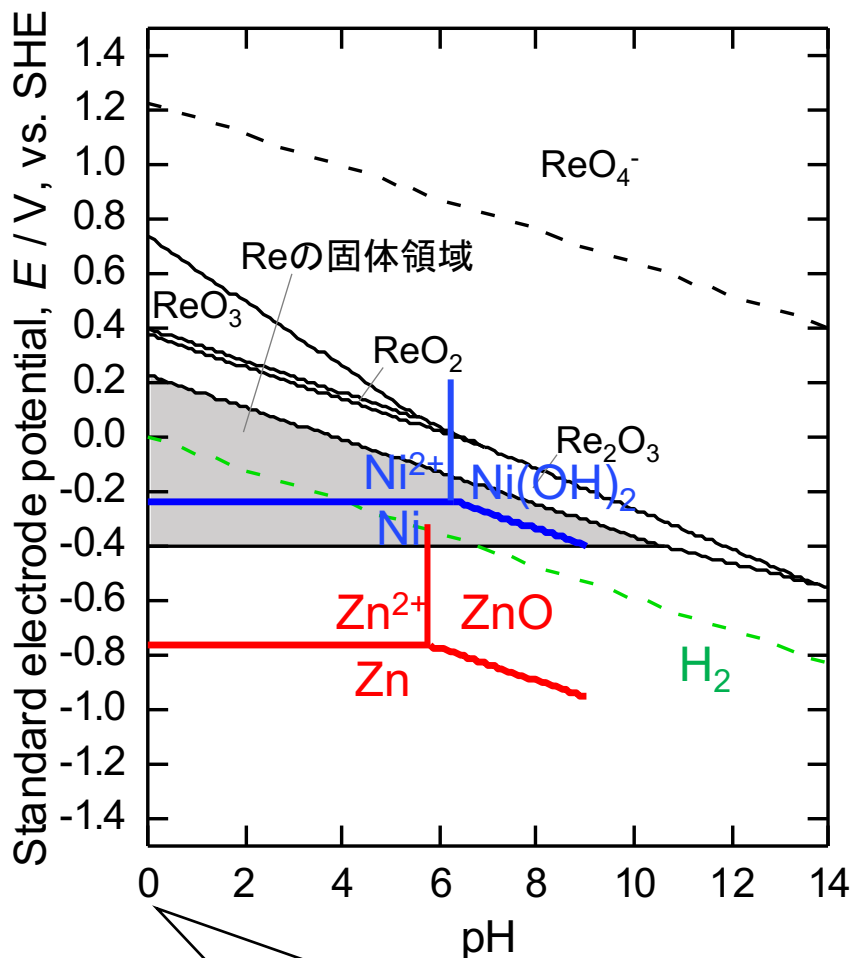
# セメンテーション法(置換析出法)とは



- 水溶液中に金属Mなどの還元剤を投入し、水溶液中に溶解した目的金属イオンを還元して析出させ沈殿分離する手法。
- Reのセメンテーションに、どのような金属(置換剤)が使用可能か検討する必要がある。

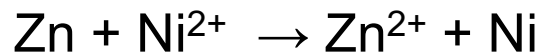
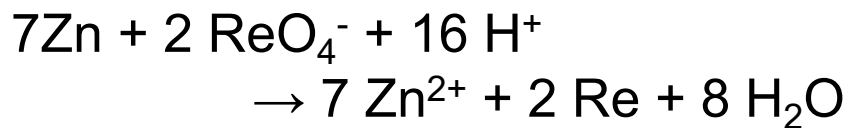


# 還元剤の選定



## 還元剤の候補

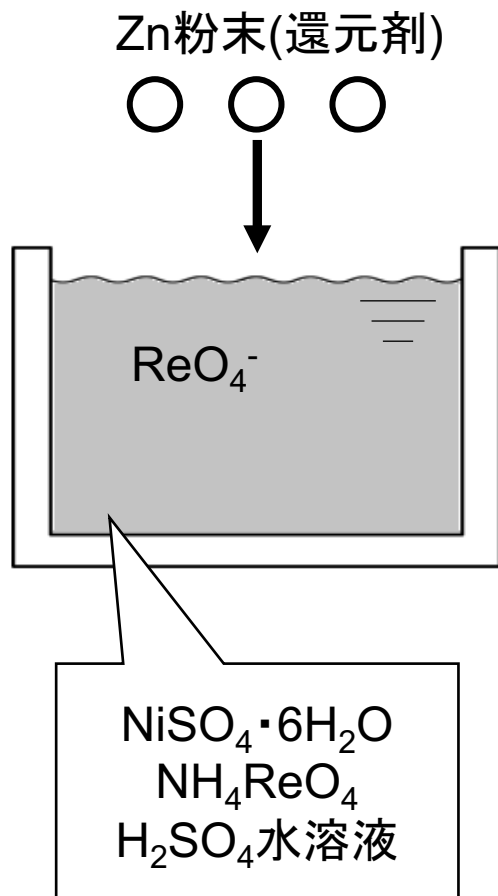
- H<sub>2</sub>…加圧する必要あり
- Zn…工業的によく利用される安価な還元剤
- Ni…Ni-Re合金を作れる



低いpHで  
セメンテーションを行う必要がある！

Znを  
還元剤として使うことができる！

# 実験方法



## 試薬

- ・NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O powder 0.262 ~ 2.62 g
- ・NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> powder 2.68 g
- ・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4 × 10<sup>-2</sup> ~ 4 × 10<sup>-2</sup> mol/L
- ・Zn powder 1.14 g (1.75 × 10<sup>-2</sup>mol)

## 実験条件

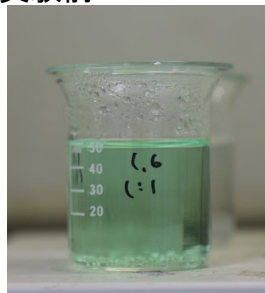
Exp. no.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (mol/L)	Re : Ni (mol ratio)	pH
1	0.4 × 10 <sup>-3</sup>	1:1	1.30
2	2 × 10 <sup>-3</sup>	1:1	0.69
3	4 × 10 <sup>-3</sup>	1:1	0.39
4	0.4 × 10 <sup>-3</sup>	10:1	1.24
5	2 × 10 <sup>-3</sup>	10:1	0.62
6	4 × 10 <sup>-3</sup>	10:1	0.36

水溶液を60°Cに昇温し、Zn粉末を入れて3 h保持した。

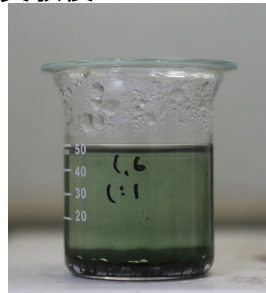
# 実験結果

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量  $0.4 \times 10^{-3}$  mol/L

実験前

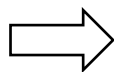
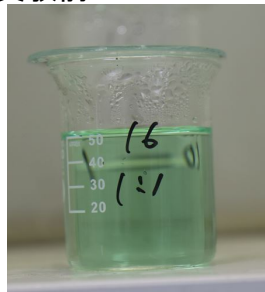


実験後

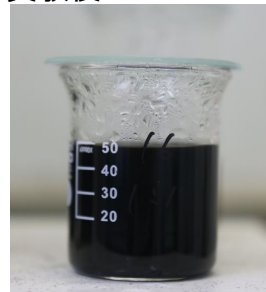


H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量  $4 \times 10^{-3}$  mol/L

実験前



実験後

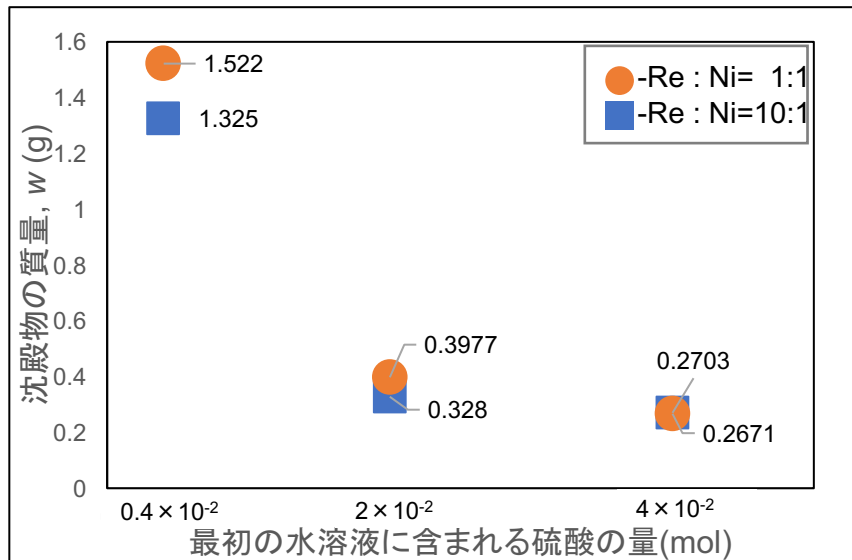


Exp. no.	pH		Color of solution
	Before exp.	After exp.	
1	1.30	5.89	Green
2	0.69	0.71	Black
3	0.39	0.26	Black
4	1.24	5.98	Green
5	0.62	0.83	Black
6	0.36	0.36	Black

- Zn粉末を投入すると、水素と思われる気体の発生を目視で確認した。
- 全ての水溶液において、Zn粉末投入前は溶液がうすい緑色であったが、Zn粉末を投入直後から黒い粉末がビーカーの底に溜まりはじめ、水溶液も黒色に変化した。
- Exp.no.1および4 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量  $0.4 \times 10^{-3}$  mol/L)では、実験後に溶液は薄く緑がかった色に変化した。そのほかの実験では、実験後も溶液は黒色であった。

# 実験結果

## 硫酸と沈殿物の量の関係



Exp. no.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (× 10 <sup>-3</sup> mol/L)	Re : Ni (mol ratio)	Concentration of element <i>i</i> in deposit, <i>c<sub>i</sub></i> (%)					
			Re	Ni	Zn	O	S	N
1	0.4	1:1	14.6	3.9	49.6	29.0	3.3	n.d.
2	2	1:1	55.3	0.2	21.2	21.2	2.0	n.d.
3	4	1:1	50.5	0.06	16.5	30.5	2.3	n.d.
4	0.4	10:1	14.3	4.2	52.3	27.2	3.2	n.d.
5	2	10:1	53.2	0.1	19.4	25.1	2.1	n.d.
6	4	10:1	49.8	n.d.	15.9	31.7	2.4	n.d.

EDSにより分析

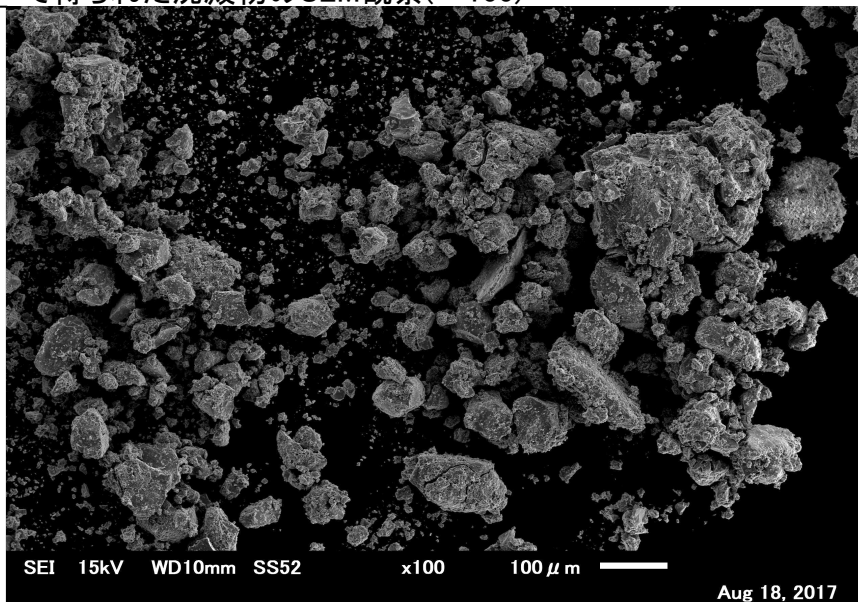
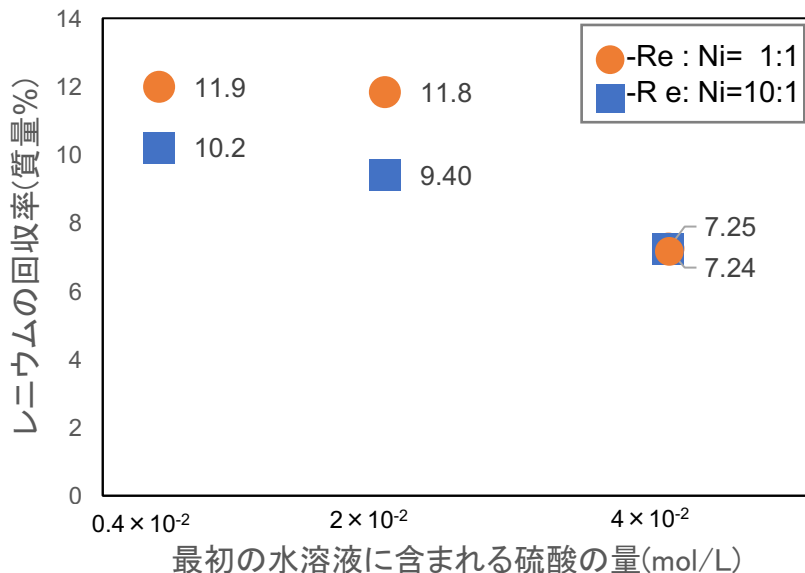
- 最初の水溶液に含まれる硫酸量が少ないほど、沈殿物の質量は大きい。
- 元の水溶液に含まれる硫酸の量が少ないExp.no.1,4では、得られた沈殿物は灰色で、ほとんどがZnであった。
- Exp. no. 2,5の溶液から得られた沈殿物は金属光沢を有していた。
- Exp. no. 2,3,5,6の溶液から得られた沈殿物は、主にReの酸化物である。
- どの実験条件でも、Niを多く含むRe合金はできなかった。

# 考察

## 硫酸の量とReの回収率の関係

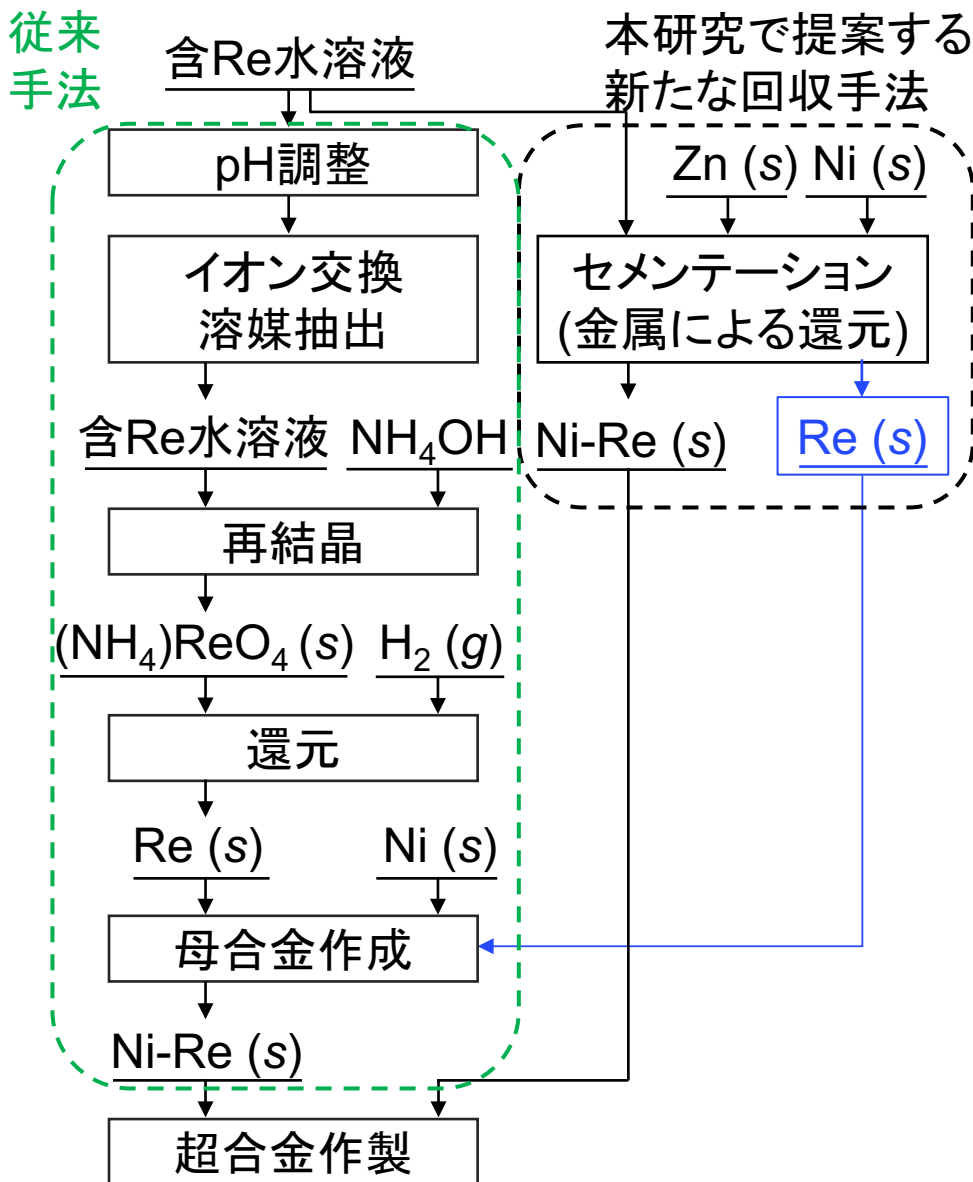
Exp.no.4( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \times 10^{-3}$  mol/L, Re:Ni=10:1)  
で得られた沈殿物のSEM観察( $\times 100$ )

100 $\mu\text{m}$



- Reの回収率が10%程度と低かった。
- 沈殿物の中にNiはほとんど含まれていなかった。  
→以下のような反応が起こったと考えられる。
  - 反応初期 ZnによりReイオンが還元されRe酸化物が生成  
ZnによりNiイオンが還元されNiが析出
  - 反応中盤 析出したNiが還元剤となりReイオンが還元される
  - 反応終盤 Re酸化物がZnの表面を覆い、Znの溶解が停止
- ReとNiが共存する水溶液中からZnによる還元でNi-Re合金を析出させることはできなかったが、Reの酸化物を得ることができた。

# 総括



Reはとても稀少であり、今後も需要の増加が見込まれる。従来よりも効率の良いReの回収・精製フローを開発することで、Reの安定供給を促進できる。

ReとNiを含む水溶液から、Znを用いたセメンテーションにより超合金原料であるNi-Re合金の直接回収を目指した。

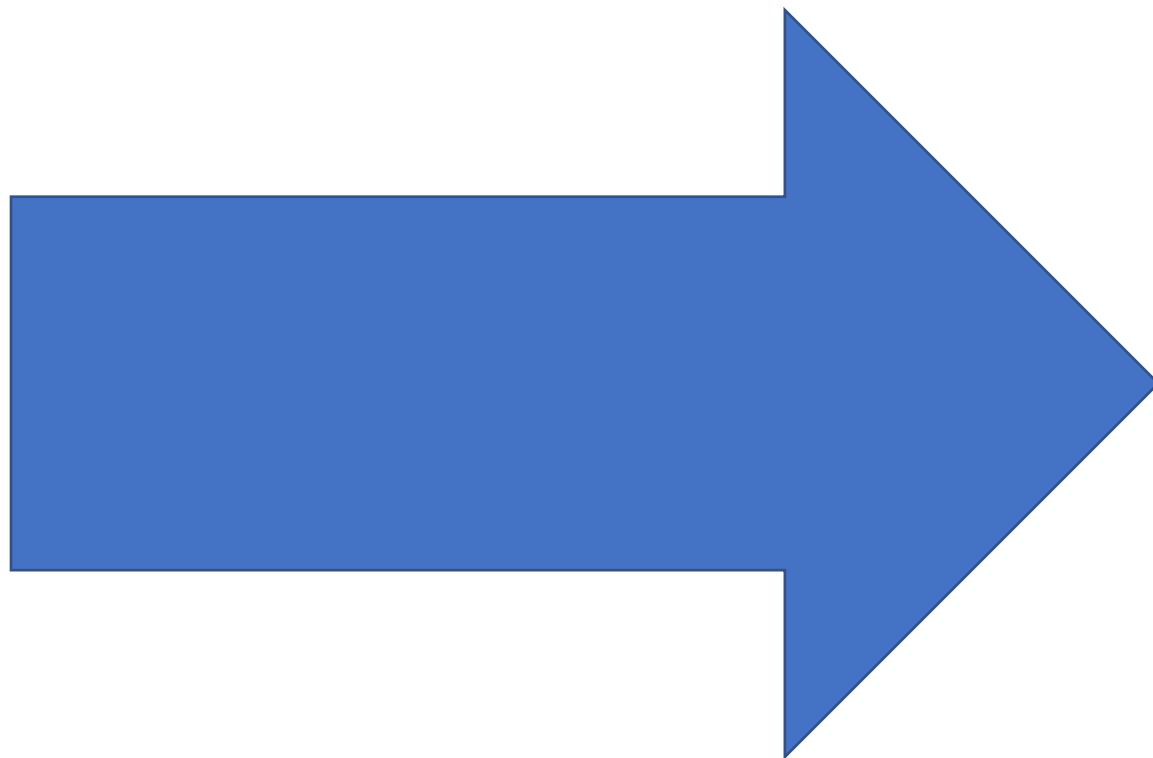
Ni-Re合金を直接取り出すことはできなかったが、還元剤ZnによりReのみを析出させられることがわかった。Znは超合金溶解後の溶液からReを分離・回収するのに効率的な還元剤となる可能性がある。

# 謝辞

---

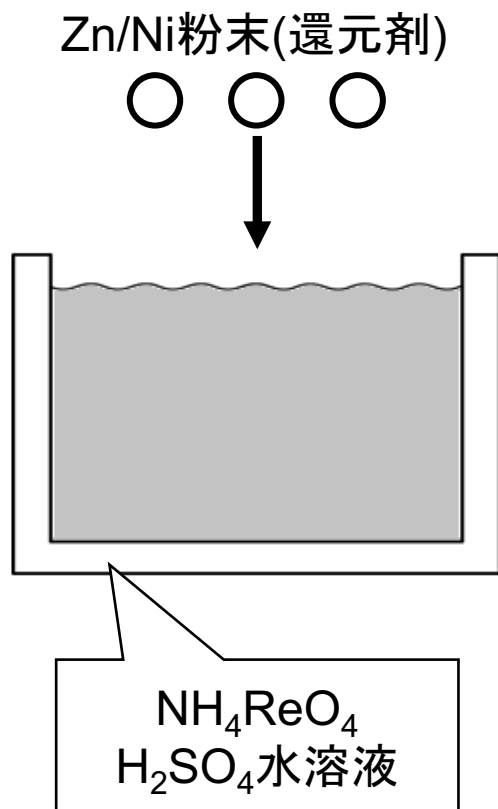
4ヶ月に渡り丁寧にご指導いただきました岡部先生・八木さん  
お世話になりました岡部研究室の方々  
履修時の研究室への取次ぎ、発表会の準備等でお世話になりました  
UROOP担当者の大島教授、加藤様、川越様  
に、この場をお借りしてお礼を申し上げます。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費助成金・基盤研究(S)(課題番号：  
#26220910)の補助を受けて行われました。





# 実験方法



## 試薬

• $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ powder	0.671 g ( $2.5 \times 10^{-3}$ mol)
• $\text{H}_2\text{SO}_4$	$0.4 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$ mol/L
• Zn powder	1.14 g ( $1.75 \times 10^{-2}$ mol)
• Ni powder	1.14 g ( $1.75 \times 10^{-2}$ mol)

## 実験条件

Exp. no.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. (mol/L)	Ni/Zn	pH
1	$0.4 \times 10^{-3}$	Ni	1.30
2	$2 \times 10^{-3}$	Ni	0.69
3	$4 \times 10^{-3}$	Ni	0.39
4	$0.4 \times 10^{-3}$	Zn	1.24
5	$2 \times 10^{-3}$	Zn	0.62
6	$4 \times 10^{-3}$	Zn	0.36

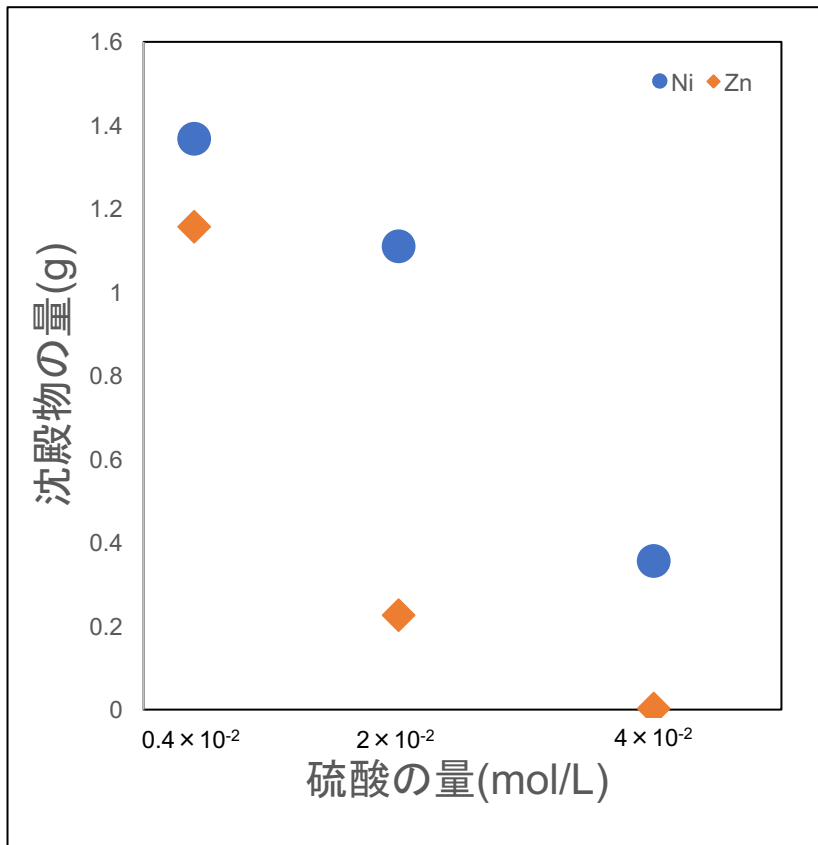
水溶液を $60^\circ\text{C}$ に昇温し、Zn粉末を入れて3 h保持した。

# 実験結果

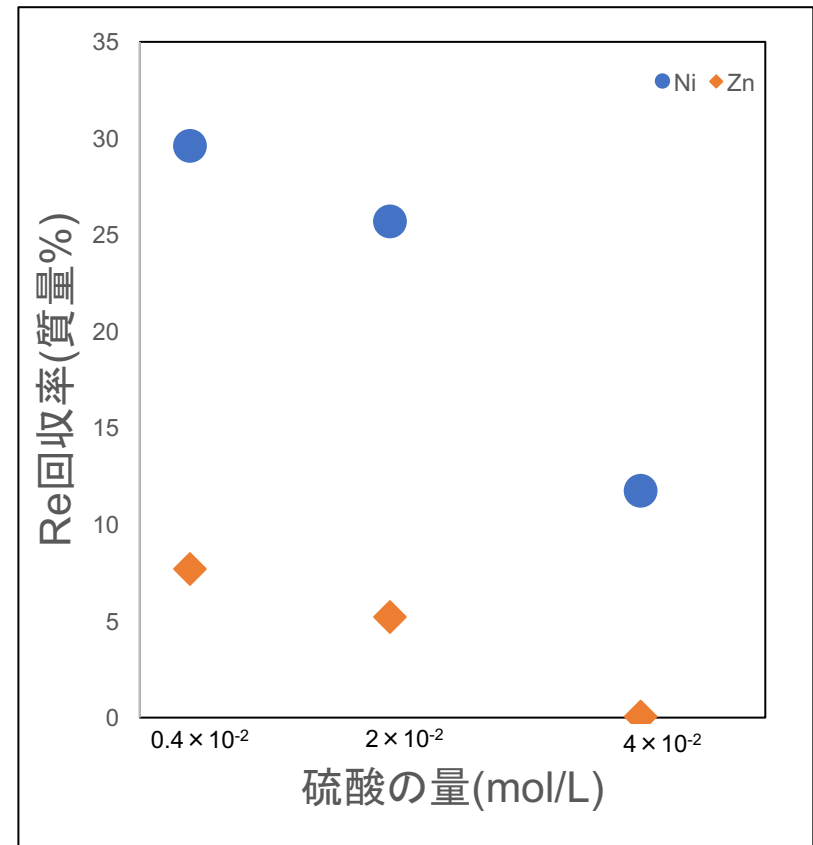
Exp. no.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	Ni/Zn	Concentration of element <i>i</i> in deposit, <i>c<sub>i</sub></i> (%)					
			Re	Ni	Zn	O	S	N
1	0.4	Ni	40.2	29.2	-	24.9	0.6	n.d.
2	2	Ni	43.4	29.6	-	26.0	1.3	n.d.
3	4	Ni	61.3	5.7	-	31.3	1.5	n.d.
4	0.4	Zn	12.4	-	57.2	27.4	2.9	n.d.
5	2	Zn	43.0	-	28.1	29.1	3.2	n.d.
6	4	Zn	45.5	-	18.7	33.9	1.8	n.d.

# 実験結果

硫酸と沈殿物の量の関係



硫酸の量とReの回収率の関係



# 超合金中のReの価値

Element, <i>i</i>	Standard of the alloy, <i>C<sub>i</sub></i> (mass%)	Metal price <sup>a</sup> , <i>p<sub>i</sub></i> / US\$ · (kg <sub><i>i</i>, metal</sub> ) <sup>-1</sup>	Value of element in the alloy <sup>b</sup> , <i>p'<sub>i</sub></i> / US\$ · (kg <sub>alloy</sub> ) <sup>-1</sup>
Ni	63.04	16.5	10.4
Co	11.00	33.6	3.7
Cr	5.70	9.4	0.5
Ta	5.60	473	26.5
W	5.20	34.5	1.8
Al	5.20	1.9	0.1
Re	3.00	3200	96.0
Ti	0.74	7.5	0.1
Mo	0.42	24.5	0.1
Hf	0.10	530	0.5
total			139.7

a: Source data: [1] The London metal exchange, reported on 29th Sep 2014., [2] Metal

Research Bureau, reported on 29th Sep 2014., [3] U.S. Geological Survey, "Mineral

b: Value of element:  $p'_i = C_i \cdot p_i / 100$

[1] The London metal exchange, reported on 29th Sep 2014.

[2] Metal Research Bureau, reported on 29th Sep 2014.

[3] U.S. Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries 2014", 2014.

# 他の金属の地球上の存在量

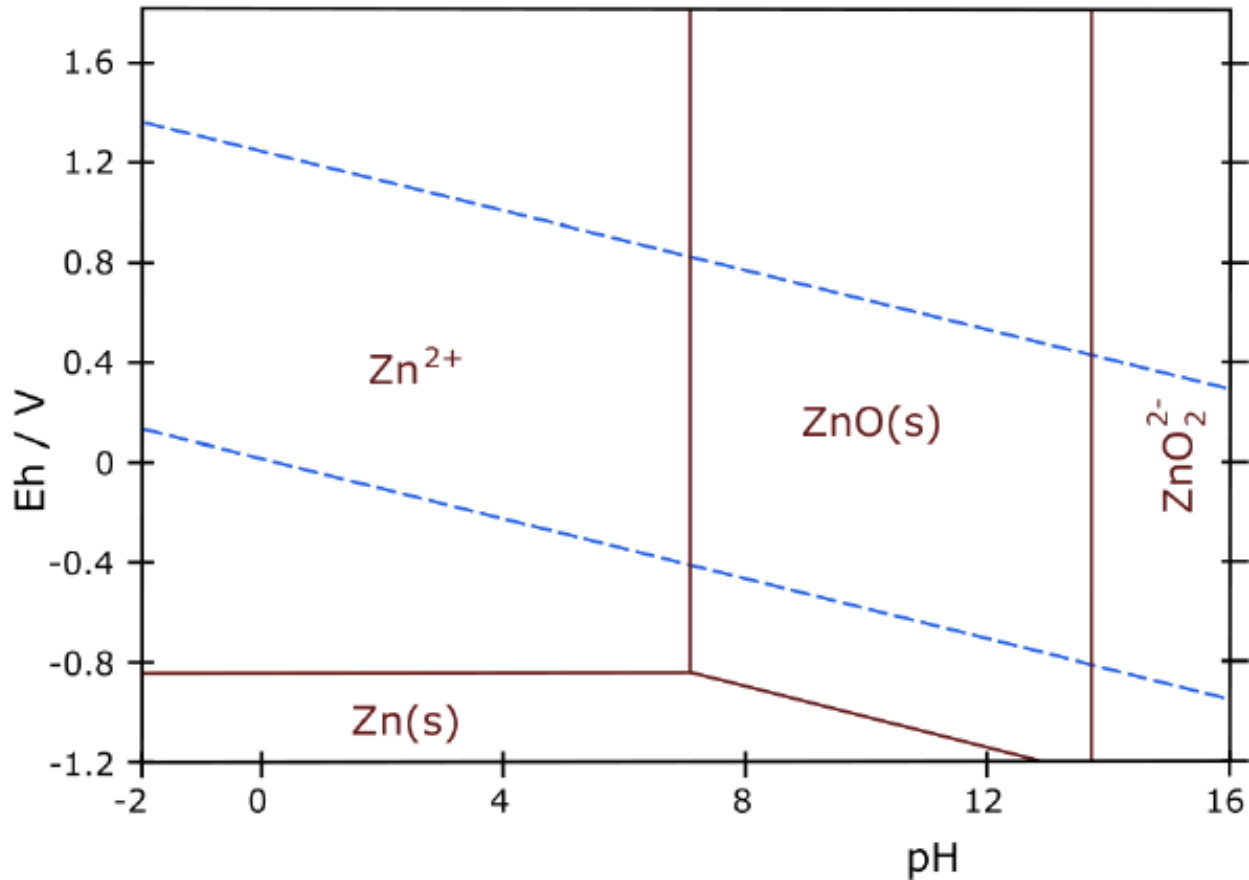
Rank.	Atomic number, <i>Z</i>	Element, <i>X</i>	Content of earth crust, <i>C<sub>i</sub></i> (mass %)	Rank.	Atomic number, <i>Z</i>	Element, <i>X</i>	Content of earth crust, <i>C<sub>i</sub></i> (mass %)
1	8	O	46.60	44	72	Hf	$3.0 \times 10^{-4}$
2	14	Si	27.72	...	...	...	...
3	13	Al	8.13	50	73	Ta	$2.0 \times 10^{-4}$
4	26	Fe	5.00	51	92	U	$1.8 \times 10^{-4}$
5	20	Ca	3.63	...	...	...	...
6	11	Na	2.83	53	42	Mo	$1.5 \times 10^{-4}$
7	19	K	2.59	...	...	...	...
8	12	Mg	2.09	55	74	W	$1.5 \times 10^{-4}$
9	22	Ti	0.44	...	...	...	...
10	1	H	0.14	67	80	Hg	$8 \times 10^{-6}$
...	...	...	...	68	47	Ag	$7 \times 10^{-6}$
18	40	Zr	0.0165	...	...	...	...
19	23	V	0.0135	70	44	Ru	$1 \times 10^{-6}$
...	...	...	...	...	...	...	...
21	24	Cr	0.01	73	78	Pt	$1 \times 10^{-6}$
...	...	...	...	74	45	Rh	$5 \times 10^{-7}$
23	28	Ni	$7.5 \times 10^{-3}$	75	79	Au	$4 \times 10^{-7}$
...	...	...	...	76	75	Re	$1 \times 10^{-7}$
26	29	Cu	$5.5 \times 10^{-3}$	77	76	Os	$1 \times 10^{-7}$
...	...	...	...	78	77	Ir	$1 \times 10^{-7}$
34	41	Nb	$2 \times 10^{-3}$				
...	...	...	...				

[ref] 金子秀夫, “レアメタル”, 森北出版, (1990) pp. 45-50, pp. 67-91 (in Japanese).

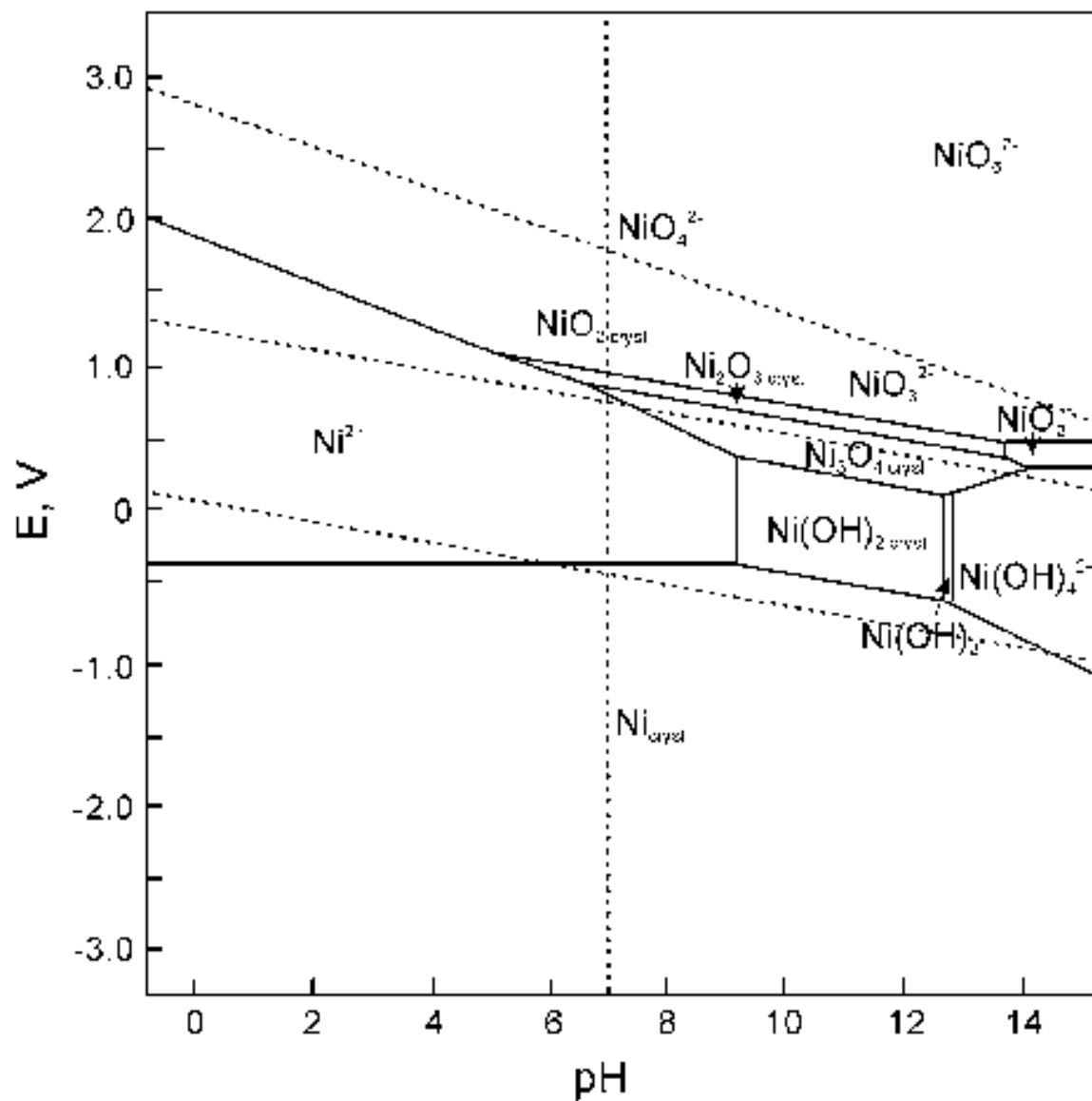
# ニッケル基超合金の構成元素

Superalloy	Composition of selected single crystal nickel-base superalloys											
	Ni	Co	Cr	Ta	W	Al	Re	Ti	Mo	Nb	Hf	Ru
1st generation												
Nasair 100	69.25	-	9.00	3.30	10.50	5.75	-	1.20	1.00	-	-	-
CMSX-2	66.20	4.60	8.00	6.00	8.00	5.60	-	1.00	0.60	-	-	-
Rene N4	62.60	8.00	9.00	4.00	6.00	3.70	-	4.20	2.00	0.50	-	-
PWA 1480	62.50	5.00	10.00	12.00	4.00	5.00	-	1.50	-	-	-	-
2nd generation												
CMSX-4	63.04	11.00	5.70	5.60	5.20	5.20	3.00	0.74	0.42	-	0.10	-
Rene N5	61.60	8.00	7.00	7.00	5.00	6.20	3.00	-	2.00	-	0.20	-
PWA 1484	59.60	10.00	5.00	8.70	6.00	5.60	3.00	-	2.00	-	0.10	-
3rd generation												
CMSX-10	70.57	3.00	2.00	7.00	5.00	5.70	6.00	0.20	0.40	0.10	0.03	-
Rene N6	57.80	12.50	4.20	7.20	6.00	5.75	5.00	-	1.40	-	0.15	-
PR 3000	67.77	3.30	2.30	8.40	5.50	5.80	6.30	0.20	0.40	-	0.03	-
TMS-75	65.90	12.00	3.00	6.00	6.00	-	5.00	-	2.00	-	0.10	-
4th and 5th generation												
UCSX-1	60.47	6.00	2.30	8.40	7.00	5.80	6.30	0.20	1.50	-	0.03	2.00
UCSX-8	55.97	6.00	2.30	8.40	6.00	5.80	6.30	0.20	3.00	-	0.03	6.00
EPM-102	50.60	16.50	2.00	8.25	6.00	5.55	5.95	-	2.00	-	0.15	3.00
TMS-138	62.90	12.00	3.00	6.00	6.00	-	5.00	-	3.00	-	0.10	2.00
TMS-162	59.20	5.80	2.90	5.60	5.80	5.80	4.90	-	3.90	-	0.10	6.00

# Znの電位-pH図



# Niの電位-pH図





# 航空機の未来

## Demand by size

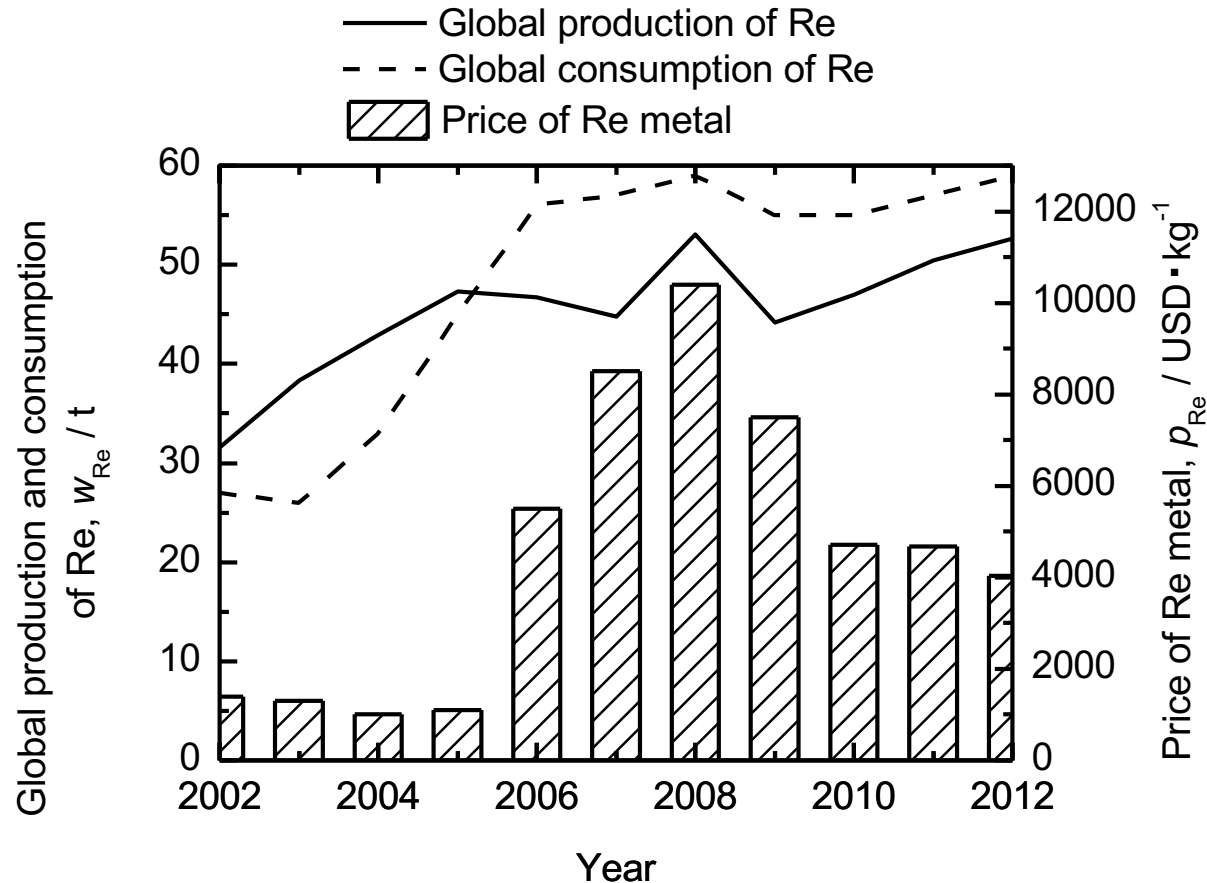
### Airplanes in service 2015 to 2035

	2015	2035
Large widebody	740	700
Medium widebody	1,640	3,690
Small widebody	2,660	6,060
Single aisle	14,870	32,280
Regional jets	2,600	2,510
<b>Total</b>	<b>22,510</b>	<b>45,240</b>

### Demand by size 2016 to 2035

	New Airplanes	Value (\$B)*
Large widebody	530	220
Medium widebody	3,470	1,250
Small widebody	5,100	1,350
Single aisle	28,140	3,000
Regional jets	2,380	110
<b>Total</b>	<b>39,620</b>	<b>5,930</b>

# Reの需要・供給と価格



[Ref] “Global Industry Markets & Outlook 9th Edition 2013”, Roskill Information Services Ltd, 2013.