



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0089934
(43) 공개일자 2017년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 59/00 (2006.01) C22B 3/42 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22B 59/00 (2013.01)
C22B 3/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7020334
(22) 출원일자(국제) 2015년12월08일
심사청구일자 2017년07월20일

(85) 번역문제출일자 2017년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/084411
(87) 국제공개번호 WO 2016/125386
국제공개일자 2016년08월11일

(30) 우선권주장
JP-P-2015-018427 2015년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3

(72) 발명자
야마구마 료마
일본 7920002 에히메켄 니이하마시
이소우라쵸17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가
이샤 니이하마 켄큐쵸 나이
히가키 다츠야
일본 7920002 에히메켄 니이하마시
이소우라쵸17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가
이샤 니이하마 켄큐쵸 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 2 항

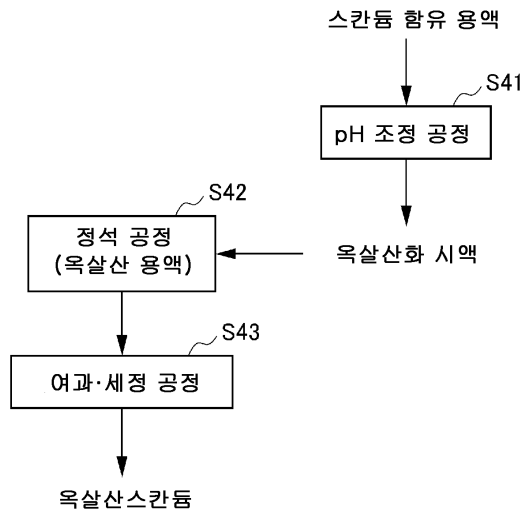
(54) 발명의 명칭 스칸듐의 회수 방법

(57) 요약

철 등의 불순물을 포함하는 스칸듐 함유 용액으로부터, 비용 증가나 안전성 등의 문제를 발생시키지 않고, 효율적으로 고순도의 산화스칸듐으로서 스칸듐을 회수할 수 있는 스칸듐의 회수 방법을 제공한다.

본 발명에 관련된 스칸듐의 회수 방법은, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하고, 계속해서, pH 조정 후의 용액을 옥살산 용액 중에 첨가하여 옥살산스칸듐을 얻고, 그 옥살산스칸듐을 배소함으로써 산화스칸듐으로 한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C22B 3/44 (2013.01)

Y02P 10/234 (2015.11)

(72) 발명자

나가이 히데마사

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸17-5
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하마 겐
큐쵸 나이

아사노 사토시

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸17-5
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하마 겐
큐쵸 나이

고바야시 히로시

일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸17-5
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 니이하마 겐
큐쵸 나이

명세서

청구범위

청구항 1

스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하고, 계속해서, pH 조정 후의 용액을 옥살산 용액 중에 첨가하여 옥살산스칸듐을 얻고, 상기 옥살산스칸듐을 배소(焙燒)함으로써 산화스칸듐으로 하는 것을 특징으로 하는 스칸듐의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 스칸듐 함유 용액이, 스칸듐을 함유하는 용액에 대하여 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리를 실시하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 스칸듐의 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 스칸듐의 회수 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 스칸듐과 철을 포함한 용액으로부터 고순도의 산화스칸듐으로서 스칸듐을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스칸듐은, 알루미늄이나 마그네슘에 첨가하여 고강도 합금으로서 이용하거나, 지르코늄을 이용한 연료 전지의 전해질에 있어서의 안정제로서 이용하거나 하는 등, 매우 유용한 원소이다.

[0003] 스칸듐은, 희토류 원소 중에서도 특히 이온 반경이 작기 때문에, 통상의 희토류 광물 중에는 거의 존재하지 않고, 알루미늄, 주석, 텅스텐, 지르코늄, 철, 니켈 등의 산화광 중에 미량 존재하고 있는 것이 알려져 있다. 그러나, 지금까지는, 스칸듐의 생산량이 적고 고가이기 때문에, 널리 이용되는 것에는 이르지 못하였다.

[0004] 최근, 니켈 산화광을 황산 용액과 함께 가압 용기에 장입하고, 240℃~260℃ 정도의 고온에 가열하여 니켈을 함유하는 침출액과 침출 잔사로 분리하는 고압 산침출(HPAL) 프로세스가 실용화되고 있다. HPAL 프로세스에서는, 얻어진 침출액에 대하여, 예컨대 중화제를 첨가함으로써 불순물을 분리 제거하고, 계속해서 황화수소 가스 등의 황화제를 첨가함으로써 니켈을 황화물로서 분리·회수한다. 얻어진 니켈 황화물은, 공지된 니켈 제련 공정에서 처리되어, 전기 니켈과 같은 메탈, 혹은 황산니켈이나 염화니켈 등의 니켈염 화합물로 정제된다.

[0005] 전술한 바와 같은 HPAL 프로세스에서는, 니켈 산화광에 포함되는 스칸듐은, 특허문헌 1에 기재된 바와 같이 니켈과 함께 침출액 중에 침출되지만, 침출액에 대하여 중화제, 황화제를 첨가하는 일련의 처리에 의해서는 침전하지 않고 황화 처리 후의 산성 용액에 잔류하여 니켈과 분리된다.

[0006] 그러나, 그 산성 용액 중의 스칸듐은 수십 mg/L 정도의 희박한 농도로 포함되어 있는 것에 불과하고, 한편, 철이나 알루미늄, 마그네슘 등의 불순물이 보다 고농도로 포함되어 있다. 이 때문에 종래, 스칸듐을 함유한 황화 후의 산성 용액은, 중화되고, 그 밖의 불순물과 함께 배수 전물(濼物)로서 처분되고 있고, 유효하게 이용되지 않았다.

[0007] 그래서, 스칸듐을 농축 정제하여 유효 활용하기 위해, 예컨대 특허문헌 2에 나타내는 바와 같은 방법이 제안되어 있다. 이 특허문헌 2에 개시된 방법은, 스칸듐, 알루미늄, 및 크롬을 함유하는 니켈 산화광을 황산과 함께 가압 용기에 장입하고, 고온 고압하에서 침출액과 침출 잔사로 고액 분리하는 침출 공정과, 침출액에 중화제를 첨가하여 중화 전물과 중화 후액을 얻는 중화 공정과, 중화 후액에 황화제를 첨가하여 니켈 황화물과 황화 후액으로 분리하는 황화 공정과, 황화 후액을 킬레이트 수지에 접촉시킴으로써 스칸듐을 흡착시키고, 스칸듐 용리액을 얻는 이온 교환 공정과, 스칸듐 용리액을 추출제에 접촉시켜 역추출액을 얻는 용매 추출 공정과, 역추출액에 중화제 또는 옥살산을 첨가하여 침전물을 얻는 스칸듐 침전 공정과, 침전물을 건조하고 배소(焙燒)함으로써 산화스칸듐을 얻는 배소 공정을 포함하는 스칸듐의 회수 방법이다.

[0008] 이러한 이온 교환 수지와 용매 추출법을 조합한 방법에 의하면, 스칸듐을 효율적으로 회수할 수 있다.

- [0009] 그러나, 이 방법에서는, 스칸듐을 함유하는 용액에 중화제 또는 옥살산을 첨가하여, 수산화스칸듐이나 옥살산스칸듐의 침전을 얻고 있는데, 수산화물로서 정석하는 방법으로는, 용액 중에 함유되는 알루미늄이나 철 등의 불순물 금속의 일부 또는 대다수도 동시에 정석되기 때문에, 선택적으로 스칸듐을 분리하는 것이 곤란해진다. 또한, 얻어지는 스칸듐의 수산화물은, 겔상이기 때문에, 여과에 시간이 걸리는 등의 핸들링성이 나쁘다는 문제가 있다.
- [0010] 한편, 옥살산((COOH)₂)을 첨가하여 스칸듐의 옥살산염으로서 얻는 반응(이하, 간단히 「옥살산화」라고 함)에서는, 여과성 등의 핸들링성의 문제는 적은 이점이 있다.
- [0011] 또한, 특허문헌 3에는, 저순도의 스칸듐 화합물 함유 수용액을 pH 0.5~4.0의 범위로 조정한 후, 옥살산(염)을 첨가하여 스칸듐을 옥살산스칸듐으로서 회수하고, 그 옥살산스칸듐을 소성하여 산화스칸듐으로 하고, 산화스칸듐을 트리플루오로메탄술폰산에 의해 용해하여 반응시키고, 스칸듐트리플레이트 수용액을 얻는 고순도 스칸듐트리플레이트의 제조방법이 개시되어 있다.
- [0012] 그러나, 특허문헌 2나 특허문헌 3에 나타난 옥살산화에 의한 처리 방법을 이용한 경우, 스칸듐을 함유한 황산 산성 용액 중에 알루미늄 이온이나 철(II) 이온이 많이 포함되어 있으면, 옥살산알루미늄이나 옥살산철(II)의 침전도 동시에 생긴다는 문제가 있다. 이것은, 옥살산철(II)의 물에 대한 용해도가 0.022 g/100 g으로 작기 때문이다.
- [0013] 옥살산철(II)의 침전 생성을 방지하기 위해, 용액의 산화 환원 전위(ORP)가 은-염화은 전극을 참조 전극으로 하는 전위로 700 mV 정도가 되도록 과산화수소 등의 산화제를 첨가함으로써 철(II)을 철(III)으로 산화하고, 물에 대한 용해도가 높은 옥살산화철(III)을 생성시켜 옥살산철(II)의 침전을 방지하는 방법이 이용된다.
- [0014] 이러한 옥살산화철(III)을 생성시키는 방법은, 스칸듐 농도에 대하여 철 이온 농도가 낮은 경우에는 충분한 효과를 발휘시킬 수 있다. 그러나, 철 이온 농도가 증가하면, 그에 따라 다량의 산화제의 첨가가 필요해진다. 또한, 산화 환원 전위가 700 mV 정도가 될 때까지 산화하려면, 과산화수소나 오존 등의 산화력이 강한 산화제가 필요해지고, 비용이 증가함과 동시에 설비의 내구성이나 취급의 안전성 등의 여러가지 문제가 생긴다. 한편, 산화제의 첨가가 부족하면, 옥살산염의 침전이 발생하고, 그 결과 스칸듐 품위가 저하되는 요인이 되는 등, 조업이 불안정해진다.
- [0015] 이 때문에, 각 불순물의 용해도를 높이기 위해, 옥살산의 첨가량을 스칸듐의 산화에 필요한 당량 이상으로 증가시키는 것이나, 시액(始液)을 희석하여 불순물 금속 농도를 저하시키는 방법을 생각할 수 있다. 그러나, 이러한 처리를 행하면, 필요한 설비의 용량이 커지고 투자 비용이 증가하는 요인이 되어, 좋은 대책은 아니었다.
- [0016] 이상과 같이, 철이나 알루미늄 이온을 대량으로 포함하는 용액으로부터, 스칸듐을 효율적으로 회수하는 방법은 제안되어 있지 않고, 이들 불순물을 거의 포함하지 않는 고순도의 스칸듐을 용이하게 얻는 것은 곤란하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2000-313928호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 제2014/181721호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 평9-248463호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 제2005-350766호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은, 전술한 실정을 감안하여 제안된 것으로, 철이나 알루미늄 이온의 불순물을 포함하는 스칸듐 함유 용액으로부터, 비용 증가나 안전성 등의 문제를 발생시키지 않고, 효율적으로 고순도의 산화스칸듐으로서 스칸듐을 회수할 수 있는 스칸듐의 회수 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 전술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 반응 용기에 채운 옥살산 용액 중에, 특정한 pH 범위로 조정된 스칸듐 함유 용액을 첨가함으로써, 고품위의 옥살산스칸듐의 결정을 석출시킬 수 있고, 이것을 배소함으로써 고순도의 산화스칸듐을 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 즉, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.
- [0020] (1) 본 발명의 제1 발명은, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하고, 계속해서, pH 조정 후의 용액을 옥살산 용액 중에 첨가하여 옥살산스칸듐을 얻고, 상기 옥살산스칸듐을 배소함으로써 산화스칸듐으로 하는 것을 특징으로 하는 스칸듐의 회수 방법이다.
- [0021] (2) 본 발명의 제2 발명은, 제1 발명에 있어서, 상기 스칸듐 함유 용액이, 스칸듐을 함유하는 용액에 대하여 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리를 실시하여 얻어진 것인 것을 특징으로 하는 스칸듐의 회수 방법이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 산화제를 필요로 하지 않고, 또한 설비 투자나 자재 비용도 필요해지지 않고, 고순도의 산화스칸듐으로서 스칸듐을 효율적으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스의 흐름을 나타내는 플로우도이다.
- 도 2는, 킬레이트 수지를 사용한 이온 교환 처리의 흐름을 나타내는 플로우도이다.
- 도 3은, 종래의 옥살산화 처리의 흐름을 나타내는 플로우도이다.
- 도 4는, 옥살산화 처리(본 발명)의 흐름을 나타내는 플로우도이다.
- 도 5는, 실시예 1, 2에서 얻어진 산화스칸듐에 관한 옥살산 첨가량에 대한 불순물 농도와 스칸듐 품위의 측정 결과를 나타내는 그래프도이다.
- 도 6은, 비교예 1에서 얻어진 산화스칸듐에 관한 옥살산 첨가량에 대한 불순물 농도와 스칸듐 품위의 측정 결과를 나타내는 그래프도이다.
- 도 7은, 산화스칸듐(pH 0, 0.5, 1.0의 스칸듐 함유 용액을 이용하여 생성)에 관한 옥살산 첨가량에 대한 불순물 농도와 스칸듐 품위의 측정 결과를 나타내는 그래프도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 구체적인 실시형태(이하, 「본 실시형태」라고 함)에 관해서 도면을 참조하면서 상세히 설명한다. 또, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 여러가지의 변경이 가능하다.
- [0025] <<1. 개요>>
- [0026] 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법은, 스칸듐과 철을 함유하는 산성 용액으로부터, 산화스칸듐으로서 스칸듐을 회수하는 방법이다.
- [0027] 구체적으로, 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에서는, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(이하, 「스칸듐 함유 용액」이라고도 함)의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하고, 계속해서, pH 조정 후의 스칸듐 함유 용액을 옥살산 용액 중에 첨가하여 옥살산스칸듐을 얻고, 그 얻어진 옥살산스칸듐을 배소함으로써 산화스칸듐으로 한다.
- [0028] 여기서, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)으로는, 니켈 산화광에 대한 고압 산침출(HPAL) 처리에 의해 얻어진 침출액을, 황화제를 이용한 황화 처리에 의해 니켈을 분리한 후의 황화 후액에 대하여, 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리에 의해 불순물을 분리하고 농축시킨 용액을 이용할 수 있다. 또, HPAL 프로세스에 있어서는, 황화 처리에 의해 니켈을 황화물로 하는 한편, 스칸듐은 용액 중에 잔류시킬 수 있어, 니켈과 스칸듐을 효과적으로 분리할 수 있다.
- [0029] 본 실시형태에 있어서는, 이러한 스칸듐 함유 용액을 이용하여, 그것을 옥살산 용액 중에 첨가함으로써,

불순물, 특히 철을 효과적으로 분리한 옥살산염, 즉 옥살산스칸듐의 결정을 얻고(정석 공정(옥살산화 공정)), 그 결정을 배소함으로써 고순도의 산화스칸듐을 얻는다(배소 공정).

- [0030] 특히, 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에서는, 옥살산화 처리를 행하는 정석 공정에 있어서, 종래와 같이 스칸듐 함유 용액에 옥살산 용액을 첨가하는 것이 아니고, 반응 용기에 채운 옥살산 용액 중에 pH를 특정한 범위로 조정한 스칸듐 함유 용액을 첨가하는, 소위 역침가 방법에 의해, 옥살산스칸듐의 결정을 얻는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 방법에 기초하여 옥살산스칸듐의 결정을 생성시킴으로써, 산화제를 사용하지 않고 고순도의 스칸듐을 얻을 수 있다.
- [0031] <<2. 스칸듐의 회수 방법>>
- [0032] 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에 관해서, 도면을 참조하면서 각 공정에 관해서 구체적으로 설명한다.
- [0033] <2-1. 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스>
- [0034] 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에서는, 전술한 바와 같이, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)으로서, 니켈 산화광을 고압 산침출 처리하여 얻어진 침출액으로부터 니켈을 황화물로서 분리한 후의 용액에 대하여, 이온 교환 처리나 용매 추출 처리를 행함으로써 불순물을 제거한 용액을 이용할 수 있다. 이하에서는 우선, 출발 원료로 하는 스칸듐 함유 용액을 얻기 위한, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스에 관해서 설명한다.
- [0035] 도 1은, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스의 흐름을 나타내는 플로우도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스는, 니켈 산화광을 고온 고압하에서 황산에 의해 침출하여 침출 슬러리를 얻는 침출 공정(S11)과, 침출 슬러리를 침출액과 침출 잔사로 고액 분리하는 고액 분리 공정(S12)과, 침출액에 중화제를 첨가하여 불순물을 포함하는 중화 전물과 중화 후액을 얻는 중화 공정(S13)과, 중화 후액에 황화제를 첨가하여 니켈 황화물과 황화 후액을 얻는 황화 공정(S14)을 갖는다.
- [0036] (1) 침출 공정
- [0037] 침출 공정(S11)은, 예컨대 고온 가압 용기(오토클레이브) 등을 이용하여, 니켈 산화광의 슬러리에 황산을 첨가함과 동시에 고압 증기와 고압 공기를 공급하고, 240℃~260℃의 온도하에서 교반 처리를 실시하여, 니켈을 함유하는 침출액과 헤마타이트를 포함하는 침출 잔사로 이루어지는 침출 슬러리를 생성시키는 공정이다. 한편, 스칸듐은, 니켈과 함께 침출액에 포함된다.
- [0038] 여기서, 니켈 산화광으로는, 주로 리모나이트광 및 사프로라이트광 등의 소위 라테라이트광을 들 수 있다. 라테라이트광의 니켈 함유량은, 통상, 0.8~2.5 중량%이고, 수산화물 또는 규고토(규산마그네슘) 광물로서 함유된다. 또한, 이들 니켈 산화광에는, 스칸듐이 포함되어 있다.
- [0039] (2) 고액 분리 공정
- [0040] 고액 분리 공정(S12)은, 전술한 침출 공정(S11)에서 생성한 침출 슬러리를 다단 세정하여, 니켈 및 코발트를 포함하는 침출액과, 헤마타이트인 침출 잔사를 고액 분리하는 공정이다.
- [0041] 이 고액 분리 공정(S2)에서는, 침출 슬러리를 세정액과 혼합한 후, 시크너 등의 고액 분리 장치를 이용하여 고액 분리 처리를 실시한다. 구체적으로는, 우선, 슬러리가 세정액에 의해 희석되고, 다음으로, 슬러리 중의 침출 잔사가 시크너의 침강물로서 농축된다. 이에 따라, 침출 잔사에 부착되는 니켈분을 그 희석의 정도에 따라 감소시킬 수 있다. 실조업에서는, 이러한 기능을 갖는 시크너를 다단으로 연결하여 이용한다.
- [0042] (3) 중화 공정
- [0043] 중화 공정(S13)은, 침출액에 중화제를 첨가하여 pH를 조정하여, 불순물 원소를 포함하는 중화 전물과 중화 후액을 얻는 공정이다. 이 중화 공정(S13)에 있어서의 중화 처리에 의해, 니켈이나 코발트, 스칸듐 등의 유가 금속은 중화 후액에 포함되게 되고, 알루미늄을 비롯한 불순물의 대부분이 중화 전물이 된다.
- [0044] 중화 공정(S13)에서는, 중화제로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 석회석, 소석회, 수산화나트륨 등을 들 수 있다. 또한, 중화 처리에 있어서는, 분리된 침출액의 산화를 억제하면서, pH를 1~4의 범위로 조정하는 것이 바람직하고, pH를 1.5~2.5의 범위로 조정하는 것이 보다 바람직하다. pH가 1 미만이면, 중화가 불충분해지고, 중화 전물과 중화 후액으로 분리하지 못할 가능성이 있다. 한편, pH가 4를 초과하면, 알루미늄을 비롯한

불순물뿐만 아니라, 스칸듐이나 니켈 등의 유가 금속도 중화 전물에 포함될 가능성이 있다.

- [0045] (4) 황화 공정
- [0046] 황화 공정(S14)은, 전술한 중화 공정(S13)에 의해 얻어진 중화 후액에 황화제를 첨가하여 니켈 황화물과 황화 후액을 얻는 공정이다. 이 황화 공정(S14)에 있어서의 황화 처리에 의해, 니켈, 코발트, 아연 등은 황화물이 되어 회수되고, 스칸듐 등은 황화 후액에 잔류하게 된다. 따라서, 이 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스에 있어서의 황화 처리에 의해, 니켈과 스칸듐을 효과적으로 분리할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 황화 공정(S14)에서는, 얻어진 중화 후액에 대하여, 황화수소 가스, 황화나트륨, 수소화황화나트륨 등의 황화제를 붙여넣어, 불순물 성분이 적은 니켈을 포함하는 황화물(니켈 황화물)과, 니켈 농도를 낮은 수준으로 안정시키고, 스칸듐 등을 함유시킨 황화 후액을 생성시킨다.
- [0048] 황화 공정(S14)에 있어서의 황화 처리에서는, 니켈 황화물의 슬러리를 시크너 등의 침강 분리 장치를 이용하여 분리 처리하고, 니켈 황화물을 시크너의 바닥부로부터 분리 회수하는 한편, 수용액 성분인 황화 후액은 오버플로우시켜 회수한다.
- [0049] 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에서는, 예컨대, 전술한 바와 같은 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스에 있어서의 각 공정을 거쳐 얻어지는, 황산 산성 용액인 황화 후액을 회수하고, 그 황화 후액에 대하여 후술하는 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리를 실시하여 얻어진 용액(스칸듐과 철을 함유하는 용액)을 출발 원료로서 이용하여, 산화스칸듐을 생성시킨다.
- [0050] <2-2. 이온 교환 처리, 용매 추출 처리>
- [0051] 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에 있어서는, 스칸듐과 철을 함유하는 용액으로서, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스의 황화 공정을 거쳐 얻어진 황화 후액에 대하여 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리를 실시하여 얻어진 용액을 이용할 수 있다. 이와 같이, 황화 후액에 대하여 이온 교환 처리 및 용매 추출 처리를 실시함으로써, 불순물을 분리 제거할 수 있고, 스칸듐을 농축시킬 수 있다. 이하에서는, 이온 교환 처리, 용매 추출 처리에 관해서 각각 설명한다.
- [0052] (1) 이온 교환 처리
- [0053] 황화 후액에는, 불순물로서 알루미늄이나 크롬 등이 포함되어 있다. 이러한 점에서, 용액 중의 스칸듐을 산화스칸듐으로서 회수함에 있어, 이들 불순물을 제거하고 스칸듐을 농축시키는 것이 바람직하다. 스칸듐을 농축시키는 방법으로는, 킬레이트 수지를 사용한 이온 교환 처리에 의한 방법을 들 수 있다.
- [0054] 도 2는, 킬레이트 수지를 사용한 이온 교환 반응에 의해 행하는 이온 교환 처리의 흐름의 일례를 나타내는 플로우도이다. 또, 이 도 2에서는, 이온 교환 처리에 의해 얻어진 스칸듐 용리액을 용매 추출 처리에 부여하기까지의 흐름을 더불어 나타낸다. 도 2에 일례를 나타내는 이온 교환 처리에서는, 니켈 산화광의 습식 제련 프로세스에 있어서의 황화 공정(S14)(도 1)을 거쳐 얻어진 황화 후액을 킬레이트 수지에 접촉시킴으로써 황화 후액 중의 스칸듐을 킬레이트 수지에 흡착시키고, 스칸듐(Sc) 용리액을 얻는다는 것이다.
- [0055] 이온 교환 처리의 양태(각 공정)로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 도 2에 나타내는 바와 같이, 황화 후액을 킬레이트 수지에 접촉시켜 스칸듐을 킬레이트 수지에 흡착시키는 흡착 공정(S21)과, 그 킬레이트 수지에 황산을 접촉시켜 킬레이트 수지에 흡착한 알루미늄을 제거하는 알루미늄 제거 공정(S22)과, 알루미늄 제거 공정(S22)을 거친 킬레이트 수지에 황산을 접촉시켜 스칸듐 용리액을 얻는 스칸듐 용리 공정(S23)과, 스칸듐 용리 공정(S23)을 거친 킬레이트 수지에 황산을 접촉시켜 흡착 공정(S21)에서 킬레이트 수지에 흡착한 크롬을 제거하는 크롬 제거 공정(S24)을 갖는 것을 예시할 수 있다. 이하, 각각의 공정의 개요를 설명한다.
- [0056] [흡착 공정]
- [0057] 흡착 공정(S21)에서는, 황화 후액을 킬레이트 수지에 접촉시켜 스칸듐을 킬레이트 수지에 흡착시킨다. 킬레이트 수지의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예컨대 이미노디아세트산을 작용기로 하는 수지를 이용할 수 있다.
- [0058] [알루미늄 제거 공정]
- [0059] 알루미늄 제거 공정(S22)에서는, 흡착 공정(S21)에서 스칸듐을 흡착한 킬레이트 수지에 0.1 N 이하의 황산을 접촉시켜, 킬레이트 수지에 흡착한 알루미늄을 제거한다. 또, 알루미늄을 제거할 때, pH를 1 이상 2.5 이하의 범위로 유지하는 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.0 이하의 범위로 유지하는 것이 보다 바람직하다.

- [0060] [스칸듐 용리 공정]
- [0061] 스칸듐 용리 공정(S23)에서는, 알루미늄 제거 공정(S22)을 거친 킬레이트 수지에 0.3 N 이상 3 N 미만의 황산을 접촉시켜, 스칸듐 용리액을 얻는다. 스칸듐 용리액을 얻을 때에, 용리액에 이용하는 황산의 규정도를 0.3 N 이상 3 N 미만의 범위로 유지하는 것이 바람직하고, 0.5 N 이상 2 N 미만의 범위로 유지하는 것이 보다 바람직하다.
- [0062] [크롬 제거 공정]
- [0063] 크롬 제거 공정(S24)에서는, 스칸듐 용리 공정(S23)을 거친 킬레이트 수지에 3 N 이상의 황산을 접촉시켜, 킬레이트 수지에 흡착한 크롬을 제거한다. 크롬을 제거할 때에, 용리액에 이용하는 황산의 규정도가 3 N을 하회하면, 크롬이 적절히 킬레이트 수지로부터 제거되지 않기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0064] 이러한 이온 교환 처리에 의해, 알루미늄이나 크롬 등의 불순물이 제거되고 스칸듐이 농축된 스칸듐 용리액을 얻을 수 있다. 또, 얻어진 스칸듐 용리액에 대하여 다시 동일한 이온 교환 처리를 반복함으로써, 스칸듐 용리액의 농도를 높일 수 있다. 반복 횟수로는, 그 횟수가 많을수록 회수되는 스칸듐의 농도가 높아지지만, 지나치게 많이 반복하더라도 회수되는 스칸듐의 농도 상승의 정도는 작아지기 때문에, 공업적으로는 8회 이하 정도인 것이 바람직하다.
- [0065] (2) 용매 추출 처리
- [0066] 용매 추출 처리는, 전술한 이온 교환 처리를 거쳐 얻어진 스칸듐(Sc) 용리액을 추출제에 접촉시키고, 얻어진 추출액에 역추출제를 첨가함으로써 스칸듐을 포함하는 역추출물을 얻는다. 용매 추출 처리의 양태(각 공정)로서는 특별히 한정되지 않지만, 스칸듐 용리액과 추출제를 혼합하여, 스칸듐을 추출한 추출 후 유기 용매와 추출액으로 분리하는 추출 공정(S31)과, 추출 후 유기 용매에 염산 용액 또는 황산 용액을 혼합하여 추출 후 유기 용매로부터 불순물을 분리하여 세정 후 유기 용매를 얻는 스크러빙 공정(S32)과, 세정 후 유기 용매에 역추출 시액을 혼합하고, 세정 후 유기 용매로부터 스칸듐을 역추출하여 역추출액을 얻는 역추출 공정(S33)을 갖는 것을 예시할 수 있다. 이와 같이, 용매 추출 처리를 행함으로써, 스칸듐 용리액에 포함되는 스칸듐의 순도를 한층 더 높일 수 있다.
- [0067] [추출 공정]
- [0068] 추출 공정(S31)에서는, 스칸듐 용리액과, 추출제를 포함하는 유기 용매를 혼합하여, 유기 용매 중에 스칸듐을 선택적으로 추출한다. 추출제로는, 특별히 한정되지 않지만, 스칸듐과의 선택성으로부터, 인을 포함하는 용매화 추출제, 구체적으로는 트리옥틸포스핀옥사이드(TOPO)를 작용기로 하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 트리옥틸포스핀옥사이드에는, 알킬 사슬이 상이한 여러가지의 트리알킬포스핀옥사이드류가 존재하지만, 어느 것이든 적합하게 사용할 수 있다. 또, 추출시에는, 예컨대 탄화수소계의 유기 용매 등으로 희석하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0069] [스크러빙(세정) 공정]
- [0070] 필수적인 양태는 아니지만, 추출액을 역추출하기 전에, 유기 용매(유기상)에 스크러빙(세정) 처리를 실시하여, 불순물 원소를 수상으로 분리하여 추출제로부터 제거하는 것이 바람직하다(스크러빙 공정(S32)).
- [0071] 스크러빙에 이용하는 용액(세정 용액)에는, 염산 용액이나 황산 용액을 사용할 수 있다. 염산 용액을 이용하는 경우에는 2.0 mol/L 이상 9.0 mol/L 이하의 농도 범위가 바람직하고, 황산 용액을 이용하는 경우에는 3.5 mol/L 이상 9.0 mol/L 이하의 농도 범위가 바람직하다.
- [0072] [역추출 공정]
- [0073] 역추출 공정(S33)에서는, 스칸듐을 추출한 유기 용매로부터 스칸듐을 역추출한다. 이 역추출 공정(S33)에서는, 유기 용매에, 물 또는 저농도의 산 용액을 역추출 용액(역추출 시액)으로서 이용하여 혼합함으로써 추출시에 있어서의 반응과는 역의 반응을 진행시켜, 스칸듐을 포함하는 역추출 후액(역추출물)을 얻는다.
- [0074] 역추출 시액으로는, 물이어도 좋지만, 유기상과의 상분리가 불량일 될 가능성이 있다. 그 때문에, 역추출 시액으로서 저농도의 산 용액을 이용하는 것이 바람직하다. 산 용액으로는, 3.5 mol/L 미만 정도의 농도의 황산 용액을 이용한다.
- [0075] <2-3. 옥살산화 처리>

- [0076] 전술한 용매 추출 처리를 거쳐 얻어진 역추출물인 스칸듐 함유 용액을 이용하여, 스칸듐을 옥살산염(옥살산스칸듐)으로 하는 옥살산화 처리를 행한다. 이와 같이 스칸듐을 옥살산염으로 함으로써, 여과성 등의 핸들링성을 향상시킬 수 있고, 스칸듐을 효율적으로 회수할 수 있다.
- [0077] 여기서, 옥살산화 처리에 있어서는, 스칸듐 함유 용액 중에 있어서 고농도로 잔류하는 2가 철 이온의 영향을 방지하는 것이 중요해진다. 용액 중에 2가 철 이온이 포함되어 있으면, 옥살산화 처리에 있어서 스칸듐의 옥살산염과 함께 옥살산철(II)의 침전도 동시에 생겨 버려, 스칸듐을 선택적으로 또한 효율적으로 회수하는 것이 곤란해진다.
- [0078] 종래, 스칸듐을 옥살산염으로 하는 옥살산화 처리에서는, 스칸듐 함유 용액(옥살산화 시액) 중에 포함되는 2가 철 이온에 기초하는 옥살산철(II)의 침전 생성을 방지하기 위해, 산화제를 첨가하여 산화 환원 전위(ORP)를 제어하여 산화하고, 산화 처리한 용액 중에 옥살산 용액을 첨가하는 방법이 일반적으로 이용되어 왔다. 구체적으로는, 예컨대 도 3에 나타내는 바와 같이, 우선, 옥살산화 시액인 스칸듐 함유 용액에 대하여 과산화수소 등의 산화제를 첨가하여 ORP를 소정의 값으로 제어하여 산화한다(전처리 공정). 이 전처리 공정에 의해, 2가 철 이온을 3가 철 이온으로 산화한다. 그리고, ORP를 제어한 용액에 대하여 옥살산 용액을 첨가하여 스칸듐의 옥살산염을 정석시킨다(정석 공정). 또, 정석시킨 옥살산스칸듐은, 여과·세정 처리를 실시함으로써 회수할 수 있다(여과·세정 공정).
- [0079] 이와 같이, 종래에는, 옥살산 용액을 첨가하여 옥살산염의 결정을 석출시키기에 앞서, 용액에 대하여 산화 처리를 실시하여 2가 철 이온을 3가 철 이온으로 하고, 용해도가 높은 옥살산철(III)을 발생시키도록 하여, 옥살산철(II)의 생성을 억제하고 있었다. 그러나, 그 산화 처리에 있어서는, 과산화수소 등의 산화력이 강한 고가의 산화제를 준비할 필요가 있었기 때문에 비용 증가를 초래하고, 또한 그 높은 산화력에 내구성을 갖는 설비로 할 필요가 있었다.
- [0080] 이에 대하여, 본 발명자는, 옥살산화 시액(스칸듐 함유 용액) 중의 불순물인 철의 농도가 높은 경우에도, 반응 용기(반응조)에 채운 다량의 “옥살산 용액 중에”, 특정한 pH 범위로 조정된 스칸듐 함유 용액을 첨가한다는 방법을 이용함으로써, 용액 중에 포함되는 2가 철 이온에 기초하는 옥살산철(II)의 침전 생성을 효과적으로 방지할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0081] 즉, 본 실시형태에 관련된 스칸듐의 회수 방법에 있어서는, 스칸듐과 철을 함유하는 용액(스칸듐 함유 용액)의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하고, 계속해서, pH 조정 후의 용액을, 반응 용기에 채운 옥살산 용액 중에 첨가하여 옥살산스칸듐을 생성시키는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0082] 도 4에, 본 실시형태에 있어서의 옥살산화 처리의 플로우도를 나타낸다. 전술한 바와 같이, 본 실시형태에 있어서는, 스칸듐 함유 용액을 특정한 pH 범위, 즉 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정하는 pH 조정 공정(S41)과, pH를 조정하고 유지한 용액(옥살산화 시액)을, 반응 용액에 채운 옥살산 용액 중에 첨가하여 스칸듐의 옥살산염의 침전을 발생시키는 정석 공정(S42)을 갖는다. 또, 얻어진 옥살산스칸듐의 결정은, 여과·세정 처리를 행하는 여과·세정 공정(S43)을 거침으로써 회수한다.
- [0083] pH 조정 공정(S41)에서는, 스칸듐과 철을 함유하는 스칸듐 함유 용액에 대하여 황산 등의 강산성의 pH 조정제를 첨가하여, 용액의 pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 조정한다. 용액의 pH가 1 이상이 되면, 용액 중에 포함되는 2가 철 이온이나 알루미늄 이온 등의 불순물의 침전이 생성될 가능성이 있다. 한편, pH가 -(마이너스)0.5 미만의 매우 강한 산성 영역에서는, 다음 공정의 정석 공정(S42)에서 정석하는 옥살산스칸듐의 용해도가 상승하고, 결정으로서 얻어지는 양이 감소하여 수율이 저하된다.
- [0084] 정석 공정(S42)에서는, 전술한 바와 같이, pH를 -0.5 이상 1 미만의 범위로 제어하고 유지시킨 스칸듐 함유 용액(옥살산 시액)을, 옥살산 용액 중에 첨가함으로써, 스칸듐의 옥살산염(옥살산스칸듐의 결정)을 발생시킨다. 이 정석 공정(S42)에서는, 우선, 옥살산 용액을 반응 용기 내에 수용하고, 다음으로, 반응 용기 내에 채워진 옥살산 용액 중에 pH 제어한 스칸듐 함유 용액을 첨가해 나간다. 이와 같이, 본 실시형태에 있어서는, 스칸듐 함유 용액의 첨가 방법이 중요해지고, 종래와 같이 스칸듐 함유 용액 중에 옥살산 용액을 첨가하는 것이 아니라, “옥살산 용액 중에” 스칸듐 함유 용액을 첨가해 나가는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0085] 이러한 방법에 의하면, 종래, 과산화수소 등의 산화제를 첨가하여 산화 처리를 실시하는 전처리 공정을 행하는 일 없이, 옥살산철(II) 등의 침전 생성을 효과적으로 방지할 수 있다. 즉, 고가의 산화제나 보다 내구성이 있는 설비를 수반하지 않고, 저비용으로 효율적으로, 생성시키는 옥살산스칸듐의 결정 중의 철 등의 불순물 농도를 저감시킬 수 있고, 그 결과, 고순도의 스칸듐을 회수할 수 있다.

[0086] <2-4. 산화스칸듐의 생성(배소)>

[0087] 본 실시형태에 있어서는, 전술한 바와 같이 하여 옥살산화 처리를 행하여 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을 배소함으로써 산화스칸듐으로 한다.

[0088] 배소 처리는, 옥살산화 처리에 의해 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을 물로 세정하고, 또한 건조시킨 후에 배소하는 처리이다. 이 배소 처리를 거침으로써, 스칸듐을 산화스칸듐으로서 회수할 수 있다. 특히, 본 실시형태에 있어서는, 전술한 옥살산 처리에 있어서, “옥살산 용액 중에” 특정한 pH 범위로 조정된 스칸듐 함유 용액을 첨가하여 옥살산스칸듐의 결정을 석출시키도록 하고, 옥살산철(II)의 생성이라고 하는 불순물의 혼입이 억제된 결정을 석출할 수 있다. 따라서, 이러한 옥살산스칸듐의 결정을 배소함으로써, 고순도의 산화스칸듐을 얻을 수 있다.

[0089] 배소 처리의 조건으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 관상로(管狀爐)에 넣어 약 900℃에서 2시간 정도 가열하면 된다. 또, 공업적으로는, 로터리 킬른 등의 연속로를 이용함으로써, 건조와 배소를 동일한 장치로 행할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0090] 실시예

[0091] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 개시하여, 본 발명에 관해서 보다 구체적으로 설명한다. 또, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다.

[0092] [실시예 1]

[0093] 니켈 산화광을 원료로 하여 공지된 HPAL 프로세스에 제공하여 니켈이나 스칸듐을 침출시킨 침출액을 얻었다. 얻어진 침출액에 소석회 슬러리를 첨가하여 불순물을 분리하였다. 계속해서, 불순물을 분리한 침출액에 황화제로서 황화수소 가스를 첨가하여 황화 처리를 실시하고, 니켈을 황화물로서 분리하였다.

[0094] 다음으로, 황화 처리 후의 용액(황화 후액)을, 이미노디아세트산을 작용기에 갖는 킬레이트 수지에 흡착시켜 공지된 이온 교환 처리를 실시하였다. 또한, 이 이온 교환 처리에 의해 얻어진 스칸듐 용리액을 이용하여, 트리옥틸포스핀옥사이드(TOPO)를 작용기로 하는 추출제를 이용한 공지된 용매 추출 처리를 실시하였다. 이러한 이온 교환 처리와 용매 추출 처리를 조합한 방법에 의해 용액 중의 스칸듐을 농축시켜, 하기 표 1에 나타내는 조성의 스칸듐 함유 용액을 얻었다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 스칸듐 함유 용액에는, 회수 대상인 스칸듐 외에, 철이나 알루미늄이라고 하는 불순물이 포함되어 있다.

표 1

스칸듐 함유 용액의 조성 [g/L]				
Sc	Fe	Al	Ni	Cr
10.0	0.4	2.5	0.07	0.08

[0095]

[0096] 다음으로, 그 스칸듐 함유 용액에 황산을 첨가하여 pH를 0으로 조정하고, 이 용액을 25~30℃의 실온 범위로 유지하였다. 또, 스칸듐 함유 용액의 pH 조정 전의 pH는 1이고, 산화 환원 전위(ORP)를 은-염화은 전극을 참조 전극으로 하여 측정하니 500 mV~550 mV의 범위였다.

[0097] 다음으로, pH 조정 후의 스칸듐 함유 용액을, 옥살산 농도가 100 g/L인 옥살산 용액을 채운 반응조 중에 첨가하고, 교반하면서 1시간에 걸쳐 반응시켰다(옥살산화 처리).

[0098] 여기서, 옥살산화 처리에 있어서는, 스칸듐(Sc)을 옥살산스칸듐($Sc_2(C_2O_4)_3$)으로 하는 데 필요한 옥살산($(COOH)_2$)의 양을 1 당량으로 하여, 반응조에 채운 옥살산 용액의 양을, 첨가하는 스칸듐 함유 용액에 포함되는 스칸듐의 1.4 당량~2.0 당량이 되는 범위, 즉, 1.4, 1.6, 1.7, 2.0 당량으로 변화시켰다.

[0099] 옥살산화 처리 후, 얻어진 침전물을 여과하여 전물과 여액으로 분리하였다. 분리한 전물을 순수로 세정하고, 진공 건조하여 옥살산스칸듐의 결정을 얻었다. 그리고, 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을 관상로에 넣어 공지된 방법으로 배소하여, 산화스칸듐(Sc_2O_3)을 얻었다.

[0100] 옥살산화 처리에 있어서 옥살산 용액의 양을 변화시켜 얻어진 각각의 산화스칸듐에 관해서, ICP 원자 흡광 광도

법에 의해 금속 농도를 측정하였다. 또, 산화스칸듐의 품위는 스칸듐 분석값을 환산하였다. 표 2에 측정 결과를 나타낸다.

표 2

산화스칸듐의 금속 농도 측정				
옥살산 용액량(당량)	1.4	1.6	1.7	2.0
Sc ₂ O ₃ [중량%]	99.94	99.92	99.93	99.92
Fe [ppm]	14	29	43	29
Al [ppm]	9	9	13	9

[0101]

[0102] 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1에서는, 각각의 산화스칸듐에 있어서 철 품위를 43 ppm 이하, 알루미늄 품위를 13 ppm 이하로 억제할 수 있고, 품위 99.9%를 초과하는 고순도의 산화스칸듐을 얻을 수 있었다.

[0103] [실시예 2]

[0104] 실시예 1과 동일한 스칸듐 함유 용액(표 1의 조성)을 이용하여 용액의 pH를 0.5로 조정 한 후에, 그 스칸듐 함유 용액에 포함되는 스칸듐의 1.5 당량이 되도록 양을 조정 한 옥살산 용액 중에, 그 스칸듐 함유 용액을 첨가하였다.

[0105] 옥살산화 처리의 종료 후, 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을 배소함으로써 산화스칸듐을 얻었다. 실시예 1과 동일하게, 얻어진 산화스칸듐에 관해서 금속 농도를 측정하였다. 표 3에 측정 결과를 나타낸다.

표 3

산화스칸듐의 금속 농도 측정	
옥살산 용액량(당량)	1.5
Sc ₂ O ₃ [중량%]	99.91
Fe [ppm]	57
Al [ppm]	11

[0106]

[0107] 표 3에 나타내는 바와 같이, 철 품위를 57 ppm, 알루미늄 품위를 11 ppm으로 억제할 수 있고, 품위 99.9%를 초과하는 고순도의 산화스칸듐을 얻을 수 있었다. 또, 도 5에, 실시예 1, 2에서 얻어진 산화스칸듐에 관한 옥살산 첨가량(Sc 당량)에 대한 불순물 농도와 스칸듐 품위의 측정 결과의 그래프를 나타낸다.

[0108] [비교예 1]

[0109] 실시예 1과 동일한 스칸듐 함유 용액(표 1의 조성)을 이용하여, 그 용액에 대하여 과산화수소를 첨가하고, ORP가 은-염화은 전극을 참조 전극으로 하는 전위로 700 mV를 초과할 때까지 실온하에서 산화 처리를 실시하였다. 또, 이 비교예 1에서는, 산화 처리를 위해 고가의 산화제인 과산화수소를 사용하였기 때문에, 스칸듐 회수의 총 비용이 증가하였다.

[0110] 다음으로, 산화 처리 후의 스칸듐 함유 용액을 반응조에 채우고, 이것에 실시예 1과 동일한 농도의 옥살산 용액을, 스칸듐 함유 용액 중의 스칸듐에 대하여 1.5, 1.6, 1.7 당량이 되는 양으로 첨가하여 1시간 교반하였다(옥살산화 처리(도 3의 플로우드)).

[0111] 옥살산화 처리 후, 여과하여 전물과 여액으로 분리하였다. 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을, 실시예 1과 동일한 방법으로 세정하고, 건조하고, 계속해서 배소함으로써 산화스칸듐으로 하였다. 실시예 1과 동일하게 하여, 얻어진 산화스칸듐에 관해서 금속 농도를 측정하였다. 표 4에 측정 결과를 나타낸다.

표 4

산화스칸듐의 금속 농도 측정			
옥살산 용액량(당량)	1.5	1.6	1.7
Sc ₂ O ₃ [중량%]	99.93	99.84	99.86
Fe [ppm]	99	99	86
Al [ppm]	9	19	19

[0112]

[0113]

표 4에 나타내는 바와 같이, 비교예 1에서 얻어진 각각의 산화스칸듐 중의 알루미늄 함량은 9~19 ppm으로 실시예보다 약간 높은 정도였지만, 철 함량에 관해서는 86 ppm~99 ppm으로 실시예에 비교하여 높아지고, 산화스칸듐의 함량도 99.9%에는 도달하지 않는 것이 생겼다. 또, 도 6에, 비교예 1에서 얻어진 산화스칸듐에 관한 옥살산 첨가량에 대한 불순물 농도와 스칸듐 함량의 측정 결과의 그래프를 나타낸다.

[0114]

[비교예 2]

[0115]

비교예 2에서는, 실시예 1과 동일한 스칸듐 함유 용액(표 1의 조성)을 이용하여, 그 용액의 pH를 1인 채로 하고 pH 조절을 행하지 않고, 그 이외에는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여, 스칸듐 함유 용액 중의 스칸듐에 대하여 1.3, 1.6, 1.8, 2.1, 3.4 당량의 각각의 옥살산 용액 중에 스칸듐 함유 용액을 첨가하여 옥살산화 처리를 행하였다. 그리고, 얻어진 옥살산스칸듐의 결정을 배소하여, 산화스칸듐을 얻었다. 실시예 1과 동일하게 하여, 얻어진 산화스칸듐에 관해서 금속 농도를 측정하였다. 표 5에 측정 결과를 나타낸다. 또, 표 5 중의 「-」는 미분석인 것을 나타낸다.

표 5

산화스칸듐의 금속 농도 측정					
옥살산 용액량(당량)	1.3	1.6	1.8	2.1	3.4
Sc ₂ O ₃ [중량%]	-	99.85	99.86	99.86	-
Fe [ppm]	43	86	100	86	57
Al [ppm]	95	435	265	265	38

[0116]

[0117]

표 5에 나타내는 바와 같이, 비교예 2에서 얻어진 산화스칸듐의 대부분은, 그 철 함량이 약 100 ppm 정도 존재하고 있고, 또한 알루미늄도 수백 ppm이나 존재하고 있었다. 그 결과, 얻어진 산화스칸듐도 99.9% 정도의 고순도의 것은 아니었다.

[0118]

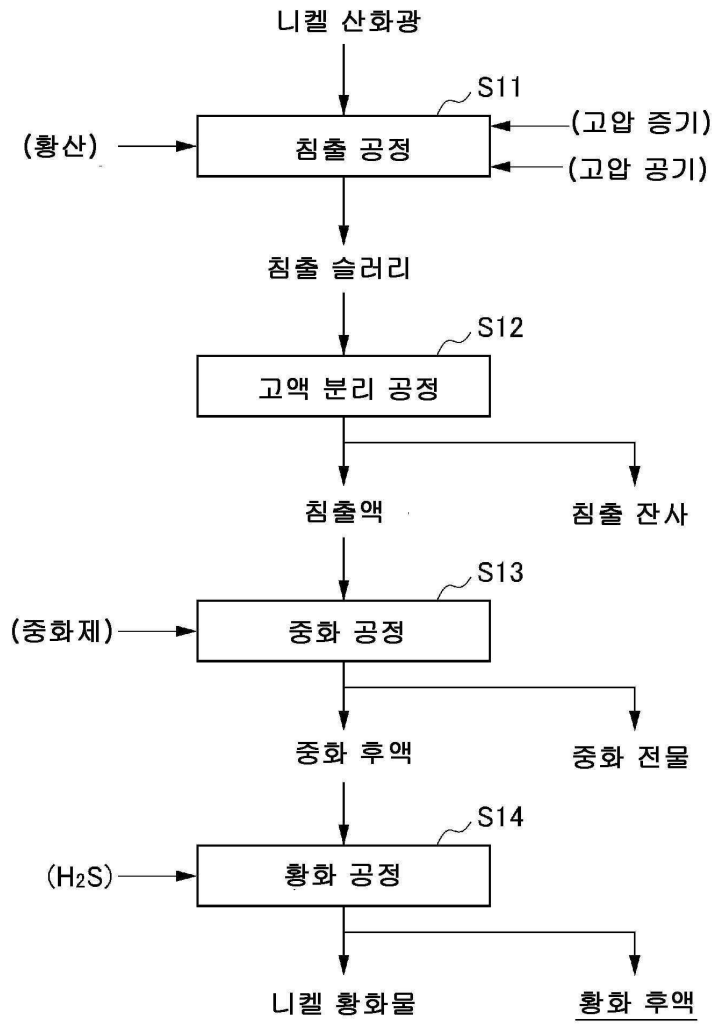
이와 같이, 옥살산화 처리에 있어서는, 반응조에 채운 옥살산 용액 중에 스칸듐 함유 용액을 첨가해 나갈 때에, 그 스칸듐 함유 용액의 pH를 1 미만으로 제어하는 것이 중요한 것을 알 수 있었다.

[0119]

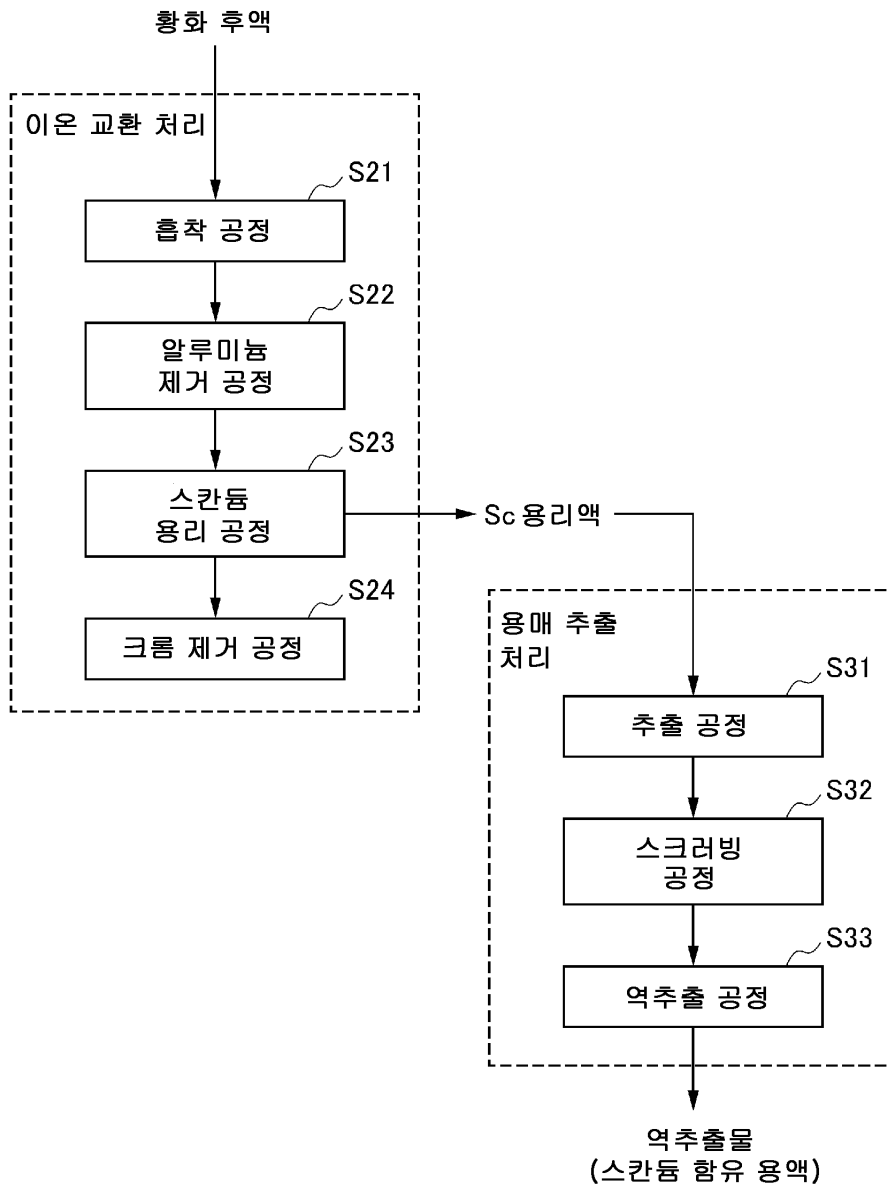
또, 도 7에, 옥살산 용액에 대하여, pH를 0으로 조정된 스칸듐 함유 용액을 첨가한 경우(실시예 1), pH를 0.5로 조정된 스칸듐 함유 용액을 첨가한 경우(실시예 2), pH를 1인 채로 조정하지 않은 스칸듐 함유 용액을 첨가한 경우(비교예 2)의 각각에서 얻어진 산화스칸듐에 관한, 옥살산 첨가량에 대한 불순물인 Fe 농도와 Al 농도의 측정 결과의 그래프를 나타낸다.

도면

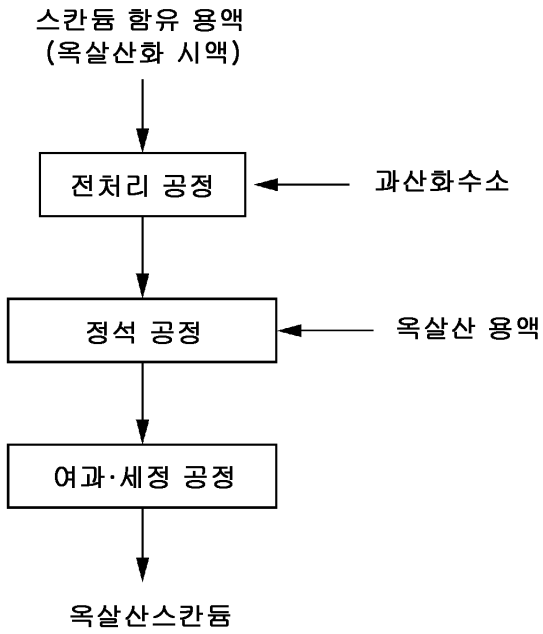
도면1



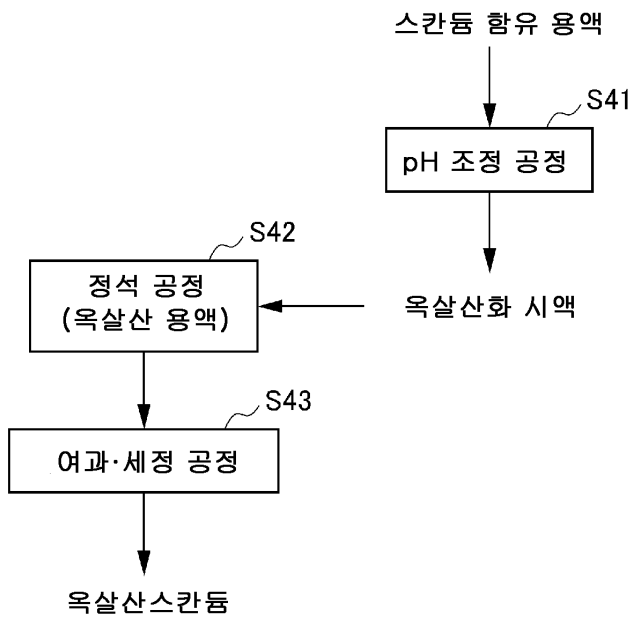
도면2



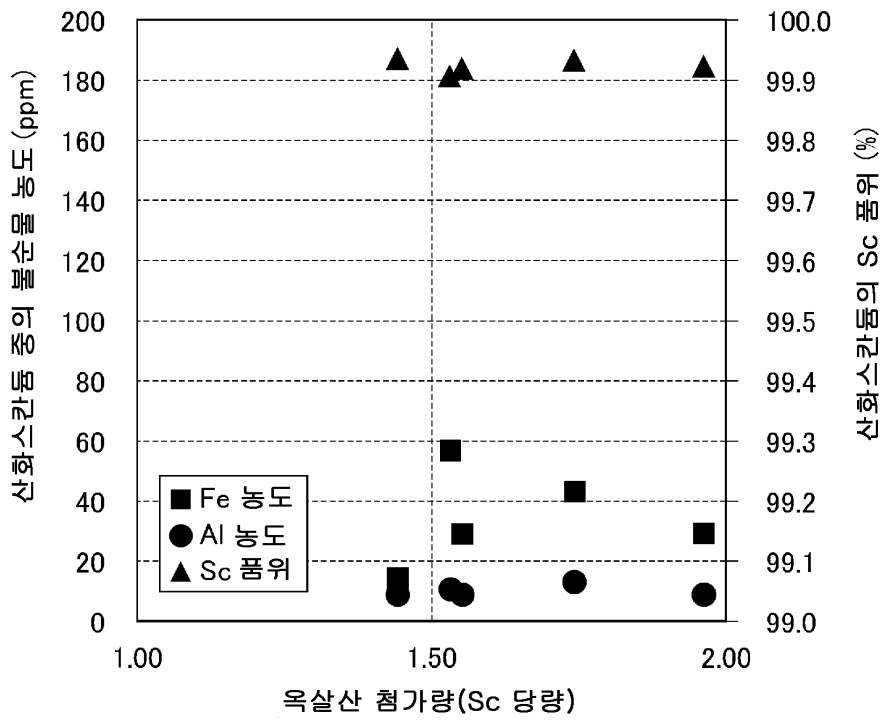
도면3



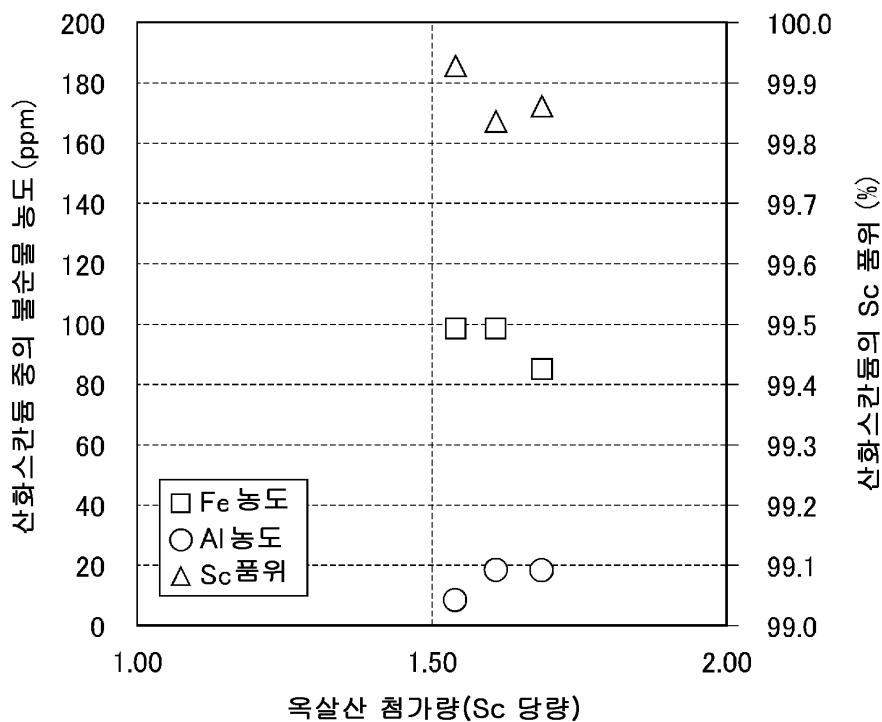
도면4



도면5



도면6



도면7

