

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4378540号
(P4378540)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int. Cl.		F I	
B 0 1 J 20/26	(2006.01)	B 0 1 J	20/26 E
C 0 2 F 1/28	(2006.01)	C 0 2 F	1/28 B
C 2 2 B 59/00	(2006.01)	C 2 2 B	59/00

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-393720 (P2003-393720)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成15年11月25日(2003.11.25)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2005-152756 (P2005-152756A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年11月16日(2006.11.16)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スカンジウムを捕集回収する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶液中に溶存するスカンジウムを捕集回収するための吸着材であって、高分子基材に反応活性点を生成させた後、リン酸基を有するビニルモノマーを単独又は共グラフト重合させてグラフト鎖を形成することにより金属イオン捕集基を導入することを特徴とする吸着材。

【請求項2】

基材が、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系繊維を材質とする織布、不織布、フィルム、中空糸膜又は糸から製造される、請求項1記載の吸着材。

【請求項3】

スカンジウムを捕集回収した後、溶離剤により洗浄することにより、再利用可能であることを特徴とする、請求項1 または2に記載の吸着材。

【請求項4】

高分子基材に反応活性点を生成させ、リン酸基を有するビニルモノマーを単独又は共グラフト重合させて金属イオン捕集基を導入した吸着材と、スカンジウム溶液とを接触させ、溶液中に溶存するスカンジウムを捕集する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スカンジウムを捕集回収する吸着材とその合成方法に関する。また、本発明

は、捕集したスカンジウムを吸着材から無機酸若しくは有機酸、又は有機溶剤で溶出する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スカンジウムは、地殻での存在量が全元素の中で50番目とほぼ中程に位置する稀少金属である。しかしながら、稀少金属といわれる理由は、その存在量よりも手に入れることが難しいということによる。スカンジウムは、それを主成分とする鉱石の存在量が非常に少なく、スズ鉱やタングステン鉱、ウラン鉱石などに含まれており、主として、ウラン鉱石からウランを抽出する際の副生成物として得られている。そのためスカンジウムの値段は高く、スカンジウムの1000分の1の存在量である金の10倍近い値段が付いている。

10

【0003】

スカンジウムの用途は、値段の高さなどの理由により、まだあまり研究が進んでおらず、わずかに触媒などの用途があるのみであるが、近年電子部品などの素材として重要なスカンジウムを得るために、他の希土類元素や遷移元素などが混合している水溶液中から捕集している経緯がある。

【0004】

スカンジウムの工業的回収技術としては、溶媒抽出法が知られている。しかし、この方法では、大量の溶剤を用いるため経済上の問題があった。また、近年アルキルホスホン酸エステルなどの樹脂を用いて、スカンジウム含有水溶液からスカンジウムを回収する技術が報告されているが、この方法ではSV（空間速度）が一桁と処理速度が遅く、また処理量も低かった（特許文献1、非特許文献1参照のこと）。

20

【0005】

また、キレート樹脂ビーズ内での金属イオンの拡散が律速になること、濃縮率が低いなどの欠点がある。

【特許文献1】特開平1-246328号公報

【非特許文献1】和久井喜人、外2名、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシルエステル含浸樹脂を用いた酸水溶液からの微量スカンジウムの選択的回収(Selective Recovery of Trace Scandium from Acid Aqueous Solution with (2-Ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-Impregnated Resin), 分析化学会誌 (Analytical Sciences), 分析化学会, 1989年4月, 第5巻, p. 189-193

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来のスカンジウム吸着材は、一般的なラジカル重合などで製造されたものや、低分子で構成されたものであるため、吸着時の吸着構造に安定性に乏しく、また、限られた材料（基材）のみでの使用であった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、グラフト重合技術を利用することにより、従来使用されてきた吸着材にかわる、高容量で高効率化を図れるスカンジウム吸着材を開発した。

40

【0008】

すなわち、本発明は、溶液中に溶存するスカンジウムを捕集回収するための吸着材であって、高分子基材に反応活性点を生成させた後、反応性モノマー単独又は共グラフト重合させてグラフト鎖を形成することにより金属イオン捕集基を導入することを特徴とするものである。

【0009】

本発明の吸着材において、基材は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系繊維を材質とする織布、不織布、フィルム、中空糸膜又は糸から製造され、反応性モノマーはリン酸基を有するビニルモノマーである。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明にしたがえば、グラフト重合技術を利用することにより、様々な形状の材料にその吸着機能を付与することが可能である。

本発明のスカンジウム吸着材は、内部で架橋構造をとり、安定した構造をとることから、吸脱着による損傷が少なく繰り返し利用することができる。本発明の吸着材の使用により、従来の溶媒抽出法より工程が削減されることから、処理時間の短縮が可能である。また、本発明の吸着材を使用することにより、ビーズ樹脂を用いた従来の固-液抽出法においてみられた金属イオンの拡散律速を解消することが可能であり、処理に要する場所面積（装置が占める面積）を削減することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、液-液抽出のあと媒体への固定化により目的物質を分離する溶媒抽出法などの多段階を要する従来法とは異なり、特に繊維状の吸着材を基材に用いることにより、スカンジウムを1段階の工程で回収・除去することができるキレート吸着材に関する発明である。

【0012】

本発明は、具体的には、高分子基材にリン酸基を有するモノマーを単独または共グラフト重合し、直接キレート形成基を有する吸着材を合成して得られる吸着材の合成方法である。

20

【0013】

本発明の合成方法は、(1)高分子基材に予め反応活性点を生成させる反応活性点生成反応、及び(2)高分子基材にリン酸基を有する反応性モノマーをグラフト重合するグラフト重合反応の2段階の反応からなる。

(1) 反応活性点生成反応

本発明において、高分子基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維を材質とする織布、不織布、フィルム、中空糸膜又は糸から製造されるものを使用することができる。かかる高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合するため、以下の(a)又は(b)のいずれかの方法により予め反応活性点を生成させる。

【0014】

(a) 放射線照射

予め窒素置換した高分子基材に、窒素雰囲気下、室温又はドライアイスなどによる冷却下で放射線照射する。用いる放射線は電子線又は γ 線で、照射線量は反応活性点を生成させるのに十分な線量であることを条件に適宜決定することができるが、典型的には50~200kGyである。

30

【0015】

(b) プラズマ照射

予め窒素置換した高分子基材に、窒素雰囲気下室温でプラズマを照射する。窒素雰囲気下、10MHz以上の高周波を用いて1~数時間基材を照射する。

(2) グラフト重合反応

本発明の方法においては、高分子基材に反応活性点を生成させた後、反応性モノマーを接触させてグラフト重合を行い、高分子基材に反応性モノマーのグラフト鎖を導入する。

40

【0016】

本発明において使用できる反応性モノマーは、リン酸基を有するビニル反応性モノマーである。かかるモノマーは、具体的には、

モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、

ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、

モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$

50

2、

ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})$ 、

又はこれらの混合モノマーである。

【0017】

混合モノマーを用いる場合、各々のモノマーの混合比は適宜変更することができる。

また、次式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_l\text{OCO-R-CO-OPO}(\text{OH})\text{R}'$

(式中、Rは置換基を有してもよい $(\text{CH}_2)_m$ 又は C_6H_4 であり、R'は水酸基又は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OCO-R-CO-O-}$ 基であり、l、m及びnはそれぞれ独立して1~6の整数である。)を有するモノマーも反応性モノマーとして使用することができる。

10

【0018】

これらの反応性モノマーを用いて高分子基材にグラフト鎖を形成し、キレート形成基を導入する。グラフト重合は窒素雰囲気下で行うことができるが、高いグラフト率を達成するためには雰囲気中の酸素濃度が低いことが好ましい。ここで、「グラフト率」とは、高分子基材にグラフトした反応性モノマーの重量増加分(%)をいう。反応温度は反応性モノマーの反応性に依存するが、典型的には40~60である。反応時間は30分~5時間であるが、反応温度と所望のグラフト率とに依存して決定することができる。モノマー濃度は通常10~30%前後であればよいが、反応温度及び反応時間とともに反応率を決定する因子となるので、適宜決定することができる。

【0019】

20

スカンジウムを捕集回収した後の吸着材は、溶離剤により洗浄することにより、再利用することができる。具体的には、無機酸、有機酸若しくは有機溶剤などの溶離剤により吸着後の金属を吸着材から溶出させ、吸着材を純水で洗浄後、0.5Mの塩酸及び水酸化ナトリウムにそれぞれ1回ずつ交互に1時間浸漬させればよい。

【0020】

以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0021】

実施例1

30

高分子基材として不織布を使用し、リン酸基を有するモノマーとして、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートとジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートが重量基準で70対30である混合モノマーを使用した。この混合モノマーを全モノマー濃度が10~30%になるようにメタノールと純水の混合溶媒(メタノール10~30重量%)とした。

【0022】

高分子基材に室温窒素雰囲気下で電子線を200kGy照射し、照射後の基材を速やかに、予め溶媒と混合させたリン酸基を含有するモノマー溶液に浸漬させ、40~60で3~24時間反応させ、不織布にグラフト鎖を導入した。グラフト率は100~400%であり、60で2時間及び12時間反応させた場合は、それぞれ、90%及び120%であった。リン酸基導入率は4~8mmol/gであった。

40

【0023】

調製した吸着材は、活性化のため、0.5M水酸化ナトリウム水溶液中で1時間、次いで、0.5M塩酸水溶液中で1時間浸漬撈拌したあと、乾燥による活性低下を防ぐため、使用までウェット状態で保存した。使用に際して、洗浄液(純水)のpHが中性になるまで洗浄した。

【0024】

次いで、得られた吸着材(グラフト率150%)を吸着カラム内に充填し、1ppmのスカンジウム溶液(pH=2)を180mL/h($S V=1200 [\text{h}^{-1}]$)の流速で通液させた。その結果、破過点は150前後であり、通液速度を $S V=2600 [\text{h}^{-1}]$ に変化させてもその値はほぼ同じであった(図1)。

50

【 0 0 2 5 】

本実施例により得られた不織布を用いた吸着材は、それ自身でフィルタとしての使用が可能であるとともに、更に様々な形状に加工したり積層したりすることで使用環境が拡大される。

【 0 0 2 6 】

実施例 2

実施例 1 と同様に合成した吸着材（グラフト率150%）について、100ppbのスカンジウム溶液を用いて吸着試験を行った。空間速度（SV）6700 [h⁻¹]において破過点は6000近くであり（図 2）、空間速度を 3 桁にした場合は10000以上であった（図示せず）。

【 0 0 2 7 】

実施例 3

10ppb及び100ppbのスカンジウム溶液中に吸着材を浸漬し温度一定で攪拌した。その結果、接触時間30分でいずれも90%以上のスカンジウムを捕集することができた（図 3）。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】図 1 は、1ppmのスカンジウム溶液をカラム内に充填した吸着材に通液させた際の破過曲線を示す図である。

【図 2】図 2 は、100ppbのスカンジウム溶液をカラム内に充填した吸着材に通液させた際の破過曲線を示す図である。

【図 3】図 3 は、本発明の吸着材によるスカンジウム吸着能の吸着時間依存性を示す図である。

10

20

【 図 1 】

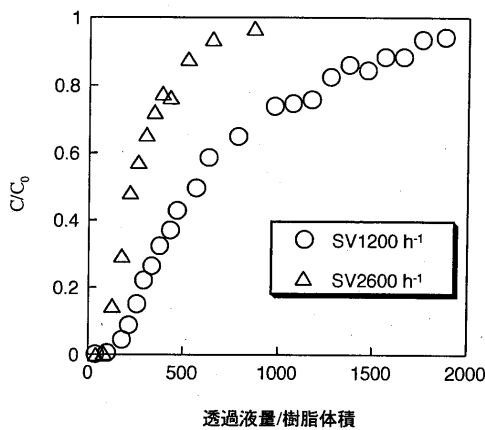


図1 スカンジウムの破過曲線

濃度：1ppm
グラフト率：150%

【 図 2 】

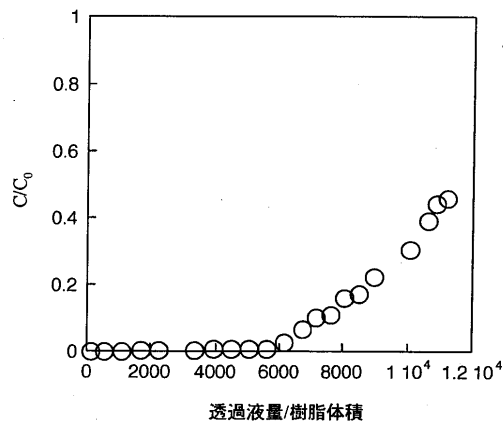


図2 スカンジウムの破過曲線

濃度：100ppb
グラフト率：150%
SV：6700 h⁻¹

【 図 3 】

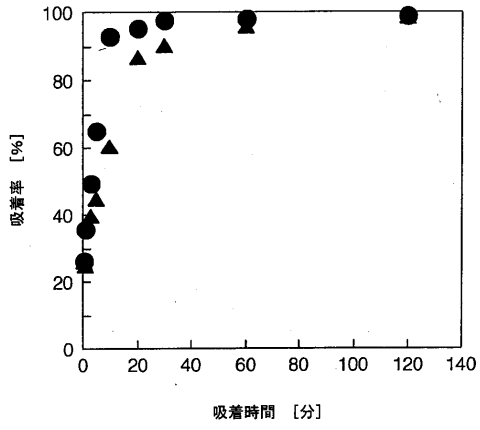
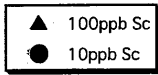


図3 スカンジウム の 吸着時間依存性



フロントページの続き

- (74)代理人 100093713
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 瀬古 典明
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 玉田 正男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 吉井 文男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内

審査官 馳平 裕美

- (56)参考文献 特開平10-183470(JP,A)
特開平01-246328(JP,A)
特開平02-290824(JP,A)
特開昭62-068505(JP,A)
特開平07-062465(JP,A)
特開平01-258740(JP,A)
特開平02-160845(JP,A)
特開平05-057281(JP,A)
特開平05-131120(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/00~20/34
D06M 10/00~11/84
D06M 13/00~15/715
C22B 1/00~61/00