

© 1985 ISIJ

希土類元素の選鉱と精製



向井 滋*

Mineral Processing and Refining of Rare Earth Elements

Shigeru MUKAI

1. 緒言

希土類元素は原子番号 57 番のランタン (La) から 71 番のルテシウム (Lu) までの 15 元素にスカンジウム (Sc) とイットリウム (Y) とを加えた 17 元素の総称である。希土類元素は 1800 年代にガス燈に、ついで 1903 年にミッシュメタル (Misch Metal) と鉄との合金である発火合金に用いられ、その後二酸化セリウム (CeO_2) がガラスの研磨材として、また酸化ランタン (La_2O_3) が高級カメラのレンズに使用され、イットリウム、ユーロピウム (Eu) を用いるカラーテレビの出現により、その需要は急激に伸びはじめた。近年、希土類金属とコバルトが原子比 1:5 の割合で構成された RCo_5 すなわち YCo_5 , SmCo_5 , CeCo_5 あるいは $\text{Ce}(\text{CoCu})_5$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$, また純粋金属の代わりにミッシュメタルを用いたもの、 $\text{SmFe}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{1.1}$ などが高性能永久磁力材料として注目を集め、モーター、発電機をはじめ各種の電気機器、機械、計測機器に利用され、また電子計算機の記憶素子の革命といわれる泡磁区材料に、希土類のオルソフェライト (RFeO_3) や希土類ガーネット ($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) あるいは希土類と鉄族との 2 成分から成る非晶質薄膜が出現し、希土類元素は異常ともいえるほどの注目を集めるに至った。

鉄鋼に対しては、顕著な脱酸、脱窒、脱水素、脱硫の効果により、鋼の機械的性質とくに曲げ加工性やじん性の著しい向上および耐酸化性を改善することから、高張力鋼、ステンレス鋼、耐熱鋼などに用いられ、鋳鉄に対しても、黒鉛の球状化を促進し、機械的性質を著しく改善するため、ノジュラー鋳鉄に使用されてきた。

非鉄金属に対しては、ネオジム (Nd) によるマグネシウム合金の高温クリープ特性の改善、イットリウム添加による強力アルミニウム送電線の製造、ガドリニウム (Gd) 添加による強力チタン軽合金の製造などに用いられてきた。

その他、蛍光体、レーザー材料、コンデンサー、ガスセンサー、サーミスター、熱電子放射材、燃料電池、フ

ァインセラミックス、クラッキング触媒、原子炉制御材、原子炉遮蔽材など、用途の開発が盛んに行われ、最近新しいエネルギーとして注目されている水素の貯蔵あるいは運搬などについて研究が進められており、希土類元素については、今後さらに新しい用途の開発が期待されている。

以上のように、希土類元素は 17 種類にも及びそれらは色々な化合物としてまた純粋単一金属あるいは混合希土金属として使用されており、資源の精製法は単純ではない。本文では精製法の概略を、希土類資源からの鉱物の選鉱、精鉱の化学処理による精製、溶媒抽出およびイオン交換法による分離精製にわたって述べる。

2. 希土類資源の世界事情¹⁾

希土類資源の埋蔵量を Table 1²⁾ に示す。希土類資源の埋蔵量は中国を除けば、北米 512 万 t、インド 300 万 t、オーストラリア 48 万 t、ブラジル 57 万 t で、全世界合計 1008 万 t 程度である。しかし、りん鉱石やウラン鉱石からの副産物としての資源がかなりあり、全体で 4700 万 t と推定されている。最近では中国の資源も次第に明らかになり、包頭地区白雲鄂博鉱山に Bastnäsite-Monazite で約 6000 万 t が推定される。また年間生産量は現在約 5 万 t であるところから、今後需要の伸びが著しく増大しても不足するようなことは考えられない。

3. 希土類鉱物

希土類金属やその化合物を含む鉱物は多く、約 200 種類にもおよんでいる。その主なるものを Table 2 に示す。その中でも実際工業的に利用されている原料鉱物は少数で、Monazite, Cerite, Bastnäsite, Gadolinite, Xenotime, Fergusonite, Allanite, Samarskite, Euxenite, Thortveitite ぐらいで、とくにレア・アースの原料としては Monazite, Bastnäsite, Xenotime が代表的鉱物である。イットリウムの原料鉱物は Xenotime, Gadolinite, Fergusonite, スカンジウムの鉱物としては

昭和 59 年 7 月 26 日受付 (Received July 26, 1984) (依頼解説)

* 京都大学名誉教授 工博 (Professor Emeritus of Kyoto University, 16-5 Matsugasaki-Imakaido-cho Sakyo-ku Kyoto 606)

Table 1. Ore reserve of main rare earth deposit in the world.

地 域 国	特 徴 (鉱 床 型, 鉱 床 名, 鉱 物)	埋 蔵 鉱 量* RE ₂ O ₃ (t)	備 考
(北アメリカ) カ ナ ダ	Blind River-Elliot Lake 地区 含ウラン礫岩型, プランネライト・モナザイト, ほかにリチウム鉱床の Oka 地区のバクローア (RE ₂ O ₃ =9%以上)	50 000	Oka 地区は副産物として 多量に含む
ア メ リ カ	Mountain Pass 鉱床 カーボナタイト型, パストネサイト このほか, 漂砂型でもおもにモナザイトの鉱床が South & North Carolina 州, Idaho 州, 大西洋岸 Hilton Head 島 (South Carolina 州) などに分布 Mineville (N.Y.), Dover (N.J.) の磁鉄鉱床にパスト ネサイト, ゼノタイム, 含希土アパタイトなど	5 000 000 72 000 —	世界最大で生産量も最大 Idaho 州ではゼノタイム も含む 副産物のレア・アース 多量
(南アメリカ) ブ ラ ジ ル	大西洋岸その他の漂砂型, モナザイトを主とする ほかに Morro do Ferro, Araxa にアルカリコンプレ ックス型でアラナイト, パストネサイトなど	180 000 390 000	実際には鉱量はさらに 大きい
(アフリカ) ナイジェリア エ ジ プ ト マ ラ ガ シ ー	いずれも漂砂型でモナザイトを主とする	エジプト 120 000 マラガシー 60 000	ナイジェリアはトーラ イトも含む砂すず鉱床
(アジア) イ ン ド	Travancore 地区の漂砂鉱床 (海浜) Bihar 州, West Bengal 州の漂砂鉱床 (河岸), いずれもモナザイト	3 000 000 —	インド全土で 5 000 000t といわれ 鉱量はきわめて大
ス リ ラ ン カ マ レ ー シ ア 韓 国 中 国	西, 北東海岸一帯の漂砂型でモナザイト 砂すず鉱床の副産物としてモナザイトを主とする 漂砂型でモナザイトを主とする 高温交代鉱床で赤鉄鉱, 磁鉄鉱の鉱床にもなつて いる, 白雲頸博 (包頭) に産出する	6 000 — 54 000 ぼう大な量	ゼノタイムも生産される 世界中の5倍量といわれ る大鉱床
(オセアニア) オーストラリア	Queensland と New South Wales 州の海岸, 漂砂 型モナザイト Mary Kathleen ウラン鉱床の副産物としてアラナイ トを主とする	480 000 —	ルチル, ジルコン, イルメナイトなどの 副産物として生産 将来期待できる
		合 計 10 082 488**	

* モナザイトは RE₂O₃ (レア・アース酸化物) として 60% を含むものとし, ユークセナイトは, RE₂O₃ 15% を含むものとして処理してある。

** 合計には, アメリカ, 南アメリカ, アフリカ, アジアの小鉱床を含む国や地域のものを含めている。また, この中には中国分の鉱量は含まれていない。

Thortveitite が主要鉱物となる。その他タングステン鉱石 (米国, ソ連) から副産物としてスカンジウムが回収されている。また, 粘土, 錫石, 堆積型鉄鉱石, ポーキサイト, 含ニッケルラテライトなどには 20~100 g/t, 石炭の灰分には 20~390 g/t, アルミニウム製錬の赤泥にも 24 g/t の Sc が含まれており³⁾, これらからのレア・アースの回収も今後研究されなければならない。

4. Monazite の選鉱

Monazite は, 花崗岩やペグマタイトが風化した際に抗風化作用をもつ重鉱物が, 現地あるいは流水作用によ

り河川や海浜に濃集して形成した砂鉱床中に存在する場が多い。したがって, 通常はイルメナイト, ジルコン, ルチル, ガーネット, 錫石, 砂金, 白金などの重鉱物とともに産出する。

採掘方法は, 大きな鉱床ではドレッジャー (Dredger) で採掘し, ドレッジャーの上でウォッシングや簡単な比重選鉱を行い, 重砂を濃縮したのち選鉱場へ流送する。部分掘をする鉱床では, ブルドーザーやスクレーパーを使用し, また高圧ジェット水を用いてスラリーとして採掘する。

Monazite の選鉱は通常つぎの手順で行われる。採掘

Table 2. Rare earth elements bearing minerals.

(1) 酸化物 セリアナイト	Cerianite (Ce, Th) O ₂ ……Nb, La, Y 等を含有
(2) ふつ化物 ふつ化セリウム石 イットロセライト イットロ螢石	Fluocerite (Ce, La, Nd) F ₃ Yttrocerite (Ca, Ce, Y) F ₂ ……螢石の Ca を Ce, Y で一部置換 Ce>Y Yttrofluorite (Ca, Y, Ce) F ₂ ……Y>Ce
(3) 炭酸塩及びふつ化炭酸塩 アンシライト バストネサイト ドーベライト パリサイト シンチサイト	Ancylite (Ce, La) ₄ (Sr, Ca) ₃ (CO ₃) ₇ (OH) ₄ ·3H ₂ O Sr>Ca (Ca>Sr のものは Calsioancylite) Bastnaesite (Ce, La) (CO ₃) F Doverite CaY (CO ₃) ₂ F Parisite (Ce, La) ₂ Ca (CO ₃) ₃ F ₂ Synchysite (Y, Ce) Ca (CO ₃) ₂ F
(4) 珪酸塩 褐 礫 石 セノサイト セライト ガドリナイト ハットナイト スチルベライト ターレナイト トーライト ソートベイト ジルコン	Allanite (Ca, Ce, La, Th) ₂ (Al, Fe, Mg) ₃ Si ₃ O ₁₂ ·(OH)……Y を含有 Cenosite Ca ₂ (Ce, Y) ₂ Si ₄ O ₁₂ CO ₃ ·H ₂ O Cerite (Ca, Mg) ₂ (La, Ce) ₈ (SiO ₄) ₇ (OH, H ₂ O) ₃ Gadolinite Be ₂ FeY ₂ O ₂ (SiO ₄) ₂ Huttonite ThSiO ₄ Stillwellite (Ce, La, Ca) BSiO ₆ Thalénite Y ₂ Si ₂ O ₇ Thorite Th (SiO ₄) _{1-x} (OH) _{4,x} Thortveitite (Sc, Y) ₂ Si ₂ O ₇ Zircon ZrSiO ₄ ……Fe, Y, U, Th, Pb, Hf, P 等を含む
(5) リン酸塩 りん灰石 ブロッカイト フローレンサイト モナズ石 ラドフェーン ワインシェンカイト ゼノタイム	Apatite Ca ₅ (PO ₄) ₃ F……希土類元素を含むものあり Brockite (Ca, Th, Ce) (PO ₄)·H ₂ O Florencite CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ ……Y が Ce を置換することあり, その他の希土類元素も含まれる Monazite (Ce, La, Nd, Th) PO ₄ ……通常 4~9% の ThO ₂ を含む Rhabdophane (Ce, La) (PO ₄)·H ₂ O Weinschenkite (Y, Er) (PO ₄)·2H ₂ O……Y を Yb, Dy, Sm, Ce が置換する Xenotime YPO ₄ ……Y を U, Th がしばしば置換する
(6) ニオブ・タンタル・チタンを含む複雑酸化物 ブラネライト エシナイト ブライオライト ユークセナイト ポリクレーズ フェルグソナイト フォルマナイト ロパライト ベタファイト マイクロライト パイロクロア サマルスカイト イットロタンタライト	Brannerite (U, Ca, Ce, Th, Y) (Ti, Fe) ₂ O ₆ Aeschnite (Ce, Ca, Fe, Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆ Priorite (Y, Er, Ca, Fe, Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆ } 同族 Euxenite (Y, Ca, Ce, U, Th) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆ ……Nb>Ta } 同族 Polycrase (Y, Ca, Ce, U, Th) (Ti, Nb, Ta) ₂ O ₆ ……Ti 多し } 同族 Fergusonite (Y, Er, Ce, Fe) (Nb, Ta, Ti) O ₄ Formanite (Y, Er, Ce, Fe) (Ta, Nb, Ti) O ₄ ……Ta>Nb } 同族 Loparite (Ce, Na, Ca) (Ti, Nb) ₂ O ₆ ……灰チタン石の希土類元素を多く含む型 Betafite (U, Na, Ca) ₂ (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆ ·(OH)……U ₃ O ₈ 15~20% Microlite (Na, Ca) ₂ (Ta, Nb) ₂ O ₆ (O, OH, F)……Ta>Nb } 同族 Na, Ca を U, Pyrochlore (Na, Ca) ₂ (Nb, Ta) ₂ O ₆ (OH, F)……Nb>Ta } 同族 Na, Ca を U, 希土類で置換 Samarskite (Y, Er, Ce, U, Ca, Pb, Th) (Nb, Ta) ₂ O ₆ ……Nb>Ta } 同族含む, Yttrotantalite (Fe, Y, U, Ca) (Ta, Nb, Zr, Sn) O ₄ ……Ce, Th } 同族含む, Ta>Nb

されたスラリーをスクリーンに通し、ゴミや石を除いた後、ジグ (Jig) やテーブル (Table) あるいはスパイラル・コンセントレーター (Spiral Concentrator) などを用いて、重い砂粒鉱物を石英や石英質鉱物から分離濃縮する。得られた重砂は乾燥し、静電選鉱および高磁力磁選で処理して種々の鉱物に分離する。まず静電選鉱により、導体と不導体とに分け、それぞれを高磁力磁選で処理して非磁着物と磁着物に分ける。導体産物の磁選では、非磁着物に錫石、磁着物にイルメナイトが採取され

る。不導体産物の磁選では非磁着物にジルコン、磁着物に Monazite が採取される。これが Monazite の基本的な選鉱系統であり、選鉱工場によりこの系統を複雑にしたり、修正したりしている。Fig. 1 にオーストラリアの Associated Mineral Consolidated Ltd. の South Port 選鉱工場の選鉱系統を示す。図中の H. T. ROLL は静電選鉱機である。Fig. 1 に見られるように、基本的な系統が繰り返し使用されている。ここでは Monazite のほかに、ルチル、イルメナイト、ジルコンが生産されて

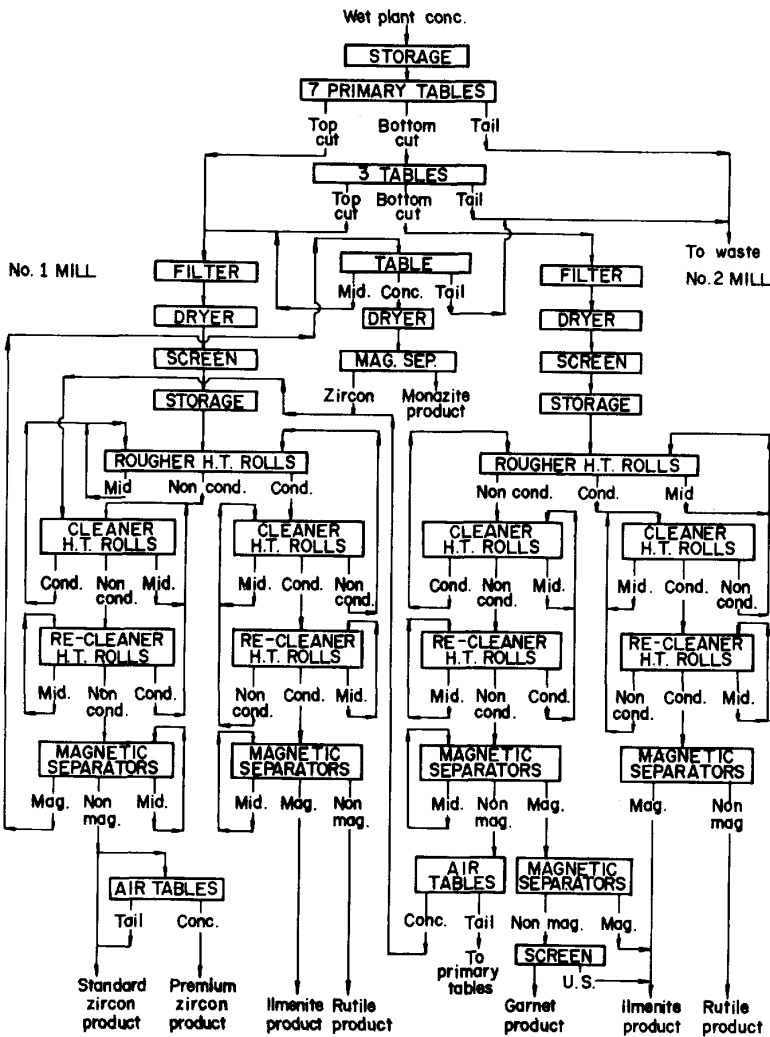


Fig. 1. Flowsheet of Southport separation plant of Associated Minerals Consolidated Ltd.

いる。

上記の比重選鉱、静電選鉱、磁選による Monazite の選鉱には粉鉱処理に問題がありかつ収率が低い。したがって浮選法の適用が望ましいが、従来 Monazite の浮選は困難と考えられていた。最近 U. S. PATENT⁴⁾に浮選の可能なことが示された。すなわち、アミン系の陽イオン捕収剤とでん粉あるいはでん粉質物質を添加して酸性で浮選する方法である。でん粉の添加は鉄マンガン重石、ルチル、錫石などから Monazite を選択的にかつ経済的に分離採取する。Monazite 44% を含む粗精鉱について行われた浮選の結果、Monazite 95.1% の精鉱が実収率 89.2% で得られている。この方法は Xenotime の浮選にも応用され得るものと思われる。

5. Bastnäsite の浮選

1949 年アメリカ、カリフォルニアの Mountain Pass に近い Clark Mountain で当時世界最大の Bastnäsite 鉱床が発見されて以来、Bastnäsite 採取のための多くの研究が行われ、その結果高温浮選により Bastnäsite を採取することに成功し、現在 Mountain Pass の選鉱工

場で、浮選により Bastnäsite 精鉱の採取が行われている⁵⁾。

鉱石は多くの炭酸塩と重晶石およびいくらかの石英を含んでいる。粗鉱品位は RE_2O_3 7~10% である。希土類鉱物は Bastnäsite であり、Ce, La, Nd, Pr などのふつ素炭酸化合物である。

原鉱石は粉碎されたのち、適当な条件剤が加えられ、沸騰後浮選機に送られる。ここで高温パルプの浮選が行われる。高温浮選は、捕収剤である脂肪酸を完全に Bastnäsite に吸着させ、重晶石と方解石を選択的に抑制する。とくに重晶石の浮遊性が $48^\circ C$ 以上で低下するという性質を利用したものである。方解石の抑制には Orzan A (Ammonium lignin sulphate) が用いられている。粗選フロスは5段精選が行われ、5段回目の精選フロスは最終精鉱になる。

つぎに、フロスに混入した方解石を溶解するため、浮選精鉱は塩酸で浸出され、浸出残渣は焙焼に送られ、ここで Bastnäsite の CO_2 を焼散させ、 RE_2O_3 90% 以上の製品になる。Table 3 に粗鉱および選鉱産物の品位を示す。この RE_2O_3 90% 以上の選鉱最終産物は酸欠

Table 3. Some pertinent facts on Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass Mill.

Mill Feed	7 to 10 percent rare earth oxide
Rougher concentrate	35 percent rare earth oxide
1st cleaner concentrate	45 percent rare earth oxide
2nd cleaner concentrate	50 percent rare earth oxide
3rd cleaner concentrate	55 percent rare earth oxide
4th cleaner concentrate	60 percent rare earth oxide
5th cleaner concentrate	63 percent rare earth oxide
Acid leached concentrate	72 percent rare earth oxide
Roasted concentrate	Plus 90 percent rare earth oxide
Crushing capacity	25 tons per hour
Grinding capacity	150 tons per day

理におくられ、Ce 分をろ別後、溶解中の希土類は溶媒抽出法によつて分離、採取される。酸処理および溶媒抽出は後に章をあらためて述べる。

その後、U. S. Bureau of Mine の Reno Research Center で、Mountain Pass 選鉱工場の成績の向上を目的として、Bastnäsite の浮選に関する研究が大々的に行われた⁶⁾。

その結果、粗選の最適条件は、パルプ温度 40~50°C、捕収剤として Westvaco L-5 (脂肪酸と resin の混合物、5% Resin acid) 0.4 lb/t、抑制剤として Orzan 805 (NH₄-lignin sulphonate) 5 lb/t、NaF 6 lb/t、pH 調節剤として Na₂CO₃ 12 lb/t、条件剤の conditioning time 10 min、捕収剤の conditioning time 6 min であることが示された。この最適条件を用いて行われた浮選試験の結果、精鉱品位 RE₂O₃ 58.7%、実収率 67% が得られている。

以上の U. S. Bureau of Mine の研究の結果は、現在の Mountain Pass の操業に大幅に取り入れられているものと思われる。

最近、FUERSTENAU と PRADIP⁷⁾ は、Octylhydroxamate は Bastnäsite の捕収剤として極めて優れていることを報告している。また向井、今西、隈元⁸⁾ は中国包頭地区の複雑鉱石の浮選に関する研究の結果、Bastnäsite の捕収剤として Alkyl-Sulphosuccinate、抑制剤として珪酸ソーダおよびアルミニウム塩を使用して、RE₂O₃ 69.8~75.06% という極めて高品位の精鉱が安定して得られることを確かめている。

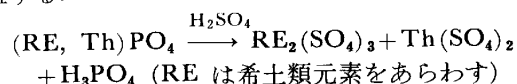
6. 選鉱精鉱の化学処理

選鉱によつて得られた精鉱から希土類元素 (ランタニ

ド、Lanthanide) を取り出すには鉱石を分解しなければならない。その処理法として酸分解法とアルカリ分解法がある。

6.1 Monazite の硫酸分解法⁹⁾¹⁰⁾

Monazite 精鉱に 2~3 倍量の濃硫酸を加え、200~300°C で 2~3 h 加熱分解する。ペースト状の反応生成物を、冷却してから、浸出槽中の冷水中に、温度が 30°C 以上にならないように注意深く加える。希土類およびトリウムの硫酸塩は水に溶解し、シリカ、イルメナイト、ジルコンなどは不溶解物として残る。これはろ過して分離する。

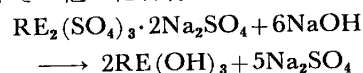


ろ液にアンモニア水を加え微酸性とし、トリウムに対して化学当量の 1~1.2 倍のピロリン酸ソーダの 10% 溶液を加えると、トリウムはピロリン酸トリウムとなり沈殿する。これをろ別してトリウムと希土類を分離する。



この溶液に、Na₂SO₄ を RE₂O₃ 1M : Na₂SO₄ 4M の割合で加えると、Ce 族希土は希土硫酸ナトリウム複塩 (2Na₂SO₄RE₂(SO₄)₃·2H₂O) となり析出し、ろ過、水洗により硫酸、りん酸などから分離する。この沈殿は安定で、貯蔵および処理が容易なので希土中間物として利用される。

複硫酸塩沈殿はステンレス鋼の槽に入れ、苛性ソーダ水溶液を理論量より 10% 過剰に加えて 30 min 間煮沸すると、希土類の水酸化物が得られる。得られた希土水酸化物はさらに扱いやすい中間製品で、このものから塩化物やその他の化合物をつくることができる。



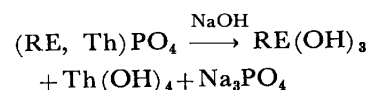
複硫酸塩を析出させて希土類を分離する方法とは別に、シュウ酸溶液を加え、希土シュウ酸塩として分離、採取する方法もある。



以上のほかに、硫酸分解液から希土、Th を分離する方法として溶媒抽出法がある。これについては後に述べる。

6.2 Monazite のアルカリ分解法⁹⁾¹⁰⁾

モナズ石をアルカリ分解する際に、アパタイトとして存在するカルシウムを除去するため、まず 8N 硝酸または塩酸と煮沸しなければならない。次に精鉱を苛性ソーダ溶液中 (鉱石 1 : 苛性ソーダ 1.5 : 水 1.7) に投入して 3 h 保持すれば、モナズ石はトリウムと希土の混合水酸化物と第 3 りん酸ソーダとに分解する。



これを熱いうちにろ過し、りん酸塩を除去する。

熱ろ過溶液は沸騰点が 137°C になるまで濃縮すれば、りん酸ソーダは結晶となつて析出する。苛性ソーダは濃溶液になる。これをろ過してりん酸ソーダは商品にする。苛性ソーダはリサイクルする。

一方、トリウムと希土を主成分とする水酸化物ケーキは濃塩酸を加えて熱浸出し、マグネシアまたはアンモニアを加えて pH を 5.6 までゆつくり上昇させれば、塩基度の差により、希土水酸化物は溶解し、トリウム水酸化物は不溶解物として残る。これはろ別したのちトリウム(ウラン含む)の水酸化物は硝酸溶液とし、TBP による溶媒抽出法でトリウム、ウランを精製する。希土類は水酸化物として沈殿させ、ろ過、乾燥し、セリウム二酸化物とする。

塩基度の差を利用する方法とは別に、トリウム、希土混合水酸化物を pH 9.5~10.0 程度の Na_2CO_3 水溶液で抽出する方法がある。トリウムは CO_3^{2-} と一種の錯体をつくつて水溶液に入る。この方法を4回くり返すとトリウムの 99.8% を回収することができるといわれている。

6.3 Bastnäsité の処理¹¹⁾

Molycorp 社の Mountain Pass 選鉱工場から得られたバストネサイトの精鉱は焙焼され、この工程で炭酸塩は分解し、セリウムは4価に酸化する。焙焼産物は塩酸浸出槽に送られる。セリウム以外の希土類は可溶であり、不溶性のセリウムと分離することができる。セリウム分はろ別後、乾燥され、セリウムコンセントレートとして商品化される。

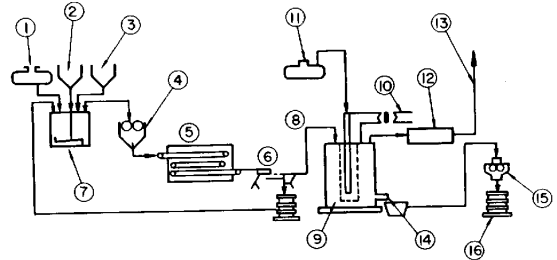
溶解した他の希土類は溶媒抽出法により、粗ランタンケーキ、ユーロピウムコンセントレート、サマリウム、ガドリニウムケーキなどに分離されて商品化される。

6.4 Bastnäsité の直接塩素化法¹²⁾

バストネサイトを直接塩素化する方法が Goldschmidt 社で開発された。この方法は、面倒な脱水処理を行うことなく、熔融、電解できる無水塩化物を得ることができるほか、原鉱石中に含まれる不純物の大部分を塩素化し、揮発除去できる利点を有している。

この方法の系統図は Fig. 2 に示す。原鉱石を 80 mesh 以下に粉碎し、活性化したカーボン、少量のバインダーと水とを混合してブリケットマシンで小粒に形成する。バンド・ドライヤーを経て塩素化炉に投入される。反応帯の温度を $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に厳密に保持する。炭素の存在で塩素ガスを通すと希土塩化物が生成し、溶融点以上に維持するので炉底に集まる。これは炉床にあるタップホールから時々取り出される。タップホールから取り出された希土塩化物は固化後粉碎され、熔融塩電解法による Misch Metal 製造の原料に供される。

反応帯は高温で塩素と接触するので、ほとんどすべての金属、セラミックス、グラファイトも浸食されて使用



① Binder, ② Carbon, ③ Bastnäsité ore, ④ Briquette machine, ⑤ Belt dryer, ⑥ Vibrating screen, ⑦ Mixer, ⑧ Raw material pellet, ⑨ Chlorination furnace, ⑩ Power supply transformer, ⑪ Chlorine gas, ⑫ Combustion chamber, ⑬ Exhaust gas, ⑭ Tap hole, ⑮ Crusher, ⑯ Rare earth chloride

Fig. 2. Flowsheet of direct chlorination process.

できないので、無定形炭素の円筒をしばしば交換して使用する。

6.5 Xenotime の分解法¹³⁾

ゼノタイムはモナズ石と同様希土りん酸塩鉱物である。したがって分解精製法は基本的にはモナズ石処理法と同じである。

400°C の熔融苛性ソーダ浴にゼノタイムの粉末を徐々に加える。反応終了後放置して常温にまで冷却する。反応物は水で浸出する。りん酸ソーダ、過剰の苛性ソーダは水に可溶であり除かれる。不溶解物である希土水酸化物はろ別して少量の塩酸で溶解する。シリカなどの不溶解残渣をろ別したのち、溶液にシュウ酸を加えて希土シュウ酸塩として回収し、 900°C で焼成し、イットリウムコンセントレート (Y_2O_3) として商品化する。

7. 溶媒抽出法による希土類元素の分離、精製

溶媒抽出法は、互いに混じり合わない2液相間(一般には水相と有機相)における物質の分配を利用する方法であり、元素を分離するための最も有力な手段の一つとして知られている。溶媒抽出法の冶金的応用の最初は1945年頃から高純度を必要とした核燃料の処理であるが、その後各種の金属たとえば Nb と Ta の分離、Zr と Hf の分離さらに一般金属(たとえば Cu, Ni, Co,

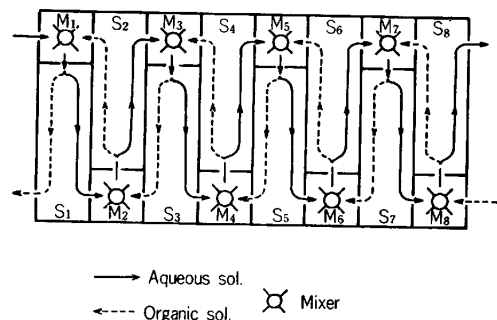


Fig. 3. Streams of aqueous and organic solutions in the mixer-settler.

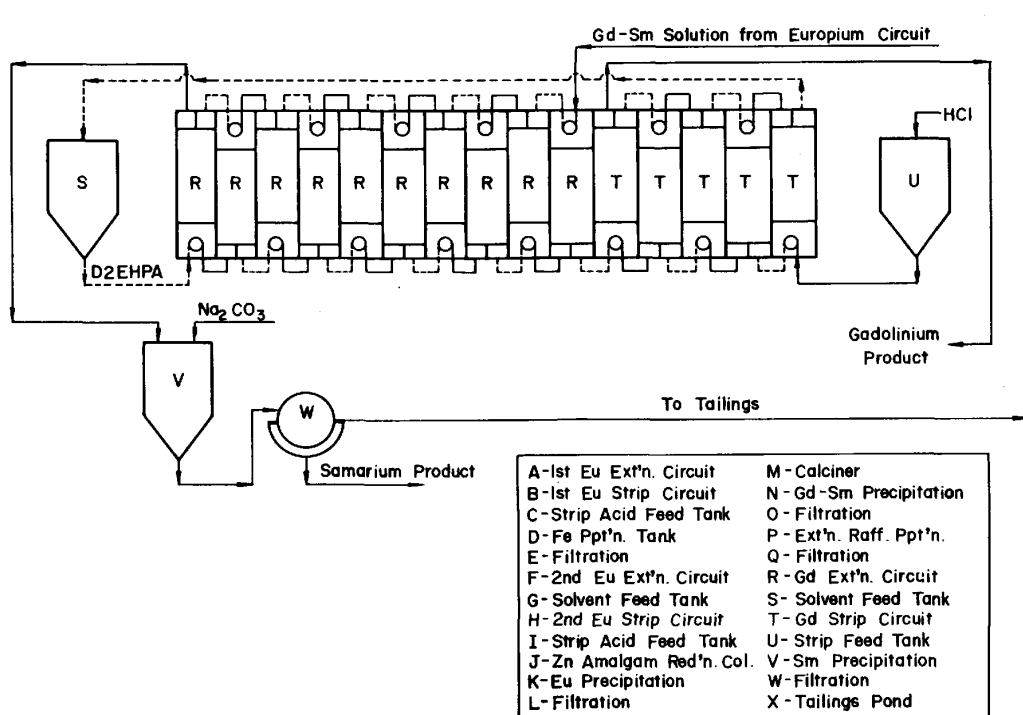
Zn) の分離, 精製に用いられ, 最近, 希土類元素の分離, 精製にも応用されている。

溶媒抽出は, 普通, 抽出 (Extraction), 洗浄 (Scrubbing), 逆抽出 (Stripping) の三つの工程から構成される。抽出は, 抽出剤を希釈剤で希釈した有機溶媒と目的成分たとえば金属元素を溶解した水溶液とを混和接触させ, 目的成分を有機相に抽出する工程であり, 洗浄は, 目的成分を抽出した有機相を洗浄して, 同時に抽出された不純物を除く工程である。逆抽出は, 有機相に抽

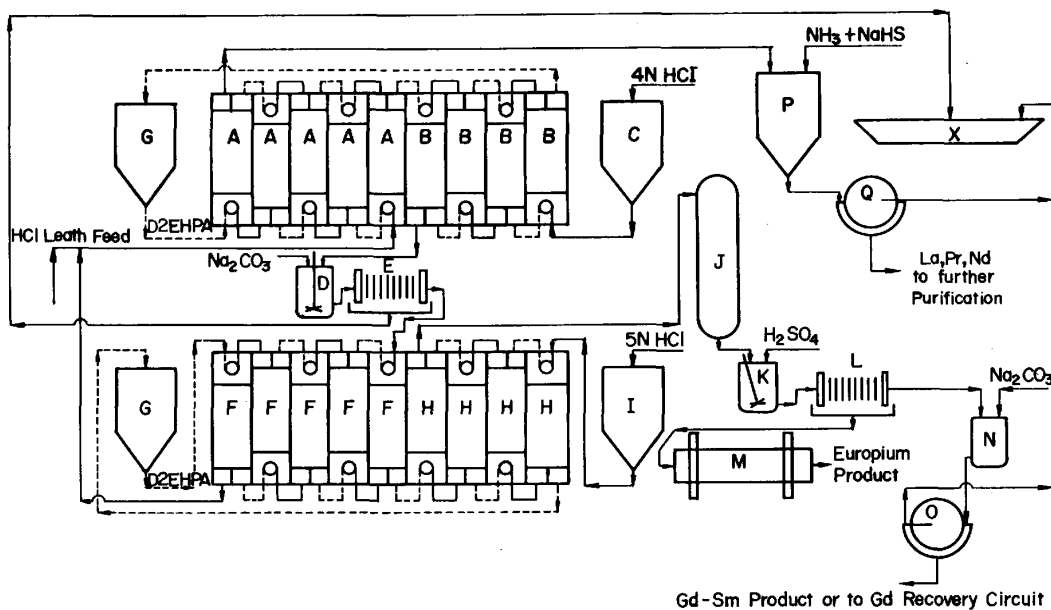
出された目的成分を, 酸などを使用し, 有機相と水相とを混和接触させて水相に逆抽出する工程である。洗浄の工程は省略されることがある。

溶媒抽出の装置は, 主として(1)ミキサー・セトラ型(2)ロータリー・ディスク・カラム型(3)パルス・カラム型の3種であり, このうち, ミキサー・セトラ型が広く用いられている。

ミキサー・セトラは混和室と静置室から成っている。混和室では有機相と水相の混合接触が行われ, 静置



(a)



(b)

Fig. 4. Molycorp Mountain Pass rare earth circuit.

室では 2 相の静置分離が行われる。

一般に、抽出操作は 1 回行っただけでは目的成分の抽出は十分ではない。したがって抽出効果を累積させる必要があり、多段向流接触を行わねばならない。Fig. 3 はミキサー・セトラー内の水相、有機相の流れを示したものである。この図は 8 段のミキサー・セトラーであるが実際には数 10 段におよぶものもある。逆抽出の場合も同様である。

希土類の溶媒抽出に使用されている抽出剤は D2EHPA (di-2-ethyl hexyl phosphoric acid), Amine 336 [R_3N ($R=C_{10}\sim C_{12}$)], TBP (tri-butyl phosphate) などであり、普通ケロシンなどの希釈剤にうすめて使用する。

D2EHPA による希土類元素の抽出されやすさは原子番号とともに増加する。pH 1 における硝酸塩溶液からの Amine 336 による希土類元素の抽出されやすさは D2EHPA の場合とは逆で、La の方が Lu より抽出されやすい。

ランタン族元素 (Lanthanide) の隣接 2 元素間の分離係数は、抽出剤の種類にもよるが、1.5~2.5 程度である。

つぎに、溶媒抽出による希土類元素の分離、精製の行われている代表的なプラントのプロセスを紹介する。

7.1 Mountain Pass における希土の精製

Molycorp of America¹⁴⁾ では、Mountain Pass の選鉱工場で得られた精鉱を焙焼し、ついで塩酸浸出し、不溶解の CeO_2 をろ別した溶液から、Eu および他の希土類元素を溶媒抽出により、分離採取する工場が 1965 年から操業に入った。

塩酸浸出液には酸化物換算で 100 g/l の希土類が含まれている。溶液は清澄化ののち、pH 1.0 に調整され、

65°C に加熱される。この液には 0.2 g/l の Eu が含まれている。この液は再清澄化ののち Eu 抽出系に送られる。Eu 抽出系の系統図は Fig. 4 (b) に示される。

10% D2EHPA, 90% ケロシンから成る溶媒が用いられ、5 段のミキサー・セトラーで抽出が行われる。抽出率は 98% である。逆抽出は 4N HCl を用い、4 段で行われる。逆抽出で得られた液には 10~20 g/l の Eu が含まれている。この液には鉄も含まれているが、ソーダ灰で pH を 3.5 に調整することにより沈殿、除去される。中和、ろ過ののち、5 段のミキサー・セトラーの第 2 抽出系に送られる。抽出剤には D2EHPA が用いられる。第 2 抽出系で Eu の純度はさらに上昇する。抽残水相 (Raffinate) に軽希土が残る。これは最初の系にリサイクルされる。

Eu および他の重希土類を抽出した溶媒相は、4 段で 5N HCl で逆抽出される。逆抽出された水相は亜鉛アマルガムのカラムに送られ、Eu は 2 価に還元され、硫酸塩として他の希土類から沈殿、分離される。これは焼成され、得られた酸化物は 99.95+% の純度である。

Eu を分離したあとの液には Sm および重希土と Y が含まれている。この液は、再び D2EHPA を抽出剤とした 10 段の抽出回路ついで 5 段の逆抽出回路に送られ、ここで Gd は純粋な形で回収され Gd_2O_3 となる。抽残液はソーダ灰で中和され、Sm が沈殿、 Sm_2O_3 として採取される。操業系統は Fig. 4 a に示される。水相に残存している希土類は更に処理されるまで貯えられる。

Eu 抽出系の抽残液には La, Pr, Nd が含まれている。これは NH_3 および NaHS で中和され、さらに処理されるまで貯えられる。Molycorp はコロラドの Louviers に別の設備を有しており、ここでは Gd, Tb,

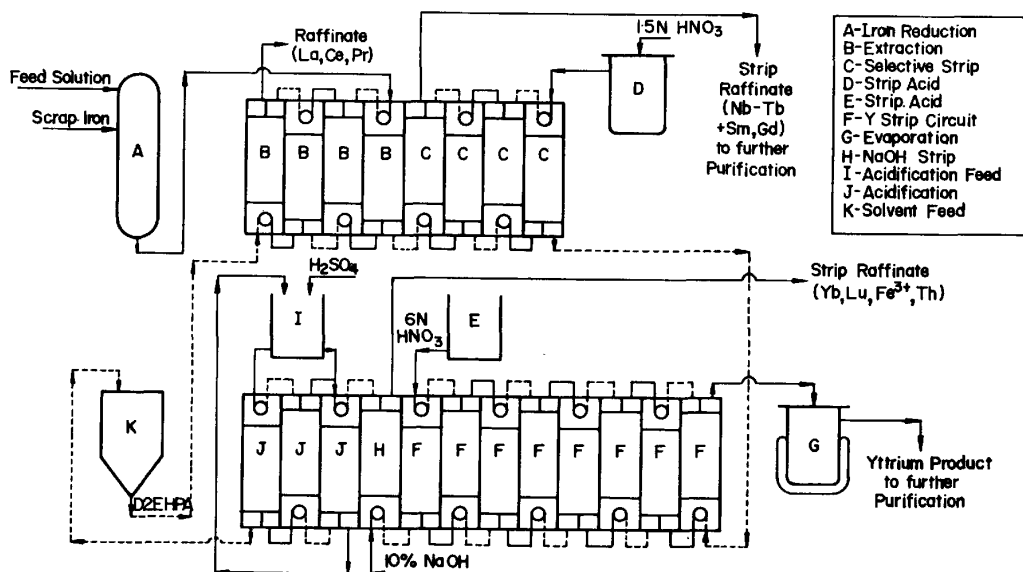


Fig. 5. Megon rare earth circuit.

Dy, Ho, Er, Tm, Yb, La および Y の副産物を生産している。

7.2 ノルウェイ Megon Co. の希土の溶媒抽出

Megon Co. の溶媒抽出の操業の系統は Fig. 5 に示す¹⁵⁾。希土類のりん酸塩であるゼノタイム精鉱を水に可溶性硫酸塩にかえるため、精鉱を濃硫酸に浸し、300°C に加熱して硫酸塩にかえ、水で浸出する。かくして得られた希土類の水溶液は清澄化後、Shell Sol T を希釈剤にした D2EHPA 30% の溶媒によつて抽出される。

給液は4段のミキサー・セトラーに送られる。ここで Nd のいくらかと重希土と Y が抽出され、La, Ce, Pr は抽残液に残る。有機相は 1.5 N HNO₃ で逆抽出され、Nd-Tb 群が水相に分離される。この中に多量の Sm と Gd が含まれている。この逆抽出水相はさらに処理されるために一時貯えられる。

Y は逆抽出されず有機相に残る。この有機相は 6 N HNO₃ による8段の逆抽出回路に送られ、Y は重希土の大部分とともに逆抽出される。逆抽出によつて得られた水相は蒸発、濃縮され Y 100~150 g/l の溶液になる。この Y 溶液は第4級アンモニウム塩により多段抽出され、ついで酸性の水で逆抽出され Y を含む水相が得られる。これはシュウ酸による沈殿、ついで乾燥、焼成を経て Y₂O₃ になる。その純度は 99.999% である。

6 N HNO₃ による逆抽出で、Yb と Lu はなお有機相に残っている。これは 10% NaOH で逆抽出され分離される。有機相は酸性にされ抽出用としてリサイクル

される。

7.3 Denison Mine の希土の溶媒抽出

Denison Mine¹⁶⁾ ではウランをイオン交換法により採取したあと、溶液から希土類を溶媒抽出法によつて採取している。操業の系統図は Fig. 6 に示される。

ウラン回路からの pH 2 の溶液は Pachuca Tank で空気および石灰と混合される。空気混和は鉄を酸化させるため、石灰添加は pH の調整のためである。Pachuca Tank を出たスラリーはシックナー、ドラム・フィルター、リーフ・クラリファイヤーを経て清澄化される。清澄液は再び酸性にされ、遠心抽出装置に送られる。溶媒は 10~12% D2EHPA 残りケロシンから成る。Y₂O₃ の抽出率は 95% 以上、接触時間は 10 s 程度である。抽残液は Pachuca Tank で石灰により中和され、テーリング・ポンドに棄てられる。

希土類を抽出した有機相は硫酸で逆抽出される。逆抽出された Y-希土硝酸溶液は2段の沈殿装置におくられ、石灰と NH₃ ガスにより Y と希土類が沈殿回収される。産物は Y₂O₃ 30~50%, RE₂O₃ (Y を含む) 60~70% である。

逆抽出された有機相はリサイクルされる。必要ならば有機相は、硫酸で Th を逆抽出し、Th は硫酸塩として回収したのち、リサイクルされる。

8. イオン交換法による希土類の分離、精製

この方法は希土類元素を分離、精製するもつとも効果

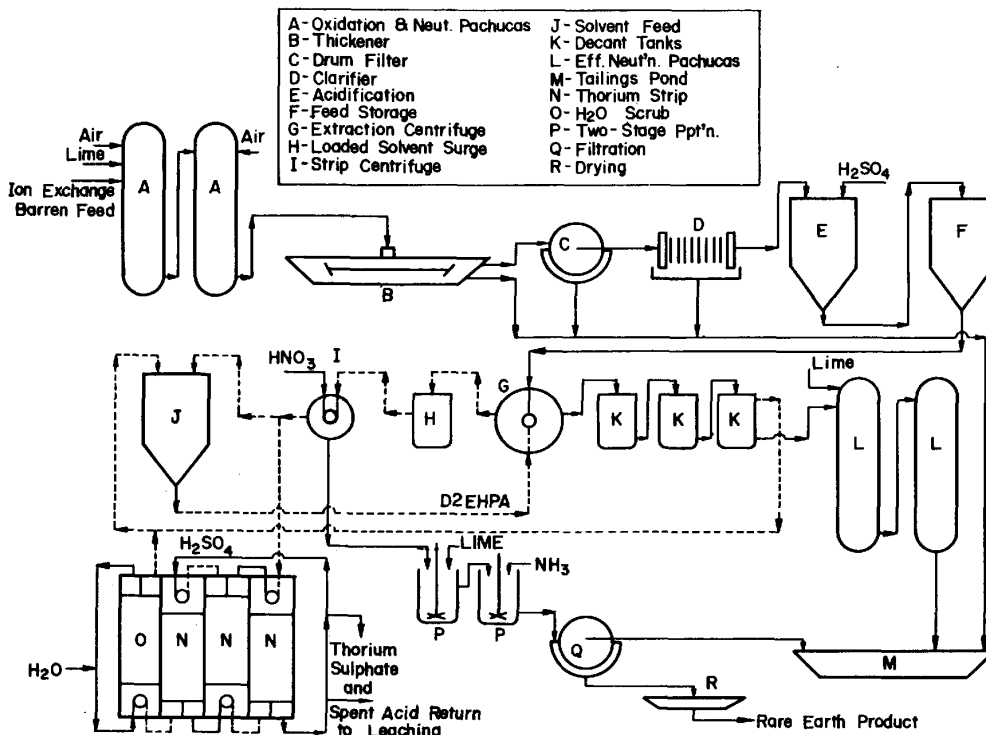


Fig. 6. Denison flowsheet for rare earths from sulphate uranium barren solutions.

的な方法の一つである。強酸性陽イオン交換樹脂を充填したイオン交換塔を多数設置し、はじめの数本に、希土類濃縮物を酸に溶解し、pH と濃度とを調整した供給液を流し、飽和状態にまで吸着させる。その他の塔には H^+ あるいは Cu^{2+} のようなイオンを吸着させておく。これを保持ベッド (Retaining bed) といい、あらかじめ吸着させられたイオンを保持イオンという。希土類を吸着しているイオン交換塔のはじめから溶離液を流す。普通、溶離液には希土類元素と錯体を形成する錯化剤が使用される。錯化剤と強い親和性を有する希土イオンは錯体を形成して、一端は樹脂から脱着し、つぎに保持イオンが錯化剤と結合して樹脂から脱着し、希土イオンは樹脂に吸着する。このように脱着と吸着を繰り返しながら保持ベッドを下に流れてゆく。この過程で錯化剤と強い親和性をもつ希土イオンが先に溶離し、親和性の順に保持ベッド中に展開し、ついにイオン交換塔の末端から錯化剤との親和性の順に希土イオンが分離して溶出する。

8.1 イオン交換樹脂

希土類の分離、精製に用いられるイオン交換樹脂は水素型陽イオン交換体であり、商品名として Amberlite IR-120, Diaion SK, Dowex 50, Duolite C-20, Lewatite S-100, Ionac C-240 などである。これを簡単に HR であらわし、希土イオンを RE^{3+} であらわせば、 RE^{3+} とイオン交換体内の H^+ との間で交換反応がおこり、希土イオンが交換体に吸着する。



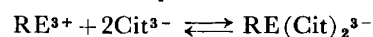
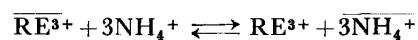
つぎに、隣接希土イオン混合液を陽イオン交換塔の樹脂上に吸着させ、これを希土イオンと錯体を形成しない適当な塩類で溶離してゆく過程を考える。この場合、隣接イオン間 (RE_1^{3+} , RE_2^{3+}) では、イオン交換体に対する吸着性の差異はほとんど見受けられない程度である故、両者の分離は不可能である。溶離剤を流すことにより、脱着、吸着を繰り返して交換塔を移動してゆくが、交換塔からの溶出液の組成は、はじめに吸着させた際の試料液と同様である。したがって、実際問題として、交換体に対する吸着性の差のみで、希土類元素相互の分離を行うことはできない。

8.2 錯体の生成を利用した希土類イオンの溶離

樹脂層に吸着した陽イオンを溶離する方法として、はじめ無機酸あるいはアルカリなどを用いる方法が研究された。しかし、前節で述べたように、交換体に対する希土類イオンの吸着性はほとんど同じ大きさであるので、きわめて長大なイオン交換塔を使用しても、希土類イオンはほとんど分離されない。

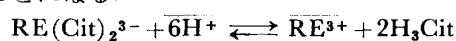
しかるに、溶離液にクエン酸のような錯化剤を用いると分離が行われることが認められ、それぞれの希土イオンが錯化剤に対して異なつた親和性を有することが、分離の本質的な条件であることが明らかにされた。

溶離液にクエン酸アンモニウムが用いられた場合、溶離の際に次式に示されるようなアニオン錯体が生成する。



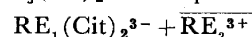
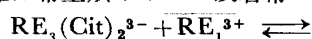
RE^{3+} は樹脂層中の希土イオンを示す。

かくして、樹脂に吸着していた希土イオンはアニオン錯体を形成して一端は樹脂から脱着し、これがあらかじめ H^+ を吸着している展開カラムに入ると、 H^+ が錯イオンを分解してクエン酸になり、同時に分離した RE^{3+} は樹脂に吸着する。すなわち、結果的には樹脂層中の H^+ と水溶液に生じた RE^{3+} との交換反応がおこつたことになる。



このように、希土イオンは一端は樹脂から脱着し、ついで吸着する現象が繰り返され、希土イオンは次第にイオン交換塔の下に流れ、ついに交換塔から溶出する。

クエン酸イオンに対する親和性に差のある希土類イオンが、水溶液中に混在しているとき、希土類イオン相互の分離は希土類イオンの吸着帯の中でおこる。



親和性の大きな RE_1 イオンは錯イオンの形で保持ベッドに入り、吸着、脱着を繰り返して先に溶出する。ついで、親和性が RE_1 イオンより劣る RE_2 イオンが溶出する。

しかしながら、クエン酸錯塩は水にはそれほど溶けず溶離の濃度の限界はその溶解度によつて規制される。

その後、これに代わるものとして、溶離剤と安定な錯体を形成し、かつその溶解度の大きい金属イオンが着目され、その中でも銅(II)イオンを保持イオンとする銅飽和型と EDTA 溶離剤との組み合わせが提唱されるにいたつた¹⁷⁾。

この組み合わせは、水素型保持ベッドと HEDTA (N-hydroxyethyl-ethylenediaminetriacetic acid) の組み合わせとともに希土混合物の分離に関する工業的溶離系の根幹をなしている¹⁸⁾。

今、希土イオン (RE^{3+}) の樹脂相および水溶液相の濃度をそれぞれ M_R , M_S とすれば、希土イオンの両相への分布は分布係数 $K_D = M_R/M_S$ で与えられる。もし、2種類の希土類元素が共存していたとすると、それぞれの希土類元素の分布係数は K_{D_1} , K_{D_2} で与えられ、両元素の分離係数 K_S は

$$K_S = K_{D_1}/K_{D_2}$$

で示される。また、錯化剤と希土類元素とから生成される錯体の安定度定数を K_C とすれば、2種類の希土類元素の分離係数は

$$K_S = K_{C_2}/K_{C_1}$$

で示される。すなわち、希土類元素と錯化剤とにより生

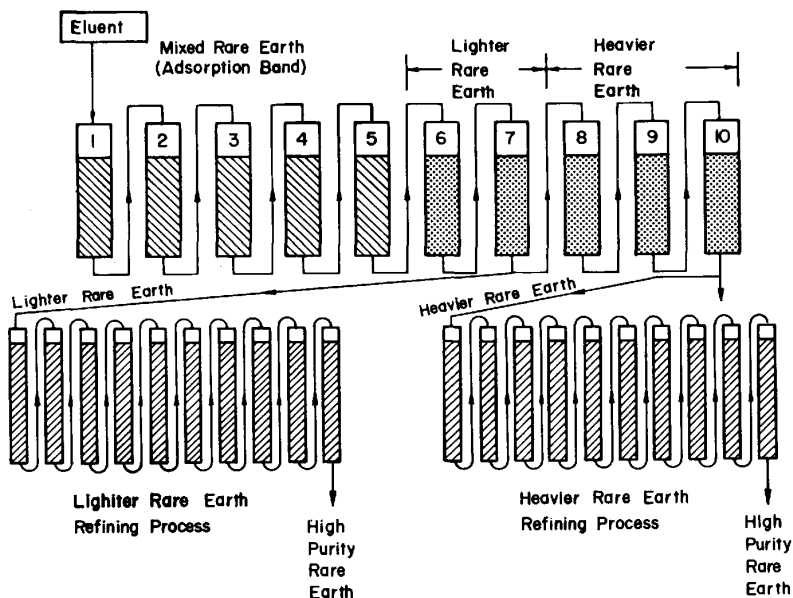


Fig. 7. Separation and refining of rare earth elements by ion exchange process.

成する錯体の安定度定数の比あるいは差が大きいほど分離は容易であり、また安定度定数の大きいものほど、すなわち錯体になりやすいものほど早く溶出する。EDTAを溶離剤としたときの錯体の安定度定数は原子番号の大きな希土ほど大きい。したがって、Lu, Yb, Tm……の順に交換塔の端から溶出してくる。溶出液からはシュウ酸塩沈殿、乾燥、焼成によつて高純度の希土酸化物が得られる。

Fig. 7 はイオン交換法による希土類元素の精製の系統を示したものである。希土吸着用イオン交換塔(1~5)と適当な長さを有する保持ベッド用イオン交換塔(6~10)とを接続し、溶離液を一定速度で流す。溶離の進行とともに、軽希土は保持ベッドの後部に、重希土は保持ベッドの頭部に濃縮してくる。軽希土および重希土の部分はそれぞれ別々に溶離を行つて、最終的に高純度の希土を得る。

イオン交換法の特徴は、多くの混合体からそれぞれの高純度の製品が得られやすいことである。欠点はバッチ生産方式であり、1回の溶離完了までに数10日を要すること、取り扱う水溶液の濃度が低く、必然的に装置が大型化し、生産性が低いことである。

9. 結 言

希土類元素の用途は実に多方面にわたり、さらに新しい用途の開発が着々と進められており、しかも最近中国包頭地区に世界最大の鉱床が発見されるにおよび、希土類元素に対する関心の度は著しく高くなつてきた。本文では、希土類元素を含有する鉱石の選鉱、選鉱によつて得られた精鉱の化学処理、精製法として注目されている溶媒抽出法とイオン交換法について述べた。とくに溶媒抽出法は、それが希土類元素の分離、精製に應用されて

はじめて、希土類元素の精製の技術は格段の向上を示したといわれている。

最終製品である各種の希土化合物の製造法や単一純粋希土金属や混合希土金属の製造法にも触れる必要があつたが、長くなるので割愛し、本文では希土類元素の選鉱と精製の概略を述べるに止めた。

本文をまとめるにあたり、(株)神戸製鋼所今西信之氏、関西大学助教授芝田隼次氏の援助を受けた。ここに両氏に深甚の謝意を表するものである。また、新金属協会：レア・アース(1980); N. E. TOPP 著、塩川二郎、足立吟也訳：希土類元素の化学、化学同人(1974)は常時手元において参考にさせていただいた。ここに謝意を表するものである。

文 献

- 1) 藤田勇雄：エネルギー・資源，4(1983)，1，p. 16
- 2) 山本和弘：レア・アースとは(科学技術週間記念講演会)(1983)，p. 5
- 3) 藤田勇雄：エネルギー・資源，4(1983)，1，p. 16
- 4) Climax Molybdenum Co.: U. S. Patent, (1952), No. 2,610,738
- 5) S. H. DOYTON: World Mining (1956) p. 43
- 6) E. MORRICE and M. M. WONG: U. S. Bureau of Mine, Report of Investigation, 8689 (1982)
- 7) D. W. FUERSTENAU, Pradip: Abstract, 56th Colloid & Surface Sympo. (1982) June [American Chemical Soc.]
- 8) 向井 滋，今西信之，隈元純二，森田雄二，岡本啓子：浮選，31(1984)3，p. 209
- 9) レア・アース(新金属協会編)，(1973) p. 51
- 10) N. E. TOPP 著，塩川二郎，足立吟也訳：希土類元素の化学(1974)，p. 25 [(株)化学同人]
- 11) G. M. RITCEY and A. W. ASHBROOK: Solvent Extraction Principles and Application to

- Process Metallurgy, Part 2 (1979) p. 389; S. H. DAYTON: World Mining (1956) Jan., p. 43
- 12) レア・アース (新金属協会編) (1973), p. 85
- 13) N. E. TOPP 著, 塩川二朗, 足立吟也訳: 希土類元素の化学 (1974), p. 29 [(株)化学同人]
- 14) P. R. KRUESI and N. N. SCHIFF:
"Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass Europium Process", paper presented at AIME Annual Meeting, New York (1968) Feb.
- 15) G. M. RITCEY and A. W. ASHBROOK: Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy, Part 2 (1979), p. 399
- 16) G. M. RITCEY and A. W. ASHBROOK: Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy, Part 2 (1979), p. 407
- 17) F. H. SPEDDING, J. E. POWELL and E. J. WEELWRIGHT: J. Am. Chem. Soc., 76(1954), p. 2557
- 18) 萩原善次: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 311