

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡 邊 寛 人
論文題目	キレート樹脂によるスカンジウム回収プロセスの吸着・溶離挙動に関する研究		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ニッケル酸化鈹由来のスカンジウムのイオン交換樹脂法による回収に関する研究をまとめたものであり、緒論 (第1章) と結論 (第6章) を含め全6章で構成されている。</p> <p>第1章は緒論であり、スカンジウムの用途および市場動向を示し、副産物としてのスカンジウムの種々の回収方法について整理している。スカンジウムは希少な元素で、同じ希土類元素のイットリウムと比べて価格が高く、市場に普及しているとは言えない。スカンジウムの製造コストを低減し、スカンジウムに関連する市場を活性化するためには、潜在的に存在するスカンジウムを効率的に回収することが求められている。</p> <p>スカンジウムを数十～数百 mass ppm の濃度で含有するニッケル酸化鈹 (ラテライト鈹) は、主要なスカンジウム源の一つであり、日本国ないでは住友金属鈹山が酸化スカンジウムの商業生産を開始している。現在、オーストラリアでも、ニッケル酸化鈹に関連した複数のプロジェクトにおいて、酸化スカンジウムを含めた生産の検討が進められている。このような背景において、ニッケル酸化鈹から副産物としてスカンジウムを効率的に回収する方法を確立することの意義を示した。</p> <p>第2章では、複数のイオン交換樹脂を検討した結果、三菱ケミカル社製のイミノジ酢酸系キレート樹脂 DiaionTM CR11 (以後、CR11) が、スカンジウムの回収率と不純物との分離性で優れていることを示した。吸着試験結果により、HPAL (high pressure acid leaching) プロセスに適用する場合、Sc(III)を回収する工程液は、約 pH 2 の硫化工程後のろ液が最適であると結論づけた。硫化工程後のろ液を模擬した合成工程液を用いた吸着操作と溶離操作により、優先的に Sc(III)を回収できることを提示した。</p> <p>第3～5章では、第2章で選定したキレート樹脂 CR11 が、3 価の金属イオンを吸着しやすいことから、主に Sc(III)、Cr(III)、Al(III) および Fe(III) に着目してこれらの金属イオンの吸着挙動および溶離挙動を詳しく調べた結果をまとめている。</p> <p>第3章ではまず、これらの 3 価の金属イオンの吸着反応の動学的解析、複数の元素を含む系での競合吸着挙動に焦点を当てて調査した結果を述べている。単一元素系での吸着挙動は、擬二次速度式に整合すること、各金属イオンの吸着反応の活性化エネルギーを算出したところその値は Cr(III) が最大であり、温度依存性が大きいことを示した。Sc(III) が Cr(III) あるいは Fe(III) と共存した場合、吸着した Sc(III) が溶液中の Cr(III) あるいは Fe(III) と置換する反応が認められた。合成工程液を用いたカラム試験において、温度 23℃ で実施した試験では Cr(III) の吸着が抑制され、ほぼ 100% の Sc(III) を吸着できたが、60℃ では、Sc(III) の吸着量が 23℃ のそれより 30% 減少し、Cr(III) の吸着量は 23℃ のその 8 倍に増加した。以上の知見から、スカンジウムの回収には事前の Fe(III) の除去が重要で、Cr(III) の吸着を抑制し Sc(III) を効率的に吸着できる低温での反応が望ましく、温度が高くなるほど反応時間の適切な制御が重要となることという結論に至った。</p> <p>第4章では、Sc(III)、Cr(III)、Al(III) および Fe(III) の吸着反応の熱学的解析に焦点を当てるとともに、合成工程液を用いたカラム試験での適切な反応時間、すなわち吸着操作における適切な通液量の決定方法を検討した結果を述べている。Sc(III) の平衡吸着量は温度にほとんど依存しなかったが、Cr(III) と Al(III) では温度が高く</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡 邊 寛 人
<p>なるほど平衡吸着量が増加したことから、反応が吸熱的であると示唆された。一方、Fe(III)の吸着は発熱反応と示唆された。カラムの液供給口側に近いキレート樹脂ほど、吸着平衡状態になりやすいということを考慮すると、低温ほどCr(III)とAl(III)の吸着を抑制し、Sc(III)を効率的に吸着できることが熱力学的に示唆された。非平衡状態での見かけの分配比 $D_{app, i}$ (金属イオン i におけるカラムの排出液濃度に対するキレート樹脂濃度) および Sc(III) の見かけの分離係数 $\alpha_{app, i}^{Sc(III)}$ (金属イオン i の見かけの分配比に対する Sc(III) の見かけの分配比) を定義し、カラム試験結果を解析した。$D_{app, Sc(III)}$ が $D_{app, Cr(III)}$ より大きく、すなわち $\alpha_{app, Cr(III)}^{Sc(III)}$ が 1 より大きくなる条件で、吸着操作を終了させることが適切であると示した。見かけの分離係数は、イオン交換樹脂法により有価な金属を回収するうえで有効な指標となり得る。</p> <p>第 5 章では、Sc(III)、Cr(III)、Al(III) および Fe(III) の溶離挙動の動力学的解析、合成工程液を用いた吸着操作と溶離操作を連続で行う一貫試験での吸着溶離挙動の調査、ならびに Cr(III) が残留したキレート樹脂での吸着挙動の調査をそれぞれ行った結果を述べている。溶離しやすさは、Al(III) > Sc(III) > Fe(III) >> Cr(III) の順で、Cr(III) の溶離率は他の金属イオンに比べて顕著に低い結果となった。Sc(III)、Cr(III) および Al(III) は、温度 23°C で濃度 1 mol L⁻¹ 以下の硫酸溶液で溶離可能であったが、Cr(III) を効率的に溶離するためには、高濃度かつ高温の硫酸溶液で溶離する必要がある。種々の検討の結果、濃度 1.5 mol L⁻¹、温度 50°C の硫酸溶液で Cr(III) の溶離率 0.5 を実現できる見込みを得た。一貫試験の吸着溶離挙動の調査では、温度 23°C での吸着操作と溶離操作でスカンジウムの約 70% を回収できた。さらに回収率を向上させる方法として、1 段目の溶離の通液量を低減することを提案した。原理的に Cr(III) を完全に溶離することは可能であるが、高濃度の硫酸溶液を多量に使用するため経済的ではない。Cr(III) をある程度残留させた状態で次の吸着操作に使うことが望ましい。そこで、キレート樹脂中の Cr(III) 残留量と吸着挙動の関係を調査したところ、Cr(III) 残留量が 0.19 mmol g⁻¹ 以下であれば、温度 23°C の吸着操作で Sc(III) を効率的に吸着できることを見出した。</p> <p>第 6 章は結論であり、本論文で述べた研究成果について総括するとともに、社会的な意義について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、イオン交換樹脂法によるニッケル酸化鈹由来のスカンジウムの回収に関する研究をまとめたものであり、緒論(第1章)と結論(第6章)を含め全6章で構成されている。

第1章は緒論であり、スカンジウムの用途、市場動向、ならびに副産物としての種々のスカンジウム回収方法について総説し、潜在的に存在するスカンジウムを効率的に回収することの重要性に言及している。

第2章では、複数のイオン交換樹脂を検討した結果、三菱ケミカル社製のイミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 (以後、CR11) が、スカンジウムの回収率と不純物との分離性で優れていることを示している。HPAL (high pressure acid leaching) プロセスに適用する場合、Sc(III)を回収する工程液は、約 pH 2 の硫化工程後のろ液が最適であると提案している。第3~5章では、第2章で選定したキレート樹脂 CR11 は、3 価の金属イオンを吸着しやすいことから、主に Sc(III)、Cr(III)、Al(III)および Fe(III) に着目してこれらの金属イオンの吸着挙動および溶離挙動を詳しく調べている。第3章では、これらの3 価の金属イオンの吸着反応の動力的解析、複数の元素を含む系での競合吸着挙動に焦点をあて、スカンジウムの回収には事前の Fe(III)の除去の重要性と、低温での吸着操作が適していると結論づけている。さらに、温度が高くなるほど反応時間の制御、実プロセスにおいては吸着操作終了の見極めが重要であると述べている。第4章では、吸着挙動の熱力学的な解析に取り組むとともに、見かけの分離係数という独自の考え方を導入し吸着操作終了の決定する手法を、他の分野でも利用できる一般化した方法として提案している。第5章では、溶離挙動の調査により、金属イオンの溶離しやすさの順序を把握し、溶離に供する硫酸溶液の条件による Sc(III)と他の金属イオンの分離方法を提案している。吸着操作に引き続き溶離操作を実施し、スカンジウム回収に最適な条件を提示している。さらに、溶離後のキレート樹脂には Cr(III)が残留しやすいことを示し、その残留量の影響を評価するとともに、キレート樹脂の再利用に適した方法を示している。

第6章は結論であり、本論文で得られた研究成果と今後の展望について簡潔に述べている。

以上、本論文では、キレート樹脂を用いたスカンジウムを回収する技術について、スカンジウムおよび不純物の吸着挙動および溶離挙動を詳しく調べ、解析した結果に基づいた実プロセスへ適用について提言している。これらの成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年8月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。