レニウムの現状と製錬技術

八木良平^{1,2,*} 岡部 徹²

¹東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

²東京大学生産技術研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 6 (2016), pp. 341-349
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials
Review

Current Status and Smelting Technologies of Rhenium

Ryohei Yagi^{1,2,*} and Toru H. Okabe²

¹Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, the University of Tokyo, Tokyo 113-8656

²Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Tokyo 153-8505

Rhenium (Re) is used as additives in several alloys such as nickel-based superalloys for jet engine turbine blades, platinum catalysts for oil refining, and thermocouples used at ultra-high temperature, in order to improve strength and stability at high temperature. The demand of Re has been increasing with the increase in demand of the superalloys. In this article, current status such as demand and distribution of Re are reviewed, and smelting technologies for recovering Re from various ores are introduced. [doi:10.2320/jinstmet.J2016022]

(Received April 4, 2016; Accepted April 12, 2016; Published May 25, 2016)

Keywords: rhenium, rhenium alloy, nonferrous metal smelting, less-common metal, refractory metal, superalloy

1. はじめに

レニウム(Re)は元素周期表において7族に属し、タングステン(W)やタンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)などと似た性質を示す遷移金属元素である。Reの融点は金属元素中ではW(3683 K)の次に高い(3453 K)。また、室温での弾性率も460 GPaと大きく、高温でも強度を失わず、クリープ特性が良い¹⁾。このような優れた特性から、Reは航空機タービン用Ni基超合金や石油改質触媒などの添加元素として用いられている。

Reは地殻中存在量が1 ppb(10^{-9})程度の極めて稀少な金属である²⁾。さらに、後述するように、Reの産出国はチリなどの特定の国に大きく偏っており、また、銅(Cu)やMoの副産物として限られた量しか生産されない³⁾。このため、Reは需要に対し供給を調整することが難しく、供給障害や価格高騰のリスクを常に有している。したがって、資源セキュリティおよび資源の安定供給の面から、鉱石やスクラップなどからReを効率的に回収する技術の開発は重要な課題である。

以下本稿では、Reの用途、資源、需要や価格などを概説した後、Reの製錬法について解説する。

2. レニウムの用途

Fig. 1に、世界のReの用途の割合を示す³⁾。現代のReの需要の大部分(74%)は、航空機などのタービン用ニッケル(Ni)基超合金の添加元素として用いられる。その他にも、無鉛・高オクタン価のガソリン製造や天然ガスの液体燃料化(Gas to Liquid: GTL)用のアルミナ担持触媒、また、WやMoなどとの合金としてReが使用されている。

Ni基超合金は優れた耐酸化性および機械的強度を有し、

Fig. 1 Global demand of rhenium in 2011.³⁾

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

航空機のジェットエンジンや発電タービンなどに用いられている。Fig. 2 に示すように、近年の Ni 基超合金の高温における機械的特性の向上は、製造プロセスの技術開発に基づく組織制御と、ハフニウム(Hf)、ルテニウム(Ru)、Re などの合金元素の添加による物性制御により成し遂げられた^{4,5)}。超合金には種々の元素が添加されているが、それらの中でも Re の添加は、超合金母相を固溶強化し高温強度を高める効果があり、現在のタービン用超合金製造に欠かせないものとなっている。また、単結晶タービンプレード用 Ni 基超合金中には Re が 3~6 mass% 含まれており、これは一般的な鉱石品位の数万倍にも及ぶため、そのスクラップは有用な Re 資源となり得る。したがって、現在、Ni 基超合金単結晶タービンプレードの製造過程で発生したスクラップや使用済みのタービンプレードから Re を回収して循環利用する様々な方法が研究されている。

アルミナ担体に白金(Pt)と Re をそれぞれ 0.3 mass% 程度担持した触媒(以下、Pt-Re 触媒と呼称する)は、表面に炭素が一定量付着しても触媒能が劣化しないという特徴があり、高オクタン価ガソリン製造用の石油改質触媒に使われている。また、Pt のみを担持した触媒に比べ、Pt-Re 触媒は耐久性に優れ、触媒を反応塔に装填後、3~4 年は触媒活性を維持できる⁶⁾。現在、Re の年間需要の約 12% がこの改質触媒に用いられている(Fig. 1)。使用済みの Pt-Re 触媒は、高価な Pt を一定量含むために、Re と Pt の回収が積極的に行われており、使用されている Re の 90% 以上がリサイクルされている³⁾。Pt-Re 触媒から年間約 15 トンの Re が回収されていると推測されているが、回収された Re は触媒製造工程に戻され再利用されるため、触媒用途以外の Re の需要供給バランスにほとんど影響を及ぼさない³⁾。Pt-Re 触媒以外にも、Re を担持した触媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン製造(BTX)触媒や、天然ガスの液体燃料化(GTL)触媒に用いられている³⁾。

一般に展延性が低く加工が難しい W や Mo に Re を合金化すると、低温での延性と高温での強度およびクリープ特性が向上する(Ductilizing effect)。このため、W-Re 合金や Mo-Re 合金は、超高温用の温度測定プローブ、医療用 X 線管ターゲット、特殊耐震電球フィラメントなどに使用されている⁷⁾。また、W や劣化ウラン(U)を用いた対戦車用砲弾(Tank penetrator)の芯材として、高強度かつ脆性破壊が起こりにくい W-Re 合金が用いられる場合がある⁸⁾。

対戦車用砲弾への Re の使用や、前述した Re 添加型 Ni 基超合金タービンプレードが戦闘機に使用されていること、また、現在では砲身への利用も検討されていることなどから⁹⁾、Re は軍事物質として輸入規制の対象となる場合がある。実際、我が国では、「Re、Re の含有量が全重量の 90% 以上の合金又は Re 及び W の含有量が全重量の 90% 以上の合金であって、質量が 20 kg を超え、かつ、内径が 100 mm ~ 300 mm の円筒形のもの若しくは中空の半球形のもの又はこれらを組み合わせたもの」は輸出規制の対象となっている¹⁰⁾。

3. レニウムの資源

Re は資源的に極めて稀少な金属である。Table 1 に示すように地殻中の Re の存在量は 1 ppb 程度であり、一般に希少とされる金(Au)や白金(Pt)の存在量よりも低い²⁾。

地殻中の Re の平均濃度が 1 ppb であっても、Re を高い濃度で含有する天然鉱物は存在する。現在発見されている品位が高い Re 鉱石は Dzhezkazganite ($\text{ReMoCu}_2\text{PbS}_6$)、硫化レニウム鉱とも呼ばれる Rheniite (ReS_2)、および Tarkianite ($(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$) である。これらの鉱物は存在量が極めて少ないことや、採掘場所が人体にとって危険な環境に存在するなどの理由から工業規模での採掘は行われていない^{11,12)}。択捉島の Kudriavy 火山には、硫化レニウム鉱

Fig. 2 Temperature resistance of superalloys as a function of their development year and the elements added to enhance strength.^{4,5)}

Table 1 Abundance of elements in the earth's crust.²⁾

Rank	Atomic number, Z	Element, i	Content in the earth crust, C_i (%)
1	8	O	46.60
2	14	Si	27.72
3	13	Al	8.13
4	26	Fe	5.00
...	...	...	...
23	28	Ni	7.5×10^{-3}
...	...	...	...
34	41	Nb	2×10^{-3}
...	...	...	...
50	73	Ta	2.0×10^{-4}
...	...	...	...
53	42	Mo	1.5×10^{-4}
...	...	...	...
55	74	W	1.5×10^{-4}
...	...	...	...
70	44	Ru	1×10^{-6}
...	...	...	...
73	78	Pt	1×10^{-6}
74	45	Rh	5×10^{-7}
75	79	Au	4×10^{-7}
76	75	Re	1×10^{-7}
77	76	Os	1×10^{-7}
78	77	Ir	1×10^{-7}

や火山ガス中に Re が濃縮されている．この火山ガスから Re を回収するプロジェクトが現在進められているようであるが，実際の Re 市場にどの程度の影響を及ぼすかは不明である^{13,14)}．

実際の産業に利用される Re は主として Cu や Mo の副産物として生産される．一般に，Re は微量ではあるが Cu-Mo 斑岩(Porphyry)に含まれている．Table 2 に浮遊選鉱後の Cu 精鉱および Mo 精鉱中の Re の代表的な品位を示す^{1,15)}．Cu-Mo 斑岩中の Mo 品位は 0.01~0.05% であり，これを選鉱により濃縮して Mo 品位が 90~95% の MoS₂ 精鉱(Concentrate)を製造する．したがって，Table 2 に示す MoS₂ 精鉱は，鉱石を 2000~10000 倍程度濃縮したものである．MoS₂ 精鉱中の Re 濃度は 20~2000 ppm であるため，MoS₂ 精鉱を濃縮分離する前の Cu-Mo 斑岩中の Re 濃度は 0.002~1 ppm であると推測できる．この Re 濃度は，地殻中平均濃度(~1 ppb)のおよそ 1000 倍であり，金属生産の資源として有用であることがわかる．Cu-Mo 斑岩の浮遊選鉱後，主に Mo 精鉱中に濃縮した Re は，Mo 精鉱の酸化焙焼工程で揮発性の 7 価の酸化レニウム(Re₂O₇)として分離・回収される．Re は現在，主に Mo の副産物として生産されており，この Mo は Cu 製錬の副産物として生産される場合がほとんどである．このため，仮に Re の需要が急激に増加したとしても現状は全世界で年間約 60 トンしか生産できない Re の供給を増加させることは難しい．Re は，Cu や Mo の副産物としてではなく，ウラン(U)の副産物として生産される場合もある．U を含む鉱石からの U 浸出液中や U 抽出尾液に高濃度(0.4~0.6 ppm)の Re が含まれることがあるため，U 製錬の副産物として Re を抽出・分離することもできる^{15,16)}．住友商事株式会社と株式会社東芝は，カザフスタン国営原子力公社である Kazatomprom とそれぞれ合併会社を

設立し，U 鉱石残渣や U 抽出尾液などから Re やレアアースなどの回収事業を立ち上げた^{2,16)}．

Re の国別鉱石生産量および一次生産量を Fig. 3 にそれぞれ示す³⁾．Fig. 3 に示すように，鉱石生産量の 4 分の 3 程度がチリ，アメリカ，ペルー，ポーランドの 4 ヶ国に，一次生産量の 4 分の 3 程度がチリ，アメリカ，ポーランドの 3 ヶ国に集中している．これは，前述した通り，Re が Cu および Mo の副産物として生産されるため，主産物の Cu や Mo の生産シェアに連動しているためである．Re は地域偏在性の比較的高い元素であるとともに，2011 年には 44.5 トンしか生産されていない稀少金属であることも特筆すべき点である．44.5 トンの金属 Re は，体積としては 2.1 m³ 程度であり，Re の年間生産量がいかに少ないかがわかる．

以上のように，Re は，①存在量が極めて希少であり生産量が少量であること，②Cu 精鉱の副産物である Mo 精鉱に随伴する成分として生産されているために需要の変化に対応できないこと，③地域偏在性が比較的高いことから，短期的な供給障害を引き起こす可能性が高い元素である．

(a)

(b)

Fig. 3 (a) Estimated global rhenium mine production and (b) global primary rhenium production in several countries in 2011.³⁾ The global rhenium mine production is estimated from the MoS₂ mine production, assuming that MoS₂ contains 300 ppm Re and 80% of Re is recoverable from MoS₂.

Table 2 Estimated global primary Re concentration.^{1,15)}

Ore type ^a	Country	Origins	Re concentration, C _{Re} (mass ppm)
MoS ₂ concentrate	Canada	Island Copper	700-1300
		HVC	200-400
		Endako	<100
	USA	Pinto Valley	1500-2000
		Magma San Manuel	800
		Bagdad	350
		Sierrita	180
		Bingham Canyon	250
		Climax	30
		Henderson	20
	Mexico	La Caridad	570
	Peru	Cuajone	580
		Toquepala	600
	Chile	Chuquicamata	300
		El Salvador	600
		El Teniente	400
	Iran	Sar Cheshmeh	800
Cu concentrate	Kazakhstan	Zhezhkazgan	30

^a: Original Porphyry copper ores containing 0.3-1.6% Cu and 0.01-0.05% Mo. The concentration of MoS₂ in MoS₂ concentrate is 90-95%. Therefore, the MoS₂ concentrate is enriched 2000-10000 times in concentration from the original natural ore. In other words, Re concentration in the original porphyry copper ore is 0.002-1 ppm.

4. レニウムの需要と価格

Fig. 4 に、米国における Re 需要(1972~2012 年)および価格(1951~2012 年)の変化を示す^{12,17-19)}。過去の Re の需要および価格の変化は下記の事柄が大きく関係していると考えられる^{14,20,21)}。

- 1970 年頃：無鉛・高オクタン価ガソリン製造用の改質触媒への Re 利用の開始
- 1980 年頃：石油改質触媒への Re 利用量が倍増
- 1986 年頃：航空機用超合金タービンプレードへの Re 利用の開始
- 1992 年頃：ソ連解体によりソ連政府が貯蔵していた Re が市場に流入
- 2000 年頃：航空機および発電所用新世代超合金への Re の利用が増加
- 2009 年頃：世界的不況による航空機用タービンプレードの需要の低下

Fig. 5 に 2002 年から 2012 年までの Re の供給、需要、および価格を示す^{2,12,18,19)}。2003 年から 2008 年にかけて、航空機用タービンプレードへの Re 需要が急増したものの、Re の主要生産国の一つであるカザフスタンが Re の供給を一時的に停止したこともあり、Re の需要が供給を上回った。そ

の結果、2006 年から 2008 年にかけて Re の価格は急騰し一時的に 10000 USD/kg を越えた。これは、Re の短期的な供給障害が起こる危険性を端的に示す代表的な事例である。2010 年以降は Re の供給が需要に追い付いたことから金属 Re の価格が下がり、2014 年の価格は 3000 USD/kg である¹⁷⁾。資源供給リスクの回避あるいは緩和の重要性を認識した超合金メーカーなどは、使用済みの Ni 基超合金から Re をリサイクルして再利用する技術の開発を開始した。こ

Fig. 4 (a) Rhenium metal consumption in US from 1972 to 2012, and (b) price of rhenium in US from 1951 to 2012.^{12,17-29)}

Fig. 5 Global rhenium production and consumption and price of rhenium metal from 2002 to 2012.^{3,12,18,19)}

Fig. 6 Global rhenium recycling amount from 2002 to 2012.³⁾

Fig. 7 Forecast of rhenium demand and units of commercial aeroengines.^{3,22)}

の結果、Re のリサイクル量は 2002 年から 2012 年にかけて 2.5 倍に増大した (Fig. 6)³⁾。

Fig. 7 に今後予想される航空機用エンジンの生産台数と Re の需要の関係を示す^{3,22)}。図からわかるように、航空機産業に牽引される形で、今後も Re の需要は増大すると予想されており、資源セキュリティおよび資源の安定供給という観点からも、鉱石からの Re 回収率の向上とともに、Re 含有スクラップからの Re リサイクルの促進が今後一層重要となる。

我が国では、主に W-Re 合金として耐震用電球、高温用熱電対などの電子部品に Re が用いられる他、高圧タービンブレードや触媒に Re が用いられており、1~2 トンの需要があると推計されている^{23,24)}。Re の一次生産としては、住友金属鉱山株式会社の東予工場やパンパシフィック・カップ株式会社佐賀製錬所で、銅製錬における排ガス処理工程において Re が一定量回収され、過レニウム酸アンモニウム (Ammonium perrhenate: APR, NH_4ReO_4) または金属 Re として生産されているようであるが、具体的な生産量は報告されていない^{25,26)}。また、株式会社光正は銅製錬所で回収される硫化レニウム、Ni 基超合金タービンブレードや W-Re 合金のスクラップから Re を回収している²⁷⁾。稀産金属株式会社も Re 含有合金スクラップから Re を回収し、APR や酸化レニウムの溶液として販売している²⁸⁾。

5. レニウムの製錬法

5.1 工業化以前の歴史

ドイツの Walter Noddack と Ida Tacke-Noddack 夫妻および Berg は 1925 年に 75 番元素の発見を報告し、ライン河 (ドイツ語: Rhein) にちなみレニウムと命名した。ドイツの Feit は、Cu 鉱石からの Mo 抽出残渣 (主に Cu, Mo, Ni, Fe, V, Re, etc. から成る) から Re を抽出する方法を開発した。Feit は Cu や Mo 抽出残渣を大気中で乾燥後、水で浸出し、得られた浸出液を一部蒸発させ、Ca と Cu, Ni を硫化物として沈殿除去した。その後、硫酸アンモニウムを添加し、Ni

をニッケルアンモニウム塩として除去し、さらにバナジウム (V) と Mo をポリリン酸塩として沈殿除去した。ろ過後の溶液に塩化カリウムを加えて過レニウム酸カリウム (KReO_4) を沈殿させ、再結晶を繰り返すことで精製し、純粋な KReO_4 を得た²⁹⁻³¹⁾。

米国での Re の生産は、テネシー州立大学の Melaven と Bacon によって行われた³²⁾。彼らは MoS_2 の焙焼灰を浸出した溶液に KCl を加え KReO_4 を析出させた後、再結晶を繰り返すことで KReO_4 を精製した。金属 Re は析出した KReO_4 を水素還元することで得られた。

KReO_4 として析出させた原料を用いて Re を製造すると、水素還元後に得られる金属 Re 中に少量の K が残留する³³⁾。

米国の Fisher らはアニオン交換樹脂を用いて、Re と Mo を含む溶液から両元素をそれぞれ分離することに成功した³⁴⁾。Fisher らの開発した手法を応用して、Kennecott Copper Corp. は MoS_2 の焙焼灰の浸出や排ガスの洗浄から得られた溶液から Re の選択回収を行い、最終的に過レニウム酸アンモニウムとして析出させ Re を分離するプロセスを開発した (Kennecott process)³⁵⁻³⁸⁾。

金属 Re は析出した NH_4ReO_4 を水素還元することで得られる。

反応後に生成する NH_3 は揮発して Re と容易に分離できるため、 NH_4ReO_4 を原料として製造した Re は、 KReO_4 から製造したもの 비해純度が高い³³⁾。現在では硫化モリブデンの焙焼灰や排ガスを浸出した溶液中の Re をアニオン交換樹脂法や溶媒抽出法によって濃縮分離して得た APR を水素還元することによってほとんどの金属 Re が製造されている。

5.2 現在のレニウム製錬法 (酸化揮発焙焼法)

銅斑岩中の輝水鉛鉱 (MoS_2) には、比較的高い濃度 (0.002 ~ 1 ppm) で Re が含まれている。Cu と Mo は浮遊選鉱によって分離され、一般に、Re は Mo 精鉱中と Cu 精鉱中とにそれぞれ 200 ~ 2500 ppm および 100 ~ 500 ppm という濃度で分配される¹⁾。現在は、これらの精鉱の製錬工程で発生する炉排ガスから、アニオン交換樹脂や有機溶媒を用いて Re が製造されている。

5.2.1 モリブデン精鉱からのレニウムの分離・精製

Mo 精鉱を 773 ~ 973 K (500 ~ 700 °C) で酸化焙焼すると Mo は酸化モリブデン (MoO_3) となり、得られた MoO_3 はフェロモリブデンの原料や、還元して金属 Mo として用いられる¹⁾。Mo 精鉱中に含まれている Re は、焙焼により揮発性酸化物である Re_2O_7 となり二酸化硫黄 (SO_2) などのガスとともに Mo から分離する。なお、Mo 精鉱中にアルカリ金属やアルカリ土類金属元素が含まれている場合は、レニウム酸化物はこれらと反応して不揮発性の過レニウム酸塩を生じ、Re の酸化揮発分離が阻害される¹⁾。

Re_2O_7 を含む焙焼炉排ガスには、 SO_2 だけでなく、Mo の酸化物や硫化物 (MoO_3 , MoO_2 , MoS_2) も含まれる。これらのダストの大部分 (> 99%) は高温静電式濾過器などを用いて捕集され、Mo 焙焼プロセスへと戻される^{1,39)}。

Re_2O_7 ガスは水に溶解し過レンニウム酸(HReO_4)となるため、集塵後のガス中に含まれる Re_2O_7 の 60~95% はスクラパーで回収される¹⁴⁾。スクラパー内の水は Re 濃度が 0.2~1.5 g/L となるまで何度も循環され、アニオン交換もしくは溶媒抽出により Re が回収される¹⁾。

アニオン交換を用いた Re の代表的な回収法として Kennecott Process が知られている³⁵⁻³⁸⁾。Fig. 8 に Kennecott Process の概略図を示す。スクラパーから得た含 Re 水溶液は Fe などの不純物除去のため、次亜塩素酸カルシウム($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)により酸化された後に、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)や水酸化ナトリウム(NaOH)を添加してアルカリ溶液とする。析出物(FeCO_3)のろ別後、溶液はイオン交換工程に送られ、溶液中の Re は Amberlite IRA-400 アニオン交換樹脂などによって捕集される。Re とともにイオン交換

Fig. 8 Flowchart of Re recovery from Re-bearing solution obtained in industrial molybdenum sulfide operation.³⁵⁻³⁸⁾

樹脂に捕集された Mo は水酸化ナトリウム水溶液により溶離し、モリブデン酸カルシウム(CaMoO_4)として回収される。Mo の回収後、アニオン交換樹脂に過塩素酸(HClO_4)溶液を通し、Re を溶離する。Re を含んだ溶離液に塩酸を混合し pH を下げ、硫化水素ガス(H_2S)を通すことで、硫化レンニウム(VII) (Re_2S_7)が析出する。この析出物は過酸化水素水(H_2O_2)などの酸化剤を加えた上で、アンモニア水(NH_4OH)により溶解される。アンモニア水溶液中に金属不純物が多い場合は、エチルキサンチン酸ナトリウムを加えて金属不純物を析出除去する³⁸⁾。この溶液を蒸発濃縮させると、APR が析出する。得られた APR は繰り返し再結晶により、不純物(主に硫酸塩)を除去した後に市場へ出される。アニオン交換樹脂からの Re 溶離はチオシアン酸アンモニア(NH_4SCN)によっても可能であり、この溶液を用いると、 Re_2S_7 析出工程および NH_4OH による溶解工程を経ずに、溶離液を蒸発濃縮させるだけで高純度の APR が得られるとの報告もある⁴⁰⁾。

5.2.2 銅精鉱からのレンニウムの分離・精製

銅製錬においても排ガス中に Re_2O_7 ガスが含まれており、これらは排ガス処理工程のスクラパーにおいて捕集される。このスクラパー水中からの Re 回収として、ポーランドで行われているアニオン交換樹脂を用いた Re 回収法やカザフスタンで行われている溶媒抽出を用いた回収法が知られている^{15,41)}。しかし、多くの場合スクラパー水中には有害なヒ素(As)などの不純物が共存しているため、Re と不純物の分離には多くの手間がかかり生産コストが高くなる²⁵⁾。

Table 2 に示した通り、カザフスタンの Zhezkazgan 鉱石から生産される Cu 精鉱中には 30 ppm ほどの Re が含まれており、Cu の製錬工程で発生する排ガスをスクラパーで洗浄することにより、硫酸酸性の過レンニウム酸イオン水溶液が発生する。Fig. 9 にカザフスタンで行われている過レンニウム酸イオン水溶液から溶媒抽出法により Re を回収するプロセスの概略図を示す^{15,42,43)}。ケロシンなどの希釈剤に溶解した第 3 級アルキルアミン(Trialkyl amine: TAA)を用いて Re を有機相中に抽出することで水溶液相中の不純物と分離させる。その後、アンモニア水により有機相中の Re を固体の APR として析出させ、再結晶による精製を繰り返した後に市場へと出される。再結晶後の溶液中にも Re は一定量残存するため、この溶液に、アンモニア水および硫酸亜鉛を加え Re を $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ として析出させ、さらに硫酸を加えて粗 APR として溶液から分離し、再結晶工程に戻すことで Re を回収している。

溶媒抽出(SX)と電解採取(Electrowinning, EW)を組み合わせ、Re を含む水溶液から金属 Re を得る手法も開発されている(Fig. 10)^{44,45)}。Re 含有溶液に塩素酸ナトリウム(NaClO_3)を加え、Re と Mo を酸化する。その後、水酸化ナトリウム(NaOH)を加え、pH を 12 とし、pH 調整によって発生した析出物をろ別する。ろ過後の溶液と Aliquat 336 ($\text{R}_3\text{CH}_3\text{NCl}$)、ケロシン、水を混合すると、Re が有機相に移行する。一方、Mo は水溶液相中に残留する。有機相中で不溶性の塩の析出が起きる場合は、第 1 級デシルアルコール(Primary Decyl Alcohol, PDA)を添加して析出を抑制す

Fig. 9 Flowchart of Re recovery from Re-bearing solution by solvent extraction (SX) and recrystallization.^{15,42,43)}

る。抽出された ReO_4^- は有機相に過塩素酸水溶液を接触させることにより、水溶液相へと移行させる。得られた溶液に硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) もしくは硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を添加し、電解採取によって金属 Re が得られる。

5.3 酸化揮発焙焼法を用いないモリブデン精鉱からのレニウム濃縮プロセス

5.2 節で述べたように、Re の大部分は、Mo 製錬の焙焼工程で Re_2O_7 として揮発・分離させ、スクラバーで回収した後にアニオン交換樹脂や有機溶媒を用いて分離・濃縮されることで生産される。しかし、この手法では Mo 精鉱の酸化焙焼時に有害な SO_2 ガスが発生することや、揮発した Re_2O_7 の一部が回収されずに失われるといった問題がある⁴⁶⁾。したがって、酸化焙焼法以外の方法で Mo から Re を分離する手法について様々な研究が行われた。

Mo 精鉱やその焙焼煙灰に石灰あるいは消石灰を混ぜて焙焼することにより、Mo を水に難溶性のモリブデン酸カルシ

Fig. 10 Flowchart of Re recovery from Re-bearing solution by solvent extraction and electrowinning (SX-EW).^{44,45)}

ウム (CaMoO_4) とし、Re を水に可溶性の過レニウム酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$) に変化させ、Re のみを選択的に水で浸出し、Mo から効率よく分離することができる⁴⁷⁻⁴⁹⁾。また、このプロセスは Mo 精鉱中の硫黄を硫酸カルシウム (CaSO_4) として濃縮・固定できるため、従来の Mo 精鉱の酸化焙焼時に生ずる有害な SO_2 ガスの発生を抑制できる。

Mo 精鉱からの Mo と Re の分離は、酸やアルカリによる浸出法⁴⁶⁾や、加圧酸化法⁵⁰⁾、電解酸化法^{51,52)}などの湿式法によっても行われる。多くの場合、浸出した Mo と Re はアニオン交換樹脂法や溶媒抽出法により分離される。加圧酸化浸出法では、Mo 精鉱のスラリーを 373~473 K (100~200°C) で加圧酸化浸出し、Mo と Re を溶出させる (Molybdenum Autoclave Process: MAP)⁵⁰⁾。MoO₃ などの水に難溶性の酸化物が溶け残る場合は、アルカリやアンモニウム溶液で溶出させる。浸出した Mo と Re は溶媒抽出法により分離・濃縮された後に、APR として回収される。電解酸化法の基礎的な研究として、Darjaa らは Mo 精鉱と 10 mass% NaCl 水溶液を混合して合成したスラリーをバイポーラセル内に連続的に還流させ、水溶液電解によって生成した酸化剤 (ClO^-) な

Fig. 11 Flowchart of electro-oxidation leaching processing of molybdenum concentrate for separation of Mo and Re.^{51,52)}

ど)により Mo 精鉱を溶解する手法(Electro-oxidation 法)を開発した^{51,52)}。さらに、MEK(メチルエチルケトン)を溶媒として電解酸化後に得られた浸出液中から Re を溶媒中に抽出して Mo と分離し、クロロホルム(CF)を加えて Re を水溶液層に移した後に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を含む $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ と HCl 溶液を加えて Re を硫化物として水溶液層から分離した。Fig. 11 にこのプロセスの概略図を示す。Darjaa らの方法は酸を用いずに塩水と電気だけで難溶性の Mo 精鉱から Mo と Re を浸出できる点を特徴とする。

5.4 過レニウム酸イオンを含む水溶液からの Re 回収法

Mo 精鉱の焙焼工程および Cu 精鉱の酸化溶錬工程で発生する SO_2 ガス中には揮発性の Re_2O_7 が含まれており、水溶性である Re_2O_7 はスクラバーで回収され、過レニウム酸イオン(ReO_4^-)となる。工業的には、 ReO_4^- はアニオン交換樹脂や有機溶媒などにより回収される。本項では、過レニウム酸イオンを含む水溶液から Re を回収するために行われた種々の研究を紹介する。

過レニウム酸イオンを含む水溶液から電気化学的に金属 Re を得ようとする試みは 1934 年に Fink と Deren により初めて試みられた⁵³⁾。過レニウム酸イオンの還元には低級酸

化物の析出と金属析出反応の 2 段階がある。第 1 段階で析出する低級酸化物は組成が一定のものでなく、貴な電位では高い価数の酸化物が析出し、電位が卑になるにつれて ReO_2 の組成に近づく。第 2 段階の金属 Re の析出反応は水素の発生を伴い、電流効率は非常に低い⁵⁴⁾。Re を Fe, Ni, Co などの鉄族金属と合金電着させることにより Re 析出の電流効率は飛躍的に上昇することが見出されている^{55,56)}。東芝が開発した U 抽出尾液からの Re 回収プロセスでは、抽出尾液からアニオン交換樹脂により Re を回収後、 NH_3 水溶液で溶離し、これに H_2SO_4 を添加した電解液から金属 Re をカソード上に析出させた。この方法で析出する金属 Re は、カソードにおいて競争反応により発生する吸着水素により ReO_2 が金属に還元されたものと説明されている¹⁶⁾。

その他にも、 ReO_4^- を含む水溶液から活性炭を吸着剤として Re を分離する手法^{49,57,58)}や亜鉛や鉄を用いたセメンテーション法により金属 Re を回収する手法、光化学反応により水溶液中の ReO_4^- を水に難溶な ReO_2 および ReO_3 に変換して回収する手法⁵⁹⁾などの多様な手法が提案されている。

6. ま と め

特定の金属や合金に Re を添加するとその高温強度が劇的に向上する。このため、航空機用エンジンなどに用いられる Ni 基超合金や、石油改質触媒、超高温用の温度測定プローブ(W-Re 熱電対)などの構成元素として Re は用いられている。最も稀少な元素の一つである Re は、産出国がチリなど特定の国に大きく偏っており、また、Mo や Cu の副産物として年間数十トン程度と限られた量しか生産されない。このため、Re は需要に対し供給を調整することが難しく、価格が高騰するリスクを常に有している。したがって、資源セキュリティおよび資源の安定供給の面から、鉱石から Re を効率良く抽出・分離するプロセスの開発は重要である。

Mo や Cu 製錬において発生する排ガス中に Re は揮発性酸化物として含まれており、排ガス処理工程でスクラバーにより捕集された後に、イオン交換樹脂や有機溶媒により回収され、過レニウム酸アンモニウムとして精製を繰り返された後に出荷されている。この手法は Re と不純物の分離能が高いものの、複雑かつ多段の湿式処理を用いた Re 精錬工程を要する。Mo 製錬・Cu 製錬工程で排ガス中の Re は、多量の SO_2 ガスが排出されることや溶液中の Re 濃度が低いことなども障害となり、Re の価格が低い場合には回収されない場合が多い。しかし、最も稀少な元素の一つである Re を分離・回収せずに廃棄することは稀少な資源の有効利用や環境保護という観点からも望ましくない。今後は、より高効率かつ環境調和型の Re 製錬技術の開発は非常に重要である。

航空機産業に牽引される形で、今後も Re の需要は増大すると予想されている。Mo 精鉱や Cu 精鉱から高い効率で Re を回収する新しいタイプの環境調和型の製錬技術が確立されることを期待したい。

本稿を纏めるにあたり、東北大学 梅津良昭名誉教授、国

立研究開発法人科学技術振興機構 藤田玲子氏, 株式会社光正 山下孝幸氏, 株式会社東芝 水口浩司氏, 株式会社 IHI 佐藤彰洋氏, 株式会社 IHI マスターメタル 山根功士朗氏にレニウムの資源や回収プロセスに関して貴重な助言や情報をいただいた。また, 東京大学生産技術研究所の八木俊介准教授, 谷ノ内勇樹助教に各種助言をいただいた。

また, 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た。記して謝意を表す。

文 献

- 1) F. Habashi: *Handbook of Extractive Metallurgy III*, (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997).
- 2) *Handbook of Chemistry: (Kagaku Binran Kisohe)* 4th ed., ed. by The Chemical Society of Japan, (Maruzen Publishing Co. Ltd., Tokyo, 2002) p. 51.
- 3) *Global Industry Markets & Outlook 9th Edition 2013*, (Roskill Information Services Ltd. 2013).
- 4) T. Yokokawa, K. Kawagishi and H. Harada: *Mater. Sci. Technol.* **85** (2015) 288–295.
- 5) R. R. Srivastava, M. S. Kim, J. C. Lee, M. K. Jha and B. S. Kim: *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 4671–4686.
- 6) L. G. Kasikov and A. M. Petrova: *Theor. Found. Chem. Eng.* **43** (2009) 544–552.
- 7) J. W. Blossom: *Mineral facts and problem*, (US Bureau of Mines, 1985) pp. 665–671.
- 8) H. Stadler and K. V. Laar: *United States Patent* 4,867,061 (1989).
- 9) W. Garrett, A. J. Sherman and J. Stiglich: *Mater. Manuf. Process.* **21** (2006) 618–620.
- 10) “Partial Revision of the Export Trade Control Order.” Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) <http://www.meti.go.jp/press/2014/07/20140722007/20140722007.html> (accessed 2016–2–16).
- 11) A. V. Evdokimova, N. V. Pechishcheva and K. Y. Shunyaev: *J. Anal. Chem.* **67** (2012) 741–753.
- 12) D. E. Polyak: *USGS metal prices in the united states through 2010: Rhenium*, (U.S. Geological Survey, Washington DC, 2013) pp. 152–154.
- 13) K. Kuwabara: *Rare Earth Digest No. 17*, (2016).
- 14) A. V. Naumov: *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **48** (2007) 418–423.
- 15) Z. S. Abisheva, A. N. Zagorodnyaya and N. S. Bekturganov: *Hydrometallurgy* **109** (2011) 1–8.
- 16) R. Fujita, S. Kanamura, T. Oosato and K. Mizuguchi: *J. Gas Turbine Soc. Japan* **39** (2011) 257–260.
- 17) D. E. Polyak: *Mineral Commodity Summaries 2014: Rhenium*, (U.S. Geological Survey, Washington DC, 2014) pp. 130–131.
- 18) D. E. Polyak: *Mineral Commodity Summaries 2013: Rhenium*, (U.S. Geological Survey, Washington DC, 2013) pp. 130–131.
- 19) T. D. Kelly and G. R. Matos: *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States 2013: Rhenium*, (U.S. Geological Survey, Washington DC, January, 2015).
- 20) T. A. Millensifer, D. Sinclair, I. Jonasson and A. Lipmann: *Critical Metals Handbook, 1st ed.*, (John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2014) pp. 340–360.
- 21) C. D. Anderson, P. R. Taylor and C. G. Anderson: *Miner. Metall. Proc.* **30** (2013) 59–73.
- 22) Roskill Information Services Ltd.: *The superalloy market and its impact on minor metals*, Minor Metals Conference (2013).
- 23) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC): *Metal Resource Report* **41** (2011) 373–375.
- 24) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC): *Mineral Resource Material Flow 21. Rhenium*, (2015).
- 25) S. Asano, N. Kubota, K. Takeda and S. Komori: *U.S. Patent* 8,956,583 (2015).
- 26) Pan Pacific Copper Co. Ltd.: <http://www.ppcu.co.jp/eng/index.html> (accessed 2016–3–15).
- 27) Kosei Co. Ltd. Kitakyushu Plant: <http://www.khs-kitakyu.com/product/re.html> (accessed 2016–3–15).
- 28) S. Kobayashi: *Handout documents at The 62th Rare Metal Workshop* (2014, 9, 19), The University of Tokyo, Tokyo, (2014).
- 29) P. Enghag: *Encyclopedia of the Elements*, translated by T. Watanabe, (Asakura Publishing Co. Ltd., Tokyo, 2007).
- 30) A. D. Melaven: *Rare metals handbook*, 2nd ed., (Chapman & Hall Ltd., London, 1961) pp. 418–433.
- 31) W. Feit: *Angew. Chem.* **43** (1930) 459–462.
- 32) A. D. Melaven and J. A. Bacon: *US Patent* 2,414,965 (1947).
- 33) K. B. Lebedev: *The Chemistry of Rhenium*, (Butterworths & Co. Ltd., London, 1962).
- 34) S. A. Fisher and V. W. Meloche: *Anal. Chem.* **24** (1952) 1100–1106.
- 35) E. E. Malouf and S. R. Zimmerley: *US Patent* 2,809,092. 8 (1957).
- 36) J. D. Prater and S. R. Zimmerley: *US Patent* 2,876,065 (1959).
- 37) J. D. Prater and S. R. Zimmerley: *US Patent* 2,945,743 (1960).
- 38) E. E. Malouf, J. D. Prater and S. R. Zimmerley: *US Patent* 2,972,531 (1961).
- 39) B. Williams: *Met. Powder Rep.* **46** (1991) 30–35.
- 40) J. D. Prater, R. N. Platzke: *US Patent* 3,558,268 (1971).
- 41) A. Chmielarz, G. Benke, K. Leszczynska-Segda, K. Anyszkiewicz and K. Litwinionek: *Proc. of Copper 2010* **5** (2010) 1803–1814.
- 42) N. Zagorodnyaya and Z. S. Abisheva: *Hydrometallurgy* **65** (2002) 69–76.
- 43) Z. S. Abisheva and A. N. Zagorodnyaya: *Hydrometallurgy* **63** (2002) 55–63.
- 44) P. E. Churchward and J. B. Rosenbaum: *US Bureau of Mines, report of investigations* 6246 (1963).
- 45) P. E. Churchward: *United States Patent* 3,244,475 (1966).
- 46) M. L. Sutcliffe, G. M. Johnston and N. J. Welham: *US Patent* 2013/0133485 A1 (2013).
- 47) H. Ito and K. Higashi: *J. Min. Metall. Inst. JPN.* **79** (1963) 659–663.
- 48) M. H. Shariat and M. Hassani: *J. Mater. Process. Technol.* **74** (1998) 243–250.
- 49) J. M. Juneja, S. Singh and D. K. Bose: *Hydrometallurgy* **41** (1996) 201–209.
- 50) V. J. Ketcham, E. J. Coltrinari and W. W. Hazen: *US Patent* 6,149,883 (2000).
- 51) T. Darjaa, T. H. Okabe, Y. Waseda and Y. Umetsu: *J. Mining and Mater. Process. Inst. JPN.* **116** (2000) 203–210.
- 52) T. Darjaa, T. H. Okabe, Y. Waseda and Y. Umetsu: *J. Mining and Mater. Process. Inst. JPN.* **116** (2000) 520–526.
- 53) G. Fink and P. Deren: *T. Electrochem. Soc.* **66** (1934) 471–474.
- 54) K. Higashi, H. Fukushima, K. Takamatsu and S. Ohashi: *Jour. Min. Metall. Inst. JPN.* **95** (1979) 467–471.
- 55) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Shimizu and K. Higashi: *J. Met. Finish. Soc. JPN.* **35** (1984) 247–251.
- 56) A. Naor, N. Eliaz and E. Gileadi: *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) D422–D427.
- 57) S. Y. Seo, W. S. Choi, T. J. Yang, M. J. Kim and T. Tran: *Hydrometallurgy* **129** (2012) 145–150.
- 58) T. Waterman, S. N. Dixon, T. L. Morelli, G. Owusu and S. T. Ormsby: *US Patent* 8,491,700 (2013).
- 59) H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, K. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna and K. Koike: *Sep. Purif. Technol.* **156** (2015) 242–248.