

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-186108

(P2016-186108A)

(43) 公開日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/26	4 K 0 0 1
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-66732 (P2015-66732)	(71) 出願人	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地 1
(22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)	(71) 出願人	000180586 株式会社ケミクレア 東京都中央区日本橋室町四丁目1番6号
		(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司

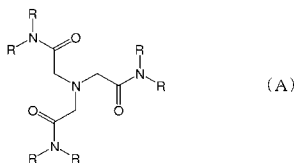
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法

(57) 【要約】

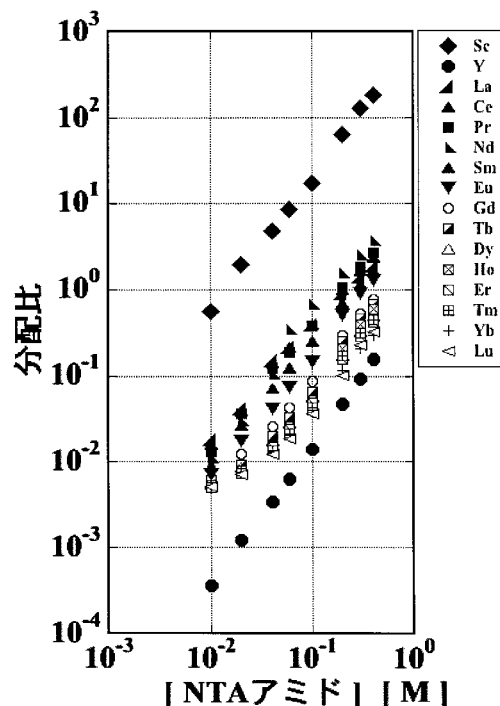
【課題】 鉱工業分野で利用できるスカンジウムやランタノイドの効率的な抽出方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を、下記一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下で有機溶媒に接触させることにより、スカンジウム及び/又はランタノイドを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができる。



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子を表す。)

【選択図】 図1

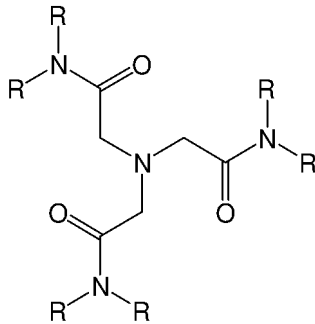


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下、前記準備工程で準備した酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程を含むことを特徴とする、スカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【化 1】



(A)

10

(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子を表す。)

## 【請求項 2】

前記準備工程で準備した酸性水溶液が、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を含む、請求項1に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

20

## 【請求項 3】

さらに前記液液接触工程で接触させた酸性水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に酸性水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、請求項1又は2に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【請求項 4】

前記逆抽出工程で接触させる酸性水溶液が、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )を含む、請求項3に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【請求項 5】

前記準備工程で準備した酸性水溶液が、スカンジウム及びランタノイドから選択される抽出対象元素とスカンジウム及びランタノイドから選択される非抽出対象元素とを含み、前記抽出対象元素を抽出して、前記非抽出対象元素と分離する、請求項1~4の何れか1項に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法に関し、より詳しくはニトリロ三酢酸トリアミドを用いたスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

希土類元素(レアアース)の1つであるスカンジウムは、微量添加することによって金属材料や半導体材料の機能や物性を飛躍的に高めることができるため、構造材、電子材料、磁性材料、機能性材料等に利用され、様々な工業製品において非常に重要な役割を果たしている。例えば、アルミニウム-スカンジウム合金は、高機能素材として航空宇宙用部品、スポーツ用品(自転車、野球のバット、射撃等)に利用されており、また酸化スカンジウムをジルコニア磁器に添加することによって、ひび割れを防ぐ効果があることが知られている。

## 【0003】

一方、スカンジウムは、濃縮された鉱物が存在せず、他の金属鉱石の副産物として産出

50

されており、加えてその産出国が限られているため、供給が不安定な元素である。特に近年固体酸化燃料電池の電解質の添加剤として需要が急増し、市場から枯渇したため、その安定的な確保が重要な課題となっている。

【0004】

また、スカンジウムは、化学的性質がその他の希土類元素と非常に似ているため、これらの混合物からスカンジウムだけを分離することは極めて困難であることが知られている。

スカンジウムを回収又は精製する方法としては、スカンジウムを含む水溶液とトリオクチルホスフィンオキシドを含む有機溶媒とを混合して有機溶媒中にスカンジウムを抽出し、その有機溶媒と、水、塩酸、硫酸、シュウ酸の何れか1種類以上を含有する逆抽出始液とを混合し、有機溶媒からスカンジウムを逆抽出する方法（特許文献1参照）や抽出剤として特定のアミド誘導体を利用する方法が提案されている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2013/190879号

【特許文献2】特開2013-189675号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、鉱工業分野で利用できるスカンジウムやランタノイドの効率的な抽出方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

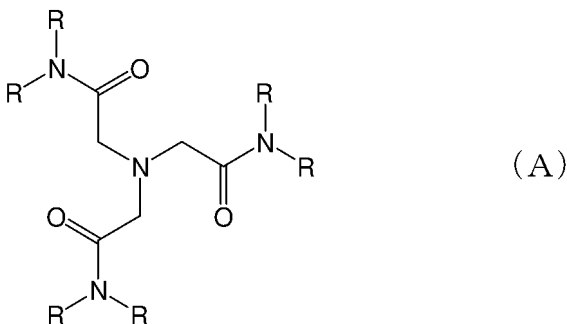
【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を、特定のニトリロ三酢酸トリアミドの存在下で有機溶媒に接触させることにより、スカンジウム及び/又はランタノイドを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下、前記準備工程で準備した酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程を含むことを特徴とする、スカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

【化1】



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子を表す。)

< 2 > 前記準備工程で準備した酸性水溶液が、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を含む、< 1 >に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

< 3 > さらに前記液液接触工程で接触させた酸性水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に酸性水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、< 1 >又は< 2 >に記載のスカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法。

< 4 > 前記逆抽出工程で接触させる酸性水溶液が、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を含む、  
< 3 > に記載のスカンジウム及び / 又はランタノイドの抽出方法。

< 5 > 前記準備工程で準備した酸性水溶液が、スカンジウム及びランタノイドから選択される抽出対象元素とスカンジウム及びランタノイドから選択される非抽出対象元素とを含み、前記抽出対象元素を抽出して、前記非抽出対象元素と分離する、< 1 > ~ < 4 > の何れかに記載のスカンジウム及び / 又はランタノイドの抽出方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、スカンジウム及び / 又はランタノイドを効率良く抽出することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】3価のスカンジウムイオン ( $\text{Sc}(\text{III})$ )、3価のイットリウムイオン ( $\text{Y}(\text{III})$ )、及び種々の3価のランタノイドイオンの分配比 (D) とニトリロ三酢酸トリアミド濃度との関係を表したグラフである。

【図2】3価のスカンジウムイオン ( $\text{Sc}(\text{III})$ )、3価のイットリウムイオン ( $\text{Y}(\text{III})$ )、及び種々の3価のランタノイドイオンの分配比 (D) と硝酸濃度との関係を表したグラフである。

【図3】硝酸水溶液中の3価のスカンジウムイオン ( $\text{Sc}(\text{III})$ ) 濃度と有機相中に抽出されたスカンジウムイオン ( $\text{Sc}(\text{III})$ ) 濃度との関係を表したグラフである。

20

【図4】3価のスカンジウムイオン ( $\text{Sc}(\text{III})$ ) の分配比と振とう時間との関係を表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

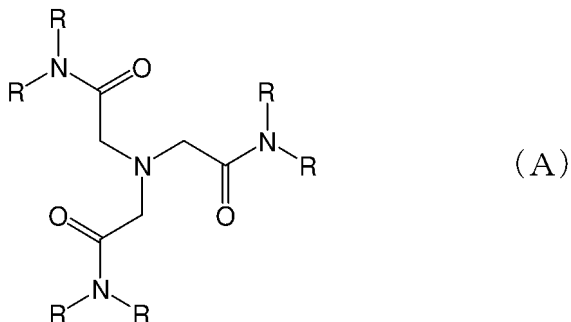
【0011】

< スカンジウム及び / 又はランタノイドの抽出方法 >

本発明の一態様であるスカンジウム及び / 又はランタノイドの抽出方法 (以下、「本発明の抽出方法」と略す場合がある。) は、スカンジウム及び / 又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程 (以下、「準備工程」と略す場合がある。) 、並びに下記一般式 (A) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下、準備工程で準備した酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程 (以下、「液液接触工程」と略す場合がある。) を含むことを特徴とする。

30

【化2】



40

(式 (A) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子を表す。)

本発明者らは、スカンジウムやランタノイドの効率的な抽出方法を求めて検討を重ねた結果、スカンジウム及び / 又はランタノイドを含む酸性水溶液を、一般式 (A) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下で有機溶媒に接触させることにより、スカンジウムを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができることを見出したのである。

50

ニトリロ三酢酸トリアミドは、水に対しても有機溶媒に対しても親和性が高く、またスカンジウムやランタノイドとの結合に非常に適した構造を有していると考えられる（窒素原子と3つのアミド基が、スカンジウムやランタノイドと結合に有効に作用するものと考えられる。）。そのため、水溶液と有機溶媒の液液接触によって、ニトリロ三酢酸トリアミドがスカンジウムやランタノイドと会合し、水溶液中のスカンジウムやランタノイドが有機溶媒に可溶化して、抽出されるものと考えられる。

また、ニトリロ三酢酸トリアミドは、スカンジウムやランタノイドを逆抽出し易くするという優れた特長も有している。即ち、スカンジウムやランタノイドが溶解した有機溶媒を硫酸水溶液等の酸性水溶液に接触させることによって、酸性水溶液にスカンジウムやランタノイドを溶解させて回収することが可能となるのである。

さらに、ニトリロ三酢酸トリアミドは、例えば水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの元素に対する親和性が変化するため、特定の元素を選択的に抽出することも可能となる。そのため、例えばスカンジウム（Sc）とイットリウム（Y）のように従来分離が困難であった元素同士を、効率的に抽出することが可能となり、工業廃液の処理や希土類元素（レアアース）の生産に応用することができる。

なお、「ランタノイド」とは、ランタノイドに属する金属元素を意味し、酸性水溶液や有機溶媒中の酸化数、状態等は特に限定されないものとする。

また、「一般式（A）で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下」とは、通常有機溶媒にニトリロ三酢酸トリアミドが存在していることを意味し、予め有機溶媒に含有させていても、或いは酸性水溶液と有機溶媒を接触させるときに別途ニトリロ三酢酸トリアミドを添加するものであってもよいものとする。

#### 【0012】

本発明の抽出方法は、スカンジウム及び/又はランタノイドの抽出方法であるが、抽出対象元素であるスカンジウム及び/又はランタノイドの具体的種類は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

なお、ランタノイドは、具体的にはランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）である。

抽出対象元素としては、スカンジウム（Sc）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）が好ましく、スカンジウム（Sc）が特に好ましい。上記のものであると、特に効率良く抽出することができる。

なお、スカンジウムとランタノイドの酸化数は、通常1～6価であり、それぞれの元素に応じた安定な酸化数を有しているが、3価、4価、5価が好ましく、3価が特に好ましい。

また、抽出対象元素であるスカンジウム及び/又はランタノイドは、1種類に限られず、2種類以上のスカンジウム及びランタノイドを抽出対象元素とするものであってもよい。

#### 【0013】

（準備工程）

準備工程は、スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する工程であるが、準備方法は特に限定されず、スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を入手しても、或いはスカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を自ら調製してもよい。

また、スカンジウム及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を自ら調製する場合の調製方法も特に限定されず、スカンジウム及び/又はランタノイドを含む水溶液に酸を添加しても、或いはスカンジウム及び/又はランタノイドを溶解させるために酸性水溶液とし、それにスカンジウム及び/又はランタノイドを含んだものを添加してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

酸性水溶液は、抽出対象元素であるスカンジウム及び／又はランタノイドを含むものであれば、その他の元素を含むものであってもよい。その他の元素としては、リチウム ( L i )、ナトリウム ( N a )、カリウム ( K )、ルビジウム ( R b )、セシウム ( C s ) 等のアルカリ金属元素、ベリリウム ( B e )、マグネシウム ( M g )、カルシウム ( C a )、ストロンチウム ( S r )、バリウム ( B a )、ラジウム ( R a ) 等のアルカリ土類金属元素、マンガン ( M n )、鉄 ( F e )、コバルト ( C o )、ニッケル ( N i )、銅 ( C u ) 等の遷移金属元素等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

酸性水溶液の水素イオン濃度は、通常  $0.001 \sim 10 \text{ M}$  の範囲であり、好ましくは  $2.0 \text{ M}$  以下、より好ましくは  $1.0 \text{ M}$  以下、さらに好ましくは  $0.2 \text{ M}$  以下であり、好ましくは  $0.001 \text{ M}$  以上、より好ましくは  $0.01 \text{ M}$  以上、さらに好ましくは  $0.1 \text{ M}$  以上である。

また、スカンジウム ( S c ) を抽出対象元素とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは  $2.0 \text{ M}$  以下、より好ましくは  $1.0 \text{ M}$  以下、さらに好ましくは  $0.2 \text{ M}$  以下であり、好ましくは  $0.001 \text{ M}$  以上、より好ましくは  $0.01 \text{ M}$  以上、さらに好ましくは  $0.1 \text{ M}$  以上である。

また、ランタン ( L a ) を抽出対象元素とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは  $4 \text{ M}$  以下、より好ましくは  $3 \text{ M}$  以下、さらに好ましくは  $2 \text{ M}$  以下であり、好ましくは  $0.4 \text{ M}$  以上、より好ましくは  $0.5 \text{ M}$  以上、さらに好ましくは  $0.6 \text{ M}$  以上である。

また、セリウム ( C e ) を抽出対象元素とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは  $4 \text{ M}$  以下、より好ましくは  $3 \text{ M}$  以下、さらに好ましくは  $2 \text{ M}$  以下であり、好ましくは  $0.4 \text{ M}$  以上、より好ましくは  $0.5 \text{ M}$  以上、さらに好ましくは  $0.6 \text{ M}$  以上である。

酸性水溶液に使用する酸の具体的種類は、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。なお、塩酸を使用する場合、酸性水溶液は塩化物イオン (  $\text{Cl}^-$  ) を含み、硫酸を使用する場合、酸性水溶液は硫酸イオン (  $\text{SO}_4^{2-}$  ) を含み、硝酸を使用する場合、酸性水溶液は硝酸イオン (  $\text{NO}_3^-$  ) を含むと表現することができる。スカンジウムを抽出する場合、この中でも硝酸を使用すること、即ち酸性水溶液は硝酸イオン (  $\text{NO}_3^-$  ) を含むことが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

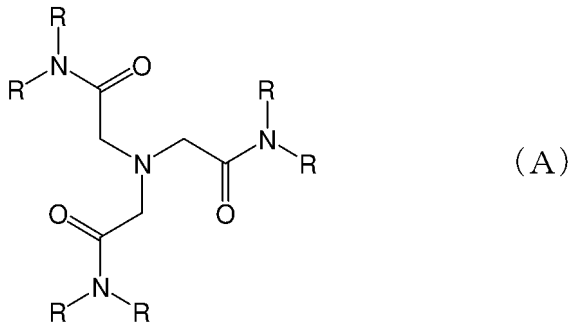
酸性水溶液の抽出対象元素であるスカンジウム及び／又はランタノイドの濃度は、通常  $0 \text{ M}$  (  $\text{mol} / \text{dm}^3$  ) より大きく、 $0.3 \text{ M}$  以下の範囲であり、好ましくは  $0.2 \text{ M}$  以下、より好ましくは  $0.15 \text{ M}$  以下、さらに好ましくは  $0.1 \text{ M}$  以下である。上記範囲内であると、スカンジウムやランタノイドを効率良く抽出し易くなる。

## 【 0 0 1 7 】

( 液液接触工程 )

液液接触工程は、下記一般式 ( A ) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下、準備工程で準備した酸性水溶液と有機溶媒を接触させる工程であるが、一般式 ( A ) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの具体的種類は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

## 【化 3】



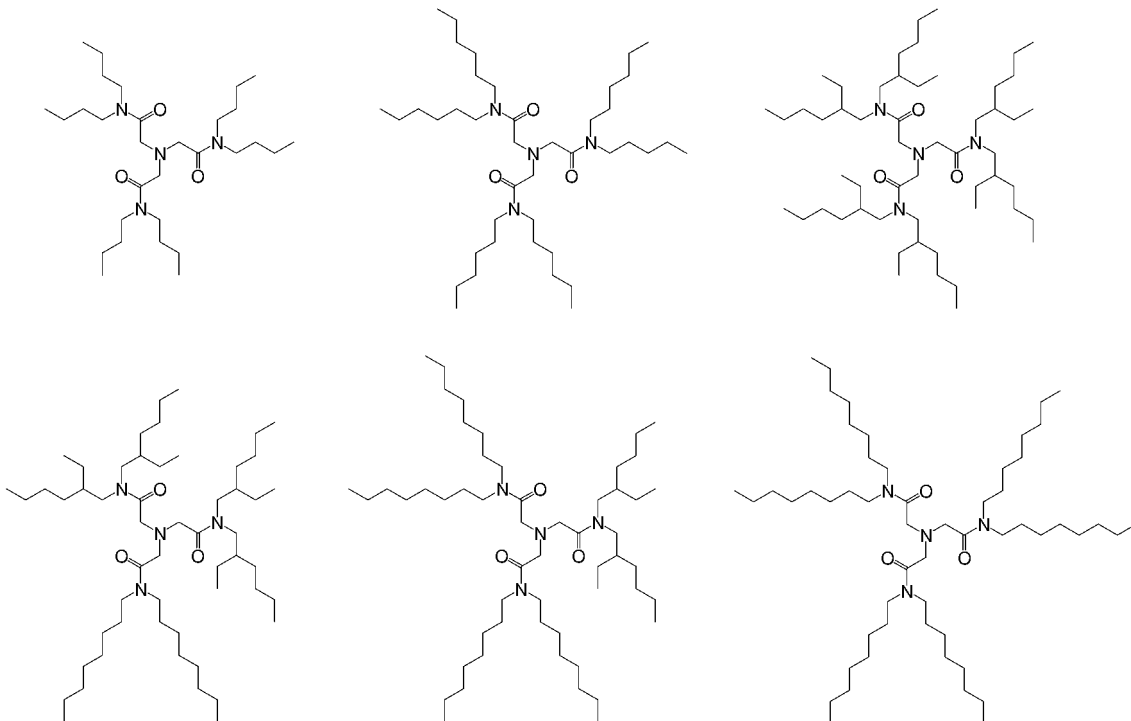
(式 (A) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子を表す。)

R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素 - 炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。また、R の炭素数は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 4 以上、さらに好ましくは 6 以上であり、好ましくは 18 以下、より好ましくは 15 以下である。

R としては、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、2 - エチルヘキシル基、2, 2 - ジメチルヘキシル基等が挙げられる。

一般式 (A) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

## 【化 4】



## 【0018】

一般式 (A) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの使用量 (存在量) は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、有機溶媒の容積を基準 (有機溶媒に溶解している場合の濃度) とした場合、通常 0.001 ~ 2 M (mol / dm<sup>3</sup>) の範囲であり、好ましくは 0.01 M 以上、より好ましくは 0.05 M 以上、さらに好ましくは 0.1 M 以上であり、好ましくは 1.5 M 以下、より好ましくは 1 M 以下、さらに好ましくは 0.6 M 以下である。上記範囲内であると、スカンジウムやランタノイドを効率良く抽出し易くなる。

## 【0019】

10

20

30

40

50

液液接触工程の操作手順は、特に限定されず、液液抽出に利用される公知の操作手順を適宜選択することができる。例えば、任意の容器に酸性水溶液と有機溶媒を投入し、振とう機等を用いて酸性水溶液と有機溶媒を十分に混合した後、遠心分離によって相分離させて、分液を行うことが挙げられる。また、容器の代わりに向流抽出装置等の抽出装置や分液漏斗等の公知の抽出装置又は抽出器具を用いることもできる。

なお、酸性水溶液と有機溶媒を振とうする場合の振とう時間は、通常5秒以上、好ましくは10秒以上、より好ましくは20秒以上、さらに好ましくは30秒以上である。上記範囲内であると、スカンジウムをより効率良く抽出することができる。

液液接触工程は、1回に限られず、接触と分液を複数回繰り返してもよい。液液接触工程の回数は、通常1回～20回の範囲であり、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上、さらに好ましくは4回以上であり、好ましくは15回以下、より好ましくは10回以下、さらに好ましくは5回以下である。上記範囲内であると、スカンジウムやランタノイドを効率良く抽出し易くなる。

また、一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下で酸性水溶液と有機溶媒を接触させる方法は、例えば下記の(a)～(c)の方法が挙げられる。

(a)一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドを含む有機溶媒溶液を、容器内等で酸性水溶液と接触させる方法。

(b)一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドを含む酸性水溶液を、容器内等で有機溶媒と接触させる方法。

(c)一般式(A)で表されるニトリロ三酢酸トリアミドと酸性水溶液と有機溶媒をそれぞれ容器等に投入し、接触させる方法。

この中でも、より効率良く抽出することができることから、(a)が特に好ましい。

#### 【0020】

有機溶媒は、特に限定されず、水との液液抽出に利用される公知のものを適宜選択することができる。具体的には、n-ヘキサン、n-ドデカン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でも、疎水性が高いことから炭化水素系溶媒が好ましく、n-ドデカンが特に好ましい。

#### 【0021】

接触させる酸性水溶液と有機溶媒の容積比(酸性水溶液/有機溶媒)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、通常1/100～100/1の範囲であり、好ましくは1/50以上、より好ましくは1/10以上、さらに好ましくは1/5以上であり、好ましくは50/1以下、より好ましくは10/1以下、さらに好ましくは5/1以下である。上記範囲内であると、スカンジウムやランタノイドを効率良く抽出し易くなる。

#### 【0022】

本発明の抽出方法は、前述の準備工程と液液接触工程を含むものであれば、その他の工程を含むものであってもよい。例えば、液液接触工程で接触させた酸性水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、前記分液工程で分液した有機溶媒に酸性水溶液を接触させる逆抽出工程(以下、「逆抽出工程」と略す場合がある。)、有機溶媒又は水を留去する溶媒留去工程等が挙げられる。以下、逆抽出工程の詳細について説明する。

#### 【0023】

(逆抽出工程)

逆抽出工程は、分液工程で分液した有機溶媒に酸性水溶液を接触させる工程であるが、逆抽出工程で接触させる酸性水溶液の水素イオン濃度等は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

逆抽出工程で接触させる酸性水溶液の水素イオン濃度は、通常0.1～8Mの範囲であり、好ましくは7M以下、より好ましくは6M以下、さらに好ましくは5M以下であり、好ましくは1M以上、より好ましくは2M以上、さらに好ましくは4M以上である。

10

20

30

40

50



また、スカンジウム (Sc) を逆抽出する場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましく 7 M 以下、より好ましくは 6 M 以下、さらに好ましくは 5 M 以下であり、好ましくは 1 M 以上、より好ましくは 2 M 以上、さらに好ましくは 4 M 以上である。

また、ランタン (La) を逆抽出する場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは 0.2 M 以下、より好ましくは 0.3 M 以下、さらに好ましくは 0.4 M 以下であり、好ましくは 3 M 以上、より好ましくは 3.5 M 以上、さらに好ましくは 4 M 以上である。

また、セリウム (Ce) を逆抽出する場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは 0.2 M 以下、より好ましくは 0.3 M 以下、さらに好ましくは 0.4 M 以下であり、好ましくは 3 M 以上、より好ましくは 3.5 M 以上、さらに好ましくは 4 M 以上である。

逆抽出工程で接触させる酸性水溶液に使用する酸の具体的種類は、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。なお、塩酸を使用する場合、酸性水溶液は塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) を含み、硫酸を使用する場合、酸性水溶液は硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を含み、硝酸を使用する場合、酸性水溶液は硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) を含むと表現することができる。スカンジウムを逆抽出する場合、この中でも硫酸を使用すること、即ち酸性水溶液は硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) を含むことが好ましい。

#### 【0024】

逆抽出工程の操作手順は、特に限定されず、逆抽出に利用される公知の操作手順を適宜選択することができる。

#### 【0025】

逆抽出工程において接触させる酸性水溶液と有機溶媒の容積比 (酸性水溶液 / 有機溶媒) は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、通常 1 / 100 ~ 100 / 1 の範囲であり、好ましくは 1 / 50 以上、より好ましくは 1 / 10 以上、さらに好ましくは 1 / 5 以上であり、好ましくは 50 / 1 以下、より好ましくは 10 / 1 以下、さらに好ましくは 5 / 1 以下である。上記範囲内であると、スカンジウムやランタノイドを効率良く逆抽出し易くなる。

#### 【0026】

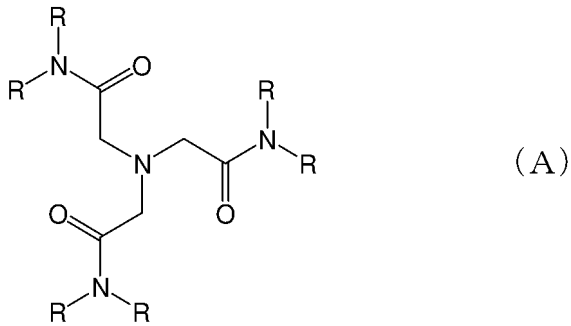
<スカンジウム及び / 又はランタノイドの分離方法>

前述のように、ニトリロ三酢酸トリアミドは、例えば水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの元素に対する親和性が変化するため、特定の元素を選択的に抽出することも可能となる。従って、酸性水溶液にスカンジウム及びランタノイドから選択される抽出対象元素とスカンジウム及びランタノイドから選択される非抽出対象元素が含まれる場合、抽出対象元素を抽出し、非抽出対象元素と分離することにも利用することができる。

なお、酸性水溶液が、スカンジウム及びランタノイドから選択される抽出対象元素とスカンジウム及びランタノイドから選択される非抽出対象元素とを含み、抽出対象元素を抽出して、非抽出対象元素と分離する態様は、本発明の抽出方法の好ましい態様の 1 つである。かかる態様は、言い換えれば下記のように表現することができる。

スカンジウム及びランタノイドから選択される抽出対象元素とスカンジウム及びランタノイドから選択される非抽出対象元素を含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式 (A) で表されるニトリロ三酢酸トリアミドの存在下、前記準備工程で準備した酸性水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象元素を抽出し、非抽出対象元素と分離する液液接触工程を含むことを特徴とする、スカンジウム及び / 又はランタノイドの分離方法。

## 【化 5】



10

(式 (A) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子を表す。)

## 【0027】

非抽出対象元素であるスカンジウム及び / 又はランタノイドとしては、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd) 等が挙げられる。

スカンジウム (Sc) とユウロピウム (Eu) 及びガドリニウム (Gd) との分離は、特に困難であるが、これらの元素の分配比 (後述の実施例 1 を参照。) に差が出る、即ちこれらの元素同士について十分な分離係数 (後述の実施例 1 を参照。) が得られることを本発明者らは明らかとしている。特に分配比と分離係数が高くなるように、抽出装置、有機溶媒、添加剤等を選択することによって、これらを効率良く抽出分離することができる。

20

## 【実施例】

## 【0028】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

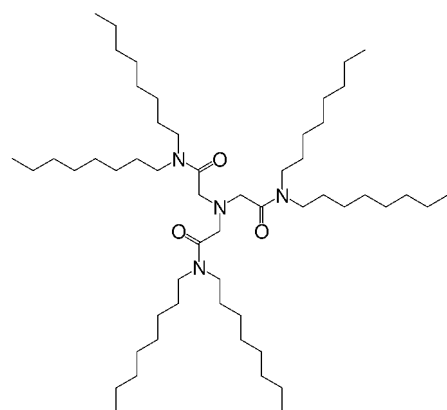
## 【0029】

< 実施例 1 : スカンジウムとイットリウム及びランタノイドとの抽出分離 (分配比のニトリロ三酢酸トリアミド濃度依存性) >

30

3 価のスカンジウムイオン (Sm (III))、3 価のイットリウムイオン (Y (III))、及び種々の 3 価のランタノイドイオン (La (III), Ce (III), ...) を濃度約 10 ppm 含んだ 0.2 M の硝酸水溶液と、下記式で表されるニトリロ三酢酸トリアミド (以下、「NTA アミド」と略す場合がある。) をそれぞれ所定の濃度 (0.05 ~ 0.4 M) 含んだ n - ドデカン溶液をそれぞれ準備した。なお、硝酸として多摩化学工業株式会社製の超高純度分析用試薬 TAMA PURE - AA - 100 を、希釈水として超純水製造装置 (Milli - Q Merck Millipore 社製) を用いて調製した超純水を、n - ドデカンとして和光純薬株式会社製の特級試薬を用いた。

## 【化 6】



40

50

準備した硝酸水溶液と n - ドデカン溶液を等量 (容積比) 容器に投入し、振とう機 ( Y S - 8 D 株式会社ヤヨイ社製 ) を用いて、 $25 \pm 1$  で 20 分間振とうした。その後、5 分間遠心分離 ( C N - 8 2 0 アズワン株式会社製 ) を行って相分離させ、水相と有機相からそれぞれ溶液をサンプリングし、溶液中の金属イオン濃度を I C P - M S ( A g i l e n t 7 5 0 0 c x アジレント・テクノロジー社製 ) により計測して、S c ( I I I )、Y ( I I I )、及び種々のランタノイドイオンの濃度をそれぞれ定量した。得られた値から S c ( I I I )、Y ( I I I )、及び種々のランタノイドイオンの分配比 ( D ) を算出し、その値とニトリロ三酢酸トリアミドとの関係をグラフにまとめた。結果を図 1 に示す。なお、分離比 ( D )、分離係数 (  $S F_{S c / L n}$  ) は、下記式により算出することができる。

10

【数 1】

$$\text{分配比 ( D )} = \frac{\text{[有機相中の金属イオン濃度]}}{\text{[水相中の金属イオン濃度]}}$$

$$\text{分離係数 ( } S F_{S c / L n} \text{ )} = \frac{\text{[有機相中の S c ( III ) 濃度]} / \text{[水相中の S c ( III ) 濃度]}}{\text{[有機相中の L n ( III ) 濃度]} / \text{[水相中の L n ( III ) 濃度]}}$$

図 1 の結果から、S c ( I I I )、Y ( I I I )、及び種々のランタノイドイオンの濃度の分配比は、何れもニトリロ三酢酸トリアミドの増加に伴って増加することが明らかである。また、いずれの濃度であっても、S c ( I I I ) と Y ( I I I ) の分離係数 (  $S F_{S c / Y}$  ) 及び S c ( I I I ) とランタノイドイオンの分離係数 (  $S F_{S c / L n}$  ) はそれぞれ、1200 以上、48 以上となり、S c ( I I I ) と Y ( I I I ) 及び種々のランタノイドイオンとの分離が可能であることが明らかである。

20

【0030】

< 実施例 2 : スカンジウムとランタノイドの抽出分離 ( 分配比の硝酸濃度依存性 ) >

ニトリロ三酢酸トリアミドの濃度を 0.08 M とし、硝酸 (  $HNO_3$  ) の濃度をそれぞれ所定の濃度 ( 0.04 ~ 3.0 M ) に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により、S c ( I I I )、Y ( I I I )、及び種々のランタノイドイオンの濃度を定量し、分配比 ( D ) を算出して、その値と硝酸濃度との関係をグラフにまとめた。結果を図 2 に示す。

図 2 の結果から、S c ( I I I )、Y ( I I I )、及び種々のランタノイドイオンの分配比は、硝酸濃度 0.2 M 程度までは硝酸濃度の増加に伴って減少する。一方、L a ( I I I )、C e ( I I I )、P r ( I I I )、N d ( I I I ) は、硝酸濃度 0.2 M から 1 M 程度まで上昇し、1 M 程度以上では硝酸濃度の増加に伴って低下することが明らかである。また、例えば硝酸濃度 0.2 M において、S c ( I I I ) の分配比は、1 を超える一方、Y ( I I I ) 及び種々のランタノイドイオンの分配比は 1 未満となるため、S c ( I I I ) と Y ( I I I ) 及び種々のランタノイドイオンとの分離が可能であることが明らかである。

30

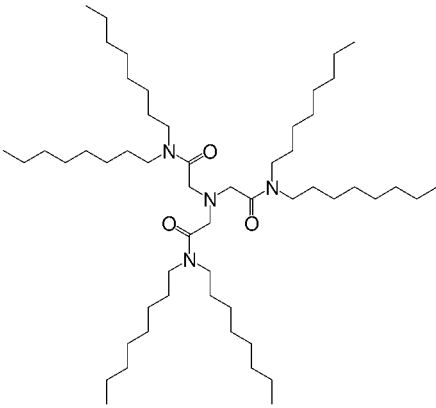
【0031】

< 実施例 3 : スカンジウムの抽出 >

3 価のスカンジウムイオン ( S c ( I I I ) ) を所定の濃度 ( 10 ~ 333 m M ) 含んだ 0.2 M の硝酸水溶液と、下記式で表されるニトリロ三酢酸トリアミドを 0.2 M 含んだ n - ドデカン溶液をそれぞれ準備した。

40

## 【化 7】



10

準備した硝酸水溶液と n - ドデカン溶液を等量（容積比）容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$  で 20 分間振とうした。その後、5 分間遠心分離を行って相分離させ、有機相の溶液をサンプリングし、ICP - AES（ICPS - 7510 株式会社島津製作所製）により Sc（III）の濃度を定量した。準備した硝酸水溶液中の Sc（III）濃度（水相中の初期濃度）と有機相中に抽出された Sc（III）濃度との関係をグラフにまとめた。結果を図 3 に示す。

図 3 の結果から、スカンジウムに対して十分な抽出容量を持つことは明らかである。

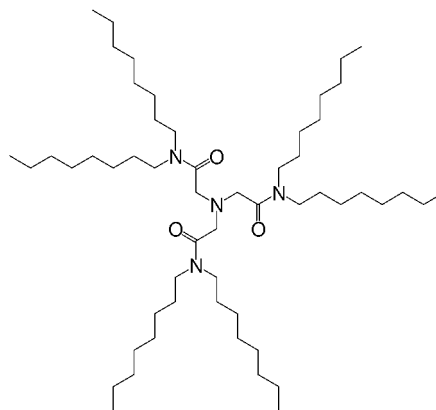
20

## 【0032】

< 実施例 4：スカンジウムの抽出（抽出速度）>

3 価のスカンジウムイオン（Sc（III））を 100 ppm 含んだ 0.2 M の硝酸水溶液と、下記式で表されるニトリロ三酢酸トリアミドを 0.1 M 含んだ n - ドデカン溶液をそれぞれ準備した。

## 【化 8】



30

準備した硝酸水溶液と n - ドデカン溶液を等量（容積比）容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$  で所定の時間（10 ~ 300 秒）振とうした。その後、5 分間遠心分離を行って相分離させ、水相と有機相からそれぞれ溶液をサンプリングし、ICP - AES（ICPS - 7510 株式会社島津製作所製）によりそれぞれの溶液について Sc（III）の濃度を定量した。得られた値から Sc（III）の分配比（D）を算出し、その値と振とう時間との関係をグラフにまとめた。結果を図 4 に示す。

40

図 4 の結果から、10 秒間の振とう以降、Sc（III）の分配比が一定となり、抽出平衡に達していることが明らかである。0.1 M のニトリロ三酢酸トリアミドを用いて、10 秒間の振とうで抽出平衡となることから、スカンジウムに対して十分に速い抽出速度を有することが明らかである。

## 【0033】

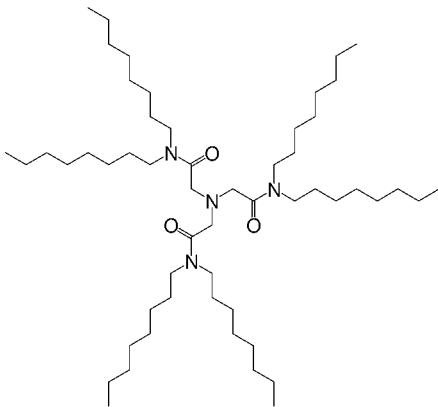
< 実施例 5：スカンジウムの抽出と逆抽出（逆抽出率の硫酸濃度依存性）>

3 価のスカンジウムイオン（Sc（III））を 1000 ppm 含んだ 0.1 M の硝酸水溶液と、下記式で表されるニトリロ三酢酸トリアミドを 0.08 M 含んだ n - ドデカン

50

溶液をそれぞれ準備した。

【化 9】



10

準備した硝酸水溶液と n - ドデカン溶液を等量（容積比）容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$  で 20 分間振とうした。その後、5 分間遠心分離を行って相分離させ、有機相の溶液をサンプリングし、ICP - AES（ICPS - 7510 株式会社島津製作所製）により、Sc（III）の濃度を定量した。

次に分離した有機相の溶液と所定の濃度（0.1 ~ 3.0 M）の硫酸水溶液を等量（容積比）容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$  で 20 分間振とうした。その後、5 分間遠心分離を行って相分離させ、水相の溶液をサンプリングし、ICP - AES（ICPS - 7510 株式会社島津製作所製）により、Sc（III）の濃度を定量して、逆抽出率を決定した。結果を表 1 に示す。なお、逆抽出率は、下記式により算出することができる。

20

【数 2】

$$\text{逆抽出率} [\%] = \frac{(\text{逆抽出後に水相中に逆抽出されたスカンジウム濃度})}{(\text{逆抽出前の有機相中のスカンジウム濃度})} \times 100$$

【表 1】

表 1

硫酸濃度	0.1M	0.2M	0.5M	1.0M	2.0M	3.0M
逆抽出率	99.1%	100%	100%	100%	100%	100%

30

【0034】

< 実施例 6 : スカンジウムの抽出と逆抽出（塩酸による逆抽出） >

硫酸水溶液を 5.0 M の塩酸溶液に変更した以外、実施例 5 と同様の方法により、抽出及び逆抽出を行い、逆抽出率を決定した。逆抽出率は 44.9% であった。

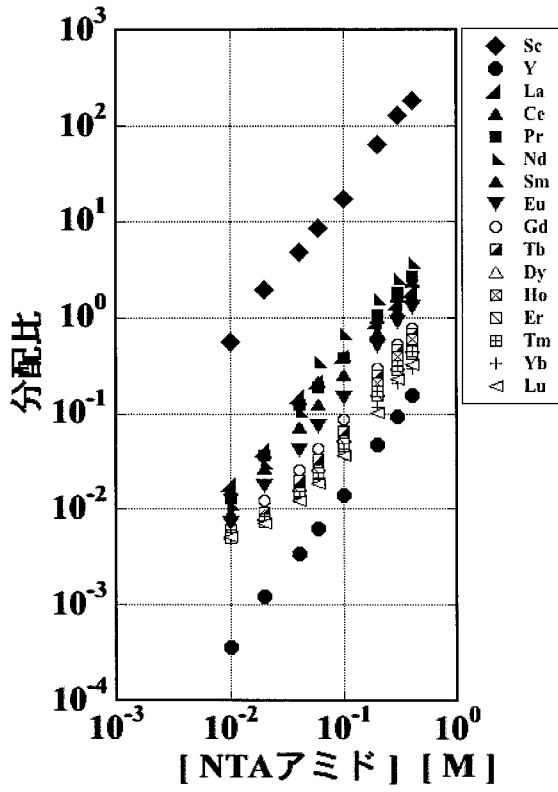
【産業上の利用可能性】

【0035】

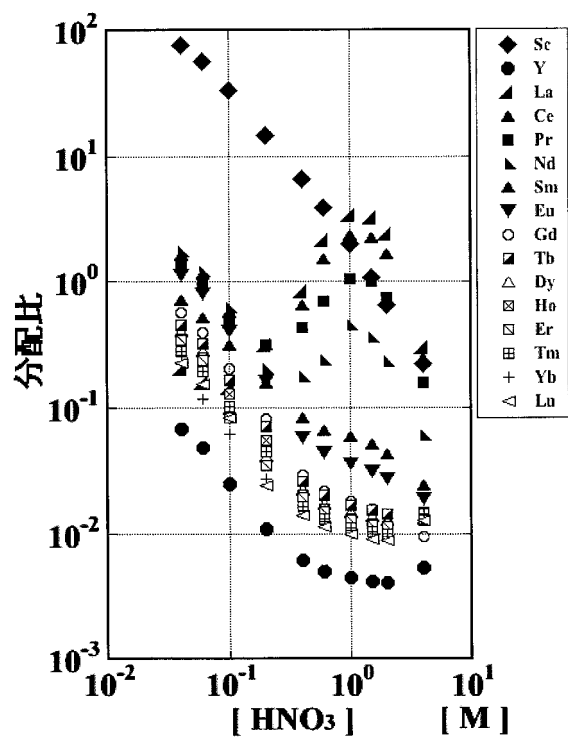
本発明の抽出方法によれば、放射性廃液中に共存するスカンジウムを抽出することができる。特に相互分離が困難な 3 価のスカンジウム（Sc（III））と 3 価のランタノイドを効率的に分離することが可能となり、希土類元素（レアアース）の 1 種であるスカンジウムの生産に応用することができる。

40

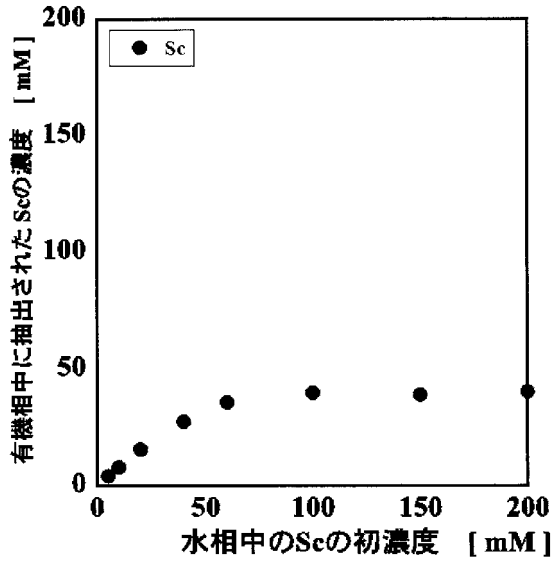
【 図 1 】



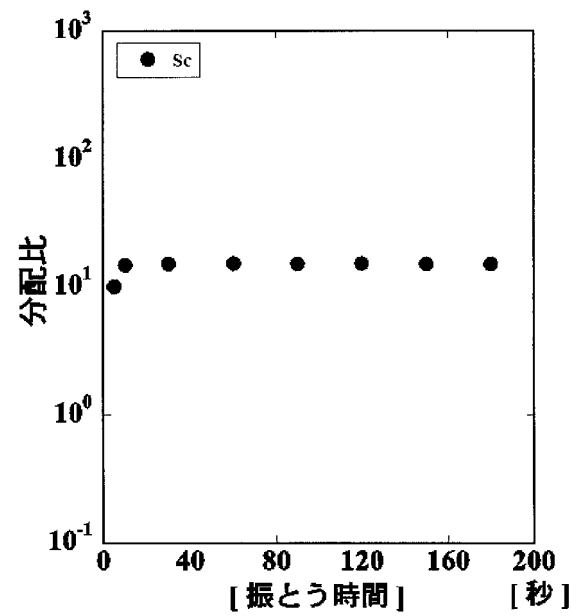
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 英哉

茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内

(72)発明者 松村 達郎

茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内

(72)発明者 国井 茂

東京都中央区日本橋室町四丁目 1 番 6 号 株式会社ケミクレア内

(72)発明者 吉田 貴昌

福島県いわき市泉町下川字大剣 1 - 1 3 3 株式会社ケミクレア小名浜研究センター内

Fターム(参考) 4K001 AA39 DB26