

Title	Studies on Rare Earth Separation Using Chemical Vapor Transport
Author(s)	邑瀬, 邦明
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110031">https://doi.org/10.11501/3110031</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	むら せ くに あき 邑 瀬 邦 明
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 12462 号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Rare Earth Separation Using Chemical Vapor Transport (化学気相輸送法による希土類元素の分離に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 足立 吟也 教授 池田 功 教授 米山 宏 教授 大島 巧 教授 野村 正勝 教授 松林 玄悦 教授 福住 俊一 教授 野島 正朋

### 論文内容の要旨

本論文は、希土類元素の新規な分離法として、希土類ハロゲン化物気相錯体を輸送媒体とする乾式分離プロセスに関する研究をまとめたものであり、緒論、本論6章、および結論からなっている。

緒論では、ハロゲン化物気相錯体のこれまでの応用例を紹介するとともに、本研究の目的と意義、およびその背景について述べている。特に、従来の湿式処理による分離プロセスと比較した本乾式プロセスの簡便さとその有用性に関して詳述している。

第1章では、単純な希土類混合塩化物をモデルに、希土類塩化物-塩化アルミニウム系気相錯体による化学輸送反応を調べ、個々の希土類元素ごとの気相錯体の安定度の序列を明らかにするとともに、温度勾配を用いた気相輸送プロセスによる希土分離が可能であることを見出ししている。

第2章では、希土類塩化物-アルカリ金属塩化物系気相錯体を分離媒体に用いることで、相互分離が極めて困難なプラセオジム-ネオジム系に対しても高い分離能を実現できることを見出すとともに、温度条件、反応時間、収量、および分離能の相関関係を明らかにし、これを化学工学的にもシミュレートし、説明している。

第3章では、希土類精鉱やその処理で得た粗酸化希土を化学気相輸送プロセスの原料として直接使用し、原料の直接塩素化と化学気相輸送を連続的に行うプロセスも可能であることを見出ししている。また、第1章の結果に加え、希土類塩化物-アルカリ金属塩化物系気相錯体に関しても、個々の気相錯体の安定度の序列を明らかにしている。さらに、塩素および四塩化炭素の希土類精鉱に対する塩素化能の違いを、速度論的に考察している。

第4章では、化学気相輸送プロセスのさらなる応用として、希土類を含有するスクラップや重質油フライアッシュからの希少金属回収に適用している。その結果、サマリウム-コバルト型永久磁石材料やランタン-ニッケル水素吸蔵材料から一回の輸送操作で99%以上の純度で金属を分離回収できることを明らかにしている。

第5章では、クヌーセンセルを用いる高温質量スペクトル法により、塩化ネオジム-塩化カリウム系溶融塩と平衡にある気相錯体  $\text{KNdCl}_4$  を始めとする各気相化学種の蒸気圧を明らかにするとともに、得られた熱力学関数をもとに  $\text{KNdCl}_4$  錯体の構造に関する考察を行っている。

第6章では、塩化ネオジム-塩化アルミニウムおよび塩化ガドリニウム-塩化アルミニウム系溶融塩、ガラス、および結晶のラマンスペクトルを測定し、塩中のネオジムイオンおよびガドリニウムイオンが異なる配位数を有することを見出ししている。これをもとに気相錯体  $\text{NdAl}_3\text{Cl}_2$  および  $\text{GdAl}_3\text{Cl}_2$  の構造を考察している。

結論では、以上の研究成果を体系的に述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、希土類ハロゲン化物系気相錯体の生成解離平衡を応用した、希土類元素の新規な気相分離法の開発を目的としたもので、主な結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) すべての希土類塩化物について塩化アルミニウムを用いた化学輸送反応を行い、希土類塩化物-塩化アルミニウム系気相錯体の安定度は希土類のイオン半径の減少、すなわち原子番号の増加とともに高くなることを明らかにしている。
- 2) 温度勾配を設けた反応装置を用い、それを最適化することで、希土類塩化物-塩化アルミニウム系気相錯体の安定度の差を応用した化学輸送反応による希土類元素の乾式相互分離が可能であることを見出している。
- 3) 希土類塩化物-アルカリ金属塩化物系気相錯体を化学輸送反応に用いることで、プラセオジウム-ネオジウム系のような相互分離の困難な系に対しても高い分離能を達成できることを明らかにしている。
- 4) 希土類塩化物-塩化カリウム系気相錯体を用いたプラセオジウム-ネオジウム系の相互分離プロセスにおいて、温度条件、反応時間、収量、および分離能の相関関係を明らかにし、これを化学工学的にもシミュレートしている。
- 5) 適当なカリウム塩を錯形成剤の前駆体として用いることで、希土類精鉱やその処理で得た粗酸化希土を化学気相輸送プロセスの原料として直接使用し、原料の塩素化と化学輸送を連続的に行うプロセスが可能であることを見出している。
- 6) 希土類塩化物-塩化アルミニウム系気相錯体と同様、希土類塩化物-塩化カリウム系気相錯体の安定度も希土類のイオン半径の減少、すなわち原子番号の増加とともに高くなることを明らかにしている。
- 7) 希土類精鉱の一つであるモナザイトの塩素ガスおよび四塩化炭素を用いる塩素化反応を比較検討し、その反応速度を解析し、塩素化能の違いを明らかにしている。
- 8) 希土類を含有するスクラップや超重質油のフライアッシュからの希少金属回収に、本プロセスを適用し、サマリウム-コバルト型永久磁石材料やランタン-ニッケル水素吸蔵材料などから一回の輸送プロセスで99%以上の純度で金属を分離回収できることを明らかにしている。
- 9) 高温質量スペクトル法により、塩化ネオジウム-塩化カリウム系溶融塩と平衡にある気相錯体  $\text{KNdCl}_4$  を始めとする各気相化学種の蒸気圧を明らかにするとともに、圧平衡定数の温度依存性から得られた熱力学関数をもとに、 $\text{KNdCl}_4$  錯体の構造を考察している。
- 10) 塩化ネオジウム-塩化アルミニウムおよび塩化ガドリニウム-塩化アルミニウム系溶融塩、ガラス、および結晶のラマンスペクトルから、塩中のネオジウムイオンおよびガドリニウムイオンが異なる配位数を有することを見出し、これをもとに気相錯体  $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$  および  $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$  の構造を考察している。