

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5652503号
(P5652503)

(45) 発行日 平成27年1月14日 (2015. 1. 14)

(24) 登録日 平成26年11月28日 (2014. 11. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

C 2 2 B 59/00 (2006. 01)

C 2 2 B 59/00

C 2 2 B 3/04 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

A

C 2 2 B 3/26 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

J

C 2 2 B 3/42 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

M

C 2 2 B 3/44 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

Q

請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-100217 (P2013-100217)
 (22) 出願日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)
 (65) 公開番号 特開2014-218719 (P2014-218719A)
 (43) 公開日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)
 審査請求日 平成26年10月1日 (2014. 10. 1)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 尾崎 佳智
 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
 鉱山株式会社 新居浜研究所内
 (72) 発明者 永倉 俊彦
 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
 鉱山株式会社 新居浜研究所内

審査官 田代 吉成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スカンジウム回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高圧下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する浸出工程と、

前記浸出液に中和剤を加え、中和液と中和後液とを得る中和工程と、

前記中和後液に硫化剤を添加し、ニッケル硫化物と硫化後液とに分離する硫化工程と、

前記硫化後液をキレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得るイオン交換工程と、

前記スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る溶媒抽出工程と、

前記逆抽出液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈澱物を得るスカンジウム沈澱工程と、

前記沈澱物を乾燥し、焙焼して、酸化スカンジウムを得る焙焼工程とを含み、

前記キレート樹脂は、イミノジ酢酸を官能基とする樹脂であり、

前記イオン交換工程は、

前記硫化後液を前記キレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させる吸着工程と、

前記吸着工程でスカンジウムを吸着したキレート樹脂に0.1N以下の硫酸を接触させ、前記吸着工程で前記キレート樹脂に吸着したアルミニウムを除去するアルミニウム除去工程と、

前記アルミニウム除去工程を経たキレート樹脂に0.3N以上3N未満の硫酸を接触させ、前記スカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程と、

10

20

前記スカンジウム溶離工程を経たキレート樹脂に 3 N 以上の硫酸を接触させ、前記吸着工程で前記キレート樹脂に吸着したクロムを除去するクロム除去工程とを含む、スカンジウム回収方法。

【請求項 2】

スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高圧下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する浸出工程と、

前記浸出液に中和剤を加え、中和澱物と中和後液とを得る中和工程と、

前記中和後液に硫化剤を添加し、ニッケル硫化物と硫化後液とに分離する硫化工程と、

前記硫化後液をキレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得るイオン交換工程と、

前記スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る溶媒抽出工程と、

前記逆抽出液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈澱物を得るスカンジウム沈澱工程と、

前記沈澱物を乾燥し、焙焼して、酸化スカンジウムを得る焙焼工程とを含み、

前記抽出剤は、トリオクチルホスフィンオキシドを官能基とする有機溶媒であり、

前記溶媒抽出工程は、

前記スカンジウム溶離液と前記抽出剤とを混合し、スカンジウムを抽出した抽出後有機溶媒と抽残液とに分離する抽出工程と、

前記抽出後有機溶媒に、2.0 mol/l 以上 9.0 mol/l 以下の濃度の塩酸溶液、又は 3.5 mol/l 以上 9.0 mol/l 以下の濃度の硫酸溶液を混合して前記抽出後有機溶媒から不純物を分離して洗浄後有機溶媒を得るスクラビング工程と、

前記洗浄後有機溶媒に、2.0 mol/l 未満の濃度の塩酸溶液、又は、3.5 mol/l 未満の濃度の硫酸溶液を含有する逆抽出始液を混合し、洗浄後有機溶媒からスカンジウムを逆抽出して前記逆抽出液を得る逆抽出工程とを含む、スカンジウム回収方法。

【請求項 3】

スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高圧下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する浸出工程と、

前記浸出液に中和剤を加え、中和澱物と中和後液とを得る中和工程と、

前記中和後液に硫化剤を添加し、ニッケル硫化物と硫化後液とに分離する硫化工程と、

前記硫化後液をキレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得るイオン交換工程と、

前記スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る溶媒抽出工程と、

前記逆抽出液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈澱物を得るスカンジウム沈澱工程と、

前記沈澱物を乾燥し、焙焼して、酸化スカンジウムを得る焙焼工程とを含み、

前記イオン交換工程で得られた前記スカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムをシュウ酸化するシュウ酸化工程をさらに含み、

前記シュウ酸化工程は、

前記スカンジウム溶離液に中和剤を添加して pH を 8 以上 9 以下の範囲に調整し、この調整によって得られる澱物に塩酸を添加して再溶解液を得、

次いで前記再溶解液にシュウ酸を添加してシュウ酸スカンジウムの結晶を得、

次いで前記結晶を硫酸及び / 又は塩酸に溶解することを含み、

前記シュウ酸化工程を行った後に前記結晶の溶解液を前記溶媒抽出工程に供する、スカンジウム回収方法。

【請求項 4】

前記スカンジウム溶離液に中和剤を添加して pH を 2 以上 4 以下の範囲に調整し、

次いで還元剤を添加し、前記スカンジウム溶離液の酸化還元電位を、銀塩化銀電極を参照電極とする電位で 200 mV を越えて 300 mV 以下の範囲に調整し、

次いで硫酸を添加して pH を 1 以上 2.5 以下の範囲に調整することでスカンジウム溶離液の pH 調整後液を得、

この pH 調整後液を用いて前記イオン交換工程を再び行う、請求項 1 から 3 のいずれか

10

20

30

40

50

に記載のスカンジウム回収方法。

【請求項 5】

前記スカンジウム沈澱工程は、前記逆抽出液にシュウ酸を加える工程である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のスカンジウム回収方法。

【請求項 6】

前記スカンジウム沈澱工程は、前記逆抽出液に中和剤を加え、pH を 8 以上 9 以下の範囲に調整する工程である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のスカンジウム回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スカンジウムの回収方法、より詳しくは、ニッケル酸化鉱石に含まれるスカンジウムを、キレート樹脂及び溶媒抽出を用いて効率よく回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スカンジウムは、高強度合金の添加剤や燃料電池の電極材料として極めて有用である。しかしながら、生産量が少なく、高価であるため、広く用いられるには至っていない。

【0003】

ところで、ラテライト鉱やリモナイト鉱等のニッケル酸化鉱には、微量のスカンジウムが含まれている。しかしながら、ニッケル酸化鉱では、ニッケル含有品位が低いため、長らく、ニッケル酸化鉱をニッケル原料として工業的に利用されてこなかった。そのため、ニッケル酸化鉱からスカンジウムを工業的に回収することもほとんど研究されていなかった。

【0004】

しかしながら、近年、ニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、240～260 程度の高温に加熱してニッケルを含有する浸出液と浸出残渣とに固液分離するHPALプロセスが実用化されつつある。このHPALプロセスで得た浸出液に対し、中和剤を添加して不純物が分離され、次いで硫化剤を添加してニッケルをニッケル硫化物として回収され、このニッケル硫化物を既存のニッケル製錬工程で処理して電気ニッケルやニッケル塩化合物が得られている。

【0005】

上記のようなHPALプロセスを用いる場合、ニッケル酸化鉱に含まれるスカンジウムは、ニッケルとともに浸出液に含まれる（特許文献1参照）。そして、HPALプロセスで得た浸出液に対し、中和剤を添加して不純物を分離し、次いで硫化剤を添加すると、ニッケルはニッケル硫化物として回収される一方、スカンジウムは、硫化剤添加後の酸性溶液に含まれるため、HPALプロセスを使用することで、ニッケルとスカンジウムとを効果的に分離できる。

【0006】

そして、上記酸性溶液からスカンジウムを回収する方法として、イミノジ酢酸塩を官能基とするキレート樹脂にスカンジウムを吸着させて不純物と分離し、濃縮することが提案されている（特許文献2～4参照）。

【0007】

ところで、ニッケル酸化鉱石から溶媒抽出を用いてスカンジウムを回収する方法も提案されている（特許文献5参照）。特許文献5では、スカンジウムの他に少なくとも鉄、アルミニウム、カルシウム、イットリウム、マンガン、クロム、マグネシウムの1種以上を含有する水相の含スカンジウム溶液に、2-エチルヘキシルスルホン酸-モノ-2-エチルヘキシルをケロシンで希釈した有機溶媒を加えて、スカンジウム成分を有機溶媒中に抽出し、次いで、有機溶媒中にスカンジウム共に抽出されたイットリウム、鉄、マンガン、クロム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムを分離するために、塩酸水溶液を加えてスクラビングを行い、イットリウム、鉄、マンガン、クロム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムを除去した後、有機溶媒中にNaOH水溶液を加えて、有機溶媒中に残

10

20

30

40

50

存するスカンジウムを $\text{Sc}(\text{OH})_3$ を含むスラリーとし、これを濾過して得た $\text{Sc}(\text{OH})_3$ を塩酸で溶解し、塩化スカンジウム水溶液を得、これにシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウム沈殿とし、沈殿を濾過し、鉄、マンガン、クロム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムを濾液中に分離した後、仮焼することにより高純度な酸化スカンジウムを得ることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平3-173725号公報

【特許文献2】特開平1-133920号公報

10

【特許文献3】特開平9-176756号公報

【特許文献4】特開平9-194211号公報

【特許文献5】特開平9-291320号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1～4に記載の方法を用いたとしても、ニッケル酸化鉱には、スカンジウムのほかに鉄、アルミ、クロム等様々な不純物も含有している。中でも、クロムイオンや3価の形態の鉄イオンは、上記キレート樹脂と強固に吸着する性質を有するため、いったんクロムイオンや3価の鉄イオンがキレート樹脂に吸着すると、該キレート樹脂からクロムや鉄を分離することが難しくなり、その後にキレート樹脂に吸着するスカンジウムの量が減少するため、設備効率が低下する。また、キレート樹脂には、スカンジウムと不純物との両方が吸着しているため、不純物が吸着した後にキレート樹脂を再利用すると、回収されるスカンジウムの品位が低下する等の課題がある。

20

【0010】

また、特許文献5のような溶媒抽出を用いたプロセスをニッケル酸化鉱からニッケルやコバルトを回収した後の酸性溶液からスカンジウムを回収することに適用した場合、工業的にはコスト的に不利となる課題があった。これは、ニッケル酸化鉱石中に含有されるスカンジウムは、ニッケルに比べてもさらにごく微量であり、ニッケルを抽出するのに必要な硫酸添加量から決定されるスラリー濃度では、スラリー中のスカンジウム濃度はせいぜい数～数十 mg/l 程度に留まり、また取り扱う液量は膨大なものになる。

30

【0011】

このような酸性溶液に対して溶媒抽出をそのまま適用すると、抽出対象とする溶液すなわち水相への抽出剤の溶出に伴うロスが無視できず、補充のためのコストや排水のCOD等有機分の除去に要する手間とコストがかかる。さらに膨大な液量を扱うことによる装置規模の拡大等設備投資もかさむものとなる。ニッケル酸化鉱への含有成分によっては例えば鉄やカルシウムあるいはアルミニウム等は溶媒抽出に用いる抽出剤とクラッドを形成しやすい成分があり、これらの成分が多いニッケル酸化鉱石を酸浸出した液を溶媒抽出するのは、操業の安定性を確保する観点からも課題となっていた。

40

【0012】

このように、ニッケル酸化鉱石からスカンジウムも工業的に回収するのに適した方法は見出されなかった。

【0013】

本発明は、ニッケル酸化鉱から高品位のスカンジウムを効率よく回収することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、スカンジウムをキレート樹脂で分離し、さらに溶媒抽出に付すことで高純度なスカンジウム化合物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明では、以下のようなものを提供

50

する。

【0015】

(1) 本発明は、スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高压下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する浸出工程と、前記浸出液に中和剤を加え、中和澱物と中和後液とを得る中和工程と、前記中和後液に硫化剤を添加し、ニッケル硫化物と硫化後液とに分離する硫化工程と、前記硫化後液をキレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得るイオン交換工程と、前記スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る溶媒抽出工程と、前記逆抽出液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈澱物を得るスカンジウム沈澱工程と、前記沈澱物を乾燥し、焙焼して、酸化スカンジウムを得る焙焼工程とを含む、スカンジウム回収方法である。

10

【0016】

(2) また、本発明は、前記キレート樹脂がイミノジ酢酸を官能基とする樹脂であり、前記イオン交換工程が、前記硫化後液を前記キレート樹脂に接触させて前記スカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させる吸着工程と、前記吸着工程でスカンジウムを吸着したキレート樹脂に0.1N以下の硫酸を接触させ、前記吸着工程で前記キレート樹脂に吸着したアルミニウムを除去するアルミニウム除去工程と、前記アルミニウム除去工程を経たキレート樹脂に0.3N以上3N未満の硫酸を接触させ、前記スカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程と、前記スカンジウム溶離工程を経たキレート樹脂に3N以上の硫酸を接触させ、前記吸着工程で前記キレート樹脂に吸着したクロムを除去するクロム除去工程とを含む、(1)に記載のスカンジウム回収方法である。

20

【0017】

(3) また、本発明は、前記抽出剤がトリオクチルホスフィンオキシドを官能基とする有機溶媒であり、前記溶媒抽出工程は、前記スカンジウム溶離液と前記抽出剤とを混合し、スカンジウムを抽出した抽出後有機溶媒と抽残液とに分離する抽出工程と、前記抽出後有機溶媒に、2.0mol/l以上9.0mol/l以下の濃度の塩酸溶液、又は3.5mol/l以上9.0mol/l以下の濃度の硫酸溶液を混合して前記抽出後有機溶媒から不純物を分離して洗浄後有機溶媒を得るスクラビング工程と、前記洗浄後有機溶媒に、2.0mol/l未満の濃度の塩酸溶液、又は、3.5mol/l未満の濃度の硫酸溶液を含有する逆抽出始液を混合し、洗浄後有機溶媒からスカンジウムを逆抽出して前記逆抽出液を得る逆抽出工程とを含む、(1)又は(2)に記載のスカンジウム回収方法である。

30

【0018】

(4) また、本発明は、前記スカンジウム溶離液に中和剤を添加してpHを2以上4以下の範囲に調整し、次いで還元剤を添加し、前記スカンジウム溶離液の酸化還元電位を、銀塩化銀電極を参照電極とする電位で200mVを越えて300mV以下の範囲に調整し、次いで硫酸を添加してpHを1以上2.5以下の範囲に調整することでスカンジウム溶離液のpH調整後液を得、このpH調整後液を用いて前記イオン交換工程を再び行う、(1)から(3)のいずれかに記載のスカンジウム回収方法である。

【0019】

(5) また、本発明は、前記イオン交換工程で得られた前記スカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムをシュウ酸化するシュウ酸化工程をさらに含み、前記シュウ酸化工程は、前記スカンジウム溶離液に中和剤を添加してpHを8以上9以下の範囲に調整し、この調整によって得られる澱物に塩酸を添加して再溶解液を得、次いで前記再溶解液にシュウ酸を添加してシュウ酸スカンジウムの結晶を得、次いで前記結晶を硫酸及び/又は塩酸に溶解することを含み、前記シュウ酸化工程を行った後に前記結晶の溶解液を前記溶媒抽出工程に供する、(1)から(4)のいずれかに記載のスカンジウム回収方法である。

40

【0020】

(6) また、本発明は、前記スカンジウム沈澱工程が前記逆抽出液にシュウ酸を加える工程である、(1)から(5)のいずれかに記載のスカンジウム回収方法である。

50

【 0 0 2 1 】

(7) また、本発明は、前記スカンジウム沈澱工程が、前記逆抽出液に中和剤を加え、pHを8以上9以下の範囲に調整する工程である、(1) から (5) のいずれかに記載のスカンジウム回収方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によると、ニッケル酸化鉱から高品位のスカンジウムを効率よく回収できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】 本発明に係るスカンジウムの回収方法を説明するための図である。

10

【 図 2 】 キレート樹脂に通液した金属含有溶液のpHと、その金属のキレート樹脂への吸着量との関係を示す図である。

【 図 3 】 スカンジウム溶離工程の繰り返し回数と、繰り返し後のスカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムの濃度との関係を示す図である。

【 図 4 】 溶媒抽出工程のスクラビング (洗浄) 工程における洗浄回数と、洗浄液中のスカンジウム又は不純物の濃度との関係を示す図である。

【 図 5 】 溶媒抽出工程での逆抽出の回数と、逆抽出液中の各金属元素濃度との関係を示す図である。

【 図 6 】 溶媒抽出工程のスクラビング (洗浄) 処理に用いる塩酸溶液 (洗浄液) の濃度と洗浄液中のスカンジウム濃度との関係を示す図である。

20

【 図 7 】 溶媒抽出工程の洗浄処理に用いる硫酸溶液 (洗浄液) の濃度と洗浄液中のスカンジウム濃度との関係を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【 0 0 2 5 】

図 1 は、本発明に係るスカンジウムの回収方法を説明するための図である。本発明は、スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高圧下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する浸出工程 S 1 と、上記浸出液に中和剤を加え、中和澱物と中和後液とを得る中和工程 S 2 と、上記中和後液に硫化剤を添加し、ニッケル硫化物と硫化後液とに分離する硫化工程 S 3 と、上記硫化後液をキレート樹脂に接触させて上記スカンジウムを上記キレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得るイオン交換工程 S 4 と、上記スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る溶媒抽出工程 S 6 と、上記逆抽出液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈殿物を得るスカンジウム沈澱工程 S 7 と、この沈殿物を乾燥し、焙焼して、酸化スカンジウムを得る焙焼工程 S 8 とを含む。

30

【 0 0 2 6 】

本発明は、スカンジウムを回収し、精製するにあたり、イオン交換と溶媒抽出とを併用することを特徴とする。本発明の方法を用いることで、不純物をより高品位で分離でき、ニッケル酸化鉱石のような多くの不純物を含有する原料からであっても、コンパクトな設備で安定した操業を行うことができる。

40

【 0 0 2 7 】

なお、必須の態様ではないが、イオン交換工程 S 4 の後、溶媒抽出工程 S 6 に先立ち、イオン交換工程 S 4 で得られたスカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムをシュウ酸化するシュウ酸化工程 S 5 を行ってもよい。

【 0 0 2 8 】

また、必須の態様ではないが、イオン交換工程 S 4 で得たスカンジウム溶離液に中和剤を添加し (工程 S 1 0 1) 、次いで還元剤を添加し (工程 S 1 0 2) 、次いで硫酸を添加

50

する（工程 S 1 0 3）ことでスカンジウム溶離液の pH 調整後液を得、この pH 調整後液を用いてイオン交換工程 S 4 を再び行ってもよい。これらの工程を経ることで、回収されるスカンジウムの品位をいっそう高めることができる。

【 0 0 2 9 】

< 浸出工程 S 1 >

浸出工程 S 1 では、スカンジウム、アルミニウム及びクロムを含有するニッケル酸化鉱物を硫酸とともに加圧容器に装入し、高温高压下で浸出液と浸出残渣とに固液分離する。

【 0 0 3 0 】

浸出工程 S 1 は、従来知られている H P A L プロセスにしたがって行えばよく、例えば、特許文献 1 に記載されている。

【 0 0 3 1 】

< 中和工程 S 2 >

中和工程 S 2 では、浸出工程 S 1 で得られた浸出液に中和剤を加え、中和澱物と中和後液とを得る。スカンジウムやニッケル等の有価金属は中和後液に含まれ、アルミニウムをはじめとした不純物の大部分は中和澱物に含まれる。

【 0 0 3 2 】

中和剤は従来公知のものであれば足り、例えば、炭酸カルシウム、消石灰、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

中和工程では、pH を 1 ～ 4 の範囲に調整することが好ましい。pH が 1 未満であると、中和が不十分であり、中和澱物と中和後液とに分離できない可能性があるため、好ましくない。pH が 4 を超えると、アルミニウムをはじめとした不純物のみならず、スカンジウムやニッケル等の有価金属も中和澱物に含まれるため、好ましくない。

【 0 0 3 4 】

< 硫化工程 S 3 >

硫化工程 S 3 では、中和後液に硫化剤を添加し、硫化物と硫化後液とに分離する。ニッケル、コバルト及び亜鉛等は硫化物に含まれ、スカンジウム等は硫化後液に含まれる。

【 0 0 3 5 】

硫化剤は従来公知のものであれば足り、例えば、硫化水素ガス、硫化ナトリウム、水素化硫化ナトリウム等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

< イオン交換工程 S 4 >

イオン交換工程 S 4 では、硫化後液をキレート樹脂に接触させてスカンジウムをキレート樹脂に吸着させ、スカンジウム溶離液を得る。イオン交換工程 S 4 の態様は特に限定されるものではないが、イオン交換工程 S 4 は、硫化後液をキレート樹脂に接触させてスカンジウムを前記キレート樹脂に吸着させる吸着工程 S 4 1 と、この吸着工程 S 4 1 でスカンジウムを吸着したキレート樹脂に 0 . 1 N 以下の硫酸を接触させ、吸着工程 S 4 1 でキレート樹脂に吸着したアルミニウムを除去するアルミニウム除去工程 S 4 2 と、このアルミニウム除去工程 S 4 2 を経たキレート樹脂に 0 . 3 N 以上 3 N 未満の硫酸を接触させ、スカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程 S 4 3 と、このスカンジウム溶離工程 S 4 3 を経たキレート樹脂に 3 N 以上の硫酸を接触させ、吸着工程 S 4 1 でキレート樹脂に吸着したクロムを除去するクロム除去工程 S 4 4 とを含むことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

[吸着工程 S 4 1]

吸着工程 S 4 1 では、硫化後液をキレート樹脂に接触させてスカンジウムをキレート樹脂に吸着させる。

【 0 0 3 8 】

キレート樹脂の種類は特に限定されるものでないが、イミノジ酢酸を官能基とする樹脂であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

ところで、pH 範囲が低いほど、ニッケル酸化鉱に含まれる不純物の吸着量は少なくなる。そのため、できるだけ低い pH 領域の液をキレート樹脂に通液することで、不純物のキレート樹脂への吸着を抑制できる。しかしながら、pH が 2 未満であると、不純物の吸着量だけでなく、スカンジウムの吸着量も少なくなる。そのため、極端に低い pH 領域の液を樹脂に通液して吸着させるのは好ましくない。

【 0 0 4 0 】

[アルミニウム除去工程 S 4 2]

アルミニウム除去工程 S 4 2 では、吸着工程 S 4 1 でスカンジウムを吸着したキレート樹脂に 0 . 1 N 以下の硫酸を接触させ、吸着工程 S 4 1 でキレート樹脂に吸着したアルミニウムを除去する。

10

【 0 0 4 1 】

アルミニウムを除去する際、pH を 1 ~ 2 . 5 の範囲に維持することが好ましく、1 . 5 ~ 2 . 0 の範囲に維持することがより好ましい。pH が 1 未満であると、アルミニウムだけでなく、スカンジウムもキレート樹脂から除去されるため、好ましくない。pH が 2 . 5 を超えると、アルミニウムが適切にキレート樹脂から除去されないため、好ましくない。

【 0 0 4 2 】

[スカンジウム溶離工程 S 4 3]

スカンジウム溶離工程 S 4 3 では、アルミニウム除去工程 S 4 2 を経たキレート樹脂に 0 . 3 N 以上 3 N 未満の硫酸を接触させ、スカンジウム溶離液を得る。

20

【 0 0 4 3 】

スカンジウム溶離液を得る際、溶離液に用いる硫酸の規定度を 0 . 3 N 以上 3 N 未満の範囲に維持することが好ましく、0 . 5 N 以上 2 N 未満未満の範囲に維持することがより好ましい。規定度が 3 N 以上であると、スカンジウムだけでなく、クロムもスカンジウム溶離液に含まれてしまうため、好ましくない。規定度が 0 . 3 N 未満であると、スカンジウムが適切にキレート樹脂から除去されないため、好ましくない。

【 0 0 4 4 】

[クロム除去工程 S 4 4]

クロム除去工程 S 4 4 では、スカンジウム溶離工程 S 4 3 を経たキレート樹脂に 3 N 以上の硫酸を接触させ、吸着工程 S 4 1 でキレート樹脂に吸着したクロムを除去する。

30

【 0 0 4 5 】

クロムを除去する際、溶離液に用いる硫酸の規定度が 3 N を下回ると、クロムが適切にキレート樹脂から除去されないため、好ましくない。

【 0 0 4 6 】

[鉄除去工程]

また、図示していないが、ニッケル酸化鉱に、不純物として鉄が含まれている場合がある。この場合、アルミニウム除去工程 S 4 2 に先立ち、吸着工程 S 4 1 でスカンジウムを吸着したキレート樹脂に、アルミニウム除去工程 S 4 2 で使用する硫酸の規定度よりも小さい規定度の硫酸を接触させ、吸着工程 S 4 1 でキレート樹脂に吸着した鉄を除去することが好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

鉄を除去する際、pH を 1 ~ 3 の範囲に維持することが好ましい。pH が 1 未満であると、鉄だけでなく、スカンジウムもキレート樹脂から除去されるため、好ましくない。pH が 3 を超えると、鉄が適切にキレート樹脂から除去されないため、好ましくない。

【 0 0 4 8 】

< スカンジウム溶離液のキレート樹脂への再吸着 >

また、必須の態様ではないが、スカンジウム溶離工程 S 4 3 で得たスカンジウム溶離液に中和剤を添加して pH を 2 以上 4 以下の範囲、好ましくは pH 3 を中心とした 2 . 7 ~ 3 . 3 の範囲に調整し (工程 S 1 0 1)、次いで還元剤を添加し (工程 S 1 0 2)、次いで硫酸を添加して pH を 1 以上 2 . 5 以下の範囲、好ましくは pH 2 を中心とした 1 . 7

50

～ 2 . 3 の範囲に調整する（工程 S 1 0 3 ）ことでスカンジウム溶離液の pH 調整後液を得、この pH 調整後液を用いて上記吸着工程 S 4 1、上記アルミニウム除去工程 S 4 2 及び上記スカンジウム溶離工程 S 4 3 を再び行うことが好ましい。これらの工程を経ることで、回収されるスカンジウムの品位をいっそう高めることができる。また、スカンジウム溶離液からスカンジウムを分離する際の薬剤コストや設備規模を縮減できる。

【 0 0 4 9 】

還元剤の添加は、酸化還元電位（ORP）が銀塩化銀電極を参照電極とする値で 2 0 0 mV を越えて 3 0 0 mV 以下となる範囲に維持するように行うことが好ましい。酸化還元電位が 2 0 0 mV 以下であると、添加された硫化剤に由来する硫黄分が微細な固体として析出し、硫化後の濾過工程で濾布を目詰まりさせて固液分離を悪化させ生産性の低下原因となったり、キレート樹脂に再通液する際に、樹脂塔内で目詰まりや液流れの偏りを生じ均一な通液が行えない等の原因となり得る。一方、酸化還元電位が 3 0 0 mV を超えると、残留する鉄イオン等が樹脂に吸着しスカンジウムの吸着を阻害する等の問題を生じ得る。

10

【 0 0 5 0 】

中和剤は従来公知のものであれば足り、例えば、炭酸カルシウム等が挙げられる。また、還元剤は従来公知のものであれば足り、例えば、硫化水素ガス、硫化ナトリウム等の硫化剤や二酸化硫黄ガス、ヒドラジン、金属鉄等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

スカンジウム溶離液のキレート樹脂への再吸着を行うにあたり、キレート樹脂は、すでに使用したものを再使用してもよいし、新たなキレート樹脂を使用してもよいが、不純物のコンタミを防止する観点から、クロム除去工程 S 4 4 を経たキレート樹脂を再使用するか、新たなキレート樹脂を使用することが好ましい。特に、クロム除去工程 S 4 4 を経たキレート樹脂を再使用することで、不純物のコンタミを防止できるだけでなく、キレート樹脂の使用量を抑えられる。

20

【 0 0 5 2 】

< スカンジウム溶離液の精製 >

スカンジウム溶離工程 S 4 3 によって得られたスカンジウム溶離液に対して再びスカンジウム溶離工程 S 4 3 を行うことで、スカンジウム溶離液の濃度を高めることができる。

【 0 0 5 3 】

スカンジウム溶離工程 S 4 3 を数多く繰り返すほど、回収されるスカンジウムの濃度が高まるが、多く繰り返し過ぎても、回収されるスカンジウムの濃度の上昇の程度が小さくなるため、工業的には、スカンジウム溶離工程 S 4 3 を繰り返す回数は 8 回以下であることが好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

< シュウ酸化工程 S 5 >

必須の態様ではないが、スカンジウム溶離液に含まれる不純物を除くため、イオン交換工程 S 4 の後、溶媒抽出工程 S 6 に先立ち、スカンジウム溶離工程 S 4 3 で得られたスカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムをシュウ酸化するシュウ酸化工程 S 5 を行うことが好ましい。

40

【 0 0 5 5 】

シュウ酸化工程 S 5 では、スカンジウム溶離工程 S 4 3 で得られたスカンジウム溶離液に中和剤（水酸化物）を添加して pH を 8 以上 9 以下の範囲に調整し、水酸化スカンジウムの沈澱を生成させ、固液分離する。次いで、水酸化スカンジウム（澱物）に塩酸溶液を添加してスカンジウムを塩酸酸性溶液（再溶解液）として再溶解する。次いで、この塩酸酸性溶液にシュウ酸を添加し、シュウ酸スカンジウムの結晶として沈澱させ、次いでこの結晶を硫酸及び / 又は塩酸に溶解し、溶媒抽出工程 S 6 に付す。

【 0 0 5 6 】

シュウ酸の pH は特に限定されるものでないが、例えば、1 . 0 ～ 1 . 5 の範囲であることが好ましい。pH が低すぎると、酸の使用量が増え、コストアップにつながるため、

50

好ましくない。pHが高すぎると、再溶解液中に含まれる不純物が沈殿し、スカンジウム純度を下げてしまう可能性があるため、好ましくない。

【 0 0 5 7 】

シュウ酸化工程 S 5 を設けることにより、スカンジウム溶離液に含まれる不純物を大幅に除去でき、イオン交換工程 S 4 や溶媒抽出工程 S 6 に係る工数を軽減できる。また、溶媒抽出に付す始液の濃度を任意に調整することができるため、溶媒抽出工程 S 6 の設備規模の縮小による設備投資の削減や、始液濃度の安定化により操業を安定化できるという効果も有する。

【 0 0 5 8 】

< 溶媒抽出工程 S 6 >

10

溶媒抽出工程 S 6 では、スカンジウム溶離液を抽出剤に接触させ、逆抽出液を得る。溶媒抽出工程 S 6 の態様は特に限定されないが、スカンジウム溶離液と抽出剤とを混合し、スカンジウムを抽出した抽出後有機溶媒と抽残液とに分離する抽出工程 S 6 1 と、この抽出後有機溶媒に塩酸溶液又は硫酸溶液を混合して抽出後有機溶媒から不純物を分離して洗浄後有機溶媒を得るスクラビング工程 S 6 2 と、この洗浄後有機溶媒に逆抽出始液を混合し、洗浄後有機溶媒からスカンジウムを逆抽出して逆抽出液を得る逆抽出工程 S 6 3 とを含むことが好ましい。溶媒抽出工程 S 6 を行うことで、スカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムの純度をよりいっそう高めることができる。

【 0 0 5 9 】

[抽出工程 S 6 1]

20

抽出工程では、スカンジウム溶離液と、抽出剤を含む有機溶媒とを混合して、有機溶媒中にスカンジウムを選択的に抽出する。抽出剤には様々な種類があるが、スカンジウムとの選択性から、リンを含む溶媒和抽出剤、具体的には、トリオクチルホスフィンオキシド (T O P O) を用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

トリオクチルホスフィンオキシドには、アルキル鎖が異なる種々のトリアルキルホスフィンオキシド類が存在するが、何れのものであっても好適に使用することができる。

【 0 0 6 1 】

抽出時は、例えば炭化水素系の有機溶媒等で希釈して使用することが好ましい。有機溶媒中の T O P O の濃度としては、特に限定されないが、スカンジウムの抽出能力は濃度が 5 体積 % では 1 . 8 g / l 程度であり、 4 0 体積 % では 1 1 . 4 g / l 程度なので、抽出、逆抽出時の相分離性等を考慮すると、T O P O の有機溶媒中の濃度としては、5 体積 % 以上 2 0 体積 % 以下であることが好ましく、特に 1 0 体積 % 前後がより好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

[スクラビング (洗浄) 工程 S 6 2]

必須の態様ではないが、スカンジウムを抽出した溶媒中にスカンジウム以外の不純物元素が共存する場合には、抽出液を逆抽出する前に、有機溶媒 (有機相) にスクラビング (洗浄) 処理を施し、不純物元素を水相に分離して抽出剤から除去することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

スクラビングに用いる溶液 (洗浄溶液) には、塩酸溶液や硫酸溶液を使用することができる。塩酸溶液を用いる場合は 2 . 0 m o l / l 以上 9 . 0 m o l / l 以下の濃度範囲が好ましく、硫酸溶液を用いる場合は 3 . 5 m o l / l 以上 9 . 0 m o l / l 以下の濃度範囲が好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

洗浄段数 (回数) としては、有機相 (O) と水相 (A) の相比 $O / A = 1$ とした場合、不純物元素の種類、濃度にも依存するが、3 ~ 5 段の段数があればほぼすべての元素を分析下限未満まで分離できる。

【 0 0 6 5 】

[逆抽出工程 S 6 3]

逆抽出工程 S 6 3 では、スカンジウムを抽出した有機溶媒から、スカンジウムを逆抽出

50

する。逆抽出工程 S 6 3 では、有機溶媒に、水又は低濃度の酸溶液を逆抽出溶液（逆抽出始液）として用いて混合することで抽出時の逆反応を進行させ、スカンジウムを含む逆抽出後液が得られる。

【 0 0 6 6 】

逆抽出始液は水であってもよいが、有機相との相分離が不良となる可能性がある。このため、逆抽出始液として、低濃度の酸溶液を用いる事が好ましい。酸溶液としては、塩酸溶液、硫酸溶液を用いることができる。塩酸溶液では 2 . 0 m o l / l 未満、硫酸溶液では 3 . 5 m o l / l 未満の濃度とすることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

< スカンジウムの回収 >

10

溶媒抽出工程 S 6 の後、逆抽出後液に中和剤又はシュウ酸を加え、沈殿物を得るスカンジウム沈澱工程 S 7 と、上記沈殿物を水で洗浄し、乾燥し、焙焼することで、酸化スカンジウムを得る焙焼工程 S 8 とが行われる。これらの工程を経ることで、ニッケル酸化鉱から酸化スカンジウムを回収できる。

【 0 0 6 8 】

[スカンジウム沈澱工程 S 7]

逆抽出後液に中和剤を加える場合、中和剤は従来公知のものであれば足り、例えば、炭酸カルシウム、消石灰、水酸化ナトリウム等が挙げられるが、逆抽出始液が硫酸溶液である場合、中和剤がカルシウム塩であると、中和によって石膏が生成されるため、中和剤は水酸化ナトリウムであることが好ましい。

20

【 0 0 6 9 】

逆抽出後液に中和剤を加える場合、スカンジウム沈澱工程 S 7 では、p H を 8 以上 9 以下の範囲に調整することが好ましい。p H が 8 未満であると、中和が不十分であり、スカンジウムを十分に回収できない可能性があるため、好ましくない。p H が 9 を超えると、中和剤の使用量が増え、コストアップにつながるため、好ましくない。

【 0 0 7 0 】

逆抽出後液にシュウ酸を加えることで、中和剤を加える場合よりもいっそう高品位なスカンジウムを回収できる。シュウ酸の添加量は特に限定されるものでないが、逆抽出後液に含まれるスカンジウム量に対して計算量で 1 . 0 5 倍以上 1 . 2 倍以下であることが好ましい。1 . 0 5 倍未満であると、逆抽出後液に含まれるスカンジウムの全量を回収できない可能性があるため、好ましくない。1 . 2 倍を超えると、コストアップにつながる可能性のほか、過剰なシュウ酸の分解に必要な酸化剤、例えば次亜塩素ソーダの使用量が増えるため、好ましくない。

30

【 0 0 7 1 】

[焙焼工程 S 8]

焙焼工程 S 8 は、スカンジウム沈澱工程 S 7 で得られた沈殿物を水で洗浄し、乾燥し、焙焼する工程である。焙焼工程 S 8 を経ることで、極めて高品位な酸化スカンジウムを得ることができる。

【 0 0 7 2 】

焙焼の条件は特に限定されるものでないが、例えば、管状炉に入れて約 9 0 0 で 2 時間程度加熱すればよい。

40

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 7 4 】

< 予備試験 > 硫酸の p H と金属のキレート樹脂への吸着量との関係

【表 1】

	金 属	濃 度
組 成	スカンジウム (Sc)	0.3mmol/l
	アルミニウム (Al)	0.1mol/l
	クロム (Cr)	0.01mol/l
	鉄 (Fe)	0.03mol/l

10

【0075】

硫酸の pH と金属のキレート樹脂への吸着量との関係を調べるため、表 1 に記載の金属の特級試薬を 0.1 ~ 3 N の硫酸に溶かし、その溶液を、イミノ酢酸を官能基とするキレート樹脂（製品名：ダイヤイオン CR11，三菱化学（株）製）を充填したカラムに通液した。樹脂量は 4 ml とし、通液は SV が 8 となるように、毎分 0.53 ml の流量とし、240 ml（Bed Volume：BV = 60）まで通液した。金属は、スカンジウム (Sc)，アルミニウム (Al)，クロム (Cr)，鉄 (Fe) の 4 種類とし、溶液中の金属の濃度はそれぞれ 0.3 mmol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L、0.03 mol/L とした。また、濃硫酸に溶かした後の溶液は、消石灰を添加して pH を 0.5，1.0，1.5，2.0，3.0，4.0 の 6 種類に調整した上で上記カラムに通液した。また、液温は 60 とした。

20

【0076】

このときのキレート樹脂への付着量を、溶離液量と、溶離液に含まれる金属の濃度とを測定することによって算出した。結果を図 2 に示す。図 2 の横軸は、通液した金属含有溶液の pH を示し、縦軸（左）は、キレート樹脂 1 リットルに対する金属の吸着量を示す（単位：mmol/L）。また、図 2 の縦軸（右）は、不純物の吸着量に対するスカンジウムの吸着量の比を示す。例えば、Sc/Al は、アルミニウムの吸着量に対するスカンジウムの吸着量の比を示し、Sc/Cr は、クロムの吸着量に対するスカンジウムの吸着量の比を示し、Sc/Fe は、鉄の吸着量に対するスカンジウムの吸着量の比を示す。

30

【0077】

図 2 によると、金属の種類によって、キレート樹脂に吸着するための好適な pH が異なることが分かる。例えば、金属が鉄であれば、比較的高い pH でキレート樹脂に吸着し易く、金属がアルミニウムであれば、金属が鉄である場合に次いで高い pH でキレート樹脂に吸着し易く、金属がスカンジウムであれば、金属がアルミニウムである場合に次いで高い pH でキレート樹脂に吸着し易く、金属がクロムであれば、最も低い pH でキレート樹脂に吸着し易いことが分かる。

【0078】

このことから、吸着工程 S4 の後、キレート樹脂に対し、pH が異なる硫酸溶液を段階的に通液することで、キレート樹脂から不純物を適切に除去し、かつ、スカンジウムを効率よく回収できるものと推察される。

40

【0079】

<実施例 1> キレート樹脂に吸着したクロムの除去

[浸出工程 S1]

まず、ニッケル酸化鉱を濃硫酸とともにオートクレーブに装入し、245 の条件下で 1 時間かけてスカンジウムやニッケル等の有価金属を含有するスラリーを生成させ、このスラリーから上記有価金属を含有する浸出液と、浸出残渣とに固液分離した。

【0080】

50

〔中和工程 S 2〕

そして、この浸出液に炭酸カルシウムを添加して pH を 1 ~ 4 の範囲に調整し、中和澱物と中和後液とを得た。スカンジウムやニッケル等の有価金属は中和後液に含まれ、アルミニウムをはじめとした不純物の大部分は中和澱物に含まれる。

【0081】

〔硫化工程 S 3〕

続いて、中和後液に硫化水素ガスを吹き込み、ニッケルやコバルトや亜鉛を硫化物として硫化後液と分離した。

【0082】

〔イオン交換工程 S 4〕

10

〔吸着工程 S 4 1〕

この硫化後液に中和剤として消石灰を添加して pH を 1.6 に調整した。この吸着液の組成は、Ni : 0.036 g / l, Mg : 6.5 g / l, Mn : 2.8 g / l, Fe : 1 g / l, Al : 2.3 g / l, Cr : 0.037 g / l, Sc : 0.014 g / l であった。次いで、この吸着液を、上記キレート樹脂 CR 1 1 型を充填したカラムに通液した。樹脂量は 4 ml とし、通液は SV が 8 となるように、毎分 0.53 ml の流量とし、240 ml (Bed Volume : BV = 60) まで通液した。なお、液温は 60 とした。

【0083】

〔アルミニウム除去工程 S 4 2〕

20

次に、このキレート樹脂に、濃度 0.1 N の硫酸溶液 80 ml を (SV が 40 となる) 毎分 2.7 ml の流量で通液した。カラムから排出された残留したアルミの多い洗浄液は、アルミ洗浄液として貯液し、一部をサンプリングして ICP で分析した。

分析値は、Ni : 7 mg / l、Mg : 1 mg / l、Mn : 4 mg / l、Fe : 1 mg / l、Al : 84 mg / l、Sc : 3 mg / l であった。Cr、Ca は下限以下であった。

【0084】

〔スカンジウム溶離工程 S 4 3〕

その後、キレート樹脂に、濃度 1 N の硫酸溶液 40 ml を (SV が 40 となる) 毎分 8 ml の流量で通液した。カラムから排出された溶離液は、スカンジウム溶離液として貯液しサンプリングして分析した。

30

分析値は、Ni : 5 mg / l、Fe : 126 mg / l、Al : 4 mg / l、Cr : 10 mg / l、Sc : 43 mg / l であった。Mn、Ca は下限以下だった。単純計算したスカンジウム品位は、67% となる。

【0085】

〔クロム除去工程 S 4 4〕

最後に、キレート樹脂に、濃度 3 N の硫酸溶液 80 ml を (SV が 40 となる) 毎分 2.6 ml の流量で通液した。カラムから排出された洗浄液は、クロム洗浄液として貯液しサンプリングして分析した。

分析値は、Fe : 2 mg / l、Cr : 30 mg / l であった。Ni、Mg、Mn、Al、Ca、Sc は下限以下であった。

40

【0086】

〔クロム除去工程 S 4 4 を経たキレート樹脂の再利用〕

クロム洗浄後のキレート樹脂を、水 40 ml を毎分 2.6 ml の流量で流して洗浄し、上記吸着処理 S 4 に反復して使用することを複数回繰り返した。その結果、上記吸着処理 S 4 に反復して使用しても、新たなキレート樹脂に交換する場合と同程度に高品位のスカンジウムを回収できることが確認された。

【0087】

〔溶媒抽出工程 S 6〕

〔抽出工程 S 6 1〕

上記イオン交換工程で得たスカンジウム溶離液 103 リットルと、トリオクチルホスフ

50

インオキシド (T O P O) (北興化学工業 (株) 製) を溶剤シェルゾール A (シェル化学 (株) 社製) で 1 3 体積 % 濃度で溶解した有機溶媒 2 . 6 リットル、とを混合して 6 0 分攪拌し、スカンジウムを含む抽出有機相を得た。なお、抽出残液中のスカンジウム濃度は 0 . 1 m g / l 未満であり、抽出率は 9 9 . 8 % 以上であった。

また抽出時にクラッドを形成することはなく、静置後の相分離も迅速に進行した。

【 0 0 8 8 】

[スクラビング (洗浄) 工程 S 6 2]

次に、抽出工程で得られたスカンジウムを含む 2 . 6 リットルの有機溶媒 (抽出有機相) に、濃度 6 . 5 m o l / l の塩酸溶液を、相比 (O / A) が 1 の比率となる 2 . 6 リットル混合し、10 分間攪拌して洗浄した。その後、静置して水相を分離し、有機相は再び濃度 6 . 5 m o l / l の新たな塩酸溶液 2 . 6 リットルと混合して洗浄し、同様に水相を分離した。このような洗浄操作を合計 3 回繰り返した。

10

【 0 0 8 9 】

図 4 は、有機溶媒に対する洗浄回数と洗浄液中の金属イオン濃度の関係を示す。図 4 に示されるように、抽出有機相を 3 回洗浄することにより、溶出する不純物金属濃度を 0 . 0 0 1 g / l 以下のレベルまで除去できた。一方で、スカンジウムについては、0 . 0 1 g / l の桁のロスに留まり、有機溶媒に抽出したスカンジウムを水相に分離させずに、不純物のみを効果的に除去できることが分かった。

【 0 0 9 0 】

[逆抽出工程 S 6 3]

次に、洗浄後の抽出有機相に、濃度 1 % (約 0 . 3 m o l / l) の塩酸溶液を用いて、相比 O / A = 1 / 1 の比率となるように混合して 2 0 分攪拌し、スカンジウムを水相に逆抽出した。その後、静置して水相を分離し、再び濃度 1 % の新たな塩酸溶液を用いて同様に混合し、水相を分離した。このような逆抽出操作を 3 回繰り返した。

20

【 0 0 9 1 】

図 5 は、逆抽出操作の回数と逆抽出液中の水相の各金属イオン濃度の関係を示す。3 回の逆抽出後の液 (逆抽出後液) 中の合計スカンジウム量は、原液中に含まれた量の 9 8 . 3 % となり、ほとんど抽出できた。また図 5 から不純物元素はニッケルを除くとすべて 0 . 1 m g / l 未満まで低減できた。

【 0 0 9 2 】

[スカンジウム沈澱工程 S 7]

上記の溶媒抽出工程 S 6 で得た逆抽出後液を合わせ、これに水酸化ナトリウムを添加して p H を 8 ~ 9 の間に維持し、水酸化スカンジウムの沈澱を生成した。この澱物を固液分離し、ついで、純水をかけて洗浄し、得た沈澱物を X 線回折装置で同定したところ、水酸化スカンジウム (S c (O H) ₃) の形態であることを確かめた。

30

【 0 0 9 3 】

[焙焼工程 S 8]

上記のスカンジウム沈澱工程で得た水酸化スカンジウム 1 0 0 グラムを、高純度マグネシア製のボートに移して石英管の管状炉内に入れ、空気を毎分 2 リットルの流量で送りながら 8 5 0 °C に昇温し、昇温後 2 時間加熱を維持して、水酸化スカンジウムを焙焼して焙焼物を得た。その後、得た焙焼物を室温まで冷却して取り出し、X 線回折ならびに発光分光分析法によって形態と不純物品位を分析した。

40

【 0 0 9 4 】

その結果得た焙焼物の形態は S c ₂ O ₃ であり、また主要な不純物は全て 1 p p m 未満にまで除去され、発光分光分析で検出された元素は、それぞれ、鉄 (F e) が 4 p p m、カルシウム (C a)、マグネシウム (M g)、アンチモン (S b)、ケイ素 (S i) はいずれも 1 p p m 未満となる等、9 9 . 9 9 % を超える高品質な酸化スカンジウムが得られた。

【 0 0 9 5 】

< 比較例 >

50

クロム除去工程 S 4 4 を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で各工程を行った。そして、実施例 1 と同じ条件でキレート樹脂を再利用した。しかしながら、クロムがキレート樹脂から十分に溶離されていないため、実施例 1 に比べ、キレート樹脂へのスカンジウムの吸着量が低下し、実施例 1 に比べ、回収されるスカンジウムの品位が低下した。

【 0 0 9 6 】

< 実施例 2 > スカンジウム溶離工程 S 4 3 で得たスカンジウム溶離液の再吸着

実施例 1 で得たスカンジウム溶離液の pH を 3 に調整し、次いで酸化還元電位が銀塩化銀電極を参照電極とする値で - 2 0 0 m V 以下になるように、還元剤を添加し、次いで pH が 1 ~ 2 . 5 の範囲になるように硫酸で調整した。

10

【 0 0 9 7 】

次いで、上記実施例 1 と同じ種類のキレート樹脂 4 m l に、実施例 1 と同じ通液条件でスカンジウム溶離液を通液し、次いで実施例 1 と同じ 0 . 1 N、1 N、3 N の濃度の硫酸溶液でそれぞれ洗浄・溶離し、再吸着アルミ洗浄液、再吸着スカンジウム溶離液、再吸着クロム溶離液を得た。

【 0 0 9 8 】

再吸着アルミ洗浄液の組成は A l が 3 m g / l、S c が 0 . 2 4 g / l で、それ以外の上述の元素はいずれも下限以下だった。

再吸着スカンジウム溶離液の組成は、F e が 1 m g / l、S c が 0 . 4 g / l でそれ以外は下限だった。スカンジウム品位として 9 9 . 8 % の品位が得られた。

20

再吸着クロム溶離液の組成は、F e と S c が共に 1 m g / l で、それ以外の元素はいずれも下限以下だった。

再吸着させることでスカンジウムの品位が向上することが確認された。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 3 > スカンジウム溶離液の精製

スカンジウム溶離工程 S 4 3 を複数回繰り返し、スカンジウム溶離液を精製した。すなわち、スカンジウム溶離工程 S 4 3 によって得られたスカンジウム溶離液に対して再びスカンジウム溶離工程 S 4 3 を行い、スカンジウムの濃度を高めた上で再度スカンジウム溶離液の組成を測定した。

【 0 1 0 0 】

30

このときの結果を図 3 に示す。図 3 の横軸は、スカンジウム溶離工程 S 4 3 を繰り返した回数を示し、縦軸は、繰り返し後のスカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムの濃度を示す。なお、図 3 の点線は、最小自乗法による近似直線である。図 3 によると、スカンジウム溶離工程 S 4 3 を数多く繰り返すほど、回収されるスカンジウムの濃度が高まるが、多く繰り返し過ぎても、回収されるスカンジウムの濃度の上昇の程度が小さくなるため、工業的には、スカンジウム溶離工程 S 4 3 を繰り返す回数は 8 回以下であることが好ましいことが分かる。

【 0 1 0 1 】

< 実施例 4 > スカンジウム沈澱工程 S 7 において、逆抽出液にシュウ酸を加えた場合

上記実施例 1 と同じ条件で処理し、溶媒抽出工程 S 6 で得た逆抽出後液に対し、逆抽出後液に含まれるスカンジウム量に対して計算量で 2 倍となるシュウ酸・2 水和物（三菱ガス（株）製）の結晶を溶解し、6 0 分攪拌混合してシュウ酸スカンジウムの白色結晶性沈殿を生成させた。そして、生成した白色結晶性沈殿を吸引濾過し、純水を用いて洗浄し、1 0 5 °C で 8 時間乾燥させた。

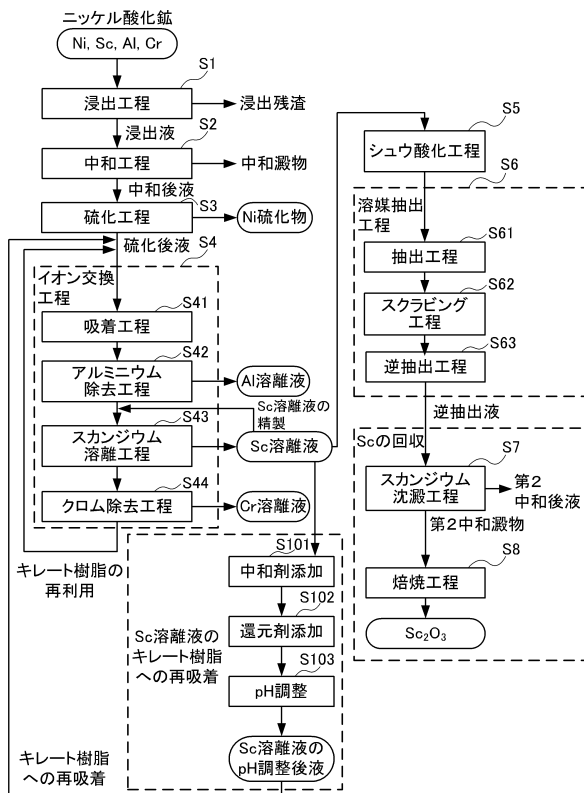
40

【 0 1 0 2 】

続いて、乾燥したシュウ酸塩を、実施例 1 と同じ方法で焙焼し発光分光分析法によって分析した。その結果、鉄についても 1 p p m 以下まで低減できた。また、クロムと硫黄に対しては良好な分離性を示し、その他リン、硫黄、セレン、ウラン、サマリウムの分離にも効果が見られた。

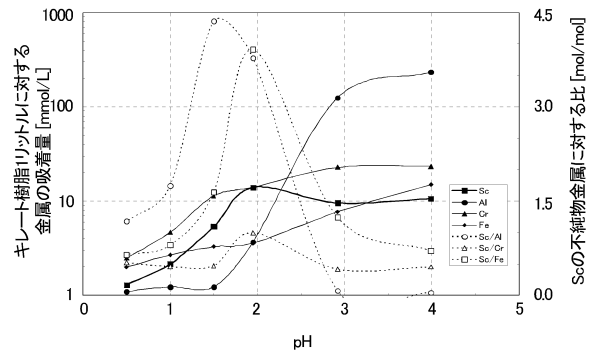
【図 1】

(本発明に係るスカンジウム回収方法のフローチャート)



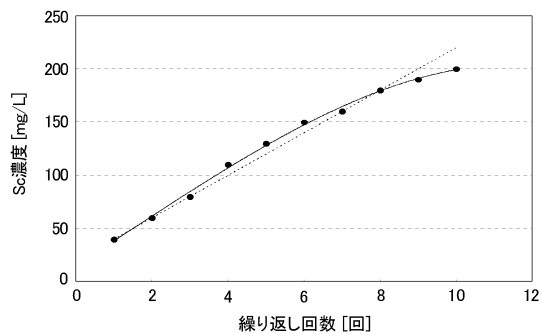
【図 2】

キレート樹脂に通液した金属含有溶液のpHと、その金属のキレート樹脂への吸着量との関係



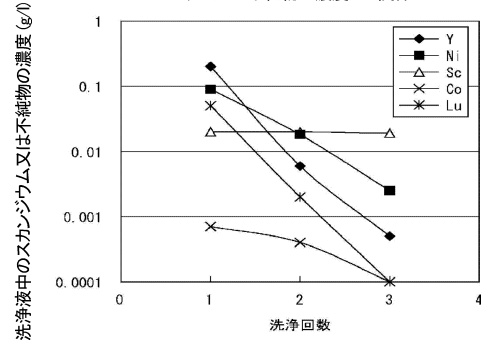
【図 3】

スカンジウム溶離工程の繰り返し回数と、繰り返し後のスカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムの濃度との関係

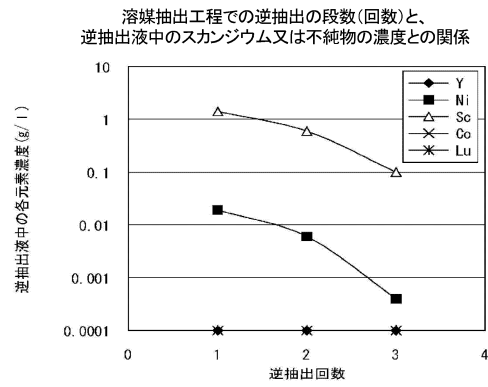


【図 4】

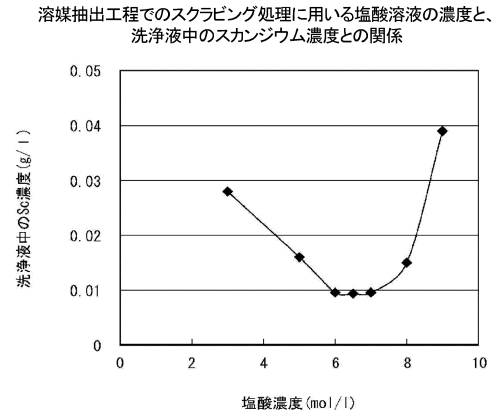
溶媒抽出工程でのスクラビング (洗浄) 回数と、スカンジウム又は不純物の濃度との関係



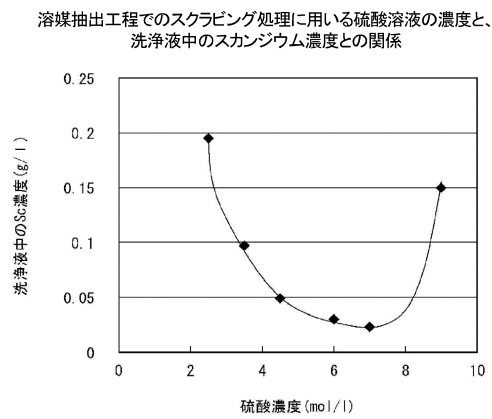
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 B 3/00 R

(56)参考文献 特開平 9 - 1 9 4 2 1 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 1 4 6 8 5 (W O , A 1)
特開平 1 - 1 0 8 1 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 2 B 5 9 / 0 0
C 2 2 B 3 / 0 4
C 2 2 B 3 / 2 6
C 2 2 B 3 / 4 2
C 2 2 B 3 / 4 4