

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6874547号  
(P6874547)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月26日(2021.4.26)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/44 1 O 1 A
B O 1 D 61/14 (2006.01)	B O 1 D 61/14 5 0 0
B O 1 D 63/02 (2006.01)	B O 1 D 63/02
B O 1 D 65/02 (2006.01)	B O 1 D 65/02 5 2 0
請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-113796 (P2017-113796)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成29年6月8日(2017.6.8)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2018-204088 (P2018-204088A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	令和2年3月11日(2020.3.11)		弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	向川原 弘
			東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 幹
			東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 スカンジウムの回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケル酸化鉱石を酸により浸出して得られたスカンジウムを含有する酸性溶液から、スカンジウムと不純物とを分離して、高純度のスカンジウムを回収する、スカンジウムの回収方法であって、

前記酸性溶液にpHが3.5~4.5の範囲となるように中和剤を添加して、中和処理を施すことで、スカンジウムと不純物とを含む1次中和スラリーを生成させ、固液分離により、不純物が濃縮された1次中和澱物と、スカンジウムが濃縮された1次中和濾液とを得る第1の中和工程と、

得られた前記1次中和濾液にpHが5.5~6.5の範囲となるように中和剤を添加して中和処理を施すことで2次中和スラリーを生成させ、固液分離により、水酸化スカンジウムを主成分とする2次中和澱物と、不純物を含む2次中和濾液とを得る第2の中和工程と、

得られた前記2次中和澱物に酸を添加して水酸化物溶解液を得る水酸化物溶解工程と、を有する濃縮工程を含み、

前記第1の中和工程における固液分離に際しては、前記1次中和スラリーに対し、濾材として、分画粒径が0.01μm~0.05μmである濾過膜を用いた濾過処理を施して、1次中和澱物と1次中和濾液とを分離する

スカンジウムの回収方法。

【請求項2】

前記濾過膜は、中空糸膜である

請求項 1 に記載のスカンジウムの回収方法。

【請求項 3】

前記濾過膜は、前記 1 次中和スラリーにおける前記 1 次中和澱物を構成する固体粒子の  
中位径の  $1/500 \sim 1/50$  の大きさに相当する直径の貫通孔を備える

請求項 1 又は 2 に記載のスカンジウムの回収方法。

【請求項 4】

前記第 1 の中和工程では、前記濾過膜を複数基用いて複数段の濾過処理を施し、  
少なくとも、

1 段目の濾過処理では、1 基目の濾過膜を用いて前記 1 次中和スラリーを濾過すること  
により、該 1 基目の濾過膜の表面に前記 1 次中和澱物を付着させて分離し、

2 段目の濾過処理では、前記 1 基目の濾過膜から分離した前記 1 次中和澱物を、2 基目  
の濾過膜を用いて濾過する

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のスカンジウムの回収方法。

【請求項 5】

前記濾過膜を用いて前記 1 次中和スラリーに対する濾過処理を施した後、該 1 次中和ス  
ラリーの濾過方向とは逆の方向から、該濾過膜に対して水又は空気を流通させる

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のスカンジウムの回収方法。

【請求項 6】

前記濾過膜を通過する前記 1 次中和濾液の流量を測定し、該濾過膜の使用を開始したと  
きの流量の  $60\% \sim 90\%$  の割合に相当する流量となった場合に、該濾過膜に対して硫酸  
による洗浄処理を施す

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のスカンジウムの回収方法。

【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に関し、より詳しくは、不純物成分を効率的に分離  
除去して高純度のスカンジウムを回収することができる方法に関するものである。

【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な元素で  
ある。しかしながら、その生産量は少なく、しかも高価であるため、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石には、少量のニッケルと  
微量のスカンジウムが含まれている。近年、ニッケル酸化鉱石がニッケル原料として工業  
的に利用できるようになり、ニッケル酸化鉱石からスカンジウムを工業的に回収する方  
法も研究されるようになった。

【0004】

ニッケル酸化鉱石を原料として用いる方法として、原料のニッケル酸化鉱石を硫酸と共  
に加圧容器に装入し、 $240 \sim 260$  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 H P A L プロセスが実用化されている。この H P A L プロ  
セスでは、得られた浸出液に中和剤を添加することで不純物が分離され、次いで、不純物  
が分離された浸出液に硫化剤を添加することによりニッケルをニッケル硫化物として回収  
する。そして、このニッケル硫化物を既存のニッケル製錬工程で処理することによって、  
電気ニッケルやニッケル塩を得ることができる。

【0005】

このような H P A L プロセスでは、ニッケル酸化鉱石に含まれるスカンジウムは、ニッ  
ケル硫化物を回収して残る貧液に含まれることになる。この貧液からスカンジウムを回収  
する技術として、例えば特許文献 1 に開示されている方法がある。

10

20

30

40

50

## 【0006】

具体的に、特許文献1に開示されている方法は、貧液をイオン交換樹脂に通液し、次いでそのイオン交換樹脂から溶離した溶離液（または溶離液に中和剤を添加して得られた中和澱物（2次中和澱物）に酸を添加することで得られた再溶解液）を溶媒抽出に付して抽残液と抽出後抽出剤とに分離し、次いで抽残液に対してシュウ酸塩処理を施してシュウ酸スカンジウムの沈澱物を得て、その沈澱物を焙焼することによって酸化スカンジウムを得るというものである。

## 【0007】

上述した方法においては、イオン交換樹脂から溶離した溶離液を予備的に中和しておくことによって、鉄やクロム等の不純物を中和澱物（1次中和澱物）として取り除くことができ、これにより、塩基性がより高いスカンジウムが溶離液中に残るようになるため溶媒抽出（または更なる中和）の処理に進むことができる。

10

## 【0008】

さて、このような方法において、例えば、溶離液を中和して得られる1次中和澱物は、微粒子となりやすく、取り除くことが困難となる。また、生成する1次中和澱物の大きさに合わせて目を細かくした濾布を用いると、その濾布が目詰まりして処理能力が低下してしまい、交換頻度が高くなるという問題がある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

20

【特許文献1】特許第5967284号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明は、上述のような実情に鑑みて提案されたものであり、スカンジウムを含有する溶液から不純物を中和澱物として効率よく除去して、高純度のスカンジウムを簡便に且つ効率よく回収することができるスカンジウムの回収方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者は、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、スカンジウムを含有する溶液に対して2段階の中和処理を行うとともに、1段階目の中和処理により得られた中和スラリーに対して、濾材として濾過膜を用いた濾過処理を施すことによって、中和澱物と中和濾液とに分離することで、不純物をより効率的に分離除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

## 【0012】

(1)本発明の第1の発明は、スカンジウムを含有する溶液に中和剤を添加して中和処理を施すことで1次中和スラリーを生成させ、固液分離により1次中和澱物と1次中和濾液とを得る第1の中和工程と、得られた前記1次中和濾液に中和剤を添加して中和処理を施すことで2次中和スラリーを生成させ、固液分離により2次中和澱物と2次中和濾液とを得る第2の中和工程と、得られた前記2次中和澱物に酸を添加して水酸化物溶解液を得る水酸化物溶解工程と、を有する濃縮工程を含むスカンジウムの回収方法であって、前記第1の中和工程における固液分離に際しては、前記1次中和スラリーに対し、濾材として濾過膜を用いた濾過処理を施して、1次中和澱物と1次中和濾液とを分離する、スカンジウムの回収方法である。

40

## 【0013】

(2)本発明の第2の発明は、第1の発明において、前記濾過膜は、中空糸膜である、スカンジウムの回収方法である。

## 【0014】

(3)本発明の第3の発明は、第1又は第2の発明において、前記濾過膜は、分画粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$ である、スカンジウムの回収方法である。

50

## 【0015】

(4) 本発明の第4の発明は、第1又は第2の発明において、前記濾過膜は、前記1次中和スラリーにおける前記1次中和澱物を構成する固体粒子の中位径の $1/500 \sim 1/50$ の大きさに相当する直径の貫通孔を備える、スカンジウムの回収方法である。

## 【0016】

(5) 本発明の第5の発明は、第1乃至4のいずれかの発明において、前記第1の中和工程では、前記濾過膜を複数基用いて複数段の濾過処理を施し、少なくとも、1段目の濾過処理では、1基目の濾過膜を用いて前記1次中和スラリーを濾過することにより、該1基目の濾過膜の表面に前記1次中和澱物を付着させて分離し、2段目の濾過処理では、前記1基目の濾過膜から分離した前記1次中和澱物を、2基目の濾過膜を用いて濾過する、スカンジウムの回収方法である。

10

## 【0017】

(6) 本発明の第6の発明は、第1乃至第5のいずれかの発明において、前記濾過膜を用いて前記1次中和スラリーに対する濾過処理を施した後、該1次中和スラリーの濾過方向とは逆の方向から、該濾過膜に対して水又は空気を流通させる、スカンジウムの回収方法である。

## 【0018】

(7) 本発明の第7の発明は、第1乃至第6のいずれかの発明において、前記濾過膜を通過する前記1次中和濾液の流量を測定し、該濾過膜の使用を開始したときの流量の $60\% \sim 90\%$ の割合に相当する流量となった場合に、該濾過膜に対して硫酸による洗浄処理を施す、スカンジウムの回収方法である。

20

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、スカンジウムを含有する水溶液から不純物を中和澱物として効率よく除去して、高純度のスカンジウムを簡便に且つ効率よく回収することができるスカンジウムの回収方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】スカンジウムの回収方法を説明するためのフロー図である。

【図2】スカンジウムの回収方法を適用した全体の流れの一例を説明するためのフロー図である。

30

【図3】中和工程の流れを説明するためのフロー図である。

【図4】スカンジウム溶離液に中和剤を添加した際における、溶液のpHとその溶液から沈澱した各元素の割合（沈澱率）を示すグラフ図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下、本発明の具体的な実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。なお、本明細書において、「 $X \sim Y$ 」（ $X$ 、 $Y$ は任意の数値）との表記は、「 $X$ 以上 $Y$ 以下」の意味である。

40

## 【0022】

## 1. 概要

本発明に係るスカンジウムの回収方法は、スカンジウムを含有する溶液から、スカンジウムと不純物とを分離して、高純度のスカンジウムを効率よく回収するものである。スカンジウムを含有する溶液としては、例えば、ニッケル酸化鉱石を高温高圧下で硫酸等の酸により浸出して得られた酸性溶液が挙げられる。

## 【0023】

具体的に、本発明に係るスカンジウムの回収方法は、スカンジウムを含有する溶液に中和剤を添加して中和処理を施すことで1次中和スラリーを生成させ、固液分離により1次中和澱物と1次中和濾液とを得る第1の中和工程と、得られた1次中和濾液に中和剤を添

50

加して中和処理を施すことで2次中和スラリーを生成させ、固液分離により2次中和澱物と2次中和濾液とを得る第2の中和工程と、得られた2次中和澱物に酸を添加して水酸化物溶解液を得る水酸化物溶解工程と、を有する濃縮工程を含むものである。

【0024】

そして、この回収方法では、上述した第1の中和工程において、1次中和スラリーに対し、濾材として濾過膜を用いた濾過処理を施すことによって、1次中和澱物と1次中和濾液とを分離することを特徴としている。濾過膜としては、特に限定されないが、多孔性の中空糸膜を用いることができる。

【0025】

このような方法によれば、スカンジウムを含有する溶液から、微細な粒子からなる不純物成分を効率的に除去することができ、より効果的にスカンジウムを濃縮することができる。これにより、従来に比べても高純度なスカンジウムを回収することができる。

10

【0026】

2. スカンジウムの回収方法

以下では、スカンジウムの回収方法の一連の流れについて説明し、その中で、上述した濃縮工程における濾過処理に関してより具体的に説明する。

【0027】

図1は、本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法の一例を示すフロー図である。このスカンジウムの回収方法は、ニッケル酸化鉱石を硫酸等の酸により浸出して得られた、スカンジウムを含有する酸性溶液（硫化後液）から、スカンジウムと不純物とを分離して、高純度のスカンジウムを簡便に且つ効率よく回収するものである。

20

【0028】

このスカンジウムの回収方法では、スカンジウムを含有する酸性溶液をイオン交換樹脂に通液してスカンジウムを吸着させ、次いでそのイオン交換樹脂に酸溶液を接触させることで得られる溶離液（スカンジウム溶離液）に対して、2段階の中和処理を施すことによって不純物を分離するとともにスカンジウムを濃縮する。そして、そのスカンジウムを濃縮させた酸性溶液を、さらにアミン系抽出剤等の抽出剤を用いた溶媒抽出に供することにより、その酸性溶液中に含まれる不純物を抽出剤中に抽出し、抽出後に酸性溶液（抽残液）に残留することになるスカンジウムと分離する。

【0029】

この溶媒抽出により抽残液中に含まれるようになったスカンジウムについては、例えば、アルカリを添加して中和処理を施すことで水酸化物の沈澱を得るか、もしくはシュウ酸を用いたシュウ酸塩処理によりシュウ酸塩の沈澱物として回収するといった方法により、製品用途に適した固体の形状にするとともに残留する不純物も分離して、スカンジウムを高純度な水酸化スカンジウムやシュウ酸スカンジウムの結晶として回収する。

30

【0030】

なお、得られた水酸化スカンジウムやシュウ酸スカンジウムの結晶は、公知の方法により焼成する等して酸化スカンジウムの形態とする。このようにして生成した酸化スカンジウムは、燃料電池の電解質の材料として用いることができる。また、熔融塩電解等の方法によりスカンジウムメタルを得た後にアルミニウムに添加して合金とするといった用途等に供することができる。

40

【0031】

このように、本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法は、スカンジウムを分離して回収するにあたって、イオン交換処理を経てスカンジウムが濃縮された溶液（溶離液）に対して、2段階の中和処理を施すことによってさらにスカンジウムを濃縮することを特徴としている。そして、このとき、第1段階目の中和処理により得られた1次中和スラリーに対して濾材として濾過膜を用いた濾過処理を行うことによって、1次中和澱物と1次中和濾液とを固液分離するようにしている。

【0032】

このような方法によれば、2段階の中和処理により不純物を効果的に分離することがで

50

きるとともに、その中和処理後の固液分離において濾過膜を用いることで、中和濾液中に移行した微細な粒子からなる不純物成分も効率的に分離除去することができる。したがって、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、安定した操業のもと、高純度のスカンジウムを効率よく回収することができる。

### 【 0 0 3 3 】

より具体的に、図 1 に示すように、本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法は、ニッケル酸化鉱石を硫酸等の酸で浸出することによりスカンジウムを含有する酸性溶液を得るニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程 S 1 と、その酸性溶液から不純物を除去したスカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程 S 2 と、スカンジウム溶離液に中和剤を添加して中和処理を施して高濃度のスカンジウムを含有する溶液を得る濃縮工程 S 3 と、得られた溶液をアミン系抽出剤等による溶媒抽出に付すことで、不純物を抽出剤中に抽出して抽出後に酸性溶液に残留するスカンジウムと分離する溶媒抽出工程 S 4 と、抽残液からスカンジウムを回収するスカンジウム回収工程 S 5 と、を有する。

10

### 【 0 0 3 4 】

#### < 2 - 1 . ニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程 >

スカンジウム回収の処理対象となるスカンジウムを含有する酸性溶液としては、ニッケル酸化鉱石を硫酸により処理して得られる酸性溶液を用いることができる。

### 【 0 0 3 5 】

具体的に、溶媒抽出に付される酸性溶液としては、ニッケル酸化鉱石を高温高压下で硫酸等の酸により浸出して浸出液を得る浸出工程 S 1 1 と、浸出液に中和剤を添加して不純物を含む中和澱物と中和後液とを得る中和工程 S 1 2 と、中和後液に硫化剤を添加してニッケル硫化物と硫化後液とを得る硫化工程 S 1 3 とを有するニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程 S 1 により得られる硫化後液を用いることができる。以下では、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程 S 1 の流れの概要を説明する。

20

### 【 0 0 3 6 】

#### ( 1 ) 浸出工程

浸出工程 S 1 1 は、例えば高温加圧容器 ( オートクレーブ ) 等を用いて、ニッケル酸化鉱石のスラリーに硫酸を添加して 2 4 0 ~ 2 6 0 の温度下で攪拌処理を施し、浸出液と浸出残渣とからなる浸出スラリーを形成する工程である。なお、浸出工程 S 1 1 における処理は、従来知られている H P A L プロセスに従って行えばよく、例えば特許文献 1 に記載されている。

30

### 【 0 0 3 7 】

ここで、ニッケル酸化鉱石としては、主としてリモナイト鉱及びサブロライト鉱等のいわゆるラテライト鉱が挙げられる。ラテライト鉱のニッケル含有量は、通常、 0 . 8 重量 % ~ 2 . 5 重量 % であり、水酸化物又はケイ苦土 ( ケイ酸マグネシウム ) 鉱物として含有される。また、これらのニッケル酸化鉱石には、スカンジウムが含まれている。

### 【 0 0 3 8 】

浸出工程 S 1 1 では、得られた浸出液と浸出残渣とからなる浸出スラリーを洗浄しながら、ニッケルやコバルト、スカンジウム等を含む浸出液と、ヘマタイトである浸出残渣とに固液分離する。この固液分離処理では、例えば、浸出スラリーを洗浄液と混合した後、凝集剤供給設備等から供給される凝集剤を用いて、シックナー等の固液分離設備によって固液分離処理を施す。具体的には、先ず、浸出スラリーが洗浄液により希釈され、次に、スラリー中の浸出残渣がシックナーの沈降物として濃縮される。なお、この固液分離処理では、シックナー等の固液分離槽を多段に連結させて用い、浸出スラリーを多段洗浄しながら固液分離することが好ましい。

40

### 【 0 0 3 9 】

#### ( 2 ) 中和工程

中和工程 S 1 2 は、浸出工程 S 1 1 により得られた浸出液に中和剤を添加して p H を調整し、不純物元素を含む中和澱物と中和後液とを得る工程である。中和工程 S 1 2 における中和処理により、ニッケルやコバルト、スカンジウム等の有価金属は中和後液に含まれ

50

るようになり、鉄、アルミニウムをはじめとした不純物の大部分が中和澱物となる。

【0040】

中和剤としては、従来公知のものを使用することができ、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。

【0041】

中和工程S12における中和処理では、分離された浸出液の酸化を抑制しながら、pHを1～4の範囲に調整することが好ましく、1.5～2.5の範囲に調整することがより好ましい。pHが1未満であると、中和が不十分となり、中和澱物と中和後液とに分離できない可能性がある。一方で、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可能性がある。

10

【0042】

(3) 硫化工程

硫化工程S13は、中和工程S12により得られた中和後液に硫化剤を添加して硫化処理を施し、ニッケル硫化物と硫化後液とを得る工程である。硫化工程S13における硫化処理により、ニッケル、コバルト、亜鉛等は硫化物となり、スカンジウム等は硫化後液に含まれることになる。

【0043】

具体的に、硫化工程S13では、得られた中和後液に対して、硫化水素ガス、硫化ナトリウム、水素化硫化ナトリウム等の硫化剤を添加し、不純物成分の少ないニッケル及びコバルトを含む硫化物(ニッケル・コバルト混合硫化物)と、ニッケル濃度を低い水準で安定させ、スカンジウム等を含有させた硫化後液とを生成させる。

20

【0044】

硫化工程S13における硫化処理では、ニッケル・コバルト混合硫化物のスラリーに対してシックナー等の沈降分離装置を用いた沈降分離処理を施し、ニッケル・コバルト混合硫化物をシックナーの底部より分離回収する。一方で、水溶液成分である硫化後液についてはオーバーフローさせて回収する。

【0045】

本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法では、以上のようなニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程S1の各工程を経て得られる硫化後液を、スカンジウム回収処理の対象となる、スカンジウムとその他の不純物とを含有する酸性溶液として用いることができる。

30

【0046】

<2-2. スカンジウム(Sc)溶離工程>

上述したように、ニッケル酸化鉱石を硫酸により浸出して得られた、スカンジウムを含有する酸性溶液である硫化後液を、スカンジウム回収処理の対象溶液として適用することができる。ところが、スカンジウムを含有する酸性溶液である硫化後液には、スカンジウムの他に、例えば上述した硫化工程S13における硫化処理で硫化されずに溶液中に残留したアルミニウムやクロム、その他の多種多様な不純物が含まれている。このことから、この酸性溶液を溶媒抽出に付すにあたり、スカンジウム溶離工程S2として、予め、酸性溶液中に含まれる不純物を除去してスカンジウム(Sc)を濃縮し、スカンジウム溶離液(スカンジウム含有溶液)を生成させることが好ましい。

40

【0047】

スカンジウム溶離工程S2では、例えばキレート樹脂を使用したイオン交換処理による方法で、酸性溶液中に含まれるアルミニウム等の不純物を分離して除去し、スカンジウムを濃縮させたスカンジウム含有溶液を得るようにすることができる。

【0048】

図2は、酸性溶液中に含まれる不純物を除去してスカンジウムを濃縮し溶離させる方法として、キレート樹脂を使用したイオン交換反応により行う方法(イオン交換工程)の一例を示すフロー図である。この工程では、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程S1における硫化工程S13にて得られた硫化後液をキレート樹脂に接触させて硫化後液中のスカンジウムをキレート樹脂に吸着させ、スカンジウム(Sc)溶離液を得る。なお、スカン

50

ジウム溶離工程 S 2 の一例としてのイオン交換工程を「イオン交換工程 S 2」とする。

【 0 0 4 9 】

具体的に、イオン交換工程 S 2 としては、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吸着工程 S 2 1 と、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て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 2 2 と、キレート樹脂に 0 . 3 N 以上 3 N 以下の硫酸を接触させてスカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程 S 2 3 と、スカンジウム溶離工程 S 2 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 2 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 2 4 とを有するものを例示できる。以下、各工程について概略を説明するが、イオン交換工程 S 2 としてこれに限定されない。

10

【 0 0 5 0 】

[ 吸着工程 ]

吸着工程 S 2 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。キレート樹脂の種類は特に限定されず、例えばイミノジ酢酸を官能基とする樹脂を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

[ アルミニウム除去工程 ]

アルミニウム除去工程 S 2 2 では、吸着工程 S 2 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、キレート樹脂に吸着したアルミニウムを除去する。なお、アルミニウムを除去する際、pH を 1 以上 2 . 5 以下の範囲に維持することが好ましく、1 . 5 以上 2 . 0 以下の範囲に維持することがより好ましい。

20

【 0 0 5 2 】

[ スカンジウム溶離工程 ]

スカンジウム溶離工程 S 2 3 では、アルミニウム除去工程 S 2 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。スカンジウム溶離液を得るに際しては、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 未満の範囲に維持することがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

[ クロム除去工程 ]

クロム除去工程 S 2 4 では、スカンジウム溶離工程 S 2 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 2 1 でキレート樹脂に吸着したクロムを除去する。クロムを除去するに際して、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。

30

【 0 0 5 4 】

< 2 - 3 . 濃縮工程 >

上述したように、スカンジウム溶離工程 S 2 では、キレート樹脂の選択性によってスカンジウムと不純物との分離が行われ、不純物と分離したスカンジウムがスカンジウム溶離液として回収される。しかしながら、使用するキレート樹脂の特性上、すべての不純物を完全にスカンジウムと分離できるわけではない。

【 0 0 5 5 】

そこで、スカンジウム溶離工程 S 2 で回収したスカンジウム溶離液を、後述する溶媒抽出工程 S 4 での抽出始液として用いて溶媒抽出に付すことで、スカンジウムと不純物との分離をさらに進めることができる。

40

【 0 0 5 6 】

しかしながら、後述する溶媒抽出工程 S 4 では、一般的に、溶媒抽出に供する抽出始液中の目的成分の濃度が高い方が目的外の不純物との分離性能が向上する。また、処理するスカンジウムの物量が同じであるならば、スカンジウムを高濃度に含有する抽出始液であるほど、溶媒抽出に供する液量が少なくて済むため、結果として使用する抽出剤の物量も少なくて済む。また、溶媒抽出処理に必要な設備がよりコンパクトで済むといったような操業効率が向上する等の様々なメリットもある。

50

## 【 0 0 5 7 】

このことから、本実施の形態では、スカンジウム溶離液中のスカンジウム濃度を上昇させるために、すなわちスカンジウムを濃縮させるために、スカンジウム溶離工程 S 2（スカンジウム溶離工程 S 2 3）においてキレート樹脂から溶離させたスカンジウム溶離液に対して中和剤を添加して中和処理を施し、水酸化スカンジウムの沈澱物を形成させる。そして、得られた水酸化スカンジウムの沈澱物に酸を添加して再度溶解することによって、高いスカンジウム濃度をもった溶液（抽出始液）を得るようにする。このように、溶媒抽出工程 S 4 に先立って、スカンジウム溶離液に対し中和処理を施してスカンジウムを濃縮させることで、溶媒抽出の処理効率を向上させることができる。

## 【 0 0 5 8 】

また、このような中和処理を施すことによって、スカンジウム溶離液から一旦スカンジウムを含有する沈澱物を形成させて固液分離することで、沈澱物とならなかった不純物を分離する効果も期待できる。

## 【 0 0 5 9 】

具体的に、この濃縮工程 S 3 は、図 2 に示すように、スカンジウム溶離液に対して中和剤を添加して所定の pH 範囲に調整し、中和残物と中和濾液とを得る 2 段階で構成された中和工程 S 3 1 と、得られた中和澱物に対して酸を添加することによって溶解し、高濃度のスカンジウムを含有する再溶解液を得る水酸化物溶解工程 S 3 2 とを有する。

## 【 0 0 6 0 】

## 〔 中和工程 〕

中和工程 S 3 1 では、スカンジウム溶離液に対して中和剤を添加してその溶液の pH を所定の範囲に調整し、スカンジウム溶離液に含まれるスカンジウムを水酸化スカンジウムの沈澱物とする。中和工程 S 3 1 では、このように、水酸化スカンジウムから構成される中和澱物と中和後液とを生成させる。

## 【 0 0 6 1 】

中和剤としては、特に限定されず、例えば水酸化ナトリウム等を用いることができる。

## 【 0 0 6 2 】

ここで、本実施の形態においては、中和工程 S 3 1 での中和処理として、中和剤を用いた中和による pH 調整を 2 段階で行うことを特徴としている。これにより、より一層効率よく不純物を分離して、スカンジウムを濃縮することができる。図 3 に、中和工程 S 3 1 における 2 段階の中和処理の流れを説明するための図を示す。図 3 の工程図に示すように、中和工程 S 3 1 では、1 段目の中和を行う第 1 の中和工程と、2 段目の中和を行う第 2 の中和工程とを有する。

## 【 0 0 6 3 】

## （ 第 1 の中和工程 ）

具体的に、2 段階の pH 調整による中和処理では、第 1 の中和工程として、スカンジウム溶離液に対して水酸化ナトリウム等の中和剤を添加し、溶液の pH が所定の範囲となるように調整する 1 段目の中和を行う。この 1 段目の中和によって、スカンジウムより塩基性が低い成分である鉄、クロム等の不純物の大部分が水酸化物の形態の沈澱物となる。そして、その沈澱物を含む 1 次中和スラリーに対して濾過処理からなる固液分離を行うことで、1 次中和澱物と 1 次中和濾液とを得ることができる。なお、スカンジウムは、1 次中和濾液中に濃縮される。

## 【 0 0 6 4 】

第 1 の中和工程における中和処理では、中和剤の添加により、溶液の pH が、好ましくは 3.5 ~ 4.5 の範囲となるように調整する。また、より好ましくは、溶液の pH が 4.0 程度となるように調整する。溶液の pH をこの範囲となるように中和剤を添加して中和することで、スカンジウムをより効率的に 1 次中和濾液中に濃縮することができる。

## 【 0 0 6 5 】

ここで、第 1 の中和工程では、中和処理により生成した 1 次中和スラリーに対して、濾材として濾過膜を用いた濾過処理を施すことによって、1 次中和澱物と 1 次中和濾液とに

10

20

30

40

50

分離することを特徴としている。ここで、濾過膜とは、例えば繊維を織ったり固めたりすることで得られる濾布等とは区別されるものであり、表面に比較的小さな（例えばサブミクロン以下のオーダーの）径の孔が形成されている膜である。

【0066】

このように、第1の中和工程では、1次中和スラリーに対して濾過膜を用いた濾過処理を施すことによって1次中和濾液と1次中和澱物とを分離するようにすることで、中和により生成した微細な粒子からなる不純物も1次中和澱物として効果的に分離することができ、1次中和濾液中に移行することを抑制することができる。例えば、中和により生成する鉄の水酸化物（水酸化鉄）は、非常に微細なものが生成されやすいが、濾過膜を用いた濾過処理を行うことで、微細な水酸化鉄の粒子も1次中和澱物として有効に分離除去することができる。

10

【0067】

濾過膜は、有機高分子や無機物（例えば酸化物）等で構成されたものが一般的であるが、繊維を織ったり固めたりせずとも材料自体に水溶液を通過させる隙間（孔、貫通孔）を多数備えた多孔性の膜を用いることが好ましい。

【0068】

濾過膜の表面に有する隙間（孔）の大きさ（孔径）は、分子サイズであるため、中和処理により得られる中和澱物のような析出物の大きさと比べても著しく小さい。そのため、生成した中和澱物は、その濾過膜の孔を通過することができず、しかも、その孔に中和澱物が詰まる心配もない。また、濾過膜の表面における孔が中和澱物によって蓋をされることもあるが、その孔は貫通孔であって内部が詰まっていないため、中和スラリーの対流によって形成された蓋は容易に除去される。したがって、少なくとも濾過膜の表面の層が中和澱物によって覆われるまでは、ある程度の流量で濾過を継続することができる。

20

【0069】

濾布であると、目開きが小さくなるほど目詰まりし易くなることが知られているが、濾過膜のように孔径が分子サイズで格段に小さなものであると、意外にも詰まりにくくなる。本実施の形態においては、このような現象を利用して、中和スラリーに対する濾過処理において濾過膜を使用することによって、微細な粒子からなる不純物成分を効果的に分離除去するとともに、目詰まりを抑制して効率的な処理を行うようにすることができる。

【0070】

濾過膜は、濾布等のように繊維を織ったり固めたりして孔が形成されたものではなく、それ自体に固有の貫通孔を備えていることから、繊維の重なりのような大きな厚みを伴わないことも利点である。このように、濾過膜を用いることにより、濾材として厚みを薄くできるため、濾過抵抗（圧力損失）が小さく、濾過の流量を大きくすることができる。

30

【0071】

具体的に、濾過膜としては、特に限定されないが、多孔性の性質を有する中空糸膜を好適に用いることができる。具体的に、中空糸膜としては、ポリアクリロニトリル系樹脂やポリスルホン系等の有機高分子素材によりなるものや、シリカやセラミック等の無機素材によりなるものなどを用いることができる。なお、これらの中空糸膜は市販されており、安価に入手することができる。

40

【0072】

濾過膜の孔の大きさ（孔径）は、中和スラリーに含まれる水溶液を透過して中和澱物を通さない範囲内で適宜調整することができる。スカンジウム溶離液に対して中和処理を施して得られた中和スラリーに対しては、例えば、分画粒径（目開き）が $0.01\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$ である孔径を有する濾過膜であれば、濾過流量、中和澱物の除去量、中期的な詰まり難さ等の観点で好ましく用いることができる。このことは、スカンジウムイオンや水分子の大きさが $0.01\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$ の範囲よりも小さく、一方で中和澱物の粒径が $0.05\mu\text{m}$ より大きいためである。

【0073】

また、濾過膜の孔の詰まり難さという観点からすると、その孔は、中和スラリーの中和

50

澱物を構成する固体粒子の中位径（D50、レーザー回折・散乱法による体積平均直径）の1/500～1/50の大きさに相当する直径の貫通孔であることが好ましい。このような大きさ（径）の孔であれば、中和澱物（固体粒子）の表面が濾過膜の孔に引っかかったとしても、その孔の内部にまで固体粒子の全体が入り込むことがない。もちろん、中和澱物により濾過膜の表面が傷ついたりすることで中和澱物を構成する固体粒子と同程度の大きさにまで孔径が広がり、あるいは固体粒子と同程度の大きさの孔が新たに生じたりすることもある。しかしながら、生成した大きな孔に固体粒子が入り込んで塞がったとしても、他の多くの孔が上述したような大きさのものであれば、全体的には詰まりのない孔が多数残るため、濾過流量を有効に確保することができる。なお、このことから、濾過膜が有する貫通孔のすべてが、固体粒子の中位径の1/500～1/50の大きさに相当する直径を有するものでなくても、十分に効果を得ることができるといえる。

10

**【0074】**

濾過膜の孔径は、例えば電子顕微鏡により観察することで測定することができる。また、大きさが既知の粒子を濾過させることにより確認することもできる。なお、濾過膜が備える複数の孔には、それぞれ大きさに差があることも考えられるが、その場合は実用上、粒子の90%が通過できなくなる大きさを孔径の直径とみなすことができる。

**【0075】**

濾過膜を用いて濾過処理を行って分離した中和澱物は、上述したように鉄やクロム等の水酸化物であることから、回収して他の用途に用いることができる。このとき、濾過処理においては、濾過膜を複数基用いて複数段の濾過処理を施すようにすることが好ましい。具体的には、少なくとも、1段目の濾過処理では、1基目の濾過膜を用いて1次中和スラリーを濾過することにより、その1基目の濾過膜の表面に1次中和澱物を付着させて分離し、2段目の濾過処理では、1基目の濾過膜から分離させた1次中和澱物を、2基目の濾過膜を用いて濾過する。

20

**【0076】**

1次中和スラリーを、濾過膜を用いて分離して得られる中和澱物（1次中和澱物）には、スカンジウムを含む水分が付着している。そのため、上述したような2段階の濾過処理を施すようにし、1段目の濾過処理により分離した1次中和澱物に対して2基目の濾過膜を用いた2段目の濾過処理を行う。これにより、1次中和澱物に含まれている水分を、その中和澱物から有効に分離することができ、水分を除去した形態で1次中和澱物を回収することができるとともに、スカンジウムを含む水分を効率的に回収することができる。

30

**【0077】**

また、第1の中和工程において、2基目の濾過膜を用いて2段階の濾過処理を行うことによって、分離する1次中和澱物としては水分を含んで湿潤した状態のものであってもよいことになる。このような湿潤した状態では、1次中和スラリーに対する濾過処理において、つまり1次中和澱物と1次中和濾液とを分離するにあたって、濾過膜への詰まりが生じにくくなり、しかも濾過膜に接液するようになるために1基目で濾過流量を大きくすることができ、総合的（1基目と2基目の合計）にも濾過処理の効率性が向上する。

**【0078】**

なお、2段目の濾過処理により1次中和澱物から分離して回収した水分は、1段目の濾過処理により得られた1次中和濾液と合わせて、次工程の第2の中和工程へ移送することができる。これにより、スカンジウムの回収ロスを有効に低減することができる。

40

**【0079】**

濾過膜を用いて1次中和スラリーに対する濾過処理を施した後、その濾過膜に詰まりが進行した場合には、洗浄処理を行うことが好ましい。洗浄処理は、その濾過膜に対する1次中和スラリーの濾過方向とは逆の方向から、水又は空気を流通させることによって行う逆洗処理とすることが好ましく、これにより詰まりを効果的に取り除くことができる。

**【0080】**

逆洗処理に水を用いる場合には、濾過膜に詰まっていた中和澱物が懸濁した懸濁液が得られることになるが、使用する水の量によって変化する懸濁液の濃度が後処理に影響する

50

ことがある。そのため、得られる懸濁液のスラリー濃度を分析しながら、洗浄に使用する水の量を調整することが好ましい。例えば、懸濁液のスラリー濃度が、通常時の濾過に供するスラリー濃度を下回った場合には、逆洗処理を中止する。

#### 【 0 0 8 1 】

また、濾過膜に対する洗浄処理中は、濾過処理を実行することができないため、洗浄の頻度や時間は極力小さくすることが望ましい。頻度に関しては、例えば、濾過膜の表面に中和澱物を構成する固体粒子の層が確認されたときに行うようにする。なお、そのときの固体粒子の層の厚みとしては、濾過膜の表面にその層が視認できる程度を判断指標とすることができ、濾過膜が透けて見える程度であれば、濾過流量と濾過可能時間をそれぞれ高く保つことができる。

10

#### 【 0 0 8 2 】

一方、濾過膜に詰まった固体粒子を逆洗処理により取り除くには、大きな流量や長時間を要する処理が必要になることがある。上述したように、逆洗処理等の洗浄処理を行っている間は、濾過処理を行うことができなくなり、処理効率が低下する。そのため、濾過膜に固体粒子が僅かに残存するとしても、逆洗処理は終了するようにし、その残存する固体粒子が増えたところで硫酸洗浄を定期的に行うことが好ましい。

#### 【 0 0 8 3 】

硫酸洗浄は、濾過膜全体を硫酸に浸漬することや、硫酸を流すことによって行う洗浄処理である。具体的に、その硫酸洗浄の実施タイミングとしては、濾過膜に残存する固体粒子が増えた時点を判断基準として、例えば、新品（使用開始時）の濾過膜で濾過処理したときにその濾過膜から通過する1次中和濾液の流量を測定しておき、その1次中和濾液の流量が使用開始時の流量の60%～90%の割合に相当する流量となった時点とする。なお、硫酸洗浄の後は、水洗して硫酸を洗い流してから使用を再開する。

20

#### 【 0 0 8 4 】

##### （第2の中和工程）

次に、第2の中和工程として、1段目の中和により得られた1次中和濾液に対して、さらに水酸化ナトリウム等の中和剤を添加し、溶液のpHが所定の範囲となるように調整する2段目の中和処理を行う。この2段目の中和処理によって2次中和スラリーを生成させ、固液分離により2次中和澱物と2次中和濾液とを得る。これにより、水酸化スカンジウムを2次中和澱物として得るとともに、スカンジウムより塩基性が高い成分であるニッケルは沈澱とならないために2次中和濾液に残留するようになり、不純物を分離したスカンジウムの水酸化物（2次中和澱物）を得ることができる。

30

#### 【 0 0 8 5 】

第2の中和工程における中和処理では、中和剤の添加により、1次中和濾液のpHが、好ましくは5.5～6.5の範囲となるように調整する。また、より好ましくは、1次中和濾液のpHが6.0程度となるように調整する。溶液のpHをこの範囲となるように中和剤を添加して中和することで、水酸化スカンジウムの沈澱物をより効率的に生成させることができる。

#### 【 0 0 8 6 】

中和処理において中和剤として用いる水酸化ナトリウム等の濃度は、適宜決めればよいが、例えば4Nを超えるような高濃度の中和剤を添加すると、反応槽内でpHが局部的に上昇して、部分的にpHが4.5を超える状態が生じ得る。このような場合、スカンジウムと不純物とが共沈してしまう等の弊害が生じ、高純度なスカンジウムが得られない可能性がある。このため、中和剤としては、4N以下に希釈された溶液とすることが好ましく、これにより反応槽内の中和反応ができるだけ均一に生じるようにするとよい。

40

#### 【 0 0 8 7 】

一方、例えば水酸化ナトリウム溶液等の中和剤の濃度が低すぎると、添加に要する溶液の液量とその分だけ増加するため、取り扱う液量が増加し、その結果として設備規模が大きくなりコスト増加の原因となるなど好ましくない。このため、中和剤としては、1N以上の濃度のものを用いることが好ましい。

50

## 【 0 0 8 8 】

この中和処理により得られた2次中和スラリーについては、第1の中和工程における固液分離処理と同様に、濾材として濾過膜を用いた濾過処理を施すこと、2次中和澱物と2次中和濾液とに分離することができる。

## 【 0 0 8 9 】

なお、上述した1次中和澱物や2次中和澱物のように、水酸化ナトリウム等のアルカリの中和剤を添加することで得られた沈澱物は、その濾過性が極めて悪いのが普通である。このため、中和に際しては、種晶を添加して濾過性を改善してもよい。種晶は、中和処理前の溶液に対し約1 g / L以上となる量で添加することが好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

## 〔水酸化物溶解工程〕

水酸化物溶解工程S32では、上述した中和工程S31における2段階の中和処理を経て回収された水酸化スカンジウムを主成分とする中和澱物（2次中和澱物）に対して、酸を添加することによって溶解し、再溶解液となる水酸化物溶解液を得る。本実施の形態においては、このようにして得られた再溶解液を、後述する溶媒抽出工程S4における溶媒抽出処理の抽出始液として用いる。

## 【 0 0 9 1 】

中和澱物を溶解させるための酸としては、特に限定されないが、硫酸を用いるのが好ましい。なお、硫酸を用いた場合、その再溶解液は硫酸スカンジウム溶液となる。

## 【 0 0 9 2 】

例えば硫酸を用いる場合、その濃度としては特に限定されないが、工業的な反応速度を考慮すれば2 N以上の濃度の硫酸溶液を用いて溶解することが好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

なお、硫酸等による溶解時のスラリー濃度を調整することで、任意のスカンジウム濃度の抽出始液を得ることができる。例えば、2 Nの硫酸を添加して溶解する場合には、溶解液のpHが好ましくは0.8～1.5の範囲、より好ましくは1.0程度となるように維持し、このpHを維持するように溶解することによって、水酸化スカンジウムの溶解を効率的に行うことができ、未溶解によるスカンジウム回収のロスを抑制することができる。なお、上述したpH範囲に関して、pHが1.5を超えて高いと、水酸化スカンジウムの溶解が効率的に進まない可能性がある。一方で、pHが0.8未満のように低いと、酸性の強い溶液が得られ、スカンジウムを回収した後の溶液を中和して処分する排水処理において添加する中和剤の量が多くなり、コストや手間がかさんでしまい好ましくない。

## 【 0 0 9 4 】

## &lt; 2 - 4 . 溶媒抽出工程 &gt;

次に、溶媒抽出工程S4では、スカンジウム溶解液に対して中和処理を施す濃縮工程S3を経て得られた再溶解液（水酸化物溶解液）を抽出始液とし、それを抽出剤に接触させてスカンジウムを含有する抽残液を得る。なお、溶媒抽出に供する再溶解液は、上述したようにスカンジウムとその他の不純物元素を含有する酸性溶液であり、これらを「スカンジウム含有溶液」と称する。

## 【 0 0 9 5 】

溶媒抽出工程S4における態様としては、特に限定されないが、例えば図1及び図2に示すように、スカンジウム含有溶液と有機溶媒である抽出剤とを混合して、不純物と僅かなスカンジウムを抽出した抽出後有機溶媒と、スカンジウムを残した抽残液とに分離する抽出工程S41と、抽出後有機溶媒に硫酸溶液を混合して抽出後有機溶媒に抽出された僅かなスカンジウムを水相に分離させて洗浄後液を得るスクラビング工程S42と、洗浄後有機溶媒に逆抽出剤を添加して洗浄後有機溶媒から不純物を逆抽出する逆抽出工程S43と、を有する溶媒抽出処理を行うことが好ましい。

## 【 0 0 9 6 】

## ( 1 ) 抽出工程

抽出工程S41では、スカンジウム含有溶液と、抽出剤を含む有機溶媒とを混合して、

10

20

30

40

50

有機溶媒中に不純物を選択的に抽出し、不純物を含有する有機溶媒と抽残液とを得る。本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法では、この抽出工程 S 4 1 において、好ましくはアミン系抽出剤を用いた溶媒抽出処理を行う。このようにアミン系抽出剤を用いて溶媒抽出処理を行うことにより、より効率的に且つ効果的に不純物を抽出してスカンジウムと分離することができる。

【 0 0 9 7 】

ここで、アミン系抽出剤は、スカンジウムとの選択性が低く、また抽出時に中和剤が不要である等の特徴を有するものであり、例えば、1級アミンである Primene JM-T、2級アミンである LA-1、3級アミンである TNOA (Tri-n-octylamine)、TIOA (Tri-i-octylamine) 等の商品名で知られるアミン系抽出剤を用いることができる。

10

【 0 0 9 8 】

抽出時においては、そのアミン系抽出剤を、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。有機溶媒中のアミン系抽出剤の濃度としては、特に限定されないが、抽出時及び後述する逆抽出時における相分離性等を考慮すると、1体積%以上10体積%以下程度であることが好ましく、特に5体積%程度であることがより好ましい。

【 0 0 9 9 】

また、抽出時における、有機溶媒とスカンジウム含有溶液との体積割合としては、特に限定されないが、スカンジウム含有溶液中のメタルモル量に対して有機溶媒モル量を 0.01倍以上0.1倍以下程度にすることが好ましい。

20

【 0 1 0 0 】

( 2 ) スクラビング ( 洗浄 ) 工程

上述した抽出工程 S 4 1 においてスカンジウム含有溶液から不純物を抽出させた溶媒中にスカンジウムが僅かに共存する場合には、抽出工程 S 4 1 にて得られた抽出液を逆抽出する前に、その有機溶媒 ( 有機相 ) に対してスクラビング ( 洗浄 ) 処理を施し、スカンジウムを水相に分離して抽出剤中から回収する ( スクラビング工程 S 4 2 ) 。

【 0 1 0 1 】

このようにスクラビング工程 S 4 2 を設けて有機溶媒を洗浄し、抽出剤により抽出された僅かなスカンジウムを分離させることで、洗浄液中にスカンジウムを分離させることができ、スカンジウムの回収率をより一層に高めることができる。

30

【 0 1 0 2 】

スクラビングに用いる溶液 ( 洗浄溶液 ) としては、硫酸溶液や塩酸溶液等を使用することができる。また、水に可溶性の塩化物や硫酸塩を添加したものをを使用することもできる。具体的に、洗浄溶液として硫酸溶液を用いる場合には、1.0 mol/L 以上 3.0 mol/L 以下の濃度範囲のものをを使用することが好ましい。

【 0 1 0 3 】

洗浄段数 ( 回数 ) としては、不純物元素の種類、濃度にも依存することから使用したアミン系抽出剤や抽出条件等によって適宜変更することができる。例えば、有機相 ( O ) と水相 ( A ) の相比  $O/A = 1$  とした場合、3 ~ 5 段程度の洗浄段数とすることで、有機溶媒中に抽出されたスカンジウムを分析装置の検出下限未満まで分離することができる。

40

【 0 1 0 4 】

( 3 ) 逆抽出工程

逆抽出工程 S 4 3 では、抽出工程 S 4 1 にて不純物を抽出した有機溶媒から、不純物を逆抽出する。具体的に、逆抽出工程 S 4 3 では、抽出剤を含む有機溶媒に逆抽出溶液 ( 逆抽出始液 ) を添加して混合することによって、抽出工程 S 4 1 における抽出処理とは逆の反応を生じさせて不純物を逆抽出し、不純物を含む逆抽出後液を得る。

【 0 1 0 5 】

上述したように、抽出工程 S 4 1 での抽出処理においては、好ましくはアミン系抽出剤を抽出剤として用いて不純物を選択的に抽出するようにしている。抽出された不純物は、逆抽出溶液を用いてアミン系抽出剤を含む有機溶媒から分離させ、抽出剤を再生させるこ

50

とができ、このような観点を考慮すると、逆抽出溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩を含有する溶液を用いることが好ましい。

【0106】

逆抽出溶液である炭酸塩を含有する溶液の濃度としては、過剰な使用を抑制する観点から、例えば0.5 mol/L以上2 mol/L以下程度とすることが好ましい。

【0107】

なお、上述したスクラビング工程S42において抽出剤を含む有機溶媒に対してスクラビング処理を施した場合には、同様に、スクラビング後の抽出剤に対して逆抽出溶液を添加して混合することによって逆抽出処理を行うことができる。

【0108】

このようにして抽出後の抽出剤又はスクラビング後の抽出剤に炭酸ナトリウム等の炭酸塩溶液を添加して逆抽出処理を行って不純物を分離させた後の抽出剤は、再び、抽出工程S41において抽出剤として繰り返して使用することができる。

【0109】

<2-5. スカンジウム回収工程>

次に、スカンジウム回収工程S5では、溶媒抽出工程S4における抽出工程S41にて得られた抽残液、及び、スクラビング工程S42にてスクラビングを行った場合にはそのスクラビング後の洗浄液から、スカンジウムを回収する。

【0110】

[結晶化工程]

結晶化工程S51は、抽残液等に含まれるスカンジウムをスカンジウム塩の沈澱物に結晶化させて回収する工程である。

【0111】

スカンジウムを結晶化させて回収する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができるが、例えば、アルカリを加えて中和処理を施し水酸化スカンジウムの沈澱物を生成させて回収する方法がある。また、シュウ酸溶液によってシュウ酸塩の沈澱物を生成させて回収する方法(シュウ酸塩化処理)を用いることもできる。これらの方法によれば、より効果的に不純物を分離してスカンジウムの結晶を得ることができ、好ましい。

【0112】

なお、上述した方法により得られた水酸化スカンジウムやシュウ酸スカンジウム等の結晶については、固液分離した後に洗浄し、後述する焙焼工程S52での処理を施すことによって、高純度な酸化スカンジウムとすることができる。

【0113】

[焙焼工程]

焙焼工程S52は、結晶化工程S51で得られた水酸化スカンジウムやシュウ酸スカンジウム等の沈澱物を水で洗浄し、乾燥させた後に、焙焼する工程である。このような焙焼処理を経ることで、スカンジウムを極めて高純度で含む酸化スカンジウムとして回収することができる。

【0114】

焙焼処理の条件としては、特に限定されないが、例えば管状炉に入れて約900で2時間程度加熱すればよい。なお、工業的には、ロータリーキルン等の連続炉を用いることによって、乾燥と焙焼とを同じ装置で行うことができるため好ましい。

【実施例】

【0115】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0116】

参考例：中和処理におけるpHと沈澱挙動の検討

ニッケル酸化鉱石を特許文献1に記載の方法等の公知の方法に基づき、硫酸を用いて加圧酸浸出し、得られた浸出液のpHを調整して不純物を除去した後、硫化剤を添加してニ

10

20

30

40

50

ッケルを分離して硫化後液を用意した。下記表 1 に、得られた硫化後液中のスカンジウム、アルミニウム、鉄の濃度を示す。

【 0 1 1 7 】

なお、この組成の溶液に中和剤を添加して沈澱物を生成させ、スカンジウムやその他の不純物成分を含む水酸化物を得た場合であっても、スカンジウム水酸化物としての品位は 0.1 質量%程度しか得られなかった。

【 0 1 1 8 】

【表 1】

硫化後液の組成	Sc	Al	Fe
[mg/L]	14	2,800	1,000

10

【 0 1 1 9 】

次に、表 1 の硫化後液に対して、キレート樹脂を用いた公知の方法によるイオン交換処理を施し、下記表 2 に示す組成のスカンジウム溶離液を得た。

【 0 1 2 0 】

【表 2】

スカンジウム溶離液	Sc	Al	Fe	Ni	Cr
[mg/L]	100	30	40	10	2

20

【 0 1 2 1 】

次に、得られたスカンジウム溶離液（表 2 の組成）を分取して容器に入れ、攪拌しながら濃度 4 N の水酸化ナトリウム溶液を添加して、溶液の pH が 1 になるように調整した。

【 0 1 2 2 】

続いて、攪拌を止めて静置し、液量を測定して沈澱物（1 次中和澱物）が沈降した後の上澄み液（1 次中和濾液）を採取し、その後、攪拌を再開して再び濃度 4 N の水酸化ナトリウム溶液を添加して、溶液の pH が 2 になるように調整した。そして、攪拌を止め静置し、液量を測定して上澄み液（2 次中和濾液）を採取し、再び攪拌することを繰り返して、溶液の pH が 1 ~ 6 となる範囲での各スカンジウム溶離液のサンプルを用意した。

30

【 0 1 2 3 】

用意した各サンプルについて、ICP を用いてスカンジウム、鉄、アルミニウム、ニッケル等の成分を分析した。なお、それぞれの成分の分析値と各サンプリングの液量から算出される物量が、各 pH において溶液中に存在する成分の物量となる。この溶液中に存在する成分の物量と、上記表 2 に示したスカンジウム溶離液の分析値と初期液量から算出される初期物量との差が、pH 調整（中和）によって生成した沈澱量に相当する。この沈澱量を上述した初期物量で除した割合を、沈澱率（%）として定義した。

40

【 0 1 2 4 】

図 4 に、各 pH と表 2 に示す成分の沈澱率を示す。図 4 のグラフ図に示すように、鉄は pH が 3 以上の領域で沈澱率が増加し、4.5 ~ 5 以上ではほぼ完全に沈澱することが分かる。また、アルミニウムは pH が 4.5 を超えると沈澱率が増加することが分かる。一方、スカンジウムも pH が 4.5 を超えると沈澱率が増加するが、アルミニウムよりもその増加は緩やかであることが分かる。なお、ニッケルは pH が 6 を超え始めると沈澱し始める。

【 0 1 2 5 】

実施例 1 : 2 段階の中和処理

50

## ( 1 段目の中和 )

図 4 に示した結果に従い、上記表 2 に組成を示すスカンジウム溶離液を容器に入れ、攪拌しながら濃度 4 N の水酸化ナトリウム溶液を添加して、溶液の pH が 4 になるように調整する 1 段目の中和処理を行った。

## 【 0 1 2 6 】

この 1 段目の中和処理後、得られたスラリー（ 1 次中和スラリー ）を有機高分子樹脂製の濾過膜である中空糸膜を用いて、圧力 0 . 1 M P a で固液分離を行った。その結果、 1 次中和澱物と 1 次中和濾液とが分離して得られた。固液分離に供した 1 次中和スラリーは褐色に濁っていたが、分離して得られた 1 次中和濾液は無色透明で浮遊物は確認されなかった。

10

## 【 0 1 2 7 】

なお、使用した濾過膜の単位濾過面積あたりの 1 次中和スラリーの濾過流量は、使用開始から 3 0 分間は 4 0 0 L / m <sup>2</sup> / h r であり、その後も濾過時間 3 0 分毎に空気で逆洗処理（処理時間： 2 分間）しながら運転したところ、 4 ヶ月後まで濾過流量は 3 5 0 L / m <sup>2</sup> / h r 以上を保つことができた。

## 【 0 1 2 8 】

また、実施例 1 で濾過処理を行った 1 次中和スラリーを採取して、そのスラリー中に含まれる固形粒子の粒子径をレーザー回折・散乱法によって分析した。その結果、固体粒子の中位径（ D 5 0 ）は、体積平均直径で 4 . 6 μ m であった。

20

## 【 0 1 2 9 】

I C P を用いて分析することにより、表 2 に組成を示すスカンジウム溶離液に含まれていた物量のうち、沈澱が生成した物量の割合（分配）を沈澱率（ % ）として評価した。下記表 3 に、 1 段目の中和処理による沈澱率を示す。

## 【 0 1 3 0 】

## 【表 3】

各元素成分の沈殿率	Sc	Al	Fe	Ni	Cr
[ % ]	4	4	89	0	50

30

## 【 0 1 3 1 】

表 3 に示すように、溶液の pH が 4 になるまで中和剤を添加して中和することにより、溶液中の不純物である鉄やクロムを中和澱物として効果的に沈澱させることができ、 1 次中和濾液に分配されるスカンジウムと有効に分離することができた。

## 【 0 1 3 2 】

## ( 2 段目の中和 )

次に、得られた 1 次中和濾液を容器に入れ、これに濃度 4 N の水酸化ナトリウムを添加し、溶液の pH が 6 になるように調整する 2 段目の中和処理を行った。

## 【 0 1 3 3 】

この 2 段目の中和処理後、得られたスラリー（ 2 次中和スラリー ）を 1 段目の中和と同様にして固液分離を行った結果、 2 次中和澱物と 2 次中和濾液とを得た。

40

## 【 0 1 3 4 】

I C P を用いて分析することにより、 1 次中和濾液に含まれていた物量のうちの沈澱が生成した物量の割合（分配）を沈澱率（ % ）として分析した。下記表 4 に、 2 段目の中和処理による沈澱率を示す。

## 【 0 1 3 5 】

【表 4】

各元素成分の沈殿率	Sc	Al	Fe	Ni	Cr
[%]	88	99	99	4	94

## 【0136】

表 4 に示すように、1 段目の中和において大部分が沈澱せずに濾液中に残ったスカンジウムは、2 段目の中和によって 90 % 近くが 2 次中和澱物に分配した。一方で、スカンジウムよりも塩基性の高いニッケルは、1 段目、2 段目両方の中和によっても沈澱せずに 2 次中和濾液に残留し、スカンジウムと効果的に分離することができた。

10

## 【0137】

なお、表 4 に示す結果からすると、スカンジウム溶離液の成分（表 2 の組成）の中で、鉄やクロムは、2 段目の中和でも大部分が沈澱するように見える。しかしながら、これらの成分は、1 段目の中和によって既に大部分が 1 次中和澱物に分配されスカンジウムと分離されており、2 次中和澱物に分配される物量自体は抑えられている。

## 【0138】

以上の結果から、このような 2 段階の中和処理を施すことによって、スカンジウム溶離液に含まれていた成分の中で、スカンジウムを固化して回収した 2 次中和澱物中に分配された割合（沈澱率）は、下記表 5 に示すように、スカンジウム以外にはアルミニウムが目立つ程度となり、そのほかの鉄やクロム、ニッケル等は効果的に分離されることが分かった。

20

## 【0139】

【表 5】

各元素成分の沈殿率	Sc	Al	Fe	Ni	Cr
[%]	82	99	6	4	31

30

## 【0140】

スカンジウムの回収

（水酸化物溶解処理）

次に、得られた 2 次中和澱物に濃度 2 N の硫酸溶液を添加し、pH を 1 前後に維持しながら溶解し、下記表 6 に示す再溶解液（水酸化物溶解液）を得た。

## 【0141】

【表 6】

再溶解液	Sc	Al	Fe
[g/L]	20	7.2	0.6

40

## 【0142】

（溶媒抽出処理）

次に、表 6 に示す組成の再溶解液 100 リットルを抽出始液とし、これに、アミン系抽出剤（ダウケミカル社製，Pr im e n e J M - T）を溶剤（シェルケミカルズジャパン社製，シェルゾール A 1 5 0）を用いて 5 体積 % に調整した有機溶媒 50 リットルを混合させ、室温で 60 分間攪拌して溶媒抽出処理を施した。この溶媒抽出処理により、スカン

50

ジウムを含む抽残液を得た。なお、抽出時には、クラッドが形成されることはなく、静置後の相分離も迅速に進行した。

【0143】

抽出により得られた抽出有機相に含まれる各元素の組成を分析した。下記表7に、抽出有機相に含まれる各種元素の物量を、抽出前元液（抽出始液）に含有されていた各元素の物量で割った値の百分率を算出し、それを抽出率（％）として結果を示す。

【0144】

【表7】

各種元素の抽出率	Sc	Al	Fe
[%]	4	—	—

10

（なお、表7中の「—」は未分析又は測定下限未満であったことを示す。）

【0145】

表7に示す抽出率の結果から分かるように、溶媒抽出処理を通じて、抽出前元液に含まれていたスカンジウムの多くが抽残液に分配された。なお、表7には記載していないが、その他の不純物は有機溶媒に移行し、スカンジウムと効果的に分離することができた。

【0146】

20

続いて、抽出処理後に得られた、僅かにスカンジウムを含む50リットルの有機溶媒（抽出有機相）に、濃度1mol/Lの硫酸溶液を、相比（O/A）が1の比率となるように50リットル混合し、60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1mol/Lの新たな硫酸溶液50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5回繰り返した。

【0147】

このように抽出有機相を5回洗浄することにより、抽出有機相に含まれていたスカンジウムを水相に分離し、回収することができた。一方で、抽出有機相に含まれる不純物については、1mg/Lの低いレベルの溶出に留まり、有機溶媒に抽出されたスカンジウムのみを効果的に水相に分離させることができ、不純物のみを除去できた。

30

【0148】

続いて、洗浄後の抽出有機相に、濃度1mol/Lの炭酸ナトリウムを、相比O/A = 1/1の比率となるように混合して60分間攪拌して逆抽出処理を施し、不純物を水相に逆抽出した。

【0149】

この逆抽出操作によって得られた逆抽出後液に含まれる各種元素の組成を分析した。下記表8に、逆抽出後液に含まれる各種元素の物量を、抽出処理にて有機相に抽出された各種元素の物量で割った値の百分率を算出し、それを回収率（％）として結果を示す。

【0150】

【表8】

40

各種元素の回収率	Sc	Al	Fe
[%]	25	—	—

（なお、表8中の「—」は、未分析又は測定下限未満であったことを示す。）

【0151】

表8に示す回収率の結果から分かるように、上述した溶媒抽出処理を行うことによって、大部分の鉄やアルミニウムを分離してスカンジウムを回収することができた。

50

## 【 0 1 5 2 】

( シュウ酸塩化処理 )

次に、得られた抽残液に対して、その抽残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（三菱ガス化学株式会社製）の結晶を溶解し、60分攪拌混合してシュウ酸スカンジウムの白色結晶性沈澱を生成させた。

## 【 0 1 5 3 】

( 焙焼処理 )

次に、得られたシュウ酸スカンジウムの沈澱を吸引濾過し、純水を用いて洗浄し、105で8時間乾燥させた。続いて、乾燥させたシュウ酸スカンジウムを管状炉に入れて850～900に維持して焙焼（焼成）させ、酸化スカンジウムを得た。

10

## 【 0 1 5 4 】

焙焼により得られた酸化スカンジウムを発光分光分析法によって分析した。下記表9に、焙焼後の物量をシュウ酸塩化処理前の含有物量で割った除去率（%）を示す。

## 【 0 1 5 5 】

## 【表9】

各種元素の除去率	Sc	Al	Fe
[%]	0	100	99.9

20

## 【 0 1 5 6 】

表9に示す除去率の結果から分かるように、スカンジウム以外のアルミニウムや鉄、さらに表には示していないが、その他の不純物をほぼ完全に除去でき、酸化スカンジウム（ $Sc_2O_3$ ）としての純度が99.9重量%を上回る極めて高純度な酸化スカンジウムを得ることができた。

## 【 0 1 5 7 】

実施例2：中和工程における濾過処理（濾過膜の分画粒径について）

実施例1での1段目の中和処理後の濾過処理（固液分離）において、濾過膜として分画粒径（目開き）が0.02 $\mu m$ のものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして処理し、最終的に酸化スカンジウムを製造した。

30

## 【 0 1 5 8 】

固液分離に供した1次中和スラリーは褐色に濁っていたが、分離して得られた1次中和濾液は無色透明で浮遊物は確認されなかった。

## 【 0 1 5 9 】

なお、使用した濾過膜の単位濾過面積あたりの1次中和スラリーの濾過流量は、使用開始から30分間は400L/m<sup>2</sup>/hrであり、その後も濾過時間30分毎に空気で逆洗処理（処理時間：2分間）しながら運転したところ、4ヶ月後まで濾過流量は350L/m<sup>2</sup>/hr以上を保つことができた。

40

## 【 0 1 6 0 】

実施例3：中和工程における濾過処理（2段階の濾過について）

実施例1で得られた1次中和澱物を、実施例1での濾過処理で使用したものと同型の濾過膜（2基目）に送って濾過した。すなわち、1基目の濾過膜を用いて1次中和スラリーに対する濾過を行った後（実施例1）、分離した1次中和澱物を2基目の濾過膜を用いて濾過する、2段階の濾過処理を施した。

## 【 0 1 6 1 】

2段目の濾過処理を行った1日後に、2基目の濾過膜に対して水を用いて逆洗処理を施し、得られた逆洗排水を回収して懸濁物質濃度を測定した。その結果、2310mg/Lであった。なお、1基目の濾過膜に対する逆洗排水中の懸濁物質濃度は、335mg/L

50

であり、複数の濾過膜を用いて少なくとも２段階の濾過を行うことにより、分離回収する１次中和澱物の水分を有効に除去できることが分かった。

【 0 1 6 2 】

比較例 1：１段階のみの中和処理

実施例 1 にて使用した上記表 1 に示す同組成の硫化後液に対して、実施例 1 と同じ手法でイオン交換処理を行い、表 2 と同じ組成のスカンジウム溶離液を得た。

【 0 1 6 3 】

図 4 に示した結果をもとに、スカンジウム溶離液に対して濃度 4 N の水酸化ナトリウム溶液を添加して、溶液の pH が 5 ~ 6 の範囲内となるように中和して沈澱物を生成させた。その後、固液分離してスカンジウム水酸化物の沈澱を得た。このように、実施例 1 とは異なり、中和処理は 1 段階のみとした。なお、この方法は従来の方法と同様である。

10

【 0 1 6 4 】

次に、得られたスカンジウム水酸化物に濃度 2 N の硫酸を添加して、pH を 1 前後に維持しながら溶解し、下記表 10 に示す組成の再溶解液を得た。

【 0 1 6 5 】

【表 10】

再溶解液	Sc	Al	Fe
[g/L]	20	10	4

20

【 0 1 6 6 】

従来の方法で得られた再溶解液（表 10 に組成）と、実施例 1 で得られた再溶解液、すなわち 2 段階の中和処理を経て得られた再溶解液（表 6 に組成）とを比較すると、スカンジウム濃度としては同じであったが、アルミニウム濃度、鉄濃度において大きな差が出た。すなわち、実施例 1 にて行ったように、２段階の中和処理を施すことにより、不純物であるアルミニウム、鉄を効果的に分離することができることが確認された。

【 0 1 6 7 】

比較例 2：中和工程における濾過処理（濾布の使用）

実施例 1 での 1 段階目の中和処理後の濾過処理（固液分離）において、濾過膜の代わりに濾布を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして処理し、酸化スカンジウムの製造を試みた。濾布としては、通気度が  $0.33 \text{ cc/sec/cm}^2$  のものを用いた。

【 0 1 6 8 】

使用した濾布の単位濾過面積あたりの 1 次中和スラリーの濾過流量は、使用開始時にもかかわらず著しく低かった。また、圧力を 0.4 MPa まで上げて、流量は  $113 \text{ L/m}^2/\text{h}$  程度までしか上昇しなかったため、濾過処理を中止した。

【 0 1 6 9 】

比較例 3：中和工程における濾過処理（濾布の使用）

濾過処理の開始当初から圧力 0.4 MPa として通液したこと以外は、比較例 2 と同様にして処理し、最終的に酸化スカンジウムを製造した。

40

【 0 1 7 0 】

その結果、当初の流量は  $113 \text{ L/m}^2/\text{h}$  であったが、逆洗処理を行うことなく流量の変化を観察したところ、流量は徐々に低下して開始後 1 日を経過した時点で  $10 \text{ L/m}^2/\text{h}$  となった。また、濾布上に付着した沈澱物を取り除いて再度濾過を行ったが、目詰まりのために流量の回復は見られなかった。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>B 0 1 D 65/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D 65/06
<b>B 0 1 D 61/58</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D 61/58
		B 0 1 D 65/02

(72)発明者 丹下 裕次  
 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山株式会社内

(72)発明者 榎本 学  
 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山株式会社内

(72)発明者 中井 修  
 東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属鉱山株式会社内

審査官 藤長 千香子

(56)参考文献 特開2016-108664(JP,A)  
 特開2000-313928(JP,A)  
 特開平02-227127(JP,A)  
 特開2008-253954(JP,A)  
 特開2013-052340(JP,A)  
 特開2001-314875(JP,A)  
 米国特許出願公開第2014/0314639(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0  
 B 0 1 D 5 3 / 2 2、6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2  
 C 0 2 F 1 / 4 4