

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5884840号
(P5884840)

(45) 発行日 平成28年3月15日 (2016. 3. 15)

(24) 登録日 平成28年2月19日 (2016. 2. 19)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 B 59/00 (2006. 01)	C 2 2 B 59/00 Z A B
C 2 2 B 7/00 (2006. 01)	C 2 2 B 7/00 E
C 2 2 B 21/00 (2006. 01)	C 2 2 B 21/00
C O 1 F 17/00 (2006. 01)	C O 1 F 17/00 A
B O 9 B 3/00 (2006. 01)	C O 1 F 17/00 D
請求項の数 2 (全 7 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-12665 (P2014-12665)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成26年1月27日 (2014. 1. 27)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2015-140444 (P2015-140444A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成27年8月3日 (2015. 8. 3)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成27年11月16日 (2015. 11. 16)		弁理士 正林 真之
早期審査対象出願		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	高橋 純一
			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	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
		審査官	池ノ谷 秀行
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スカンジウム塩化物及びスカンジウム酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スカンジウム及びアルミニウムを含有する合金を塩素ガス雰囲気下で300℃以上700℃以下に加熱する加熱工程と、

前記加熱工程の後、固相から塩化スカンジウムを回収する塩化スカンジウム回収工程と、

前記加熱工程によって得られる塩化アルミニウムに水素ガスを接触させ、塩化水素を生成する塩化水素生成工程と、

前記塩化水素を電気分解して塩素ガスを生成する塩素ガス生成工程とを含み、

前記加熱工程で使用する塩素ガスは、前記塩素ガス生成工程によって得られる塩素ガスを含む、塩化スカンジウムの製造方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法によって回収された前記塩化スカンジウムを溶解し、スカンジウム溶液を得た後、前記スカンジウム溶液にシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウムにし、このシュウ酸スカンジウムを酸化して酸化スカンジウムを回収する酸化スカンジウム回収工程を含む、酸化スカンジウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スカンジウム塩化物及びスカンジウム酸化物の製造方法、より詳しくは、ス

カンジウムとアルミニウムを含有する合金からスカンジウム濃縮物を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミニウム及びスカンジウムを含有するアルミニウムスカンジウム合金（以下、「Al-S c合金」ともいう。）は、軽量で高強度という特性を有し、スポーツ用品のほか、耐衝撃性を要する分野で用いられている。加えて、将来的には、航空機、電気自動車、高速鉄道等の構造材としての利用も期待される。しかしながら、スカンジウムの産出量は極めて少ないため、スカンジウムは非常に高価である。そのため、スカンジウムを工業的に幅広く利用することは容易でない。

10

【0003】

近年、ニッケル酸化鉱石に微量随伴するスカンジウムを回収する技術が進み、従来よりも大量のスカンジウムを安定して得ることができつつある。しかしながら、ニッケル酸化鉱石からスカンジウムを回収するには、イオン交換、溶媒抽出、中和沈澱及び焙焼等、多数の工程を要するため、この技術を用いても、スカンジウムが高価であることに変わりはない。

【0004】

ところで、スカンジウムは、容易に酸化される上に高融点であるため、スカンジウムとアルミニウムとをただ溶融するだけでは、Al-S c合金を得ることはできない。そこで、一般的に、溶融したアルミニウムに対して、スカンジウム酸化物をカルシウム等の金属で還元しながら添加し、スカンジウム品位が1～2%程度の母合金を得、これをアルミニウムで希釈して目的とするAl-S c合金を得る手法がとられる。また、ハロゲン化スカンジウムを原料としてスカンジウム母合金を製造することも提案されている（特許文献1参照）。Al-S c合金からスカンジウムを分離する第1の手法として、特許文献1に記載の処理とは逆方向の処理を行うことが考えられる。

20

【0005】

また、第2の手法として、スカンジウムを含む塩酸酸性溶液から溶媒抽出を用いて高純度なスカンジウム酸化物を回収する方法が提案されている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】特開2003-171724号公報

【特許文献2】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】

【0007】

しかしながら、第1の手法、すなわち、特許文献1に記載の処理とは逆方向の処理を行うことは、工業的な設備やコストの観点から、実用化は容易でない。また、第2の手法では、スカンジウムを酸溶液に溶解するのは容易でなく、溶媒抽出の工程を経るのは手間とコストを要する。加えて、合金では、スカンジウム、アルミニウムのみならず、亜鉛をはじめとして様々な成分が含まれていることが多く、これら多種の元素の分離に手間を要するという課題もある。このように、Al-S c合金のリサイクル手法、すなわち、Al-S c合金からアルミニウムとスカンジウムとに効率よく分離する方法は、未だ見出されていない。

40

【0008】

本発明は、以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、Al-S c合金からアルミニウムとスカンジウムとに効率よく分離することである。

【0009】

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、Al-S c合金を塩素ガス雰囲気下で300℃以上700℃以下に加熱することで、上記の目的を達成できること

50

を見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0010】

具体的には、本発明では、以下のようなものを提供する。

【0011】

(1) 本発明は、スカンジウム及びアルミニウムを含有する合金を塩素ガス雰囲気下で200℃以上700℃以下に加熱する加熱工程と、前記加熱工程の後、固相から塩化スカンジウムを回収する塩化スカンジウム回収工程とを含む、塩化スカンジウムの製造方法である。

【0012】

(2) また、本発明は、前記加熱工程によって得られる塩化アルミニウムに水素ガスを接触させ、塩化水素を生成する塩化水素生成工程と、前記塩化水素を電気分解して塩素ガスを生成する塩素ガス生成工程とを含み、前記加熱工程で使用する塩素ガスは、前記塩素ガス生成工程によって得られる塩素ガスを含む、(1)に記載の塩化スカンジウムの製造方法である。

【0013】

(3) また、本発明は、(1)又は(2)に記載の方法によって回収された前記塩化スカンジウムを溶解し、スカンジウム溶液を得た後、前記スカンジウム溶液にシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウムにし、このシュウ酸スカンジウムを酸化して酸化スカンジウムを回収する酸化スカンジウム回収工程を含む、酸化スカンジウムの製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、Al-S合金からスカンジウムを効率よく回収できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】塩化アルミニウムの二量体(Al_2Cl_6)と、塩化スカンジウム($ScCl_3$)との蒸気圧曲線を示す。

【図2】反応装置1の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨を限定するものではない。

【0017】

<塩化スカンジウムの製造方法>

本発明に係る塩化スカンジウムの製造方法は、スカンジウム及びアルミニウムを含有する合金を塩素ガス雰囲気下で300℃以上700℃以下に加熱する加熱工程と、この加熱工程の後、固相から塩化スカンジウムを回収する塩化スカンジウム回収工程とを含む。

【0018】

〔加熱工程〕

アルミニウム及びスカンジウムはいずれも、高温の塩素ガス雰囲気下で塩化物になる。

【0019】

図1は、塩化アルミニウムの二量体(Al_2Cl_6)と、塩化スカンジウム($ScCl_3$)との蒸気圧曲線である。飽和蒸気圧は、Antoine式に基づいて計算したものである。

【0020】

図1の蒸気圧曲線によると、塩化アルミニウムの飽和蒸気圧は、比較的低温でも高く、200℃でも1気圧以上であるのに対し、塩化スカンジウムの飽和蒸気圧は、700℃であっても 10^{-4} のオーダーであり、大気圧下では揮発しづらいことが分かる。

【0021】

本発明は、塩化アルミニウムと塩化スカンジウムとの間で飽和蒸気圧が大きく異なるという性質を利用したものである。Al-S c合金を塩素ガス雰囲気下で200℃以上800℃以下に加熱すると、塩化反応により、Alは、塩化アルミニウムの二量体(Al_2Cl_6)として揮発して除去される。一方、Scは、塩化スカンジウム($ScCl_3$)として揮発せずにそのまま残留する。そのため、Al-S c合金を塩素ガス雰囲気下で所定の温度に加熱することで、Al-S c合金を気相としての塩化アルミニウムと固相としての塩化スカンジウムとに分離できる。

【0022】

気相としての塩化アルミニウムと固相としての塩化スカンジウムとに分離することだけを考えると、加熱温度は、200℃以上800℃以下であれば足りるようにも思われるが、反応時間、回収率等を考慮すると、加熱温度は、300℃以上700℃以下であることが好ましい。加熱温度が300℃以下であると、Al-S c合金を塩化アルミニウムと塩化スカンジウムとに気固分離できたとしても、塩化反応に時間がかかり、効率が悪い、好ましくない。一方、加熱温度が700℃を超えると、塩化スカンジウムが一部揮発してしまい、回収率が低くなるため、好ましくない。また、反応装置の塩素による腐食速度が大きくなり、高価な装置材料の選択を要する点でも好ましくない。

【0023】

加熱時間(200℃以上800℃以下で維持する時間)は、20分以上90分以下であることが好ましく、50分以上70分以下であることがより好ましい。加熱時間が20分より少ないと、Al-S c合金を塩化アルミニウムと塩化スカンジウムとに好適に気固分離できない可能性があるため、好ましくない。90分より長いと、気固分離するコストが高コストになり得る点で好ましくない。

【0024】

〔回収工程〕

回収工程は、加熱工程の後、固相から塩化スカンジウムを回収する工程である。回収工程において、固相から塩化スカンジウムを回収するだけでなく、気相から塩化アルミニウムを回収することもできる。加えて、塩化アルミニウムに水素ガスを接触させることで、Al-S c合金から高純度の金属アルミニウムを回収できるだけでなく、副生成物である塩化水素を電気分解して塩素ガスを得ることによって、この塩素ガスを上記加熱工程で使用する塩素ガスとして再利用できる。

【0025】

また、回収工程で得られる塩化スカンジウムを再び上記加熱工程に供することで、回収物に含まれるスカンジウムの純度をさらに高めることもできる。

【0026】

＜酸化スカンジウムの製造方法＞

本発明に係る酸化スカンジウムの製造方法は、上記＜塩化スカンジウムの製造方法＞によって回収された塩化スカンジウムを溶解し、スカンジウム溶液を得た後、スカンジウム溶液にシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウムにし、このシュウ酸スカンジウムを酸化して酸化スカンジウムを回収する酸化スカンジウム回収工程を含む。

【0027】

スカンジウム濃縮物を再利用する際の用途や、スカンジウム濃縮物を保管する際の安定性、手間等を考慮すると、スカンジウム濃縮物を塩化スカンジウムの形態で保管するよりも、酸化スカンジウムの形態で保管の方が好ましい。

【0028】

原料から酸化スカンジウムを回収する手法として、上記特許文献2に記載の手法が挙げられるが、上記特許文献2では、まず、原料に含まれるスカンジウムの割合が極めて低いことから、まず、原料を溶媒抽出に付する必要がある。しかしながら、本発明で回収される塩化スカンジウムを用いれば、原料を溶媒抽出する必要がないし、原料が塩化物であるため、水だけで溶解することができる。その後、スカンジウム水溶液にシュウ酸を加えて

10

20

30

40

50

シュウ酸スカンジウムにし、このシュウ酸スカンジウムを酸化することで、酸化スカンジウムとして回収できる。

【実施例】

【0029】

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。

【0030】

＜実施例＞

図2は、本実施例で用いた反応装置1の構成を説明する概略図である。反応装置1は、試料であるAl-Si合金を載置するアルミナ皿2と、試料を塩素ガス雰囲気下に保つ石英製炉芯管3と、この石英製炉芯管3を加熱する横型電気炉4と、石英製炉芯管3の両端を密閉するゴム栓5A、5Bと、入口側のゴム栓5Aに設けられた管挿入部（図示せず）を通じて石英製炉芯管3の内部にガスを供給するガス供給部6と、入口側のゴム栓5Aに設けられた熱電対挿入部（図示せず）を通じて石英製炉芯管3の内部に挿入される熱電対7と、出口側に設けられ、気化した塩化アルミニウムを水冷して回収する塩化アルミニウム回収部8と、出口側のゴム栓5Bに設けられた管挿入部（図示せず）を通じて石英製炉芯管3の内部にある気体を排出するガス排出部10と、石英製炉芯管3の内部の断熱性を保つ断熱ボード11とを備える。

【0031】

Si品位が1重量%のAl-Si合金のスクラップ50gを純度99%のアルミナ皿2に入れ、このアルミナ皿2を、図2に示した構造の石英製炉芯管3を用い、雰囲気を調整できる横型電気炉4にセットした。石英製炉芯管3の内部の雰囲気を不活性に保つために、高純度の窒素ガスをボンベからガス供給部6を通じて流し、石英製炉芯管3の内部の雰囲気を置換した後、引き続き窒素ガスを流しながら横型電気炉4の内部が500℃になるまで昇温し、500℃を維持しながらガスを窒素から塩素ガスに切り替え、0.5L/minの通量で流しながら60分保持した。

【0032】

その後、ガス供給部6を通じて供給するガスを再び塩素ガスから窒素ガスに切り替えると共に、横型電気炉4の電源を切り、横型電気炉4の内部で試料を冷却した。試料が常温になった後、アルミナ皿2に残留する試料と、塩化アルミニウム回収部8から回収された付着物とを取り出した。

【0033】

アルミナ皿2に残留する試料、及び塩化アルミニウム回収部8から回収された付着物をそれぞれ溶解し、ICP質量分析装置を用いて質量分析を行った。その結果、アルミナ皿2に残留する試料のスカンジウム品位は27.5重量%であった。これはSiCl₃換算で92%に相当する。

【0034】

一方、塩化アルミニウム回収部8で回収された付着物のスカンジウム品位は0.5重量%未満であった。このことから、付着物のほぼ全量がアルミの塩化物であるといえる。

【0035】

本実施例から、スカンジウム及びアルミニウムを含有する合金を塩素ガス雰囲気下で300℃以上700℃以下に加熱する加熱工程と、この加熱工程の後、固相から塩化スカンジウムを回収する塩化スカンジウム回収工程とを経ることで、高純度のスカンジウム濃縮物とアルミニウム濃縮物とに分離できることが確認された。

【符号の説明】

【0036】

- 1 反応装置
- 2 アルミナ皿
- 3 石英製炉芯管
- 4 横型電気炉

10

20

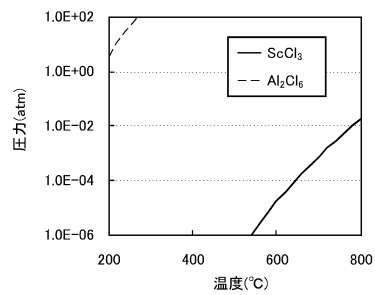
30

40

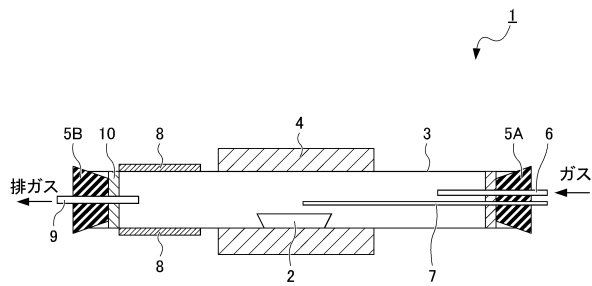
50

- ## 10 断熱ボード

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 5 B	1/26	(2006.01)	B 0 9 B	3/00 3 0 3 A
			B 0 9 B	3/00 3 0 4 J
			C 2 5 B	1/26 A

(56)参考文献 特開平05-171304 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0207656 (US, A1)
特開平09-291320 (JP, A)
特開2007-254822 (JP, A)
米国特許第3235376 (US, A)
特開2012-041588 (JP, A)
彌富 信義、南條 道夫, レアメタルの精製錬 スカンジウム, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 日本, 東北大学, 1989年 9月30日, vol45, No.1, pp66-76

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 2 B 1/00-61/00