

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

渡邊 寛人

2024

目次

第1章 緒論

1.1 スカンジウムの歴史	1
1.2 スカンジウムの特徴	1
1.3 スカンジウムの価格	2
1.4 スカンジウムの用途・市場	3
1.5 スカンジウムの資源と回収方法	5
1.5.1 希土類鉱石からのスカンジウム回収	6
1.5.2 ウラン鉱石からのスカンジウム回収	7
1.5.3 アルミニウム鉱石（ボーキサイト）からのスカンジウム回収	8
1.5.4 タングステン鉱石からのスカンジウム回収	10
1.5.5 チタン鉱石からのスカンジウム回収	11
1.5.6 ニッケル鉱石からのスカンジウム回収	14
1.6 ニッケル鉱石からのスカンジウム回収プロジェクト	17
1.7 溶液中のスカンジウムの分離方法	18
1.8 住友金属鉱山のニッケル製錬プロセスおよびスカンジウム回収	19
1.9 本研究の目的と構成	21

第2章 イオン交換樹脂の選定および硫酸水溶液からのスカンジウムの回収

2.1 緒言	28
2.2 試薬	28
2.3 実験方法	30
2.3.1 イオン交換樹脂選定試験	30
2.3.2 バッチ試験	31

2.3.3 カラムによる吸着溶離試験	32
1) 吸着溶離試験 1	32
2) 吸着溶離試験 2	32
2.3.4 溶離液繰り返し試験	33
2.4 結果および考察	34
2.4.1 イオン交換樹脂選定試験	34
2.4.2 バッチ試験	36
2.4.3 カラムによる吸着溶離試験	38
1) 吸着溶離試験 1	38
2) 吸着溶離試験 2	39
2.4.4 溶出液繰り返し試験	42
2.5 結言	46

第3章 キレート樹脂への3価の金属イオンの吸着挙動の動力学的研究： スカンジウムと他の金属イオンの比較

3.1 緒言	48
3.2 試薬および実験方法	49
3.2.1 イオン交換樹脂	49
3.2.2 試薬	49
3.2.3 バッチ試験	50
3.2.4 カラム試験	50
3.2.5 キレート樹脂断面観察	51
3.2.6 吸着速度	51
3.3 結果および考察	53
3.3.1 吸着速度	53

1) 単一成分での吸着量の経時変化	53
2) 反応速度式と反応速度定数	54
3) 活性化エネルギー	58
4) 二成分系の吸着挙動	59
5) 四成分系の吸着挙動	63
6) 合成液での吸着挙動	64
3.3.2 カラム試験	67
3.4 結言	70

第4章 キレート樹脂への3価の金属イオンの吸着挙動の熱力学的研究： スカンジウムと他の金属イオンの比較

4.1 緒言	76
4.2 イオン交換樹脂および試薬	77
4.3 実験方法	77
4.3.1 バッチ試験	77
4.3.2 カラム試験	78
4.3.3 ラマン散乱分光測定	78
4.4 結果および考察	79
4.4.1 バッチ試験	79
1) 吸着試験中の pH 調整	79
2) 温度依存性	80
3) 吸着モデル	82
4) 硫酸イオンの共吸着	85
4.4.2 カラム試験	89
4.5 結言	96

第5章 キレート樹脂に吸着した3価の金属イオンの溶離挙動と溶離後の吸着挙動： スカンジウムと他の金属イオンの比較

5.1 緒言	101
5.2 イオン交換樹脂および試薬	102
5.3 実験方法	103
5.3.1 溶離試験	103
1) バッチ溶離試験	103
2) カラム溶離試験	104
5.3.2 吸着溶離一貫試験	105
5.3.4 Cr(III)が残留したキレート樹脂への吸着試験	106
1) バッチ吸着試験	106
2) カラム吸着試験	106
5.4 結果および考察	107
5.4.1 溶離試験	107
1) バッチ溶離試験	107
2) カラム溶離試験	115
5.4.2 吸着溶離一貫試験	116
5.4.3 Cr(III)が残留したキレート樹脂への吸着試験	121
1) バッチ吸着試験	121
2) カラム吸着試験	124
5.5 結言	128

第6章 結論

6.1 本研究の意義と結論	133
6.2 今後の展望	139

論文リスト	140
謝辞	141

第1章 緒論

1.1 スカンジウムの歴史

スカンジウム (Sc) は、希土類元素の一つで原子番号 21 の元素である。スカンジウムは、1869 年に周期表を発表したロシアの化学者 Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907) によりその存在を予言され「エカホウ素」と名付けられ、その 10 年後の 1879 年に、スウェーデンの化学者 Lars Fredrik Nilson (1840-1899) により発見された。Nilson は、出身地であるスカンジナビア半島に因んでこの元素をスカンジウムと名付けた¹⁾。

1937 年、Fisher ら²⁾は 700 °C の KCl-LiCl 共晶塩に塩化スカンジウムを溶解し、黒鉛るつぼをアノード、熔融亜鉛をカソードとした熔融塩電解により亜鉛－スカンジウム合金を作った。さらに、真空蒸留により亜鉛を除去し、純度 94～98%の金属スカンジウムを得た。1960 年に、米国の Ames 研究所で、タンタルるつぼを用いてフッ化スカンジウムのカルシウム熱還元により得られた金属スカンジウムを、真空蒸留により精製し純度 99%の金属スカンジウムが得られた³⁾。

1.2 スカンジウムの特徴

Table 1-1 にスカンジウムの特性をまとめる。原子番号 21 のスカンジウムは、周期表の第 3 族に属し、上で述べたようにイットリウム (Y) やランタノイド (ランタン La～ルテチウム Lu) と共に、希土類元素 (レアアース) に分類される。金属スカンジウムは、低密度で活性が高く他の金属と合金を形成しやすい。酸化物 (酸化スカンジウム (スカンジア)、 Sc_2O_3) は、化学的に非常に安定で金属カルシウムによる還元も困難である。スカンジウムの同位体で天然に存在するものは ^{45}Sc の 1 種類のみである。一方、13 個の放射性同位体が知られ、そのうち最も安定な ^{46}Sc は、半減

期が 83.8 日で、トレーサー粒子として使用される。

Table 1-1 Physical properties of scandium.

Atomic number	21
Atomic weight	44.956
Electron configuration	[Ar]3d ¹ 4s ²
Crystal structure	hexagonal close-packed
Atomic radius (Å)	1.62
Ionic radius (Å)	0.81
Electronegativity (Pauling scale)	1.36
Melting point (°C)	1541
Boiling point (°C)	2836
Density (g cm ⁻³)	2.99
Heat of fusion (kJ mol ⁻¹)	14.1
Heat of vaporization (kJ mol ⁻¹)	332.7
Molar heat capacity (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	25.52
Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	15.8
Young's modulus (GPa)	74.4
Poisson ratio	0.279

1.3 スカンジウムの価格

金属スカンジウムや酸化スカンジウムの価格は、他の希土類元素に比べて桁違いに高い。Table 1-2 に 2022 年におけるスカンジウムとイットリウムの価格⁴⁾を示す。酸化物で 2 桁以上、金属で 3 桁以上の差がある。図 1-1 にスカンジウムの 10 年間の価格^{4,6)}の推移を示す。酸化スカンジウムの価格は、2013 年では 5,000 US\$ kg⁻¹であったが、2022 年には 2,100 US\$ kg⁻¹まで低下している。一方、アルミニウム-スカンジウム合金および金属スカンジウムの価格は、2017 年以降それぞれ約 350 US\$ kg⁻¹、130,000～150,000 US\$ kg⁻¹で維持している。

Table 1-2 Prices (US\$ kg⁻¹) of scandium and yttrium in 2022.⁴⁾

	Scandium	Yttrium
Oxide	2,100 (99.99%, 5 kg lot size)	12 (99.999%)
Metal	150,000 (5 g lot size)	41 (Minimum 99.9%)

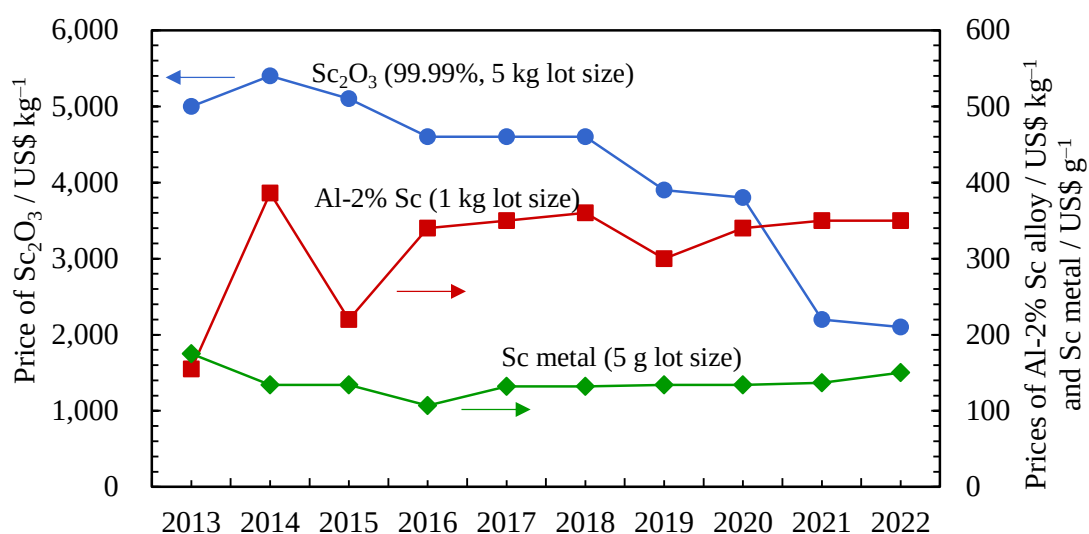


Fig. 1-1 Prices of Sc₂O₃, Al-2% Sc alloy, and Sc metal from 2013 to 2022.^{4,6)}

1.4 スカンジウムの用途・市場

スカンジウムは光学材料、電子機器、化学産業、航空宇宙、エネルギーなどの分野で広く使用されており、その需要は成長し続けている。希少な元素のため市場規模は小さいが、今後成長が期待される。Fig. 1-2 にスカンジウム市場の動向⁷⁾を示す。市場に供給されるスカンジウムの約 6 割が酸化物で、酸化スカンジウムを添加したジルコニアを含むと酸化物が約 7 割を占め、合金は約 3 割である。

Fig. 1-3 にスカンジウム市場の用途別シェア⁷⁾を示す。酸化スカンジウムは、固体

酸化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell、SOFC）の電解質（スカンジウム安定化ジルコニア、ScSZ）として使用される。ScSZ は従来のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）より同じ温度での導電性が高く、これを用いると動作温度を下げる事ができる⁸⁾。また、金属スカンジウムは自動車や航空宇宙産業で使われるアルミニウム合金を強化・軽量化するための添加剤として使われている^{9,10)}。ヨウ化スカンジウムは、メタルハライドランプの封入物の1つとして使われ、演色性の改善に寄与している¹¹⁾。アルミニウムスカンジウム合金粉末やアルミニウムマグネシウムスカンジウム合金粉末は、3D プリンター用に用いられ、造形性、機械特性および溶接性に優れる特徴をもつ¹²⁾。

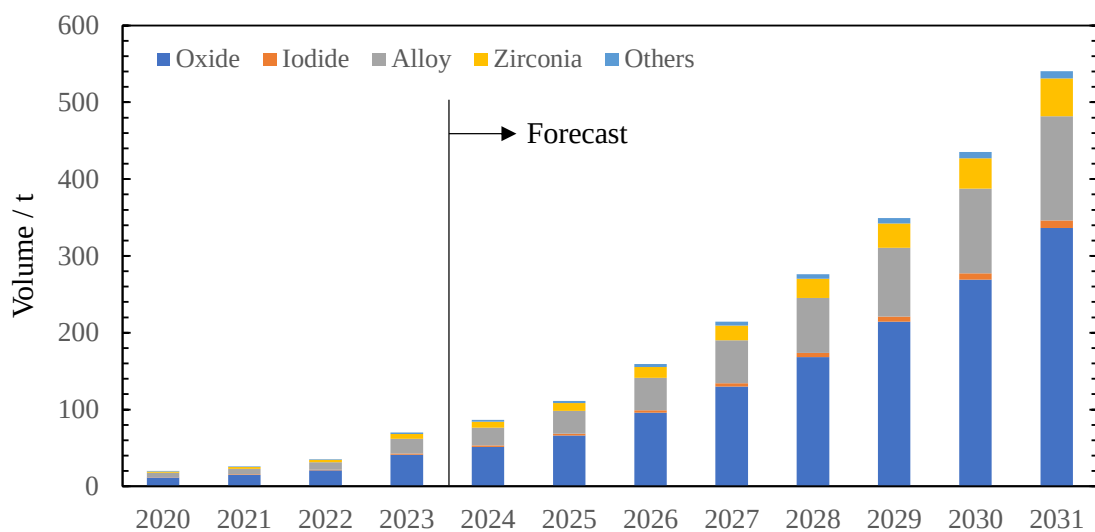


Fig. 1-2 Scandium market volume and forecast to 2031 by derivative.⁷⁾

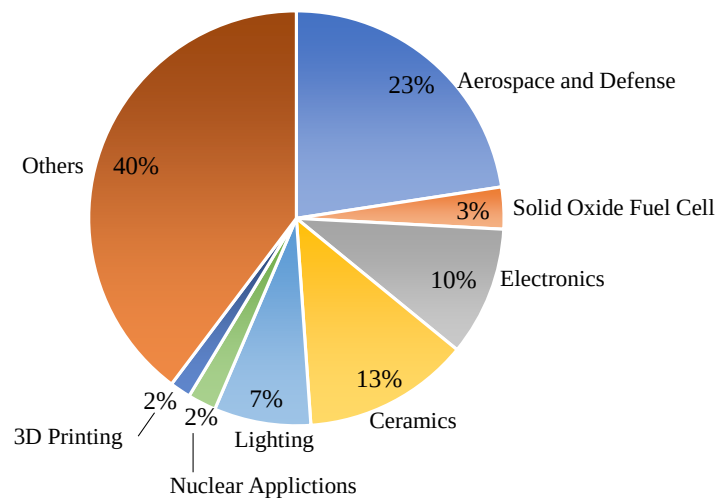


Fig. 1-3 Scandium market share in 2023 by application. The scandium market was valued at US\$ 230 million in 2023.⁷⁾

1.5 スカンジウムの資源と回収方法

各地域で地殻中の元素の存在量が調査され、スカンジウムは地殻中に平均 22 mass ppm 程度存在すると見積もられている¹³⁾。これが正しいとすれば鉛やホウ素の約 2 倍は存在することになり、決して希少な元素ではない。しかしながら、ほとんどのスカンジウムは地殻中に分散した状態で存在し、スカンジウムの濃縮した鉱石が発見されるのは極めて稀である。少量のスカンジウムをとまなう鉱石としては、苦鉄質鉱物（輝石、角閃石）、鉄マンガン重石、錫石、緑柱石、ザクロ石、モナズ石、コルンブ石、ジルコン、白雲母などがある。スカンジウムは、希土類鉱石、ウラン鉱石、タングステン鉱石、ボーキサイトやニッケル鉱石等の製錬における副産物として少量が回収、精製されている¹⁴⁻²⁰⁾。スカンジウムは、例えばニッケル酸化鉱（ラテライト鉱）に数十～数百 mass ppm の濃度で含有されている²¹⁾。

最近、フィリピンでは住友金属鉱山がニッケル酸化鉱からニッケルを回収するプラント（後述）で、スカンジウムを回収し、酸化スカンジウムの商業生産（生産能力：7.5 t y⁻¹）を、北米では Rio Tinto が酸化チタンプラントの廃棄物からスカンジウ

ムを回収し、酸化スカンジウムの製造（生産能力： 3 t y^{-1} ）を開始した²²⁾。

1.5.1 希土類鉱石からのスカンジウム回収^{9, 23, 24)}

希土類鉱床のひとつにイオン吸着型鉱床があり、風化した花崗岩中の希土類が粘土鉱物に吸着している。この鉱床は中国南部に存在し、重希土類の大部分がこの地域から供給されている²⁵⁾。Fig. 1-4 に希土類鉱石からのスカンジウム回収フローを示す。硫酸アンモニウム溶液を用いてスカンジウムおよびその他の希土類を浸出する。浸出後の溶液にシュウ酸を添加し、シュウ酸塩として沈澱させる。その後、焼成し酸化物とする。この酸化物を塩酸で溶解した溶液から溶媒抽出法によりスカンジウムを分離する。

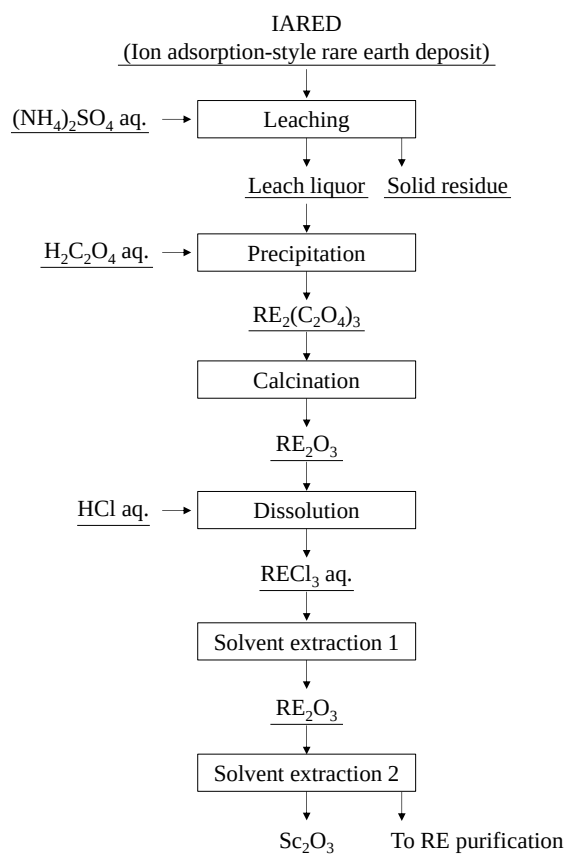


Fig. 1-4 Flowsheet for the recovery of Sc from ion adsorption-style rare earth deposit.^{9, 23, 24)}

1.5.2 ウラン鉱石からのスカンジウム回収^{9, 23, 26, 27)}

ウラン鉱石には微量のスカンジウムが含まれ、硫酸浸出によりウランとともに溶出する。溶出液から溶媒抽出法あるいはイオン交換樹脂法によりウランを分離して回収する。Fig. 1-5 にウラン鉱石からのスカンジウム回収フローの例を示す。ウランを溶媒抽出法により分離するフローでは、例えば抽出剤として dodecyl phosphoric acid (DDPA) を用いる。この抽出剤を使用すると、硫酸溶液中のスカンジウムはウランとともに有機相に抽出される。ウランは塩酸により逆抽出されるが、スカンジウム、トリウム、チタンは有機相に残留する。続いて、フッ化水素酸による逆抽出により、スカンジウムやトリウムなどのフッ化物ケーキを得る。一方、一部のチタンは可溶性の錯体を形成し、水相に移行する。次に、フッ化物ケーキを水酸化ナトリウム溶液で浸出し、水酸化スカンジウムを沈澱させ固液分離する。ここで得られた水酸化スカンジウムを塩酸で再溶解後 pH 4 に調整し、100°Cまで加熱してチタン、鉄、ジルコニウム、シリコンの水酸化物を形成後、固液分離して除去する。ろ液にはスカンジウムおよび少量の鉄とウランが含まれる。このろ液にシュウ酸を添加し、スカンジウムをシュウ酸塩として回収し、鉄とウランを母液に残留させる。焼成と抽出を繰り返して高純度の酸化スカンジウムを得る。

ウランをイオン交換樹脂法により分離するフローでは、陰イオン交換樹脂によりウランを吸着する²⁸⁾。スカンジウムはほとんど吸着されず排出される。続いて溶媒抽出工程で、抽出剤に di-2-ethyl hexyl phosphoric acid (D2EHPA、別名 HDEHP) を用い、陽イオン交換によりスカンジウムを有機相に抽出する²⁹⁾。アルミニウム、チタン、イットリウムは、硫酸溶液で逆抽出されるが、スカンジウムは逆抽出されない。酸濃度を増大させた条件では、スカンジウムの溶媒和抽出が認められる³⁰⁾。そこで、スカンジウムの逆抽出には、水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ溶液が用いられ、水酸化物として回収する。塩酸で再溶解した後、シュウ酸溶液の添加により、シュウ酸スカン

ジウムとして沈澱させ、焼成により酸化スカンジウムを得る。

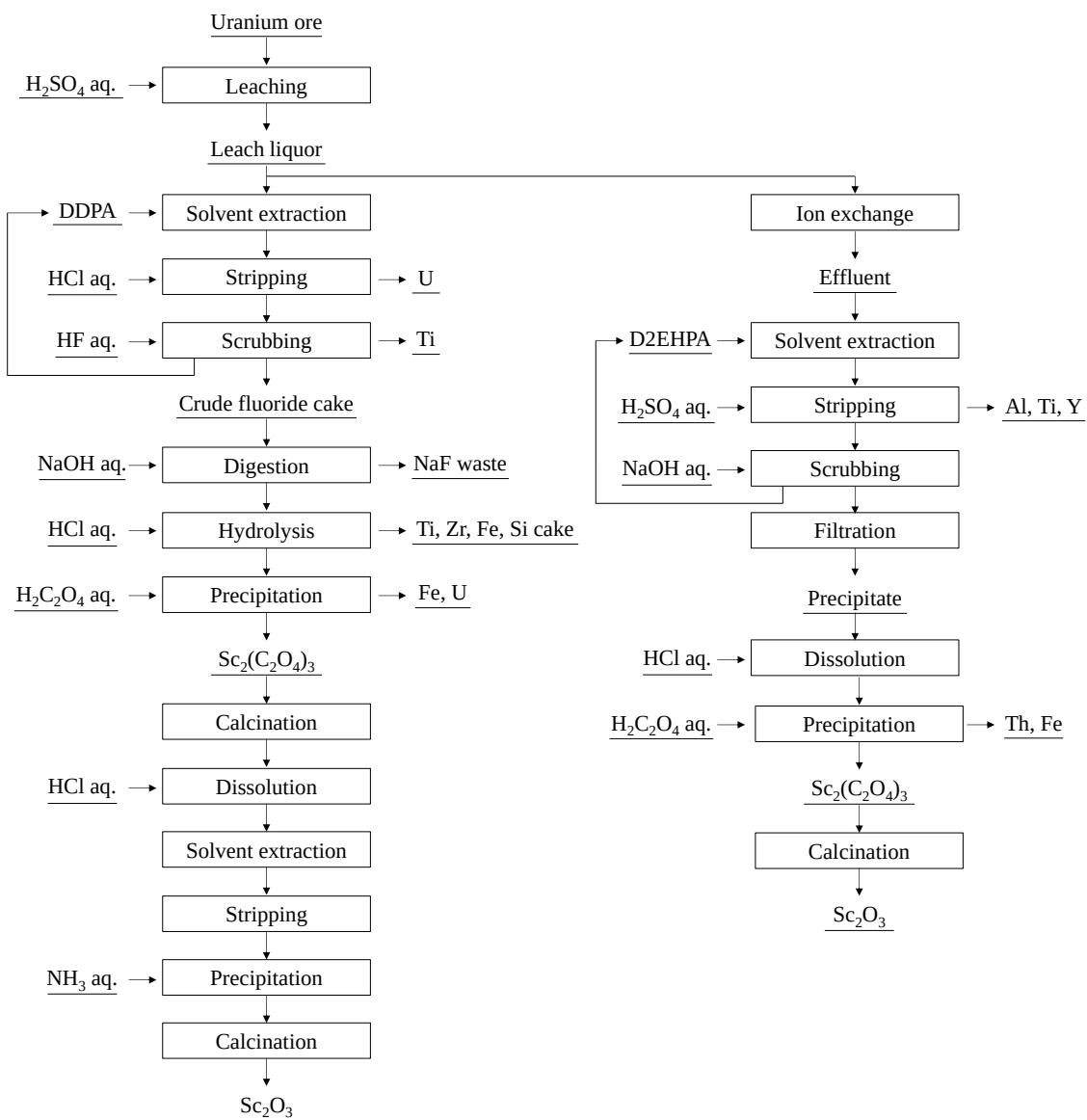


Fig. 1-5 Flowsheet for the recovery of Sc from uranium ore.^{9, 23, 26, 27)}

1.5.3 アルミニウム鉱石（ボーキサイト）からのスカンジウム回収^{9, 23, 31, 32)}

化学風化によって岩石が分解し、アルカリ金属やアルカリ土類金属が溶脱することにより、鉄やアルミニウムが物理的に残留し濃集したラテライトが形成される。ラテ

ライトの中で特にアルミニウムが濃集したものがボーキサイトである。ボーキサイトからバイヤー法による高純度アルミナ製造プロセスの廃棄物として赤泥が副生する。赤泥は、主に酸化鉄、シリカ、アルミナ、酸化ナトリウム、酸化チタンからなる。ボーキサイトの産地によるが、赤泥中のスカンジウムは、40~170 mass ppm 程度である。ボーキサイトの世界生産量は 1 億 2000 万 t/年^{33, 34)}であり、潜在的に大きな資源量である。

Fig. 1-6 に赤泥からのスカンジウム回収フローの一例を示す。赤泥スラリーに炭酸ナトリウムあるいはホウ酸ナトリウムを添加し、1100°Cで 20 分焙焼する。続いて、1.5 mol L⁻¹の塩酸で浸出し、浸出後の溶液を強酸性イオン交換樹脂（例えば、Dowex 50W-8X）に接触させ、溶液中の金属陽イオンを吸着する。溶離工程 1 で、1.75 mol L⁻¹の塩酸で、希土類以外の不純物を除去する。次の溶離工程 2 では、6 mol L⁻¹の塩酸を用いて希土類イオンを溶離する。溶出液にアンモニアを加えて中和し、溶媒抽出工程に供する。抽出剤として HDEHP を用いて、スカンジウムを抽出し、イットリウムやランタノイドを水相に残す。有機相と 2 mol L⁻¹の水酸化ナトリウム溶液を接触させ、スカンジウムを[Sc(OH)₆]³⁻イオンとして逆抽出する。この方法では、多量に含まれる不純物をイオン交換樹脂に吸着して分離できるものの、その溶離に供する塩酸およびその溶出液の排水処理に中和剤が必要なため、薬剤コストが高くなることが課題である。

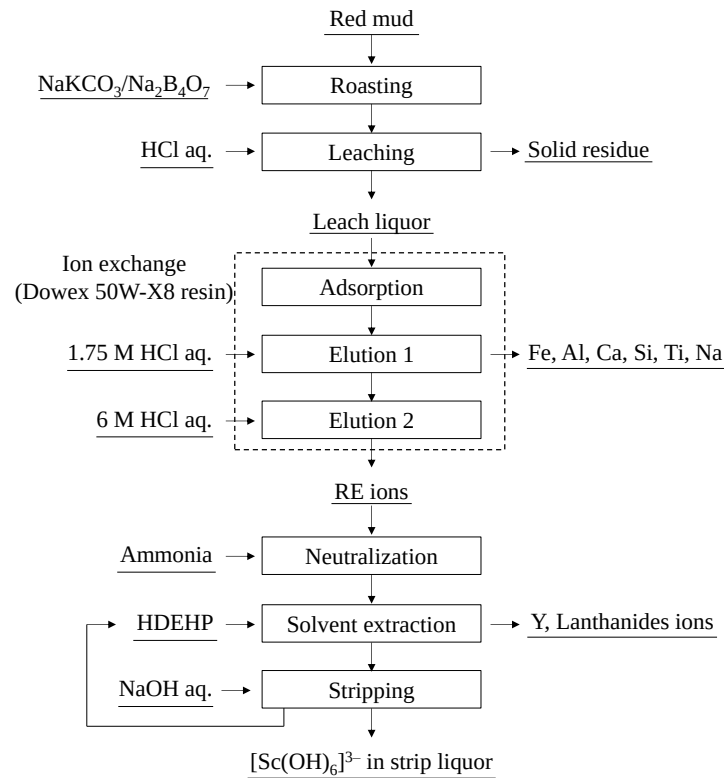


Fig. 1-6 Flowsheet for the recovery of Sc from red mud.^{9, 23, 31, 32)}

1.5.4 タングステン鉱石からのスカンジウム回収^{9, 23, 26, 35)}

Fig. 1-7 にタングステン鉱石からのスカンジウム回収フローの一例を示す。タングステン鉱石をアルカリ溶液で浸出した際、この鉱石に含まれる微量のスカンジウムは残渣に濃縮する。残渣を塩酸で浸出し、浸出後の溶液に含まれるスカンジウムをD2EHPAにより抽出する。この際、鉄、マンガン、ケイ素、アルミニウムも有機相に抽出される。これらの不純物は塩酸で逆抽出できるが、スカンジウムは逆抽出できない。ウラン鉱石からの回収のフローと同様に、スカンジウムの逆抽出には、水酸化ナトリウム溶液、炭酸アンモニウム溶液、フッ化水素酸溶液などが用いられ、水酸化物やフッ化物として回収する。得られた沈澱物を焼成して酸化スカンジウムを得る。また、沈澱物を塩酸で再溶解後、シュウ酸溶液を加え、シュウ酸スカンジウムに変換後、焼成により酸化スカンジウムを得る。

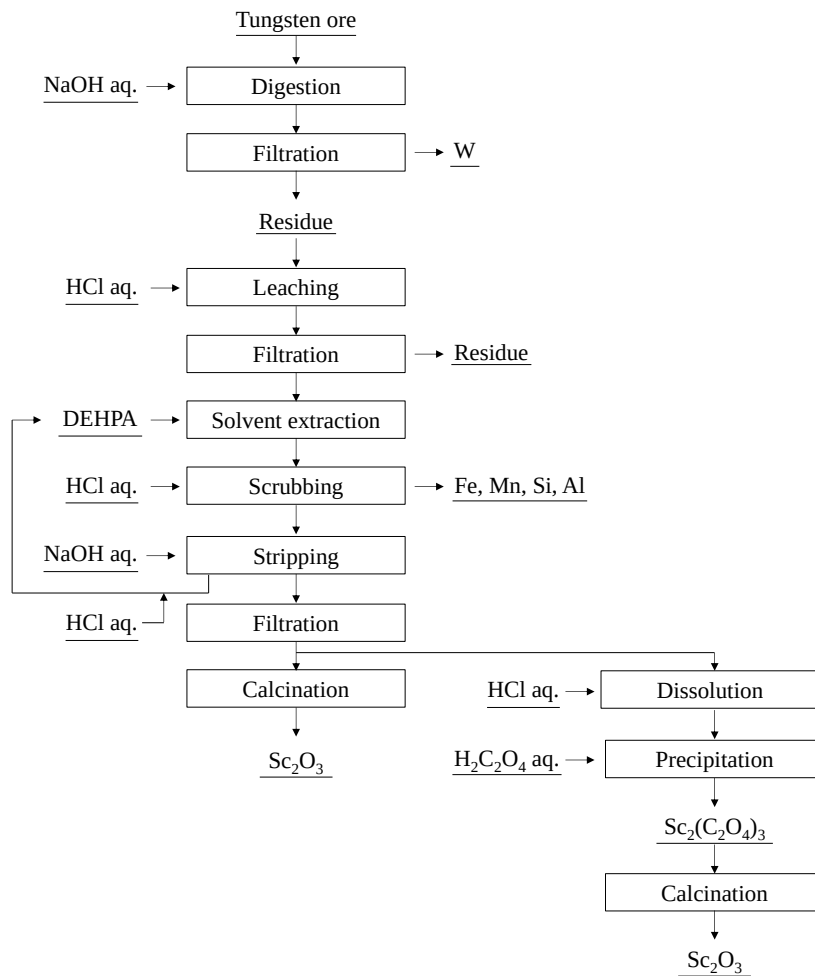


Fig. 1-7 Flowsheet for the recovery of Sc from tungsten ore.^{9, 23, 26, 35)}

1.5.5 チタン鉱石からのスカンジウム回収^{9, 23)}

チタン製錬には、主にイルメナイト鉱 (FeTiO_x) とルチル鉱 (TiO_2) が利用され、8割以上のチタン製品がイルメナイト鉱から製造されている³⁶⁾。イルメナイトに含まれる鉄を除去して、チタン富化鉱（アップグレードスラグ、合成ルチル）を製造する際、スカンジウムはチタンに随伴する。アップグレードスラグにスカンジウムが 128 mass ppm 含まれているという報告がある³⁷⁾。

チタン富化鉱を塩素ガスとコークスと反応させて四塩化チタンを製造する際、スカンジウムも塩化され塩化スカンジウムとして、ダストおよび残渣中に移行する。Fig. 1-

8にこの残渣からのスカンジウム回収フローの一例を示す。残渣を 6 mol L^{-1} の塩酸で浸出した溶液に、塩化バリウムおよび硫酸溶液を添加し、硫酸バリウムの沈澱を生成させるとともに、硫酸ラジウムを共沈させて除去する。ろ液に tributyl phosphate acid (TBP) を接触させ、スカンジウムと鉄を有機相に抽出し、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、トリウム、イットリウム、ランタノイドを水相に残し分離する。続いて 0.1 mol L^{-1} の塩酸でスカンジウムを逆抽出する。逆抽出後の溶液に、アンモニア溶液を添加し、水酸化スカンジウムの沈澱を形成し、ろ過により固液分離する。水酸化スカンジウムを焙焼し酸化スカンジウムを得る。

Fig. 1-9 にチタン富化鉱（イルメナイトスラグ）からのスカンジウム回収フローの一例を示す。粉砕したスラグにソーダ灰 (Na_2CO_3) を添加し $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で焙焼後、塩酸で浸出する。浸出後の溶液に HDEHP を接触させ、スカンジウムと鉄を有機相に抽出する。続いて塩酸で鉄を逆抽出する。酸によるスカンジウムの逆抽出は困難であるため、逆抽出には、水酸化ナトリウム溶液を用いて、水酸化スカンジウムとして回収する。その後は、ウラン鉱石からの回収およびタングステン鉱石からの回収と同様のフローで、酸化スカンジウムを得る。

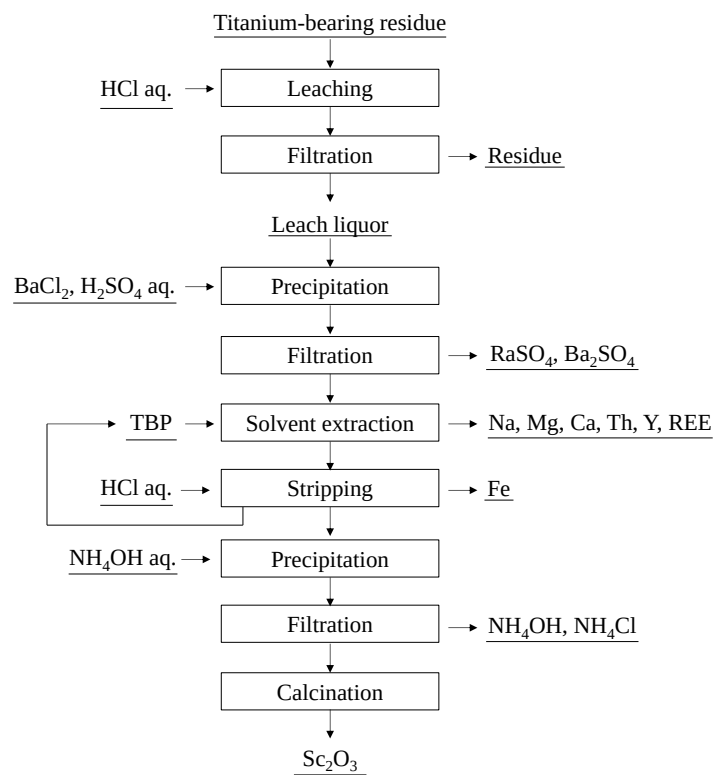


Fig. 1-8 Flowsheet for the recovery of Sc from Ti-bearing residue.^{9, 23)}

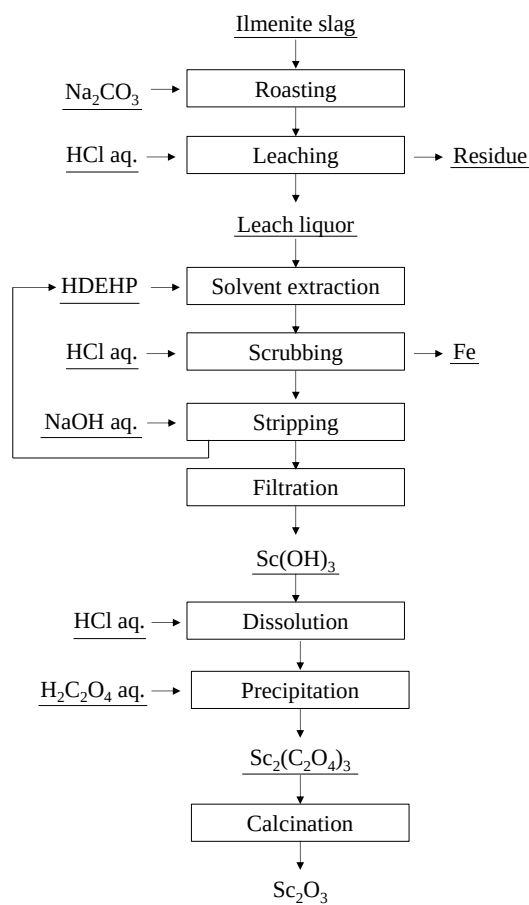


Fig. 1-9 Flowsheet for the recovery of Sc from ilmenite slag.^{9, 23)}

1.5.6 ニッケル鉱石からのスカンジウム回収⁹⁾

現在確認されている平均 0.5 mass%以上のニッケルを含む陸上のニッケル資源量は世界で少なくとも 300 億 t で、そのうちの約 4 割が硫化鉱 (sulfate ore)、約 6 割が酸化鉱 (ラテライト鉱、laterite ore) である²²⁾。さらに、多くのニッケル資源が海底のマンガンクラストやマンガンノジュールに存在する。

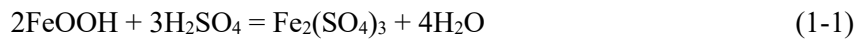
硫化鉱を原料とした場合、浮遊選鉱した後、溶錬によりニッケルを濃縮したマットを得ることができる。このマットから、種々の精製方法によりニッケル地金を製造する。

酸化鉱は、通常リモナイト (limonite) とサプロライト (saprolite) の 2 種類に大別さ

れる。リモナイトの主成分は鉄の水酸化物の 1 種であるゲーサイト (goethite) である。岩石の風化作用により溶出した鉄が酸化によりゲーサイトとして沈澱する際にニッケルやコバルトが共沈し、鉄と置換して存在している。岩盤に近いところでは、溶出したケイ素とマグネシウムがケイ酸マグネシウムを形成して沈澱する割合が増加する。サプロライトでは、この沈澱物にニッケルが共沈している。一方、スカンジウムは 3 価のイオン Sc^{3+} として溶出する。 Sc^{3+} は 3 価の鉄イオン Fe^{3+} と化学的挙動が類似しており、酸化鉱中の鉄の酸化物や水酸化物に吸着および Fe^{3+} と置換して存在する。同一地域であれば酸化鉱中の鉄濃度に比例してスカンジウム濃度が増加する傾向がある^{38,39)}。通常リモナイト中のスカンジウム濃度は数十 mass ppm であるが、オーストラリア東部にはスカンジウム濃度が数百 mass ppm の地域がある。地域によるスカンジウム濃度の違いは、母岩のスカンジウム濃度に起因し、ダナイト (dunite) < 橄欖岩 (peridotite) < 斑縞岩 (gabbro)、玄武岩 (basalt) < 角閃岩 (amphibolite)、輝石 (pyroxenite) の順である⁴⁰⁾。

比較的ニッケル品位の高い酸化鉱 (サプロライト鉱) は、電気炉で熔融されフェロニッケル やニッケル銑鉄 (NPI) となり、ステンレス鋼等の原料となる。最近では、中国の青山集団が NPI からニッケルマットを製造し、リチウムイオン電池の原料として販売している。このプロセスではスカンジウムは熔融時にスラグに移行するため回収することができない。

ニッケル品位が 1 mass% 程度と低いリモナイトは硫酸加圧浸出 (high pressure acid leaching: HPAL) 法と呼ばれる湿式製錬法で処理される⁴¹⁻⁴³⁾。HPAL 法では、スラリー化した鉱石をシックナーで濃縮後、オートクレーブに供給し、高温高压下で硫酸により浸出する。ニッケルは、主にリモナイト中のゲーサイト (FeOOH) に鉄と置換して存在しているため、ニッケルを浸出するためには鉄も浸出する必要がある。オートクレーブ内での鉄の反応を式(1-1)および式(1-2)に示す。



硫酸により浸出された鉄は、加水分解によりヘマタイト (Fe_2O_3) として沈澱する。この際、一度消費した硫酸が生成される。すなわち鉄の全反応としては硫酸を消費しないため、ニッケル品位が 1 mass% 程度のリモナイトに HPAL 法が適用される理由である。

Fig. 1-10 にニッケル酸化鉱からのスカンジウム回収フローの一例を示す。スカンジウムはニッケルやコバルトとともに硫酸溶液で浸出される。浸出後の溶液に硫化水素 (H_2S) ガスを吹き込み、ニッケルとコバルトを硫化物として沈澱させ、固液分離によりニッケルとコバルトの混合硫化物を回収する。スカンジウムは硫化されずろ液に残留する。このろ液を、抽出剤として 2-ethylhexyl 2-ethylhexyphosphonic acid (例えば、大八化学工業社製 PC88A) を含む有機溶媒と接触させて、スカンジウムを有機相に抽出する。続いて、塩酸で鉄、アルミニウム、カルシウム、イットリウムなどを逆抽出する。その後、水酸化ナトリウム溶液を用いて、有機相に残留したスカンジウムを水酸化スカンジウムの沈殿物として回収する。得られた沈殿物を塩酸で再溶解後、シュウ酸溶液を加え、シュウ酸スカンジウムに変換後、焼成により酸化スカンジウムを得る。

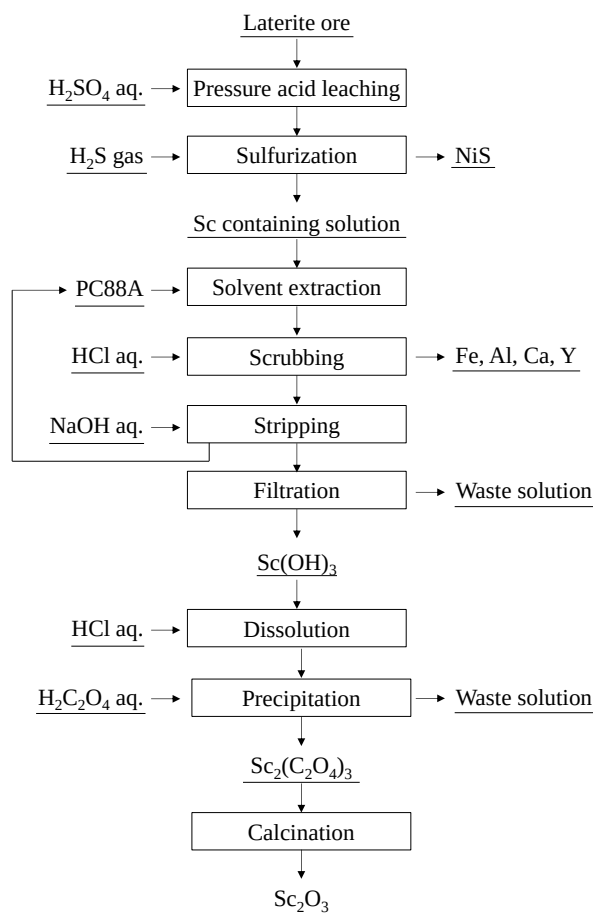


Fig. 1-10 Flowsheet for the recovery of Sc from laterite ore.^{9, 23)}

1.6 ニッケル鉱石からのスカンジウム回収プロジェクト

1.5 節で述べたように、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鉱（ラテライト鉱）は、主要なスカンジウム源の一つである。現在オーストラリアでは、スカンジウムに関連した複数のプロジェクトで、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。Nyngan スカンジウムプロジェクト⁴⁴⁾では、年間 37.69 t の酸化スカンジウムを 20 年間生産する計画である。Owendale スカンジウムプロジェクト⁴⁵⁾では、最初の 5 年間で年間 20 t の酸化スカンジウムを生産し、プラントの増強により、年間生産能力を 40 t に倍増する計画である。なお、鉱物埋蔵量は酸化スカンジウムとして約 5,000 t と見積もられている。Sconi プロジェクト⁴⁶⁾

では、鉍物理蔵量が 33.89 Mt と推定され、平均品位はニッケルが 0.67 mass%、コバルトが 0.10 mass%、スカンジウムが 42 mass ppm と見積もられている。酸化スカンジウムとして約 2000 t に相当する。Syerston スカンジウムプロジェクト⁴⁷⁾では、年間 40 t の酸化スカンジウムを 200 年供給できる予定である。Flemington ニッケル-コバルト-スカンジウムプロジェクト⁴⁸⁾では、鉍物理蔵量が 2.7 Mt と推定され、スカンジウムの平均品位は 403 mass ppm と見積もられている。酸化スカンジウムとして約 1700 t に相当する。オーストラリアにはスカンジウムを数百 mass ppm 含有するニッケル酸化鉍が多く、上記プロジェクトで見積もられている酸化スカンジウムの総量は約 17,000 t である。これらのプロジェクトのいくつかが本格的に稼働すればスカンジウム市場が活性化する可能性を秘めている。生産量の増大にともないスカンジウム価格の低下し、市場ではスカンジウムの需要の増大が期待される。一方、生産者には製造コストの低減という課題が顕在化する。

1.7 溶液中のスカンジウムの分離方法

1.5 節に示したように廃棄物の浸出液あるいは工程内の廃液に含まれるスカンジウムは、主に溶媒抽出法あるいはイオン交換樹脂法により分離される。その後、随伴する不純物を除去し、最終的に高純度の酸化スカンジウムが得られる。数十 mass ppm のスカンジウムを含有するラテライト鉍からスカンジウムを回収する場合、工程液中のスカンジウム濃度は 5~50 mg L⁻¹ 程度である。オーストラリアにあるスカンジウム濃度が高いラテライト鉍の場合は、100 mg L⁻¹ 以上のスカンジウム濃度を期待できる。一方、不純物元素の濃度は 1 桁以上高い。採掘場所やプロセスによって違いはあるが、鉄、アルミニウム、マンガン、マグネシウム、カルシウムなどはそれぞれ 1 g L⁻¹ 以上含まれることが多い。このようにスカンジウム濃度が比較的低い溶液からスカンジウムを分離する場合、溶媒抽出法よりイオン交換樹脂法のほうが設備は小さくなり有利であ

る。また、溶媒抽出法では、有機相からスカンジウムを逆抽出する際に、アルカリ溶液と接触させ水酸化物を形成し分離する。このとき析出する水酸化物はゲル状であり、有機相や水相の流動性が悪くなるだけでなく、この水酸化物が起点となって有機相と水相の中間にいわゆるクラッドと呼ばれる第三相が形成され、逆抽出処理が困難という問題がある。Fig. 1-10 には、溶媒抽出法を用いたフローを示したが、上記の理由によりイオン交換樹脂法を用いたほうが好ましいと考えられる。

1.8 住友金属鉱山のニッケル製錬プロセスおよびスカンジウム回収

住友金属鉱山はフィリピンに Coral Bay Nickel Corporation および Taganito HPAL Corporation を設立し、HPAL プラントを建設した⁴¹⁻⁴³⁾。Fig. 1-11 に HPAL 法を用いたニッケル製錬プロセスのフローシートを示す。HPAL 法では、ラテライト鉱のような従来有効利用されていなかった低品位酸化鉱石を硫酸溶液とともに耐圧容器に入れて高温高压の状態とし、ニッケルやコバルトを浸出させた後、不純物を除去し、ニッケルとコバルトの混合硫化物 (MS、Mixed Sulfide) として回収する。得られた硫化物は、電気ニッケルや電気コバルトの原料として、住友金属鉱山が日本に保有する製錬所において MCLE 法 (Matte Chlorine Leach Electro-winning) と呼ばれるプロセスで使用される。ニッケル酸化鉱にスカンジウムは数十 mass ppm 含有するスカンジウムは HPAL 法においてニッケルやコバルトとともに浸出される。スカンジウムは硫化物を形成しないため、硫化工程でニッケルやコバルトと分離し、ほとんどが硫化後のろ液中に残留する。住友金属鉱山では、イオン交換樹脂法によりろ液中のスカンジウムを回収し、最終的に酸化スカンジウムとして製造販売している。

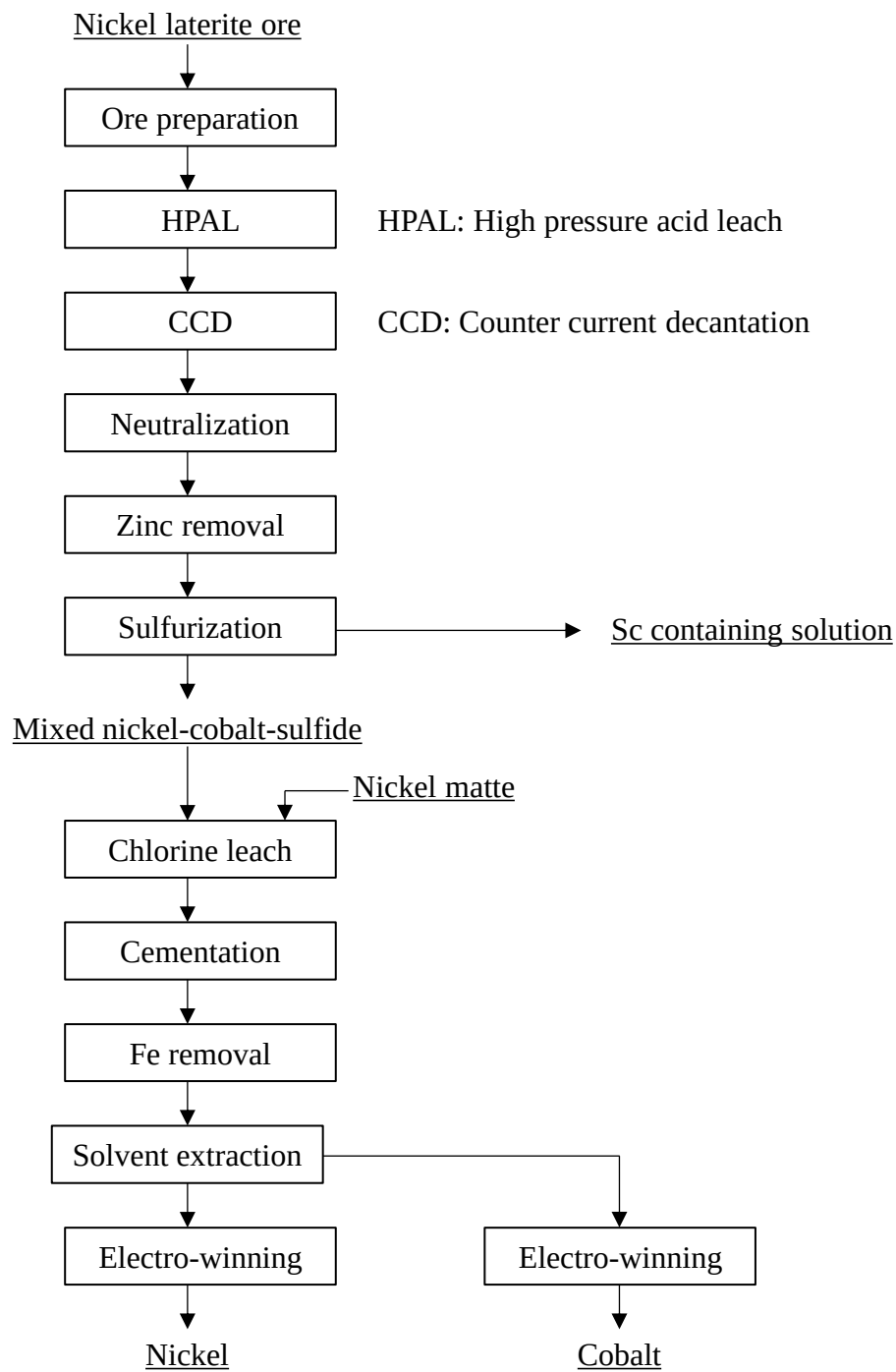


Fig. 1-11 Simplified flowsheet for nickel recovery from nickel laterite ore.⁴¹⁻⁴³⁾

1.9 本研究の目的と構成

他の製錬の副産物として回収されるスカンジウムは、他の元素と比べて市場への供給量は限定的である。ニッケル酸化鈹（ラテライト鈹）を原料としたニッケル製錬プロセスの稼働が増加すれば、副産物として回収されるスカンジウムの生産量が増大し、スカンジウム市場の拡大を促すことができる。ニッケルはリチウムイオン二次電池の正極材の原料としての需要が伸びている。今後、リチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車の普及によりニッケル酸化鈹の開発の進展が予想される。すなわち、副産物としてスカンジウムを回収できる機会が増える。

本研究では、ニッケル酸化鈹から副産物としてスカンジウムを回収するプロセスにおいて、工程液中に含まれるスカンジウムイオン Sc(III) をイオン交換樹脂法により分離するプロセスを研究対象にした。スカンジウムと他の不純物との分離性を向上し、回収率を向上させる方法を調査し、効果的かつ効率的な回収方法を提示することを目的とした。

第2章では、イオン交換樹脂の選定およびイオン交換樹脂によるスカンジウム回収の適性を評価した結果を述べる。ここ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）⁴⁹⁾を選定し、吸着試験および溶離試験によりスカンジウム回収の適正を評価した。

第3章では、第2章で選定したキレート樹脂 CR11 を用いて、吸着反応の動力的解析を行った結果を述べる。ここでは Sc(III) 以外に CR11 と親和性が高い3価の陽イオンである Cr(III) 、 Al(III) および Fe(III) の挙動に着目した。単一成分系での吸着挙動を調査し、速度式のフィッティングを行い、活性化エネルギーを議論した。複数の元素を含む系での競合吸着挙動を調査し、 Cr(III) の吸着時に、すでに吸着していた Sc(III) と置換する現象を確認した。これらの詳細な調査から最適な吸着条件を見出すことを試みた。

第4章では、 Sc(III) 、 Cr(III) 、 Al(III) および Fe(III) の吸着反応を熱力学的に解析した結

果を述べる。CR11 への吸着挙動は Langmuir-Freundlich モデルに一致した。吸着過程の推移を考察し、このモデルに一致した要因を推察した。カラム試験では、非平衡状態における見かけの分配比および見かけの分離係数を定義し、スカンジウム回収に適した条件を示すとともに、カラム操作時の最適方法を検討した。

第 5 章では、あらかじめ 3 価の金属イオンを吸着させた CR11 と硫酸溶液を接触させ、金属イオンの溶離挙動に関する動力的解析を行った結果を述べる。Cr(III)の溶離は他の金属イオンに比較して困難であり、溶離に供する硫酸濃度および溶離温度の最適化を図った。合成工程液を用いて、吸着操作と溶離操作を一貫して実施し、各操作の反応温度の影響を調査した。さらに、キレート樹脂を繰り返して使用することを想定し、溶離後にキレート樹脂に残留した Cr(III)が Sc(III)および他の金属イオンの吸着挙動におよぼす影響を調べ、イミノジ酢酸系キレート樹脂を用いたスカンジウムの回収に適した条件を考察した。

第 6 章では、以上を総括してまとめ、本研究の結論とした。

参考文献

- 1) C. T. Horovitz, K. A. Gschneidner, Jr. G. A. Melson, D. H. Youngblood and H. H. Schock: *SCANDIUM Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology*, (ACADEMIC PRESS, London, New York, San Francisco, 1975), 1-17.
- 2) W. Fisher, K. Brunger and H. Grienisen: *Z. anorg. Chem.*, **231** (1937), 54-62. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19372310107>.
- 3) F.H. Spedding, A.H. Daane, G. Wakefield and D.H. Dennison: *Trans. AIME*, **218** (1960), 608-611.
- 4) U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2024, (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2024). <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.
- 5) U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2016, (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2016). <https://doi.org/10.3133/70170140>.
- 6) U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2020, (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2020). <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
- 7) The Insight Partners: Global Scandium Market to 2031.
<https://www.theinsightpartners.com/ja/reports/scandium-market>.
- 8) A. Konno, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida: *Thermal Sci. & Eng.*, **18** (2010), 103-114.
DOI: <https://doi.org/10.11368/tse.18.103>.
- 9) O. Takeda and T.H. Okabe: *Journal of MMIJ*, **137** (2021), 36-44. DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.137.36>.
- 10) W. Wang, Y. Pranolo and C.Y. Cheng: *Hydrometallurgy*, **108** (2011), 100-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>.
- 11) T. Higahi: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn.* **65** (1981), 487-492. DOI: https://doi.org/10.2150/jieij1980.65.10_487.

- 12) K. Ishigami, Y. Hashizume, I. Murakami, T. Kimura and T. Nakamoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **68** (2021), 129-132. DOI: <https://doi.org/doi.org/10.2497/jjspm.68.129>.
- 13) R.L. Rudnick and S. Gao: Treatise on Geochemistry, (Elsevier Inc., Amsterdam, 2nd ed., 2013), pp. 1-51. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- 14) A.B. Botelho Junior, D.C.R. Espinosa, J. Vaughan and J.A.S. Tenório: Miner. Eng., **172** (2021), 107148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107148>.
- 15) W. Le, S. Kuang, Z. Zhang, G. Wu, Y. Li, C. Liao and W. Liao: Hydrometallurgy, **178** (2018), 54-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.04.005>.
- 16) H. Nie, Y. Wang, Y. Wang, Z. Zhao, Y. Dong and X. Sun: Hydrometallurgy, **175** (2018), 117-123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.026>.
- 17) M.T. Ochsenkühn-Petropoulou, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinos and C.E. Salmas: Ind. Eng. Chem. Res., **41** (2002), 5794-5801. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie011047b>.
- 18) X. Zhang, K. Zhou, Y. Wu, Q. Lei, C. Peng and W. Chen: Journal of Rare Earths, **38** (2020), 1322-1329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.005>.
- 19) J. Zhou, S. Ma, Y. Chen, S. Ning, Y. Wei and T. Fujita: Hydrometallurgy, **204** (2021), 105724. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105724>.
- 20) Z. Zhou, B. Ma, C. Wang, Y. Chen and L. Wang: Process Saf. Environ. Prot., **165** (2022), 161-172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.028>.
- 21) Z. Wang, M.Y.H. Li, Z.R.R. Liu and M.F. Zhou: Ore Geol. Rev., **128** (2021), 103906. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103906>.
- 22) U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2023, (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2023). <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
- 23) W. Wang, Y. Pranolo and C.Y. Cheng: Hydrometallurgy, **108** (2011), 100-108. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>.

- 24) C. Liao, J. Jia, Y. Zhang, G. Xu, C. Yan, B. Li, G. Xu: *J Alloys Compd.*, **323** (2001), 833-837. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01155-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01155-0)
- 25) S. Ishihara and H. Murakami: *Chishitsu News*, **609** (2005), 4-18.
- 26) N. Iyatomi and M. Nanjo: *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (Tohoku University)*, **45** (1989), 66-76.
- 27) L.D. Lash and J.R. Ross: *J. Metals*, **13** (1961), 555-558.
- 28) H. Yamamoto: *Journal of Institute of Industrial Science (Tokyo University)*, **12**(1960), 53-57.
- 29) R.G. Canning: *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, **198** (1961), 113-151.
- 30) W. Zhang, S. Yu, S. Zhang, J. Zhou, S. Ning, X. Wang and Y. Wei: *Hydrometallurgy*, **185** (2019), 117-124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.012>.
- 31) M. Ochsenkuhn-Petropulu, T. Lyberopulu and G. Parissakis: *Ana. Chim. Acta*, **315** (1995), 231-237. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00309-N](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00309-N).
- 32) M.T. Ochsenkuhn-Petropoulou, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinou and C.E. Salmas: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002), 5794-5801. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie011047b>.
- 33) G. Power, M. Gräfe and C. Klauber: *Hydrometallurgy*, **108** (2011), 33-45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.006>.
- 34) M. Ochsenkuhn-Petropoulou, L. Tsakanika, T. Lymperopoulou, K. Ochsenkuhn, K. Hatzilyberis, P. Georgiou, C. Stergiopoulos, O. Serifi and F. Tsopelas: *Metals*, **8** (2018), 915. DOI: <https://doi.org/10.3390/met8110915>.
- 35) G. Guo, Y. Chen and Y. Li: *JOM*, **40** (1988), 28-31. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03258146>.
- 36) T.H. Okabe: *Materia Japan*, **58** (2019), 176-180. DOI:

- <https://doi.org/10.2320/materia.58.176>.
- 37) J.Z. Mao, J.Q. Fan and Z.H. Yu: *Min. Metall. Eng.*, **16** (1996), 48-52.
 - 38) K. Sanematsu, M. Hoshino and Y. Watanabe: *Shigen-Chishitsu*, **62** (2012), 17-26. DOI: <https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu.62.17>.
 - 39) T. Aiglsperger, J.A. Proenza, J.F. Lewis, M. Labrador, M. Svojtka, A. Rojas-Purón, F. Longo, and J. Ďurišová: *Ore Geology Reviews*, **73** (2016), 127-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.10.010>.
 - 40) M. Chasse', W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly and G. Calas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **260** (2019), 292-310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.036>.
 - 41) Y. Ozaki, M. Imamura and N. Tsuchida: *Journal of MMIJ*, **131** (2015), 74-81. DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.131.74>.
 - 42) Y. Ozaki, T.H. Okabe and Y. Kagawa: *Journal of MMIJ*, **130** (2014), 93-103. DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.130.93>.
 - 43) N. Tsuchida: *Journal of MMIJ*, **124** (2008), 549-553. DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.124.549>.
 - 44) Nyngan Scandium Project, <https://scandiummining.com/projects/nyngan-scandium-project/>
 - 45) Owendale Scandium Project, <https://www.nsenergybusiness.com/projects/owendale-scandium-platinum-project/#>
 - 46) Sconi Project, <https://www.mining-technology.com/projects/sconi-cobalt-nickel-scandium-project-australia/>
 - 47) Syerston Scandium Project, <https://www.cleanteqwater.com/wp-content/uploads/2020/10/2016-long-term-scandium-supply-rip-technology.pdf>
 - 48) Flemington Nickel Cobalt Scandium Project, <https://smallcaps.com.au/australian->

mines-maiden-resource-flemington/

49) Diaion™ CR11,

https://www.diaion.com/en/products/chelating_resins/data_sheet_cr/pdf/cr11.pdf

第2章 イオン交換樹脂の選定および硫酸水溶液からのスカンジウムの回収

2.1 緒言

第1章で述べたように、住友金属鉱山では HPAL (high pressure acid leaching) 法を用いたニッケル製錬プロセスの工程液からスカンジウムを回収し、酸化スカンジウムの生産を開始している。スカンジウムは HPAL 法においてニッケルやコバルトとともに浸出されるが、硫化工程でニッケルやコバルトと分離し、ほとんどが硫化後のろ液中に残留する。すなわち、浸出液から硫化後のろ液に至るまでの間の工程液から効率的にスカンジウムを回収し、これを副産物として安価に製造できる。工程液中のスカンジウムを溶媒抽出法により回収できるが、一般的に用いられているリン酸系の抽出剤では第1章で述べたように逆抽出に課題がある。

そこで、ニッケル酸化鉱を原料とした HPAL プロセスの工程液中のスカンジウムをイオン交換樹脂法によって回収する技術を検討した。本章では、いくつかの異なるイオン交換用のキレート樹脂からスカンジウムの回収に適したものの選定、ならびに選定したキレート樹脂 Diaion™ CR11 (以後、CR11) を用いた場合のスカンジウムと他の不純物の吸着溶離挙動の概要について述べる。

2.2 試薬

キレート樹脂として Table 2-1 に示す三菱ケミカル株式会社製の CR11 (イミノジ酢酸系)、CR20 (ポリアミン系)、CRB02 (グルカミン系)、住化ケムテックス株式会社製の Sumichelate MC-600 (アミノカルボン酸系)、MC-700 (イミノジ酢酸系)、MC-800 (ポリアミン系) ならびに Duolite C-747 (アミノリン酸系)、ユニチカ株式会社製の Uniselec UR-10、UR-30S、UR-50、UR-200、UR-40H (いずれもイミノジ酢酸系)、ピュロライト社製の Purolite S-930/4922 (イミノジ酢酸系)、オルガノ株式会社製の

Amberlite IRC-747UPS (アミノリン酸系)、IRC-748 (イミノジ酢酸系)、ランクセス社製の Lewatit TP-207、TP-208 (いずれもイミノジ酢酸系) およびミヨシ油脂株式会社製の Eporous MX-8、MX-8C (いずれもイミノプロピオン酸系)、MX-10 (イミノジ酢酸系) を用いた。いずれのキレート樹脂も球形で、粒子径は 0.3~1.6 mm の範囲にある。

使用する金属塩の水溶液は基本的に試薬の硫酸塩を硫酸溶液に溶解して調製した。硫酸塩は、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸マンガン五水和物、硫酸鉄(II)七水和物、硫酸鉄(III) n 水和物、硫酸アルミニウム 14~18 水和物、硫酸クロム(III) n 水和物 (製造元: Strem Chemicals, Inc.)、硫酸カルシウム二水和物、硫酸ニッケル(II)六水和物で、富士フイルム和光純薬株式会社から購入した。また、純度 99%の金属スカンジウムを株式会社高純度化学研究所から購入し、硫酸溶液に酸化溶解して使用した。

Table 2-1 List of chelating resins tested.

No.	Grade name	Functional group	Matrix	Particle size	Ionic form
1	Diaion CR11	Iminodiacetic	Styrene, Highly porous	0.355-1.18 mm	Na
2	Diaion CR20	Polyamine	Styrene, Highly porous	0.355-1.18 mm	Free Base
3	Diaion CRB02	N-Methyl Glucamine	Styrene, Highly porous	0.35-0.55 mm ^(a)	Free Base
4	Sumichelate MC-600	Aminocarboxylic	Acrylic, Macroporous	0.35-0.55 mm ^(a)	Na
5	Sumichelate MC-700	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.35-0.55 mm ^(a)	Na
6	Sumichelate MC-800	Polyamine	Acrylic, Macroporous	0.35-0.55 mm ^(a)	Free Base
7	Duolite C-747	Aminophosphonic	Styrene, Macroporous	0.52-0.66 mm ^(b)	Na
8	Uniselec UR-10	Iminodiacetic	Phenol, Macroporous	20-50 mesh	Na
9	Uniselec UR-30S	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.3-1 mm	H
10	Uniselec UR-50	Iminodiacetic	Phenol, Macroporous	20-50 mesh	H
11	Uniselec UR-200	Iminodiacetic	Phenol, Macroporous	0.3-1 mm	H
12	Uniselec UR-40H	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.3-1 mm	H
13	Purolite S-930/4922	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.425-1 mm	Na
14	Amberlite IRC-747UPS	Aminophosphonic	Styrene, Macroporous	0.50-0.60 mm ^(b)	Na
15	Amberlite IRC-748	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.50-0.65 mm ^(b)	Na
16	Lewatit TP-207	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.56-0.66 mm ^(b)	Na
17	Lewatit TP-208	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.50-0.65 mm ^(b)	Na
18	Eporous MX-8	Iminopropionic	Epoxy, Macroporous	0.3-1.6 mm	Na
19	Eporous MX-8C	Iminopropionic	Epoxy, Macroporous	0.3-1.6 mm	Ca
20	Eporous MX-10	Iminodiacetic	Styrene, Macroporous	0.3-1.6 mm	Na

(a) Effective size (b) Harmonic mean size

2.3 実験方法

2.3.1 イオン交換樹脂選定試験

陽イオン交換樹脂はスカンジウムイオンを吸着するが、鉍酸での溶離は一般に困難で、キレート剤を含む溶液で溶離する必要がある。そこで、スカンジウムイオンを吸着する樹脂として、キレート樹脂を選定した。メーカーが推奨するキレート樹脂の pH 範囲で吸着操作を行うため、HPAL プロセスの硫化工程後のろ液を模して調製した液を pH 4 に調整した。なおこの液の鉄成分は硫酸鉄(II)七水和物を用いて調製した。また pH 調整時に生成した沈殿物をろ過により取り除き、Table 2-2 に示す組成の硫酸水溶液を得た。キレート樹脂 1 g に対して、この硫酸水溶液 20 mL を添加後軽く攪拌し室温で 24 時間静置して吸着操作を行った。次に、樹脂を取り出し約 25 °C の純水 20 mL で洗浄した。再度樹脂を取り出し、約 25 °C の濃度 0.25 mol L⁻¹ の硫酸溶液 20 mL を添加し

て、軽く攪拌して溶離操作を行った。溶離後の液を ICP-発光分光分析法（ICP-OES；Agilent Technologies Ltd.製 5100）で分析して、スカンジウムおよび他の金属元素（Others）の合計の回収率 R を次式により求めた。

$$R_{Sc} = \frac{C_{d,Sc} \times V_d}{C_{0,Sc} \times V_0} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$R_{\Sigma Others} = \frac{\Sigma C_{d,Others} \times V_d}{\Sigma C_{0,Others} \times V_0} \times 100\% \quad (2-2)$$

ここで、 $C_{0,i}$ は金属元素 i の吸着前の濃度、 $C_{d,i}$ は金属元素 i の溶離後の濃度、 V_0 は吸着前の液量、 V_d は溶出液量を示す。なお、各濃度の単位を質量濃度として回収率を算出した。

Table 2-2 Concentration of metal ions in the solution before adsorption.

Element	Sc	Al	Fe	Cr	Ni	Mn	Mg	Ca	Si
Concentration / g L ⁻¹	0.009	1	0.15	0.19	0.04	1.5	0.68	0.49	0.017
Concentration / mmol L ⁻¹	0.20	37	2.7	3.7	0.68	27	28	12	0.61

2.3.2 バッチ試験

キレート樹脂 CR11（60 mL）を濃度 2.5 mol L⁻¹の硫酸溶液（600 mL）に 1 時間混合し、イオン形を Na 形から H 形に変更した後、純水（600 mL）による洗浄を 4 回実施した。各金属元素を単独で含有する硫酸溶液を調製し、容積 250 mL のポリプロピレン製容器にキレート樹脂 1 mL と硫酸溶液 100 mL を入れ、室温において振盪器（ヤマト科学株式会社製 SA31）で 15 分間振盪した。振盪後にキレート樹脂と液を分離し、吸着後の液中の金属濃度を ICP-OES で測定した。一方、吸着後のキレート樹脂は純水で洗浄後に、濃度 2.5 mol L⁻¹の硫酸溶液 10 mL とともに、容積 100 mL のポリプロピレン製容器に入れ、振盪器で 5 分間振盪し、溶離を行った。溶離後の液を ICP-OES 測定にかけ、金属元素の吸着量を算出した。

2.3.3 カラムによる吸着溶離試験

バッチ試験と同様の方法で、キレート樹脂 CR11 のイオン形を Na 形から H 形に変更した。洗浄後のキレート樹脂を内径 10 mm のジャケット付きガラス製カラムに充填し、吸着前の液、洗浄用の純水および溶離用の硫酸溶液を所定の流量で投入した。カラム試験中、所定の温度の水をジャケットに通してカラム温度を一定に保った。硫化工程は一般に高温で実施するほど反応効率が良い。実際の硫化工程後の液は約 60 °C となることから^{1,2)}、本章での吸着試験の温度はジャケットに温水を流し 60 °C に保持した。その後は約 25 °C の水を流し、常温に保持した。

1) 吸着溶離試験 1

HPAL プロセスの硫化工程後液を模擬した合成液を調製した。この液組成を Table 2-3 に示す。なおこの液の鉄成分は硫酸鉄(II)七水和物を用いて調製した。この液を温度 60 °C に保持し、カラムに 0.4 mL min⁻¹（空間速度 SV = 4 h⁻¹）で、150 mL（bed volumes : BV = 25）を流し、吸着を行った。その後純水 12 mL（BV = 2）で洗浄を行い、濃度 0.005、0.025、0.05、0.5、1.5 mol L⁻¹の硫酸溶液を用い、1 mL min⁻¹（SV = 10 h⁻¹）で、それぞれ 60 mL（BV = 10）を順次流し、溶離を行った。

Table 2-3 Concentration of metal ions in the solution before adsorption and adsorption amount.

Element	Sc	Al	Fe	Cr	Ni	Mn	Mg	Ca
C ₀ / g L ⁻¹	0.014	2.3	1.0	0.037	0.036	2.8	6.5	0.25
C ₀ / mmol L ⁻¹	0.31	85	18	0.71	0.61	51	270	6.2
Adsorption amount / g L ⁻¹	0.53	2.9	1.3	0.63	0.27	0.12	0.03	0

2) 吸着溶離試験 2

Table 2-3 に示す組成の液を温度 60 °C に保持し、カラムに 0.8 mL min⁻¹（空間速度 SV

= 8 h⁻¹) で、384 mL (BV = 64) 流し、吸着を行った。続いて純水 12 mL (BV = 2) で洗浄を行い、濃度 0.05 mol L⁻¹ の硫酸溶液を 4 mL min⁻¹ (SV = 40 h⁻¹) で 120 mL (BV = 20) 流し、主にアルミニウムやニッケルの溶離を行った。さらに、純水 12 mL (BV = 2) で洗浄後、濃度 0.5 mol L⁻¹ の硫酸溶液を 4 mL min⁻¹ (SV = 40 h⁻¹) で 60 mL (BV = 10) 流し、スカンジウムの溶離を行った。最後に、純水 12 mL (BV = 2) で洗浄後、濃度 1.5 mol L⁻¹ の硫酸溶液を 4 mL min⁻¹ (SV = 40 h⁻¹) で 120 mL (BV = 20) 流し、クロムの溶離を行った。

2.3.4 溶出液繰り返し試験

溶出液中のスカンジウム濃度を増大させるために、Fig. 2-1 に示すフローに従って溶離操作を繰り返した。1 回目の溶離は、目的の元素によって濃度の異なる硫酸溶液をカラムに投入した。アルミニウムの溶離に濃度 0.05 mol L⁻¹ の硫酸溶液を、続いてスカンジウムの溶離に濃度 0.5 mol L⁻¹ の硫酸溶液を、最後にクロムの溶離に濃度 1.5 mol L⁻¹ の硫酸溶液を用いた。2 回目は、1 回目の溶出液をカラムに投入して溶離を行った。3 回目以降も同様に一つ前の操作で得られた溶出液を用いて溶離を行った。

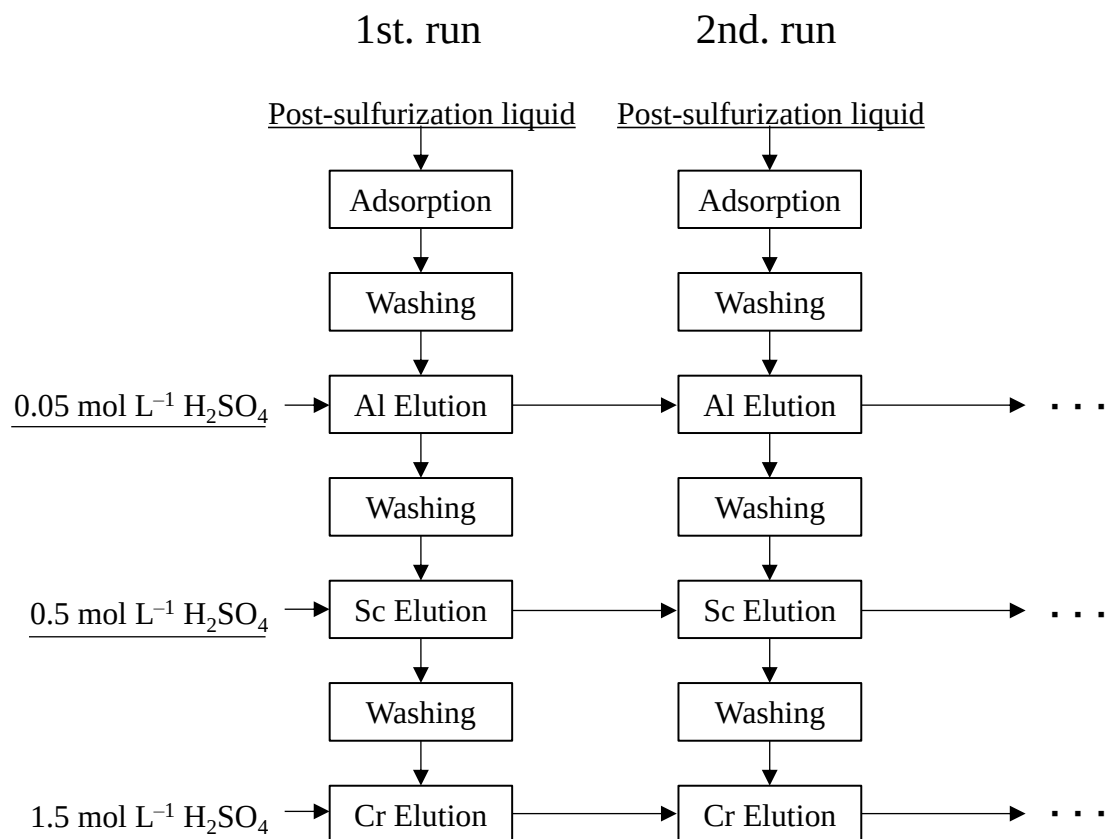


Fig. 2-1 The eluent repetitive flowsheet.

2.4 結果と考察

2.4.1 イオン交換樹脂選定試験

イオン交換樹脂の選定を行うにあたって Table 2-1 に示すキレート樹脂を用いた。Fig. 2-2 にそれぞれのキレート樹脂を用いた場合のスカンジウム回収率とスカンジウム以外の金属の合計回収率を示す。イミノジ酢酸基を官能基にもつキレート樹脂 CR11 と Uniselec UR-10 を使用した場合、スカンジウムの回収率が約 70%と最も高くなった。Uniselec UR-10 は不純物の回収率も 50%以上と高かったが、CR11 は不純物の回収率が低く、Table 2-1 に示すキレート樹脂の中で最適な樹脂であることがわかった。イミノジ酢酸系のキレート樹脂の選択性は、その構造からもわかるように EDTA（エチレン

ジアミン四酢酸) のキレート安定性と類似しており、イオン価数の大きいイオンに対して選択性が強い傾向がある。価数が大きいほど配位結合が強くなるためと理解でき、その点においてイミノジ酢酸系のキレート樹脂は 3 価のスカンジウムイオンの吸着に適していると考えられる。ただし、今回選定を行ったいずれのイミノジ酢酸系のキレート樹脂もスカンジウムの吸着を目的に調製されたものではなく、試した中にはスカンジウムの吸着に適していないキレート樹脂もあった。なお、*N*-メチルグルカミン基を官能基とする Diaion CRB02 は、陰イオンを吸着し、ホウ素と特異的に反応する樹脂である。Diaion CRB02 は、スカンジウムを約 50%吸着したことから、スカンジウムの一部はスルファト錯体を形成していると考えられる。

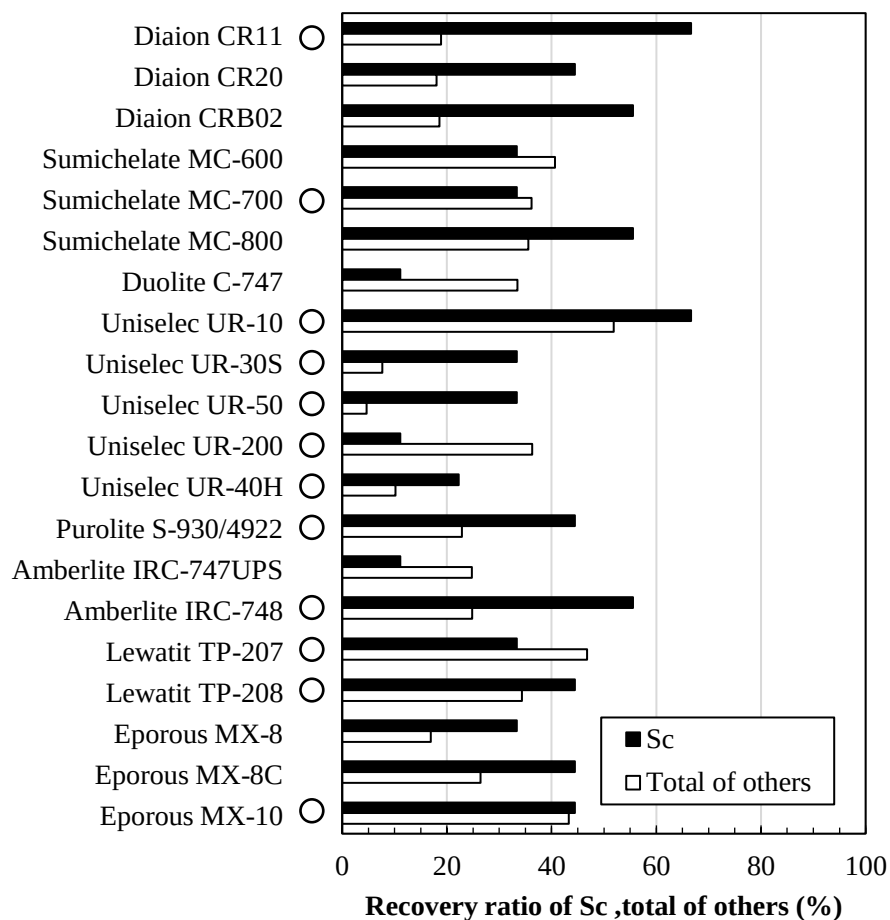


Fig. 2-2 Recovery ratio of Sc and total of others using various chelating resins.

(Amount of chelating resins: 1 g, Volume of solution before adsorption and before desorption:

20 mL, ○ : Iminodiacetic acid type, Others: Al, Fe, Cr, Ni, Mn, Mg, Ca, and Si)

2.4.2 バッチ試験

3 価イオンの Sc(III)、Al(III)、Cr(III)、Fe(III)および 2 価イオンの Fe(II)について、pH 2 近傍および pH 3 近傍での液濃度と吸着量の関係を Fig. 2-3 に示す。いずれも、pH 3 より pH 2 のほうが吸着量は少なく、特に Al(III)、Cr(III)、Fe(II)は、Sc(III)や Fe(III)に比較して pH による吸着量の変化が大きかった。イミノジ酢酸系のキレート樹脂は、性質的には弱酸性陽イオン交換であり、低 pH での金属イオンの吸着には適していないが、ス

カンジウムは塩基性が低く、すなわちルイス酸性が高く、低 pH 条件でも吸着できたと考えられる。また、Fe(II)の pH 3 での吸着量は Fe(III)とほぼ同等であった。これは、pH 3 に調整した際に Fe(II)の一部が Fe(III)に酸化したためと考えられる。Table 2-3 に示した吸着前の液組成は、HPAL プロセスの硫化工程後の液組成を模擬したものである。硫化工程は還元雰囲気であるため、価数変化がある金属イオンは比較的価数の低いイオンとなっている。特に鉄は 3 価イオンから 2 価イオンに還元することで吸着率の低減が期待できる。また、ニッケルやコバルトを分離した後の硫化工程後の液の pH は 2 程度で、CR11 によるスカンジウムの回収に適している。

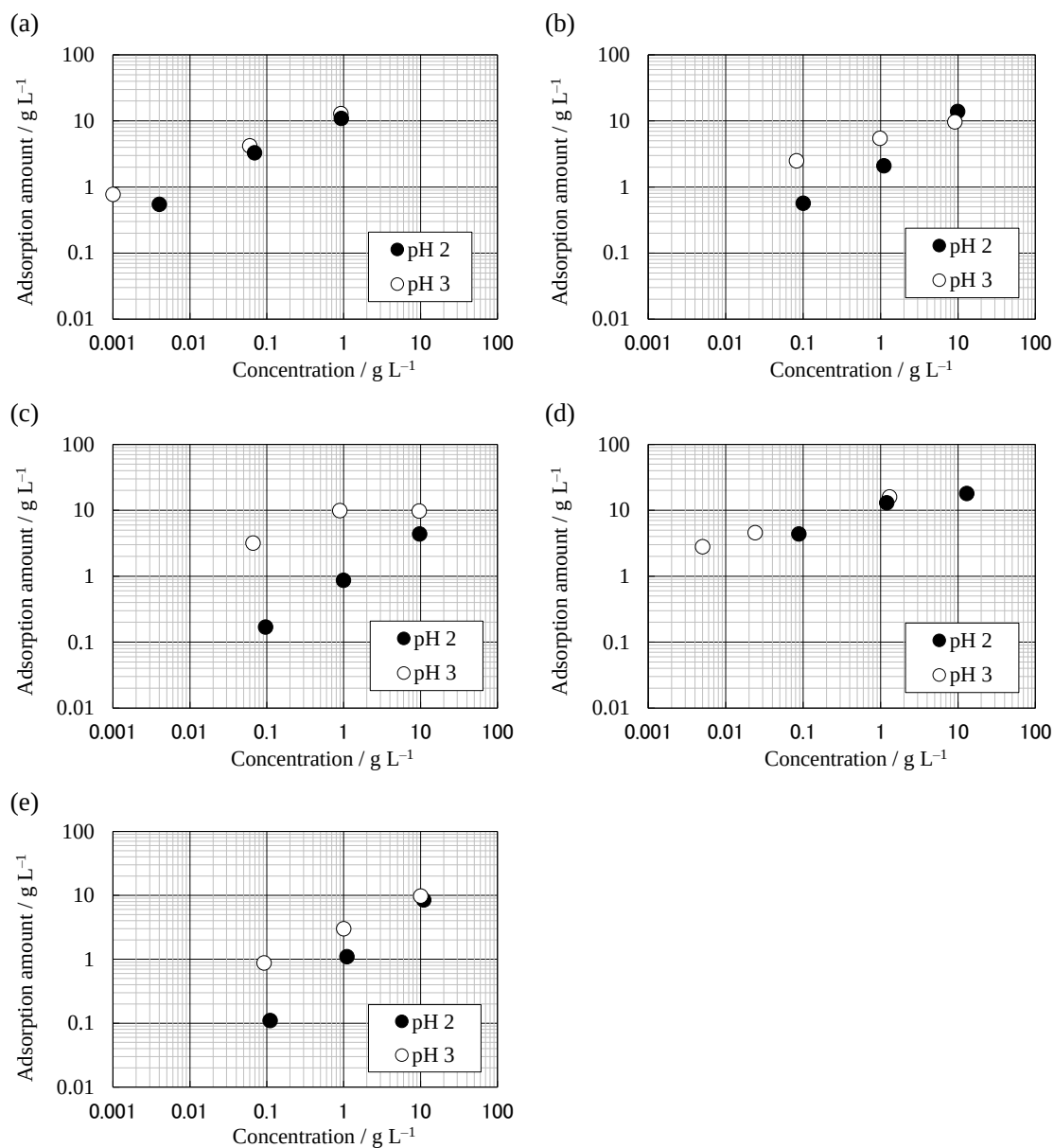


Fig. 2-3 Relationships between concentrations of metal ions in H_2SO_4 solution and adsorption amounts of (a) Sc(III), (b) Al(III), (c) Fe(II), (d) Fe(III), and (e) Cr(III) onto CR11 at room temperature.

2.4.3 カラムによる吸着溶離試験

1) 吸着溶離試験 1

CR11 に吸着したスカンジウムを他の金属元素と分離するため、カラムに通す硫酸溶

液の濃度を段階的に増加させて溶離を行った際の各溶出液に溶離した金属元素の比率を Fig. 2-4 に示す。段階的に硫酸濃度を増大させて溶離を行ったところ、濃度 0.05 mol L^{-1} の硫酸溶液で、ほとんどのアルミニウムと約 90%のニッケルを分離できること、濃度 0.5 mol L^{-1} の硫酸溶液での溶離により、スカンジウムを少なくとも 60%のクロムと分離できることがわかった。鉄はスカンジウムの溶離挙動と類似しており、溶離操作での鉄の分離が困難であることも明らかとなった。

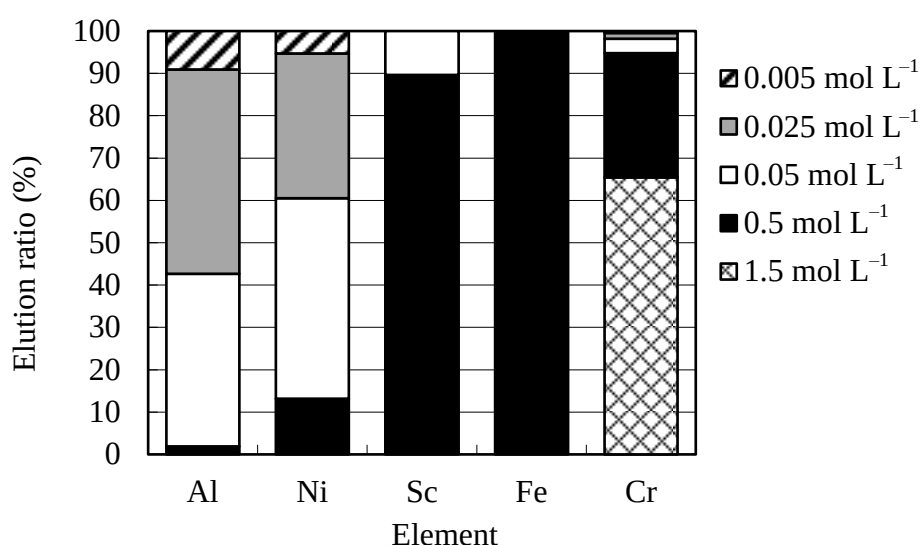


Fig. 2-4 Relationship between sulfuric acid concentration and elution ratio of each element.

2) 吸着溶離試験 2

スカンジウムの吸着挙動の変化を Fig. 2-5 に示す。吸着前の液中のスカンジウム濃度に対する吸着後の液中のスカンジウム濃度比であるスカンジウム漏洩率は、BV が 20 を超えたあたりから上昇（破過）し、BV が 64 で吸着前後の液中のスカンジウム濃度が等しくなった。この時のキレート樹脂への吸着量は、吸着前の液組成にも依存するが Table 2-3 に示すように 3 価のイオンであるスカンジウム、アルミニウム、鉄およびクロムの吸着量が多かった。2 価イオンではニッケルの吸着率が比較的高いが、それ以

外の 2 価イオンは効率的に除去できることがわかった。

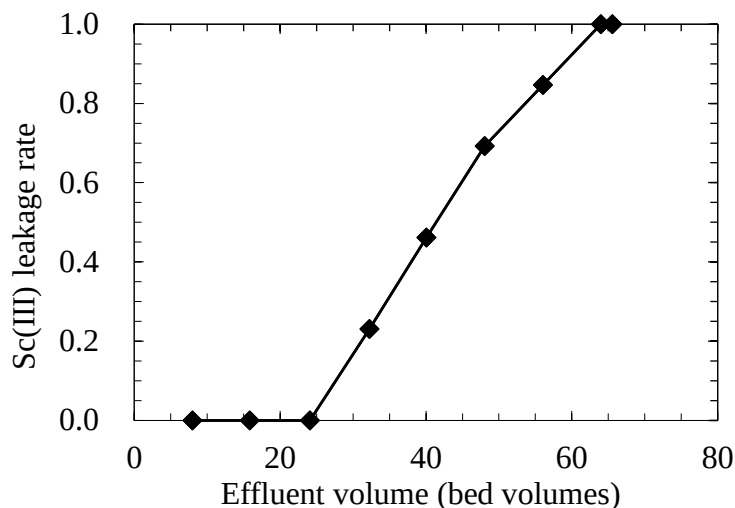


Fig. 2-5 Breakthrough curve for Sc(III) with CR11 at 60 °C.

Fig. 2-6 に各溶出液の金属イオン濃度の推移を示す。溶離の順序は、アルミニウム、ニッケル、スカンジウム、鉄、クロムであった。この溶離の順序は、キレート樹脂との錯体形成時の安定性によると考えられる。Table 2-4 にイミノジ酢酸と金属イオンの錯体の安定度定数 (K_1) を示す。その大小関係は、 $\text{Fe(II)} < \text{Al(III)} < \text{Ni(II)} < \text{Sc(III)} < \text{Fe(III)} < \text{Cr(III)}$ であり、Fig. 2-6 に示す溶離の順序と一致した。このようにキレート樹脂と金属イオンの溶離性については、キレート樹脂の官能基を担っている酸と金属イオンの錯体の安定度定数が指標の一つになることが示唆された。なお、鉄イオンについては、2 価イオンの吸着はほとんどなく、主に 3 価イオンが吸着していると考えられる。吸着前の液は、2 価の鉄イオンで調製したが、脱気等を行っていないため吸着操作までに一部が溶存酸素により酸化して 3 価の鉄イオンが生成したと考えられる。一方、錯体の安定度定数と吸着挙動の関係は一概に一致しているとは言えず、特に Cr(III) の吸着率は、 Sc(III) や Fe(III) と比較して高くない。吸着時の挙動は、錯形成速度にも依存し、

Cr(III)が一般に他のイオンに比べて錯形成速度が非常に小さい^{10,11)}ことがこれに関係していると考えられる。

濃度 0.5 mol L^{-1} の硫酸溶液で溶離した後のスカンジウム溶出液中のスカンジウム濃度は、 0.043 g L^{-1} であった。また、不純物としてアルミニウム、鉄、クロム、ニッケルが検出され、それぞれ 0.004 g L^{-1} 、 0.126 g L^{-1} 、 0.01 g L^{-1} 、 0.005 g L^{-1} であった。

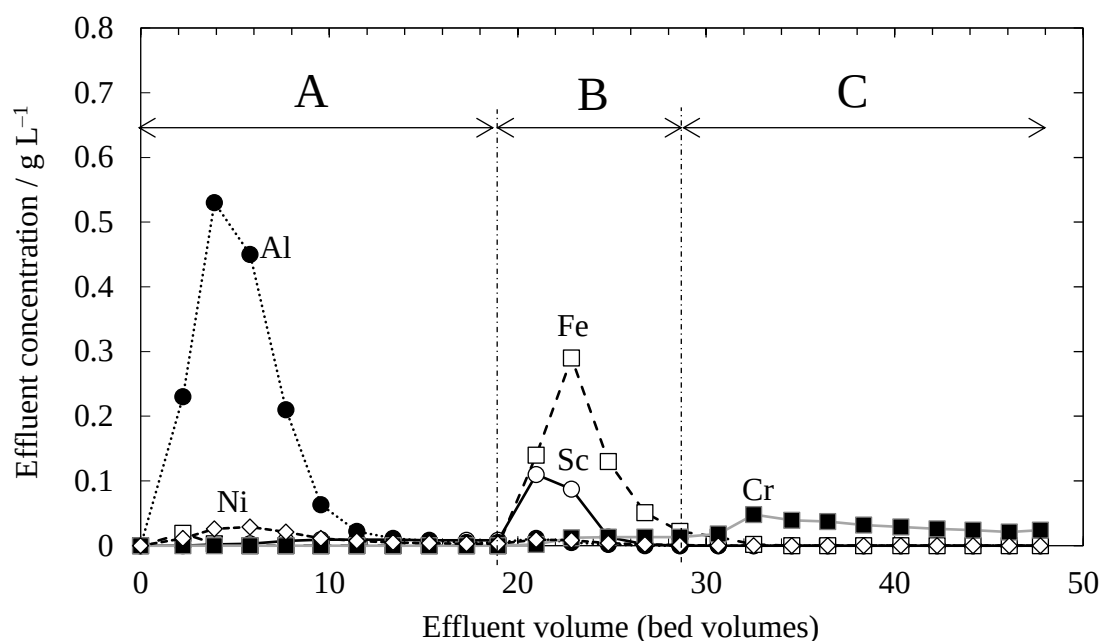


Fig. 2-6 Column separation experiment of separating Sc by CR11 at room temperature.

(A: $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\text{SV} = 40 \text{ h}^{-1}$, B: $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\text{SV} = 40 \text{ h}^{-1}$, C: $1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $\text{SV} = 40 \text{ h}^{-1}$)

Table 2-4 Stability constants of the complex of iminodiacetic acid and metal ions.

	Sc(III)	Ni(II)	Fe(II)	Fe(III)	Cr(III)	Al(III)
$\log K_1$	9.85	8.21, 9.24	5.54	10.72	10.9	8.1
References	3	4, 5	6	7	8	9

2.4.4 溶出液繰り返し試験

スカンジウム溶出液中のスカンジウム濃度を増大させるために、溶出液の繰り返し操作を 10 回実施した。Fig. 2-7 に繰り返し回数と溶出液中のスカンジウム、アルミニウム、鉄、クロムおよびニッケルの濃度の関係を示す。スカンジウム濃度は、繰り返し回数の増加とともに増大し、10 回の繰り返し操作によって 0.2 g L^{-1} となった。ただし、増加量は繰り返し回数の増大にともない減少した。溶出液中のスカンジウム濃度が増加したため、溶離できるスカンジウムが減少したことが要因である。このことはクロムの溶離を目的とした濃度 1.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いた溶出液中のスカンジウム濃度の増加からも判断できる。溶出液中の不純物元素濃度も同様に、繰り返し操作によって増大した。

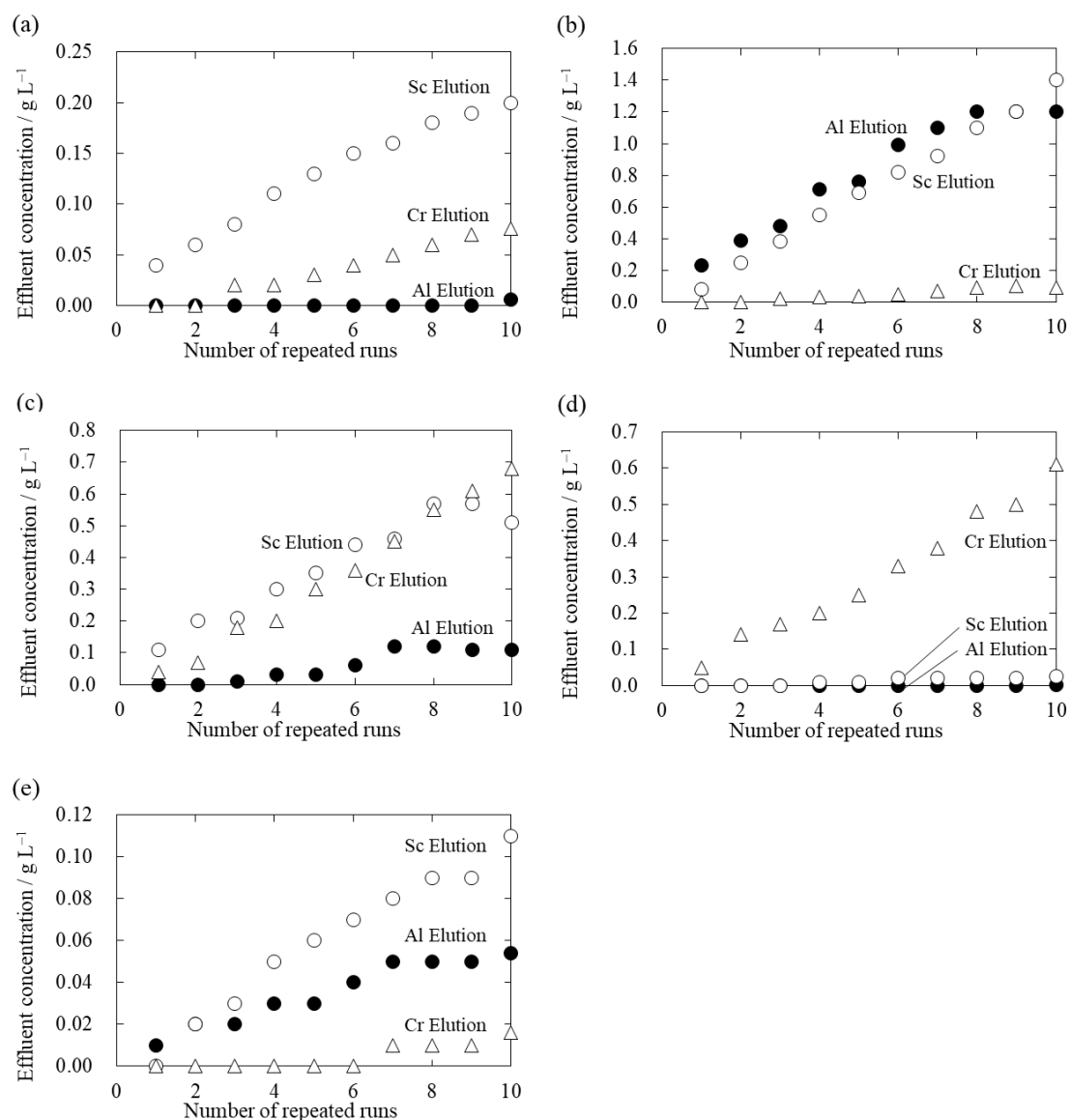


Fig. 2-7 Relationship between the number of repeated runs and effluent concentrations of (a)Sc(III), (b)Al(III), (c)Fe(III), (d)Cr(III), and (e)Ni(II) at room temperature. (Resin: CR11, Eluent : Al Elution: 0.05 mol L^{-1} H_2SO_4 , Sc Elution: 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 , Cr Elution: 1.5 mol L^{-1} H_2SO_4)

Fig. 2-7 の結果より算出した溶離後の吸着量と溶出液中の金属濃度の関係を Fig. 2-8 に示す。濃度 0.05 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いて溶離を行ない、溶離後の液を繰り返し使用した場合、 $\text{Al(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Sc(III)} \simeq \text{Fe(III)} > \text{Cr(III)}$ の順で溶離しやすいが、濃度 0.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いて溶離を行ない、溶離後の液を繰り返し使用した場合は、 $\text{Al(III)} > \text{Ni(II)} \simeq \text{Sc(III)} \simeq \text{Fe(III)} > \text{Cr(III)}$ の順となり、 Ni(II) は Sc(III) や Fe(III) と同様の挙動を示した。 Ni(II) の溶離挙動に多少の変化があるが、基本的には溶離条件の範囲を広げても、溶離の順序は Table 2-4 に示したイミノジ酢酸と金属イオンの錯体の安定度定数の大小関係とほぼ一致していた。なお、アルミニウムとニッケルをスカンジウムと分離するためには、濃度 0.05 mol L^{-1} の硫酸溶液で確実に除去することが望ましく、この溶離後の液を廃棄し、2 回目以降も新しい液を用いることで解決できる。ここでは、10 回の繰り返し操作を行ったスカンジウム溶出液を pH 2 に調整後、再吸着させ、同様の方法で溶離して不純物の分離を行った。Table 2-5 に再吸着操作後のスカンジウム溶出液の組成を示す。鉄濃度は 0.28 g L^{-1} と高いものの、スカンジウム濃度は 0.1 g L^{-1} となり、その他の不純物濃度は低減し、全金属元素に対するスカンジウムの重量比率を 25% まで向上できた。 Sc(III) と Fe(III) の吸着溶離挙動は類似しており、イオン交換樹脂を用いての分離は困難であるが、中和沈殿法やシュウ酸化処理等の湿式製錬法の併用により除去が可能になると考えられる。また、吸着前に還元剤を用いて 3 価の鉄イオンを還元し、還元雰囲気を維持した状態で吸着を行なうことも有効な方策と考えられる。

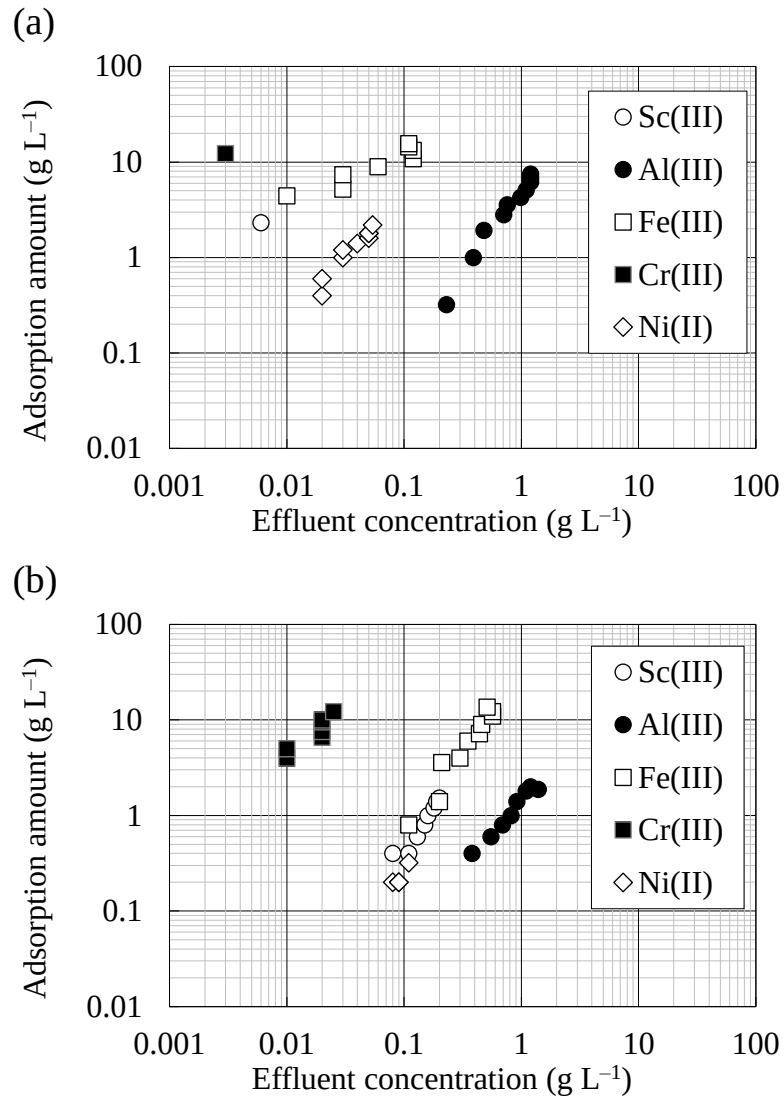


Fig. 2-8 Relationships between adsorption amount after elution and effluent concentration in the column elution test at room temperature.

(Resin: CR11, Eluent: (a) 0.05 mol L⁻¹ H₂SO₄, (b) 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄)

Table 2-5 Eluent concentration and Sc ratio.

	Sc	Al	Fe	Cr	Ni	Mn	Mg	Ca	Sc / All elements
	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹	%
C_0	0.014	2.3	1.0	0.037	0.036	2.8	6.5	0.25	0.1
Concentration after 10th elution	0.20	1.4	0.51	0.025	0.11	0.05	0.068	0.004	8.4
Eluent concentration after re-adsorption	0.10	0.011	0.28	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.004	25

2.5 結言

ニッケル酸化鉱に含まれるスカンジウムを回収する方法として、キレート樹脂によるイオン交換法を検討した。キレート樹脂の選定を行ったところ、三菱ケミカル株式会社製のイミノジ酢酸系のキレート樹脂 CR11 はスカンジウム回収率が高く、不純物回収率が低く最適であった。このキレート樹脂は、イオン価数の高い金属イオンほど吸着しやすく、また pH は低いほど、Al(III)、Cr(III)の吸着が低減する傾向にあった。Fe(II)も同様の理由で pH による吸着量の変化が考えられるが、pH が高いほど溶存酸素による酸化によって一部が Fe(III)となり、吸着量が増加した影響が考えられた。HPAL プロセスの各工程の後液の中では、硫化後液に対して本研究のイオン交換を行うのが最適と考えられ、この液を模擬した液で吸着溶離試験を実施した。その結果、溶離に用いる硫酸濃度条件によってアルミニウム、ニッケルおよびクロムを効率的に分離できた。溶離の順序は、イミノジ酢酸と金属イオンとの錯体の安定度定数の順序と一致していることを確認した。キレート樹脂と金属イオンの溶離性については、キレート樹脂の官能基を担っている酸と金属イオンの錯体の安定度定数が指標の一つになることが示唆された。スカンジウム溶出液中のスカンジウム濃度を向上させるために、溶出液の繰り返し操作を行ったが、不純物濃度も増加した。この溶出液中の金属イオンを再度吸着し溶離することでスカンジウム濃度が 0.1 g L^{-1} まで向上し、全金属元素に対するスカンジウムの重量比率が 25%の液を得ることができた。ただし、スカンジウムと 3 価の鉄イオンの吸着・溶離挙動は類似しているため、別のプロセスによる分離あるいは、還元雰囲気によって 3 価への酸化を抑制することが必要と考えられる。

参考文献

- 1) N. Tsuchida: Journal of MMIJ, **124** (2008), 549-553. DOI:
<https://doi.org/10.2473/journalofmmij.124.549>.
- 2) Y. Ozaki, M. Imamura and N. Tsuchida: Journal of MMIJ, **131** (2015), 74-81. DOI:
<https://doi.org/10.2473/journalofmmij.131.74>.
- 3) I. Grenthe and G. Gardhammar: Acta Chem. Scand., **26** (1972), 3207-3214. DOI:
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.26-3207>.
- 4) A.Y. Fridman, N.M. Dyatlova and Y.D. Fridman: Zhur. neorg. khim., **14** (1969), 3304-3308.
- 5) R. Nasanen and E. Lindell: Suomen Kem.(B), **43** (1970), 358-360.
- 6) A. Napoli: J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 1347-1351. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80336-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80336-1).
- 7) A. Napoli: J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 987-997. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80076-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80076-9).
- 8) H. Mizuochi, S. Shirakata, E. Kyuno and R. Tsuchiya: Bull. Chem. Soc. Japan, **43** (1970), 397-400. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.397>.
- 9) A. Liberti and A. Napoli: J. Inorg. Nucl. Chem., **33** (1971), 89-96. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80011-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80011-8).
- 10) F.-C. Xu, H. R. Krouse, and T. W. Swaddle: Inorg. Chem., **24** (1985), 267-270. DOI:
<https://doi.org/10.1021/ic00197a005>.
- 11) J. Hunt and R. A. Plane: J. Am. Chem. Soc., **76** (1954), 5960-5962. DOI:
<https://doi.org/10.1021/ja01652a018>.

第3章 キレート樹脂への3価の金属イオンの吸着挙動の動力的研究：

スカンジウムと他の金属イオンの比較

3.1 緒言

第2章では、ニッケル酸化鉱から HPAL (high pressure acid leaching) プロセスの工程液からイオン交換樹脂法によりスカンジウムを回収するにあたり、三菱ケミカル株式会社製のイミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 を選定した。イミノジ酢酸は、1価や2価の金属イオンより、3価の金属イオンのほうが親和性は高く、このキレート樹脂も同様の傾向を示す¹⁾。イミノジ酢酸系のキレート樹脂への Sc(III)の吸着挙動の詳細はほとんど調べられていない。スカンジウムを効率的に回収するうえで、キレート樹脂への各金属イオンの吸着挙動だけでなく、スカンジウムと他の3価の金属イオンが共存した系での吸着挙動の把握が重要である。以前から単一の金属イオンの吸着特性の報告は多数あったが、二成分以上の金属イオンの同時吸着挙動と相互作用を述べた報告も増えてきた²⁻²⁶⁾。例えば、Liらは、イミノジ酢酸系のキレート樹脂を用いて、Cu(II)と Pb(II)、Cu(II)と Cd(II)の二成分系での同時吸着挙動と相互作用を調査した結果、親和性の高い Cu(II)が吸着した Pb(II)または Cd(II)と置換して吸着することを示した¹¹⁾。Louらは、アミドオキシムを官能基としてもつマイクロ/ナノファイバーを用いて、Cd(II)、Cr(III)、Cu(II)、Ni(II)、Pb(II)および Zn(II)を含む液の同時吸着挙動を調査し、Cr(III)および Pb(II)が吸着した他の金属イオンと置換して吸着することを示した¹⁵⁾。しかし、スカンジウムと共存する金属イオンの同時吸着挙動について詳しく調べた研究はない。

本章の目的は、イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 による3価の陽イオン金属 Sc(III)、Cr(III)、Al(III)および Fe(III)の単一成分の吸着挙動および複数成分での同時吸着挙動を明らかにし、スカンジウム回収時の適切な処理条件についての知見を得る

ことである。不純物存在下での動力的解析は、スカンジウムのような希少価値の高い元素の回収方法を決定する上で有用である。スカンジウムの供給が増えれば、エネルギー消費を抑える材料の普及に貢献できる。

3.2 材料および実験方法

3.2.1 イオン交換樹脂（キレート樹脂）

イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11（以後、CR11）の特性を Table 3-1 に示す。キレート樹脂と濃度 2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を体積比 1 : 10 で混合し、1 時間の攪拌によってイオン形を Na 形から H 形に変更した後、純水で洗浄した。

Table 3-1 Diaion™ CR11 characteristics.

Property	
Type	Chelating resin
Matrix	Styrene-DVB, Highly porous
Functional group	Iminodiacetic acid
Cu adsorption capacity / mol L^{-1}	>0.5
Moisture content (%)	60-66
Mean particle size / mm	0.56
Maximum operating temperature / °C	120 (Na ⁺), 80 (H ⁺)

3.2.2 試薬

吸着操作に供する溶液として、各金属元素を含有する硫酸酸性溶液を調製した。Cr(III)、Al(III)および Fe(III)を含む液は、それぞれ富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸クロム(III) n 水和物、硫酸アルミニウム 14~18 水和物および硫酸鉄(III) n 水和物を硫酸に溶解して調製した。Sc(III)を含む液は、純度 99 %の金属スカンジウムを株式会社高純度化学研究所から購入し、硫酸溶液に酸化溶解して調製した。合成工程液は、

これらの試薬に加え、富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸鉄(II) 七水和物、硫酸ニッケル(II) 六水和物、硫酸マンガン五水和物、硫酸マグネシウム七水和物および硫酸カルシウム二水和物を用いて調製した。なお、pH 測定はすべて吸着試験を実施する温度で行った。

3.2.3 バッチ試験

キレート樹脂 (CR11) 15 mL (乾燥重量 4.6 g) と pH 2.0 に調整した硫酸酸性溶液 300 mL を混合し、マグネチックスタラーで攪拌し吸着操作を実施した。単一成分での吸着試験では、金属イオンの初期濃度を 3 つの異なる濃度 0.17、1.7、17 mmol L⁻¹ に調製し、複数成分での吸着試験では、各金属元素の初期濃度を 17 mmol L⁻¹ に調製した。初期濃度 17 mmol L⁻¹ の 3 価の金属イオン量は、CR11 の吸着容量と同等と考えられる。また、実プロセスの濃度範囲も考慮し、10 分の 1 および 100 分の 1 の濃度で試験を行った。所定時間に液を採取し、ICP-発光分光分析法 (ICP-OES ; Agilent Technologies Ltd.製 5100) で分析し、式(3-1)によって金属元素の吸着量を算出した。

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (3-1)$$

ここで、 C_0 は溶液中の初期金属イオン濃度、 C_t および q_t は時間 t (min) における溶液中の金属イオン濃度およびオン交換樹脂に吸着した金属イオンの吸着量 (mmol g⁻¹)、 V は溶液の体積、 m はキレート樹脂の質量 (g) を示す。

また、式(3-2)によって金属イオンの吸着率 A_{ab} を算出した。

$$A_{ab} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3-2)$$

3.2.4 カラム試験

キレート樹脂 (CR11) 15 mL を内径 10 mm のジャケット付きガラス製カラムに充填

した。キレート樹脂が浸漬する程度の純水を入れ、ジャケット部には所定の温度の水を流し、吸着時の温度を制御した。目的温度に保持した金属イオンを含む液を、カラムの上方から投入し、カラムの下方から溶出液を回収した。溶出液に含まれる金属イオン濃度を ICP-発光分光分析法で分析した。カラム試験後の樹脂をマイクロ波試料分解法と ICP-OES を用いて分析し、吸着量を算出した。式(3-3)によって金属イオンの吸着率 A_{ac} を算出した。

$$A_{ac} = \frac{q_f m}{c_0 V} \times 100 \quad (3-3)$$

ここで、 q_f は試験終了時の金属イオンの吸着量 (mmol g^{-1}) を示す。

3.2.5 キレート樹脂断面観察

キレート樹脂をエポキシ樹脂で包埋後、収束イオンビーム加工装置（日立ハイテクノロジーズ社製 FB-2100）で薄片に加工した試料の断面を走査型透過顕微鏡（STEM）（日立ハイテクノロジーズ社製 HD-2300A）で観察した。

3.2.6 吸着速度

吸着反応において、速度論的な定量化のために擬一次速度式（pseudo first order rate equation、PFORE）や擬二次速度式（pseudo second order rate equation、PSORE）の適用が試みられている。擬一次速度式は、1898 年に Lagergren によって提唱されたものである²⁷⁾。一方、擬二次速度式は 1980 年代に提案された^{28,29)}。1999 年に Ho らが先行文献を検証し、多くの実験結果が擬一次速度式より擬二次速度式と相関することを示した³⁰⁾。その後、多くの文献で擬二次速度式が適用されている。しかし、Simonin は Ho らの論文では、平衡時の実験データまで含めて解析しているため論理的ではないと指摘し、平衡に至る前の実験データで検証した結果、擬一次速度式に適合するもの、擬二次速度式に適合するもの、いずれにも適合しないものに分類し

た³¹⁾。これらの速度式は吸着の化学反応を示す経験式であるものの、Langmuir の吸着速度式からの導出が試みられている。Azizian³²⁾は、擬一次速度式を溶液中の吸着質が高濃度の条件、擬二次速度式を低濃度の条件で導出している。Zhang³³⁾は、吸着質の量が多く吸着サイト数が少ない系、および吸着質の量が少なく吸着サイト数が多い系では、擬一次モデルで記述すること、吸着質の量と吸着サイト数が同程度の系では、擬二次モデルで記述することがより適切であると述べている。

擬一次速度式は式(3-4)で表される。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{a1}(q_e - q_t) \quad (3-4)$$

ここで、 q_e は、吸着平衡時におけるキレート樹脂に吸着した金属イオンの吸着量 (mmol g^{-1}) を、 k_{a1} は擬一次速度式の数値定数 (min^{-1}) を示す。この式は、式(3-5)または式(3-6)のように変換できる。

$$q_t = q_e \{1 - \exp(-k_{a1}t)\} \quad (3-5)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{a1}t}{2.303} \quad (3-6)$$

擬二次速度式は式(3-7)で表される。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{a2}(q_e - q_t)^2 \quad (3-7)$$

ここで、 k_{a2} は擬二次速度式の数値定数 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) を示す。この式は、式(3-8)または式(3-9)のように変換できる。

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{a2} t}{1 + q_e k_{a2} t} \quad (3-8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{a2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3-9)$$

式(3-6)および式(3-9)に示した線形法を用いて速度式のパラメータを計算している論文が多いが、最近では多くの研究者によって非線形法の適用が推奨されている³⁴⁻³⁷⁾。さらに、最適なモデルを特定するために、非線形法の決定係数 (R^2 、式(3-10)) の計算

に加えて、カイ二乗値 (χ^2 、式(3-11)) の計算が推奨される。モデルを用いて得られたデータが実験データと類似している場合、 χ^2 はゼロに近くなる。 χ^2 の値が高い場合は、実験とモデルの間の偏りが大きいことを示す。本章では、これに沿った評価を行った。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{\sum (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{mean}})^2} \quad (3-10)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \quad (3-11)$$

3.3 結果と考察

3.3.1 吸着速度

1) 単一成分での吸着量の経時変化

単一の3価の金属イオンを含む溶液とキレート樹脂を混合し、温度 23～80 °C で吸着試験を行った。Fig. 3-1 に初期金属イオン濃度が 17 mmol L⁻¹ における吸着時間と吸着量の関係を示す。いずれの金属イオンも、吸着時間の経過とともに吸着量が増加し、温度が高いほど吸着量が多かった。Sc(III)と Fe(III)の吸着挙動は類似し、温度 60 °C 以上では、数十分でほぼ平衡となった。Cr(III)の吸着速度は小さく、80 °C での吸着量は、120 min 経過時も増加傾向であった。Al (III)の吸着量は、いずれの温度でも 30 min でほぼ平衡となった。温度が高いほど吸着量は増加するものの、他の金属イオンより吸着量は少なかった。吸着時間 120 min での吸着量の順序は、Fe(III) > Sc(III) > Cr(III) > Al(III)で、Fe(III)が最も多かった。

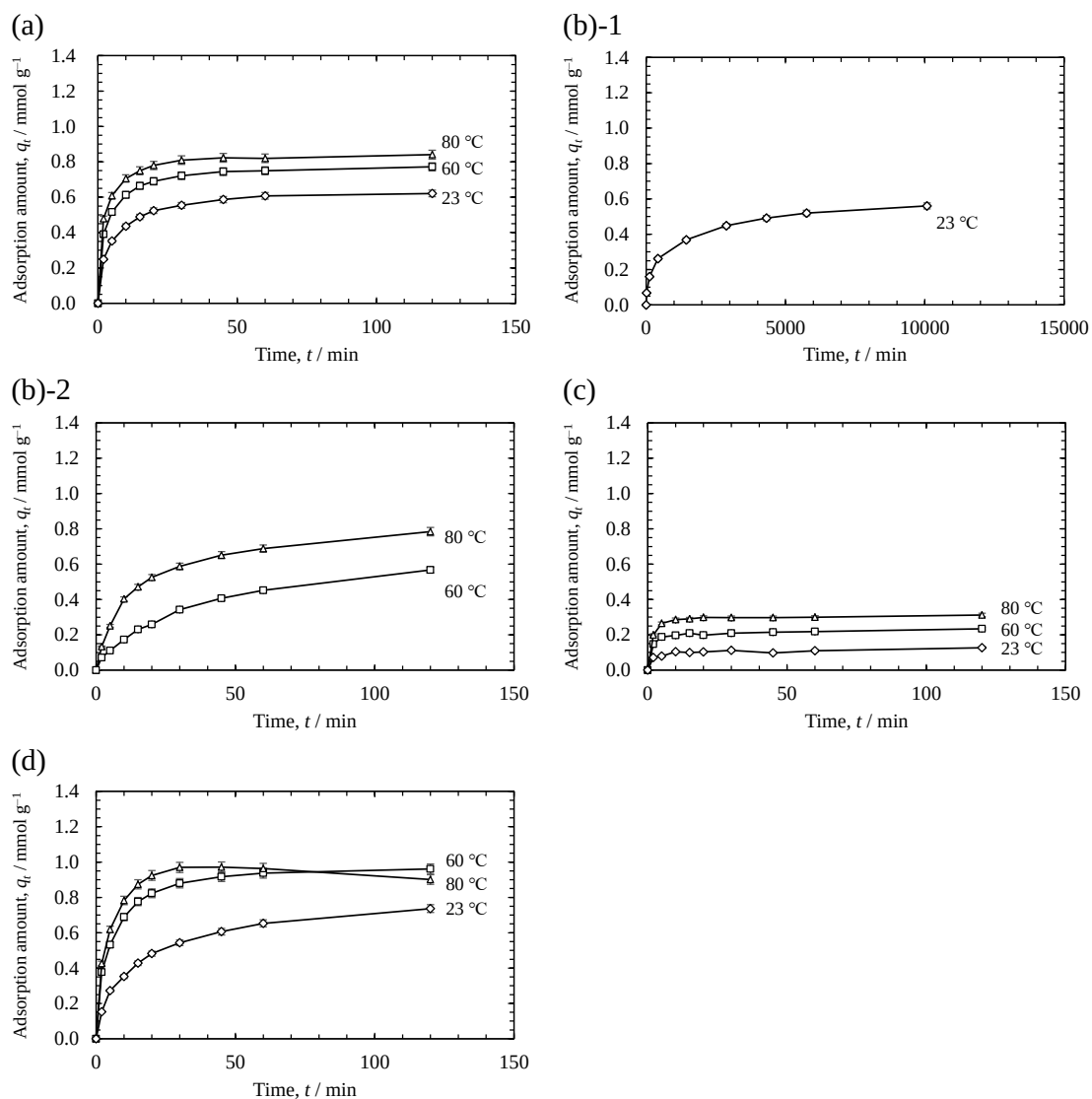


Fig. 3-1 Effects of time on adsorption of (a) Sc(III), (b)-1,2 Cr(III), (c) Al(III), and (d) Fe(III) adsorption from the single solution with an initial concentration of $C_0 = 17 \text{ mmol L}^{-1}$ onto CR11 resin at different temperatures.

2) 反応速度式と反応速度定数

平衡前のデータを用いて、擬一次速度式と擬二次速度式の適合性を線形および非線形回帰を用いて比較した。Table 3-2にそれぞれの反応速度定数、 R^2 、 χ^2 および反応終了後の最終 pH 値をまとめた。濃度の増加にともない擬二次速度式の数値定数は減少した。

Fig. 3-2 に初期濃度 17 mmol L^{-1} の場合の実験値と各方法の回帰曲線を示す。擬一次速度式の線形法は、実験値とのずれが大きかったが、それ以外は実験値と整合した。非線形法でフィッティングする場合、擬一次速度式（式(3-5)）および擬二次速度式（式(3-7)）の縦軸は q_t (mmol g^{-1}) で表される。したがって、非線形法を用いれば、 R^2 および χ^2 を直接比較できる。Table 3-2 の R^2 および χ^2 を比較した結果、ほとんどの条件で擬二次速度式が適合した。金属イオンは樹脂表面の官能基に吸着するだけでなく、拡散によって樹脂内部の官能基にも吸着する。その拡散が吸着量の影響を受けるため擬二次速度式に適合した³⁸⁾と考えられる。Fig. 3-3 に各濃度での温度と擬二次速度式の反応速度定数 k_{a2} の関係を示す。Sc(III)、Cr(III)およびFe(III)では、温度上昇にともない反応速度定数 k_{a2} が増加し、すなわち反応速度が増大した。一方 Al(III) では、反応速度定数 k_{a2} の温度依存性は認められないことから、活性化エネルギーが非常に小さいと考えられる。反応速度定数 k_{a2} の大きさは、 $\text{Fe(III)} \approx \text{Sc(III)} > \text{Cr(III)}$ の順で、理由はわからないが Al(III) は濃度によってその順序が逆転した。また、 23°C での Cr(III) の反応速度定数は他の元素の同じ条件に比べて 2 桁以上小さかった。Cr(III) は置換不活性な金属イオンであり、配位子交換が遅い³⁹⁻⁴¹⁾ためであると考えられる。

Table 3-2 Comparison of the nonlinear pseudo first and second order rate constants for initial ion concentrations, different metal ion species, and temperatures.

Metal ions	C_0 / mmol L ⁻¹	T / °C	Final pH	Pseudo first order (nonlinear)			Pseudo second order (nonlinear)		
				k_1 / min ⁻¹	R^2	χ^2	k_2 / g mmol ⁻¹ min ⁻¹	R^2	χ^2
Sc(III)	0.17	23	1.9	7.1×10^{-1}	0.86	6.6×10^{-5}	1.4×10^2	0.99	2.9×10^{-6}
		60	1.9	1.1×10^0	0.92	7.8×10^{-6}	3.2×10^2	1.00	1.6×10^{-7}
		80	1.9	1.4×10^0	0.95	1.5×10^{-6}	5.7×10^2	1.00	1.4×10^{-7}
	1.7	23	1.9	2.8×10^{-1}	0.89	4.0×10^{-3}	3.7×10^0	0.99	3.4×10^{-4}
		60	1.9	6.5×10^{-1}	0.85	9.8×10^{-4}	1.1×10^1	0.99	6.7×10^{-5}
		80	1.9	8.0×10^{-1}	0.89	4.0×10^{-4}	1.5×10^1	1.00	1.9×10^{-6}
	17	23	1.7	1.9×10^{-1}	0.89	4.0×10^{-2}	4.3×10^{-1}	0.98	6.2×10^{-3}
		60	1.7	3.2×10^{-1}	0.87	2.4×10^{-2}	6.0×10^{-1}	0.99	2.9×10^{-3}
		80	1.7	3.9×10^{-1}	0.85	2.2×10^{-2}	7.0×10^{-1}	0.98	2.5×10^{-3}
Cr(III)	0.17	23	2.0	4.7×10^{-5}	0.77	9.2×10^{-2}	5.2×10^{-2}	0.90	3.8×10^{-2}
		60	1.9	3.3×10^{-2}	0.99	3.5×10^{-4}	2.5×10^0	1.00	9.7×10^{-5}
		80	1.9	1.7×10^{-1}	1.00	2.9×10^{-5}	1.3×10^1	0.99	3.2×10^{-5}
	1.7	23	1.9	1.9×10^{-4}	0.91	4.2×10^{-1}	2.9×10^{-3}	0.92	3.6×10^{-1}
		60	1.9	2.9×10^{-2}	0.93	3.6×10^{-2}	2.4×10^{-1}	0.95	2.2×10^{-2}
		80	1.9	1.4×10^{-1}	1.00	8.0×10^{-4}	1.2×10^0	0.99	4.3×10^{-4}
	17	23	1.8	3.8×10^{-4}	0.57	3.3×10^{-1}	1.5×10^{-3}	0.70	2.0×10^{-1}
		60	1.8	3.4×10^{-2}	0.93	1.3×10^{-1}	6.8×10^{-2}	0.96	6.8×10^{-2}
		80	1.7	5.3×10^{-2}	0.94	1.0×10^{-1}	7.4×10^{-2}	0.98	3.4×10^{-2}
Al(III)	0.17	23	2.0	1.8×10^{-1}	0.90	2.3×10^{-4}	6.9×10^1	0.98	3.4×10^{-5}
		60	1.9	3.2×10^{-1}	0.90	1.2×10^{-4}	9.8×10^1	0.99	8.7×10^{-6}
		80	1.8	3.5×10^{-1}	0.90	1.4×10^{-4}	8.1×10^1	0.99	9.7×10^{-6}
	1.7	23	2.0	3.0×10^{-1}	0.93	4.1×10^{-4}	1.8×10^1	0.99	3.9×10^{-5}
		60	1.9	3.2×10^{-1}	0.93	1.1×10^{-3}	7.8×10^0	1.00	6.2×10^{-5}
		80	1.9	3.7×10^{-1}	0.92	1.1×10^{-3}	7.1×10^0	1.00	5.2×10^{-5}
	17	23	1.9	4.6×10^{-1}	0.72	4.3×10^{-3}	6.3×10^0	0.87	1.9×10^{-3}
		60	1.8	6.1×10^{-1}	0.90	1.6×10^{-3}	5.2×10^0	0.95	7.1×10^{-4}
		80	1.7	5.6×10^{-1}	0.98	5.7×10^{-4}	2.8×10^0	0.99	2.9×10^{-4}
Fe(III)	0.17	23	2.0	4.6×10^{-1}	0.99	2.0×10^{-5}	6.0×10^1	0.99	1.2×10^{-5}
		60	1.9	1.4×10^0	0.86	4.9×10^{-6}	5.1×10^2	0.98	6.0×10^{-7}
		80	1.9	1.5×10^0	0.99	1.7×10^{-7}	7.9×10^2	0.93	1.1×10^{-6}
	1.7	23	1.9	2.2×10^{-1}	0.96	2.5×10^{-3}	2.5×10^0	1.00	1.3×10^{-4}
		60	1.9	6.8×10^{-1}	0.99	7.7×10^{-5}	9.8×10^0	0.98	8.0×10^{-5}
		80	1.8	9.8×10^{-1}	0.99	1.2×10^{-5}	2.1×10^1	0.96	6.1×10^{-5}
	17	23	1.6	7.2×10^{-2}	0.94	8.5×10^{-2}	1.1×10^{-1}	0.98	2.0×10^{-2}
		60	1.6	1.8×10^{-1}	0.92	5.5×10^{-2}	2.6×10^{-1}	0.99	7.5×10^{-3}
		80	1.6	2.9×10^{-1}	0.95	1.6×10^{-2}	3.2×10^{-1}	0.99	2.4×10^{-3}

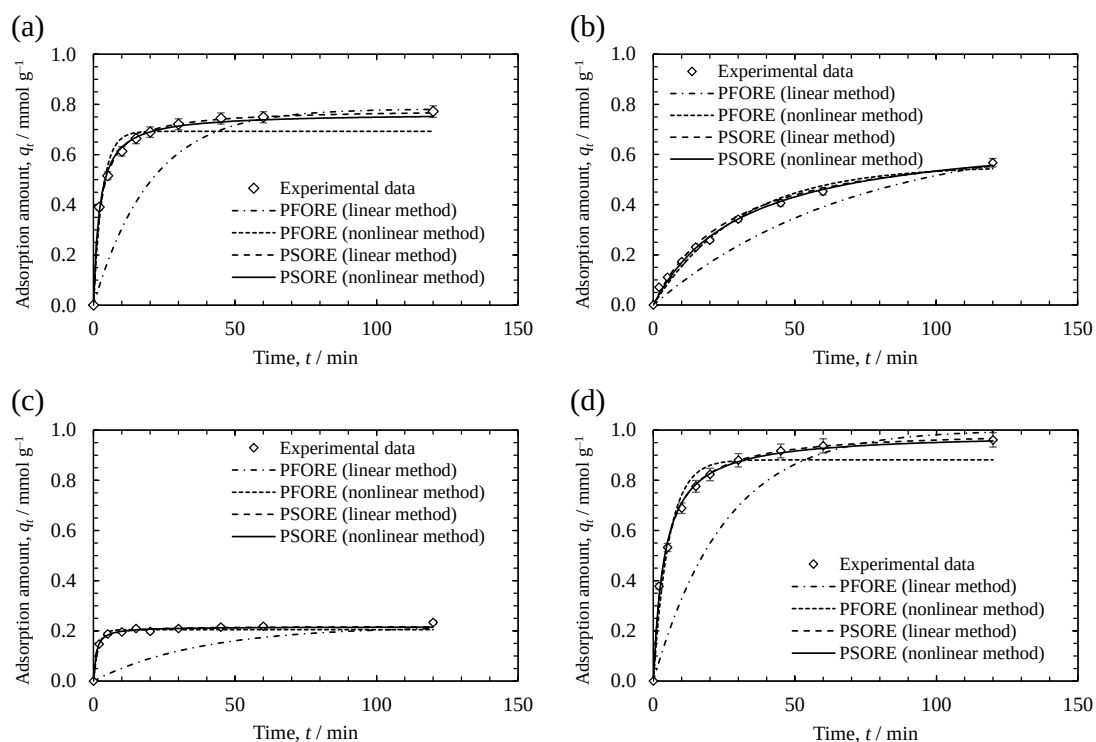


Fig. 3-2 Model fits of (a) Sc(III), (b) Cr(III), (c) Al(III), and (d) Fe(III) adsorption from the aqueous solution with an initial concentration of $C_0 = 17 \text{ mmol L}^{-1}$ onto CR11 resin at 60 °C.

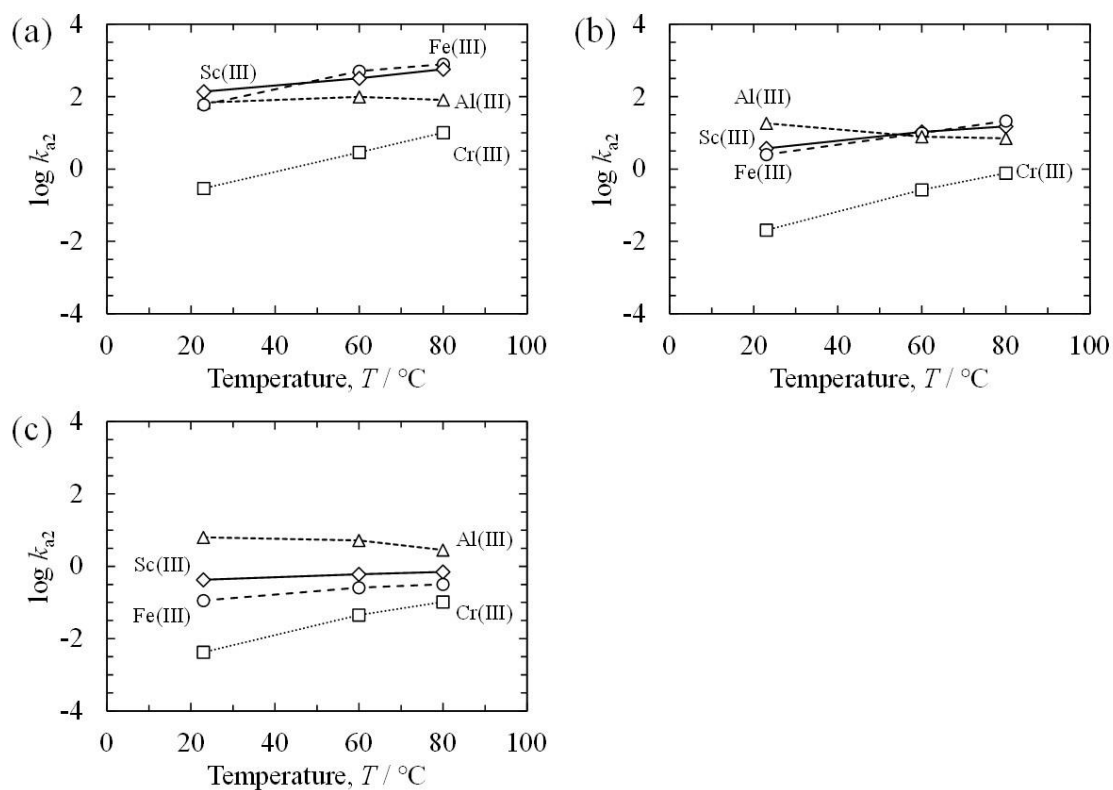


Fig. 3-3 Relationships between temperatures and pseudo second order rate constants of Sc(III), Cr(III), Al(III), and Fe(III); the initial concentrations of the ions were (a) 0.17, (b) 1.7, and (c) 17 mmol L⁻¹.

3) 活性化エネルギー

吸着反応の活性化エネルギー $E_{a,a}$ (J mol⁻¹) を式(3-12)に示すアレニウスの式から算出した。

$$\ln k_{a2} = \ln k_{a0} - \frac{E_{a,a}}{RT} \quad (3-12)$$

ここで、 k_{a2} は非線形回帰により算出した擬二次速度式の反応速度定数 (g mmol⁻¹ min⁻¹)、 k_{a0} は温度に依存しない係数、 R は気体定数 (J K⁻¹ mol⁻¹)、 T は絶対温度 (K) を示す。Table 3-3 に各条件での吸着反応の活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーの大きさは、Cr(III) >> Fe(III) > Sc(III) > Al(III)の順であり、Cr(III)が最も大きく、Cr(III)の

吸着を抑制するためには、温度が低いほど好ましいといえる。

Table 3-3 Activation energies of each adsorption process.

Metal ions	C_0 / mmol L ⁻¹	Pseudo first order		Pseudo second order	
		(nonlinear)		(nonlinear)	
		$E_{a,a}$ / kJ mol ⁻¹	R^2	$E_{a,a}$ / kJ mol ⁻¹	R^2
Sc(III)	0.17	10.1	1.00	21.2	0.99
	1.7	16.4	0.98	21.6	1.00
	17	11.0	1.00	7.6	1.00
Cr(III)	0.17	128	0.99	85.0	1.00
	1.7	102	0.99	92.6	1.00
	17	79.4	0.95	63.2	0.92
Al(III)	0.17	10.3	0.96	3.4	0.42
	1.7	2.8	0.79	—	—
	17	3.4	0.66	—	—
Fe(III)	0.17	19.3	0.95	40.7	0.98
	1.7	23.1	1.00	32.4	1.00
	17	21.1	1.00	16.3	0.99

4) 二成分系の吸着挙動

Sc(III)と Cr(III)がいずれも初期濃度 17 mmol L⁻¹で共存した系で吸着挙動を調査した。Fig. 3-4 に Sc(III)と Cr(III)の共存下の吸着時間と吸着量の関係を示す。23 °C では、60 min 以降の Sc(III)と Cr(III)の吸着量は、それぞれ約 0.6 mmol g⁻¹、約 0.05 mmol L⁻¹で安定した。より高い温度 50 °C では、60 min 以降も Cr(III)の吸着量が徐々に増加した一方、Sc(III)の吸着量は、徐々に低下した。さらに 60 °C、80 °C と温度が高いほど、Cr(III)の吸着量の増加にともない、Sc(III)の吸着量が低下した。Sc(III)と Cr(III)が共存した系では、吸着初期では反応速度の大きい Sc(III)が先行して吸着したが、50 °C 以上では、Cr(III)が遅れて吸着するとともに、Sc(III)の吸着量が低下、すなわち吸着した Sc(III)が溶液中の Cr(III)との置換によって溶離する挙動が認められた。Cr(III)は Sc(III)

よりも吸着の反応速度は小さいものの、Table 3-4 に示すようにイミノジ酢酸との錯体安定度定数は、Sc(III)より Cr(III)のほうが大きいため、このような置換反応が起こったと考えるのが妥当である。

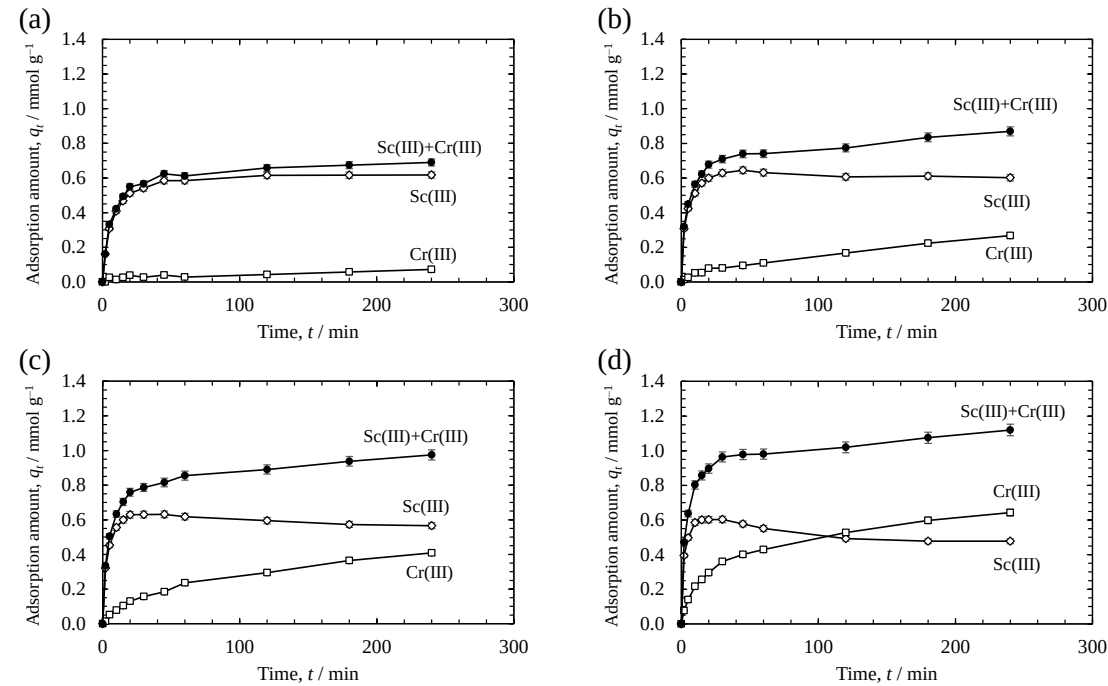


Fig. 3-4 Effects of time on adsorption of Sc(III) and Cr(III) adsorption from the binary solution onto CR11 resin at (a) 23 °C, (b) 50 °C, (c) 60 °C, and (d) 80 °C.

Table 3-4 Stability constants of the complex of iminodiacetic acid and metal ions at 25 °C.

Metal ions	$\log K_1$	References
Al(III)	8.1	42)
Sc(III)	9.85	43)
Fe(III)	10.72	44)
Cr(III)	10.9	45)

Fig. 3-5 に 23 °C および 80 °C での吸着試験後のキレート樹脂の断面 STEM 像と元素マッピングを示す。23 °C では、キレート樹脂への Sc(III)の吸着が観察されたが、

Cr(III)はほとんど検出されなかった。80 °C では、Sc(III)はキレート樹脂の内部まで吸着していたが、Cr(III)はキレート樹脂表面近傍のみに吸着していた。この Cr(III)の一部は、吸着していた Sc(III)との置換反応により吸着したと考えられる。

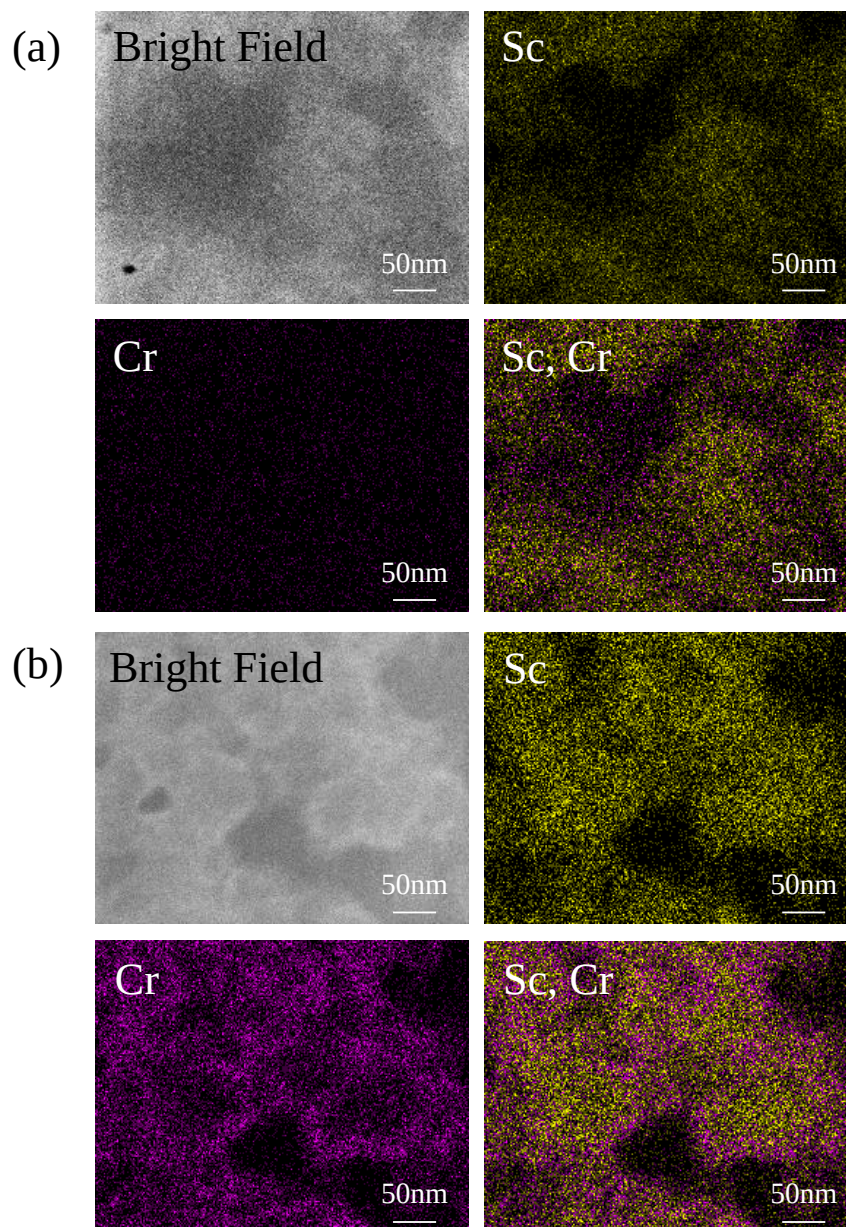


Fig. 3-5 STEM bright field images and Sc and Cr EDX mapping images for the cross section of CR11 resin adsorbed after 240 min at (a) 23 °C and (b) 80 °C.

Sc(III)と Al(III)がいずれも初期濃度 17 mmol L^{-1} で共存した系で吸着挙動を調査した。Fig. 3-6 に Sc(III)と Al(III)の共存下の吸着時間と吸着量の関係を示す。吸着温度に関係なく Sc(III)が選択的に吸着し、Al(III)の吸着量は 0.1 mmol g^{-1} 以下に抑制された。Al(III)のイミノジ酢酸との錯体安定度定数は Sc(III)のその 50 分の 1 以下と小さいことが原因と考えられる。

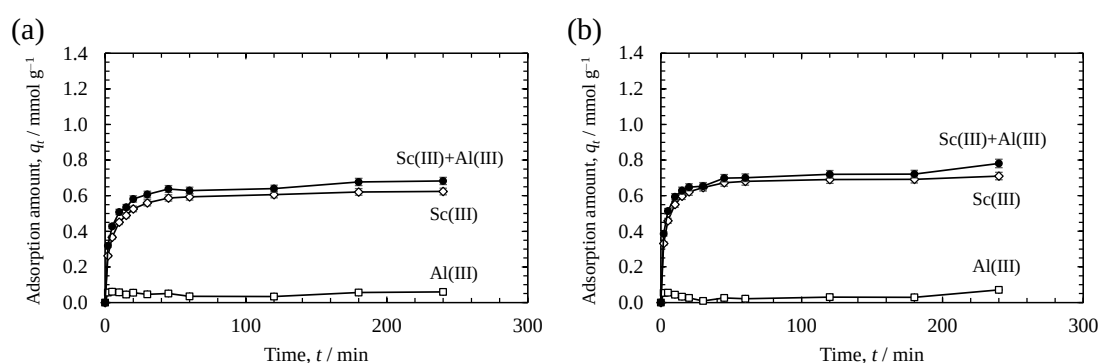


Fig. 3-6 Effects of time on adsorption of Sc(III) and Al(III) adsorption from the binary solution onto CR11 resin at (a) 25°C and (b) 60°C .

Sc(III)と Fe(III)がいずれも初期濃度 17 mmol L^{-1} で共存した系で吸着挙動を調査した。Fig. 3-7 に Sc(III)と Fe(III)の共存下の吸着時間と吸着量の関係を示す。いずれの温度においても、吸着時間の経過にともない Fe(III)の吸着量は増加し、Sc(III)より優位に吸着した。また温度上昇にともない、吸着量は増加した。一方、Sc(III)の吸着量は 10～30 min で約 0.4 mmol L^{-1} でピークを示した後に減少に転じた。すなわち吸着した Sc(III)が溶液中の Fe(III)との置換によって溶離したと考えられる。Cr(III)と同様に Fe(III)のイミノジ酢酸との錯体安定度定数は、Sc(III)より大きいため、このような置換反応が起こったと考えられる。

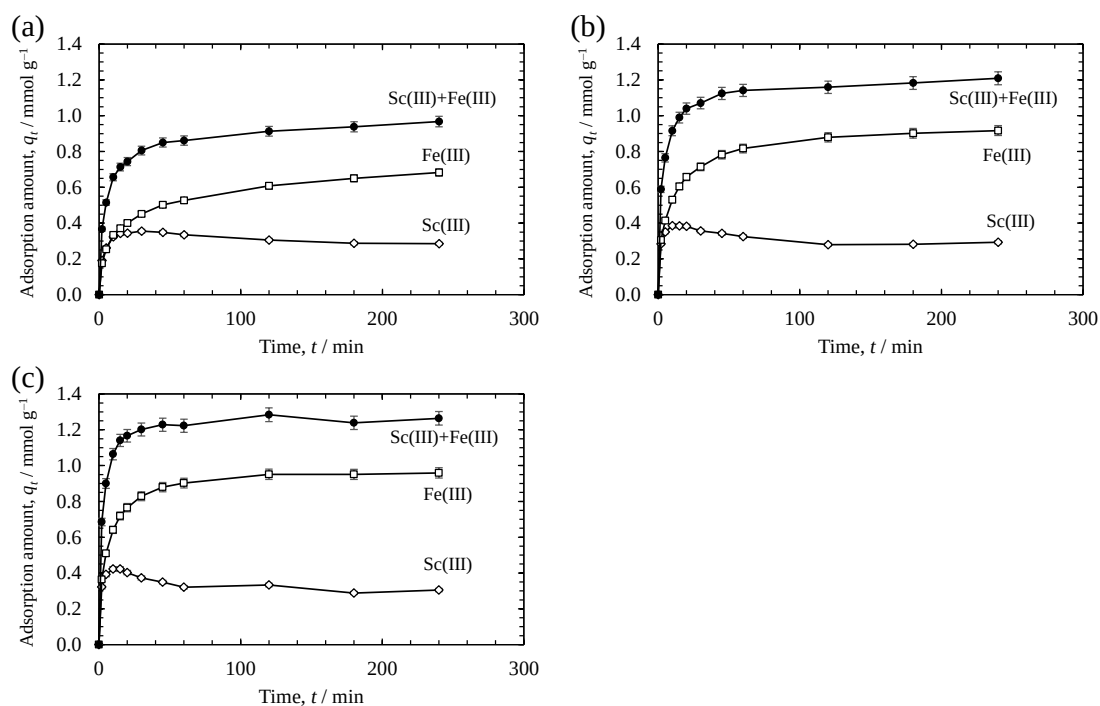


Fig. 3-7 Effects of time on adsorption of Sc(III) and Fe(III) adsorption from the binary solution onto CR11 resin at (a) 25 °C, (b) 50 °C, and (c) 60 °C.

5) 四成分系の吸着挙動

Sc(III)、Cr(III)、Al(III)およびFe(III)の四成分がそれぞれ初期濃度 17 mmol L^{-1} で共存した系で吸着挙動を調査した。Fig. 3-8 に四成分の共存下の吸着時間と吸着量の関係を示す。23 °C では、Cr(III)と Al(III)の吸着量はそれぞれ 0.1 mmol g^{-1} 以下に抑制され、Sc(III)と Fe(III)の吸着量は、これらの二成分系での吸着挙動と同等であった。一方 60 °C では、Fe(III)と Cr(III)の吸着量が増大し、Sc(III)の吸着量は減少した。いずれの温度でも Fe(III)の吸着量が最大であった。Cr(III)のイミノジ酢酸との錯体安定度定数はFe(III)のそれより 1.5 倍大きい、60 °C における Fe(III)の反応速度定数はCr(III)のそれより 4 倍大きい、ため Fe(III)が優先的に吸着し、Cr(III)との置換反応による脱離も少ないと考えられる。一方、Sc(III)と Al(III)の反応速度定数は、Fe(III)のそれよりも大きいものの、錯体安定度定数が小さく、吸着量が少なくなった。イミノジ酢酸系キレート樹

脂 CR11 を適用する場合、いずれの条件でも Fe(III)が優先的に吸着するため、スカンジウムを回収するためには、事前に Fe(III)の除去が必須である。

これらの結果は、吸着挙動がイミノジ酢酸と錯体を形成した金属イオンの活性化エネルギーおよび錯体安定度定数と関連していることを示唆している。単一成分系では、温度が高くなるほど Sc(III) の吸着量は増加したものの、Sc(III) と Cr(III) の両方を含む系では、その量は 60 °C よりも 23 °C のほうが多かった。二成分系での結果は、Sc(III) よりもイミノジ酢酸に対する親和性が高い Cr(III) と Fe(III) が、吸着した Sc(III) との置換により吸着することを示唆している。

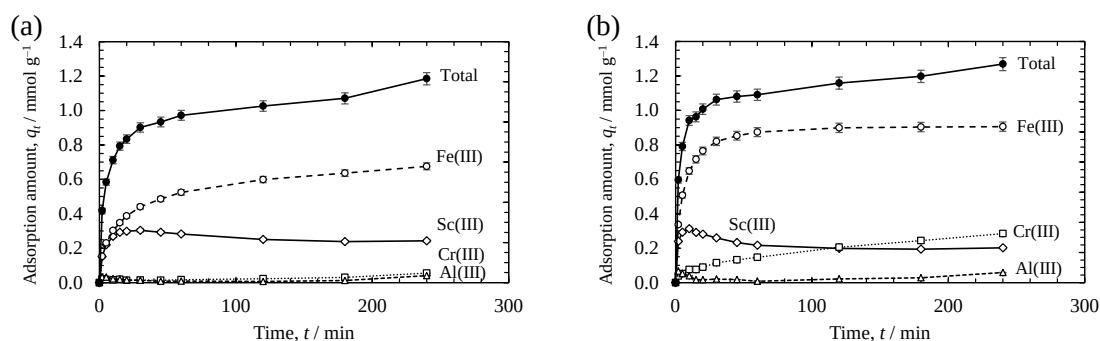


Fig. 3-8 Effects of time on adsorption of Sc(III), Cr(III), Al(III) and Fe(III) adsorption from the quaternary solution onto CR11 resin at (a) 23 °C and (b) 60 °C.

6) 合成液での吸着挙動

キレート樹脂 CR11 には Sc(III)より Fe(III)が優先して吸着するため、Fe(III)が多く残存する工程液には適用が困難である。HPAL プロセスにおいてニッケル・コバルト混合硫化物を生成する硫化工程のろ液中（約 pH 2）の Fe イオンの形態は Fe(II)であり、Fe(III)はほとんど含まれない。そのため、このろ液は吸着に供する溶液として適している。Table 3-5 に示す硫化工程後液（ろ液）の合成液を調製し、23 °C と 60 °C で吸着挙動を調査した。

Table 3-5 Concentration of metal ions and SO_4^{2-} in the synthetic solution after the sulfurization process of HPAL.

Contents	Sc(III)	Cr(III)	Al(III)	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)	SO_4^{2-}
$C_0 / \text{mmol L}^{-1}$	0.31	1.7	93	20	0.58	120	280	6.5	560

Fig. 3-9 に吸着時間と吸着率の関係を示す。23 °C では、Sc(III)と Cr(III)の 240 min での吸着率は、それぞれ 83%、9%であり、Sc(III)が優先的に吸着した。60 °C では、これらの吸着率は、それぞれ 69%、78%であり、Cr(III)の吸着率が増加し、Sc(III)の吸着率が低下した。吸着初期は、Sc(III)のほうが Cr(III)より吸着率が高かったものの、240 min でその大小が逆転した。Fig. 3-10 に吸着時間と吸着量の関係を示す。23 °C では、溶液中の Sc(III)濃度は Cr(III)濃度より低いものの、優先的に吸着した Sc(III)のほうが吸着量が多かった。60 °C では、吸着初期は Sc(III)のほうが吸着量は多かったが、15 min 以降は、Cr(III)のほうが多くなり、時間経過とともにその差が広がった。

Fe(III)を含まない合成液を用いた系でも、二成分系および四成分系と同様に、60 °C よりも 23 °C のほうが、Cr(III)の吸着量が抑制され Sc(III)が効率的に吸着した。

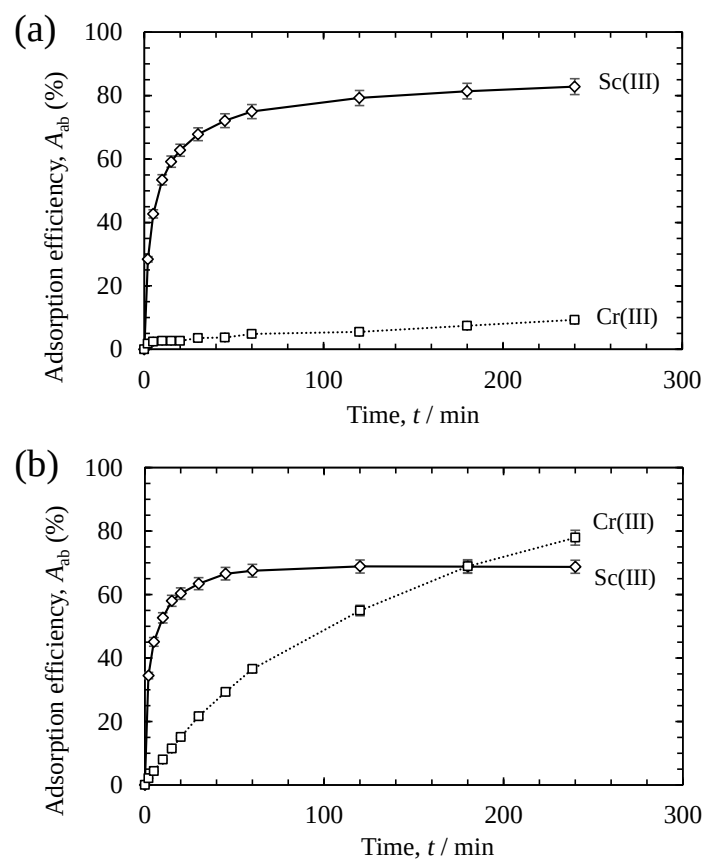


Fig. 3-9 Adsorption efficiencies of Sc(III) and Cr(III) from the synthetic solution onto CR11 resin at (a) 23 °C and (b) 60 °C.

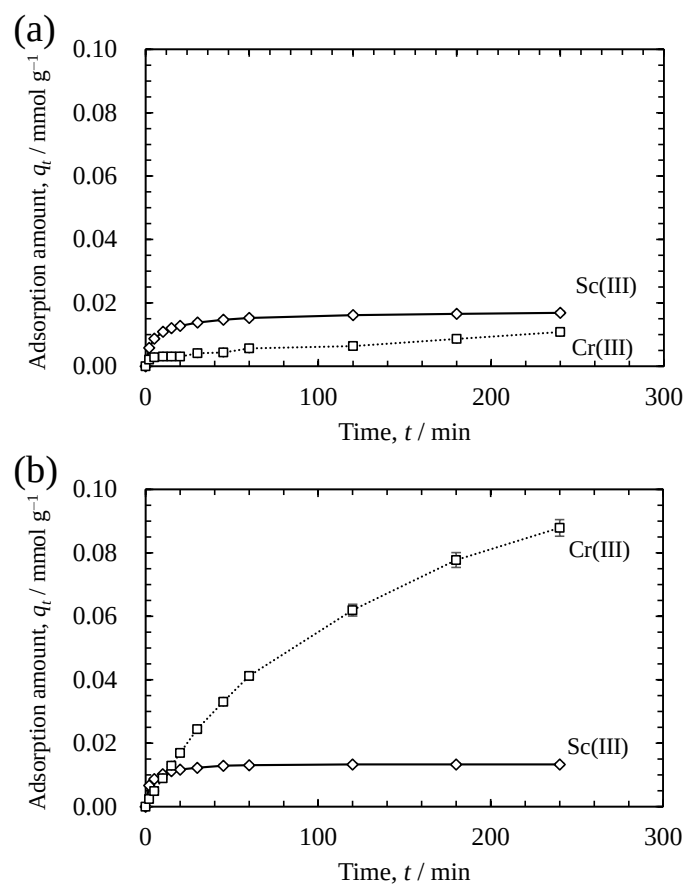


Fig. 3-10 Effects of time on adsorption of Sc(III) and Cr(III) adsorption from the synthetic solution onto CR11 resin at (a) 23 °C and (b) 60 °C.

3.3.2 カラム試験

実際のプロセスではキレート樹脂を充填しカラムにスカンジウムを含む溶液を給液し吸着させる。合成液 750 mL (bed volumes : BV = 50) をカラムに 1 mL min⁻¹ (space velocity : SV = 4 h⁻¹) で投入し、23 °C と 60 °C で同時吸着挙動を調査した。溶出液中の Sc(III) と Cr(III) の濃度は、吸着前の溶液のそれと異なっていたが、Al(III) と Fe イオンの濃度は、ほぼ同じ濃度であった。Fig. 3-11 に Sc(III) と Cr(III) の破過曲線を示す。吸着前の溶液中の Sc(III) の濃度に対する吸着後の溶出液中の Sc(III) の濃度比であるスカンジウム漏洩率は、23 °C では BV が 25 前後から、60 °C では BV が 15

前後から上昇した。一方、Cr(III)は 23 °C より 60 °C のほうが漏洩率は小さかった。すなわち、高温ほど Cr(III)の吸着量が増加し、Sc(III)の吸着が抑制された。60 °C での Sc(III)の漏洩率が BV45 以上で 1 を超えた。吸着前の溶液中の Sc(III)濃度より吸着後の溶出液中の Sc(III)濃度が高くなった、すなわちカラムへの通液により溶液中の Sc(III)濃度が増加したことを示す。この理由として、先に述べたような一度吸着した Sc(III)と溶液中の Cr(III)の置換反応が起きたと考えられる。

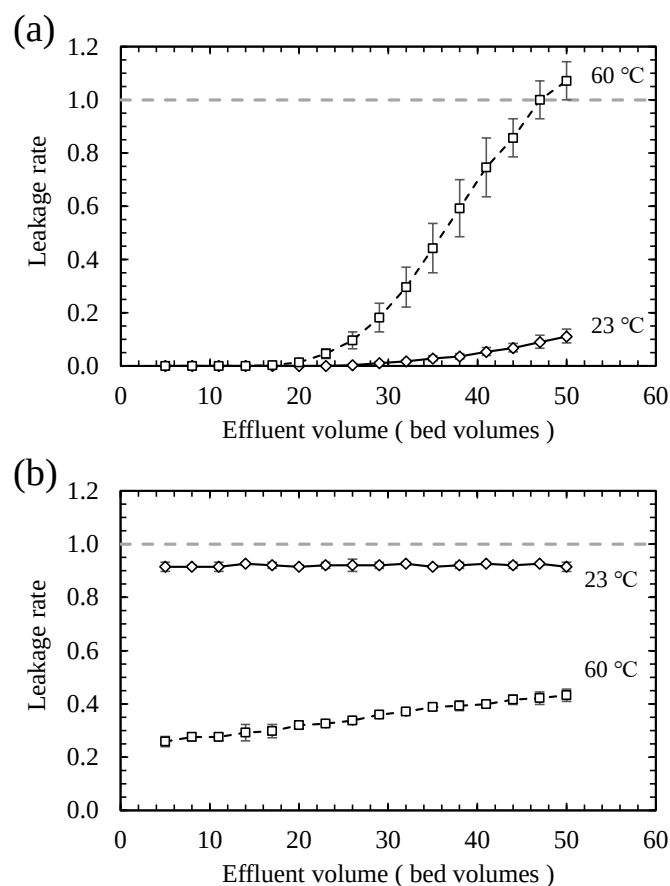


Fig. 3-11 Breakthrough curves of (a) Sc(III) and (b) Cr(III) adsorption from the synthetic solution onto CR11 resin at 23 °C and 60 °C.

23 °C および 60 °C における BV50 での各金属イオンの吸着量と吸着率を、それぞれ

Fig. 3-12(a)および(b)に示す。23 °C では、Sc(III)の吸着率はほぼ 100%であった。しかし、Al(III)の吸着量が最も多く、Sc(III)のその 3 倍であった。Al(III)の吸着率は 1%であったが、初期濃度が Sc(III)の 300 倍と高いことが要因である。他の不純物の吸着量は、Sc(III)より少なかった。60 °C では、Sc(III)の吸着量が 23 °C のそれより 30%減少し、Cr(III)の吸着量は 23 °C のその 8 倍に増加した。鉄イオンのほとんどが Fe(II)のため、初期濃度が Sc(III)の 60 倍であったものの、Fe イオンの吸着量は Sc(III)のそれより少なかった。Ni(II)の吸着率は約 10%で、2 価金属イオンの中では、最も高かった。なお、第 2 章では Al(III)と Ni(II)は溶離時に Sc(III)と効率的に分離可能であることを示した。

Sc(III)の濃度より不純物濃度が高い溶液から、キレート樹脂 CR11 を用いて Sc(III)を回収するためには吸着温度が低いほうが効率的である。

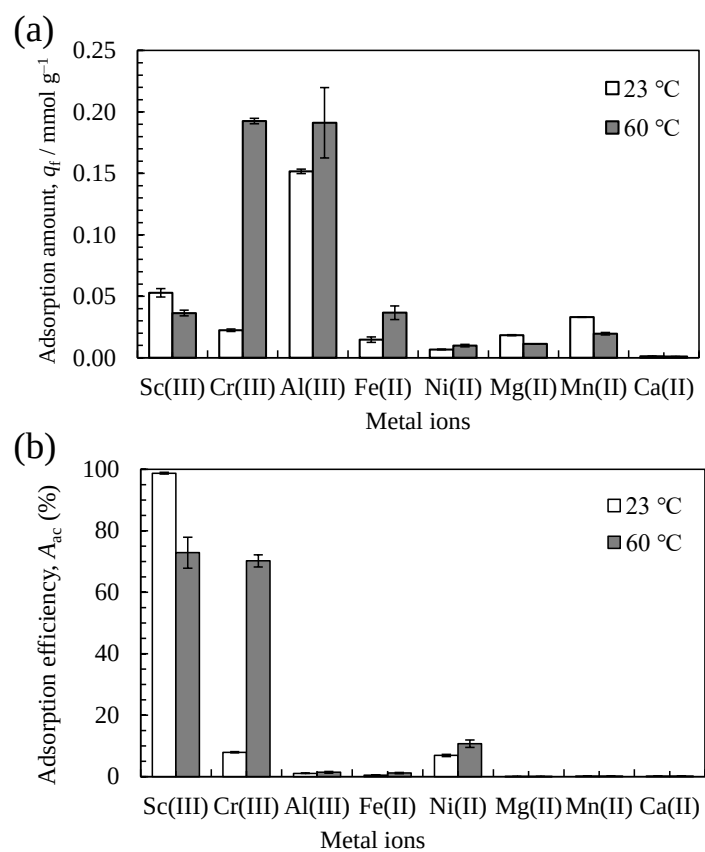


Fig. 3-12 (a) adsorption amounts and (b) adsorption efficiencies of metal ions adsorption from the synthetic solution onto CR11 resin after 50 BV at 23 °C and 60 °C.

3.4 結言

イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 を用いて、Sc(III)と他の 3 価の金属イオン (Cr(III)、Al(III)、Fe(III)) の吸着挙動を比較した。各金属イオンの初期濃度 C_0 が 0, 17, 1.7 および 17 mmol L⁻¹、温度が 23、60、80 °C での吸着挙動のほとんどが、擬一次速度式より擬二次速度式に整合した。この結果は、吸着樹脂の容量に対する吸着質の量が、擬二次速度式に整合しやすい条件であったことを示唆している。擬二次速度式の反応速度定数 k_{a2} の大きさは、Fe(III) $\approx$ Sc(III) > Cr(III)の順で、Al(III)は濃度によってその順序が逆転した。活性化エネルギー $E_{a,a}$ の大きさは、Cr(III) > Fe(III) > Sc(III) > Al(III) の順であった。

Sc(III)とCr(III)やFe(III)と共存した場合、吸着したSc(III)が溶液中のCr(III)やFe(III)と置換する反応が認められ、Sc(III)とCr(III)の置換反応は高温ほど促進された。キレート樹脂の断面観察からキレート樹脂の表面近傍でSc(III)とCr(III)と置換反応が進行したことが示唆された。

カラム試験でもバッチ試験と同様に、23 °C ではCr(III)の吸着が抑制され50BVまでSc(III)の吸着率はほぼ100%であった。一方60 °C では、Sc(III)の吸着量が23 °Cのそれより30%減少し、Cr(III)の吸着量は23 °Cのその8倍に増加した。

このような吸着挙動から、スカンジウム回収には事前の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がわかった。

参考文献

- 1) Diaion™ CR11,
https://www.diaion.com/en/products/chelating_resins/data_sheet_cr/pdf/cr11.pdf
- 2) H. Azad, M. Mohsennia, C. Cheng, and A. Amini: *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (2021), 106214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106214>.
- 3) H. Bai, J. Chen, X. Zhou, and C. Hu: *Korean J. Chem. Eng.* **37** (2020), 1926-1932. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0621-3>.
- 4) J.K. Bediako, S. Kim, W. Wei, and Y.S. Yun: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13** (2016), 875-886. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0926-7>.
- 5) T. Bohli, A. Ouederni, and I. Villaescusa: *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* **2** (2017), 19. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41207-017-0030-0>.
- 6) M. Bozorgi, S. Abbasizadeh, F. Samani, and S.E. Mousavi: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25** (2018), 17457-17472. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1936-z>.
- 7) Y. Deng, S. Huang, C. Dong, Z. Meng, and X. Wang: *Bioresour. Technol.* **303** (2020), 122853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122853>.
- 8) H. Guo, S. Zhang, Z. Kou, S. Zhai, W. Ma, Y. Yang, and Y. Huang: *RSC Adv.* **5** (2015), 92885-92892. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra13789f>.
- 9) S. Konishi, K. Saito, S. Furusaki, and T. Sugo: *J. Membrane Sci.* **111** (1996), 1-6. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00237-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00237-5).
- 10) L.F. Koong, K.F. Lam, J. Barford, and G. McKay: *J. Colloid Interface Sci.* **395** (2013), 230-240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.047>.
- 11) B. Li, F. Liu, J. Wang, C. Ling, L. Li, P. Hou, A. Li, and Z. Bai: *Chem. Eng. J.* **195-196** (2012), 31-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.089>.
- 12) L. Li, F. Liu, X. Jing, P. Ling, and A. Li: *Water Res.* **45** (2011), 1177-1188. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.009>.
- 13) S. Liu: Sep. Purif. Technol. **144** (2015), 80-89. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.044>.
 - 14) S. Liu: J. Colloid Interface Sci. **450** (2015), 224-238. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.013>.
 - 15) H. Lou, S. Li, X. Feng, and X. Cao: Water Pract. Technol. **16** (2021), 1327-1342. DOI:
<https://doi.org/10.2166/wpt.2021.084>.
 - 16) P.S. Pauletto, S.F. Lütke, G.L. Dotto, and N.P.G. Salau: J. Mol. Liq. **336** (2021), 116203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116203>.
 - 17) P. Tan, Y. Hu, and Q. Bi: Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. **509** (2016), 56-64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.081>.
 - 18) W.C. Tsai, M.D.G. de Luna, H.L.P. Bermillo-Arriesgado, C.M. Futralan, J.I. Colades, and M.W. Wan: Int. J. Polym. Sci. **2016** (2016), 1608939. DOI:
<https://doi.org/10.1155/2016/1608939>.
 - 19) S. Wang, T. Vincent, C. Faur, and E. Guibal: Bioresour. Technol. **231** (2017), 26-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.066>.
 - 20) H. Xu, L. Tan, H. Dong, J. He, X. Liu, G. Qiu, Q. He, and J. Xie: RSC Adv. **7** (2017), 32229-32235. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra02786a>.
 - 21) J. Yang, W. Wei, S. Pi, F. Ma, A. Li, D. Wu, and J. Xing: Bioresour. Technol. **196** (2015), 533-539. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.011>.
 - 22) J. Zhang, X. Liu, X. Chen, J. Li, and Z. Zhao: Hydrometallurgy **144-145** (2014), 77-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.12.002>.
 - 23) X.P. Zhang, F.Q. Liu, C.Q. Zhu, C. Xu, D. Chen, M.M. Wei, J. Liu, C.H. Li, C. Ling, A.M. Li, and X.Z. You: RSC Adv. **5** (2015), 75985-75997. DOI:

- <https://doi.org/10.1039/c5ra16969k>.
- 24) J. Zhang and Y. Chen: RSC Adv. **6** (2016), 69370-69380. DOI:
<https://doi.org/10.1039/c6ra11101g>.
 - 25) Z. Zhao, J. Zhang, X. Chen, X. Liu, J. Li, and W. Zhang: Hydrometallurgy **140** (2013), 120-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.014>.
 - 26) Y. Zhu, J. Hu, and J. Wang: J. Hazard. Mater. **221-222** (2012), 155-161. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>.
 - 27) S. Lagergren: Handlingar **24** (1898), 1-39.
 - 28) G. Blanchard, M. Maunaye, and G. Martin: Water Res. **18** (1984), 1501-1507. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
 - 29) T. Gosset, J.-L.T. Trancart, and D.R. Thévenot: Water Res. **20** (1986), 21-26. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90209-5).
 - 30) Y.S. Ho and G. McKay: Process Biochem. **34** (1999), 451-465. DOI:
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
 - 31) J.P. Simonin: Chem. Eng. J. **300** (2016), 254-263. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
 - 32) S. Azizian: J. Colloid Interface Sci. **276** (2004), 47-52. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
 - 33) J. Zhang: Sep. Purif. Technol. **229** (2019), 115832. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115832>.
 - 34) C.H. Bolster and G.M. Hornberger: Soil Sci. Soc. Am. J. **71** (2007), 1796-1806. DOI:
<https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0304>.
 - 35) E.C. Lima, F. Sher, A. Guleria, M.R. Saeb, I. Anastopoulos, H.N. Tran, and A. Hosseini-Bandegharai: J. Environ. Chem. Eng. **9** (2021), 104813. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104813>.
- 36) S. Mallakpour and S. Rashidimoghadam: *Polymer (Guildf)* **160** (2019), 115-125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.035>.
 - 37) H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, and H. Maghat: *Karbala Int. J. Mod. Sci.* **4** (2018), 244-254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
 - 38) Y. Miyake, H. Ishida, S. Tanaka, and S.D. Kolev: *Chem. Eng. J.* **218** (2013), 350-357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.089>.
 - 39) A. Bleuzen, F. Foglia, E. Furet, L. Helm, A.E. Merbach, and J. Weber: *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 12777-12787. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja9613116>.
 - 40) J.P. Hunt and R.A. Plane: *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954), 5960-5962. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01652a018>.
 - 41) F.-C. Xu, H.R. Krpuse, and T.W. Swaddle: *Inorg. Chem.* **24** (1985), 267-270. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00197a005>.
 - 42) A. Liberti and A. Napoli: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971), 89-96. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80011-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80011-8).
 - 43) I. Grenthe and G. Gårdhammar: *Acta Chem. Scand.* **26** (1972), 3207-3214. DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.26-3207>.
 - 44) A. Napoli: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972), 987-997. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80076-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80076-9).
 - 45) H. Mizuochi, S. Shirakata, E. Kyuno, and R. Tsuchiya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970), 397-400. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.397>.

第4章 キレート樹脂への3価の金属イオンの吸着挙動の熱力学的研究：

スカンジウムと他の金属イオンの比較

4.1 緒言

イオン交換樹脂上への金属イオンの吸着挙動の詳細を把握するうえで、動力学（速度論）的解析および熱力学的解析が重要である。第3章では、硫酸溶液中の3価の金属イオンのキレート樹脂 Diaion™ CR11 への吸着反応を動力学（速度論）的に解析した結果を述べた。スカンジウムイオン Sc(III) と他の3価の金属イオンが、それぞれ単独に存在した場合および共存した系での吸着挙動を調査し、吸着反応の速度定数および活性化エネルギーを算出した。Cr(III)の吸着の活性化エネルギーは Sc(III)のその数倍であり、高温ほど Cr(III)の吸着が促進されるとともに、溶液中の Cr(III)がすでに吸着していた Sc(III)と置換して吸着する挙動を確認した。Cr(III)の吸着を抑制し、スカンジウムを選択的に回収するには低温での吸着が適していることがわかった。

一方、イオン交換樹脂への吸着の熱力学解析は、様々な分野で研究されている¹⁻⁷⁾。熱力学的な解析に用いる吸着等温線として、Langmuir モデル、Freundlich モデル、Dubinin-Radushkevich モデル、Temkin モデルや、これらの改良モデルなど複数が提案されている⁸⁻¹²⁾。吸着反応の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG^0 の算出は単純ではなく、Langmuir モデルの平衡定数を用いた導出方法についても多くの議論がある¹³⁻²⁰⁾。

本章では、Sc(III)、Cr(III)、Al(III)あるいは Fe(III)を含む硫酸酸性溶液を用いてイミノ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 への吸着反応の熱力学的な調査を行った。23～60 °C の温度範囲で pH 2.0 での吸着等温線を作成し、Langmuir モデル、Freundlich モデルおよび Langmuir-Freundlich モデルを用いた熱力学的解析を比較した結果について述べる。硫酸酸性溶液に含まれるアニオンは、硫酸イオンおよび硫酸水素イオンである。金属イオンの吸着時における硫酸イオンの挙動について得られた知見を示す。さらに、

第2章および第3章で示した HPAL (high pressure acid leaching) 法によりニッケルを回収するプロセスにおける硫化工程のろ液を模した合成工程液を用いたカラム試験では、金属イオンの見かけの分配比および他の金属イオンに対する Sc(III)の見かけの分離係数を定義し、各金属イオンの吸着挙動を考察した。これらを指標とする、吸着操作を終了する適切なタイミングの見極め方について述べる。

4.2 イオン交換樹脂および試薬

本章では、第2章で選定した三菱ケミカル株式会社製のイミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 (以下、CR11) を用いた。第2章および第3章と同様に、キレート樹脂と濃度 2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を体積比 1 : 10 で混合し、1時間の攪拌によってイオン形を Na 形から H 形に変更した後、純水で洗浄した。

吸着操作に供する試験溶液として、各金属イオンを含有する硫酸酸性溶液 (pH 2.0) を調製した。Cr(III)、Al(III)および Fe(III)を含む液は、それぞれ富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸クロム(III) n 水和物、硫酸アルミニウム 14~18 水和物および硫酸鉄(III) n 水和物を硫酸溶液に溶解して調製した。Sc(III)を含む液は、純度 99 %の金属スカンジウムを株式会社高純度化学研究所から購入し、硫酸溶液に酸化溶解して調製した。カラム試験のための合成工程液は、これらの試薬に加え、富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸鉄(II) 7 水和物、硫酸ニッケル(II) 6 水和物、硫酸マンガン 5 水和物、硫酸マグネシウム 7 水和物および硫酸カルシウム 2 水和物を用いて調製した。なお、pH 測定はすべて吸着試験を実施する温度で行った。

4.3 実験方法

4.3.1 バッチ試験

キレート樹脂 (CR11) 15 mL (乾燥重量 4.6 g) と各金属イオンを含有する硫酸酸性

溶液 300 mL を 23～60 °C の各温度で 48 時間攪拌し、吸着操作を行った。吸着平衡時の pH を 2.0 に統一するために、吸着反応により pH が低下した場合は、水酸化ナトリウム溶液を添加して随時調整した。Cr(III)を含む溶液の 30 °C および 40 °C での吸着試験では、48 時間経過した段階でも pH がまだ変動し続けていた。すなわち 48 時間後も吸着は平衡に達していないことがわかった。そこで、48 時間経過した後も、24 時間以上 pH が変動しなくなる時間まで攪拌を継続し、それぞれ 144 時間、96 時間まで吸着操作を行った。吸着操作終了後、キレート樹脂と溶液を濾過により固液分離し、吸着後の溶液中の金属イオン濃度を ICP-発光分光分析法（ICP-OES ; Agilent Technologies Ltd.製 5100）で測定した。樹脂は純水で水洗後、80 °C で 12 時間以上乾燥した。乾燥後の樹脂を粉碎し、マイクロ波試料分解法で溶解した液を ICP-OES で測定し各イオンの吸着量を算出した。

4.3.2 カラム試験

キレート樹脂（CR11）15 mL を内径 10 mm のジャケット付きガラス製カラムに充填した。樹脂が浸漬する程度の純水を入れ、ジャケット部には所定の温度の水を流し、吸着時の温度を制御した。目的温度に保持した金属イオンを含む合成工程液を、カラムの上方から投入し、カラムの下方から溶出液を回収した。溶出液に含まれる金属イオン濃度を ICP-発光分光分析法で定量した。さらに、吸着後の樹脂を、4.3.1 と同様の方法で分析し、吸着した各金属イオンの吸着量を算出した。

4.3.3 ラマン散乱分光測定

ラマン散乱分光測定には、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製顕微レーザーラマン散乱分光装置 DXR を用いた。光源に LD レーザー（532 nm）、900 lines cm⁻¹ の回折格子分光器を用い、1 秒測定を 100 回行い積算した。

4.4 結果および考察

4.4.1 バッチ試験

1) 吸着試験中の pH 調整

イミノジ酢酸 (-LH₂) を官能基としたキレート樹脂の吸着反応では、式(4-1)および式(4-2)に示すように3価の金属イオン M³⁺とプロトンの陽イオン交換をとまなう²¹⁾。すなわち、吸着反応により溶液中の pH は低下する。



吸着平衡試験では一般に、吸着前の液の pH (初期 pH) をある値に設定して試験を開始するが、吸着が進んで平衡に達した状態の pH は成り行き任せとする先行研究が多い。これに対して Tien は、このような試験では吸着平衡時の pH を初期 pH と同じにするように指摘している^{22,23)}。Sc(III)の単一成分系において、温度 60℃での pH を 2.0 に制御した場合と制御しなかった場合で、溶液中の濃度 C_e と吸着量 q_e の関係を比較した。この条件で得られた吸着等温線および pH 調整なしの場合の吸着後の pH を Fig. 4-1 に示す。pH 調整をしない条件では、Sc(III)の吸着にとまなう樹脂から溶液中へのプロトンの放出により pH が低下し、吸着量は pH 2 に調整した場合に比べて減少した。このように吸着時に陽イオン交換をとまなう反応では、吸着量により平衡 pH が変化するため、Tien の指摘の通り正しい吸着等温線の作成には pH 調整が必要である。また pH 調整なしの試験では、平衡濃度が 30 mmol L⁻¹ 以上で、Sc(III)の吸着量が増えていくにもかかわらず、pH の減少は小さくなった。この要因として、イオン強度の影響、アニオンである SO₄²⁻の共吸着および HSO₄⁻—SO₄²⁻ 酸—塩基対による硫酸の pH 緩衝作用を考えている。

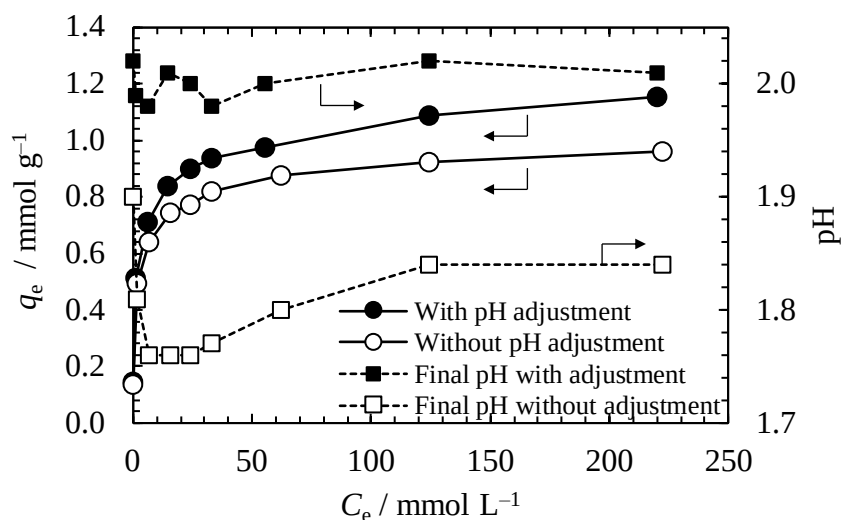


Fig. 4-1 Adsorption isotherms of CR11 resin for Sc(III) at 60 °C with/without pH adjustment.

2) 温度依存性

吸着等温線はある温度における最大吸着量を知る指標となる。Fig. 4-2 に pH 2.0 に維持した場合の Sc(III)、Cr(III)、Al(III)および Fe(III)の吸着等温線を示す。平衡時の Sc(III)の吸着量は温度上昇してもほとんど変化なかった。Cr(III)および Al(III)の吸着量は温度上昇にともない増大し、吸着が吸熱反応であることを示した。Fe(III)は、10 mmol L⁻¹ 以下では、温度が低いほど吸着量が多く吸着が発熱的であることを示したが、10 mmol L⁻¹ 以上では温度が高いほど吸着量が多くなり吸熱的な挙動を示した。Fe(III)の吸着反応では吸着質の形態が複数存在し、そのバランスが 10 mmol L⁻¹ を境に異なっていると考えられる。

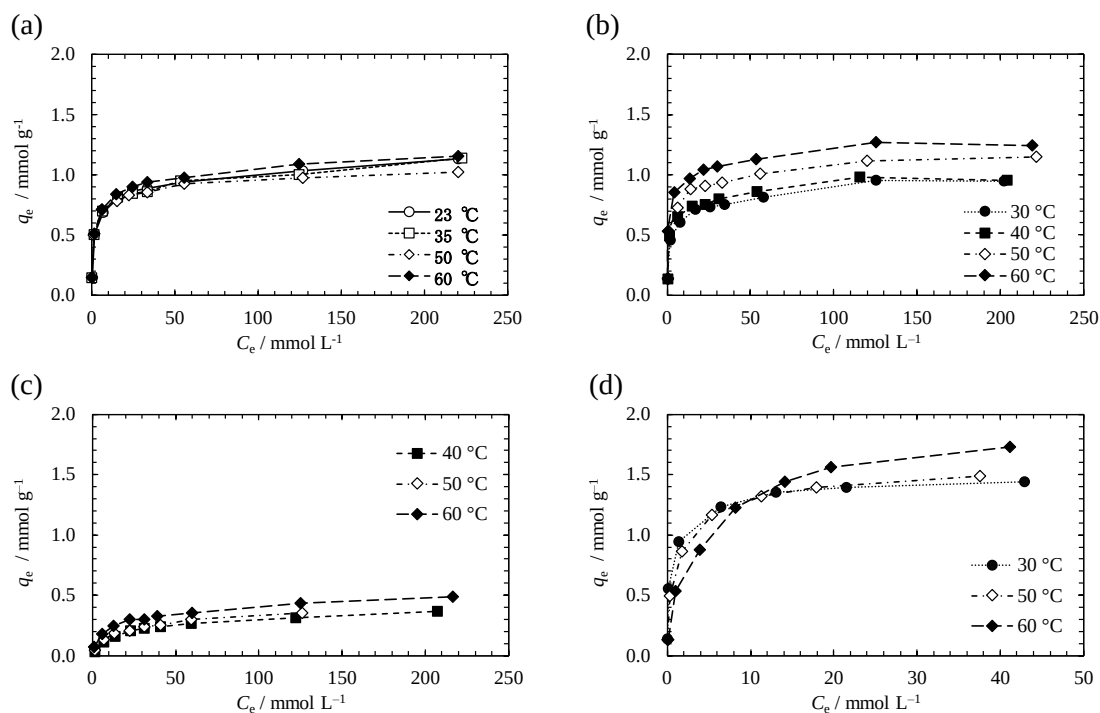


Fig. 4-2 Adsorption isotherms of CR11 resin for (a) Sc(III), (b) Cr(III), (c) Al(III), and (d) Fe(III) at the pH of 2.0 and at different temperatures.

同じ平衡濃度でも、Sc(III)と Cr(III)に比べて Fe(III)の吸着量は多く、Al(III)の吸着量は少なかった。ルイス酸性が高い Fe(III)の場合、pH 2 では Fe(III)の一部は FeOH^{2+} を形成し^{24, 25)}、この 1 価のヒドロキシイオンが配位するため吸着量が大きくなると考えられる。なお、Fe(III)の濃度 50 mmol L^{-1} 以上では、加水分解により沈殿が発生したため評価対象から省いた。一方、Al(III)は、Table 4-1 に示すように官能基であるイミノジ酢酸との安定度定数が本来小さいため、他の金属イオンより吸着量が少ないと考えられる。

Table 4-1 Stability constants of the complex of iminodiacetic acid and metal ions at 25 °C.

Metal ions	log K_1	References
Al(III)	8.1	26)
Sc(III)	9.85	27)
Fe(III)	10.72	28)
Cr(III)	10.9	29)

3) 吸着モデル

Fig. 4-3 に 60 °C での各金属イオンの吸着等温線を示す。これらの吸着等温線を Langmuir 吸着モデル（式 (4-3)）、Freundlich 吸着モデル（式 (4-4)）、および Langmuir 吸着モデルを不均一表面への吸着に適用できるように一般化した Langmuir-Freundlich 吸着モデル（式 (4-5)）に、非線形回帰によりフィッティングした。

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4-3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4-4)$$

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (4-5)$$

ここで、 q_e および $q_{\max}$ はそれぞれ平衡時の吸着量（mmol g⁻¹）および飽和吸着量（mmol g⁻¹）、 K_L は Langmuir 吸着モデルの平衡定数（mmol⁻¹ L）、 K_F および K_{LF} は、それぞれ Freundlich 吸着モデルおよび Langmuir-Freundlich 吸着モデルの吸着容量に関連した定数（mmol¹⁺ⁿ g⁻¹ L⁻ⁿ および mmolⁿ L⁻ⁿ）、 $1/n$ は表面の不均一性に関連した無次元の定数である。Table 4-2 に、これらのモデルにフィッティングした際の各モデルのパラメータおよび決定係数 R^2 をまとめる。 R^2 値からの判断では、いずれの吸着等温線も Langmuir 吸着モデルと Freundlich 吸着モデルにおおむね良く一致したが、Langmuir-Freundlich 吸着モデルに最も良い一致を示した。その理由として、イオン交換樹脂中の官能基が存在する場所および 1 個の金属イオンの吸着に必要な官能基の数の 2 つの要因が考えらる。

イオン交換樹脂の官能基は、樹脂の表面だけでなく内部にも存在する。表面の官能基の数に対して吸着質が十分に少なく、表面での吸着反応が支配的であれば Langmuir 吸着モデルが適している。溶液中の金属イオン濃度が増大した、すなわち吸着質が多い条件では、内部の官能基への吸着反応の比率が増大する。この場合、不均一表面への吸着を考慮した Langmuir-Freundlich 吸着モデルに一致しやすいと考えるのが妥当である。

式(4-1)および(4-2)に示すように、イミノジ酢酸を官能基としたキレート樹脂の吸着反応は、1 個の金属イオンと 3 個の官能基が反応する 1:3 錯体や 1 個の金属イオンと 2 個の官能基が反応する 1:2 錯体、さらにアニオン（ここでは OH^- や SO_4^{2-} イオン）が付随した場合は先に述べたように FeOH^+ などが生じるため 1:1 錯体となることが考えられる²¹⁾。1:3 錯体から 1:2 錯体、さらに 1:1 錯体への変化によって、Langmuir 吸着モデルから Langmuir-Freundlich 吸着モデルに移行したと考えられる。

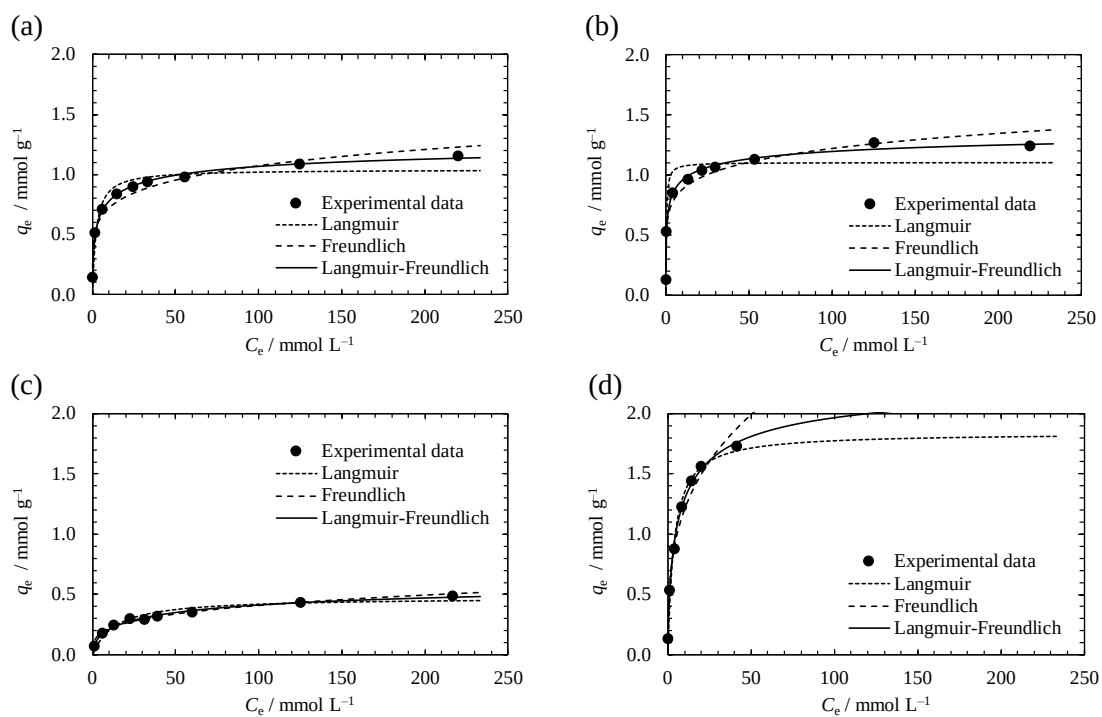


Fig. 4-3 Adsorption isotherm model fits of (a) Sc(III), (b) Cr(III), (c) Al(III), and (d) Fe(III) onto CR11 resin at the pH of 2.0 and at 60 °C.

Table 4-2 Isotherm parameters calculated for the adsorption of Sc(III), Cr(III), Al(III), and Fe(III) onto CR11 resin.

Metal ions	T / K	Langmuir			Freundlich			Langmuir- Freundlich			
		$q_{\max}$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	$q_{\max}$	$1/n$	K_{LF}	R^2
		/ mmol g ⁻¹	/ mmol ⁻¹ L								
Sc(III)	296	1.0	0.41	0.94	0.19	0.44	0.91	1.2	0.57	0.42	0.98
	308	0.98	0.54	0.90	0.17	0.47	0.95	1.4	0.39	0.48	0.99
	323	0.92	0.86	0.93	0.15	0.48	0.92	1.1	0.48	0.69	0.99
	333	1.0	0.47	0.93	0.17	0.49	0.94	1.3	0.46	0.49	1.00
Cr(III)	303	0.87	0.43	0.92	0.18	0.39	0.94	1.1	0.47	0.43	0.98
	313	0.88	0.70	0.91	0.16	0.45	0.94	1.2	0.41	0.59	0.99
	323	1.0	1.3	0.88	0.15	0.54	0.96	1.5	0.34	0.58	0.99
	333	1.1	3.4	0.90	0.14	0.64	0.94	1.5	0.36	0.81	0.99
Al(III)	313	0.34	0.063	1.00	0.33	0.067	0.95	0.43	0.76	0.077	0.99
	323	0.37	0.065	0.97	0.34	0.070	0.97	0.52	0.64	0.096	1.00
	333	0.47	0.075	0.94	0.27	0.11	0.97	0.70	0.52	0.13	1.00
Fe(III)	303	1.3	3.9	0.95	0.18	0.79	0.93	1.6	0.55	1.4	0.99
	323	1.5	1.0	0.98	0.24	0.69	0.93	1.7	0.67	0.76	1.00
	333	1.8	0.27	0.98	0.31	0.59	0.97	2.3	0.65	0.28	1.00

4) 硫酸イオンの共吸着

樹脂に吸着した成分の中から S（イオウ）成分が検出された。実験系に含まれる S 化合物は硫酸イオンのみであり、3 価の金属イオンとともに吸着したと考えるのが妥当である。硫酸酸性溶液中の Sc(III)、Cr(III)、Al(III)および Fe(III)の一部は、スルファート錯体を形成している。ラマン分光により Fe(III)や Al(III)のスルファート錯体の形成が報告されている³⁰⁻³²⁾。Fig. 4-4 に硫酸溶液と硫酸スカンジウム溶液のラマンスペクトルを示す。硫酸溶液では、982 cm⁻¹に SO₄²⁻のバンドが、1052 cm⁻¹に HSO₄⁻のバンドが認められ、硫酸スカンジウム溶液では、SO₄²⁻のバンドに加えて 1010 cm⁻¹付近に Sc(III)のスルファート錯体を示唆するバンドが認められた。

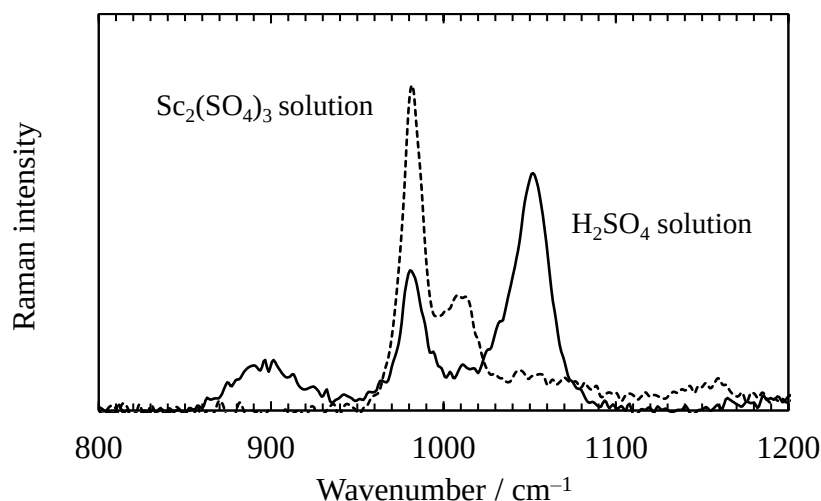


Fig. 4-4 Raman spectrum of a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution and a 0.17 mol L⁻¹ Sc₂(SO₄)₃ solution in the wavenumber region between 800 and 1200 cm⁻¹ at 25 °C.

想定される 3 価の金属イオン M³⁺と硫酸イオンの吸着反応式を式(4-6)～(4-9)に示す。

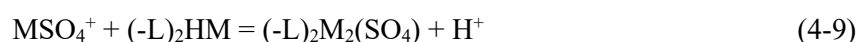
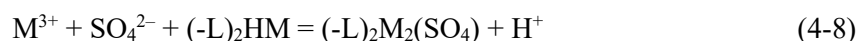


Fig. 4-5 に 3 価の金属イオンの吸着量と硫酸イオンの吸着量の関係を示す。金属イオンが 0.4～0.8 mmol g⁻¹ 吸着したあたりから、金属イオンの吸着量に比例して硫酸イオンの吸着が顕著に増加していることがわかる。Sc(III)を含む硫酸酸性溶液からは、Sc(III)の吸着量が 0.4 mmol g⁻¹ 以上で、Sc(III)イオン 1 個に対して、硫酸イオン 1 個が共吸着した。同様に Cr(III)イオン 1 個に対して、硫酸イオン 0.5～0.7 個、Fe(III)を含む硫酸酸性溶液からは、Fe(III)の吸着量が 0.8 mmol g⁻¹ 以上で、Fe(III)イオン 1 個に対して、硫酸イオン 0.6～0.8 個が共吸着した。Al(III)はそもそも吸着量が少なく、共吸着の割合は判断できなかったが、硫酸イオンの共吸着が認められた。吸着の初期および溶

液中の金属イオンに対してキレート樹脂の未反応の官能基が十分に多い場合は、式(4-1)に示す 1:3 錯体を形成する反応が優先的に進行し、未反応の官能基が少なくなってくると 1:2 錯体や 1:1 錯体の生成へと反応が移行すると考えられる。この際に式(4-6)～(4-9)に示す反応により硫酸イオンの共吸着をとまなうと思われる。Table 4-3 に各金属イオンのスルファト錯体の安定度定数を示す。Sc(III)と Fe(III)は、安定度定数が比較的大きく、溶液中に水和錯体よりも ScSO_4^+ イオンおよび FeSO_4^+ イオンの存在比率が高くなっていると思われる。これらの錯イオンが、式(4-7)や式(4-9)の反応により樹脂に吸着する可能性がある。一方、安定度定数が小さい Cr(III)は、溶液中では水和錯体としての存在比率が高いものの、式(4-6)や式(4-8)の反応により SO_4^{2-} イオンをとまってキレート樹脂に吸着する可能性がある。

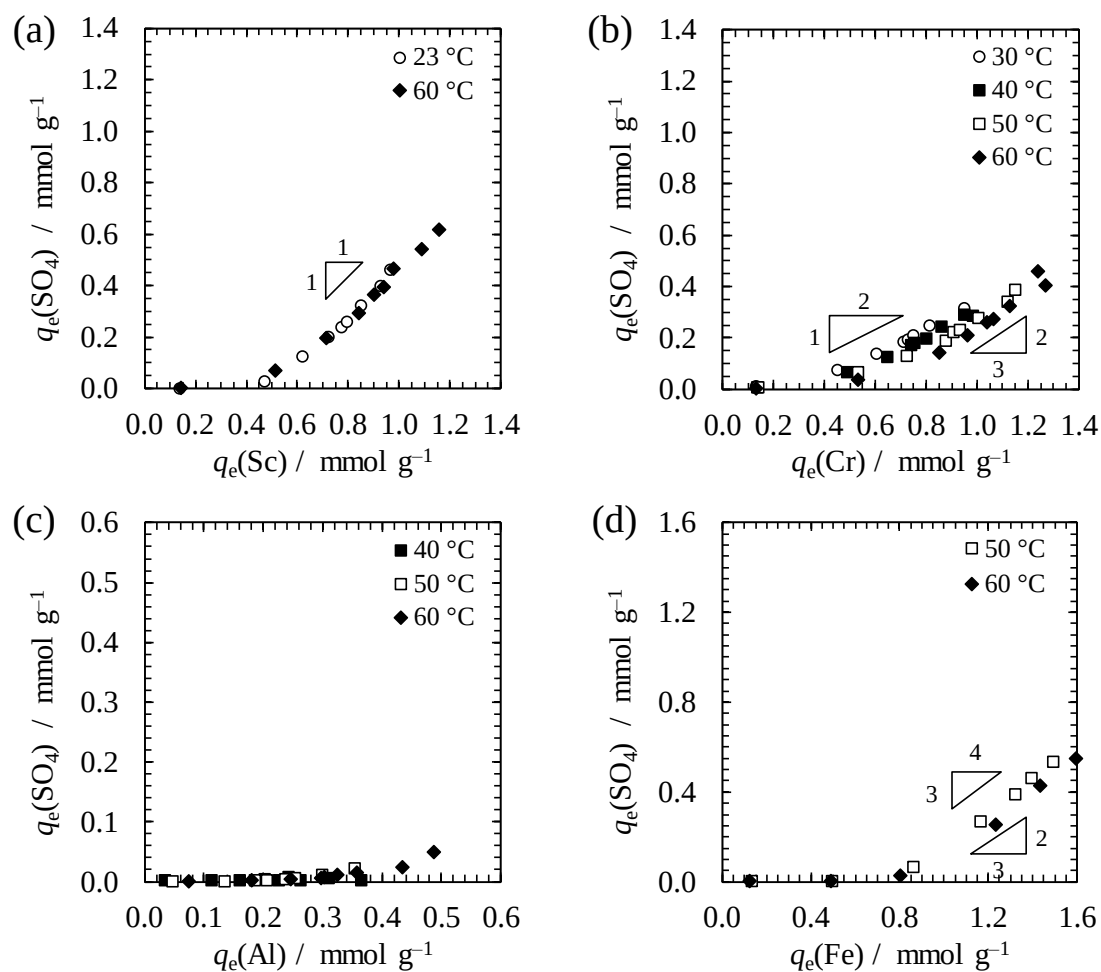


Fig. 4-5 Relationships between adsorption amount of trivalent metal ions and that of SO_4^{2-} from sulfuric acid solutions containing (a) Sc(III), (b) Cr(III), (c) Al(III), and (d) Fe(III).

Table 4-3 Stability constants of the complex of SO_4^{2-} and metal ions at 25 °C.

Reactions	log K	References
$\text{Sc}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{ScSO}_4^+$	4.04	33)
$\text{ScSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$	1.66	
$\text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CrSO}_4^+$	1.3	34)
$\text{CrSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Cr}(\text{SO}_4)_2^-$	0.7	
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AlSO}_4^+$	3.01	33)
$\text{AlSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	1.89	
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^+$	4.27	25)
$\text{FeSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	1.84	

4.4.2 カラム試験

HPAL プロセスにおける硫化工程のろ液を用いる実際のプロセスではイオン交換樹脂（キレート樹脂）を充填しカラムにスカンジウムを含む溶液を通液し吸着させる。カラムでの吸着では、一般的に一定濃度の溶液がカラムに供給されるため、吸着平衡状態に達したカラムから排出される溶液の濃度は供給液の濃度に等しくなる。しかし、スカンジウムの回収が目的の場合、必ずしも平衡状態まで吸着させるのではなく、不純物との分離性を考慮し、吸着操作を終了する適切なタイミングを見極めることが重要である。

第 3 章で述べたとおり Fe(III) は Sc(III) と同等の反応速度を示し、Fig. 4-2 に示したように平衡吸着量が大きいため、事前に除去しておくことが望ましい。したがって、HPAL プロセスを用いて、ニッケル酸化鉱からニッケルとコバルトの混合硫化物を製造する場合の硫化工程のろ液がそれに適している。このろ液中の Fe イオンは主として Fe(II) の状態で存在し Fe(III) はほぼ含まれない。したがって、熱力学的に考えて Cr(VI) は生成し得ないと考えてよい。Table 4-4 にカラム試験に供した合成工程液の組成を示す。最大 750 mL (bed volumes : $\text{BV} = 50$) の合成工程液をカラムに 1 mL min^{-1} (space velocity : $\text{SV} = 4 \text{ h}^{-1}$) の速さで投入し、23 °C と 60 °C で吸着挙動を比較した。カラムか

ら排出された吸着後の溶液中の Sc(III)、Cr(III)および Ni(II)の濃度は、吸着前の溶液中のそれと明確に異なっていたが、他の金属イオンは、吸着前後の溶液の濃度がほぼ同等で、溶液の分析値から吸着の有無を明確に判断できなかった。Fig. 4-6 に 23 °C と 60 °C での、Sc(III)、Cr(III)および Ni(II)の破過曲線を示す。23 °C では、Sc(III)は 25 BV 付近で破過が始まったが、50 BV 時点でも漏洩率は 0.1 程度であった。Cr(III)は最初から 9 割以上が漏洩し、Ni(II)も 10 BV 以降はほぼ漏洩していた。すなわち 23 °C では、Sc(III)が選択的に吸着した。60 °C では、Sc(III)は BV 15 付近から破過が始まり、50 BV 時点では漏洩率は 1 を超えた。これは、樹脂へ吸着した量より樹脂から溶離した量のほうが多くなったことを示す。このとき Cr(III)の漏洩率は 0.2~0.4 に留まり、Cr(III)の吸着量が 23 °C のそれより増加した。溶液中の Cr(III)の一部が、先に吸着していた Sc(III)と置換して吸着したためである。35 BV 以降では、Sc(III)の漏洩率は Cr(III)のそれを上回った。15 BV 以降の Ni(II)の漏洩率はほぼ 1 であった。

Table 4-4 Concentration of metal ions in the synthetic solution after the sulfurization process of HPAL.

Contents	Sc(III)	Cr(III)	Al(III)	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
$C_0 / \text{mmol L}^{-1}$	0.31	1.7	93	20	0.58	120	280	6.5

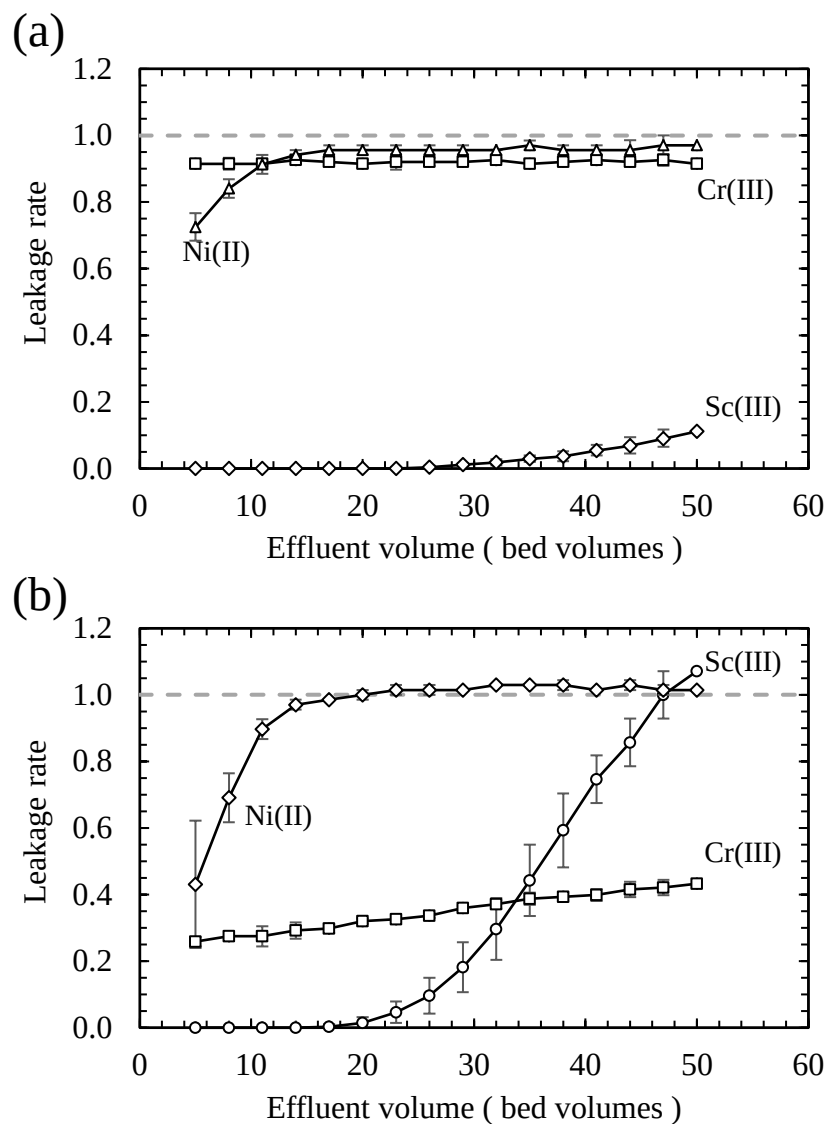


Fig. 4-6 Breakthrough curves of Sc(III), Cr(III), and Ni(II) adsorption from the synthetic solution onto CR11 resin at (a) 23 °C and (b) 60 °C.

上記以外の比較的濃度が高い金属イオンの吸着量は、キレート樹脂を溶解して分析した。Fig. 4-7に通液量 50 BVにおける 23 °C および 60 °C での各金属イオンの排出液中の濃度と累積吸着量の関係を示す。図中の $D_{app, i}$ は式(4-10)で定義される金属イオン i の見かけの分配比 ($L g^{-1}$) を示す。

$$D_{app, i} = \frac{q_i}{c_{ef, i}} \quad (4-10)$$

ここで、 q_i は金属イオン i の累積吸着量 (mmol g^{-1})、 $C_{\text{ef}, i}$ は排出液中の金属イオン i の濃度 (mmol L^{-1}) を示す。また、 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ と $D_{\text{app}, i}$ の比を **Sc(III)**の見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ と定義し、式(4-11)で表す。

$$\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}} = \frac{D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}}{D_{\text{app}, i}} \quad (4-11)$$

Sc(III)の見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ が 1 より大きいとき、**Sc(III)**に対する選択性が高いと判断できる。23 °C では、溶液中の金属イオン種の中で **Sc(III)**の見かけの分配比 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ が最大で、見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ は 100 以上であった。23 °C と比較して 60 °C では、 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ は 10 分の 1 以下となった。一方、**Cr(III)**の見かけの分配比 $D_{\text{app}, \text{Cr(III)}}$ は 10 倍となり、 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ より大きくなった。すなわち、**Sc(III)**の **Cr(III)**に対する見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, \text{Cr(III)}}^{\text{Sc(III)}}$ は 1 より小さくなり **Cr(III)**より選択性が低くなった。**Sc(III)**の **Al(III)**に対する見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, \text{Al(III)}}^{\text{Sc(III)}}$ は 40 以上であったが、合成工程液中の **Al(III)**濃度は **Sc(III)**濃度の 300 倍と高いため、**Al(III)**の吸着量は 23 °C で **Sc(III)**のその 3 倍、60 °C で 5 倍であった。**Al(III)**の吸着量が多いものの、**Sc(III)**を選択的かつ効率的に回収するためには、 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ が大きくなる低温での吸着が有利である。なお、第 2 章で示したように吸着した **Al(III)**と **Sc(III)**は溶離時に相互分離が可能である。

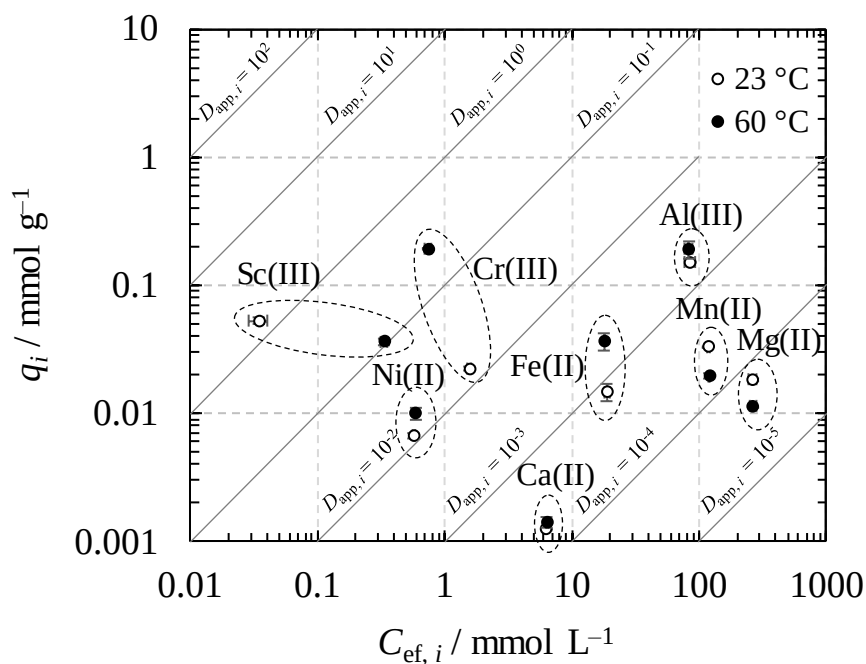


Fig. 4-7 Relationship between concentration of metal ions in the synthetic solution and adsorption amount of them onto CR11 resin at the BV of 50 at 23 °C and 60 °C.

吸着温度が高い場合は、吸着操作を終了するタイミング、すなわち適切なBV値を見極める必要がある。Fig. 4-8 に 60 °C における通液量による各金属イオンの排出液中の濃度と吸着量の関係を示す。通液量の増加にともない、Sc(III)の吸着量は増大したものの、 $D_{app, Sc(III)}$ は低下した。一方、Cr(III)は、通液量の増加とともに、吸着量と $D_{app, Cr(III)}$ が増大した。35 BV での $D_{app, Sc(III)}$ と $D_{app, Cr(III)}$ はほぼ同等で、 $\alpha_{app, Cr(III)}^{Sc(III)}$ は 1.2 であった。Fe(II)は、35 BV までは吸着量と $D_{app, Fe(II)}$ が増大したが、35 BV 以降はいずれも低下した。他の金属イオンは、通液量とともに見かけの分配比が低下した。すなわち、通液量の増加にともない、 $D_{app, Cr(III)}$ のみが増加した。一度吸着した他の金属イオンは、Cr(III)によって置換され再び溶出し、平衡状態では、吸着質のほとんどが Cr(III)であると予想される。Cr(III)の吸着等温線のデータから、平衡状態では溶液中の Cr(III)濃度 1.7 mmol L^{-1} 、吸着量 0.7 mmol g^{-1} と予想される。

通液量 BV 15、BV 35、BV 50 で、総通液量に含まれる金属イオン量に対する吸着量の百分率を吸着率 A_c として式(4-12)より算出した。

$$A_{c,i} = \frac{q_i W}{V C_{0,i}} \times 100 \quad (4-12)$$

ここで、 W は樹脂重量 (g)、 V は総通液量 (L)、 $C_{0,i}$ は吸着前の溶液中の金属イオン i の濃度 (mmol L^{-1}) を示す。

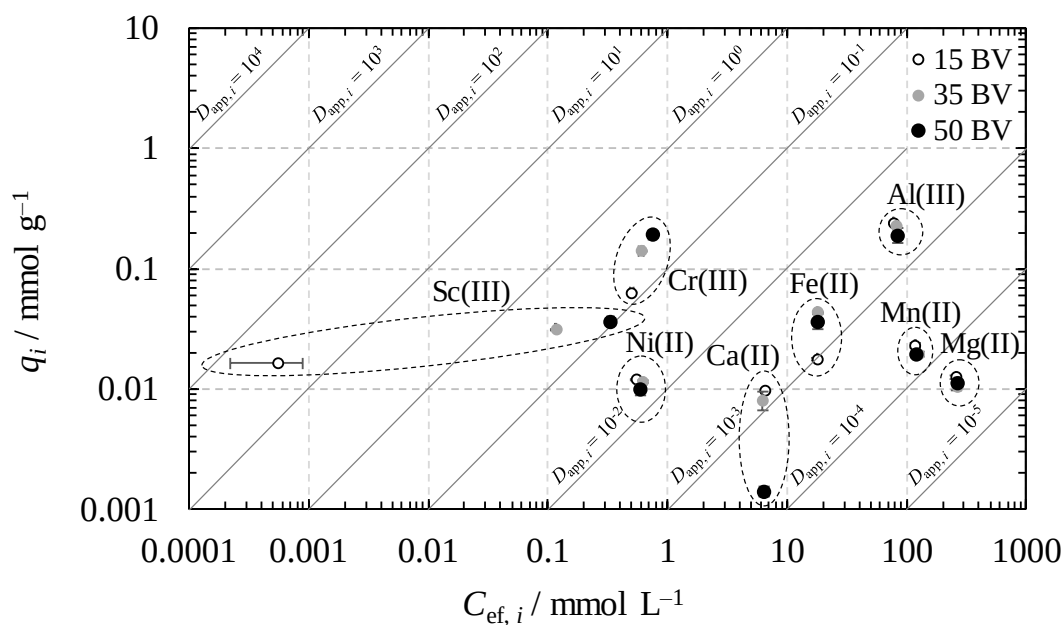


Fig. 4-8 Relationship between concentration of metal ions in the synthetic solution and adsorption amount of them onto CR11 resin at 60 °C at the BV of 15, 35, and 50.

Fig. 4-9 に通液量と各金属イオンの吸着率の関係を示す。吸着率は Sc(III)が最も高く、続いて Cr(III)、Ni(II)≈Al(III)の順であった。その他の金属イオンの吸着率は 3 %以下であった。Sc(III)の吸着率は、35 BV までは 95 %以上と高いものの、50 BV まで通液すると 80 %以下まで低下した。Fig. 4-6(B)の破過曲線からもわかるように 35 BV 以降は漏洩

率が 0.5 以上となり、効率的でない。

60 °C では、通液量の増加にともない Cr(III)の吸着量と見かけの分配比 $D_{app, Cr(III)}$ が増大するため、Sc(III)を効率的に吸着できる通液量で吸着操作を終了させるべきである。一般的に $D_{app, Sc(III)}$ 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、破過曲線における Sc(III)の漏洩率が Cr(III)のそれより小さくなる吸着条件が望ましい。今回の条件では、35 BV 以下でこの条件を満たし、吸着率も 95 %以上を確保できる。吸着量を考慮し、吸着操作を終了するタイミングは 35 BV が適しているといえる。

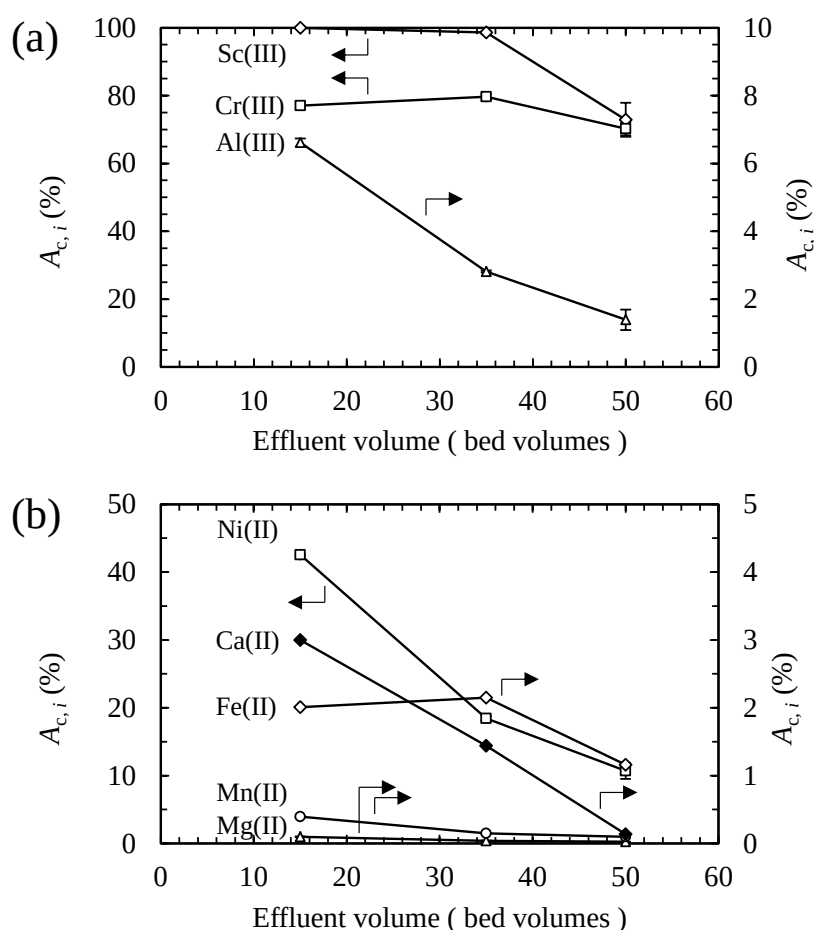


Fig. 4-9 Relationships between effluent volume and adsorption efficiency of metal ions onto CR11 resin at 60 °C (a) trivalent cations and (b) divalent cations.

4.5 結言

本章では、イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 を用いて 3 価の金属イオンの吸着挙動に関する熱力学的解析を行った。さらに、カラム試験における吸着挙動を破過曲線および見かけの分配比と分離係数をもとに解析し、Sc の回収に適した吸着条件を考察した。

温度と平衡吸着量の関係を調査したところ、Sc(III)では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)は温度上昇にともない平衡吸着量が増加した。一方、Fe(III)は平衡吸着量が 1.3 mmol g^{-1} までは、温度上昇にともない平衡吸着量が減少した。これらの結果から、Cr(III)、Al(III)の吸着は吸熱反応、Fe(III)の吸着は発熱反応であると示唆された。

熱力学的解析の比較では CR11 への吸着挙動は Langmuir-Freundlich モデルに一致した。3 価の金属イオンが $0.4 \sim 0.8 \text{ mmol g}^{-1}$ 吸着後、金属イオンの吸着量に比例して硫酸イオンの吸着量が増加した。このような吸着形態の変化が、Langmuir モデルや Freundlich モデルよりも Langmuir-Freundlich モデルに一致した一因と考える。

実際のプロセスを想定した合成工程液でカラム試験を実施した。23 °C での破過曲線から、50 BV 時点でも、Sc(III)の漏洩率は 10%程度で、Cr(III)と Ni(II)の漏洩率は 90%以上、その他金属イオンは吸着前後で溶液中の濃度に明確な差が認められず、Sc(III)が選択的に吸着したことがわかった。一方、60 °C では、BV35 付近を境に、Sc(III)の漏洩率は Cr(III)の漏洩率を上回り、Cr(III)の吸着が優位になった。

合成工程液に含まれるすべての金属イオンの吸着挙動について、見かけの分配比 $D_{\text{app}, i}$ および Sc(III)の見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ を調査した。23 °C では溶液中の金属イオン種の中で Sc(III)の見かけの分配比 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ が最大であり、 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ は 100 以上であった。60 °C では 35 BV 以降で $D_{\text{app}, \text{Cr(III)}}$ が最大となり、 $\alpha_{\text{app}, \text{Cr(III)}}^{\text{Sc(III)}}$ は 1 以下となった。60 °C では、Cr(III)以外の金属イオンの見かけの分配比は通液量の増加にともない低下

した。すなわち、一度吸着した Cr(III)以外の金属イオンは Cr(III)によって置換され溶出し、平衡状態では吸着質のほとんどが Cr(III)であると予想された。

通液量の増加にともない Cr(III)の吸着量と見かけの分配比が増大するため、Sc(III)を効率的に吸着できる通液量で吸着操作を終了させるべきである。 $D_{app, Sc(III)}$ 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、破過曲線における Sc(III)の漏洩率が Cr(III)のそれより小さくなる吸着条件が望ましいといえる。

参考文献

- 1) H.N. Tran, S.J. You and H.P. Chao: J. Environ. Chem. Eng., **4** (2016), 2671-2682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>.
- 2) B.N. Huda, E.T. Wahyuni, Y. Kamiya and M. Mudasir: Mater. Chem. Phys., **282** (2022), 126005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126005>.
- 3) A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi and A.F. Alkaim: Arabian Journal of Chemistry, **10** (2017), S3381-S3393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>.
- 4) H. Jedli, M.M. Almoneef, M. Mbarek, A. Jbara and K. Slimi: Fuel, **321** (2022), 124097. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124097>.
- 5) L. Chen and X. Gao: Applied Radiation and Isotopes, **67** (2009), 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.05.014>.
- 6) J.P. Rawat and M. Bhardwaj: Adsorp. Sci. Technol., **17** (1999), 741-760. DOI: <https://doi.org/10.1177/026361749901700905>.
- 7) X. Cao, Q. Wang, S. Wang and R. Man: Polymers (Basel), **12** (2020), 1905. DOI: <https://doi.org/10.3390/POLYM12091905>.
- 8) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc., **40** (1918), 1361-1403. DOI: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- 9) R. Sips: J. Chem. Phys., **16** (1948), 490-495. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>.
- 10) G.P. Jeppu and T.P. Clement: J. Contam. Hydrol., **129-130** (2012), 46-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>.
- 11) R.J. Umpleby, S.C. Baxter, Y. Chen, R.N. Shah and K.D. Shimizu: Anal. Chem., **73** (2001), 4584-4591. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac0105686>.
- 12) P.C.C. Siu, L.F. Koong, J. Saleem and J. Barford, G. McKay: Chin. J. Chem. Eng., **24** (2016), 94-100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.017>.

- 13) H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai and H.P. Chao: *Water Res.*, **120** (2017), 88-116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- 14) X. Zhou and X. Zhou: *Chem. Eng. Commun.*, **201** (2014), 1459-1467. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>.
- 15) F.D. Kopinke, A. Georgi and K.U. Goss: *Water Res.*, **129** (2018), 520-521. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.055>.
- 16) S. Salvestrini, L. Ambrosone and F.D. Kopinke: *J. Mol. Liq.*, **352** (2022), 118762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118762>.
- 17) S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano and S. Capasso: *J. Chem. Thermodyn.*, **68** (2014), 310-316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.013>.
- 18) E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J.C. Moreno-Piraján and I. Anastopoulos: *J. Mol. Liq.*, **273** (2019), 425-434. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.
- 19) E.C. Lima, F. Sher, M.R. Saeb, M. Abatal and M.K. Seliem: *J. Mol. Liq.*, **334** (2021), 116542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116542>.
- 20) P.S. Ghosal and A.K. Gupta: *J. Mol. Liq.*, **225** (2017), 137-146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.
- 21) A. Yuchi, T. Sato, Y. Morimoto, H. Mizuno and H. Wada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **211** (1992), 1941-2944. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac9612685>.
- 22) C. Tien: *Sep. Purif. Technol.*, **54** (2007), 277-278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.006>.
- 23) C. Tien: *J. Hazard Mater.*, **150** (2008), 2-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.015>.
- 24) B. Ersoy, I. Tosun, A. Günay and S. Dikmen: *Clean*, **37** (2009), 225-232. DOI: <https://doi.org/10.1002/clen.200800209>.

- 25) F.J. Millero, W. Yao and J. Aicher: *Mar. Chem.*, **50** (1995), 21-39. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00024-L](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00024-L).
- 26) A. Liberti and A. Napoli: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** (1971), 89-96. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80011-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80011-8).
- 27) I. Grenthe and G. Gårdhammar: *Acta Chem. Scand.*, **26** (1972), 3207-3214. DOI:
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.26-3207>.
- 28) A. Napoli: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972), 987-997. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80076-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80076-9).
- 29) H. Mizuochi, S. Shirakata, E. Kyuno and R. Tsuchiya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970),
397-400. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.397>.
- 30) P. Sobron, F. Rull, F. Sobron, A. Sanz, J. Medina and C.J. Nielsen: *Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc.*, **68** (2007), 1138-1142. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.044>.
- 31) W.W. Rudolph, R. Mason and C.C. Pye: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000), 5030-
5040. DOI: <https://doi.org/10.1039/b003764h>.
- 32) W.W. Rudolph and R. Mason: *J. Solution Chem.*, **30** (2001), 527-548. DOI:
<https://doi.org/10.1023/A:1010334818580>.
- 33) R.M. Izatt, D. Eatough, J.J. Christensen and C.H. Bartholomew: *J. Chem. Soc. A*,
(1969), 47-53. DOI: <https://doi.org/10.1039/J19690000047>.
- 34) E. G. Vinokurov, V. V. Kuznetsov and V. V. Bondar': *Russian J. Coord. Chem.*, **30**
(2004), 496-504. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000034791.29424.1b.

第5章 キレート樹脂に吸着した3価の金属イオンの溶離挙動と溶離後の吸着 挙動：スカンジウムと他の金属イオンの比較

5.1 緒言

第3章ではイミノジ酢酸系のキレート樹脂 Diaion™ CR11 への Sc(III)および他の3価の金属イオンの吸着反応の速度論的解析を、第4章では熱力学的解析を行った。これらの解析により、Fe(III)をほとんど含まない硫化工程後のろ液に含まれる Sc(III)を、イミノジ酢酸系のキレート樹脂を用いた低温での吸着操作が効率的であること、吸着時のカラムへの通流量は第4章で定義した Sc(III)の見かけの分離係数を指標にすることが望ましいことを示した。

金属イオンを吸着したキレート樹脂から、スカンジウムを効率的に回収するためには、キレート樹脂に吸着した Sc(III)を他の金属イオンとできるだけ分離して溶離する必要がある。第2章では、溶離に供する硫酸溶液の濃度調整が、Sc(III)と他の金属イオンを分離に有効であることを示したものの、その溶離挙動の詳細は把握できていなかった。Sc(III)に限らず、イオン交換樹脂への金属イオンの吸着挙動について、数多くの研究者が様々な調査を進めてきた一方で、溶離挙動の詳細について調査している先行研究例¹⁻⁶⁾は少ない。Wu らは拡散モデル (EDM、external diffusion model) を用いて溶離反応の速度定数を求めたが、そこでは温度依存性は認められなかった⁷⁾。

第3章では、吸着挙動を擬一次反応モデル⁷⁾および擬二次反応モデル⁸⁻¹⁰⁾を用いて解析し、その吸着反応は擬二次反応モデルによく整合した。本章では、バッチ試験により Sc(III)、Cr(III)、Al(III)あるいは Fe(III)を吸着したキレート樹脂と硫酸溶液を接触させる溶離操作を様々な条件で行い、その基礎的な溶離挙動について同様のモデルを用いて解析した。イミノジ酢酸との親和性が最も大きい Cr(III)については、実用に近いカラム試験で溶離挙動を調査した。また、Cr(III)を完全に溶離するには、多くの硫酸を使用するため経

済的ではない。実用的には溶離後のキレート樹脂に吸着した Cr(III)の一部が残留した状態で再利用される。本研究では、合成工程液を用いたカラム試験により Cr(III)が残留したキレート樹脂への金属イオンの吸着挙動を解析した。本章では、イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 に吸着した金属イオンの溶離挙動の速度論的解析、吸着溶離一貫試験における温度の影響およびキレート樹脂中の Cr(III)残留量が吸着におよぼす影響について詳述する。それをもとに、イオン交換樹脂法を用いたスカンジウム回収の最適な条件を提案する。

5.2 イオン交換樹脂および試薬

本章では、第 2 章で選定した三菱ケミカル株式会社製のイミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11（以下、CR11）を用いた。第 2～4 章と同様に、キレート樹脂 CR11 と濃度 2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を体積比 1 : 10 で混合し、1 時間の攪拌によってイオン形を Na 形から H 形に変更した後、純水で洗浄した。

吸着操作に供する溶液として、各金属元素を含有する硫酸酸性溶液（pH 2.0）を調製した。Cr(III)、Al(III)および Fe(III)を含む液は、それぞれ富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸クロム(III) n 水和物、硫酸アルミニウム 14～18 水和物および硫酸鉄(III) n 水和物を硫酸溶液に溶解して調製した。Sc(III)を含む液は、純度 99%の金属スカンジウムを株式会社高純度化学研究所から購入し、硫酸溶液に酸化溶解して調製した。合成工程液は、これらの試薬に加え、富士フイルム和光純薬株式会社製の硫酸鉄(II) 七水和物、硫酸ニッケル(II) 六水和物、硫酸マンガン五水和物、硫酸マグネシウム七水和物および硫酸カルシウム二水和物を用いて調製した。なお、pH 測定はすべて吸着試験を実施する温度で行った。

5.3 実験方法

5.3.1 溶離試験

1) バッチ溶離試験

溶離試験に供する、あらかじめ金属イオンを吸着させたイオン交換樹脂は、上記のキレート樹脂 20 mL（重量 6.1 g）と各金属元素を含有する酸性溶液 400 mL の攪拌混合による吸着操作により調製した。溶離試験では 3 価の金属イオンである Sc(III)、Cr(III)、Al(III)、Fe(III)を調査対象とした。実際のプロセスの工程液には 2 価の金属イオンも共存するものの、3 価の金属イオンに比べてイミノジ酢酸系キレート樹脂との親和性が低く、吸着しづらく溶離しやすいことから調査対象から外した。Table 5-1 に吸着条件および吸着時間 t (min) での吸着量 q_t (mmol g⁻¹) を示す。なお、吸着操作中は、pH 2.0 を維持するように水酸化ナトリウム溶液を適宜添加した。第 4 章に示したように金属イオンにより最大吸着量が異なるため、その 6 割以上を吸着可能な条件で溶離用のキレート樹脂を調製した。吸着後のキレート樹脂 10 mL (Sc(III)、Cr(III)、Al(III)、および Fe(III)を吸着したキレート樹脂の重量は、それぞれ、2.9、3.1、3.0、および 2.6 g であった) と所定濃度の硫酸溶液 100 mL を混合し、マグネチックスタラーで攪拌し溶離操作を実施した。Sc(III)、Al(III)、Fe(III)の溶離操作は、温度 23 °C、硫酸濃度 $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ が 0.03 ~ 1.0 mol L⁻¹ の範囲で実施した。Cr(III)の溶離操作は、30 ~ 60 °C の温度範囲、硫酸濃度 $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ が 0.25 ~ 2.5 mol L⁻¹ の範囲で実施した。溶離後の溶液を孔径 1.0 μm のろ紙で濾過後、溶液中の金属イオン濃度を ICP-発光分光分析法 (ICP-OES ; Agilent Technologies Ltd.製 5100) で測定した。キレート樹脂は純水で水洗後、80 °C で 12 時間以上乾燥した。乾燥後の樹脂を粉碎し、マイクロ波試料分解法で溶解した液を ICP-OES で測定し樹脂に残留している金属イオン量を算出し、式(5-1)から溶離率 A_{db} を求めた。

$$A_{\text{db}} = 1 - \frac{C_{t,(n)}(V - \sum_{i=0}^{n-1} V'_{(i)})}{q_f m + C_{t,(f)}(V - \sum_{i=0}^{f-1} V'_{(i)}) + \sum_{i=0}^{f-1} C_{(i)} V'_{(i)}} \quad (5-1)$$

ここで、 $C_{t(n)}$ は時間 t (min) における n 回目 ($n = 1 \sim f$) の溶液サンプル採取時の溶液中の金属イオン濃度 (mmol L^{-1}) を、 V は溶離に供した硫酸溶液の体積 (L)、 $V'_{(i)}$ および $C_{(i)}$ は、 i 回目の採取時の溶液サンプルの液量 (L) と金属イオン濃度 (mmol L^{-1})、 q_f は最終 (f 回目) の採取時のキレート樹脂に残留した金属イオンの吸着量 (mmol g^{-1})、 m はキレート樹脂の重量 (g) を示す。なお、 $V'_{(0)} = 0$ とし、 i が 1 以上で $V'_{(i)} = 0.001$ ($\ll V$) とした。

Table 5-1 Adsorption conditions and adsorption amounts of Sc(III), Cr(III), Al(III), and Fe(III).

	Sc(III)	Cr(III)	Al(III)	Fe(III)
Initial concentration, C_0 / mmol L^{-1}	100	67	240	21
pH	2	2	2	2
Temperature, T / $^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60
Time, t / min	1440	2880	1440	2880
Adsorption amount, q_t / mmol g^{-1}	approx. 1.2	approx. 1.0	approx. 0.5	approx. 1.4

2) カラム溶離試験

Cr(III)を 0.2 mmol g^{-1} 吸着させたキレート樹脂 15 mL を内径 10 mm のジャケット付きガラス製カラムに充填した。ジャケット部には所定の温度の水を流し、溶離時の温度を制御した。キレート樹脂が浸漬するように濃度 0.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を投入し、15 min 後に目的温度に保持した所定濃度の硫酸溶液 30 mL (bed volumes : BV = 2) を、カラムの上方から 0.32 mL min^{-1} (space velocity : SV = 1.3 h^{-1}) の速さで投入した。続いて、硫酸溶液と同じ温度の純水 30 mL (BV = 2) を、カラムの上方から 1.25 mL min^{-1} (SV = 5 h^{-1}) の速さで投入した。溶離操作は、30 ～ 60 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、硫酸濃度 $C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ が $0.5 \sim 2.5 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲で実施した。溶離前後のキレート樹脂を、5.3.1 節の 1) と同様の方法で分析し、キレート樹脂に残留した Cr(III)の吸着量を算出した。式(5-2)から溶離率 A_{dc} を算出した。

$$A_{dc} = 1 - \frac{q_0(\text{M})}{q_f(\text{M})} \quad (5-2)$$

ここで、 $q_0(M)$ および $q_f(M)$ は、それぞれ溶離前後のキレート樹脂に含まれる金属イオン M の吸着量 (mmol g^{-1}) を示す。

5.3.2 吸着溶離一貫試験

金属イオンが吸着していないキレート樹脂を用いて 5.3.1 節の 2)と同様の方法でカラムに充填し、所定の温度に保持した。Table 5-2 に示す組成の合成液を用いて、Table 5-3 に示す手順で吸着操作と溶離操作を行った。溶離操作は 3 段階で行い、Elution 1 では主に Al(III)と 2 価の金属イオンを溶離し、Elution 2 では、主に Sc(III)と Fe(III)を溶離し、Elution 3 では、主に Cr(III)を溶離することを目的とした。吸着操作および Elution 3 の溶離操作は 23 °C あるいは 60 °C で、その他の操作は 23 °C で行った。なお、吸着操作に供する合成液の pH は吸着時の温度で pH 2.0 になるように調整した。合成液およびカラムからの排出液に含まれる金属イオン濃度、ならびに試験終了後のキレート樹脂に残留した金属イオン濃度は 5.3.1 節の 1)と同様の方法で分析した。各水準での吸着量は、溶離操作時の溶離後および水洗後の液に含まれる金属イオンと試験後のキレート樹脂に残留した金属イオンの合計量とした。

Table 5-2 Concentrations of metal ions in the synthetic solution for adsorption-elution tests.

Element	Sc(III)	Cr(III)	Al(III)	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
$C_0 / \text{mmol L}^{-1}$	0.31	1.7	85	19	0.56	124	260	4.5
	± 0.005	± 0.03	± 1.9	± 0.4	± 0.02	± 2	± 4	± 0.11

Table 5-3 Adsorption-elution test procedures.

Procedures	Eluents	SV / h ⁻¹	BV	Temperature / °C			
				No.1	No.2	No.3	No.4
1 Adsorption		4	50	23	23	60	60
2 Washing (A)	Deionized water	12	2	23	23	23	23
3 Elution 1	0.05 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	40	10	23	23	23	23
4 Washing (E1)	Deionized water	12	2	23	23	23	23
5 Elution 2	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	40	10	23	23	23	23
6 Washing (E2)	Deionized water	12	2	23	23	23	23
7 Elution 3	1.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	40	20	23	60	23	60
8 Washing (E3)	Deionized water	12	2	23	23	23	23

5.3.3 Cr(III)が残留したキレート樹脂への吸着試験

1) バッチ吸着試験

1.0 mmol g⁻¹ の Cr(III) を吸着させたキレート樹脂を調製後、濃度 2.5 mol L⁻¹ の硫酸溶液で溶離し、Cr(III)の残留量が 0.08 ~ 0.35 mmol g⁻¹ となるキレート樹脂を調製した。これら Cr(III) が吸着したキレート樹脂 10 mL (樹脂重量 3.0 g) と濃度 0.47 mmol L⁻¹ の Sc(III) を含む硫酸酸性溶液 (pH 2.0) を 23 °C で攪拌して Sc(III) の吸着操作を実施した。5.3.1 節の 1) と同様の方法で溶液中の Sc(III) 濃度を ICP-OES で測定し、時間 t (min) での吸着量 q_t (mmol g⁻¹) を式(5-3)から算出した。

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (5-3)$$

ここで、 C_0 および C_t は、初期および時間 t での溶液中の金属イオン濃度 (mmol L⁻¹) を示す。

2) カラム吸着試験

あらかじめ 0 ~ 0.37 mmol g⁻¹ の Cr(III) を吸着させたキレート樹脂を 15 mL (樹脂重量

4.6～4.5 g) を内径 10 mm のジャケット付きガラス製カラムに充填した。キレート樹脂が浸漬する程度の純水を入れ、ジャケット部には所定の温度の水を流し、吸着時の温度を制御した。目的温度に保持した金属イオンを含む合成工程液を、カラムの上方から投入し、カラムの下方から溶出液を回収した。吸着操作は、23 °C および 60 °C で実施した。1)と同様の方法で、溶液中の金属イオン濃度とキレート樹脂に吸着した各金属イオンの吸着量を算出した。液量 V (L) の溶液をカラムに通液した時点の吸着率 A_{ac} を式(5-4)から算出した。

$$A_{ac} = \frac{q_v m}{C_0 V} \quad (5-4)$$

ここで、 C_0 はカラムに通液する溶液中の金属イオン濃度 (mmol L^{-1})、 q_v は液量 V (L) の溶液をカラムに通液した時点までにキレート樹脂に吸着した金属イオン量 (mmol g^{-1})、 m はキレート樹脂の重量 (g) を示す。

5.4 結果および考察

5.4.1 溶離試験

1) バッチ溶離試験

① Sc(III)、Al(III)、Fe(III)の溶離挙動

Sc(III)、Al(III)、およびFe(III)は、いずれもCr(III)に比べて溶離しやすいため23 °Cで溶離試験を実施した。Fig. 5-1 に溶離に供した硫酸濃度および溶離時間と各金属イオンの溶離率の関係を示す。いずれも、硫酸濃度が高くなるほど溶離率が増加した。Sc(III)は、 0.5 mol L^{-1} 硫酸溶液で溶離した場合、90%以上の溶離率を示した。Al(III)はSc(III)より低濃度の硫酸溶液での溶離が可能で、濃度 0.05 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いた場合、30 min で80%の溶離率、濃度 0.25 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いた場合、15 min で約90%の溶離率を示した。Fe(III)は、Sc(III)と Al(III)よりも溶離率が低く、より高濃度の硫酸溶液またはより長い溶離時間が必要であった。さらに、Sc(III)は、硫酸濃度が 0.5

mol L^{-1} 以上の溶離条件において 15 min 程度で溶離率がほぼ一定となり、Al(III)やFe(III)よりも短時間で平衡になることが示唆された。Al(III)と Fe(III)に比べ、Sc(III)は配位子交換速度が大きい¹³⁾ためと考えられる。

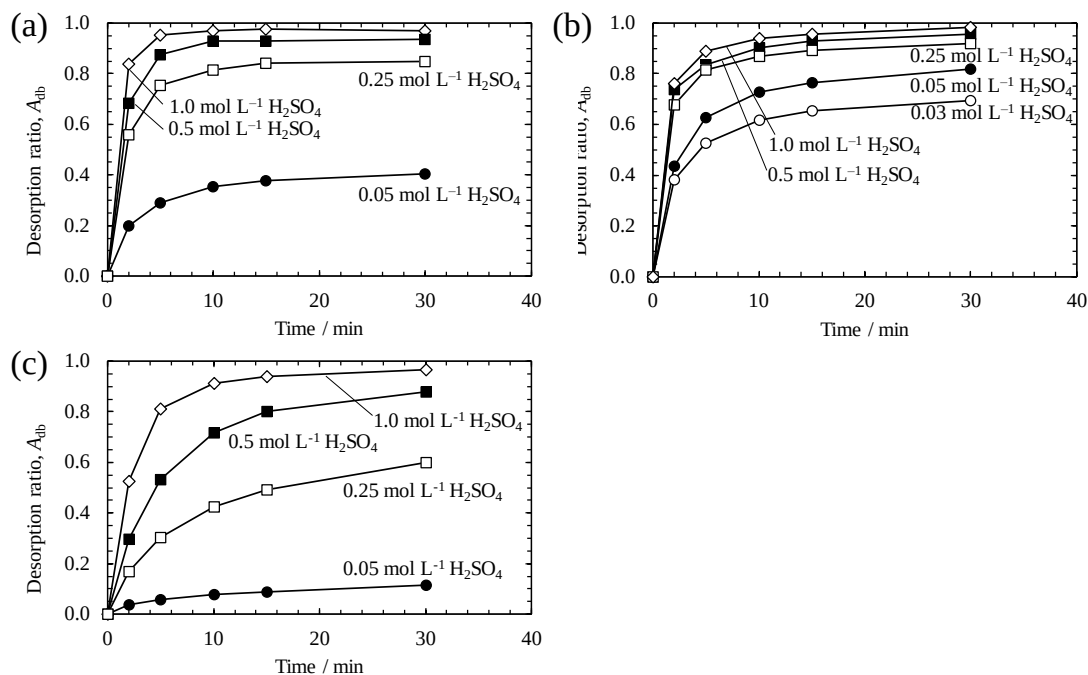


Fig. 5-1 Relationships between desorption time and desorption ratios of (a) Sc(III), (b) Al(III), and (c) Fe(III) on CR11 resin at 23 °C in batch system.

② Cr(III)の溶離挙動

イミノジ酢酸との親和性が高く¹²⁾、置換不活性な金属イオンである Cr(III)¹³⁻¹⁵⁾は、上記の金属イオンに比べて溶離が困難であった。Cr(III)の溶離試験では、温度の効果を最高 60 °C、硫酸濃度の効果を最大 2.5 mol L^{-1} まで調べた。Fig. 5-2 に Cr(III)溶離時の温度および硫酸濃度と溶離率の関係を示す。硫酸濃度が高くなるほど Cr(III)の溶離率は増加し、高温ほど短時間で Cr(III)を溶離できた。濃度 2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液を用いた 60 °C における 1 時間の処理でほぼ全量を溶離できた。キレート樹脂の再利用を考慮し、

Cr(III)を効率的に溶離するためには、高濃度の硫酸溶液を用いて高温で処理することが望ましいとわかった。

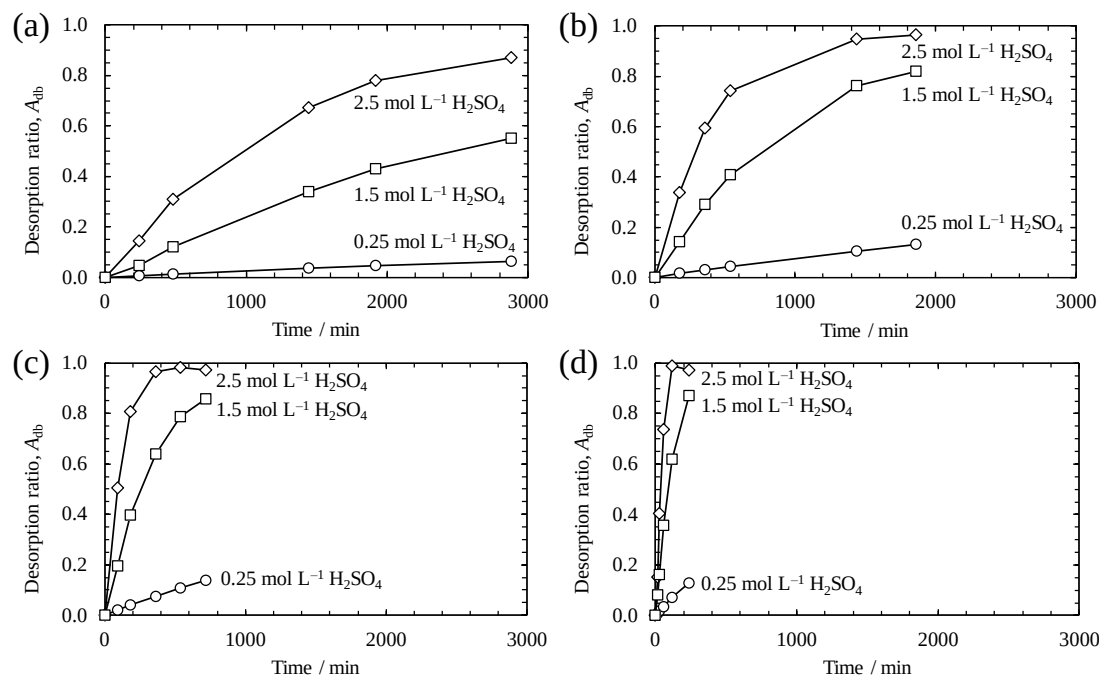


Fig. 5-2 Relationships between desorption time and desorption ratios of Cr(III) on CR11 resin at (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, and (d) 60 °C in batch system.

③ 硫酸濃度の影響

Fig. 5-3 に各金属イオンの硫酸濃度と溶離率の関係を示す。初期吸着量が異なるものの溶離率から示唆される溶離しやすさは、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)を選択的に回収するためには、Al(III)を低濃度の硫酸溶液で溶離後に、Cr(III)の溶離を抑制できる濃度の硫酸溶液で溶離するのが望ましい。一方、Sc(III)の溶離率が高い条件では、Fe(III)も同時に溶離される可能性が高いことが示唆された。第3章では吸着操作の視点で、イオン交換樹脂法によるスカンジウム回収工程より前の工程での Fe(III)の除去の

必要性を述べたが、溶離操作の視点でも事前に Fe(III)を除去しておくことが望ましいといえる。

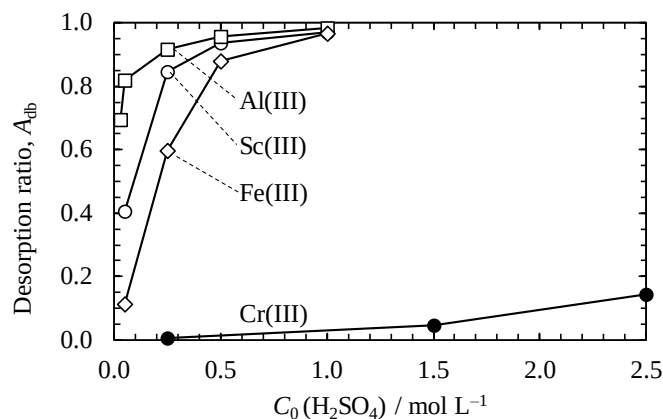


Fig. 5-3 Effects of sulfuric acid concentration on desorption ratios of Sc(III), Al(III), and Fe(III) on CR11 resin at 23 °C for 30 min , and Cr(III) at 30 °C for 240 min in batch system.

④ 反応モデル

本研究では、第 3 章で述べた吸着反応と同様に擬一次反応モデル (PFORE、Pseudo first order rate model) と擬二次反応モデル (PSORE、Pseudo second order rate model) の適用を試み、結果を比較した。溶離反応の擬一次反応速度式および擬二次反応速度式をそれぞれ式(5-5)、式(5-6)に示す。

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_{d1}(q_t - q_e) \quad (5-5)$$

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_{d2}(q_t - q_e)^2 \quad (5-6)$$

ここで、 q_t および q_e は、それぞれ時間 t (min) および平衡時におけるキレート樹脂に含まれる金属イオンの残留量 (mmol g^{-1})、 k_{d1} は擬一次反応の反応速度定数 (min^{-1})、 k_{d2} は擬二次反応の反応速度定数 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) である。式(5-5)および式(5-6)は、境界条件 ($t=0$ のとき $q_t = q_0$ および $t=t$ のとき $q_t = q_t$) を用いてそれぞれ式(5-7)および式

(5-8)に変換される。

$$q_t = (q_0 - q_e)\exp(-k_{d1}t) + q_e \quad (5-7)$$

$$q_t = \frac{q_0 + k_{d2}(q_0 - q_e)q_e t}{1 + k_{d2}(q_0 - q_e)t} \quad (5-8)$$

Fig. 5-4 に溶離時間と Sc(III)、Al(III)、Fe(III)の残留量の関係を、Fig. 5-5 に各温度での溶離時間と Cr(III)の残留量の関係を示す。最終の溶離率が 0.1 以上の条件において非線形回帰により擬一次速度式および擬二次速度式でフィッティングし、Fig. 5-4 および Fig. 5-5 にそれぞれ実線と破線で記載した。さらに Table 5-4 に各金属イオンの擬一次・擬二次速度式の反応速度定数および決定係数 R^2 をまとめた。硫酸濃度および温度の増大にともない、反応速度定数は増加した。擬一次速度式と擬二次速度式の決定係数 R^2 から判断すると、溶離率が高い条件で、Sc(III)と Cr(III)の溶離反応は擬一次速度式によく整合した。一方、Al(III)の場合はどの条件でも擬二次速度式によく整合し、Fe(III)の場合はどちらにも整合した。第 3 章で調査したこれらの金属イオンの吸着反応はすべて擬二次速度式により整合したが、Sc(III)と Cr(III)の溶離反応では擬一次速度式により整合した。溶離した金属イオンが速やかに溶液中に拡散して樹脂の表面近傍にとどまらない場合、反応速度は吸着量（キレート樹脂中の金属イオン濃度）のみに擬一次的に依存すると考えられる。Al(III)の溶離反応が擬二次速度式により整合した理由は不明であるが、すぐに溶液中に拡散するのではなく、例えばキレート樹脂内部での拡散が吸着量の影響を受け、吸着量が少ない状態では再吸着・再溶離が発生する、あるいは吸着時のアミンの関与（キレート形成）の有無が吸着量によって変化する¹⁶⁾、反応速度に影響するなどの要因が考えられる。

吸着量に依存しない擬一次速度式の反応速度定数 k_{d1} の大きさの順は Sc(III) > Fe(III) >> Cr(III)であった。すなわち、初期吸着量に関わらずこれらの金属イオンの溶離しやすさの順といえる。一方、Al(III)は擬二次式により整合したため、反応速度定数 k_{d1} の大きさでは判断できない。そこで、Sc(III)の擬一次速度式でフィッティングしたデー

タと Al(III)の擬二次速度式でフィッティングしたデータを比較した。Fig. 5-6 に、初期吸着量を 0.5 mmol L^{-1} とした条件で比較した溶離時間と残留量の関係を示す。溶離に供する硫酸濃度が低いほど、Al(III)のほうが Sc(III)より溶離しやすい傾向が認められた。硫酸濃度 1 mol L^{-1} では、溶離時間 4 min 前後で、Sc(III)のほうが溶離しやすくなることが示唆されたものの、8 min 以降では Al(III)のほうが溶離しやすいことが示唆された。硫酸濃度 1 mol L^{-1} では、Sc(III)が容易に溶離する条件であったため、Al(III)との差が小さくなったと考えられる。速度式へのフィッティングによる解析により、溶離しやすさは $\text{Al(III)} > \text{Sc(III)} > \text{Fe(III)} \gg \text{Cr(III)}$ の順といえる。

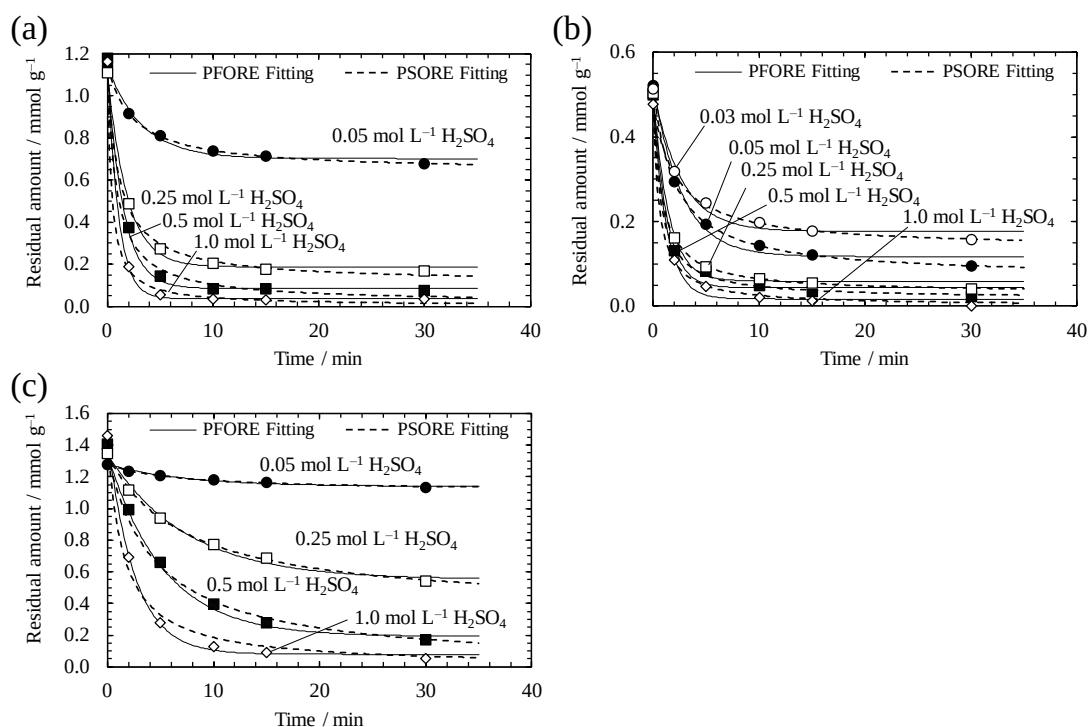


Fig. 5-4 Desorption kinetic experimental data, PFORE and PSORE model fittings of (a) Sc(III), (b) Al(III), and (c) Fe(III) on CR11 resin at 23 °C in batch system.

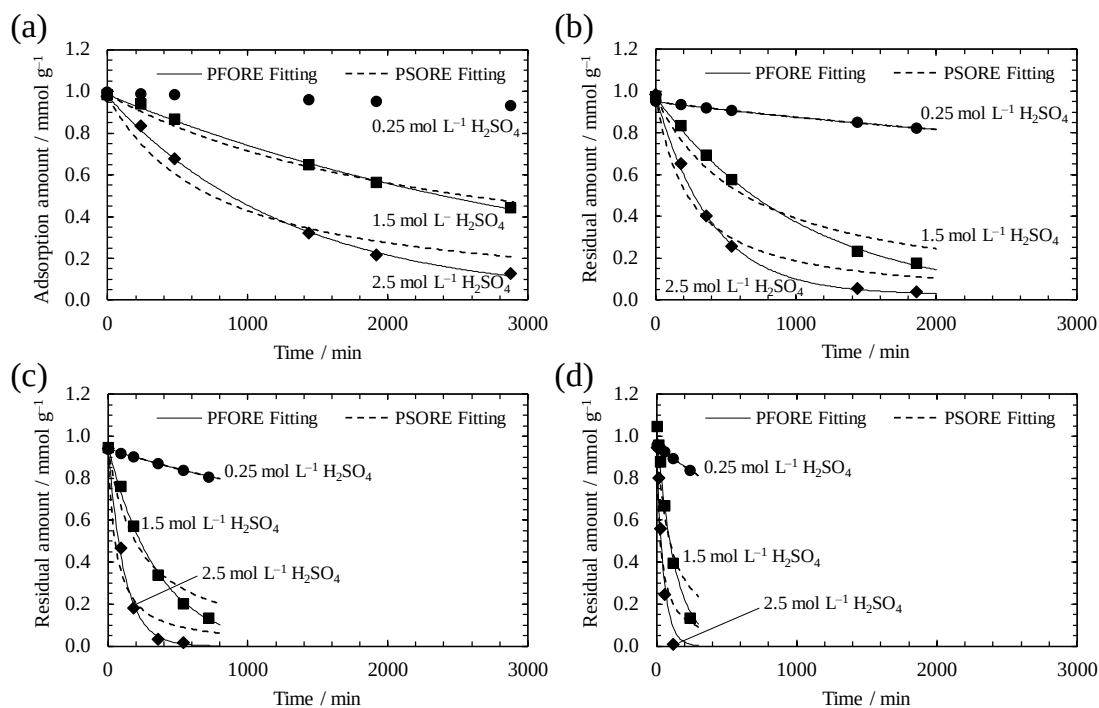


Fig. 5-5 Desorption kinetic experimental data, PFORE and PSORE model fittings of Cr(III) on CR11 resin at (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, and (d) 60 °C in batch system.

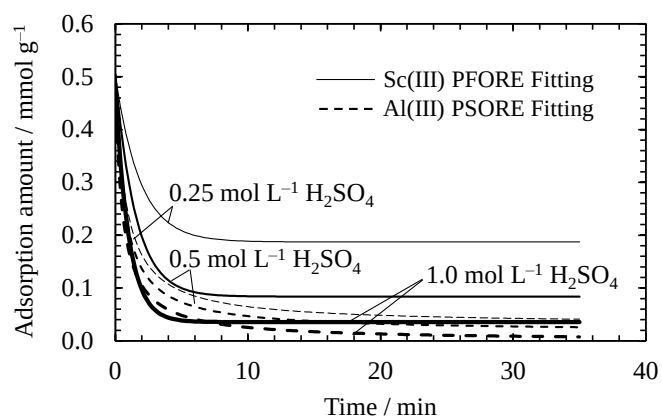


Fig. 5-6 Comparison of model fittings for desorption kinetics between Sc(III) and Al(III).

Table 5-4 Comparison of the nonlinear pseudo first and second order rate constants and R^2 for different metal ion species, sulfuric acid concentrations, and temperatures.

Metal ions	q_0 / mmol g ⁻¹	$C_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ / mol L ⁻¹	T / °C	Pseudo first order			Pseudo second order		
				q_e	k_{d1} / min ⁻¹	R^2	q_e	k_{d2}	R^2
				/ mmol g ⁻¹			/ mmol g ⁻¹	/ g mmol min ⁻¹	
Sc(III)	1.14	0.05	23	0.70	3.1×10^{-1}	0.95	0.64	8.0×10^{-1}	1.00
	1.11	0.25	23	0.19	5.4×10^{-1}	0.98	0.11	8.9×10^{-1}	0.98
	1.18	0.5	23	0.08	6.5×10^{-1}	0.99	0.02	1.1×10^0	0.96
	1.16	1.0	23	0.04	9.9×10^{-1}	0.99	0.00	2.4×10^0	0.94
Al(III)	0.51	0.03	23	0.18	3.8×10^{-1}	0.93	0.14	1.4×10^0	1.00
	0.52	0.05	23	0.12	3.7×10^{-1}	0.95	0.07	1.1×10^0	1.00
	0.50	0.25	23	0.06	7.0×10^{-1}	0.91	0.03	2.7×10^0	1.00
	0.50	0.5	23	0.04	7.8×10^{-1}	0.80	0.02	3.1×10^0	0.98
Fe(III)	0.48	1.0	23	0.02	7.8×10^{-1}	0.90	0.00	3.7×10^0	1.00
	1.28	0.05	23	1.14	1.4×10^{-1}	0.93	1.11	8.7×10^{-1}	0.97
	1.34	0.25	23	0.55	1.4×10^{-1}	0.98	0.36	1.4×10^{-1}	1.00
	1.41	0.5	23	0.19	1.9×10^{-1}	0.99	0.00	1.7×10^{-1}	1.00
Cr(III)	1.46	1.0	23	0.08	4.0×10^{-1}	0.99	0.00	4.7×10^{-1}	0.97
	1.00	0.25	30	—	—	—	—	—	—
	0.95	0.25	40	0.58	2.3×10^{-4}	1.00	0.29	1.9×10^{-4}	1.00
	0.94	0.25	50	0.51	5.3×10^{-4}	1.00	0.17	3.7×10^{-4}	1.00
	0.96	0.25	60	0.54	1.5×10^{-3}	1.00	0.07	7.5×10^{-4}	1.00
	0.98	1.5	30	0.00	2.8×10^{-4}	1.00	0.00	3.8×10^{-4}	0.98
	0.97	1.5	40	0.00	9.6×10^{-4}	1.00	0.00	1.5×10^{-3}	0.93
	0.95	1.5	50	0.00	2.8×10^{-3}	1.00	0.00	4.9×10^{-3}	0.91
	1.05	1.5	60	0.00	7.7×10^{-3}	0.99	0.00	1.1×10^{-2}	0.92
	0.98	2.5	30	0.01	7.8×10^{-4}	1.00	0.00	1.3×10^{-3}	0.93
	0.98	2.5	40	0.03	2.6×10^{-3}	1.00	0.00	4.4×10^{-3}	0.91
	0.95	2.5	50	0.00	8.5×10^{-3}	0.99	0.00	1.9×10^{-2}	0.79
	0.95	2.5	60	0.00	2.0×10^{-2}	0.95	0.00	3.3×10^{-2}	0.80

⑤Cr(III)溶離反応の活性化エネルギー

Cr(III)の溶離反応に関する活性化エネルギー $E_{a,d}$ (J mol⁻¹) を式(5-9)に示すアレニウスの式より見積もった。

$$\ln k_{d1} = \ln k_{d0} - \frac{E_{a,d}}{RT} \quad (5-9)$$

ここで、 k_{d1} は擬一次反応の反応速度定数 (min^{-1})、 k_{d0} は定数、 R は気体定数 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K) を示す。Table 5-5 に濃度 0.25、1.5、2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液で Cr(III) を溶離した際の活性化エネルギーをまとめた。活性化エネルギーは 80 ~ 93 kJ mol^{-1} であり、第 3 章で調査した吸着反応の活性化エネルギー (63 ~ 93 kJ mol^{-1}) と同程度であった。Cr(III) の溶離反応は吸着反応と同様に温度依存性が大きいといえる。

Table 5-5 Activation energies of Cr(III) desorption process estimated by PFORE model.

$C_0(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mol L}^{-1}$	$E_{a,d} / \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
0.25	80.1	0.99
1.5	92.2	1.00
2.5	91.3	1.00

2) カラム溶離試験

Fig. 5-7 に濃度 0.5、1.5、2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液で Cr(III) を溶離した際の温度と溶離率の関係を示す。いずれの場合も、バッチ試験と同様に温度の上昇にともない、溶離率は増加した。濃度 0.5 mol L^{-1} の硫酸溶液では、60 °C まで上昇しても溶離率は 0.33 にとどまった。一方、濃度 1.5 mol L^{-1} の硫酸溶液では、50 °C で溶離率は 0.5 以上となり、濃度 2.5 mol L^{-1} の硫酸溶液では、45 °C で溶離率は 0.5 以上となった。実用に近い方法で、Cr(III) の溶離率が 0.5 以上になる条件を見出した。

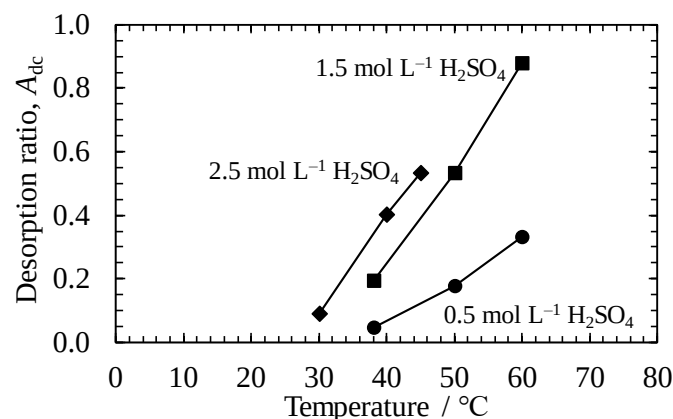


Fig. 5-7 Relationship between temperature and desorption ratio of Cr(III) on CR11 resin in column system.

5.4.2 吸着溶離一貫試験

水準 No.1 と No.2、水準 No.3 と No.4 の吸着操作はそれぞれ同じ条件である。Fig. 5-8 に吸着操作における Sc(III)、Cr(III)および Ni(II)の破過曲線を示す。25 °C での破過曲線 (Fig. 5-8(a)、(b)) および 60 °C での破過曲線 (Fig. 5-8(c)、(d)) は、2つの水準でほぼ同等であった。なお、他の金属イオンは上記の金属イオンに比して、合成液中の濃度が高く、吸着前後で濃度はほぼ同等であった。なお、Fig. 5-8 の縦軸の漏洩率は、吸着前の溶液中の金属イオンの濃度に対する吸着後にカラムから排出される溶液中の金属イオン濃度比である。23 °C で吸着操作を実施した場合、漏洩率のデータから推定される Sc(III)の吸着率は、吸着操作を 30 BV、40 BV、50 BV で終了させると、それぞれ約 99%、約 98%、約 96%であった。

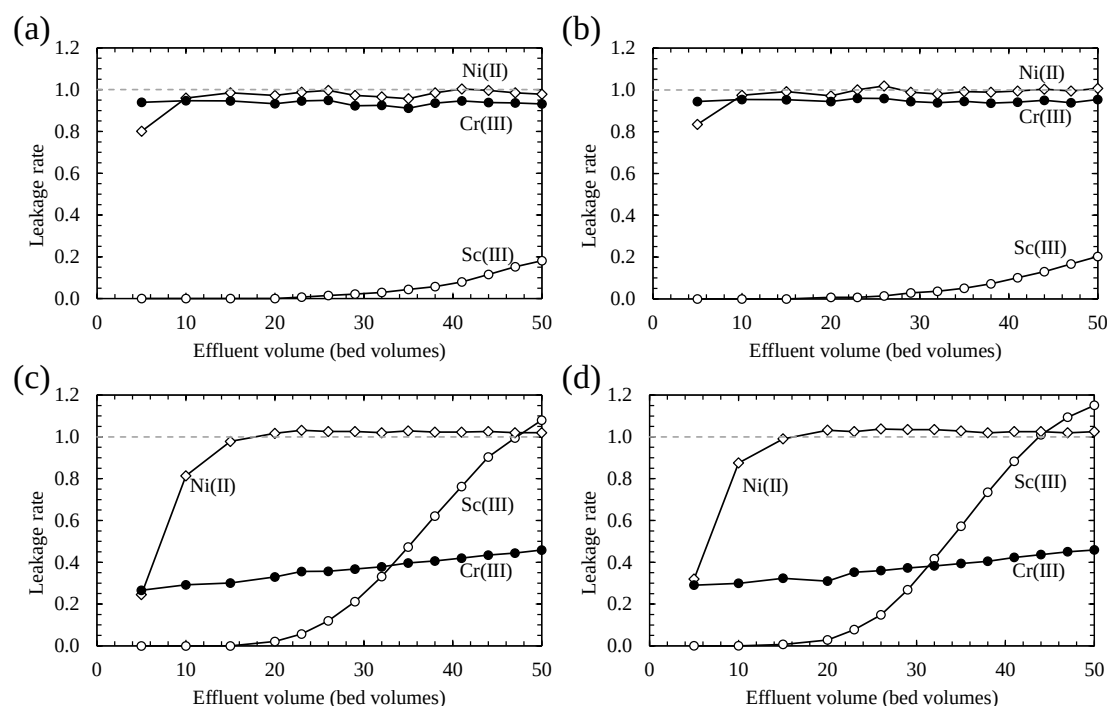


Fig. 5-8 Breakthrough curves of Sc(III), Cr(III), and Ni(II) adsorption from the synthetic solution onto CR11 at (a) 23 °C(No.1), (b) 23 °C(No.2), (c) 60 °C(No.3), and (d) 60 °C(No.4).

吸着操作に引き続き、溶離操作を実施した。Fig. 5-9 に各溶出液の金属イオン濃度 C_{ef} (mmol L^{-1}) の推移を示す。同一条件で実施した Elution 1 および 2 では、溶出液の金属イオン濃度の推移は、水準 No.1 と No.2、水準 No.3 と No.4 で、それぞれほぼ同等であった。Elution 1 では、主に Al(III)と 2 価の金属イオンの溶離が認められ、Al(III)濃度の高い溶出液が得られた。しかし、水準 No.1 (Fig. 5-9(a)) と No.2 (Fig. 5-9(b)) の Elution 1 の後半では、最大約 0.5 mmol L^{-1} の Sc(III)の溶離が認められた。

Elution 2 では、主に Sc(III)と鉄イオンの溶離が認められた。ここで溶離した Fe イオンは Fe(III)であり、Fe(II)の一部が溶存酸素により酸化されたと考えるのが妥当である。また、キレート樹脂に残留していた Al(III)が溶離したものの、Sc(III)を主成分とする溶出液が得られた。23 °C で吸着操作を実施した水準 (No.1、No.2) の Sc(III)濃度は、

60 °C で実施した水準のその約 1.6 倍であった。

Elution 3 では、Cr(III)の溶離が目的であったが、23 °C の水準 No.1 (Fig. 5-9(a)) および No.3 (Fig. 5-9(c)) では、Cr(III)の溶離はほとんど認められなかった。一方、60 °C の水準 No.2 (Fig. 5-9(b)) および No.4 (Fig. 5-9(d)) では、Cr(III)の溶離を確認できた。さらに、水準 No.4 (Fig. 5-9(d)) では、Al(III)と Fe(III)の溶離が認められた。Fe(III)については、Elution 2 で溶離しきれなかったものが溶離したと考えられる。Al(III)については、要因は不明であるが、キレート形成や周囲との相互作用により溶離しづらい形態で吸着している、吸着している Cr(III)が物理的に物理的な障害となっているなどの要因が考えられる。

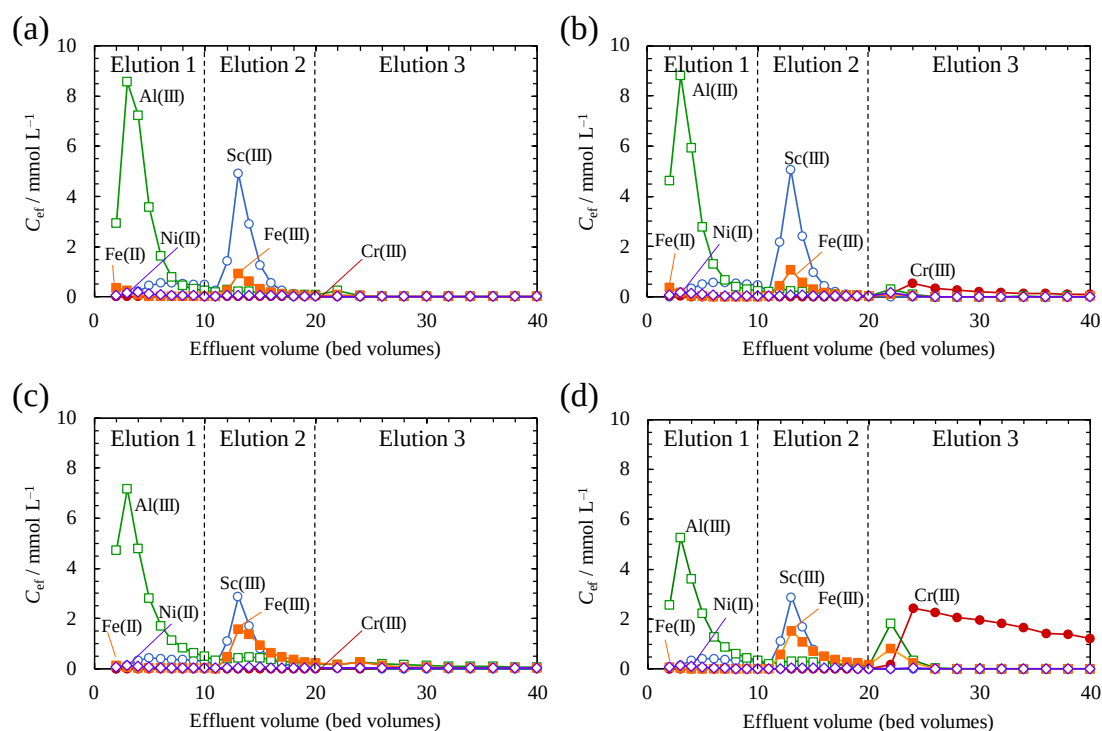


Fig. 5-9 Concentrations of metal ions in effluent solutions for elution experiments of (a) No.1(Adsorption:23 °C, Elution 3:23 °C), (b) No.2(Adsorption:23 °C, Elution 3:60 °C), (c) No.3(Adsorption:60 °C, Elution 3:23 °C), and (d) No.4(Adsorption:60 °C, Elution 3:60 °C).

Sc(III)、Cr(III)、Al(III)、鉄イオン (Fe(II)およびFe(III)) およびNi(II)の吸着量を溶出液中の金属イオン濃度および試験後 (Washing 3 操作後) のキレート樹脂に残留した金属イオン濃度より求めた。Fig. 5-10 に、各水準における金属イオンのキレート樹脂への吸着量および試験後の残留量を示す。第 3 章および第 4 章での結果と同様に、60 °C での吸着では、23 °C での吸着に比して Cr(III)の吸着量が増加し、Sc(III)の吸着量が減少した。一方、60 °C のほうが、鉄イオンの吸着量は増大したのは、温度が高いほど Fe(II)の酸化が進行し、Fe(III)が増加したためと考えられる。溶離操作後のキレート樹脂には、いずれの水準において Cr(III)が残留した。水準 No.3 では、すべての水準のなかで Cr(III)の残留量が最も多くなっただけでなく、0.01 mmol g⁻¹未満ではあるが Al(III)、Fe(III)、Ni(II)の残留が認められた。

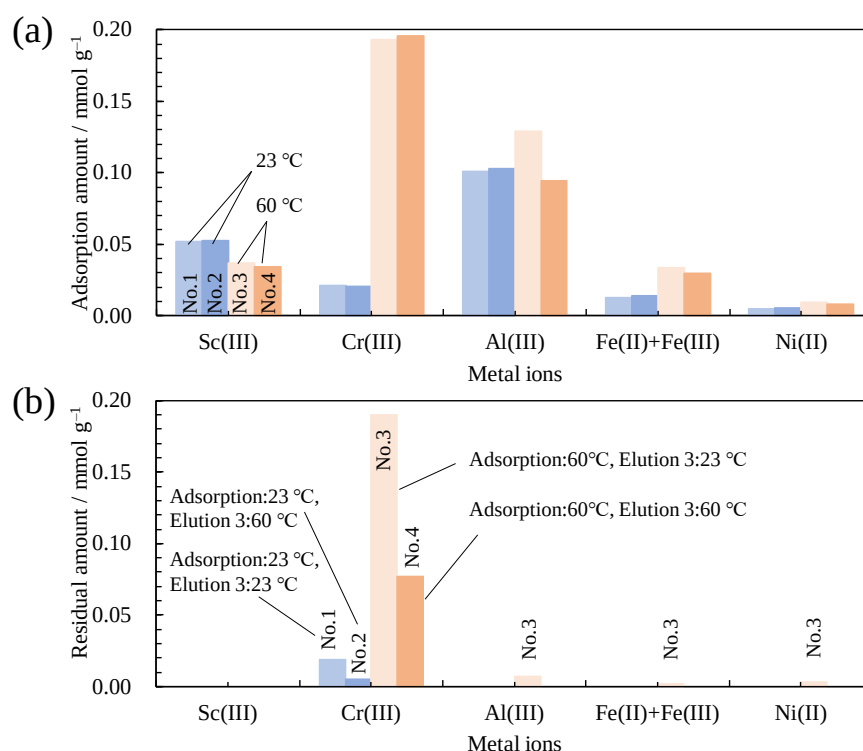


Fig. 5-10 (a) adsorption and (b) residual amounts of metal ions on CR11 after (a) Adsorption (calculated) and (b) Washing E3.

Fig. 5-11 に溶離操作による溶出液およびキレート樹脂への金属イオンの分配率を示す。吸着した Sc(III)の約 70%が、Elution 2 の溶出液に分配した。Sc(III)の回収率をさらに向上するためには、Al(III)の混入が多くなるものの、Elution 1 での通液量を低減すればよい。

Cr(III)は、水準 No.3 (Fig. 5-10(c)) では吸着量が多いだけでなく、溶離操作後もほぼ 100%がキレート樹脂に残留した。23 °C で吸着操作を実施した水準 No.1 (Fig. 5-11(a)) と No.2 (Fig. 5-11(b)) では、Elution 1 および Elution 2 でも溶離が認められた。23 °C での Cr(III)の吸着状態は、60 °C での吸着に比して不安定と考えられる。23 °C では官能基のイミノジ酢酸のプロトンとの陽イオン交換により吸着するが、キレートを形成していない状態あるいは二座配位のキレート形成の状態のものが存在し、温度が高いほど三座配位のキレート形成まで速やかに進行すると推察する。

Al(III)の吸着量は、23 °C と 60 °C でほぼ同等であったが、Elution 1 の溶出液への分配率は、60 °C で吸着した場合 (Fig. 5-11(c), (d)) のほうが小さかった。Al(III)の吸着でも、キレートの形成の比率が温度によって異なり、温度が高いほどキレートの形成が進行する、あるいは吸着した Cr(III)との何らかの相互作用により安定することなどが考えられる。その他の金属イオンでも同様のことが考えられる。

上記の吸着溶離一貫試験の結果より、23 °C で吸着操作を実施した場合、イオン交換樹脂法によりスカンジウム約 70%を回収できることがわかった。本研究では 1 つのカラムで吸着操作を実施したが、複数のカラムを用いて漏洩した Sc(III)を段階的に吸着することにより、吸着温度が高い場合でも回収率の向上を期待できる。溶離操作でも、Elution 1 および 2 の通液条件の最適化や複数のカラムの適用により回収率の向上が見込める。一方、吸着温度が高い場合、Fe(II)の酸化による Fe(III)の生成の促進や、Cr(III)、Al(III)などの金属イオンが溶離しづらくなることが示唆された。すなわち、不純物の分離性および Cr(III)が残留したキレート樹脂の最利用時の特性の悪化が懸念さ

れる。さらに、Elution 3 では、60 °C の条件でも、Cr(III)を完全に溶離することは困難で、キレート樹脂に Cr(III)が残留するという課題が抽出された。

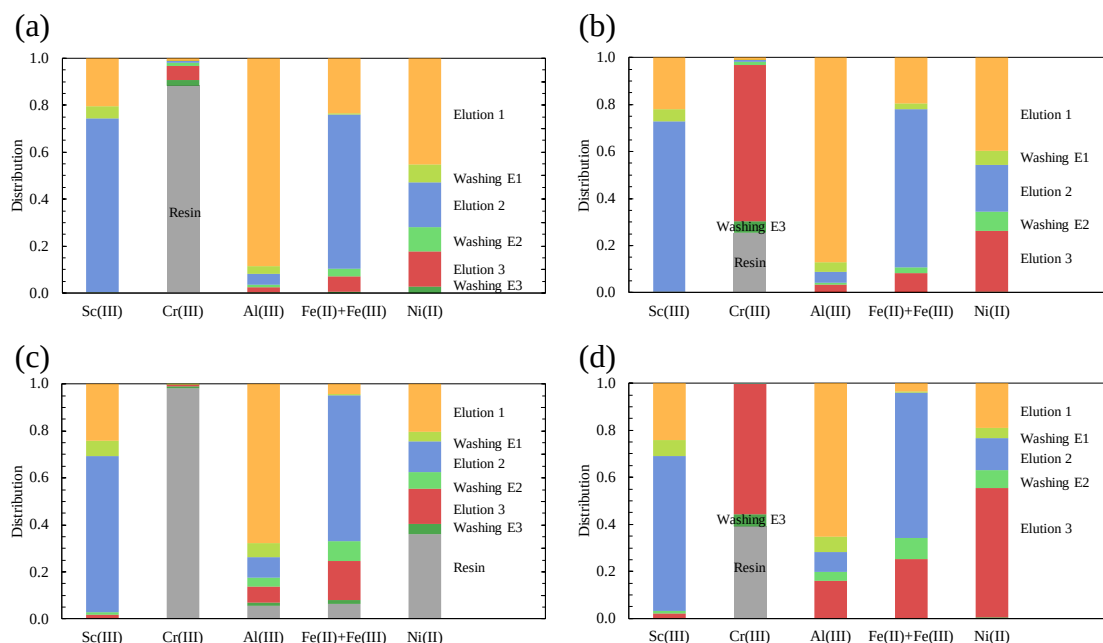


Fig. 5-11 Distributions of metal ions to effluent solutions and CR11 for elution experiments of (a) No.1(Adsorption:23 °C, Elution 3:23 °C), (b) No.2(Adsorption:23 °C, Elution 3:60 °C), (c) No.3(Adsorption:60 °C, Elution 3:23 °C), and (d) No.4(Adsorption:60 °C, Elution 3:60 °C).

5.4.3 Cr(III)が残留したキレート樹脂への吸着試験

1) バッチ吸着試験

Cr(III)はイミノジ酢酸との親和性が大きく、上述したように一度キレート樹脂に吸着した Cr(III)を溶離するのは Sc(III)、Al(III)、Fe(III)と比較して容易ではない。そのため、高濃度かつ多くの硫酸溶液を使用して Cr(III)を完全に溶離するのではなく、必要最小限の Cr(III)を溶離するほうが経済的である。そこでCr(III)が残留した状態のキレート樹脂への Sc(III)の吸着挙動を調査した。Cr(III)が残留したキレート樹脂は 2 通りの方法で調製した。1 つは 1 mmol g⁻¹ の Cr(III)が吸着したキレート樹脂から一部の Cr(III)を

溶離する方法、もう 1 つは Cr(III)吸着のない H 形キレート樹脂に Cr(III)を吸着させる方法である。ここで、Cr(III)吸着量 1 mmol g^{-1} は、第 4 章で示した 60°C 、 $\text{pH } 2.0$ における Cr(III)の最大吸着量の約 7 割に相当する。Fig. 5-12 に Cr(III)の各吸着量（残留量）における Sc(III)の吸着時間と吸着量の関係を示す。吸着時間 20 min 以内の挙動は、Cr(III)の残留量が少ないものほど Sc(III)の吸着反応が速く進行した。Sc(III)の吸着反応を式(5-10)に示す擬二次反応速度式でフィッティングした。

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{a2} t}{1 + q_e k_{a2} t} \quad (5-10)$$

ここで、 q_t および q_e は、それぞれ時間 t (min) および平衡時における吸着量 (mmol g^{-1})、 k_{a2} は擬二次反応の反応速度定数 ($\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) である。Table 5-6 に各条件の平衡吸着量 q_e および反応速度定数 k_{a2} をまとめ、Fig. 5-13 に Cr(III)の吸着量（残留量） $q_0(\text{Cr})$ と Sc(III)の吸着反応における反応速度定数 k_{a2} の関係を示す。Cr(III)の吸着量（残留量）が 0.08 mmol g^{-1} では反応速度定数 k_{a2} は一度吸着した Cr(III)を部分的に溶離して調製したキレート樹脂を用いた場合と単純に Cr(III)を吸着して調製したキレート樹脂を用いた場合で差がなかった。これに対し、 0.08 mmol g^{-1} を超えると Cr(III)の吸着量（残留量）の増大にともない反応速度定数 k_{a2} は低下したが、前者に比べて後者ではより大きく低下した。この差は、キレート樹脂中の Cr(III)の吸着位置に依存すると考えられる。すなわち、前者ではキレート樹脂の表面近傍から優先的に Cr(III)が溶離し、溶離しなかった Cr(III)はキレート樹脂の内部に残留しているのに対し、後者では表面近傍へ優先的に Cr(III)が吸着しているためと考えられる。そのようなキレート樹脂に Sc(III)を吸着させた場合、前者では内部に残留した Cr(III)の影響をほとんど受けずに Sc(III)が吸着でき、後者では表面近傍に吸着した Cr(III)により Sc(III)の吸着が抑制されたと考えられる。

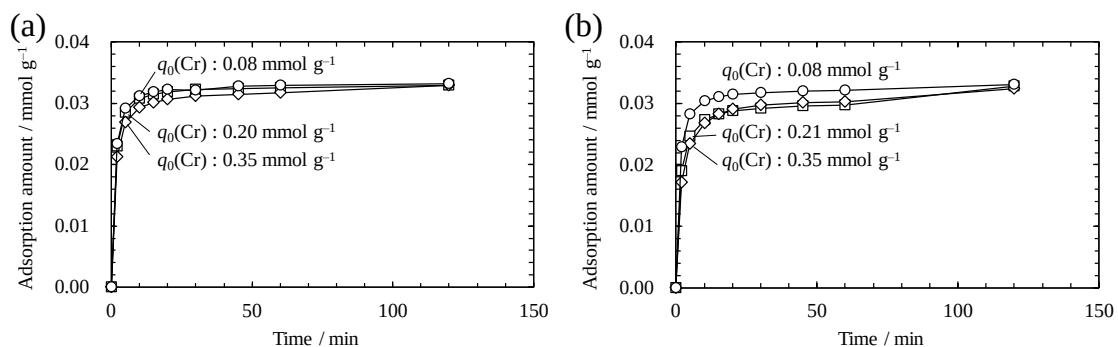


Fig. 5-12 Relationships between adsorption time and amounts of Sc(III) adsorbed onto CR11 resin prepared by (a) partial desorption of Cr(III) and (b) simple adsorption of Cr(III).

Table 5-6 Comparison of the pseudo first second order rate constant and the equilibrium adsorption amount of Sc(III) at 23 °C for different residual amounts of Cr(III) on CR11 resin.

CR11 resin prepared by partial desorption of Cr(III)				CR11 resin prepared by simple adsorption of Cr(III)			
$q_0(\text{Cr})$ / mmol g ⁻¹	q_e / mmol g ⁻¹	k_{a2} / g mmol ⁻¹ min ⁻¹	R^2	$q_0(\text{Cr})$ / mmol g ⁻¹	q_e / mmol g ⁻¹	k_{a2} / g mmol ⁻¹ min ⁻¹	R^2
0.08	0.033	3.6×10^{-1}	0.99	0.08	0.033	3.6×10^{-1}	0.99
0.20	0.033	3.4×10^{-1}	1.00	0.21	0.030	2.7×10^{-1}	1.00
0.35	0.032	3.0×10^{-1}	1.00	0.35	0.031	1.9×10^{-1}	1.00

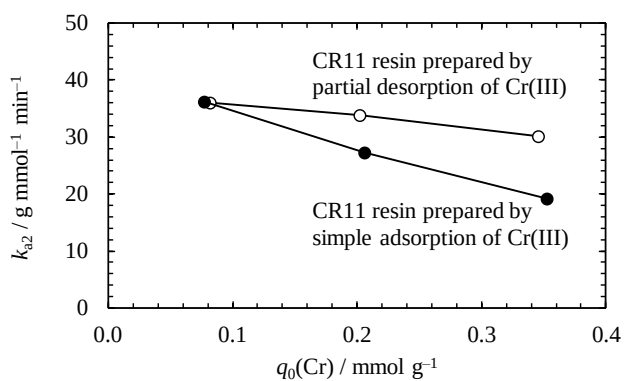


Fig. 5-13 Relationship between residual amount of Cr(III) on CR11 resin and rate constant k_{a2} in batch system.

2) カラム吸着試験

吸着操作と溶離操作によって、キレート樹脂を繰り返し使用する場合、Cr(III)が一定量残留した状態で吸着操作が実施される。吸着におよぼすキレート樹脂に残留したCr(III)の影響は、Fig. 5-13 に示した 2 つの条件の間になると考えられる。そこで、キレート樹脂の表面近傍に多くの Cr(III)が残留した状態を想定し、単純に Cr(III)を吸着して調製したキレート樹脂を用いてカラムでの吸着試験を実施した。所定の量の Cr(III)を吸着したキレート樹脂をカラムに充填し、HPAL プロセスにおける硫化工程のろ液を模擬した合成工程液を通液した。Table 5-7 にこの合成工程液の組成を示す。このろ液中の Fe イオンは Fe(II)で存在するため Fe(III)をほとんど含まない。最大 750 mL (BV = 50) の合成工程液をカラムに 1 mL min⁻¹ (SV = 4 h⁻¹) の速さで投入し、23 °C と 60 °C で吸着挙動を比較した。カラムから排出された吸着後の溶液中の Sc(III)、Cr(III)および Ni(II)の濃度は、吸着前の溶液中のそれと異なっていたが、他の金属イオンは、溶液中の濃度が大きく吸着による濃度変化が小さいため、溶液の分析値から吸着の有無を明確に判断できなかった。Fig. 5-14 に Sc(III)、Cr(III)および Ni(II)の破過曲線を示す。破過曲線の実験データのいくつかを式(5-11)に示す Thomas のカラム吸着モデル¹⁷⁾で非線形回帰によりフィッティングした計算値を実線で示すとともに、このモデルの各パラメータを Table 5-8 にまとめた。

$$\frac{C_{ef,t}}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_{max}m}{v} - \frac{K_{Th}C_0t}{1000}\right)} \quad (5-11)$$

ここで、 C_0 はカラムに供給する溶液中の金属イオン濃度 (mmol L⁻¹)、 $C_{ef,t}$ は時間 t (min) でのカラムから排出される溶液中の金属イオン濃度 (mmol L⁻¹)、 K_{Th} は Thomas 速度定数 (mL min⁻¹ mmol⁻¹)、 q_{max} は金属イオンの最大吸着量 (mmol g⁻¹)、 m はキレート樹脂の重量 (g)、 v は供給液の流速 (mL min⁻¹) を示し、 $C_{ef,t}/C_0$ は金属イオンの漏洩率を表す。いずれの金属イオンもキレート樹脂中の Cr(III)残留量が多いほど漏洩率が大きくなった。Sc(III)の破過までの通液量は、キレート樹脂中の Cr(III)残留量が多いほ

ど小さくなった。Sc(III)の破過後の漏洩率は、23 °C より 60 °C のほうが急激に増加し、フィッティングにより算出した Thomas 速度定数 K_{Th} は約 2 倍であった。この違いは、Cr(III)の破過曲線からわかるように、23 °C では Cr(III)の新たな吸着量はわずかであるのに対し、60 °C では溶液中の数十%の Cr(III)が吸着したため Sc(III)の吸着が抑制され、それが漏洩率の増加となって現れたものであると判断した。

Table 5-7 Concentration of metal ions in the synthetic solution after the sulfurization process of HPAL.

Element	Sc(III)	Cr(III)	Al(III)	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
$C_0 / \text{mmol L}^{-1}$	0.3	1.7	93	20	0.6	120	280	6.5

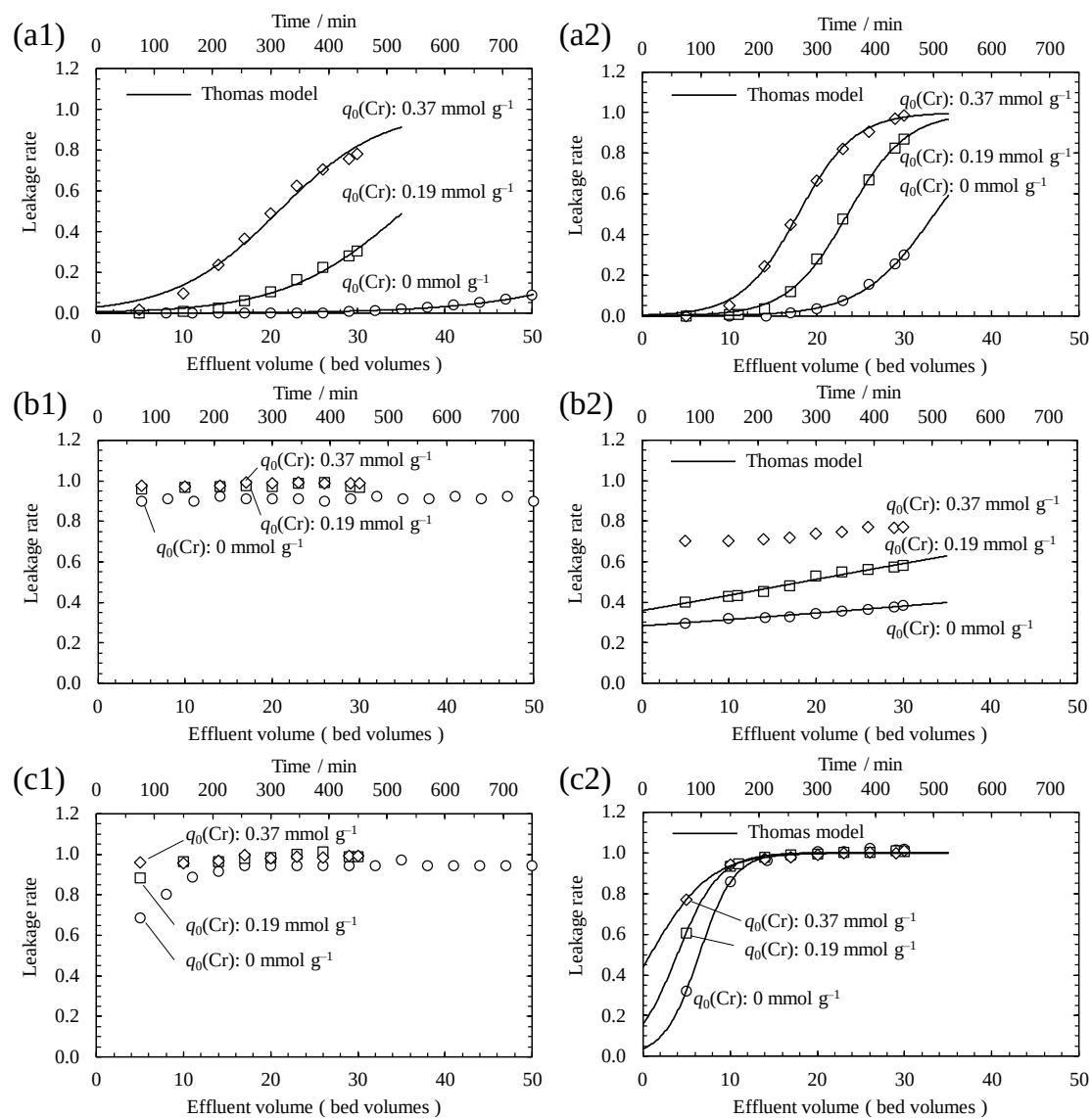


Fig. 5-14 Experimental data and Thomas model fittings of breakthrough curves of (a1) Sc(III), (b1) Cr(III), and (c1) Ni(II) at 23 °C, and (a2) Sc(III), (b2) Cr(III), and (c2) Ni(II) at 60 °C. CR11 resin prepared by simple adsorption of Cr(III).

Table 5-8 Thomas rate constant for different metal ion species, temperature, and residual amounts of Cr(III) on CR11.

Metal ions	T / °C	$q_0(\text{Cr})$ / mmol g ⁻¹	C_0 / mmol L ⁻¹	K_{Th} / mL mmol ⁻¹ min ⁻¹	q_e / mmol g ⁻¹	R^2
Sc(III)	23	0	0.33	2.2×10^{-1}	0.078	0.99
		0.19	0.30	3.2×10^{-1}	0.035	0.98
		0.37	0.30	3.7×10^{-1}	0.021	0.98
	60	0	0.30	5.3×10^{-1}	0.033	1.00
		0.19	0.30	6.5×10^{-1}	0.023	1.00
		0.37	0.31	6.6×10^{-1}	0.018	1.00
Cr(III)	23	0	1.69	-	-	-
		0.19	1.66	-	-	-
		0.37	1.71	-	-	-
	60	0	1.72	5.7×10^{-1}	0.356	0.98
		0.19	1.70	1.2×10^0	0.103*	0.98
		0.37	1.73	-	-	-
Ni(II)	23	0	0.60	-	-	-
		0.19	0.56	-	-	-
		0.37	0.58	-	-	-
	60	0	0.58	5.7×10^{-1}	0.012	1.00
		0.19	0.57	4.9×10^{-1}	0.007	1.00
		0.37	0.58	3.3×10^{-1}	0.002	0.99

* Without $q_0(\text{Cr})$

Fig. 5-15 にキレート樹脂中の Cr(III)残留量と合成工程液 450 mL (BV = 30) をカラムに通液した時点の各金属イオンの吸着率の関係を示す。ただし、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ca(II)の吸着率はいずれも 0.01 以下のため割愛した。23 °C では、Sc(III)以外の金属イオンの吸着率はいずれも 0.1 以下であった。キレート樹脂中の Cr(III)残留量の増大にともない Sc(III)の吸着率は低下したものの、Cr(III)残留量 0.19 mmol g⁻¹でも 0.9 以上を維持した。60 °C では、23 °C に比べて Cr(III)、Ni(II)の吸着率が増大し、Sc(III)の吸着率が低下した。Cr(III)残留量が 0.19 mmol g⁻¹での Sc(III)の吸着率は 0.73 であった。Cr(III)残留量が 0.19 mmol g⁻¹以下であれば、吸着温度の低温化により、Sc(III)を効率的に吸着できることが示唆された。

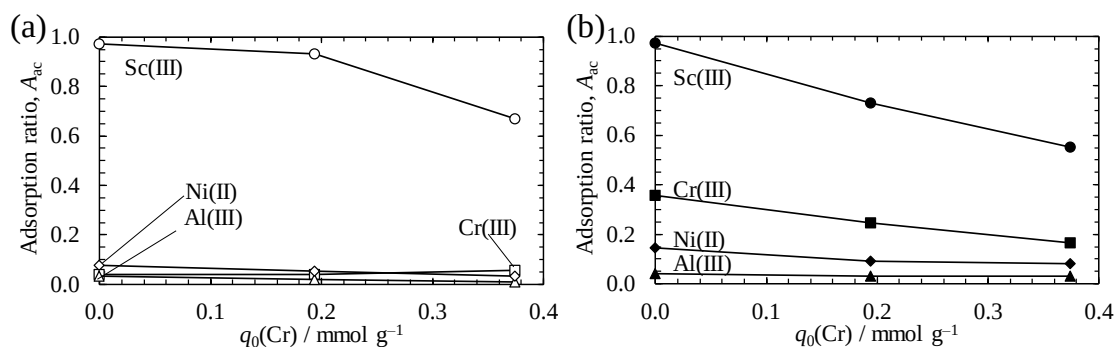


Fig. 5-15 Effects of residual amount of Cr(III) on CR11 resin on adsorption ratios of metal ions at (a) 23 °C and (b) 60 °C in column system. CR11 resin prepared by simple adsorption of Cr(III).

5.5 結言

本章では、イミノジ酢酸系キレート樹脂 Diaion™ CR11 を用いて 3 価の金属イオンの溶離挙動に関する動力的解析を行った。さらに、吸着操作と溶離操作を連続で行う一貫試験を実施し、反応温度の影響を調査するとともに、キレート樹脂の最利用に関する課題を抽出した。キレート樹脂を繰り返して使用することを想定し、溶離後にキレート樹脂に残留した Cr(III) が Sc(III) および他の金属イオンの吸着挙動におよぼす影響を調べ、イミノジ酢酸系キレート樹脂を用いたスカンジウム回収に適した条件を考察した。

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)、Al(III) は、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ものの、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の溶離が望ましく、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。Cr(III) の溶離反応の活性化エネルギーは 80 ~ 93 kJ mol⁻¹ であり、第 3 章で調査した吸着反応の活性化エネルギーと同程度であった。

各金属イオンの溶離反応は、溶離率が高い条件で、Sc(III) と Cr(III) は擬一次速度式に

よく整合した。一方、Al(III)はどの条件でも擬二次速度式によく整合した。Fe(III)はどちらにも整合した。

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は、23 °C で吸着操作を実施した場合、イオン交換樹脂法によりスカンジウムの約 70%を回収できることがわかった。60 °C での吸着では、Fe(II)の酸化による Fe(III)の生成の促進や、Cr(III)、Al(III)などの金属イオンが溶離しづらくなることが示唆された。すなわち、吸着温度が高くなるほど、不純物の分離性および Cr(III)が残留したキレート樹脂の最利用時の特性の悪化が懸念される。さらに、Elution 3 では、60 °C の条件でも、Cr(III)を完全に溶離することは困難で、キレート樹脂に Cr(III)が残留することがわかった。

キレート樹脂に残留した Cr(III)が吸着におよぼす影響について、一度吸着した Cr(III)を部分的に溶離した場合と単純に Cr(III)を吸着した場合の 2 通りの方法で、Cr(III)が残留した状態のキレート樹脂を調製し、そこへの Sc(III)の吸着挙動を比較した。いずれも Cr(III)の残留量の増大にともない Sc(III)の吸着が抑制される傾向にあるものの、後者のほうがより抑制された。前者では、Cr(III)がキレート樹脂の表面近傍から優先的に溶離し、内部ほど溶離できない Cr(III)が残留した状態であったのに対し、後者では表面近傍に優先的に Cr(III)が吸着した状態であったためと考えられる。後者では表面近傍に吸着した Cr(III)により Sc(III)の吸着が抑制されたと示唆された。このように、残留する Cr(III)の量だけでなくその位置の影響も大きいことがわかった。カラム試験による調査では、Cr(III)残留量が 0.19 mmol g⁻¹ 以下であれば、吸着温度の低温化により、Sc(III)を効率的に吸着できることが示唆された。

イミノジ酢酸系キレート樹脂を用いたスカンジウムの回収では、共存する Cr(III)が Sc(III)の吸着におよぼす影響が大きいため、吸着操作および溶離操作の最適化が重要である。吸着操作では、Cr(III)の吸着を抑制するため低温での処理が適していた。溶離操作では、Al(III)を低濃度の硫酸溶液で溶離した後に、Cr(III)の溶離を抑制できる濃

度の硫酸溶液で **Sc(III)** を溶離し、最後に **Cr(III)** を高濃度かつ高温の硫酸溶液で溶離することが望ましい。これらの操作により、キレート樹脂の再利用が可能で **Sc(III)** を継続的かつ効率的に回収できる。本研究では 1 つのカラムで吸着操作を実施したが、複数のカラムを用いて漏洩した **Sc(III)** を段階的に吸着することにより、吸着温度が高い場合でも回収率の向上を期待できる。溶離操作でも、Elution 1 および 2 の通液条件の最適化や複数のカラムの適用により回収率の向上が見込める。

参考文献

- 1) Y.C. Wu, Y.H. Wei and H.S. Wu: *Processes*, **9** (2021), 2068. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr9112068>.
- 2) W. Qian, J. Wang, H. Ding and W. Xie: *J. Chromatogr. A*, **1594** (2019), 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.060>.
- 3) W. Qian, J. Wu, L. Yang, X. Lin, Y. Chen, X. Chen, J. Bai, J. Xie and H. Ying: *Chem. Eng. Sci.*, **80** (2012), 317-325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.050>.
- 4) J. Faccini, S. Ebrahimi and D.J. Roberts: *Sep. Purif. Technol.*, **158** (2016), 266-274. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.019>.
- 5) X. Liu, Y. Li, C. Wang and M. Ji: *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **34** (2015), 387-393. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.11998>.
- 6) J. Staudt, F.B. Scheufele, C. Ribeiro, T.Y. Sato, R. Canevesi and C.E. Borba: *Sep. Purif. Technol.*, **230** (2020), 115857. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115857>.
- 7) S.Y. Lagergren: *Handlingar*, **24** (1898), 1-39.
- 8) G. Blanchard, M. Maunaye and G. Martin: *Water Res.*, **18** (1984), 1501-1507. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- 9) T. Gosset, J.-L.T. Trancart and D.R. Thévenot: *Water Res.*, **20** (1986), 21-26. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90209-5).
- 10) Y.S. Ho: *J. Hazard Mater.*, **136** (2006), 681-689. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- 11) S. Funahashi: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 3-20. DOI: <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.48.3>.
- 12) H. Mizuochi, S. Shirakata, E. Kyuno and R. Tsuchiya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970), 397-400. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.397>.

- 13) A. Bleuzen, F. Foglia, E. Furet, L. Helm, A.E. Merbach and J. Weber: J. Am. Chem. Soc., **118** (1996), 12777-12778. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja9613116>.
- 14) J.P. Hunt and R.A. Plane: J. Am. Chem. Soc., **76** (1954), 5960-5962. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01652a018>.
- 15) F.-C. Xu, H.R. Krpuse and T.W. Swaddle: Inorg. Chem., **24** (1985), 267-270. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00197a005>.
- 16) A. Yuchi, T. Sato, Y. Morimoto, H. Mizuno and H. Wada: Bull. Chem. Soc. Jpn., **211** (1992), 1941-2944. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac9612685>.
- 17) H.C. Thomas: J. Am. Chem. Soc., **66** (1944), 1664-1666. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.

第6章 結論

6.1 本研究の意義と結論

スカンジウムを 0.1~0.5 mass% 添加したアルミニウム-スカンジウム合金は、軽量かつ高強度で、耐食性に優れ、自動車や航空機の構造材料として省エネルギー化に貢献する。酸化スカンジウムは、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell、SOFC) の電解質 (スカンジウム安定化ジルコニア、ScSZ) として使用される。この電解質は、従来のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) より高いイオン伝導性を示し、動作温度を約 200 °C 低減できる。SOFC は、水素と酸素の反応により発電するシステムであるが、この反応を逆転することで水蒸気から水素を製造する固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cell、SOEC) も注目され、開発が進められている。SOEC の動作に再生可能エネルギー由来の電力を使えば、二酸化炭素を排出しない「グリーン水素」が得られる。このようにスカンジウムは、省エネルギー社会や低環境負荷社会の実現に資する重要な元素であり、今後需要の拡大が期待される。

しかし、スカンジウムは希少な元素であるため市場への供給に課題があり、価格も高い。スカンジウムは、地殻に分散して存在しているため、濃集した鉱石はほとんど存在しない。スカンジウムを稼業対象とする鉱床はなく、スカンジウムはニッケル鉱石、希土類鉱石、ウラン鉱石、タングステン鉱石等の製錬における副産物として回収されている。このうちニッケル鉱石は、ステンレスやリチウムイオン二次電池の正極材の原料として使用され、その需要が増大し鉱山の開発も進んでいる。オーストラリアではニッケル酸化鉱を対象とした複数のプロジェクトが検討されており、鉱石に含まれるスカンジウムも回収対象となっている。

本研究では、ニッケル酸化鉱から HPAL (high pressure acid leaching) 法によりニッケルを回収するプロセスの工程液 (硫酸酸性溶液) に含まれるスカンジウムイオン

Sc(III)をイオン交換樹脂法により回収する方法を研究対象にした。スカンジウムの回収に適したイオン交換樹脂を選定し、金属イオンの吸着挙動と溶離挙動の基礎特性を調査するとともに、スカンジウムと他の金属元素との分離性およびスカンジウムの回収率を向上させる条件を網羅的に調べ、効果的かつ効率的な回収方法を提示することを目的とした。

第1章では、スカンジウムの用途および市場動向を示し、副産物としての種々のスカンジウム回収方法について整理した。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し、製造コストを低減することも重要である。

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鉱（ラテライト鉱）は、主要なスカンジウム源の一つであり、住友金属鉱山は酸化スカンジウムの商業生産を開始した。現在オーストラリアでは、スカンジウムに関連した複数のプロジェクトで、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。このような背景のもと、ニッケル酸化鉱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は意義がある。

第2章では、イオン交換樹脂の選定およびイオン交換樹脂による硫酸酸性溶液中のスカンジウム回収の適性を評価した結果を述べ、ここでは以下の結論を得た。

- 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た。
- 単一成分系でのバッチ吸着試験で、pH 2 および pH 3 で吸着挙動を比較したとこ

ろ、Al(III)、Cr(III)およびFe(II)の吸着量は、pH 3のほうが多かったが、Sc(III)とFe(III)の吸着量は pH による差は小さかった。この結果から、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判断した。

- 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)を回収できることがわかった。

以上のことから、キレート樹脂 CR11 によるスカンジウム回収法は適切と判断し、第3章から第5章で述べる吸着挙動および溶離挙動の詳細についての調査を進めた。

第3章では、第2章で選定したキレート樹脂 CR11 を用いて、Sc(III)、Cr(III)、Al(III)およびFe(III)の吸着反応の動力学的解析、複数の元素を含む系での競合吸着挙動の調査、および合成工程液を用いたカラム試験を行った結果を述べ、以下の知見を得た。

- 単一成分系での吸着挙動を調査し、速度式のフィッティングを行い、擬二次速度式に整合することを示した。この結果は、吸着反応を予測するうえで工業的に有効な知見となる。
- 吸着反応の反応速度定数を用いて、活性化エネルギーを算出した結果、その大きさは、Cr(III) > Fe(III) > Sc(III) > Al(III) の順であった。
- 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。Sc(III)とCr(III)の置換反応は高温ほど促進された。断面観察からキレート樹脂の表面近傍でSc(III)とCr(III)と置換反応が進行したことを確認した。
- 温度 23 °C ではCr(III)の吸着が抑制され 50 BV まで Sc(III)の吸着率はほぼ 100%であることを確認した。一方 60 °C では、Sc(III)の吸着量が 23 °C のそれより 30%減少し、Cr(III)の吸着量は 23 °C のその 8 倍に増加した。

以上の知見から、スカンジウム回収には事前の 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という結論に至った。

第 4 章では、Sc(III)、Cr(III)、Al(III)および Fe(III)の吸着反応を熱力学的に解析した結果を述べ、下記の知見を得た。

- 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)では温度が高くなるほど平衡吸着量が増加した。一方、Fe(III)では平衡吸着量 1.3 mmol g^{-1} までは、温度上昇にともない平衡吸着量が減少した。これらの結果から、Cr(III)と Al(III)の吸着は吸熱反応、Fe(III)の吸着は発熱反応であると示唆された。ただし、Cr(III)の吸着は低温ほど反応速度が遅く平衡に達していない懸念はある。本研究では pH が 24 時間変動しないことをもって平衡と判断した。
- CR11 への吸着挙動は Langmuir-Freundlich モデルに一致した。
- 3 価の金属イオンが $0.4 \sim 0.8 \text{ mmol g}^{-1}$ 吸着後、硫酸イオンの共吸着が認められ、その吸着量は金属イオンの吸着量に比例して増加した。このような吸着形態の変化が、Langmuir モデルや Freundlich モデルよりも Langmuir-Freundlich モデルに一致した一因と考えた。

合成工程液を用いたカラム試験で、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。非平衡状態での見かけの分配比 $D_{\text{app}, i}$ (i : 金属イオン) および Sc(III)の見かけの分離係数 $\alpha_{\text{app}, i}^{\text{Sc(III)}}$ を定義し、試験結果を解析した。 $D_{\text{app}, \text{Sc(III)}}$ が $D_{\text{app}, \text{Cr(III)}}$ より大きく、すなわち $\alpha_{\text{app}, \text{Cr(III)}}^{\text{Sc(III)}}$ が 1 より大きく、破過曲線における Sc(III)の漏洩率が Cr(III)のそれより小さくなる条件で、吸着操作を終了させることが望ましいという結論に至った。

第5章では、あらかじめ3価の金属イオンを吸着させたCR11と硫酸溶液を接触させた際のSc(III)、Cr(III)、Al(III)およびFe(III)の溶離挙動の動力的解析、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、下記の知見を得た。

- 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℃で濃度1mol 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った。種々の検討の結果、濃度1.5 mol L⁻¹、温度50℃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℃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。本文では、さらに回収率を向上させる方法を提示した。
- 吸着温度が高くなるほど、不純物の分離性およびCr(III)が残留したキレート樹脂の最利用時の性能の悪化が懸念されること、いずれの条件でも官能基であるイミノジ酢酸と親和性が高いCr(III)を完全に溶離することは困難で、キレート樹脂にCr(III)が残留しやすいことを示した。
- キレート樹脂の表面近傍に残留したCr(III)によりSc(III)の吸着が抑制されやすいこと、残留するCr(III)の量だけでなくその位置の影響も大きいことがわかった。
- Cr(III)残留量が0.19 mmol g⁻¹以下のキレート樹脂を用いて再度吸着操作を実施した場合、23℃でSc(III)を効率的に吸着できた。

一貫試験の結果から、吸着温度により吸着形態が異なることが示唆された。Fig.6-1に溶離操作時の溶出液中のCr(III)濃度の推移を示す。この図は、Fig.5-9に示したCr(III)

のデータを取り出して整理し、縦軸を拡大したものである。温度 23 °C での Cr(III)の吸着量は、60 °C のそれより小さいにも関わらず、Elution 1 での Cr(III)の溶出量は、吸着温度 23 °C の水準のほうが多かった。すなわち、吸着温度が低いほど溶離しやすい形態で吸着する割合が多くなっていると考えられる。すなわち、吸着過程には複数の段階があり、まず最安定のキレート形成にまで至らない陽イオン交換反応が起こり、その後に遅れてキレートを形成した安定な状態になると考えられる。このような吸着過程をより明確にするためには、データの精度の向上や、別の手法による検証も必要であることを補足する。

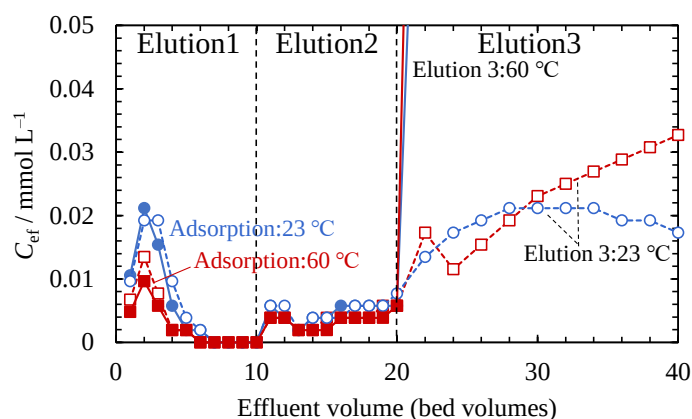


Fig. 6-1 Concentration of Cr(III) in effluent solutions for elution experiments.

以上を総括すると、ニッケル酸化鉍から HPAL 法によりニッケルを回収するプロセスの工程液中（硫酸酸性溶液）に含まれるスカンジウムイオン Sc(III)の回収において、以下の結論を得た。

イミノジ酢酸系キレート樹脂を用いたスカンジウムの回収では、共存する Cr(III)が Sc(III)の吸着におよぼす影響が大きいため、吸着操作および溶離操作の最適化が重要である。吸着操作では、Cr(III)の吸着を抑制するため低温での処理が適している。溶離操作では、Al(III)を低濃度の硫酸溶液で溶離した後に、Cr(III)の溶離を抑制できる濃

度の硫酸溶液で Sc(III)を溶離し、最後に Cr(III)を濃度 1.5 mol L^{-1} 以上の高温の硫酸溶液で溶離することが望ましい。これらの操作を基本としたプロセスの構築により、スカンジウムを継続的かつ効率的に回収できるといえる。

6.2 今後の展望

スカンジウムは希少な元素で市場への供給は限られ、価格も高い。しかし、さまざまな製錬の副産物としての回収が促進すれば、その潜在的な量は第 1 章で示した今後の市場規模予測を十分に超えるほど多い。ニッケル酸化鈹のプロジェクトが本格的に稼働すれば、副産物としてスカンジウムが回収される可能性が高い。本論文で示した知見が、上記以外にもさまざまなスカンジウムを回収する技術に活用されることを期待する。効率的な回収による製造コストの低減と供給量の増加によりスカンジウム市場が活性化を促し、スカンジウムを用いたアプリケーションが低環境負荷社会の実現に寄与することを願う。さらに、第 4 章で定義した見かけの分配比および Sc(III)の見かけの分離係数は、他の有価金属のイオン交換樹脂法による回収にも活用できる知見であり、様々なプロセスで活用されることを期待する。

論文リスト

第 2 章

H. Watanabe, J. Hayata, S. Asano and K. Murase,

“Recovery of Scandium from Sulfuric Acid Aqueous Solutions Using Ion-Exchange Resin”

(イオン交換樹脂を用いた硫酸水溶液からのスカンジウムの回収)

Journal of MMIJ, **138** (2022), 51–59.

DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.138.51>

第 3 章

H. Watanabe, S. Asano and K. Murase,

“Kinetics Study of Adsorption Behaviors of Trivalent Metal Ions onto Chelating Resin: Comparison between Scandium(III) and Other Metal Ions”

Materials Transactions, **65** (2024), 61–70.

DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2023813>

第 4 章

H. Watanabe, S. Asano and K. Murase,

“Thermodynamic Study of Adsorption Behaviors of Trivalent Metal Ions onto Chelating Resin: Comparison between Scandium(III) and Other Metal Ions”

(キレート樹脂への 3 価の金属イオンの吸着挙動の熱力学的研究：スカンジウムと他の金属イオンの比較)

Journal of MMIJ, **140** (2024), 26–34.

DOI: <http://doi.org/10.2473/journalofmmij.140.26>

第 5 章

H. Watanabe, S. Asano and K. Murase,

“Desorption Behaviors and Adsorption Behaviors after Desorption of Trivalent Metal Ions Adsorbed on Chelating Resin: Comparison between Scandium(III) and Other Metal Ions”

(キレート樹脂に吸着した 3 価金属イオンの脱離挙動と脱離後の吸着挙動：スカンジウムと他の金属イオンとの比較)

Journal of MMIJ, **140** (2024), 117–126.

DOI: <http://doi.org/10.2473/journalofmmij.140.117>

以上の論文は、一般財団法人資源・素材学会および公益社団法人日本金属学会の転載許可を得ている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々からご指導とご支援をいただきました。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 邑瀬邦明教授には、毎月のディスカッションを通して研究の進め方や考え方を指南いただきました。論文の書き方について細部まで丁寧にご助言をいただき、他分野の方にも資する知見を示すという論文の意義についてご指導をいただきました。ご多忙の中、終始懇切丁寧に温かくご指導・ご鞭撻をいただきましたことに深く感謝申し上げます。

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 宇田哲也教授、深見一弘准教授、ならびに京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻 三宅正男教授には、本論文の副査としてご助言をいただくとともに、細部に至るまで丁寧にご指導をいただきました。ここに深謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

住友金属鉱山株式会社常務執行役員 小笠原修一機能性材料事業本部長（前技術本部長）には、博士後期課程への進学の手続きと支援ならびに暖かい励ましのお言葉をいただきました。執行役員 岡本秀征技術本部長（前副本部長兼新居浜研究所長）には、会社の業務と研究活動の両立にあたって、業務を調整していただくとともに、多くのご助言をいただきました。浅野聡研究主幹には、本研究の遂行にあたって、全面的にご指導・ご助言をいただきました。本研究の進め方について、平郡伸一新居浜研究所長、小林宙氏、早田二郎氏には、多くのご助言をいただきました。檜垣達也氏、末包雅子氏、加地広人氏には、本研究の実験をご支援していただきました。ここに深謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

最後に、これまで温かく応援してくれた妻 景子、長男 達人、次男 幹人に心から感謝いたします。