

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104629 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 59/00 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086971
- (22) 国際出願日: 2016年12月13日(13.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-244937 2015年12月16日(16.12.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5-11-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 檜垣 達也 (HIGAKI, Tatsuya); 〒7920002 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 Ehime (JP). 永井 秀昌 (NAGAI, Hidemasa); 〒7920002 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 Ehime (JP). 小林 宙 (KOBAYASHI,

Hiroshi); 〒7920002 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 Ehime (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

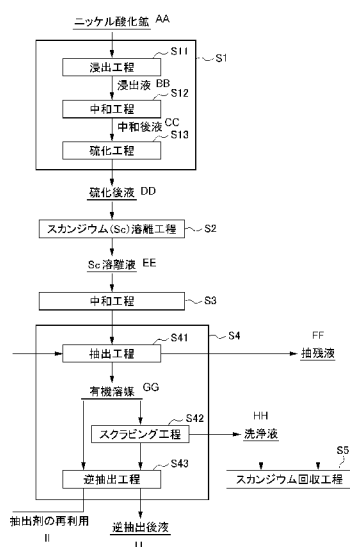
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING SCANDIUM

(54) 発明の名称: スカンジウムの回収方法



AA NICKEL OXIDE ORE
S11 LEACHING STEP
S12 NEUTRALIZATION STEP
CC NEUTRALIZED LIQUID
S13 SULFIDIZATION STEP
DD SULFIDIZED SOLUTION
S2 SCANDIUM (Sc) ELUTION STEP
EE Sc ELUTED LIQUID
S3 NEUTRALIZATION STEP
S41 EXTRACTION STEP
FF RESIDUAL LIQUID
GG ORGANIC SOLVENT
S42 SCRUBBING STEP
HH CLEANING SOLUTION
S43 BACK-EXTRACTION STEP
S5 SCANDIUM RECOVERING STEP
II RECYCLING OF EXTRACTING AGENT
JJ LIQUID AFTER BACK-EXTRACTION

(57) Abstract: A method for recovering scandium is provided, which is capable of recovering highly-pure scandium from nickel oxide ore in a simple and efficient manner. The method for recovering scandium according to the present invention includes a scandium elution step S2 of passing a solution containing scandium through an ion exchange resin to obtain an eluted liquid containing scandium from the ion exchange resin, a neutralization step S3 of adding for neutralization a neutralizing agent to the eluted liquid, a solvent extraction step S4 of solvent-extracting the neutralized eluted liquid using an amine-based extracting agent, and a scandium recovering step S5 of obtaining a scandium precipitate from residual liquid separated by the solvent extraction, and then roasting the precipitate to obtain scandium oxide.

(57) 要約: ニッケル酸化鉱石から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。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をイオン交換樹脂に通液し、イオン交換樹脂からスカンジウムを含有する溶離液を得るスカンジウム溶離工程S2と、溶離液に中和剤を添加して中和する中和工程S3と、中和後溶離液に対してアミン系抽出剤を用いた溶媒抽出を行う溶媒抽出工程S4と、溶媒抽出により分離された抽残液からスカンジウムの沈殿物を得て、その沈殿物を焙焼することによって酸化スカンジウムを得るスカンジウム回収工程S5とを有する。

WO 2017/104629 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：スカンジウムの回収方法

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、ニッケル酸化鉱石に含まれるスカンジウムを、アミン系抽出剤による溶媒抽出を用いて簡便に且つ効率よく回収するスカンジウムの回収方法に関する。

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石には、微量のスカンジウムが含まれている。しかしながら、ニッケル酸化鉱石は、ニッケル含有品位が低いため、長らく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、ニッケル酸化鉱石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、ニッケル酸化鉱石を硫酸と共に加圧容器に装入し、 $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 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ている。このHPAL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化合物を得ることができる。

[0005] 上述のような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、ニッケルと共に浸出液に含まれることになる（特許文献1参照）。そして、HPALプロセスで得られた浸出液に対して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で、スカンジウムは硫化剤添加後の酸性溶液中に含まれるようになる。そのため、HPALプロセスを使用することによって、ニッケルとスカンジウムとを効果的に分離することができる。

[0006] また、スカンジウムの分離を、キレート樹脂を用いて行う方法もある（特許文献2参照）。具体的に、特許文献2に示される方法では、先ず、ニッケル含有酸化鉱石を酸化性雰囲気の高圧高温のもとで酸性水溶液中にニッケルとスカンジウムとを選択的に浸出させて酸性溶液を得て、次いでその酸性溶液のpHを2～4の範囲に調整した後、硫化剤の使用によってニッケルを硫化物として選択的に沈殿回収する。次に、得られたニッケル回収後の溶液をキレート樹脂と接触させることによってスカンジウムを吸着させ、そのキレート樹脂を希酸で洗浄した後、洗浄後のキレート樹脂を強酸と接触させることでキレート樹脂からスカンジウムを溶離する。

[0007] また、上述した酸性溶液からスカンジウムを回収する方法として、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3及び4参照）。具体的に、特許文献3に示される方法では、先ず、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する。次いで、有機溶媒中にスカンジウムと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うことによってそれらを除去した後、有機溶媒中にNaOH水溶液を加えて、有機溶媒中に残存するスカンジウムをSc(OH)₃を含むスラリーとし、これを濾過して得られたSc(OH)₃を塩酸で溶解して塩化スカンジウム水溶液を得る。そして、得られた塩化スカンジウム水溶液にシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウム沈殿とし、その沈殿を濾過することによって、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。

[0008] また、特許文献4には、スカンジウム含有供給液をバッチ処理によって一定の割合で抽出剤に接触させることにより、スカンジウム含有供給液からスカンジウムを選択的に分離回収する方法が記載されている。

[0009] これらの方法で回収されるスカンジウムの品位は、酸化スカンジウムに換算して95%～98%程度の純度が得られることが知られている。ところが、合金への添加等の用途に対しては十分な品位であるものの、近年需要が高まっている燃料電池の電解質等の用途に対しては、良好な特性を発揮するためには、さらに高純度な、例えば99.9%程度の品位が必要とされる。

[0010] しかしながら、上述したニッケル酸化鉱石には、産出する地域によって種類や量の大小にばらつきはあるものの、鉄やアルミニウムの他に、マンガンやマグネシウム等、さまざまな不純物元素が含有されている。

[0011] スカンジウムを、燃料電池の電解質等の用途に用いる場合、不純物の元素によっては許容できる上限の品位があり、元素個々に許容限度以下にまで分離除去する必要がある。

[0012] しかしながら、特許文献2や特許文献3で開示されるキレート樹脂や有機溶媒では、いくつかの不純物元素はスカンジウムと類似の挙動を示し、スカンジウムと有効に分離回収することが困難となる。また、ニッケル酸化鉱石の浸出液に含まれる鉄、アルミ等の不純物は、スカンジウムよりもはるかに高濃度であり、これらの多量の不純物の影響もあって、ニッケル酸化鉱石から高純度なスカンジウムを工業的に回収するのに適した方法は見出されていない。

[0013] 以上のように、ニッケル酸化鉱石からスカンジウムを回収しようとしても、大量に含有される鉄やアルミニウム等の多種多様な不純物を効果的に分離して、高純度なスカンジウムを効率的に回収することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平3－173725号公報

特許文献2：特開平9－194211号公報

特許文献3：特開平9－291320号公報

特許文献4：国際公開第2014／110216号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明は、上述したような実情に鑑みて提案されたものであり、ニッケル酸化鉱石から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

- [0016] 本発明者らは、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酸性溶液に対して中和剤を添加して中和処理を施した後、その中和後の溶液を、アミン系抽出剤を用いた溶媒抽出に付すことで、ニッケル酸化鉱石から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ことを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のものを提供する。
- [0017] (1) 本発明に係る第1の発明は、スカンジウムを含有する溶液をイオン交換樹脂に通液し、該イオン交換樹脂からスカンジウムを含有する溶離液を得るスカンジウム溶離工程と、前記溶離液に中和剤を添加して中和する中和工程と、中和後溶離液に対してアミン系抽出剤を用いた溶媒抽出を行う溶媒抽出工程と、溶媒抽出により分離された抽残液からスカンジウムの沈殿物を得て、該沈殿物を焙焼することによって酸化スカンジウムを得るスカンジウム回収工程とを有するスカンジウムの回収方法である。
- [0018] (2) 本発明に係る第2の発明は、第1の発明において、前記溶媒抽出工程では、溶媒抽出後の抽出剤に、洗浄液としての1.0mol/L以上3.0mol/L以下の濃度の硫酸溶液を混合し、該抽出剤中に含まれるスカンジウムを該洗浄液中に分離するスクラビングを行い、前記スカンジウム回収工程では、前記抽残液と共に、前記スクラビング後の洗浄液からスカンジウムの沈殿物を得る、スカンジウムの回収方法である。

[0019] (3) 本発明に係る第3の発明は、第1の発明において、前記溶媒抽出工程では、溶媒抽出後の抽出剤に炭酸塩を添加して逆抽出を行うことにより逆抽出後の抽出剤と逆抽出液とを得る、スカンジウムの回収方法である。

[0020] (4) 本発明に係る第4の発明は、第3の発明において、前記逆抽出後の抽出剤を、前記溶媒抽出の抽出剤として繰り返し用いる、スカンジウムの回収方法である。

[0021] (5) 本発明に係る第5の発明は、第1乃至第4のいずれかの発明において、前記中和工程では、前記溶離液に中和剤を添加してpHを5～6の範囲に調整し、固液分離により中和澱物と中和濾液とを生成させ、該中和澱物に酸を添加することによって再溶解液を得て、前記溶媒抽出工程では、得られた再溶解液を前記中和後溶離液として溶媒抽出に付す、スカンジウムの回収方法である。

[0022] (6) 本発明に係る第6の発明は、第1乃至第4のいずれかの発明において、前記中和工程では、前記溶離液に中和剤を添加してpHを3.5～4.5の範囲に調整し、固液分離により1次中和澱物と1次中和濾液とを生成させ、次いで、前記1次中和濾液にさらに中和剤を添加してpHを5.5～6.5の範囲に調整し、固液分離により2次中和澱物と2次中和濾液とを生成させ、該2次中和澱物に酸を添加することによって再溶解液を得て、前記溶媒抽出工程では、得られた再溶解液を前記中和後溶離液として溶媒抽出に付す、スカンジウムの回収方法である。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、ニッケル酸化鋳から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。

図面の簡単な説明

[0024] [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。

[図3]実施例における溶媒抽出処理後の有機溶媒に含まれるSc、Al、Fe

、及びその他の不純物（O t h e r s）の抽出率を示すグラフ図である。

[図4]実施例における溶媒抽出後の抽出剤に洗浄液としての硫酸溶液を添加してスクラビング（洗浄）処理を行ったときの硫酸濃度とスカンジウム（S c）とその他の不純物（O t h e r s）の洗浄率（洗浄による回収率）との関係を示すグラフ図である。

[図5]キレート樹脂から溶離された溶離液に中和剤を添加した際の溶液のp Hと溶液から沈殿した各元素の割合（沈殿率）を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の具体的な実施形態（以下、「本実施の形態」という）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～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。

[0026] 《1. スカンジウムの回収方法》

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。

[0027] 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、アミン系抽出剤を用いた溶媒抽出に付すことにより、その酸性溶液中に同時に含有される一部の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ことになるスカンジウムと分離する。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、シュウ酸を添加して沈殿物として回収する等の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シュウ酸スカンジウムの結晶として回収することができる。

[0028] 得られたシュウ酸スカンジウムについては、公知の方法で焙焼する等して

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を、燃料電池の電解質等の材料に用いたり、さらに熔融塩電解等の方法を用いてスカンジウムメタルを生成して、アルミニウム等に添加して合金を得るといった用途に供することができる。

[0029] 本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法では、溶媒抽出によりスカンジウムを分離して回収するにあたって、アミン系の溶媒抽出剤を用いた溶媒抽出処理を行う。このような方法によれば、不純物をより効果的に分離することができ、ニッケル酸化鉱のような多くの不純物を含有する原料からであっても、安定した操業を行うことができ、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。

[0030] そしてこのとき、本実施の形態においては、溶媒抽出に供する、スカンジウムを含有する酸性溶液に対して、中和剤を添加して中和処理を施し、その酸性溶液中のスカンジウムを濃縮するようにしている。このように、溶媒抽出に供する酸性溶液に中和処理を施すことで、より一層に高濃度にスカンジウムを含有する溶液とすることができ、この溶液を溶媒抽出に供することで、溶媒抽出の処理効率を向上させることができ、より一層に高純度なスカンジウムを回収することができる。

[0031] より具体的に、本実施の形態に係るスカンジウムの回収方法は、図1のフロー図に示すように、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の湿式製錬処理工程S1と、その酸性溶液から不純物を除去してスカンジウムを濃縮させたスカンジウム溶離液を得るスカンジウム溶離工程S2と、スカンジウム溶離液に中和剤を添加して中和する中和工程S3と、中和後の溶離液をアミン系抽出剤を用いた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S4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S5とを有する。

[0032] ≪2. スカンジウムの回収方法の各工程について≫

<2-1. ニッケル酸化鉱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。

[0033] 具体的に、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、ニッケル酸化鉱の湿式製錬処理工程 S 1 の流れを説明する。

[0034] (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、ニッケル酸化鉱のスラリーに硫酸を添加して 240℃～260℃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。

[0035] 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プ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。

[0036] 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。

[0037] (2) 中和工程

中和工程 S 1 2 は、上述した浸出工程 S 1 1 により得られた浸出液に中和剤を添加して pH 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。この中和工程 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。

[0038] 中和剤としては、従来公知のもの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。

[0039] 中和工程 S 1 2 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。

[0040] (3) 硫化工程

硫化工程 S 1 3 は、上述した中和工程 S 1 2 により得られた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工程である。この硫化工程 S 1 3 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。

[0041] 具体的に、硫化工程 S 1 3 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。

[0042] 硫化工程 S 1 3 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。

[0043] 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 S 1 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。

[0044] <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 S 1 3 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 S 2 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。

[0045] スカンジウム溶離工程 S 2 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。

[0046] 図 2 は、スカンジウムの回収方法において、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) の一例を示したときのフロー図である。この工程では、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬処理工程 S 1 における硫化工程 S 1 3 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。

[0047] 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。

[0048] [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。

[0049] [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。

[0050] [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。

[0051] [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。

[0052] < 2 - 3. 中和工程 >

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。

[0053] 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。

[0054] しかしながら、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。

[0055] 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 pH を調整し、水酸化スカンジウムの沈殿物を形成させ、得られた水酸化スカンジウムの沈殿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。

[0056] 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殿物を形成させて固液分離することで、沈殿物とならなかった不純物を分離する効果も期待できる。

[0057] 具体的に、この中和工程S3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中和工程S31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S32とを有する。

[0058] [中和工程]

中和工程S31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5～6の範囲に調整し、スカンジウム溶離液中に含まれるスカンジウムを水酸化スカンジウムの沈殿物とする。中和工程S31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濾液とを生成させる。

[0059] 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。

[0060] また、中和工程S31では、中和剤を用いた中和によるpH調整を2段階で行うようにしてもよく、これにより、さらに効率よく不純物を分離することができる。

[0061] 具体的に、2段階のpH調整による中和処理では、まず、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3.5～4.5の範囲、好ましくはpHが4程度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殿物となり、濾過により1次中和澱物と1次中和濾液とが分離される。

[0062] 次に、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、その濾液のpHが5.5～6.5の範囲、好ましくはpHが6程度となるように調整する2段階目の中和を行う。この2段階目の中和によって、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殿とならないために2次中和濾液に残留するようになり、これを固液分離することで、2次中和澱物、すなわち不純物を分離したスカンジウムの水酸化物が得られる。

[0063] 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。

[0064] 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が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。

[0065] 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殿物は、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、種晶を添加してろ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1g/L以上となる量で添加することが好ましい。

[0066] [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1段階又は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に対して、酸を添加することによって溶解し、再溶解液を得る。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（中和後溶離液）を

抽出始液として後述する溶媒抽出処理に供することが好ましい。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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1となるように維持することが好ましく、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。

[0070] <2-4. 溶媒抽出工程>

次に、溶媒抽出工程S4では、スカンジウム溶離液に対して中和処理を施す中和工程S3を経て得られた再溶解液（中和後溶離液）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、「スカンジウム含有溶液」とも称する。

[0071] 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。

[0072] (1) 抽出工程

抽出工程 S 4 1 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、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、アミン系の抽出剤を用いた溶媒抽出処理を行う。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。

[0073] 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)、TLOA (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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] (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）。

[0077] 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。

[0078] 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使用することが好ましい。

[0079] 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。

[0080] （3）逆抽出工程

逆抽出工程S43では、抽出工程S41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S43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S41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。

[0081] 上述したように、抽出工程S41での抽出処理においてはアミン系抽出剤を用いて不純物を選択的に抽出するようにしている。このことから、その不純物を抽出剤を含む有機溶媒から効果的に分離させ抽出剤を再生する観点から、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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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 S 4 1 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。

[0085] <2-5. スカンジウム回収工程>

次に、スカンジウム回収工程 S 5 では、溶媒抽出工程 S 4 における抽出工程 S 4 1 にて得られた抽残液、及び、スクラビング工程 S 4 2 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。

[0086] スカンジウム回収方法としては、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し水酸化スカンジウムの澱物として回収する方法等よりも、シュウ酸を添加してシュウ酸塩の澱物として回収する方法（シュウ酸塩化処理）を用いることによって、より一層に効果的に不純物を分離することができ好ましい。

[0087] シュウ酸塩化処理を用いた回収方法では、抽残液及び洗浄液にシュウ酸を加えることでシュウ酸スカンジウムの沈殿物を生成させ、その後、シュウ酸スカンジウムを乾燥し、焙焼することによって酸化スカンジウムとして回収する。

[0088] [シュウ酸塩化工程]

シュウ酸塩化工程 S 5 1 では、溶媒抽出工程 S 4 で得られた抽残液及び洗浄液に所定量のシュウ酸を加えてシュウ酸スカンジウムの固体として析出させて分離する。

[0089] シュウ酸の添加量としては、特に限定されないが、抽残液等に含まれるスカンジウムをシュウ酸塩として析出させるのに必要な当量の 1.05 倍以上 1.2 倍以下の量とすることが好ましい。なお、スカンジウム (Sc) をシ

シュウ酸スカンジウム ($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) とするのに必要なシュウ酸 ($(\text{COOH})_2$) の量を 1 当量と定義する。

[0090] 添加量が析出に必要な当量の 1.05 倍未満であると、スカンジウムを全量回収できなくなる可能性がある。一方で、添加量が析出に必要な当量の 1.2 倍を超えると、得られるシュウ酸スカンジウムの溶解度が増加することでスカンジウムが再溶解して回収率が低下したり、過剰なシュウ酸を分解するために次亜塩素酸ソーダのような酸化剤の使用量が増加したりしてしまう。

[0091] 具体的に、シュウ酸塩化工程 S 5 1 では、抽残液等のスカンジウム含有溶液に対して硫酸等を添加して、溶液の pH を -0.5 以上 1 未満の範囲に調整したスカンジウム含有溶液を得る。次いで、この pH 調整後のスカンジウム含有溶液とシュウ酸溶液とを混合することによってシュウ酸スカンジウムの結晶を得る。

[0092] 硫酸等による pH 調整において、溶液の pH が 1 以上になると、その溶液に含まれる 2 価鉄イオンやアルミニウムイオン等の不純物の沈殿が生成する可能性がある。一方で、pH が - (マイナス) 0.5 未満の極めて強い酸性領域では、晶析するシュウ酸スカンジウムの溶解度が上昇し、結晶として得られる量が減少して収率が低下する可能性がある。

[0093] このようにして得られたシュウ酸スカンジウムの結晶は、固液分離により回収され、次いで後述する焙焼工程 S 5 2 での処理を経ることで、高純度な酸化スカンジウムとなる。

[0094] [焙焼工程]

焙焼工程 S 5 2 は、シュウ酸塩化工程 S 5 1 で得られたシュウ酸スカンジウムの沈殿物を水で洗浄し、乾燥させた後に、焙焼する工程である。この焙焼処理を経ることで、スカンジウムを極めて高純度な酸化スカンジウムとして回収することができる。

[0095] 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

[0096] 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。

[0097] <実施例 1>

[スカンジウム含有溶液（抽出前元液）の調製]

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ッケルを分離して硫化後液を用意した。なお、下記表 1 に硫化後液の主要な組成を示す。

[0098] なお、この組成の溶液に中和剤を添加して沈殿を生成させ、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 重量％程度しか得られなかった。

[0099] [表 1]

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

[0100] 次に、分離精製効果を確認する観点から、元のニッケル酸化鉱石に含有されていない元素成分も対象とするために、得られた硫化後液に不純物を必要に応じて試薬で添加し、その溶液に対してキレート樹脂を用いた公知の方法によりイオン交換処理を施した。また、加熱する等の方法により濃縮処理を施して、下記表 2 に示す組成の抽出前元液を得た。表 2 に抽出前元液の組成を示す。

[0101] 表 2 及びそれ以降の表における成分欄の「Others」とは、ニッケルやマグネシウム、クロム、マンガン、カルシウム、コバルト等のニッケル酸化鉱石に含有されている元素、またニッケル酸化鉱石を処理するに際して添加される中和剤等に由来する元素、本実施例で試薬を用いて調整した通常存

在しないか、あるいはごく微量しか存在しない例えばアクチノイド元素等の様々な元素の総称であり、これら検出できた成分の分析値の合計で記している。なお、本実施例では、アルミニウムと鉄は、「Others」には含めていない。

[0102] [表2]

抽出前元液の組成	Sc	Al	Fe	Others
[mg/L]	20,000	11,000	4,200	2,100

[0103] [溶媒抽出]

[抽出工程]

次に、表2に示す組成の溶解液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，Primene JM-T）を溶剤（シェルケミカルズジャパン社製，シェルゾールA150）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て室温で60分間攪拌して溶媒抽出処理を施し、スカン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。

[0104] この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3に、抽出有機相に含まれる各種元素の物量を、抽出前元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。

[0105] [表3]

各種元素の抽出率	Sc	Al	Fe	Others
[%]	4	—	—	23

（なお、表3中の「—」は未分析又は測定下限未満であったことを示す。）

[0106] 表3に示す抽出率の結果から分かるように、抽出工程を通じて、抽出前元液に含まれていたスカンジウム（Sc）の多くが抽残液に分配され、AlやFe等は抽出されなかったものの、その他の多くの不純物を分離することが

できた。

[0107] なお、得られた抽残液に中和剤を添加してスカンジウムの水酸化物を含む澱物を回収しても、多量のアルミや鉄が分離できていない影響が大きく、水酸化スカンジウムの品位そのものは49重量%～50重量%程度とあまり向上しなかった。

[0108] [スクラビング（洗浄）工程]

続いて、抽出工程で得られた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。

[0109] 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。

[0110] [逆抽出工程]

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。

[0111] 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4に、逆抽出後液に含まれる各種元素の物量を、抽出工程におい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。

[0112]

[表4]

各種元素の回収率	Sc	Al	Fe	Others
[%]	25	—	—	>99

(なお、表 4 中の「—」は、未分析又は測定下限未満であったことを示す。)

[0113] 表 4 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、抽出前元液に含まれていた大部分の不純物を抽出剤中に分離して、抽残液と洗浄後液から回収できる大部分のスカンジウムを回収することができた。

[0114] [シュウ酸塩化工程]

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殿を生成させた。

[0115] [焙焼工程]

次に、得られたシュウ酸スカンジウムの沈殿を吸引濾過し、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。

[0116] 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 5 に、焙焼後の物量をシュウ酸塩化工程前の含有物量で割った除去率（％）を示す。

[0117] [表5]

各種元素の除去率	Sc	Al	Fe	Others
[%]	0	100	99.9	99

[0118] 表 5 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、及び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。

[0119] <比較例 1>

実施例 1 と同じ鉱石を用いて硫酸により浸出し、浸出液に対して中和処理を行い、次いでイオン交換樹脂に通液して上記表 2 に示す組成の抽出前元液を得た。この溶液を溶媒抽出工程に付さずに、直接、上述したシュウ酸塩化工程における処理を施した。それ以外は、実施例 1 と同じ方法を用いた。

[0120] その結果、アルミニウムや鉄についてはほぼ完全に分離できたものの、その他の不純物成分を分離することができず、焙焼後の酸化スカンジウム (Sc_2O_3) としての純度は 99.2 重量%となり、溶媒抽出処理とシュウ酸塩化処理とを組み合わせた実施例 1 の方法よりも純度が低いものとなった。

[0121] <実施例 2>

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った。そして、得られたスカンジウム溶離液に水酸化ナトリウムを添加して pH 6 に調整して中和処理を施して中和澱物を生成させ、次いで得られた中和澱物（水酸化スカンジウム）に硫酸を添加して再び溶解し、必要に応じて実施例 1 と同じように試薬を添加する等して、下記表 6 に示す組成のキレート溶離液（水酸化物溶解液）を得て、溶媒抽出前元液とした。

[0122] [表6]

抽出前元液の組成	Sc	Al	Fe	Others
[mg/L]	22,000	3,500	1,000	26

[0123] 表 6 に示す組成のキレート溶離液（水酸化物溶解液）を抽出始液として、これに、アミン系抽出剤を用いた溶媒抽出に付した。なお、アミン系抽出剤としては、実施例 1 と同様に、Primenex JM-T（ダウケミカル社製）を用い、これを、溶剤（シェルケミカルズジャパン社製、シェルゾール A150）で 5 体積%に希釈した。抽出平衡 pH を 1 とし、有機量と液中メタル量の比を元に、有機量（O）と抽出始液（A）の量を、下記表 7 に示す抽

出条件のように選定した。

[0124] [表7]

(抽出条件)	有機液量 [ml]	水相液量 [ml]	有機/メタル [mol/mol]	O/A
実施例 2-1	100	200	0.02	0.5
実施例 2-2	150	200	0.03	0.75
実施例 2-3	200	200	0.04	1

[0125] 図3は、溶媒抽出後の有機溶媒中に含まれるSc、Al、Fe、及びその他の不純物(Others)の抽出率(%)の結果を示すグラフ図である。なお、抽出率は、抽出有機相に含まれる各種元素の物量を、抽出前元液に含有されていた各元素の物量で割った値の百分率とした。

[0126] 図3のグラフ図から分かるように、メタル量に対する有機量の比である有機量/メタル量(単位: mol/mol、以下同じ)が0.01以上0.1以下の範囲にある場合、アミン系抽出剤を用いた溶媒抽出により、スカンジウムとその他の不純物とを効率的に分離することができ、その結果、抽残液中にスカンジウムを濃縮することができることが分かった。具体的には、O/Aが0.5(有機量/メタル量=0.02)である場合、不純物の抽出率は50%であるに対し、スカンジウムの抽出率は4%となる。

[0127] なお、有機量/メタル量が0.01倍未満であると、有機相と水相の分相が悪くなり好ましくない。また、有機量/メタル量が0.1倍を超えると、有機相にスカンジウムが多く含まれるようになり好ましくない。

[0128] 続いて、実施例2-3に係るスカンジウムを抽出した後の有機溶媒に、硫酸を混合して洗浄処理を施した。なお、下記表8に、洗浄に使用した硫酸の濃度条件を示す。

[0129]

[表8]

	硫酸濃度 [mol/L]
実施例 2-3-1	1
実施例 2-3-2	3
実施例 2-3-3	4
実施例 2-3-4	5
実施例 2-3-5	6
実施例 2-3-6	7
実施例 2-3-7	8

[0130] 図4は、洗浄に用いた硫酸の濃度に対するスカンジウムとその他の不純物（Others）の洗浄率との関係を示すグラフ図である。ここで、洗浄率とは、有機溶媒から分離して硫酸に含まれるようになった金属の割合をいう。

[0131] 図4のグラフ図から分かるように、どの硫酸濃度であっても、スカンジウムを有機溶媒から分離して回収することができたが、特に硫酸濃度が1 mol/L以上3 mol/L以下である場合に、不純物を有機溶媒中に残したまま、効率的にスカンジウムのみを有機溶媒から分離して回収することができた。

[0132] <実施例3>

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と同様に様々な不純物を必要に応じて試薬で添加し、さらに同じ手法でキレート樹脂を用いたイオン交換処理を行い、イオン交換処理後のキレート樹脂に硫酸を通液して、下記表9に示す組成のスカンジウム溶離液を得た。

[0133] [表9]

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

[0134] 得られた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 1 になるように調整した。次いで、攪拌を止めて静置し、液量を測定して澱物が沈降した後の上澄み液を採取し、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を採取し、再び攪拌することを繰り返して、溶液の pH が 1 から 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。

[0135] 用意した各サンプルについて、ICP を用いて表 9 に示す成分を分析した。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、表 9 に示すスカンジウム溶離液の分析値と初期液量から算出された初期物量との差が pH 調整（中和）によって生成した沈殿量に相当する。この沈殿量を上述した初期物量で除した割合を、沈殿率（％）として定義した。

[0136] 図 5 に、各 pH と表 9 に示す成分の沈殿率を示す。図 5 のグラフ図に示すように、鉄は pH が 3 以上の領域で沈殿率が増加し、4.5 ～ 5 以上ではほぼ完全に沈殿することが分かる。また、アルミニウムは pH が 4.5 を超えると沈殿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 を超えると沈殿率が増加するが、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 を超え始めると沈殿し始める。

[0137] この図 5 に示した結果をもとに、表 9 に組成を示す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 から 6 の間になるように中和して沈殿物を生成させ、次に、固液分離してスカンジウム水酸化物の沈殿を得た。

[0138] 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。

[0139]

[表10]

抽出前元液組成	Sc	Al	Fe
[g/L]	20	10	4

[0140] 次に、実施例 1 と同様にして、得られた再溶解液を抽出始液として溶媒抽出に付し、得られた抽残液からシュウ酸スカンジウムを生成させ、その後焙焼することによって酸化スカンジウムを得た。その結果、実施例 1 よりも鉄品位が低い酸化スカンジウムを得ることができた。

[0141] <実施例 4>

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 と同様に様々な不純物を必要に応じて試薬で添加し、さらに同じ手法でキレート樹脂を用いたイオン交換処理を行い、イオン交換処理後のキレート樹脂に硫酸を通過して、上記表 9 に示す組成のスカンジウム溶離液を得た。

[0142] 得られた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 段階目中和を行った。その後、濾紙とヌッチェを用いて固液分離し、1 次中和澱物と 1 次中和濾液とを得た。次いで、ICP を用いて、pH 調整前のスカンジウム溶離液（表 9）に含まれていた物量のうちの沈殿を生じた物量の割合（分配）を沈殿率（%）として分析した。

[0143] 下記表 11 に、1 段階目中和による沈殿率（分配）を示す。表 11 に示すように、溶液の pH が 4 になるまで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効果的に沈殿させることができ、1 次中和濾液に分配されるスカンジウムと分離できた。

[0144] [表11]

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

[0145] 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段目中和を行った。その後、1段目中和の処理と同様にして固液分離し、2次中和澱物と2次中和濾液とを得た。次いで、ICPを用いて、1次中和濾液に含まれていた物量のうちの沈殿が生成した物量の割合（分配）を沈殿率（%）として分析した。

[0146] 下記表12に、2段目中和による沈殿率（分配）を示す。表12に示すように、1段目中和において大部分が沈殿せずに濾液中に残ったスカンジウムは、2段目中和によって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殿せずに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。

[0147] [表12]

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

[0148] なお、表9に示すスカンジウム溶離液の成分の中で、鉄やクロムは2段目中和でも大部分が沈殿するが、これらの成分は1段目中和により既に大部分が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制されている。

[0149] このような2段階の中和処理を行うことで、スカンジウム溶離液に含有された成分の中で、2次中和澱物中に分配される割合（沈殿率）は、下記表13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、その他の鉄やクロム、ニッケル等は効果的に分離されることが分かった。

[0150] [表13]

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

[0151] 次に、得られた2次中和澱物に濃度2Nの硫酸溶液を添加し、pHを1前

後に維持しながら溶解して、下記表 1 4 に示す再溶解液を得た。

[0152] [表14]

再溶解液	Sc	Al	Fe
[g/L]	20	7.2	0.6

[0153] 次に、実施例 1 と同様にして、得られた再溶解液を抽出始液として溶媒抽出に付し、得られた抽残液からシュウ酸スカンジウムを生成させ、その後焙焼することによって酸化スカンジウムを得た。その結果、実施例 1 よりも鉄品位が低い酸化スカンジウムを得ることができた。

請求の範囲

- [請求項1] スカンジウムを含有する溶液をイオン交換樹脂に通液し、該イオン交換樹脂からスカンジウムを含有する溶離液を得るスカンジウム溶離工程と、
- 前記溶離液に中和剤を添加して中和する中和工程と、
- 中和後溶離液に対してアミン系抽出剤を用いた溶媒抽出を行う溶媒抽出工程と、
- 溶媒抽出により分離された抽残液からスカンジウムの沈殿物を得て、該沈殿物を焙焼することによって酸化スカンジウムを得るスカンジウム回収工程と
- を有するスカンジウムの回収方法。
- [請求項2] 前記溶媒抽出工程では、溶媒抽出後の抽出剤に、洗浄液としての1.0 mol/L以上3.0 mol/L以下の濃度の硫酸溶液を混合し、該抽出剤中に含まれるスカンジウムを該洗浄液中に分離するスクラビングを行い、
- 前記スカンジウム回収工程では、前記抽残液と共に、前記スクラビング後の洗浄液からスカンジウムの沈殿物を得る
- 請求項1に記載のスカンジウムの回収方法。
- [請求項3] 前記溶媒抽出工程では、溶媒抽出後の抽出剤に炭酸塩を添加して逆抽出を行うことにより逆抽出後の抽出剤と逆抽出液とを得る
- 請求項1に記載のスカンジウムの回収方法。
- [請求項4] 前記逆抽出後の抽出剤を、前記溶媒抽出の抽出剤として繰り返し利用
- 請求項3に記載のスカンジウムの回収方法。
- [請求項5] 前記中和工程では、前記溶離液に中和剤を添加してpHを5～6の範囲に調整し、固液分離により中和澱物と中和濾液とを生成させ、該中和澱物に酸を添加することによって再溶解液を得て、
- 前記溶媒抽出工程では、得られた再溶解液を前記中和後溶離液とし

て溶媒抽出に付す

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]

前記中和工程では、

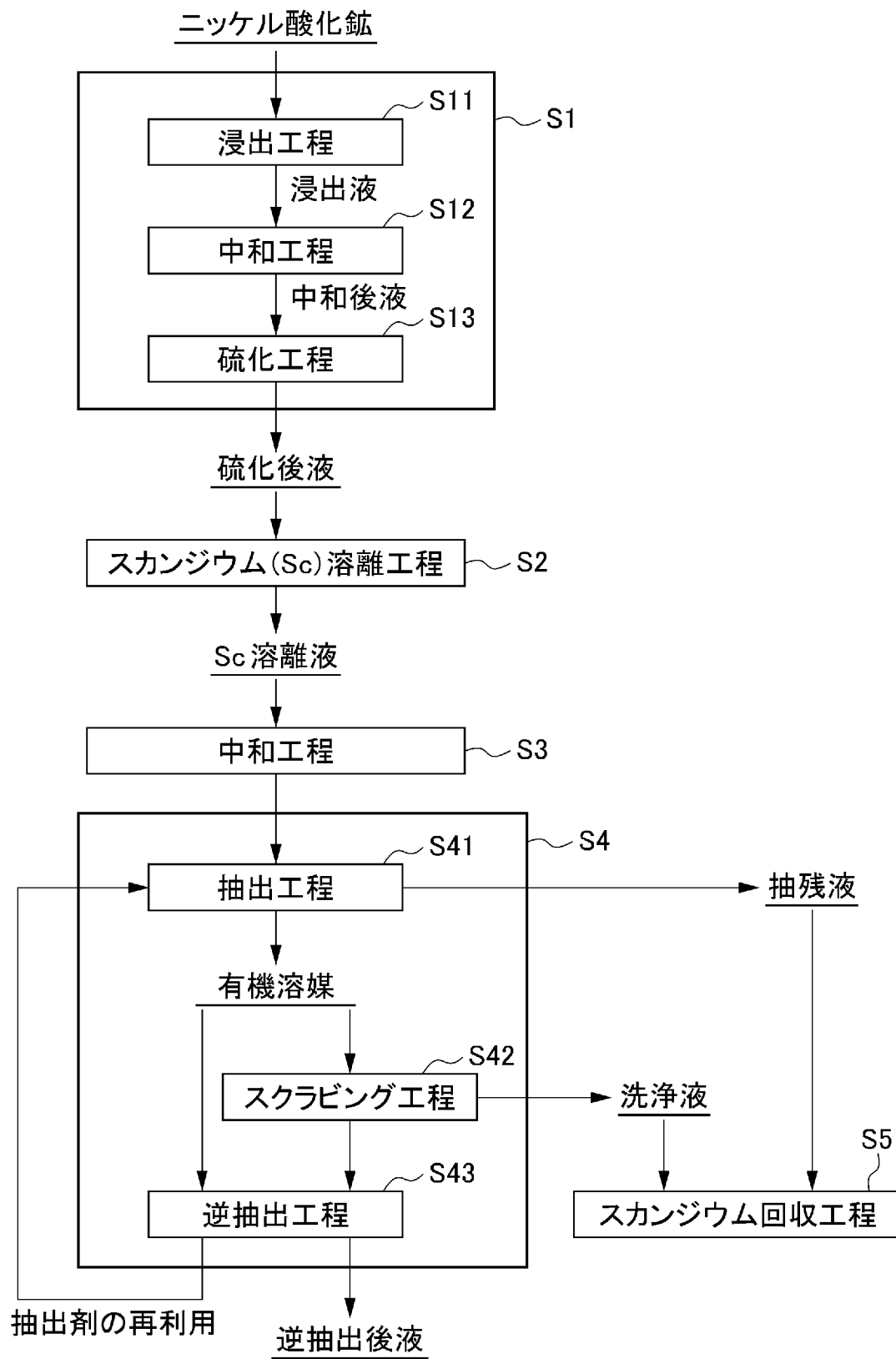
前記溶離液に中和剤を添加して pH を 3.5 ～ 4.5 の範囲に調整し、固液分離により 1 次中和澱物と 1 次中和濾液とを生成させ、

次いで、前記 1 次中和濾液にさらに中和剤を添加して pH を 5.5 ～ 6.5 の範囲に調整し、固液分離により 2 次中和澱物と 2 次中和濾液とを生成させ、該 2 次中和澱物に酸を添加することによって再溶解液を得て、

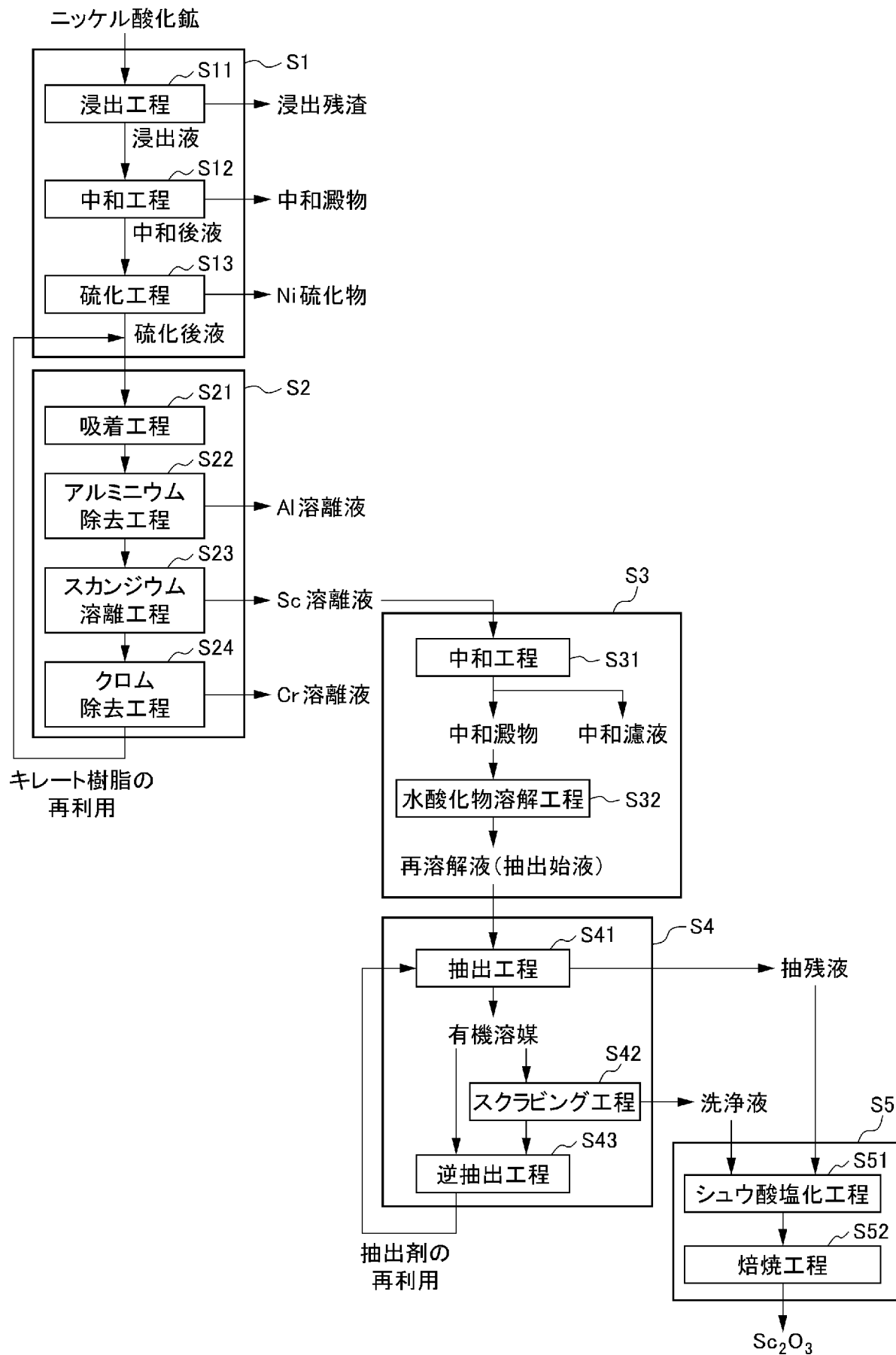
前記溶媒抽出工程では、得られた再溶解液を前記中和後溶離液として溶媒抽出に付す

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。

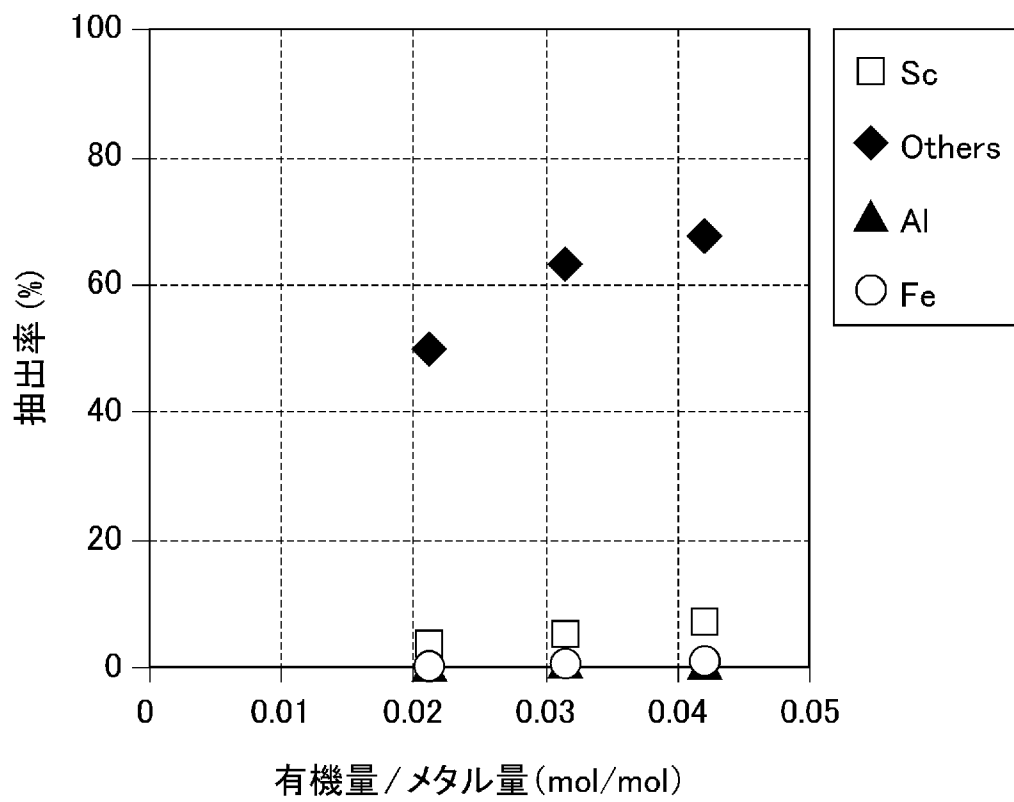
[図1]



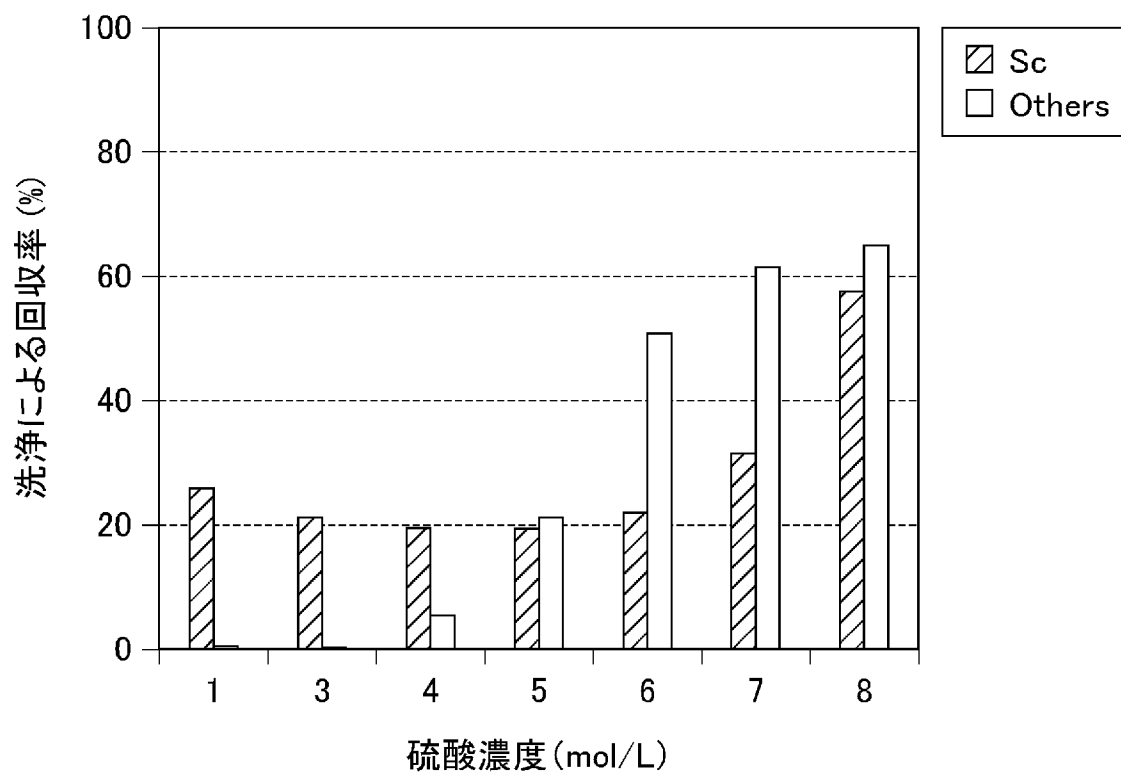
[図2]



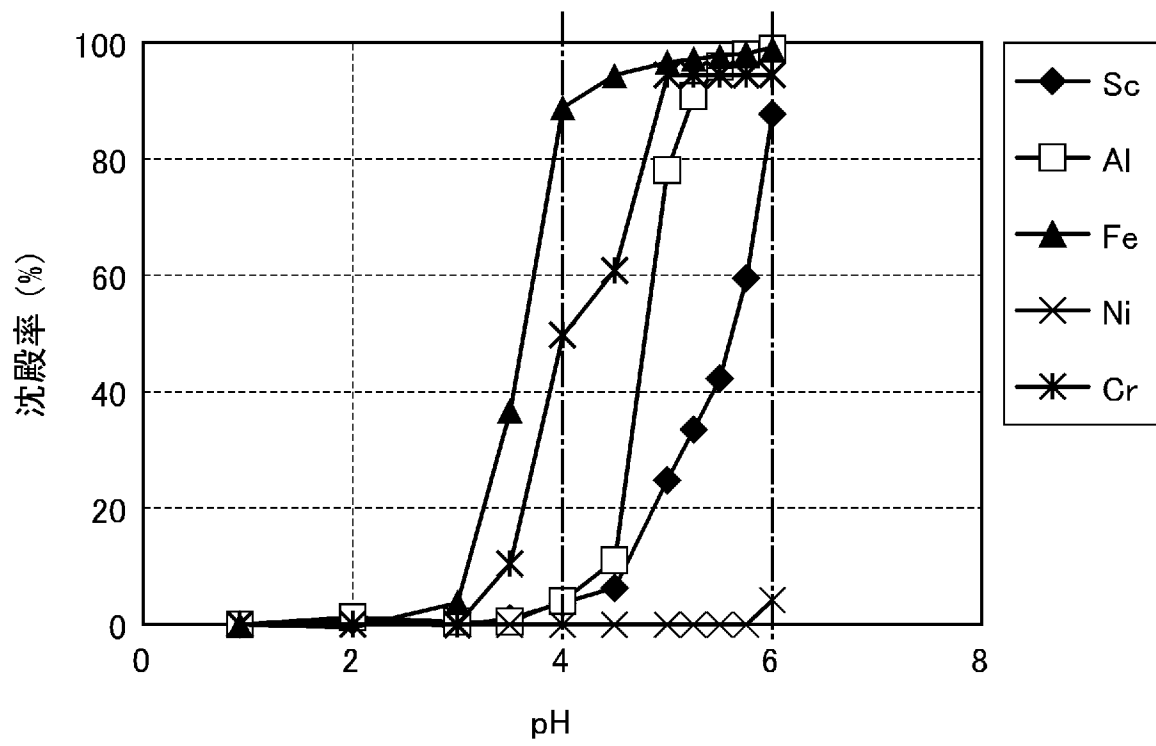
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B59/00(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B59/00, C22B3/24, C22B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/115269 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 August 2015 (06.08.2015), paragraphs [0028] to [0113]; fig. 1 & JP 2015-163729 A & US 2016/0340757 A1 paragraphs [0034] to [0119]; fig. 1 & EP 3093354 A1 & CN 105899691 A	1-6
A	WO 2014/118288 A1 (ERAMET), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text & FR 3001465 A1	1-6
A	WO 2014/110216 A1 (BLOOM ENERGY CORP.), 17 July 2014 (17.07.2014), paragraphs [0015] to [0068]; fig. 1 to 3 & US 2014/0193317 A1 & TW 201439331 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March 2017 (08.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-513212 A (Orbite Aluminae Inc.), 29 May 2014 (29.05.2014), paragraphs [0014] to [0253]; fig. 1 to 4B & US 2014/0373683 A1 paragraphs [0024] to [0344]; fig. 1 to 4B & WO 2012/126092 A1 & CN 104039706 A	1-6
A	JP 2015-40332 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 March 2015 (02.03.2015), paragraphs [0019] to [0056] & US 2015/0284821 A1 paragraphs [0023] to [0063] & WO 2015/025558 A1 & EP 2902512 A1 & CN 104995320 A	1-6
P,X	WO 2016/084830 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 02 June 2016 (02.06.2016), paragraphs [0021] to [0177]; fig. 1 & JP 2016-108664 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22B59/00(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22B59/00, C22B3/24, C22B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/115269 A1（住友金属鉱山株式会社）2015.08.06, 段落 [0028]-[0113], 図1 & JP 2015-163729 A & US 2016/0340757 A1, 段 落[0034]-[0119], Fig. 1 & EP 3093354 A1 & CN 105899691 A	1-6
A	WO 2014/118288 A1（ERAMET）2014.08.07, 全文 & FR 3001465 A1	1-6
A	WO 2014/110216 A1（BLOOM ENERGY CORPORATION）2014.07.17, 段落 [0015]-[0068], Fig. 1-3 & US 2014/0193317 A1 & TW 201439331 A	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

08.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川崎 良平

4 E

4661

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-513212 A (オーバイト アルミナ インコーポレイテッド) 2014.05.29, 段落[0014]-[0253], 図 1-4B & US 2014/0373683 A1, 段落[0024]-[0344], Fig. 1-4B & WO 2012/126092 A1 & CN 104039706 A	1-6
A	JP 2015-40332 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.03.02, 段落[0019]-[0056] & US 2015/0284821 A1, 段落[0023]-[0063] & WO 2015/025558 A1 & EP 2902512 A1 & CN 104995320 A	1-6
P, X	WO 2016/084830 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2016.06.02, 段落[0021]-[0177], 図 1 & JP 2016-108664 A	1-6