- 11) 「二酸化ウランの製造法」日本特許 267,540
- 12) 「二酸化ウラン粉末の製造方法」日本特許出願中（他に米，英，仏，加，伊特許取得，独特許出願中）
- 13) 「分散型並びにサーメット型燃料用 UO_2 粉末の製造に関する試験研究」36年原補研究
- 14) 「振動充填用粒状二酸化ウランの製造に関する試験研究」38年原補研究
- 15) 「粒状ウラン核燃料物質の製造法」日本特許 430,969（他に米，英，仏，ベルギー特許取得）
- 16) 「被覆二酸化ウラン粉末の製造に関する研究」（35年原補研究）
- 17) 「高密度充填用二酸化ウラン単結晶粉末の製造に関する試験研究」（37年原補研究）
- 18) 「UN, UC系燃料物質の製造及び評価に関する基礎的試験研究」（40年原補研究）
- 19) 「炭窒化ウラン系核燃料に関する試験研究」（41年原補研究）
- 20) U(N, C) 系核燃料物質と被覆材料との反応性に関する試験研究」（42年原補研究）

希土類元素および Th の製造技術の進歩

Recent Technology on Preparing of Rare Earth and Thorium

大町 良治* 今原 堅次**

Ryoji ÔMACHI Kenji IMAHARA

1. 概 説

希土類元素は週期律第3族に属しており，原子番号57から71までの15元素とY, Scを加えて総称している。Thは希土類と随伴する場合が多いので，一緒に取扱われることがある。希土類元素とThの原子番号，原子量，原子価等を第1表に示した。

第1表 希土類元素およびTh, Yの一覧表

元 素 名	記 号	番 号	原 子 量	原 子 価
ラ セ ヲ プ	La	57	138.92	3
セ ヲ プ	Ce	58	140.13	3, 4
プ ラ セ	Pr	59	140.93	3, 4
ネ オ ジ ム	Nd	60	144.27	3
プ ロ セ	Pm	61	145	3
サ マ リ ム	Sm	62	150.35	2, 3
ニ オ ビ ム	Eu	63	152.0	2, 3
ガ ド リ ニ ム	Gd	64	157.26	3
テ ル ビ ム	Tb	65	158.93	3, 4
ジ ス ミ ム	Dy	66	162.51	3
ホ ル ミ ム	Ho	67	164.94	3
エ ル ビ ム	Er	68	167.21	3
ツ リ ム	Tm	69	168.94	3
イ ャ ャ	Yb	70	173.04	2, 3
イ ャ ャ	Lu	71	174.99	3
イ ャ ャ	Y	39	88.92	3
イ ャ ャ	Th	90	232.50	4

1885年に Auer von Welsbach が99%の酸化トリウムと1%の酸化セリウムの混合物が加熱によつて強い光輝を出すことを発見した。これをガスマントルとし大規模に工業化した。この原料には，モナザイト鉱を使用した。Thの採取が主目的であつたので，Ce, La等の希土類は利用価値がなく山積され放置されていた。この希土類の需要開拓が活発に行なわれた結果，金属に製錬して発火合金として利用されるようになった。ライターが全世界に愛用されるに従い，ミッシュメタル（混合希土金属）の製造が工業的規模で生産されるようになった。その後希土類の弗化物も需要が開発され，アークカーボンの発火材に用いられ，探照燈や映写用アークカーボンとして

現在でも使用されている。

1942年にアメリカの Lindsay Chemical Co. が酸化希土をガラスの研磨材として開発して以来，世界的に使用されるようになった。レンズ，板ガラス，テレビのブラウン管や自動車の窓ガラスの研磨に用いられている。従来のベンガラに比べると，10倍くらい研磨力が優れているといわれている。しかし板ガラスの製造にピルキンソン社のフロート法が導入されるにおよび，板ガラスの研磨の必要がなくなつたため，酸化希土の使用も大幅に縮小された。

1939年にアメリカの G. W. Morry がホウ酸を主体としこれに酸化ランタン，酸化トリウム等を加えた新種ガラスの特許を発表した。屈折率が高くしかも色分散の小さいガラスである。わが国でも昭和25年，光学ガラスメーカー5社が共同研究をはじめ，ランタンレンズを産み出した。酸化ランタンは99.99%の高純度が要求される。現在のカメラブームによつてランタンレンズも大量生産されている。

1963年頃，アメリカでカラーテレビの蛍光材にY, Euが有効であることが発表され，爆発的に需要が増大した。従来は赤の発色に難があつたが，Y, Euを使用すると赤の発色が鮮明で明るく格段の差がある。カラーテレビのブームの一つの原因になっている。

写真1 セリウム・メタル

* 三徳金属工業株式会社 研究開発部次長

** 三徳金属工業株式会社 研究開発部課長補佐

第2表 主な希土類鉱石の化学成分

鉱石名	比重	U ₃ O ₈	ThO ₂	全希土	CeO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂	F
モナザイト (インド)	5.23	0.37	9.58	59.68	27.90	26.23	—	—
グ (オーストラリア)	5.14	0.34	6.55	61.33	28.11	26.28	—	—
グ (マラヤ)	5.27	0.24	5.90	59.65	28.33	25.70	—	—
グ (タイ)	5.19	0.44	7.88	57.62	26.34	26.34	—	—
グ (韓国)	5.08	0.45	5.76	60.20	27.42	26.52	—	—
バストネサイト (米国)	4.40	—	0.13	73.51	37.05	0.94	18.51	5.47
グ (コンゴ)	4.84	—	0.01	69.81	34.32	8.28	13.96	7.18
ゼノタイム (マラヤ)	4.66	0.81	0.83	54.05	1.99	26.22	—	—

2. 希土類の資源

おもな希土類鉱石の化学成分を第2表に示す。

以上のうちで、世界的に最も重要なものは、モナザイトであつて、主産地は、インドの Travancore 地方である。ついでブラジル、オーストラリア、マラヤ等である。Yはゼノタイムが主鉱石で、マラヤ等に産する。インドは政府の方針として、Th を備蓄して国外に出さないの、モナザイトから Th を採取して、その残りの希土を塩化物として輸出している。わが国もこれを購入している。希土類原料の推定輸入量を第3表に示す。

第3表 希土類原料の推定輸入量

(単位: トン)				
種目	モナザイト (R ₂ O ₃ +ThO ₂ 60%)	粗塩化希土 (R ₂ O ₃ 46%)	その他 (R ₂ O ₃ 50%)	R ₂ O ₃ 100% 換算 計
年				
1956	180	—	50	124
1957	200	30	—	124
1958	60	200	—	125
1959	150	440	—	285
1960	180	620	—	385
1961	180	850	—	500
1962	180	1,000	—	560
1963	200	1,100	—	610
1964	200	1,500	100	840

3. 希土類の製品とその製造方法

希土類は化学的性質が似ており、分離が困難であるので、従来は希土混合物として、工業の各分野に利用されていたが、近年になって希土の相互分離が容易になり、個々の高純度の製品が、比較的安価に製造されるように工業的利用が増加してきた。前者を混合希土、後者を分離希土といっている。

3.1 混合希土

混合希土は鉱石（主にモナザイト）中の希土類の成分比に近いものである。すなわち特に分離操作を経ないものはつぎの成分比である。

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
%	26~28	48~50	5	18	1

3.1.1 希土類の製錬方法について

モナザイトを原鉱に使用した場合について述べると、工業的に広く用いられているのは、硫酸分解法とアルカリ分解法である。そのフローシートは第1図、第2図に示す。

Th は原鉱によって含有量が異なっているが 5~10% 含有されている。最初の段階で分離、採取する。わが国

では原子力への需要がないので、副産物的存在で余剰気味である。

3.1.2 ミッシュメタル（混合希土メタル）と発火合金 第2次大戦後発火合金の国産化がすすみ、輸入品を完全に駆逐した。そのためミッシュメタルの製造が工業化された。原料には

塩化希土を使用している。そのフローシートを第3図に示す。

塩化希土は 6H₂O の含水塩であるが、これを加熱して水分を蒸発し無水化するが、この場合塩基性塩化物が生成しやすい。この塩基性塩は次の溶融塩電解の際有害なので出来るだけ少なくしなければならない。そのためい

第1図 硫酸分解法フローシート

第2図 アルカリ分解法フローシート

第3図

ミッシュメタルおよびライター石製造フローシート

ろいろの工夫がいるが、 NH_4Cl や CaCl_2 , KCl 等を加えたりする。電解法にも色々な方法があるが、普通上部陰極法と下部陰極法がある。浴組成は $\text{RCl}_3\text{-CaCl}_2$ 系、 $\text{RCl}_3\text{-KCl-NH}_4\text{Cl}$ 系等あり、浴温は、 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 、電解槽にはカーボンやマグネシヤ質を使う。陽極はカーボンである。

ミッシュメタルの代表的成分はつぎのとおりである。

	Ce	La	Pr	Nd	Sm	その他	Fe	Si, Mg, Al, etc.
%	47	28	4.0	14	1.2	4.8	1.0	

低鉄ミッシュメタルは Fe が 0.5%前後のものも製造されている。要望があれば、La 強化メタル、Ce 強化メタルも生産されている。

3.2 分離希土

希土類の個々の相互分離は古典的方法では難しい。分別沈殿、分別結晶法を数百回行なつても、高純度を得ることは困難である。最近イオン交換樹脂法、溶媒抽出法が希土の分離に開発され、高純度の生産が比較的容易になった。特に米国で原子炉のフィッシュンプロダクト中の希土の分離や、原子炉用高純度イットリウムの利用計画のため莫大な研究費が投じられ、高純度の分離技術が開発された。分離してみると希土の個々の性質はかなり特異な性質をもっており、新しい需要が見出されている。

3.2.1 酸化ランタン イオン交換樹脂法で高純度を作ることが出来るが、従来法である分別結晶法、分別沈殿法でも製造されている。おもに光学用であるがその分析例と不純物許容量について第4表に示す。

3.2.2 酸化イットリウム カラーテレビ蛍光材として工業的生産が

第4表 光学用酸化ランタンの分析例と不純物許容量

元 素 名	分 析 例 (%)	許 容 量 (%)
La_2O_3	99.9	—
Pr_6O_{11}	0.008	0.01 以下
Nd_2O_3	0.004	0.01 以下
Fe_2O_3	0.002	0.01 以下
ThO_2	non	—
CeO_2	non	0.001 以下
Na_2O	0.006	—
K_2O	0.005	—
CaO	tr	—

行なわれているが、イオン交換樹脂法と溶媒抽出法があるが、イオン交換樹脂法の方が高純度を得やすいが、設備費が非常に高価であるので、設備費の安い溶媒抽出法も考えられている。カラーテレビ用イットリウムの純度は99.99%以上で、Dy, Tb, Ce等は10ppm以下が望ましい。

YIG用は99.9%でも使用可能であるといわれている。

3.2.3 その他の分離希土 EuはYと一緒にカラーテレビの蛍光材に利用されるので工業的生産が欧米で行なわれているが、わが国では大規模には生産されていない。原鉱にはバステナサイトを使用しているのが普通である。

Pr, Nd もイオン交換樹脂法で製造され、顔料、レーザー用等に使用されている。

4. 主要希土製品と用途および国内メーカー

(第5表参照)

5. 希土類および Th の分析の進歩

希土類がその有用性のため、工業各分野に要求されている。したがってまた、技術革新が高度化するにつれ、その分析法にも高感度、高選択性、迅速性が要求され発展の動機となつている。

5.1 吸光度法

有機呈色試薬の発展、溶媒抽出法の応用、光度計の改良とあいまって高感度、高正確度の分析法へと進歩した。

i) 有機試薬と希土類とのキレート化合物の呈色を利

第5表 主要希土製品と用途および国内主要メーカー

品 種 別	需要	生産	主 要 メ ー カ ー	主 要 用 途
ミッシュメタル (混合希土金属)	230	230	三徳金属工業	鋳鉄、鉄鋼、非鉄の添加材、発火合金原料
発火合金 (ライター石)	20	140	三徳金属工業	ライター用
非化希土	140	140	新日本金属化学、三光希元素工業	鉄鋼添加材、鉄鋼添加材
研 磨 材 (酸化希土、酸化セリウム)	620	600	新日本金属化学、東北金属化学研究所、三金レオ・アース、三徳金属工業	板ガラス研磨材
酸化ランタン	53	36	東北金属化学研究所	光学レンズ用
酸化イットリウム	10	—	三徳金属工業、日本イットリウム、信越化学工業、三徳金属工業	カラーテレビ蛍光材料
金属イットリウムおよび合金	—	—	三徳金属工業	耐熱鋼等の添加材
酸化トリウム	—	—	三徳金属工業	原子力用、窯業用
金属トリウムおよび合金	—	—	三徳金属工業	非鉄合金用

用する方法

トリン、ネオトリン、アルセナゾⅢは一連の化合物で順次開発された。このうちネオトリンは各希土類とのキレート化合物の分子吸光系がほとんど一致しているので全希土の定量に用いられる。またアルセナゾⅢは鋭敏度が最も良く、強酸性でも呈色し特にトリウム呈色試薬として優れている。

パン、パルはよく似た化合物でどちらも希土類と赤色系のキレート化合物を作る。このものをいろいろな溶媒で抽出しその抽出状態から、各希土類を個々に定量しようとする試みがなされている。

TTAは希土類およびThの抽出試薬として賞用され、また四価のCeとのキレート化合物が黄色を呈するので、Ceの微量定量に利用されている。

ii) 各希土類イオンがもっている固有の吸収スペクトルを利用する方法を Therald Moeller が1950年に、Stewart が1958年に発表している。

5.2 蛍光光度法

希土類のキレート化合物およびその塩類中蛍光を発するものがあるがその物性を利用した方法である。Y, Ce, Sm, Eu, Tbの分析が発表されている。

5.3 炎光光度法

Ce以外の希土類は炎光中で一部励起され、各希土類固有のスペクトル線を与える。これを利用したのが炎光光度法で、T. C. Rains, H. P. House の各希土類についての発表がある。他に La, Y, Er, Yb 等の定量が報告されている。

5.4 原子吸光法

原子蒸気が光を吸収するという現象を応用したもので1955年 Walsh が発表して以来、急速に発達した方法である。最近各希土類の光源ランプの開発があり、定量が可能となった。希土類の分析法としてはまだ研究の余地があり、将来迅速性、高選択性、高感度に期待がかけられる。

5.5 蛍光X線法

古くからあったが、近年エレクトロニクスの発達にともなつて精巧な装置が製作され、普及された分析法である。各希土類およびThの定量に関する多くの発表がある。この蛍光X線法が鉍石中のY分析法として日本工業規格で採用されている。この方法はストロンチウムを内

標準として用い、蛍光X線分析装置によつてY Ka-1 次線と Sr Ka-1 次線の強度比を測定し内部標準法によつてYを定量している。

5.6 ポーラログラフ法

ポーラログラフ法では希土類相互間の分離定量は、むずかしいが、Eu, Yb, Ce は定量されている。新しい試みとしてアゾ染料を用いて希土類とキレート化合物を作り、その還元波を利用する方法、Dyの還元、全希土類を沈殿硫酸鉛との交換反応を利用する法等報告されている。

5.7 イオン交換法

各希土類の製造法として工業的に重要であるが、分析では他の方法と組合せて分離法として利用されている。鉍石中のThの分析方法として工業規格に一部採用された。鉍石を弗化水素カリウムで融解し、硫酸塩溶液とし、陰イオン交換樹脂柱に通しThを吸着させ、希土類と分離し塩酸で溶離して、Thを硫酸塩とし、酸化物に変え定量している。

5.8 溶媒抽出法

この方法も分離法として重要である。 β -ジケトン誘導体、メシチルオキサイド、TBP、オキシシン誘導体等が利用されている。

5.9 重量法

新しい方法ではないが、最近、鉍石中のY族希土の分析方法が、日本工業規格に採用された。

5.10 発火分光法

発火分光法は分光器がプリズムから平面格子に変つて高分解能となり、選択性がよくなった。DCアーク法で数10ppmが限度であるが、試料を前処理して濃縮すると、Gd, Dy, Ho, Yb を数ppmまで定量できるという報告がある。

また、放射化学分析およびX線回折も研究されている。

6. あ と が き

希土類およびThの大略説明と簡単な製造方法、用途について述べ、併せて最近の分析法の進歩について記した。希土類の需要開拓は今後に期待され、発展する万能性をもった元素であると考えられる。