

(gadolinite), 세라이트(cecite), 모나자이트(monazite), 크세노타임(xenotime), 바스트나사이트(bastnasite)등과 같은 다양한 광석의 침지용(digestion)용액에 포함된 희토류의 분리는 수행하기가 어렵다.

예를 들면, “세릭 희토류” 군에 속한 다음 희토류로 부터 세륨(ceium)을 분히함과 같은, 동일 분족(subgroup)의 원소에 대하여 단리된 형으로 희토류를 회수해야만 하기 때문에, 상기 분리는 더욱 어렵다.

희토류를 포함하는 일반적 수용액과 혼합되지 않는 상(phase)에 포함된 추출용매를 사용하여 추출 방법을 적용함으로써, 상기 분리를 실시할 수 있다.

통상적으로 사용되는 방법들은, 물-비혼화성 유기 희석제 중에 추출 용매가 용해되는 액체/액체 추출 방법, 및 추출 용매가 흡수되는 수지를 사용하는 방법이다.

다른 원소에 대한 한가지 원소의 선택적 분리는, 추출 용매 및 추출 조건의 선택으로써 취득할 수 있다. 그러나, 주어진 원소의 추출에 적합한 추출 용매가 다른 원소의 추출에 똑같이 적합할 것인지를 예측하는 것은 어렵다. 또한, 한가지 원소의 추출 조건을 다른 원소 추출에 사용한 조건으로부터 추론할 수 없다.

희토류 중, 이트륨은 양극 텔레비전 튜브 및 램프에서 사용될 뿐 아니라 특히 루미노포어(luminophore) 조성물에 사용되는 원소이다.

따라서, 특히 이트륨이 대부분 일 때, 용액에 포함된 다른 희토류로 부터 이트륨을 단일 공정으로 직접 분리함이 중요하다.

본 발명의 목적들 중 하나는, 다른 희토류 원소에 대하여 이트륨을 선택적으로 분리하는 방법을 제안하는 것이다.

이트륨의 선택적 분리 방법은 미합중국 특허 제 3,575,687호에 기재되어 있다. 상기 방법은, 4차 아민 화합물 또는 포스포늄 화합물 형의 음이온성 추출용매, 및 카르복실산 및 지방족 및 방향족 인 산업의 군에서 선택한 양이온성 추출 용매의 혼합물을, 추출 용매로서 사용함을 특징으로 한다.

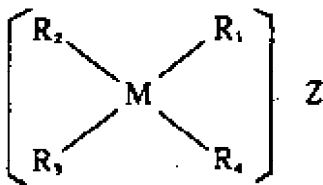
그러나, 상기의 추출 용매 혼합물은, 예를 들면, “이트릭 희토류” 족에 속하는 무거운 희토류 및 이트륨 사이에서 평범한 선택성을 보이는 것과 같은 몇가지 단점을 가진다.

상기 추출 용매는 또한, 유기층에 포함된 희토류의 재-추출이 특히 힘들다는, 다른 단점을 가진다.

본 발명의 목적은, 물-비혼화성이며, 다른 희토류 및 특히 “이트릭 희토류” 족에 속한 원소에 대하여 이트륨 선택성이 좋은 층에 포함된 추출 용매를 사용함으로써, 다른 희토류로 부터의 추출에 의한 이트륨을 선택적으로 분리하는 방법을 제안함으로써, 특히 상기 단점들을 개선하는 것이다.

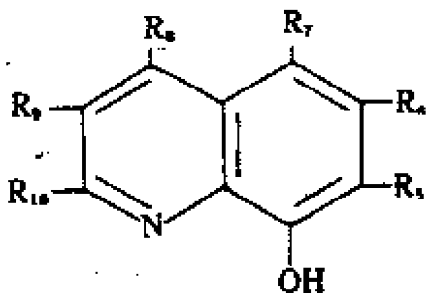
이 목적에, 본 발명은 최소한 질산 이온 및 다른 희토류를 포함하는 수용액으로부터 이트륨을 선택적으로 분리하는 방법을 제안하고, 상기 방법은, 상기 수용액과 혼합되지 않으며 하기 혼합물을 구성되는 추출용매를 포함하는 층에 상기 용액을 접촉시키는 상기 방법에 있어서, -하기 일반식(I)의 암모늄, 포스포늄, 비소 화합물을 포함하는 군에서 선택한 음이온성 추출 용매 :

[화학식 1]



[상기 식중 : M은 질소, 인 및 비소이고, Z는 음이온이며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 동일하거나 다르며, 탄소 수 1 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 방향족기를 나타낸다.] 및 -하기 일반식(II)의 치환 히드록실퀴놀린.

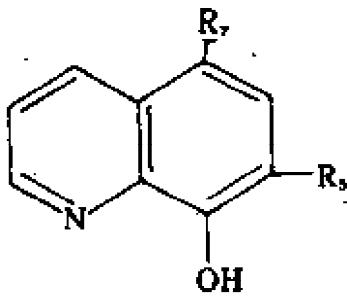
[화학식 2]



[상기 식중, 치환체 R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 동일하거나 다르며, 수소, 할로겐; 알킬, 알케닐, 지환족 및 방향족 라디칼을 포함하는 군에서 선택한 치환 또는 비치환 탄화수소 라디칼;을 나타내며, 상기 치환체들 중 최소한 하나는 탄소수 8 내지 20의 상기 군에서의 탄화수소 라디칼을 나타낸다.]

본 발명의 다른 특징에 따르면, 치환 히드록시퀴놀린은 하기 일반식 III을 가진다:

[화학식 3]

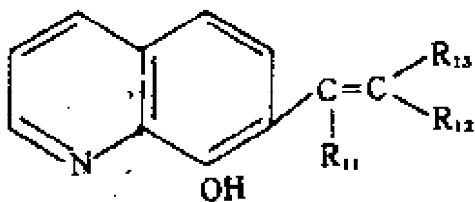


[식중 : $-R_5$ 는 탄소수 8 내지 20의 치환 또는 비치환 알케닐기를 나타내고, $-R_7$ 은 수소, 할로겐 또는 알킬, 알케닐, 지환족 및 방향족 라디칼을 포함하는 군에서 선택한 치환 또는 비치환 탄화수소 라디칼을 나타낸다.]

상기 히드록시퀴놀린 중에서, 본 발명의 목적에 특히 적합한 것은 하기 화합물들이다.

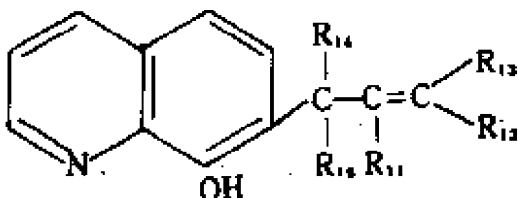
-하기 일반식 IV를 갖는 α -알케닐-8-히드록시퀴놀린:

[화학식 4]



[상기 식중, R_{11}, R_{12} 및 R_{13} 은 수소, 또한 치환 또는 비치환 탄화수소기를 나타낸다]; -하기 일반식 V의 β -알케닐-8-히드록시퀴놀린

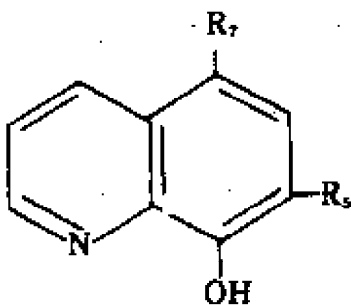
[화학식 5]



[상기 식중, $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$ 는 수소 또는 치환 또는 비치환 탄화수소기를 나타낸다.]

특히, 본 발명의 목적에 똑같이 적합한 화합물은 하기 일반식 VI의 알킬-8-히드록시퀴놀린이다.

[화학식 6]

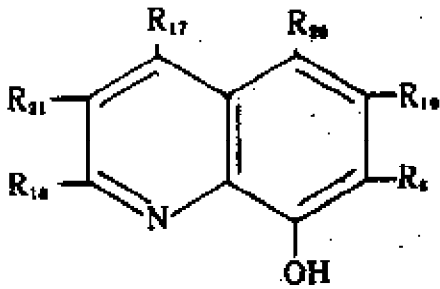


[식중, R_5 바람직하게는 탄소수 8 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬 및/또는 지환족 라디칼을 나타내며, R_7 는 수소, 할로겐, 또는 알킬, 알케닐, 지환족 및 방향족 라디칼을 포함하는 군에서 선택한

치환 또는 비치환 탄화수소 라디칼을 나타낸다.]

본 발명의 목적에 똑같이 적합한 화합물은 하기 일반식 VIII의 8-히드록시퀴놀린이다 :

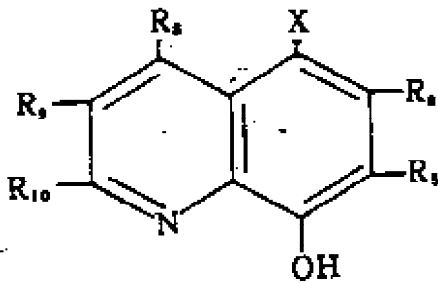
[화학식 7]



[식중, R₅는 치환 또는 비치환 알킬 및/또는 지환족 탄화수소 라디칼을 나타내며, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂는 치환 또는 비치환 탄화수소를 나타낸다.]

본 발명의 목적에 똑같이 적합한 화합물은 일반식 VIII의 8-히드록시퀴놀린이다.

[화학식 8]



[식중, X는 할로겐들을 포함하는 군에서 선택하며, R₅는 바람직하게는 탄소수 8 내지 20의 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, R₆, R₉ 및 R₁₀은 일반식 I에서 정의한 대로이다.]

식중 구입이 가능하고, 적합한 치환 히드록시퀴놀린의 예는 상품명 “Kelex 100” (일반식 V 또는 VI) 및 “Kelex 108” (일반식 VI)으로 SCHERING에서 판매하는 제품과 상품명 “LIX 26”로 HENKEL에서 판매하는 제품이다.

본 발명에 적합한 일반식 I의 음이온성 추출 용매는, 특히 HENKEL의 상품명 “ALIQAT 336”, SCHERING의 상품명 “ADGEN 464”, 또는 HOECHST의 상품명 “HOE S 2706”으로 판매되는 것들이다.

추출 용매를 포함하는 물-비혼화성 층도 추출 용매의 추출력에 대하여 일반적으로 중성인 유기 희석제를 역시 포함한다.

사용가능한 희석제는, 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 디에틸벤젠, 또는 솔베소형(Solvesso:등록 상표 EXXON)형의 석유 부분과 같은 지방족 탄화수소; 헥산, 시클로헥산, 케로센(kerosene)형의 석유 부분과 같은 지방족 탄화수소; 클로로포름, 사염화탄소와 같은 할로겐화 탄화수소; 석유 에테르 등이다. 상기 희석제들은 단독으로 또는 혼합물로 사용가능하다.

유기층은 다양한 변성화제를 똑같이 포함할 수 있는데, 변성화제의 목적은, 특히 추출 용매의 착화 특성을 변화시키지 않고 계의 유체 역학적 특성을 개선함이다. 변성화제의 예는 지방족 알코올, 알킬 페놀, 알킬 또는 아릴 포스페이트, 포스포네이트 또는 포스피네이트, 알킬-또는 아릴 포스핀옥시드 또는 알킬 또는 아릴 술폭시드, 에테르, 및 지방족 또는 방향족 케톤이다.

히도류에 대한 유기층의 추출력은, 추출 용매의 농도가 증가함에 따라 증가한다. 그러나, 다른 히도류로부터의 이트룸 분리 계수는 추출 용매의 농도에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 그러므로, 치환 히드록시퀴놀린 및 음이온성 추출 용매의 농도는, 넓은 범위 내에서 변화 가능하다.

실제적으로, 유기층 중의 추출 용매의 농도는 체계의 유체 역학적 특성(특히 점도성)에 의해 결정된다.

또한, 히드록시퀴놀린/음이온성 추출 용매의 비율도 이트룸 및 히도류 간의 분리 계수에 너무 많은 영향을 주지 않고, 넓은 범위 내에서 똑같이 변화 가능하다.

본 발명의 바람직한 실시 양태에 따르면, 유기층 중의 히드록시퀴놀린 농도는 약 0.05몰/l 및 1.25몰/l 사이에서 유리하게 변화 가능하다.

음이온성 추출 용매 농도도 또한 0.1몰/l 및 0.7몰/l 사이에서 유리하게 변화 가능하다.

본 발명의 다른 특징에 따르면, 이트룸-함유 수용액은 이트룸 및/또는 히도류염의 이온화에서 생기

거나, 또는 질산, 질산 암모늄, 알킬리 금속 질산염 및 알킬리 토금속 질산염과 같은 질산 이온을 함유하는 화합물의 첨가에서 생기는 질산 이온을 역시 포함한다.

질산 이온 농도는 유리하게는 1몰/l 이상이고, 바람직하게는 1몰/l 및 10몰/l의 사이이다.

유리하게는, 처리할 용액의 pH는 1이상이고 7이하이다. 그러나, pH는 넓은 범위 내에서 변화 가능하다.

추출은 불활성 온도에서 수행한다. 유리하게는, 상기 온도는 실온(15°C~25°C) 및 60°C 사이이다.

수용성 이트륨 용액은, 이트륨 및 희토류를 포함하는 조각 또는 광물의 침지에서 생기는 용해성 희토류 화합물을 용해시킴으로써 수득된다. 희토류 출처 및 상기 화합물의 형태 및 특성은 중요하지 않다.

용액 중의 희토류 및/또는 이트륨의 농도는 중요하지 않다.

이트륨/희토류 분리 효율성을 기술하기 위하여, 하기에서 정의할 분배 계수 P_Y , P_{RE} 및 분리 계수 $F_{RE/Y}$ 를 결정한다.

이트륨 분배 계수 R_Y 는 비율

$$\frac{[Y]_{유기}}{[Y]_{수}}$$

을 의미하며, 식중, [Y] 유기는 유기층 중의 이트륨 농도이며, [Y] 수는 수층 중의 이트륨 농도이다.

분리 계수 $F_{RE/Y}$ 는 비율 P_{RE}/P_Y 를 의미하며, 여기서 P_{RE} 는 희토류 분배 계수이고 P_Y 의 정의와 일치한다.

본 발명의 방법은 액체/액체 추출 방법, 예를 들면 한벌 이상의 혼합-침강기의 장치 내에서 통상적 방법에 따라 수행된다.

회수한 수층용액은 이트륨을 포함하는 반면에, 희토류는 유기층에 의해 추출된다.

다음에, 희토류는 물 또는 산성 용액으로 유기층을 세척함으로써 재-추출될 수 있고, 따라서 회수한 희토류 용액은 예를 들면, 그들의 분리를 위한 공지된 임의의 방법으로 처리할 수 있다.

이트륨-함유 수용액은 이트륨 화합물을 회수하기 위해 처리된다. 이러한 처리는, 회수한 이트륨의 요망되는 순도에 따라 좌우된다. 그러므로, 상기 용액을 몇몇의 정제 단계, 농축 단계 등을 거치게 할 수 있다.

이트륨은 침전에 의해, 또는 액체/액체 추출 또는 이온 교환에 의해, 또는 전기 분해 또는 그밖의 적합한 방법에 의해 회수할 수 있다.

본 발명에 따른 이트륨 회수 방법은 액체/액체 역류 추출 방법으로 바람직하게 수행할 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 방법에 제한되지 않는다. 그러므로, 추출 용매에 대한 지지체로서 사용하는 다공성 수지 상의 흡착법을 사용하여 본 발명을 수행할 수 있다. 다음, 상기 추출 용매를 순수형 또는 예를 들면, 상기 기재한 형의 희석제 중의 용액 상태로 수지에 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 이트륨 회수 방법을 제한하고 있으며, 상기 방법은 단일 공정으로 다른 희토류로부터 이트륨의 분리 및 한편으로는 희토류, 또다른 한편으로는 이트륨의 순쉬은 회수를 가능하게 한다.

하기의 제공된 실시예는 안내를 통한 단독으로, 본 발명의 특징, 장점 및 목적을 더 잘 설명할 수 있다.

실시예 1

용매 즉 유기층을 부피 대 부피로 희토류 질산 수용액과 접촉시킨다.

용매의 부피 조성(부피 %)은 하기와 같다 :

-음이온성 추출 용매 : "aliquat 336" 30%

-히드록시퀴놀린 : "Kelex 100" 15%

-희석제 : "Solvesso 150" 55%

희석제는 EXXON에서 상업적으로 구입 가능하다.

"Aliquat 336"는 HENKEL에서 상업적으로 구입 가능한 4차 암모늄 염을 포함하는 혼합물이다.

"Kelex 100"은 일반식 IV의 치환 히드록시퀴놀린이고, SCHERING으로부터 상업적으로 구입 가능하다.

수용액의 조성은 하기와 같다 :

-1.66몰/l 농도의 희토류 및 이트륨 질산염, 99.75% 중량비의 Y_2O_3/RE_2O_3 또는 2,500ppm의 Ln_2O_3/ Y_2O_3 비(Ln_2O_3 는 란탄족에 상응한다).

분배 계수 R_Y 및 분리 계수 $F_{RE/Y}$ 는, 추출 pH가 4.1일 때 결정되었다. 결과는 하기의 표1에 요약되어

있다.

[표 1]

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
pH 4.1에서의 F _{RE/Y} Py=0.107 Ex. 1	180	64	23	15	8.5	4.9	4.5	3.6	2.8	2.3	2	2.9	1.4

실시에 2

방법의 조건은 실시에 1과 동일하다. 추출 pH는 4.5이다.

수용액은 마찬가지로, 1.66몰/l의 농도인 희토류 및 이트륨 질산염, 및 총희토류 산화물에 대한 2중량%인 Y₂O₃비를 가진다.

표2에 나타내고, 상기 실시에1의 분리 계수와 비교된 실시에2의 분리 계수는 Y₂O₃/RE₂O₃ 비의 영향을 보여준다.

[표 2]

	Ce	Nd	Eu	Gd	Tb	Tm	Lu
pH4.5에서의 F _{RE/Y} Py=0.0116 Ex.2	16.5	10.7	8.6	5.0	9.6	9.0	10.3

실시에 3

하기 부피 조성의 용매가 사용되고 :

“Aliquat 336” 30%

“Kelex 100” 10%

“Solvesso” 60%

수용액으로서, NO₃- 농도가 4몰/l가 되도록 암모늄 질산염을 첨가한, 농도 0.166몰/l의 희토류 염화물 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시에 1의 방법을 반복한다.

-산화물 총량에 대한 Y₂O₃ 함량은 99.75%이다.

-추출은 pH 5.7에서 수행된다.

-분해 계수 Py는 0.162이다.

-분리 계수 F_{RE/Y}는 하기의 표 IV요약되어 있다.

[표 3]

TR	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
F _{RE/Y} Ex.3	61	43	28	15.3	8.5	7.2	3.9	4.4	3.9	3.5	2.7	2.6	3.3	2.6

실시에 4 내지 7

하기의 표 V는, 실시에1의 반응 조건하에서, 상이한 용매로 수행한 실험들에서 수득된 결과를 목록으로 만들었다.

[표 4]

	pH	Py	F Yb/y	F Er/y	F Dy/y	F Sm Y
Aliquat "336" 30% Solvesso 65% Kelex 100 5% Ex. 4	4.94	0.0237	2.25	2.77	5.37	11.63
Aliquat "336" 30% Solvesso 65% Kelex 108 5% Ex. 5	5.11	0.0276	3.12	2.62	5	10.04
Aliquat "336" 30% Solvesso 65% 염화 Kelex 5% Ex. 6	5.18	0.0319	4.18	2.64	4.49	11.06
Aliquat "336" 30% Solvesso 65% LIX 26 5% Ex. 7	5.23	0.0299	3.77	2.72	4.73	10.65

* : 일반식 VIII의 히드로퀴놀린 : 5-클로로-7-(2-에틸헥실)-8-히드록시퀴놀린.

실시에 8

이트륨 및 희토류의 분리는 첨부된 제1도에 나타낸 장치에서 연속적으로 수행된다.

상기 장치는 혼합-침강기 1 및 용매의 선-중화용 수조(tank)의 한벌의 장치로 구성된다.

5에서 용매를 선 중화용 수조안에 공급한다. 염기성 용액, 예를 들면 암모니아수를 3에서 수조 2에 첨가한다.

선-중화된 용매는 혼합-침강기 1의 장치 내로 공급되고, 6에서 빠져 나가는데, 용매는 6에서 예를 들면 광물 산성 용액(염산 또는 질산)으로 재 추출함으로써 희토류를 회수하기 위한, 보여지지 않은 장치로 이동한다. 다음, 용매는 5에서 다시 재 순환한다.

처리할 희토류 및 이트륨 용액을 장치의 4에서 중간 장소로 공급하는 희토류 추출 후, 다시 7에서 내보낸다.

희토류를 포함하나 이트륨이 전혀 없는 용액은, 이트륨에 대한 용매를 고갈시키기 위해 장치는 입구 인 8에서 공급된다.

장치의 물질적 밸런스(balance)하기와 같다 :

-4에서 공급하는 수용액 : 희토류+이트륨 농도 1.33몰/l, pH : 4.0, 희토류의 분포 : Y₂O₃ 40%, Ln₂O₃ 60%, 흐름속도 : 800l/시간.

-8에서 공급하는 희토류 용액:란탄족 농도 : 1.66몰/l, pH : 4.0, 흐름속도 : 100l/시간.

-5에서 공급하는 용매 : "Aliquat 336" : 30%, "Kelex 100" : 15%, Solvesso : 55% 흐름속도 : 1m³/시간.

-3에서 공급하는 염기성 용액 : NH₄OH : 10몰/l, 흐름속도 : 10l/시간.

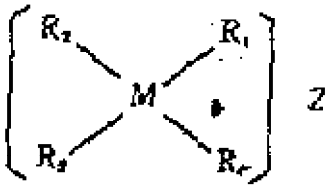
-이트륨으로 충전되고 7에서 장치를 빠져나가는 수용액 : 이트륨 농도 : 0.24몰/l, NH₄NO₃ 농도 : 0.55몰/l, Y₂O₃/RF₂O₃ > 99.99%, 흐름속도 : 180l/시간.

-희토류로 충전되고 6에서 빠져나가는 용매 : 전체 희토류 농도 : 0.2몰/l, Y₂O₃/RE₂O₃ 비 <700ppm, 흐름속도 : 1m³/시간.

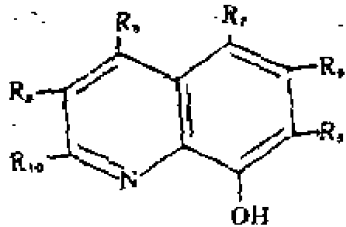
(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 질산 이온 및 이트륨을 포함하는 희토류 원소를 함유하는 수용액을 추출용매를 함유하는 물과 혼합되지 않는 유기상과 접촉시킴으로써 상기 수용액으로부터 이트륨 원소를 선택적으로 분리하는 방법에 있어서, 추출용매가 -하기 일반식(1)의 암모늄, 포스포늄, 비소 화합물을 포함하는 군에서 선택한 음이온성 추출용매,



[식중 : M은 질소, 인 및 비소이고, Z는 음이온이며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일하거나 다르며, 탄소수 1 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼 또는 방향족기를 나타낸다), 및 -하기 일반식(II)의 치환 히드록시퀴놀린.

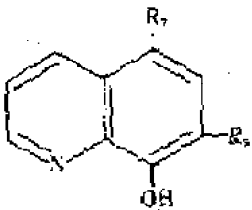


(II)

[식중, 치환체 R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 동일하거나 다르며, 수소, 할로겐, 또는 적어도 하나의 치환 또는 비치환 알킬, 알케닐, 지환족 또는 방향족 탄화수소 라디칼을 나타내며 상기 라디칼들중 적어도 하나는 탄소수 8 내지 20의 탄화수소 라디칼을 나타낸다.]로 구성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 치환 히드록시퀴놀린이 하기 일반식 III을 가짐을 특징으로 하는 방법.

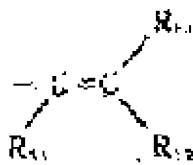


(III)

[식중, R₅는 탄소수 8 내지 20의 치환 또는 비치환 알케닐라디칼을 나타내고, R₇은 수소, 할로겐 또는 치환 또는 비치환 알킬, 알케일, 지환족 또는 방향족 탄화수소 라디칼을 나타낸다.]

청구항 3

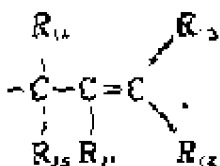
제2항에 있어서, R₅가 하기 일반식의 라디칼을 나타냄을 특징으로 하는 방법.



[식중, R₁₁, R₁₂, 및 R₁₃는 수소 또는 치환 또는 비치환 알킬, 방향족 또는 알킬아릴 탄화수소기를 나타낸다.]

청구항 4

제2항에 있어서, R₅가 하기 일반식의 라디칼을 나타냄을 특징으로 하는 방법 :



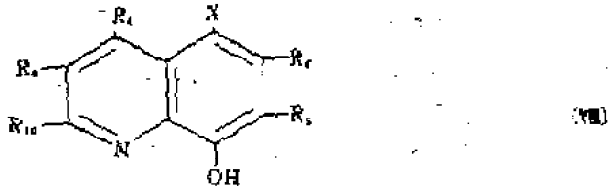
[식중, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 동일하거나 다르며, 수소 또는 치환 또는 비치환 탄화수소기를 나타낸다.]

청구항 5

제1항에 있어서, R₅이 C_nH_{2n+1}기(n은 8 내지 20의 정수)를 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 치환 히드록시퀴놀린이 하기 일반식 VIII을 가짐을 특징으로 하는 방법.



[식중, R₆는 탄소수 8 내지 20의 알킬 또는 알케닐 라디칼이고 : X는 할로겐이다]

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수용액이 1몰/l 이상의 질산이온을 함유함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 처리할 수용액의 pH가 1 내지 7임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 추출용매의 농도가 0.1몰/l 내지 0.7몰/l 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 치환 히드록시퀴놀린의 농도가 0.05몰/l 내지 1.25몰/l 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 유기상 중에 존재하는 희토류를 산성용액으로 세척함으로써 재추출함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 다른 희토류의 추출후에 수용액, 중에 존재하는 이트륨을 액체/액체 추출에 의해 회수함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 다른 희토류의 추출후에 수용액 중에 존재하는 이트륨을 침전에 의해 회수함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 수용액이 1내지 10몰/l의 질산 이온을 함유함을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

