

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)

要 旨

邑瀬 邦明

緒 言

発光材料や磁性材料、触媒、水素吸蔵材料など非常に多彩な分野において、希土類元素を構成成分とする機能性材料の開発研究が進展をみせている。これらの材料の多くは、希土類元素の4f軌道電子がもたらす多様で特徴的な物性を利用したものである。しかしながら一方で、希土類元素は化学的な性質が互いに類似しており、相互に分離しにくいという難点ももっている。相互分離法として古くは分別結晶法や分別沈殿法が用いられていたが、この手法で純粋な分離希土を得るには数百から数千回にわたって同じ操作を繰り返す必要があった。現在、工業的には溶媒抽出法やイオン交換法が開発され、分離精製希土を供給している。しかし、これらの分離法でさえ依然として複雑なプロセスが必要であり、希土類製造コストはコモンメタルに比べかなり高額である。分離プロセスが複雑である最大の原因はそれが湿式法であることにある。湿式法は固体の原料を一旦溶液に変換し、分離操作の後、再び固体の分離精製物とする。そのため、原料の溶解、不溶物の濾別、抽出後の溶液の濃縮、沈殿剤の添加、沈殿の濾取・乾燥・焼成といった分離とは本質的に無関係な諸操作を伴うのである。

さて、多くの金属ハロゲン化物は揮発性の高い塩化アルミニウムなどを錯形成剤とした気相錯体(vapor complex)と呼ばれる一連の化合物を形成することが1960年代以降明らかとなってきた。気相錯体の形成により気相中の金属ハロゲン化物の見かけの濃度を低温においても著しく高めることができる。そこで本研究では気相錯体を用い、希土類元素を気体を經由して分離する新規な乾式プロセス(化学気相輸送法)の開発を目的とし、様々な原料形態に関して反応条件を探究するとともに、気相錯体の蒸気圧や構造の検討など、多角的な考察を行った。

本研究の概要は次の通りである。

第1章では、単純な混合希土塩化物を原料とし、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ (R: 希土類)系気相錯体による化学輸送反応を調べ、個々の希土類元素の気相錯体の安定度の違いと、それを用いた分離プロセスの可能性について述べる。第2章では、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}$ (A: アルカリ金属)系気相錯体を新たに分離媒体に用いることによる分離能の変化を、相互分離が極めて困難なPr-Nd系の相互分離を指標として評価し、さらに化学工学的な計算により温度条件と収量、分離能の関係を調べる。第3章では、希土類精鉱や粗酸化希土を直接、気相輸送の原料とする反応に関して検討を加える。また、第4章では、化学気相輸送法への応用として、希土類系金属間化合物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プロセスに適用した結果について述べる。

第5、6章では、気相錯体およびその発生源となる熔融塩自体を調べることを目的とした。まず第5章で、高温質量スペクトル法による $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ 系熔融塩上の気相錯体 KNdCl_4 ほか各気相化学種の蒸気圧測定について述べ、そこから得られた熱力学関数をもとに KNdCl_4 錯体の構造に関する考察を行う。第6章は、 $\text{NdCl}_3\text{-AlCl}_3$ および $\text{GdCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系熔融塩、アモルファス、および結晶のラマンスペクトル測定結果に関してまとめ、熔融塩中の Nd^{3+} および Gd^{3+} の配位数をもとに、気相錯体 $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$ および $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$ の構造を考察する。

第1章 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系気相錯体を用いる希土類塩化物の相互分離

塩化アルミニウムは多くの金属塩化物と反応し気相錯体を与える代表的な錯形成剤である。希土類塩化物も例外ではなく、 AlCl_3 との気相錯体形成により揮発性が著しく向上することが知られて

いる。本章では $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系気相錯体を媒体とする化学輸送反応を用いた希土類の相互分離の可能性について考察する。

1.1. 塩化アルミニウムを用いる輸送反応 図 1.1 に化学気相輸送反応（以下単に「輸送反応」と記す）に使用した反応装置を示す。装置は二つの電気炉 A および B からなり、電気炉 B 中の発熱体

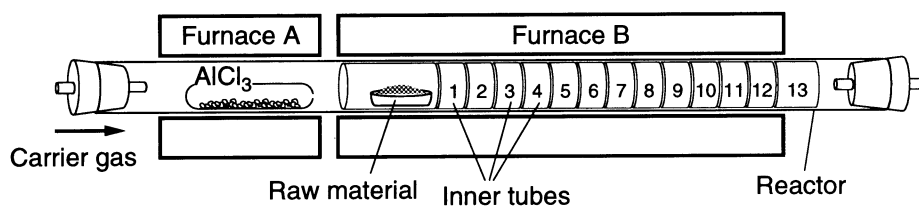
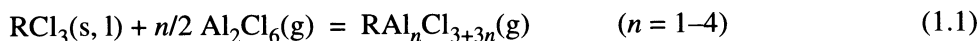


Figure 1.1. Assembly of electric furnaces for chemical vapor transport reaction. Numbers in furnace B denote fraction number of separation.

はさらにいくつかのゾーンに分けられ、各々を独立に制御することで、炉内に様々な温度分布（温度勾配）を設定できる。原料の希土類塩化物 (RCl_3) は図 1.1 に示すように電気炉 B の左端に導入し、約 1000°C に加熱した。一方、錯形成剤の塩化アルミニウムは電気炉 A に設置し、 $80\text{--}200^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することで気体の Al_2Cl_6 とし、原料上に送り込んだ。錯形成剤 Al_2Cl_6 と RCl_3 との反応



により生じた気相錯体 $\text{RAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ は温度勾配を設けた反応管内を $\text{N}_2\text{-Cl}_2$ 混合キャリアガスにより輸送され、温度の低下に伴い分解し、 RCl_3 を再生した。一定時間、輸送反応を続けた後、反応管の温度勾配部分に並べた内管を取り出すことで析出物を回収し、定量を行った。

1.2. 各希土類塩化物の輸送量 図 1.2 に 14 種類の希土類無水塩化物に対する輸送反応 1 時間あたりの輸送量を示す。EuCl₃ を除き、輸送量は原子番号の増加、すなわち希土類のイオン半径の減少とともに増加した。これは、同一温度で比較した場合、重希土（原子番号の大きな希土類）を含む気相錯体ほど安定度が大きいことを示しており、この安定度の差を利用した希土類の相互分離が可能であることを示している。なお、EuCl₃ は高温で低酸化状態の EuCl₂ に変化するため、 Al_2Cl_6 との錯形成が起こりにくくなり輸送量が低くなった。

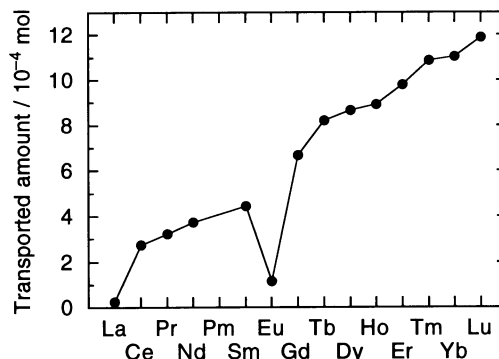


Figure 1.2. Variation in total transported amount for series of 14 lanthanoid elements. Complex former was AlCl_3 ; reaction time was 1 h.

1.3. $\text{PrCl}_3\text{-ErCl}_3$ 混合塩化物の化学輸送 図 1.3 に PrCl_3 と ErCl_3 の等モル混合塩化物を原料とする反応での各塩化物の析出分布を示す。反応には二種類の温度勾配を設定し、比較した。いずれの温度勾配でも原子番号の大きな ErCl_3 が低温部分において多く析出しており、各気相錯体の安定度の差が反映されていることがわかる。しかし、直線状の温度勾配（図 1.3(a)）に比べ、より高温部分をなだらかに設定した温度勾配（図 1.3(b)）のほうが PrCl_3 と ErCl_3 の分離度は大きく、このように温度勾配を最適化すれば分離能の向上が可能であることが明らかとなった。

図 1.4 は PrCl_3 あるいは ErCl_3 のいずれか単成分を図 1.3(b) の温度勾配を用いて輸送したときの析出分布である。図 1.3(b) の析出分布とは異なり、 PrCl_3 と ErCl_3 の両者とも同じ温度位置にピークをもち、また、 ErCl_3 の輸送量は $\text{PrCl}_3\text{-ErCl}_3$ 等モル混合試料を用いた反応の約 3 倍に増加した。この違いは以下のように説明できる。1.2 節の結果より、単成分の RCl_3 を用いれば、原料からの

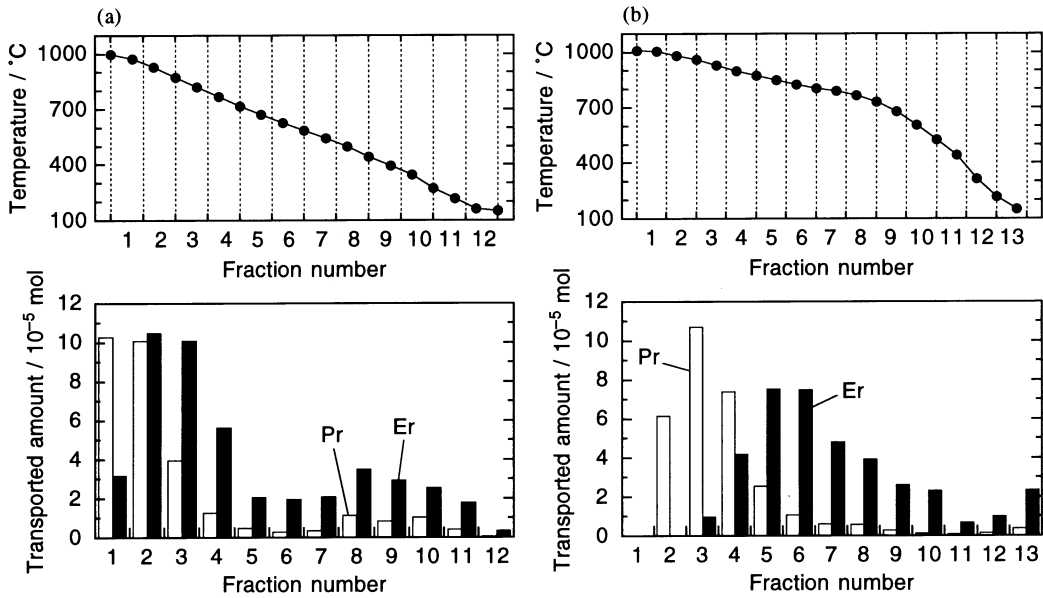


Figure 1.3. Temperature gradient and distribution profile of PrCl_3 and ErCl_3 : (a) linear gradient; (b) smaller gradient. Raw material was an equimolar mixture of $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ErCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; reaction time was 6 h.

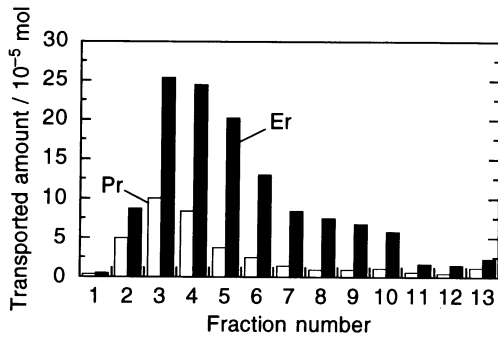


Figure 1.4. Distribution of PrCl_3 and ErCl_3 deposits under smaller temperature gradient. Raw material was $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $\text{ErCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; reaction time was 6 h.

$\text{ErAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ 錯体の発生量 $w_{\text{Er-Al-Cl}}$ は $\text{PrAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ 錯体 $w_{\text{Pr-Al-Cl}}$ の約 2–3 倍である (図 1.5(a) 参照)。したがってそれぞれの錯体の蒸気圧が飽和に達して析出し始める温度 T_0 はほぼ等しい。これに対し、 PrCl_3 - ErCl_3 等モル混合試料が原料の場合には、 $\text{ErAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ 錯体と $\text{PrAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ 錯体の生成量 $w_{\text{R-Al-Cl}}$ がほぼ等しくなる。反応 (1.1) が原料表面での反応であるためである。その結果、温度勾配に沿って輸送したとき、 $\text{ErAl}_n\text{Cl}_{3+3n}$ 錯体が飽和に達して ErCl_3 が析出し始める温度 T_1 は、 PrCl_3 が析出する温度 T_0 に比べて低くなり (図 1.5(b) 参照)、 PrCl_3 と ErCl_3 は相互に分離される。

1.4. PrCl_3 - SmCl_3 、 PrCl_3 - GdCl_3 - ErCl_3 混合塩化物の化学輸送

二成分混合系では上記の他に、より原子番号の近い PrCl_3 - SmCl_3 系について輸送反応による分離試験を行った。その結果、 PrCl_3 - ErCl_3 系に比べ分離効率はやや低下するものの、 PrCl_3 を高温部分に、 SmCl_3 を低温部分に析出させることでそれぞれが分離された。この系では等モル混合物に加え、 PrCl_3 が 70、84、90、95 mol% の各混合物を原料とした輸送反応も試み、いずれの場合も高温部分で PrCl_3 が原料に比べさらに濃縮された。このことから、乾式の化学輸送法においても、湿式法と同様に分離操作を繰り返すことで、分離度を高めていくことが可能との知見を得た。上記の各反応で Pr/Sm の分離係数の平均は 2.29 であった。これは PrCl_3 - SmCl_3 等モル混合物を出発原料としたとき、分離操作を 9 回繰り返すことで 99.9% の PrCl_3 が得られるこ

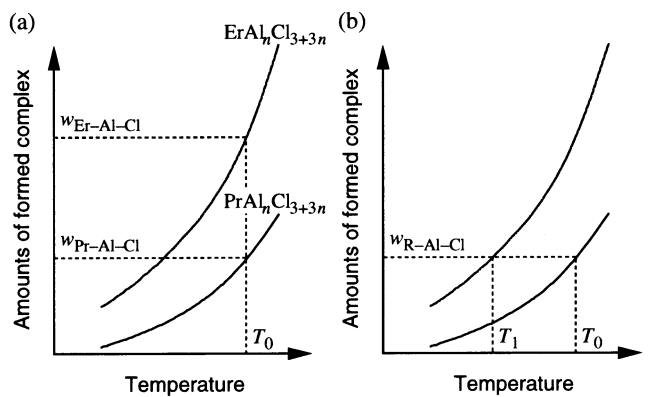


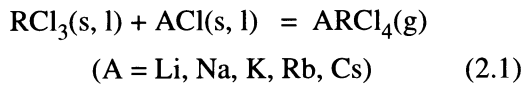
Figure 1.5. Schematic representation of relation between temperature and amounts of formed vapor complexes. Raw materials are (a) pure RCl_3 ($\text{R} = \text{Pr}$ or Er) and (b) their equimolar mixture.

とを意味する。

さらに、PrCl₃-GdCl₃-ErCl₃ 三成分系を試みたところ、この系でも原子番号の小さな PrCl₃ 成分を高温部分に、原子番号の大きな ErCl₃ を低温部分に、その間の GdCl₃ を温度勾配の中間部に析出させることによりそれぞれを分離することが可能であるとの知見を得た。

第2章 RCl₃-ACl 系気相錯体を用いる Pr-Nd 混合物の相互分離

AlCl₃ に加え、一連のアルカリ金属塩化物 (ACl) も希土類塩化物と反応し、気相錯体を与えることが知られている。



本章では RCl₃-ACl 系気相錯体、特に RCl₃-NaCl 系、RCl₃-KCl 系錯体を媒体とする輸送反応を用いる希土類の相互分離について調べた。

2.1. アルカリ金属塩化物を用いる化学輸送装置 は第1章で使用したものと同一である。AlCl₃ を錯形成剤とする場合、電気炉 A (図 1.1 参照) に AlCl₃ を仕込み、加熱することで Al₂Cl₆(g) を

Table 2.1. Separation factors and yields for the chemical vapor transport using various complex formers

Complex former	Separation factor ^a		Yield (%)
	$\beta_{\text{Pr/Nd}}$	$\beta_{\text{Nd/Pr}}$	
AlCl ₃	1.00	1.07	17
NaCl	1.04	1.21	25
KCl	1.07	1.33	42
LiCl and AlCl ₃	1.04	1.16	19
NaCl and AlCl ₃	1.08	1.20	33
KCl and AlCl ₃	1.07	1.20	40
RbCl and AlCl ₃	1.08	1.24	26
CsCl and AlCl ₃	1.11	1.19	38

^a See text.

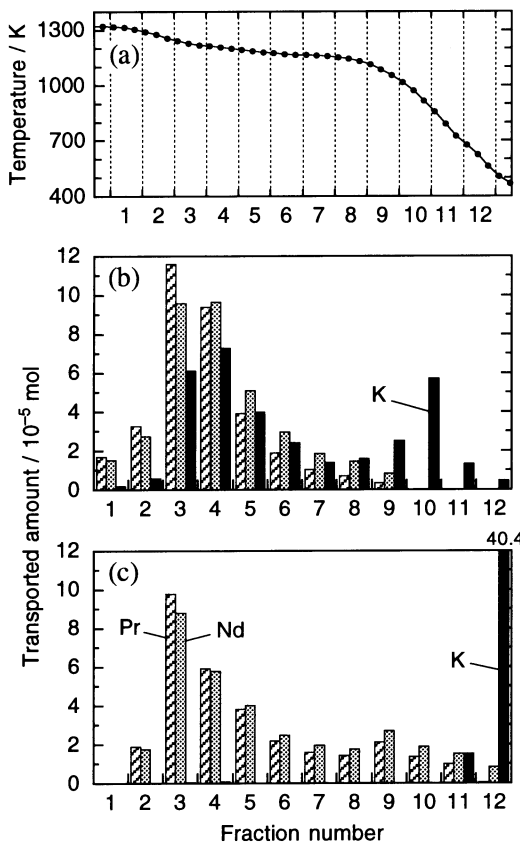


Figure 2.1. (a) Temperature gradient and (b, c) distribution of RCl₃ and ACl deposits. Raw material was an equimolar mixture of PrCl₃ and NdCl₃; complex formers were (b) only KCl and (c) KCl and AlCl₃.

発生させたが、ACl を錯形成剤とする反応では、これを直接、原料希土に混合して使用した。原料希土には希土類の中で相互分離が最も困難な組み合わせである Pr-Nd 系混合物を選んだ。また、分離能を定量的に評価するため、高温部分に濃縮された Pr の分離係数 $\beta_{\text{Pr/Nd}}$ 、低温部分に濃縮された Nd の分離係数 $\beta_{\text{Nd/Pr}}$ を次のように定義した。なお、分離係数が大きいほど分離は良好である。

$$\beta_{\text{Pr/Nd}} = \frac{N_{\text{HPr}}/N_{\text{HNd}}}{N_{\text{OPr}}/N_{\text{ONd}}} = N_{\text{HPr}}/N_{\text{HNd}} \quad (2.2)$$

$$\beta_{\text{Nd/Pr}} = \frac{N_{\text{LNd}}/N_{\text{LPr}}}{N_{\text{ONd}}/N_{\text{OPr}}} = N_{\text{LNd}}/N_{\text{LPr}} \quad (2.3)$$

ここで N_{HPr} 、 N_{HNd} 、 N_{LPr} 、 N_{LNd} はそれぞれ高温部 (H)、低温部 (L) の PrCl₃ と NdCl₃ の総析出量を、 N_{OPr} および N_{ONd} はそれぞれ原料中の PrCl₃ と NdCl₃ の含量を示す。

2.2. PrCl₃-NdCl₃ 混合塩化物の相互分離 表 2.1 に錯形成剤として AlCl₃、各 ACl、およびこの両者を併用したときの、分離係数および収量をまとめる。AlCl₃ に比べ、ACl を錯形成剤とする反応では分離係数が高く、回収率も大幅に改善された。特に KCl を単独で用いた場合の分離係数 $\beta_{\text{Nd/Pr}}$ は 1.33 と抽出剤 D2EHPA を用いる溶媒抽出法での分離係数 1.38 と同程度の値であった。

Table 2.2. Separation factors, amounts, and yields of the RCl_3 ^a deposits transported with various amounts of NaCl

NaCl (10^{-3} mol)	Separation factor ^a		Amounts of RCl_3 deposit (10^{-4} mol)	Yield (%)
	$\beta_{\text{Pr/Nd}}$	$\beta_{\text{Nd/Pr}}$		
0	1.00	1.07	2.79	17
0.55	1.04	1.17	4.11	25
1.65	1.08	1.20	5.40	33
4.95	1.08	1.18	4.97	30

^a The loaded amount of RCl_3 for all runs was 1.65×10^{-3} mol.

KCl を単独で錯形成剤とした場合、輸送に使われた KCl は RCl_3 と同位置に析出したため (図 2.1(b))、純粋な RCl_3 は得られなかった。これに対し KCl と AlCl_3 を併用した場合、AlCl と RCl_3 は分離して析出し、純粋な RCl_3 が得られた。これは、気相錯体 KRCl_4 の分解により RCl_3 とともに析出した KCl が、再び $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ と反応し、気相錯体 KAlCl_4 となって除去されたためである。

原料中の RCl_3 と NaCl の混合比は 1:1 のとき、分離係数および回収率が最大となった (表 2.2)。これは RCl_3 -AlCl 系において 1:1 の気相錯体が主として形成されるためであり、また同時に分離係数の向上が RCl_3 -AlCl₃ 系気相錯体ではなく RCl_3 -AlCl 気相錯体に起因するものであることを示している。

2.3. Pr-Nd 混合酸化物の相互分離 ここでは、Pr-Nd 混合酸化物を原料として装置に直接導入し、原料の塩素化と化学輸送を連続的に行うプロセスを検討した。このような反応では、錯形成剤の KCl を混合酸化物に直接混合すると、原料の塩素化段階で揮発性の高い KCl が先に気化し、塩素化後の RCl_3/KCl 比が 1:1 からずれるため、化学輸送の際の収量が低下した。そこで錯形成剤 KCl を不揮発性の前駆体として Pr-Nd 混合酸化物に加え、混合酸化物と同時に塩素化することで、組成のずれを抑制した。種々の前駆体を検討した結果、 K_2CO_3 が最大の収率を示した (表 2.3)。

2.4. 計算による輸送反応のシミュレーション 上述のように Pr-Nd 混合物を輸送したとき、 PrCl_3 および NdCl_3 はそれぞれ高温側、低温側に濃縮される。ここで、図 2.2 のような階段状の温度勾配を設定することで、この Pr-rich、Nd-rich の部分を完全に分けることが可能となった。図 2.3 は一定部分の温度を変化させたときの Pr-rich および Nd-rich の各部分での回収量および分離係数の変化を示している。Nd-rich 部分に関していえば、一定温度の上昇にとともに、 NdCl_3 の回収量 N_{LNd} は増加するものの、その分離係数 $\beta_{\text{Nd/Pr}}$ は低下した。一方、Pr-rich 部分については反対に、一定温度の上昇にとともに PrCl_3 の回収量 N_{HPr} は低下したが、その分離係数 $\beta_{\text{Pr/Nd}}$ は向上した。

さて、本研究の化学輸送は流通系の反応であり、反応

Table 2.3. Transported amounts and yields of rare earths when various kinds of potassium salts were used as a precursor of KCl^a

Potassium salt	Transported amount (10^{-3} mol)		Yield (%)
	Pr	Nd	
K_2CO_3	1.57	1.72	55
K_2SO_4	1.03	1.22	37
KNO_3	0.93	1.01	32
KF	0.48	0.58	18
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0.64	0.76	9.8
KCl	0.69	0.82	25
KCl^b	0.67	0.69	82

^a Raw material was mixed R_2O_3 (Pr/Nd = 1/1).

^b Raw material was mixed RCl_3 (Pr/Nd = 1/1).

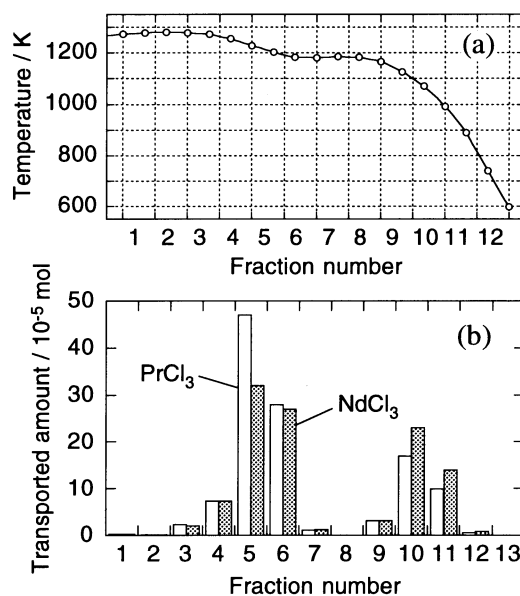


Figure 2.2. Typical profile of (a) a stepwise temperature gradient with a plateau zone maintained at $T_{\text{const}} = 1183$ K and (b) distribution of PrCl_3 and NdCl_3 deposits. Raw material was equimolar mixed praseodymium and neodymium oxide; complex former was K_2CO_3 as a precursor of KCl; reaction time was 82 h.

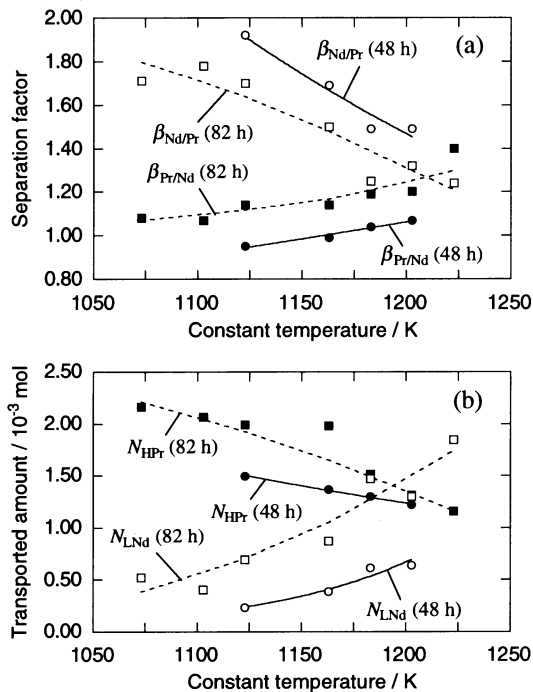


Figure 2.3. Relationship between constant temperature of stepwise temperature gradient and separation characteristics: (a) separation factors for Pr-rich portion ($\beta_{Pr/Nd}$) and Nd-rich portion ($\beta_{Nd/Pr}$); (b) transported amounts of $PrCl_3$ at Pr-rich portion (N_{HPr}) and of $NdCl_3$ at Nd-rich portion (N_{LNd}). Reaction times were 48 and 82 h.

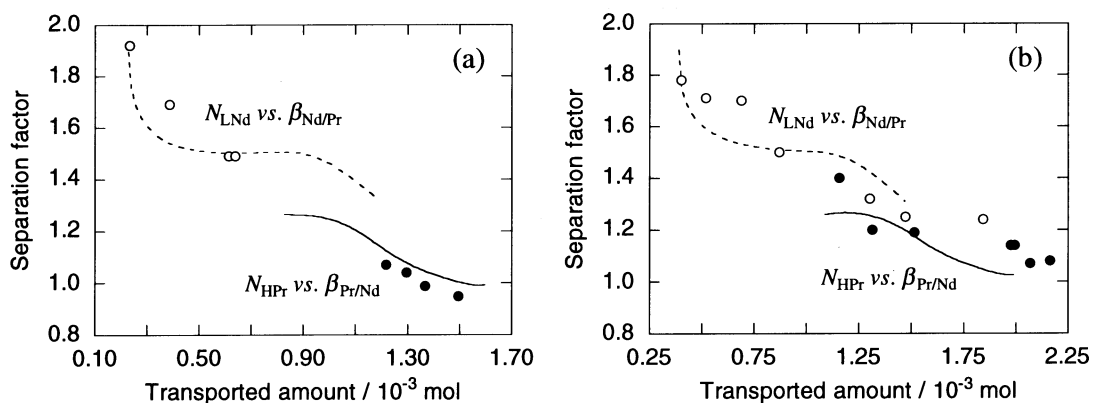


Figure 2.4. Relationship between transported amount of $PrCl_3$ at Pr-rich portion (N_{HPr}) and separation factor ($\beta_{Pr/Nd}$), and between that of $NdCl_3$ at Nd-rich portion (N_{LNd}) and separation factor ($\beta_{Nd/Pr}$) when reacted for (a) 48 and (b) 82 h. Solid and dashed lines are calculated and plots are experimentally observed values.

第3章 希土類精鉱および粗酸化希土からの希土類抽出

第2章では錯形成剤を適当前駆体とすることで塩化物以外の希土類原料も効率的に化学輸送できることを明らかにした。本章では、これをさらに応用し、希土類の精鉱あるいはそれを分解して得た粗酸化希土を原料とする輸送反応に関して述べる。

Table 3.1. Metal distribution in monazite for chemical vapor transport reaction (wt%)

	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	ZrO_2	ThO_2	U_3O_8
Concentrate	15	27	4.6	10	0.52	0.29	1.8	19	1.6	4.1	4.4	11	0.39
Crude oxide	22	39	6.6	14	0.62	-	-	0.17	0.55	-	-	13	-

速度などの要因が気相錯体の分解析出過程に加わるため、既存の熱力学的データのみで実際の輸送量や分離能を説明することは難しい。しかしながら、図 2.2(b)において温度が一定の領域では析出が起っていないことから、この領域では何らかの「平衡」状態が保たれており、一定温度領域より低温側の全析出量がこの「平衡」組成を示していると考えられる。したがって、この一定温度を変化させることで様々な温度での $KRCl_4$ ($R = Pr, Nd$) 錯体の見かけの「平衡」蒸気圧を得ることができる。こうして求めた「平衡」蒸気圧曲線をもとに輸送量 N と分離係数 β の関係を簡単な計算によりシミュレートした (図 2.4)。

図 2.4 から、低温部の $NdCl_3$ の析出量が増加すればその $NdCl_3$ の分離係数は低下し、同様に高温部の $PrCl_3$ の析出量が増加すればその $PrCl_3$ の分離係数は低下することが予測され、これは実際の輸送反応で得られた結果と一致していた。したがって、本手法ではある特定の成分の回収量と純度を同時に向上させることは難しく、原料組成や需要に応じた反応条件の選択が必要となる。

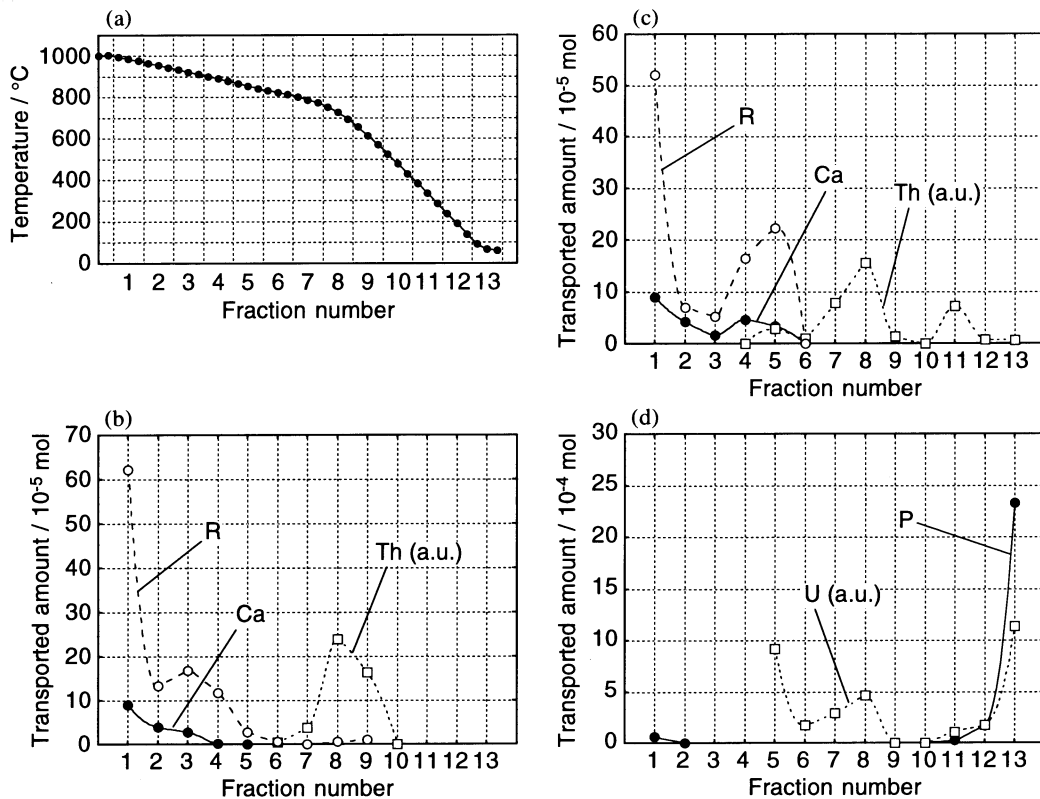


Figure 3.1. (a) Temperature gradient and (b–d) distribution of metal chloride deposits. Raw materials were (b) crude oxide and (c–d) concentrate of monazite. Complex former was K_2CO_3 as a precursor of KCl ; reaction time was 82 h.

3.1. モナザイトからの希土類抽出 図 3.1 はモナザイト精鉱（組成は表 3.1 にまとめる）およびその酸分解で得た粗酸化希土を原料とする輸送反応による主な元素の分布である。トリウムおよびウランの塩化物はいずれも RCl_3 に比べ低温側に濃縮され、希土類からの分離は良好であったのに対し、 $CaCl_2$ は RCl_3 とほぼ同じ温度域に析出した。これは、 $CaCl_2$ が RCl_3 と同様、難揮発性の塩化物であるためである。この結果、 RCl_3 は $CaCl_2$ や錯形成剤の KCl との混合物として回収されたが、これらの塩化物は RCl_3 から金属希土を得る際の電解還元や金属熱還元の過程で除去でき、最終的な希土類の純度への影響はないと考えられる。また、精鉱 (RPO_4) を塩素化した際に生ずるリン成分は $100^\circ C$ 以下の温度域に濃縮された。熱力学計算によると、このリン化合物は PCl_3 と考えられる。

精鉱を原料とした場合、トリウムとウランは同温度域 ($600\text{--}800^\circ C$) に濃縮された。モナザイト精鉱の塩素化精錬でウランは $475^\circ C$ 以下に凝縮回収されており、本実験でウランが濃縮された温度域はこれに比べかなり高い。析出物の分析から、本輸送実験では UCl_4 が KCl と不揮発性の複塩を生成していると考えられた。モナザイトはトリウムやウランの資源としても重要で、この二元素は互いに

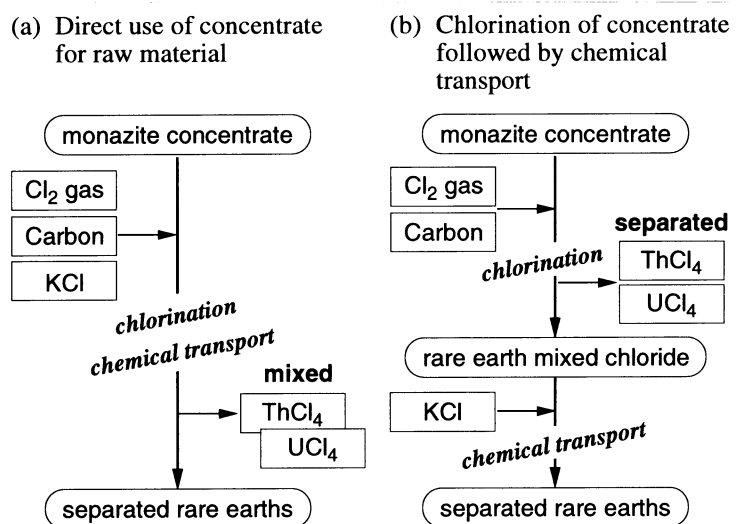


Figure 3.2. Flowsheet for rare earth separation from monazite concentrate by direct chlorination and chemical vapor transport.

Table 3.2. Yield (%) of RCl_3 after the chemical vapor transport reaction for 82 h

Raw material	R/K ratio ^b	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Yb	Y
Monazite concentrate	1/1	33	63	67	64	-	-	-	-	>99
	1/2	45	67	76	76	-	-	-	-	>99
Monazite oxide	1/1	24	50	53	54	-	-	-	-	>99
Xun-wu ore ^a	1/1	24	57	59	57	78	89	94	97	84
Bastnasite oxide	1/1.5	15	27	46	44	-	-	-	-	-
	1/2	28	48	67	67	-	-	-	-	-

^aCrude oxide prepared from the ionic ore in Xun-wu, China.

^bMole ratio R/K of initially loaded mixture.

分離して回収されることが望ましい。この意味で、本研究のような精鉱の塩素化と化学輸送を同時に行うプロセス (図 3.2(a)) は適していない。まず精鉱の塩素化のみを行い、得られた粗塩化希土に KCl

を加え気相輸送を行う (図 3.2(b)) のがプロセスとしてはより優っている。

990–830 °C の温度領域の各フラクションに濃縮された RCl_3 の組成を図 3.3 に示す。La、Ce、Pr、Nd と原子番号の順に高温側から低温側へ組成が変化しており、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 気相錯体に関して得られた錯体安定度の序列 (1.2 項) が $\text{RCl}_3\text{-KCl}$ 気相錯体でも観測された。 YCl_3 が各 RCl_3 の中で最も低温域に析出するのは Y^{3+} のイオン半径 (1.040 Å) が重希土の Ho^{3+} (1.041 Å) に近いことから理解できる。また、気相錯体ごとの安定度の差は各希土類の収率の違いにも反映された。表 3.2 には様々な原料に対する希土類の収率をまとめる。82 時間の輸送反応で La の収率は 20–30% 程度なのに対し、Ce は 50–60%、Pr および Nd は 60–70%、Gd–Lu および Y では 80% 以上と、収率は重希土側の元素ほど増大した。

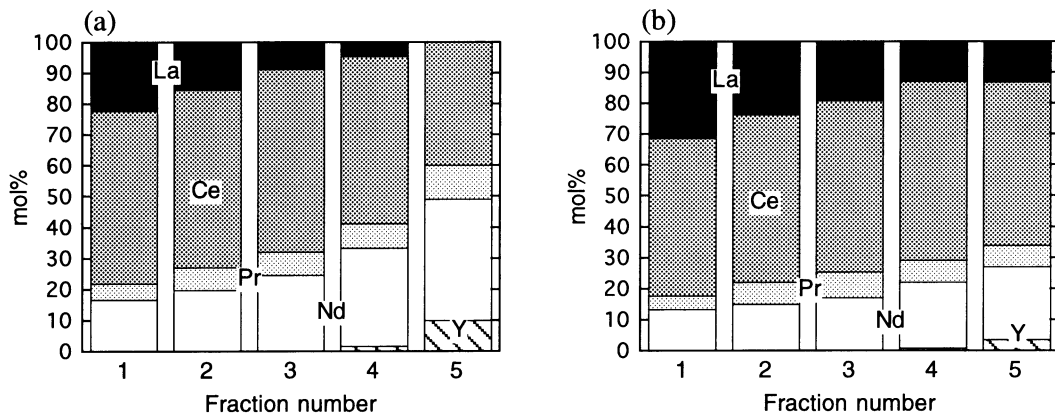


Figure 3.3. Composition of rare earth chlorides for the condensates in Fig. 3.1. Raw materials were (a) crude oxide and (b) concentrate of monazite.

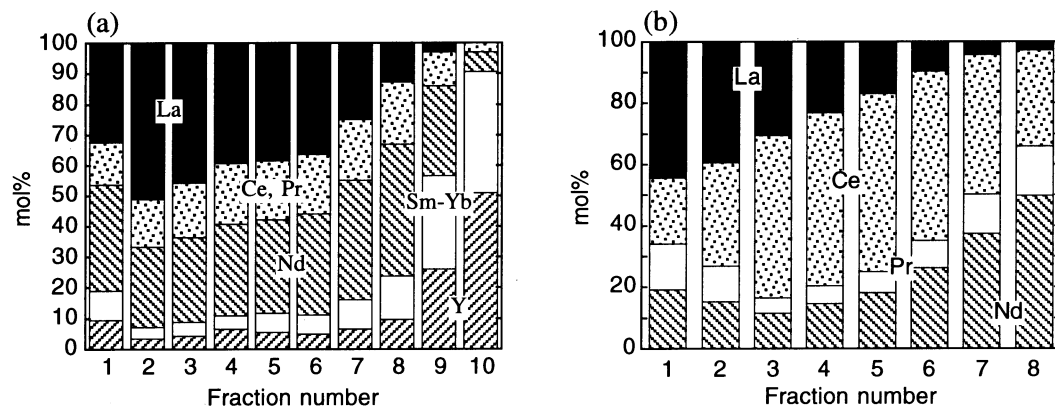


Figure 3.4. Composition of rare earth chlorides for the condensates. Raw materials were oxides prepared (a) from ionic ore in Xun-wu and (b) from bastnasite. Complex former was KCl which was mixed as precursor K_2CO_3 : (a) R/K = 1/1; (b) R/K = 1/1.5. Reaction time was 82 h.

3.2. 粗酸化希土からの希土類抽出分離 図 3.4 はイオン吸着鉱（尋烏鉱）およびバストネサイト由来の酸化希土を原料としたときに濃縮された希土類の組成である。ここでも同様に、高温側から低温側へとイオン半径の大きな順に各希土が濃縮された。

第 4 章 化学気相輸送法による レアメタルの回収

希土類をはじめとするレアメタルの資源としてその鉱石が重要であることは言うまでもない。一方、様々な産業廃棄物も、含有するレアメタルの濃度が高ければ、その優良資源と見なすことができる。こういった廃棄物からのレアメタル回収法も根本的には鉱石精錬の延長で、湿式処理法が主に研究されている。しかし緒言で述べたように、煩雑なプロセスを経る湿式法ではコストが高く、金属リサイクルの促進を妨げているのが現状である。そこで、より低コストの回収法として化学気相輸送法をいくつかの廃棄物からのレアメタル回収に適用した。

4.1. 金属間化合物スラッジからのレアメタル回収

レアメタルを高純度で含む廃棄物に製品の製造過程で生ずる研磨屑がある。ここでは、そのうち $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系や $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁性材料、 LaNi_5 水素吸蔵合金といった金属間化合物スクラップ（表 4.1）からのレアメタル回収を検討した。

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系スラッジを原料として輸送反応を行った場合の SmCl_3 および CoCl_2 の析出分布を図 4.1(a) に示す。 SmCl_3 は 800°C 以上の高温部、 CoCl_2 は 700°C 付近の低温部のフラクションに濃縮され、両者の分離は良好に行われた。また、スラッジに含まれる Fe、Cu、Zr など若干量の添加金属の塩化物は 350°C 以下の部分に濃縮されており、回収された SmCl_3 および CoCl_2 の純度は 99% に近かった。

同条件で、Dy を添加した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系スラッジを

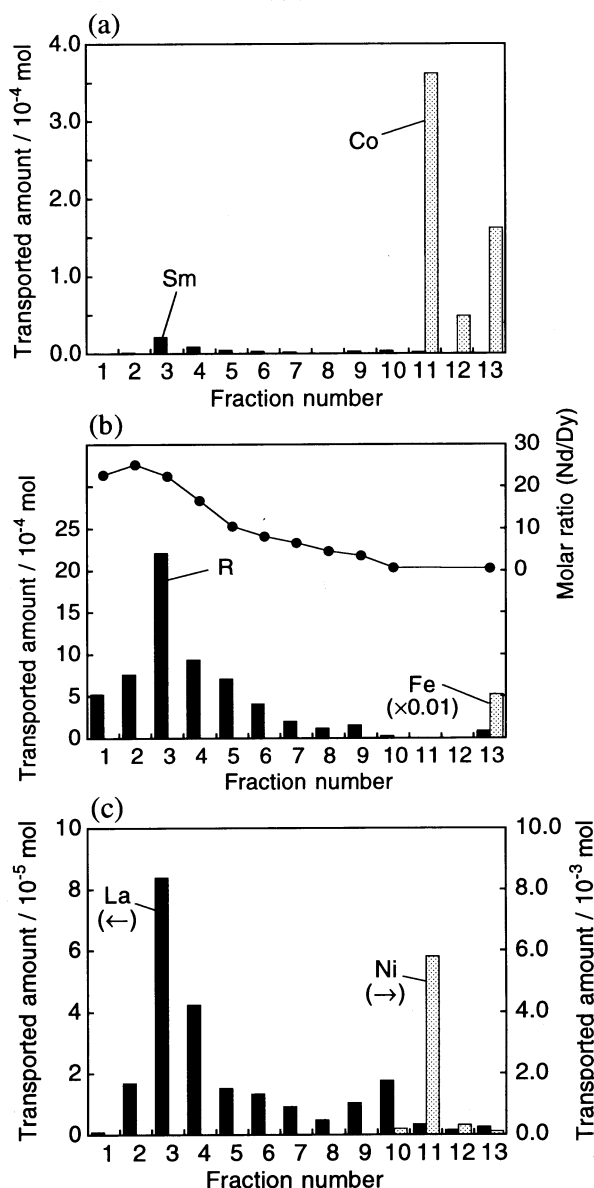


Figure 4.1. Distribution of metal chloride deposits. Raw materials were (a) dried $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sludge containing Fe, Cu, and Zr as additives, (b) dried $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sludge containing Co, Al, Nb, and Mo as additives, and (c) ground LaNi_5 alloy; complex former was AlCl_3 ; reaction time was 6 h. Relationship between molar ratio Nd/Dy and fraction number is also presented.

Table 4.1. Composition (wt%) of scrap of rare earth intermetallic compounds and fly ash of bitumen-in-water emulsion used for raw materials for the chemical vapor transport reaction

Raw material	La	Nd	Sm	Dy	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Al	Mg	V	B	Nb,Mo
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sludge	-	-	22	-	15	51	-	5.2	1.8	-	-	-	-	-
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sludge	-	26	-	2.2	56	3.3	-	-	-	1.0	-	-	1.0	trace
LaNi_5 powder	30	-	-	-	-	-	64	-	-	-	-	-	-	-
Fly ash ^a	-	-	-	-	0.73	-	1.4	-	-	1.6	7.2	3.5	-	-

^a Fly ash of bitumen-in-water emulsion.

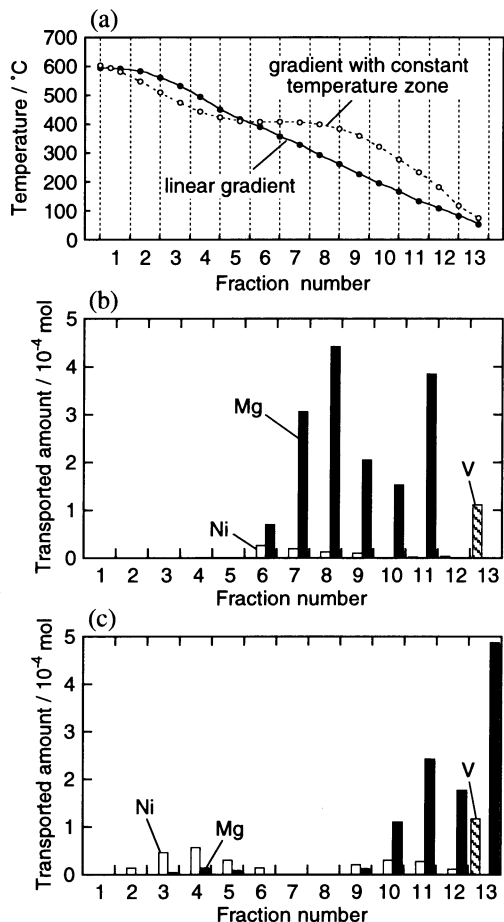


Figure 4.2. Two types of temperature gradient and distribution of metal chlorides (oxychlorides) when transported along (b) linear and (c) stepwise temperature gradients. Raw material was fly ash of bitumen-in-water emulsion; complex former was AlCl_3 ; reaction time was 12 h.

ことで NiCl_2 が高温側に濃縮され両者の分離度は改善され (図 4.2)、得られた NiCl_2 の純度は 78% まで向上した。

以上より、塩化アルミニウムを用いた化学気相輸送プロセスでは (i) 500°C で 6 時間塩素化し VOCl_3 を分離した後、(ii) 残渣を 600°C で加熱し FeCl_3 を除去し、(iii) さらに 600°C で AlCl_3 を作用させ、一定温度域を有する温度勾配中を輸送させ NiCl_2 と MgCl_2 を分離するのがフライアッシュからの金属回収に適したフローチャートと結論した。

第 5 章 $\text{RCl}_3\text{-KCl}$ 気相錯体の蒸気圧および構造

希土類およびアルカリ金属のヨウ化物からなる気相錯体は、メタルハライドランプの充填剤として実

輸送した場合、 NdCl_3 と DyCl_3 は混合物として回収された。しかし、これまでの結果と同様、高温部分で原子番号の小さな NdCl_3 が濃縮された (図 4.1(b))。 FeCl_3 をはじめ、他の金属塩化物は $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ と同様、 350°C 以下の部分に選択的に濃縮された。

LaNi_5 系スクラップから LaCl_3 および NiCl_2 を分離回収するプロセスも良好に行われた (図 4.1(c))。

4.2. 超重質油フライアッシュからの金属回収 近年、石油や石炭に代わる新たな火力発電用燃料として、超重質油と水をエマルジョン化したものが実用化されている。重質油は一般に V や Ni などの金属を含有し、こういった金属は燃焼残渣中 (フライアッシュ) に濃縮される。ここでは、このアッシュからの金属回収に気相輸送法を適用した。

フライアッシュの塩素化挙動を調べた結果、バナジウム成分は塩素化のみで揮発し VOCl_3 として回収できることがわかった。表 4.2 に反応時間と各金属の回収率をまとめる。反応温度 600°C では FeCl_3 が回収された VOCl_3 中に混入するのに対し、 500°C では混入はなく、6 時間の塩素化処理によりほぼ 100% が回収された。

錯形成剤として AlCl_3 を用いることで、Ni および Mg の回収率も大きく向上した (表 4.3)。輸送反応に直線状の温度勾配を用いた場合には NiCl_2 および MgCl_2 の析出は互いに重複していたが、 410°C に一定の温度領域を設けた温度勾配を用いる

Table 4.2. Yield (%) of vanadium when fly ash of bitumen-in-water emulsion was treated with Cl_2

Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	Yield after reaction for			
	1.5 h	3 h	6 h	12 h
600	94	~100	~100	~100
500	-	92	~100	~100
400	-	-	78	~100
300	-	-	-	12

Table 4.3. Yield (%) of extracted metal elements when fly ash of bitumen-in-water emulsion was treated with Cl_2 and AlCl_3

Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	Reaction Time (h)	Yield (%)		
		V	Ni	Mg
600	12	~100	67	91
600 ^a	12	~100	27	<0.1
600	6	~100	42	61
500	12	~100	50	79
400	12	97	<0.1	11

^a Without using complex former AlCl_3 .

用化が進み、その蒸気圧や熱力学特性が高温質量スペクトルによって詳細に調べられている。これに対し、塩化物系の $\text{RCl}_3\text{-KCl}$ 気相錯体の質量スペクトルによる定量的測定は行われていなかった。本章では、 $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ 系気相錯体の蒸気圧を質量スペクトルにより測定し、その構造に関する考察を行う。

5.1. $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ 熔融塩上の気相化学種の蒸気圧

測定試料には輸送反応で使用したものと同様、 NdCl_3 と KCl の等モル混合物を用いた。試料はモリブデン製 Knudsen セルに充填し、加熱によって発生する蒸気をセル上部の orifice からビーム状に噴出させ、イオン化し、四重極質量分析計で分析した。

$\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ 熔融塩から発生した蒸気のイオン化により K^+ 、 KCl^+ 、 K_2Cl^+ 、 NdCl_2^+ 、 KNdCl_3^+ のイオンが観測され、これをもとに $\text{KCl}(\text{g})$ 、 $\text{K}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 、 $\text{NdCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{KNdCl}_4(\text{g})$ の蒸気圧を得た (図 5.1)。化学気相輸送の反応温度である 1000°C での $\text{KCl}(\text{g})$ 、 $\text{NdCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{KNdCl}_4(\text{g})$ の蒸気圧はそれぞれ 2.5×10^{-4} 、 1.7×10^{-6} 、 3.1×10^{-4} atm であった。 $\text{KCl}(\text{g})$ と $\text{KNdCl}_4(\text{g})$ の蒸気圧はほぼ等しく、 $\text{NdCl}_3(\text{g})$ の蒸気圧はその $1/100$ 程度である。これは高温で保持すると熔融塩の組成が徐々に $\text{NdCl}_3\text{-rich}$ へと変化することを示唆している。図 5.2 は Pr-Nd 混合酸化物を原料とした輸送反応 (2.3 項参照) における、輸送時間と輸送量の関係である。時間の経過とともに輸送速度は減少している。これは、反応開始時に $\text{R/K} = 1/1$ であった組成が徐々に希土類塩化物側へと変化し、その結果輸送効率が低下

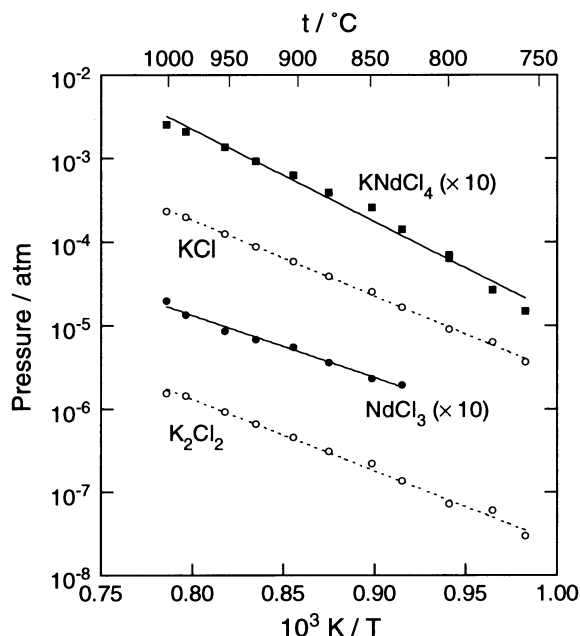


Figure 5.1. Partial pressure of gaseous species over the $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ equimolar melt as a function of the reciprocal temperature.

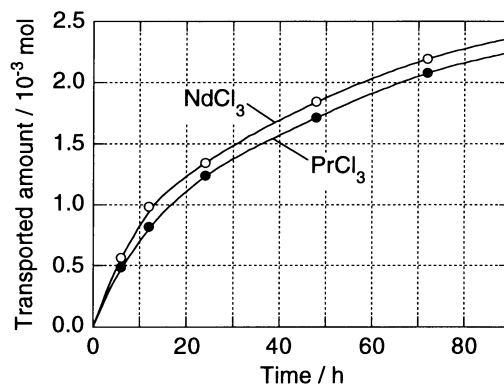
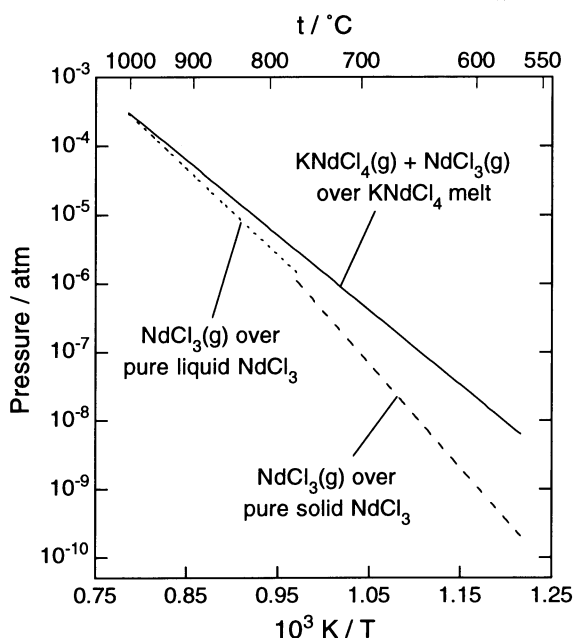


Figure 5.2. Total transported amounts of PrCl_3 and NdCl_3 as a function of reaction time when reacted at 1000°C . Raw material was an equimolar mixed praseodymium and neodymium oxide; complex former was K_2CO_3 as a precursor of KCl .



(2.2 項参照) したためである。

図 5.3 は上で得られた Nd を含む気相種の蒸気圧と、純粋な NdCl_3 の蒸気圧を比較したものである。 1000°C 付近では両者の蒸気圧には差はみられないが、温度の低下とともに気相錯体 KNdCl_4 の生成によるみかけの蒸気圧上昇は顕著になり、 550°C での上昇度は約 30 倍と計算された。この蒸気圧上昇により、温度勾配を用いた化学輸送が可能となっている。

Figure 5.3. Comparison of vapor pressures of Nd -containing species over the $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ equimolar melt, pure NdCl_3 liquid, and pure NdCl_3 solid.

5.2. 気相錯体構造の熱力学的考察 上で得られた蒸気圧から表 5.1 の各平衡反応について圧平衡定数を算出し、その温度依存性をもとに反応のエンタルピー変化を導出した。一方、Hastie の規則に従い、反応エンタルピーを Nd-Cl および K-Cl の結合エネルギーから計算した。Hastie によれば、架橋 Cl 原子と金属の結合エネルギー $D(M-Cl^b)$ は対応する末端 Cl 原子と金属の結合エネルギー $D(M-Cl^t)$ の 0.60 倍となる。KNdCl₄ 気相錯体がそれぞれ 2 つの架橋塩素と末端塩素をもつと仮定した場合に、実験値と最もよく一致する値が得られた。このことから、KNdCl₄ 気相錯体は図 5.3 に示すような C_{2v} 構造であると結論した。

Table 5.1. Enthalpy change ΔH°_{1236K} (kJ mol⁻¹) of vapor complex-forming reactions

Reaction	Experimental	Calculated ^a		
		1	2	3
KNdCl ₄ (l) = KNdCl ₄ (g)	168 ± 4	-	-	-
KNdCl ₄ (g) + KCl(g) = NdCl ₃ (g) + K ₂ Cl ₂ (g)	-10 ± 21	-62	8	77
KNdCl ₄ (g) = KCl(g) + NdCl ₃ (g)	173 ± 21	108	178	247

^a Calculated according to Hastie's rule on vapor complex: $D(M-Cl^t) = 0.60 D(M-Cl^b)$.

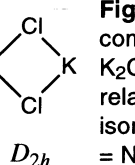
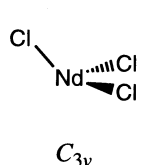
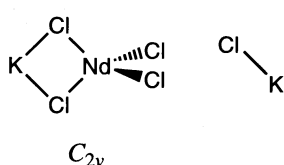


Figure 5.3. Structure model for KNdCl₄(g) complex deduced from structures of K₂Cl₂(g) and NdCl₃(g) together with a relatively small enthalpy change of an isomolecular exchange: KNdCl₄(g) + KCl(g) = NdCl₃(g) + K₂Cl₂(g).

第 6 章 RCl₃-AlCl₃ 系気相錯体、溶融塩および固体の構造

本研究で輸送反応の媒体としている RCl₃-AlCl₃ 系気相錯体の構造は未だ明らかとなっていない。

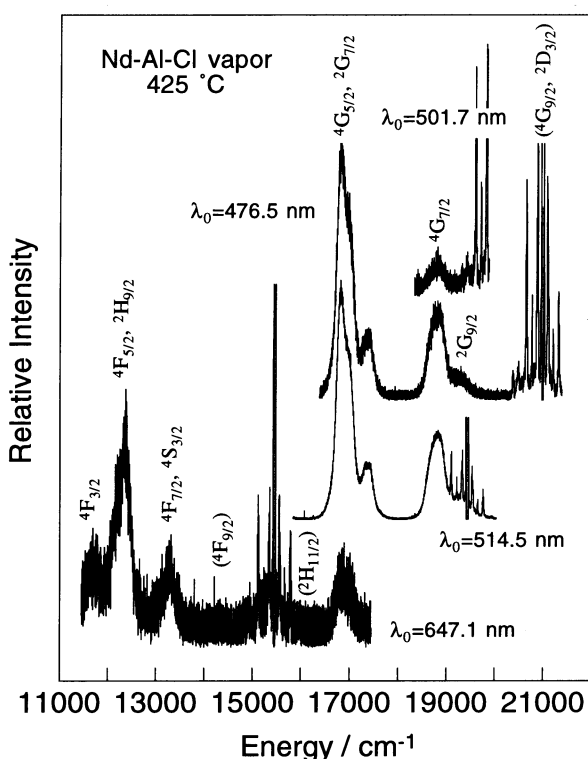


Figure 6.1. Fluorescence spectra of the NdCl₃-AlCl₃ vapor at 425 °C excited with 476.5 (blue), 501.7 (green), 514.5 (green), and 647.1 nm (red) laser line.

そこで気相錯体の構造解析法として最もよく用いられているラマンスペクトル測定により RCl₃-AlCl₃ 系気相錯体、溶融塩、および固体の構造を考察した。

6.1. NdCl₃-AlCl₃ 気相錯体の蛍光スペクトル

RCl₃-AlCl₃ 系気相錯体 (R = Nd, Gd, Lu, Sc) のラマンスペクトルは 250–425 °C の範囲で測定を試みた。しかしながら、観測されたラマンバンドはすべて共存する Al₂Cl₆(g) によるものであり、R-Cl 結合に起因する振動は観測できなかった。これは、気相錯体の分圧がラマンスペクトルの測定限界の 0.01 atm 以下であるためと考えられる。しかし、NdCl₃-AlCl₃ 系気体ではレーザ励起光の波長を変化させることで強い蛍光スペクトル (図 6.1) が観測されたことから気相中の Nd³⁺ の存在は確実である。各発光線は Nd³⁺ イオンの各励起準位に帰属された。

6.2. RCl₃-AlCl₃ 気相錯体の構造

図 6.2 に RCl₃-AlCl₃ 系融体および固体試料のラマンスペクトルを

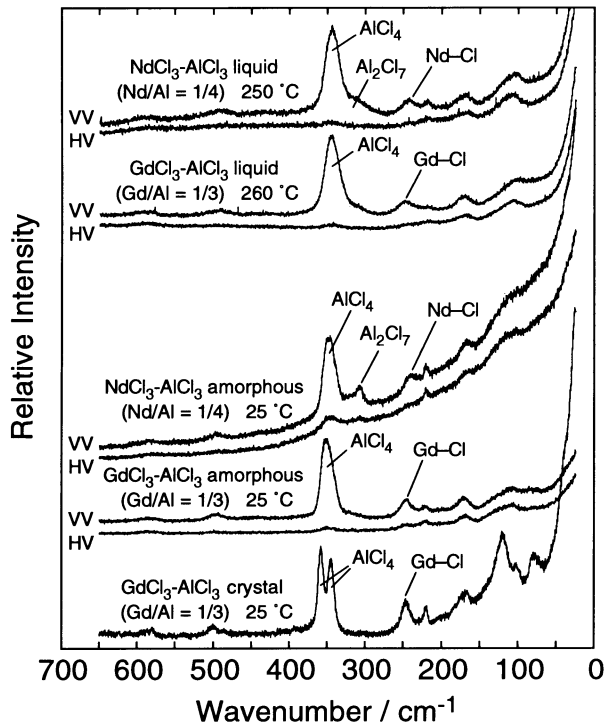


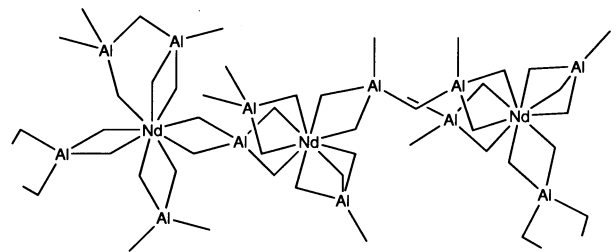
Figure 6.2. Raman spectra of the $R\text{Cl}_3\text{-AlCl}_3$ systems. Spectral slit width, ca 6 cm^{-1} ; time constant, $\tau = 0.1\text{ s}$; scan rate, $2\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$; laser line, $\lambda_0 = 488.0\text{ nm}$; laser power, ca 60 mW (for molten mixtures and crystalline solids) and ca 30 mW (for amorphous solids).

さて、 $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$ 結晶中で Gd^{3+} は 8 配位構造であることが既に知られている。 Gd-Cl 伸縮振動の波数 (249 cm^{-1}) は Nd-Cl のそれ (240 cm^{-1}) より低波数である。したがって Nd^{3+} は配位数が Gd^{3+} より大きく、9 配位であると考えられる。以上より、 $\text{NdCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系および $\text{GdCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系熔融塩およびアモルファスのモデル構造として図 6.3 のような構造を描くことができる。

気相錯体自身のラマンスペクトルが測定できなかったため、その構造に関する直接的な知見を得ることはできなかった。しかしながら、気相錯体の構造は対応する熔融塩の構造から以下のように類推することができる。気相錯体の中心金属元素の配位数は、その金属元素の熔融塩中での配位数と多くの場合等しい。これは、揮発の際、配位数が変化しないのがエネルギー的に有利なためである。したがって、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系の場合、熔融塩中で Nd^{3+} と Gd^{3+} がそれぞれ 9 および 8 配位であることから、気相錯体 $\text{RAl}_3\text{Cl}_{12}$ 中の Nd あるいは Gd も図

示す。熔融塩中の R-Cl 伸縮振動に基づくバンドは $\text{NdCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系では 240 cm^{-1} に、 $\text{GdCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系では 249 cm^{-1} に観測された。この他のバンドはいずれも AlCl_4^- および Al_2Cl_7^- ユニットの基準振動に基づくものであった。 $\text{Nd/Al} = 1/4$ 、 $\text{Gd/Al} = 1/3$ の熔融塩は水冷により容易に透明なアモルファス状固体となった。このラマンスペクトルは対応する熔融塩のスペクトルときわめて類似しており、偏光特性も観測された。 $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$ 結晶 ($\text{Gd/Al} = 1/3$) においても対応するアモルファスおよび熔融塩と類似したラマン線が観測された。以上のことから、ここでとりあげた熔融塩とアモルファスおよび結晶性固体は局所構造がほぼ同一であるといえる。

(a) $\text{NdCl}_3\text{-AlCl}_3$ ($x_{\text{NdCl}_3} = 20\text{ mol\%}$)



(b) $\text{GdCl}_3\text{-AlCl}_3$ ($x_{\text{GdCl}_3} = 25\text{ mol\%}$)

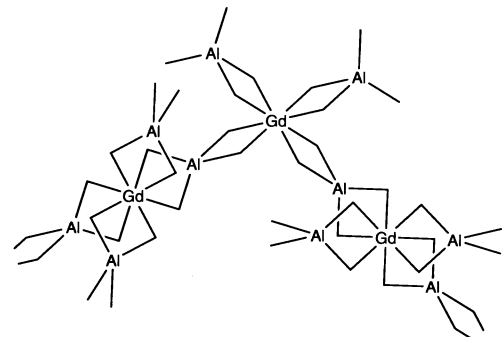


Figure 6.3. Model structure of melts and amorphous solids formed in the (a) $\text{NdCl}_3\text{-AlCl}_3$ and (b) $\text{GdCl}_3\text{-AlCl}_3$ systems.

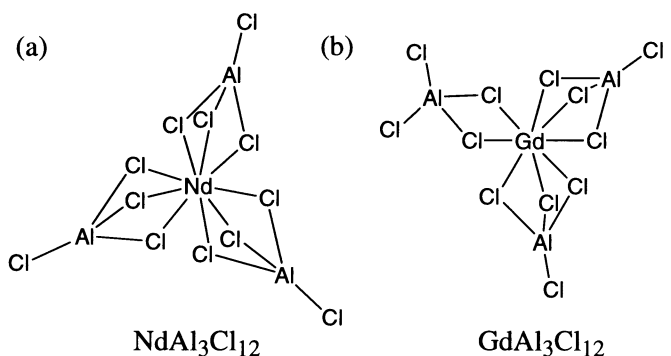


Figure 6.4. Model structure of $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$ and $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$ vapor complexes.

6.4のようにそれぞれ9および8配位と考えるのが妥当である。

総括

本研究により得られた成果および知見は以下の通りである。

1. $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 系気相錯体の安定度は希土類元素ごとに異なり、1000 °C 付近で2価が安定となる EuCl_3 を除き、原子番号の大きな希土、すなわちイオン半径の小さな希土ほど安定度は増加した。この安定度の差を利用し、適当な温度勾配を設定した反応装置を用いることで、 $\text{PrCl}_3\text{-ErCl}_3$ 、 $\text{PrCl}_3\text{-SmCl}_3$ 、 $\text{PrCl}_3\text{-GdCl}_3\text{-ErCl}_3$ 系の乾式相互分離を行った。また、湿式法と同様、繰り返し操作により分離度が上昇することを明らかにした。

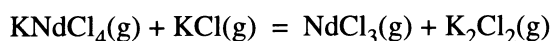
2. 分離が困難な Pr-Nd 系混合物も $\text{RCl}_3\text{-KCl}$ などのアルカリ金属塩化物系気相錯体を用いることで湿式法と同程度の分離能を達成できた。このとき、 AlCl_3 を KCl と併用すれば、分離希土中の残存 KCl は除去された。また、 RCl_3 とアルカリ金属塩化物の混合比は 1:1 のとき輸送反応効率、分離度がともに最大となった。

K_2CO_3 などの塩を KCl の前駆体として使用すれば、希土類酸化物を直接原料とし、原料の塩素化と化学輸送を連続的に行うプロセスも可能となった。また、気相錯体の見かけの蒸気圧曲線を導入することで RCl_3 の輸送量と分離係数の相関を計算によりシミュレートした。

3. 上記の前駆体を用いれば、希土類精鉱あるいは粗酸化希土を原料とする輸送反応も可能であった。しかし、精鉱を用いた輸送反応は、トリウムやウランといった希土類以外の有用成分の分離には不適當であった。一方、 $\text{RCl}_3\text{-KCl}$ 気相錯体に関し、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ 気相錯体の場合と同様にイオン半径の小さな希土ほどその錯安定度が増大することが明らかとなった。

4. 気相錯体を用いる輸送反応は、金属間化合物の研磨屑や重質油の燃焼残渣からのレアメタル回収にも適用できることが明らかとなった。特に $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系スラッジや LaNi_5 系スクラップからは一回の輸送操作で 99% 以上の純度の RCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 を得た。

5. 高温質量スペクトル法により、 $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ 溶融塩から発生する KNdCl_4 、 KCl 、 K_2Cl_2 、 NdCl_3 の蒸気圧が明らかとなった。気相平衡反応



のエンタルピー変化から、 KNdCl_4 気相錯体が2つの末端塩素と2つの架橋塩素を有する C_{2v} 構造であることが示唆された。

6. ラマンスペクトルにより、 $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}$) 系溶融塩、アモルファスおよび結晶性固体の構造を解析した。局所的にはこれらの構造は互いに類似しており、 Nd^{3+} と Gd^{3+} はそれぞれ9および8配位と考えられる。気相錯体の中心金属元素の配位数は、対応する溶融塩での配位数と等しいことから、気相錯体 $\text{NdAl}_3\text{Cl}_{12}$ および $\text{GdAl}_3\text{Cl}_{12}$ は、 R^{3+} イオンに3つの AlCl_4^- ユニットがそれぞれ9個および8個の Cl で配位した構造であると推定した。

本研究に関する論文は以下の通りである

1. Mutual Separation Characteristics for Lanthanoid Elements *via* Gas Phase Complex with Alkaline Chlorides
Gin-ya Adachi, Kuniaki Murase, Kiyoshi Shinozaki, and Ken-ichi Machida
Chemistry Letters, **1992**, 511-514.
2. Mutual Separation Characteristics and Mechanism for Lanthanoid Elements *via* Gas Phase Complexes with Alkaline Metal and/or Aluminium Chloride
Kuniaki Murase, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **65**, 2724-2728 (1992).
3. Recovery of Rare Metals from the Sludge of Samarium-Cobalt Magnetic Alloy by a Chemical Vapor Transporting Method
Kuniaki Murase, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Chemistry Letters, **1992**, 1555-1558.
4. Rare Earth Separation Using a Chemical Vapour Transport Process Mediated by Vapour Complexes of the $\text{LnCl}_3\text{-AlCl}_3$ System
Kuniaki Murase, Kiyoshi Shinozaki, Yoshiyuki Hirashima, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Journal of Alloys and Compounds, **198**, 31-38 (1993).
5. Vapor Phase Extraction and Mutual Separation of Rare Earths from Monazite Using Chemical Vapor Transport Mediated by Vapor Complexes
Kuniaki Murase, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Chemistry Letters, **1994**, 1297-1300.
6. Recovery of Nickel and Vanadium from a Fly Ash of Bitumen-in-Water Emulsion by Chemical Vapor Transport
Kuniaki Murase, Ken-ichi Nishikawa, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Chemistry Letters, **1994**, 1845-1848.
7. Raman Spectra of Liquids and Glasses in the $\text{RCl}_3\text{-AlCl}_3$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd}$) Systems
Kuniaki Murase, Gin-ya Adachi, Georgia D. Zissi, Soghomon Boghosian, and George N. Papatheodorou
Journal of Non-Crystalline Solids, **180**, 88-90 (1994).
8. Recovery of Rare Metals from Scrap of Rare Earth Intermetallic Material by Chemical Vapour Transport
Kuniaki Murase, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Journal of Alloys and Compounds, **217**, 218-225 (1995).
9. Vapor Phase Extraction and Separation of Rare Earths Using Chemical Vapor Transport Mediated by Vapor Complexes
Kuniaki Murase, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Journal of Rare Earths (Special Issue), Proceeding of the 3rd International Conference on Rare Earth Development and Application, Vol. 1, p. 12-15 (1995).
10. Mutual Separation of Mixed Praseodymium and Neodymium Oxides *via* Metal Halide Gaseous Complexes
Kuniaki Murase, Teruaki Fukami, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Industrial and Engineering Chemistry Research, **34**, 3963-3969 (1995).
11. Extraction and Mutual Separation of Rare Earths from Concentrates and Crude Oxides Using Chemical Vapor Transport
Kuniaki Murase, Tetsuya Ozaki, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Journal of Alloys and Compounds, **233**, 96-106 (1996).
12. Mass Spectrometric Investigation of the Vapor over the $\text{LnCl}_3\text{-KCl}$ Equimolar Melt ($\text{Ln} = \text{Nd, Er}$) at High Temperatures
Kuniaki Murase, Gin-ya Adachi, Masashi Hashimoto, and Hiroshi Kudo
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **69**, 353-357 (1996).
13. Chlorination of Monazite Using Carbon Tetrachloride as a Rare Earth and Thorium Separation Processes
Kuniaki Murase, Tetsuya Ozaki, Ken-ichi Machida, and Gin-ya Adachi
Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, **105**, 141-145 (1996).