



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월03일
 (11) 등록번호 10-1336627
 (24) 등록일자 2013년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25C 7/00 (2006.01) C25C 1/22 (2006.01)
 C25C 3/34 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0060319
 (22) 출원일자 2013년05월28일
 심사청구일자 2013년05월28일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP08332486 A*
 KR1019910004612 B1*
 KR1020050017990 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 정경우
 대전광역시 서구 괴정동 75-14
 이진영
 대전광역시 서구 둔산동 가람아파트 7동 1508호
 김성돈
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 102동 120
 6호
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 **유로형 셀을 이용한 유로폼 전해 환원 장치, 및 그 방법**

(57) 요약

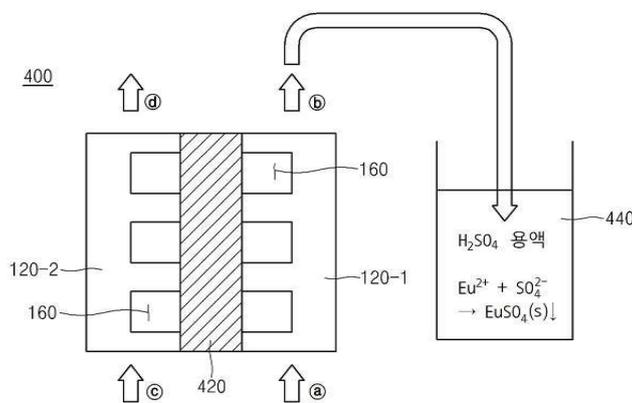
유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치 및 방법이 개시된다.

유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치는 투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 음극 셀; 투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 양극 셀; 및 상기 음극 셀과 상기 양극 셀 사이에서 이들과 밀착하여 형성되는 이온 교환 수지막;으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

또한, 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법은 음극 셀 및 양극 셀용 기관을 준비하는 단계; 상기 준비된 기관에 유로를 형성하는 단계; 및 상기 유로가 형성된 기관을, 이온 교환 수지막의 양측에 밀착시켜 고정하는 단계;를 포함하며, 상기 기관에 형성된 투입구를 통해서 유로폼 이온 함유 용액을 투입한 다음 전해 채취를 수행하는 것을 특징으로 한다.

상기 음극 셀 및 상기 양극 셀, 또는 상기 기관은 그래파이트로 형성되는 것이 바람직하다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2011-012

부처명 지식경제부

연구사업명 연구회-협동사업

연구과제명 국내산 함회토류광으로부터 고순도 회토류 화합물 제조기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2011.07.01 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 음극 셀;
 투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 양극 셀; 및
 상기 음극 셀과 상기 양극 셀 사이에서 이들과 밀착하여 형성되는 이온 교환 수지막;으로 이루어지고,
 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀 내의 상기 유로의 삼면에서 유로폼이 전해 채워지고,
 상기 음극 셀의 상기 배출구에는 환원된 유로폼이 배출되며,
 상기 음극 셀에 형성된 투입구에는 Eu^{3+} 함유 용액이 투입되고,
 상기 양극 셀에 형성된 투입구에는 상기 음극 셀에 투입되는 Eu^{3+} 함유 용액과 대반응을 일으킬 수 있는 Fe^{2+} 함유 용액이 투입되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀에 형성된 유로의 내측 표면에는, 난류 형성을 비드(bead)가 하나 이상 형성되어 있는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀에 인가되는 전하량은 인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산하였을 때, 110 % 이상 인가되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀은 그래파이트로 형성되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 유로의 단면 형상은 직사각형, U형, 또는 V형 중의 하나인 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 투입구로 투입되는 전해 채취 용액은 레이놀즈수 2000 이상으로 유동되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 2 항에 있어서,
 상기 난류 형성용 비드(bead)는 상기 유로의 단위 길이에 대해서 하나 이상 설치되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치.

청구항 9

음극 셀 및 양극 셀용 기관을 준비하는 단계;
 상기 준비된 기관에 투입구와 배출구를 갖는 유로를 형성하는 단계; 및
 상기 유로가 형성된 기관을, 이온 교환 수지막의 양측에 밀착시켜 고정하는 단계;를 포함하고,
 상기 기관에 형성된 투입구를 통해서 유로폼 이온 함유 용액을 투입한 다음 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀 내의
 상기 유로의 삼면에서 유로폼이 전해 채취되며,
 상기 음극 셀에 형성된 투입구에는 Eu^{3+} 함유 용액이 투입되고,
 상기 양극 셀에 형성된 투입구에는 상기 음극 셀에 투입되는 Eu^{3+} 함유 용액과 대반응을 일으킬 수 있는 Fe^{2+} 함
 유 용액이 투입되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
 상기 기관은 그래파이트로 형성되는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
 상기 기관에 형성된 유로의 내측 표면에는, 난류 형성용 비드가 하나 이상 형성되어 있는 것을 특징으로 하는,
 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 투입구로 투입되는 전해 채취 용액은 레이놀즈수 2000 이상으로 유동되는 것을 특징으로 하는, 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유로폼 전해 환원 장치, 및 그 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 유로형 셀을 이용하여 유로폼을 신속하게 전해 환원하기 위한 장치, 및 그 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 먼저, 본 발명에서 전해 환원 대상으로 목적하고 있는 유로폼(Eu)에 대해서 설명하도록 한다. 본 발명에서 상기 유로폼은 희유 금속(rare metal)의 하나인 바, 희유 금속의 일반적인 전해 환원법에 대해서 추가하여 설명한다.

[0003] 희유 금속은, 그 매장량이 많지 않다는 희소성과, 특정 지역에 편중돼 있어 있다는 편재성의 특징이 있으며, 조기 고갈 위험이 높을 뿐만 아니라 공급마저도 불안정한 금속 원소를 지칭하는 표현이다. 현재 한국에서는 리튬(Li), 희토류, 인듐(In) 등 35 종을 총칭하는 용어로 쓰고 있다.

[0004] 여기에서, 희토류는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄 계열 15 개 원소 등 총 17 개의 원소를 총칭하는 말로, 이들 희토류는 형광체(TV, 형광 램프), 연마재(반도체, 디스플레이), 영구 자석(전기차, 풍력 터빈) 등의 핵심 원료로 사용되고 있다.

[0005] 상술한 바와 같이, 희유 금속은 희소성과 편재성을 특징으로 하고 있는 바, 중국은 희토류의 부존 측면과 생산 측면에서 타의 추종을 불허하는 자원 강국이다.

[0006] 특히, 희토류 원소는 원소 상호간의 물리적, 화학적 성질이 비슷하여 1900 년대까지도 순수한 원소로 분리, 정제할 수 없어 그 활용도가 거의 없었으나, 최근 이들 희토류 원소의 분리 기술이 발전함에 따라 희토류 원소의 활용은 1950 년부터 시작하여 급격히 증대되었다.

[0007] 종래로부터, 희토류 원소를 분리 추출해 내기 위한 기법으로 분별 결정법, 분별 침전법, 선택적 산화 환원법, 이온 교환법, 용매 추출법, 추출 크로마토그래프 등의 기법이 있다.

[0008] 이하에서는 이상과 같은 여러 가지 희토류 원소 중에서 특히 유로폼(${}_{63}\text{Eu}$)을 분리하는 기법 중에서 이온 교환법으로서의 전해 환원법에 대해서 설명하기로 한다.

[0009] 유로폼은 고순도 산화물 형태의 적색 형광체 활성제로 CRT 및 3 파장 형광 램프 등에 사용되어 그 수요가 증가하고 있는 원소이다.

[0010] 그러나 이와 같은 수요 증가에도 불구하고 희토류 광물 중에 함유된 유로폼의 함량은 전체 희토류 중 0.5 % 미만이며, 따라서 고순도화하기 위해서는 여러 단계의 공정이 필요하다.

[0011] 1940 ~ 1950 년대까지는 침전법 또는 이온 교환 수지법으로 유로폼 함량 8 ~ 13 %의 중간 농축물을 얻었으며, 1960 년대 이후에는 용매 추출법으로 유로폼 함량 75 %의 농축물을 생산하고 있다. 이와 같은 중간 농축물로부터 고순도 유로폼을 얻기 위해서는 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 쉽게 환원하는 특징을 이용한다.

[0012] 구체적으로는, Eu^{2+} 는 3가 희토류 이온의 특성을 상실하고, 알칼리 토금속 이온 특성을 나타낸다. 이와 같은 성

질상의 차이를 이용하면, 희토류 원소로부터 유로퓸을 쉽게 분리할 수 있다.

- [0013] 이때, Eu^{3+} 를 환원하기 위해서, 주로 금속 환원법과 전해 환원법 등이 이용되고 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명은 금속 환원법에 대해서는 설명을 생략하고 유로퓸의 전해 환원법에 초점을 맞추어 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0014] 먼저, 전해 환원법으로서의 수은(Hg) 음극 전해 환원법에 대해서, 수은 음극 전해 환원 장치를 개략적으로 나타내고 있는 도 12를 참조하여 설명한다.
- [0015] 전해 환원법에 의한 유로퓸 정제에 가장 먼저 사용된 수은 음극 전해 환원법은 염다리(salt bridge)로 연결된 2개의 전해조에 음극(Cathode)으로는 수은(Hg)을, 양극(Anode)으로는 백금(Pt)을 사용하였다.
- [0016] 구체적인 환원 방법은 음극실에 SO_4^{2-} 이온을 함유한 유로퓸 농축물을 투입하고, 양극실에는 1 mol/L 농도의 황산 용액을 투입한 다음 전해하면 음극실 내의 유로퓸이 EuSO_4 침전물을 형성한다.
- [0017] 그러나 이와같은 수은 음극 전해 환원법은 처리량이 적고, 유로퓸의 순도가 불량하였을 뿐만 아니라, 산화 유로퓸을 생산할 때의 수은 오염에 대한 문제가 발생하여 현재 공업적으로는 사용하지 않는다.
- [0018] 다음으로 이온 교환 격막 전해 환원 장치를 개략적으로 나타낸 도 13을 참조하여, 전해 환원법으로서의 이온 교환 격막 전해 환원법에 대해서 설명한다.
- [0019] 상기 이온 교환 격막 전해 환원법은, 1980 년대에 개발되었으며, 음이온 교환막으로 분리된 전해조에 각각 다공 탄소 전극을 설치하여 전극으로 사용한다.
- [0020] 상기 이온 교환 격막 전해 환원법에서의 환원은, 음극실에는 농축된 유로퓸(RECl_2 , 구체적으로는 Eu^{3+}) 용액을 투입하고, 양극실에는 FeCl_2 용액을 일정 속도로 투입하면서 상기 유로퓸을 전해 환원시키는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 이때, 1 차 환원된 용액은, 동일한 구조의 전해조에서 2 차 환원시키고, 이에 의해서 상기 유로퓸의 환원율을 99 % 이상으로 높인 다음 침전 장치로 이송한다.
- [0022] 침전 장치에서는 전해조에서 이송된 Eu^{2+} 용액을 2 mol/L 황산 암모늄과 1 mol/L의 황산 혼합 용액과 반응시켜 EuSO_4 의 침전물을 형성하여 유로퓸을 분리하는데, 이 때 공기와의 접촉에 의한 유로퓸 산화를 억제하기 위해서 질소 가스로 배기(purge)하는 것이 바람직하다.
- [0023] 다음으로, 다공 탄소 전극 전해 환원 장치를 개략적으로 나타낸 도 14를 참조하여, 다공 탄소 전극 전해 환원법에 대해서 설명한다.
- [0024] 도 14에서, 1과 3은 배출구, 2는 기체 방출구, 4는 투입구, 5는 유리제 반응기, 6은 음극(cathode), 7은 양극(anode), 8은 다공성 그래파이트(graphite)를 각각 나타낸다.
- [0025] 도 14에 도시한, 다공 탄소 전극 전해 환원 장치를 이용한 다공 탄소 전극 전해 환원법은 이온 교환 격막 전해 환원법과 같이 다공 탄소 전극을 사용하지만 이온 교환 격막 전해 전극에 비해 전극의 구멍이 매우 작은 것이 특징이다. 이때의, 공극률은 43 % 정도이다.
- [0026] 상기 다공 탄소 전극 전해 환원법은, 유로퓸이 농축된 염화 희토류와 브롬(Br)이 함유된 용액을 원료 투입구에 압력을 가하여 투입하면, 음극 전극의 공극 사이를 통과하면서 유로퓸의 환원 반응이 일어나고, 양극에서는 Br의 산화 반응이 발생하는 원리를 이용하고 있다.
- [0027] 그러나 다공 탄소 전극 전해 환원법 또한 환원율이 낮아 회수율이 떨어지고, Br에 의한 제품 오염이 문제점으로 지적되고 있다.

[0028] 이상과 같은, 종래 행해지고 있었던 각종 전해 환원법에서는, 반응량을 늘리고 반응 속도를 높이기 위해서 프로펠러와 같은 교반 수단을 사용하거나, 전해조 자체를 회전시키는 등에 의한 반응면을 증대시키는 방법, 또는 도 13을 참조하여 설명한 이온 교환 격막 전해 환원법의 경우에서와 같이, 1 회 전해 환원 처리한 전해 채취 용액을 다시 2 차 전해 환원 처리하는 재순환 등에 의한 반응 시간을 증대시키는 방법을 사용하고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0029] (특허문헌 0001) 본 발명과 관련된 종래 기술로는 대한민국 공개특허공보 KR 공개특허 특1997-0006187호 (1997.02.19 공개)(발명의 명칭: "전해 산화를 사용한 폐액 처리 방법 및 그것을 실시하기 위한 장치")가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0030] 따라서, 본 발명은, 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 교반 수단을 사용하거나 전해조를 회전시키지 않고, 또한 다공성 전극이나 복수 회에 걸친 전해 환원 처리하는 공정을 거치지 않으면서도 유로폼 이온을 함유하는 전해 채취 용액의 접촉면을 획기적으로 증대시켜서 유로폼의 반응량을 늘리고, 이와 동시에 상기 유로폼의 반응 속도를 높여서 상기 유로폼의 반응 시간을 감소시킬 수 있는 장치 및 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

[0031] 또한, 본 발명은, 종래 기술에서 문제가 되고 있었던, 다른 물질에 의한 목표 금속, 즉 유로폼(Eu)의 오염 문제를 해결하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0032] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자라면 이하의 기재로부터 언급되지 않은 또 다른 과제(들)에 대해서도 명확하게 이해할 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0033] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 장치는, 투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 음극 셀; 투입구와 배출구를 갖는 유로가 형성되어 있는 양극 셀; 및 상기 음극 셀과 상기 양극 셀 사이에서 이들과 밀착하여 형성되는 이온 교환 수지막;으로 이루어지며, 상기 음극 셀의 상기 배출구에는 환원된 유로폼이 배출되는 것을 특징으로 한다.

[0034] 여기에서, 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀은 그래파이트로 형성되는 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀에 형성된 유로의 내측 표면에는, 난류 형성용 비드(bead)가 하나 이상 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 유로의 단면 형상은 직사각형, U형, 또는 V형 중의 하나일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 투입구로 투입되는 전해 채취 용액은 레이놀즈수 2000 이상으로 유동되는 것이 특히 바람직하다.

[0038] 또한, 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀에 인가되는 전하량은 인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산하였을 때, 110 % 이상 인가되는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 음극 셀에 형성된 투입구에는 Eu^{3+} 함유 용액이 투입되고, 상기

양극 셀에 형성된 투입구에는 상기 음극 셀에 투입되는 Eu^{3+} 함유 용액과 대반응을 일으킬 수 있는 Fe^{2+} 함유 용액이 투입되는 것이 바람직하다.

[0040] 또한, 상기 난류 형성용 비드(bead)는 상기 유로의 단위 길이에 대해서 하나 이상 설치되는 것이 바람직하다.

[0041] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 다른 일 실시예에 따르면, 유로형 셀을 이용한 유로폼 환원 방법은, 음극 셀 및 양극 셀용 기관을 준비하는 단계; 상기 준비된 기관에 유로를 형성하는 단계; 및 상기 유로가 형성된 기관을, 이온 교환 수지막의 양측에 밀착시켜 고정하는 단계;를 포함하며, 상기 기관에 형성된 투입구를 통해서 유로폼 이온 함유 용액을 투입한 다음 전해 채취를 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 여기에서, 상기 기관은 그래파이트로 형성되는 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 상기 기관에 형성된 유로의 내측 표면에는, 난류 형성용 비드가 하나 이상 형성되어 있을 수 있다.

[0044] 또한, 상기 투입구로 투입되는 전해 채취 용액은 레이놀즈수 2000 이상으로 유동되는 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 상기 음극 셀 및 상기 양극 셀에 인가되는 전하량은 인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산하였을 때, 110% 이상 인가되는 것이 바람직하다.

[0046] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

[0047] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0048] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술되어 있을 수 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

[0049] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 교반 수단의 사용 또는 전해조의 회전, 다공성 전극 또는 복수 회에 걸친 전해 환원 처리하는 공정을 거치지 않고도 간단한 구성의 장치에 의해서, 유로폼의 전해 환원 반응량을 늘리고 이와 동시에 유로폼의 전해 환원 속도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 사시도이다.

도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 평면도이다.

도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 단면도이다.

도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치의 개략적인 단면도이다.

도 5는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치의 유로에서의 레이놀즈수에 따른 유동의 차이를 시뮬레이션으로 나타낸 도면으로, 도 5의 (a)는 레이놀즈수가 69.44인 경우를 나타낸 도면이고, 도 5의 (b)는 레이놀즈수가 6944인 경우를 나타낸 도면이다.

도 6은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 레이놀즈수의 변동과 회수율의 변

동을 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 전하량(인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산한 값)과 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

도 8은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 유로 길이와 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

도 9는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 유로 단면적과 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

도 10은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 Eu^{3+} 함유 용액의 pH와 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

도 11은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 희유 금속 전해 채취 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 12는, 종래 기술에 따른 수은 음극 전해 환원 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 13은, 종래 기술에 따른 이온 교환 격막 전해 환원 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 14는, 종래 기술에 따른 다공 탄소 전극 전해 환원 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0052] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 사시도이다.
- [0053] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀(100)은, 기관(120), 전해 채취 용액을 투입하기 위한 투입구(130)와 전해 채취가 끝난 용액이 배출되는 배출구(140)로 이루어지는 유로(160, 또는 채널(channel)), 및 상기 유로(160)의 일부분에 형성된 난류 형성용 비드(180, bead)를 포함하고 있을 수 있다.
- [0054] 도 1에 도시한 전해 채취 장치의 음극 또는 양극을 이루는 유로형 셀(100)은, 도 1에서는 하나만 도시하였으나, 실제로는 음극용 유로형 셀(100)과 양극용 유로형 셀(100)의 두 개를 제조하여야 하는 것을 알아야 한다. 이에 대해서는, 도 4를 참조하여 후술하기로 한다.
- [0055] 도 1에 나타난 유로형 셀(100)에 형성된 유로(160)는, \cap 형상으로 도시되어 있으나, 필요하다면, \sqcap 형상과 U 형상이 교대로 배열된, 즉 유로(160)의 꺾이는 부분이 곡선 형상으로 형성될 수도 있다.
- [0056] 다만, 도 1에 나타난 유로(100)에서와 같이, 직각으로 꺾이는 부분에서의 전해 채취 용액의 유동성, 후술하는 레이놀즈수가 더욱 높아지는 부수적인 효과를 나타내기도 하기 때문에, 상기 유로(100)는 \cap 형상으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0057] 또한, 상기 유로형 셀(100) 또는 기관(120)은 그래파이트로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 유로형 셀(100) 또는 기관(120)을 그래파이트로 형성하는 이유는, 산(酸)에서 부식되지 않고, 전해 채취하려는 유로폼 성분과 반응하지도 않으며, 또한 가공성이 우수할 뿐만 아니라 경제적으로도 저렴한 재료이기 때문이다.
- [0059] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서는, 상기 유로형 셀(100) 또는 기관(120)은 두 개 모두 동일한 형상으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0060] 또한, 도 4를 참조하여 후술하지만, 상기 유로형 셀(100) 또는 기관(120)에 형성된 유로(160)는 모두 서로 정합되어 배치되는 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 도 1에서, 상기 기관(120) 상에 형성된 유로(160)의 단위 길이당 하나 또는 하나 이상의 난류 형성용 비드(bead)(180)가 형성되어 있는 것이 바람직하다.

- [0062] 상기 단위 길이에 대해서는 도 2를 참조하여 설명하기로 한다. 또한, 바람직한 난류 형성용 비드(180)의 구성에 대해서는 도 3을 참조하여 설명한다.
- [0063] 다음으로, 도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 평면도이다.
- [0064] 도 2에 따르면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀(200)은 도 1의 구성과 사실상 동일한 구성으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서, 도 2에 도시한 각 구성에 대해서는 도 1에 도시한 각 구성과 동일한 도면 번호가 첨부되어 있다는 점만 언급하고 각각의 구성에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0065] 도 2로부터, 가로폭을 기준으로 유로형 셀(200)의 가운데 부분에 난류 형성용 비드(180)가 형성되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0066] 이때, 상술한 '단위 길이'라는 것은, 도 2에 나타난 각 유로(160)의 좌측으로부터 우측까지의 길이를 의미하는 것을 알아야 한다.
- [0067] 상기 유로(160)는 도 2에 도시한 바와 같이, 좌측에서 우측까지 단일한 유로(160)가 형성되어 있을 수도 있지만, 弓弓 형상과 같이, 단일 유로형 셀(200)에 유로(160)가 두 개의 컬럼으로 분리되어 형성될 수도 있음을 알아야 한다.
- [0068] 즉, '弓'의 경우의 단위 길이가 1이라고 하면 후자의 '弓弓'의 단위 길이는 전자에 비해서 1/2가 될 수도 있다.
- [0069] 이와 같은 경우에도, 상기 단위 길이는 환산하여 동일한 단위 길이로 생각하는 것이 바람직하다.
- [0070] 따라서, '弓'의 경우 난류 형성용 비드(180)는 단위 길이에 적어도 하나가 형성된다고 하면, 후자의 '弓弓'의 경우 난류 형성용 비드(180) 역시 단위 길이에 적어도 하나가 형성될 수 있으며, 후자의 '弓弓'의 경우 난류 형성용 비드(180)는 상기 전자의 '弓'의 경우 난류 형성용 비드(180)의 설치 갯수와 대비하였을 때, 적어도 두 개 형성될 수 있다.
- [0071] 다음으로, 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀의 개략적인 단면도이다.
- [0072] 도 3으로부터, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치를 이루는 유로형 셀(300)에 있어서, 유로(160) 내측 표면에 형성된 난류 형성용 비드(180)의 단면 형상에 대해서 알 수 있다.
- [0073] 도 3에 도시한 난류 형성용 비드(180)의 단면 형상은 대략 사다리꼴 형상임을 알 수 있으나, 본 발명의 난류 형성용 비드(180)의 단면은 이와 같은 단면 형상만으로 제한되지 않는다.
- [0074] 즉, 예를 들면, 난류 형성용 비드(180)의 단면 형상은 육각 기둥 형상, 물방울 형상, 또는 반원기둥 형상일 수도 있다.
- [0075] 요컨대, 난류 형성용 비드(180)는 유로(160) 내측 표면으로부터 적당한 높이로 돌출하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0076] 이와 달리, 난류 형성용 비드(180)가 유로(160) 내측 표면으로부터 함몰하여 형성될 수 있다.
- [0077] 즉, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 비드(180)는 유로(160) 내측 표면에 凹凸의 형태로 형성될 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 비드(180)는 유로(160) 내측 표면에 서로 교대로 형성될 수도 있다.
- [0079] 요컨대, 상기 비드(180)는 유로(160) 내측 표면에서 난류를 생성할 수 있는 구성이면 어떠한 형상이나 배치라도 무방하다는 것을 알아야 한다.

- [0080] 상술한 바와 같이, 유로(160) 내측 표면에는 난류 형성용 비드(180)가 돌출하여 형성될 수 있는데, 이때, 난류 형성용 비드(180)의 높이는, 예를 들면, 바람직하게는, 유로(160) 높이의 절반 정도, 더욱 바람직하게는 유로(160) 높이의 2/3 정도의 높이로 형성될 수 있다.
- [0081] 상기 비드(180)가 함몰되어 형성되는 경우도 이에 준하여 판단하는 것이 바람직하다.
- [0082] 또한, 상기 난류 형성용 비드(180)의 폭 또는 길이는 유로(160)의 폭과 동일한 폭으로 형성될 수 있다. 하지만, 난류 형성용 비드(180)의 폭, 즉 단위 길이를 기준으로 단위 길이 방향으로 좌우로 넓어지는 폭은 이와 같이 유로(160)의 폭의 크기로 한정되어야 하는 것은 아니며, 유로(160)의 폭의 크기보다 작게 형성되는 경우 추가적인 난류 형성 효과, 즉 교반 효과를 발생시키는 크기이면 충분하다는 것을 알아야 한다.
- [0083] 도 3에서, 투입구(130)는 도면의 하단에 도시되어 있는 바, 이는 최종적으로 이온 교환 수지막(420, 도 4 참조)을 사이에 두고 결합될 때, 기관(120)의 뒷면으로부터 전해 채취 용액을 투입하는 것을 상정하였기 때문이다.
- [0084] 따라서, 상기 투입구(130)의 형상은 적절한 다른 형상으로 변경될 수도 있음을 알아야 한다.
- [0085] 도 3에서, 난류 형성용 비드(180)를 세 개 도시한 것은, 상술한 바와 같이, 단위 길이에 대해서 난류 형성용 비드(180)가 세 군데 형성되어 있음을 의미한다.
- [0086] 즉, 도 2에서는 난류 형성용 비드(180)가 단위 길이의 유로(160)에 대해서 유로(160) 중의 한 군데에만 형성되어 있는 '弓' 형상이라면, 도 3에서는 난류 형성용 비드(180)가 단위 길이에 대해서 세 군데 형성되어 있음을 의미한다.
- [0087] 다음으로, 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치의 개략적인 단면도이다.
- [0088] 도 4로부터, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치(400)는, 가운데에 형성한 이온 교환 수지막(420)을 사이에 두고, 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)이 밀착되어 설치되어 있음을 알 수 있다.
- [0089] 상기 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)은, 각각, 음극 셀(Cathode cell)과 양극 셀(Anode cell)로 이해하는 것이 바람직하다. 이하의 설명에서는, 음극 셀은 음극 또는 기관으로, 양극 셀은 양극 또는 기관으로 기재될 수도 있으나, 본질적으로 이들은 모두 동일한 대상을 가리킨다는 점을 알아야 한다.
- [0090] 양극 셀로서의 우측 기관(120-1)은 그래파이트로 형성되는 것이 가장 바람직하며, 음극 셀로서의 좌측 기관(120-2) 역시 그래파이트로 형성되는 것이 가장 바람직하다.
- [0091] 이와 같이, 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)을 모두 그래파이트로 형성하는 이유에 대해서 이미 설명한 바 있다.
- [0092] 도 4에 나타난 유로(160)의 단면 형상은 직사각형임을 알 수 있다. 그러나, 상술한 바와 같이 유로(160)의 단면 형상은 이와 같은 직사각형만으로 한정되지는 않음을 알아야 한다.
- [0093] 한편, 도 4에서 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)은, 상술한 바와 같이 두 개 모두 동일한 형상으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0094] 또한, 상기 우측 기관(120-1) 및 좌측 기관(120-2)에 형성된 유로(160)는 모두 서로 정합되어 배치되는 것이 바람직하다.

- [0095] 이때, 정합되어 배치된다는 것의 의미는, 상기 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)에 형성된 각각의 유로(160)가, 상기 이온 교환막(420)을 사이에 두고 양측 유로(160)의 개구부가 서로 일치한다는 것을 의미한다.
- [0096] 즉, 상기 우측 기관(120-1)에 형성된 유로(160)가 세 개인 경우, 좌측 기관(120-2)에 형성되는 유로(160)도 세 개 형성되고, 이와 동시에 이들 각 유로(160)의 개구부가 반대쪽의 유로(160)의 개구부와 서로 일치하도록 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2)이 배치되어 형성된다는 것을 나타낸다.
- [0097] 다음으로, 도 4에서 일어나는 Eu 이온(Eu^{3+})의 화학 반응에 대해서 설명하기로 한다.
- [0098] 도 4에서 화살표 ㉔는, 본 발명에 따른 희유 금속의 전해 채취의 일례를 나타내기 위해서, 전해 채취 용액으로서 Eu^{3+} 함유 용액이 음극 셀 내로 투입되는 것을 의미한다. 이때의 투입은, 예를 들어, 도 1의 전해 채취 용액을 투입하기 위한 투입구(130)를 통하는 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 Eu^{3+} 함유 용액은, 희토류를 침출한 용액에 대해서 용매 추출법에 의해 경희토류 원소를 제거한 용액 중에 Eu^{3+} 가 함유되어 있는 용액이다.
- [0100] 상기 Eu^{3+} 함유 용액에 들어있는 Eu^{3+} 는, 종래 기술의 설명에서 이미 설명한 바와 같이, 다음 화학식 1 및 2의 순차 반응에 의해서 유로폼으로 환원될 수 있다.
- [0101] [화학식 1]
- [0102] $\text{Eu}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$
- [0103] [화학식 2]
- [0104] $\text{Eu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{EuSO}_4(\text{s}) \downarrow$
- [0105] 이때, 화학식 1의 전해 환원법을 통한 환원 반응 중에는, 유로폼의 환원 자체가 전극 표면에서 발생하므로, 종래의 기술에서는 이 반응의 효율을 높이기 위해서 다공성 전극(도 13 및 도 14의 설명 참조)을 사용하여 반응에 소요되는 표면적을 증대시키는 방법이 사용되고 있었다.
- [0106] 이와 달리, 본 발명에서는, 도 1 내지 도 4에 나타낸 바와 같이, 기관(120-1, 120-2)과, 상기 기관(120-1, 120-2)에 형성된 유로(160)와, 상기 유로(160)의 적어도 일부분에 형성되는 난류 형성용 비드(180)의 구성을 이용하여 전해 환원을 수행하고 있음을 알아야 한다.
- [0107] 상기 화살표 ㉔에서의 Eu^{3+} 함유 용액의 투입과 동시에 화살표 ㉕에서는 대반응을 일으킬 수 있는, 예를 들어, Fe^{2+} 함유 용액이 투입되는 것이 바람직하다.
- [0108] 여기에서, 대반응이라는 것은, Eu^{3+} 함유 용액으로부터 Eu^{3+} 를 Eu^{2+} 로 환원하는데 가장 적절한 반응을 일으킬 수 있는 반응을 가리킨다. 본 발명에서는 상기 대반응용으로 Fe^{2+} 함유 용액을 사용하였다.
- [0109] 상기 Fe^{2+} 함유 용액은 화살표 ㉕에서 화살표 ㉖까지 이동하는 중에, Eu^{3+} 함유 용액과의 대반응을 일으킨다.
- [0110] 그 결과, Fe^{2+} 함유 용액은 Fe^{3+} 함유 용액으로 산화하게 된다. 이때, Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화하면서 좌측 기관(120-

2)에서 생성되는 전자(e^-)는, 우측 기관(120-1)과 전기적으로 연결된 전류 흐름(미도시)을 타고, 우측 기관(120-1)으로 이동하며, 이 전자(e^-)에 의해서 화살표 ㉑ 방향으로 투입된 Eu^{3+} 함유 용액 내의 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원된다.

[0111] Eu^{3+} 함유 용액 내의 Eu^{3+} 의 Eu^{2+} 로의 환원은, 우측 기관(120-1)의 일부 표면에서만 발생하는 것이 아니라, 실제로는 이온 교환 수지막(420)과 접촉하는 부분을 제외한 나머지 유로(160)의 삼면에서 동시에 환원되는 것임을 알아야 한다.

[0112] 이와 같이 Eu^{3+} 함유 용액 내의 Eu^{3+} 의 Eu^{2+} 로의 환원이 유로(160)의 삼면에서 동시에 발생하는 구체적인 메커니즘에 대해서는 도 5를 참조하여 설명하기로 한다.

[0113] 다만, 여기에서는 상기 Eu^{3+} 함유 용액 내의 Eu^{3+} 의 Eu^{2+} 로의 환원이 유로(160)의 삼면에 걸쳐서 동시에 발생하는 것은 상기 Eu^{3+} 함유 용액이 레이놀즈수 기준으로 2000 이상으로 유동하여 난류를 생성하기 때문이라고 이해하는 것이 바람직하다.

[0114] 참고로, 도 4에서 상기 전해 채취 용액으로서의 Eu^{3+} 함유 용액은, 지면에 대해서 수직인 방향, 즉 지면을 x 축이라고 가정하면 이 지면에 대해서 수직인 y 축 방향으로 유동하고 있음을 알아야 한다.

[0115] 또한, 도 4에서 Eu^{2+} 로 환원되고 남은 나머지 Eu^{2+} 함유 용액은 ㉒로 나타낸 배출구(140)로 배출될 수 있다.

[0116] 도 4에서 ㉑로부터 ㉒까지 Eu^{3+} 함유 용액이 이동하는 동안, 대부분의 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원된다. 이는 우측 기관(120-1)과 좌측 기관(120-2) 사이에 형성한 이온 교환 수지막(420)에 전류가 흐르고, 이 전류에 의해서, Eu^{3+} 함유 용액이 이동하는 동안, 대부분의 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원되는 것을 돕기 때문이다.

[0117] 이때, 이온 교환 수지막(420)에는 Cl^- 이온이 존재하고 있는 것이 바람직하며, 이 Cl^- 이온에 의해서, Eu^{3+} 의 Eu^{2+} 로의 환원이 촉진된다.

[0118] 우측 기관(120-1)에서의 상기 Eu^{3+} 의 Eu^{2+} 로의 환원과 동시에, 좌측 기관(120-2)에서는 이의 대반응으로서의 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 로의 산화가 발생한다는 점에 대해서는 이미 설명한 바가 있다.

[0119] Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원된 용액, 즉 Eu^{2+} 함유 용액은, 바람직하게는, ㉒를 통해서 배출된 다음, 미리 황산(H_2SO_4)을 용액 상태로 준비하여 둔 유로폼 반응 용기(440)로 수집될 수 있다.

[0120] 상기 유로폼 반응 용기(440) 내에서의 유로폼 이온과 황산 이온의 반응은 상술한 화학식 $2(Eu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow EuSO_4(s) \downarrow)$ 와 같이 나타낼 수 있다.

[0121] 최종적으로는, 이와 같은 공정을 통해서 유로폼은 $EuSO_4$ 석출물로 선택적으로 석출(s)되지만, 이때 다른 희토류 이온(Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+} 등)은 황산(H_2SO_4)과 반응하여 석출되지 않고 계속 이온 상태로 존재함을 알아야 한다.

- [0122] 다음으로, 도 5는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치의 유로에서의 레이놀즈수에 따른 유동의 차이를 시뮬레이션으로 나타낸 도면으로, 도 5의 (a)는 레이놀즈수가 69.44인 경우를 나타낸 도면이고, 도 5의 (b)는 레이놀즈수가 6944인 경우를 나타낸 도면이다.
- [0123] 더욱 구체적으로 도 5의 (a)는 유량 10 cc/hr, 레이놀즈수(Re수) 69.44인 경우이고, 도 5의 (b)는 유량 1000 cc/hr, 레이놀즈수(Re수) 6944인 경우이다.
- [0124] 도 5의 (a) 및 (b)는, 특히, 유로(160) 내로 전해 채취 용액을 투입시켜 유동시키는 경우, 각각의 Re수에 따른 물질 이동 현상을 속도 등급(velocity magnitude)(도면 좌측의 색상 기둥 참조)에 따라 채색한 속도 벡터(velocity vector)로 표현한 도면이다.
- [0125] 도 5의 (a)로부터, Re수가 낮은 경우, 대부분의 물질 이동이 유로(160)의 가운데 부분, 즉 노란색으로 채색된 부분에서만, 특히 y 축 방향으로만 발생하고, x-z 축으로는 거의 발생하지 않는 것을 알 수 있다.
- [0126] 이와는 달리, 도 5의 (b)로부터, Re수가 높은 경우, 물질 이동이 x-z 축으로도 활발하게 발생하고 있는 것을 알 수 있다. 이는, 투입구(130)로 투입된 전해 채취 용액이 소용돌이를 형성하고, 이 소용돌이가 y 축 방향으로 계속 진행하면서 유동하기 때문이라고 추정된다.
- [0127] 상기 소용돌이는 사실상 난류(turbulent flow) 상태에서 발생하는 것이며, 이와 같은 난류에 의한 소용돌이 현상은 Re수 2000 이상에서 유효하게 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [0128] 여기에서, '레이놀즈수'에 대해서 잠깐 설명하기로 한다.
- [0129] 레이놀즈수(Reynolds number)는 "관성에 의한 힘"과 "점성에 의한 힘(viscous force)"의 비로 정의되는 유체 역학 분야의 용어이다. 구체적으로, Re수는 (용액 밀도 * 유속 * 세로 높이) / (용액 점도)의 간단한 공식에 의해서 정의된다.
- [0130] 상기 레이놀즈수는 유체 역학, 특히 유체 동역학에서 가장 중요한 무차원 수 중의 하나로 활용된다. 레이놀즈수가 비슷한 경우, 두 가지의 유동은 유체 동역학적으로 유사한 유동을 나타내는 것으로 알려져 있다.
- [0131] 레이놀즈수가 낮은 경우, 점성력이 지배적인 유동인 층류가 발생하고 평탄하면서도 일정한 유동을 특징으로 하고 있다. 반면, 레이놀즈수가 높은 경우 관성력이 지배적인 유동인 난류가 발생하고 임의적인 와류 등을 포함하는 변동(perturbation)이 극심한 유동을 특징으로 하고 있다.
- [0132] 한편, 레이놀즈수는 Osborne Reynolds(1842-1912)의 이름을 따서 명명되었다.
- [0133] 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 레이놀즈수가 2000 이상인 경우에 대해서 주목하고 있다는 점을 알아야 한다.
- [0134] 이와 같이 레이놀즈수가 2000 이상인 경우, 유동 중인 물질, 예를 들면, 전해 채취 용액이 전극면과의 접촉, 구체적으로는 y 축 뿐만 아니라 x-z 축과의 접촉이 발생하게 되므로, 상기 유동 중인 물질이 전극면과 접촉하게 되는 확률이 높아져서 반응 효율도 이에 상응하게 높아질 것이라고 기대할 수 있다.
- [0135] 반면, 상기 Re수가 2000 미만인 경우, 유동 중인 물질, 예를 들면, 전해 채취 용액이 전극면과 접촉하기는 하지만, 대부분 y 축과만 접촉하게 되므로, 상기 유동 중인 물질이 전극면과 접촉하게 되는 확률이 낮게 되고, 따라서 반응 효율도 이에 상응하게 낮을 것이라고 예측할 수 있다.
- [0136] 다음으로, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 각종 전해 조건에 따른 여러 가지 실시예에 대해서 살펴 보기로 한다.
- [0137] 먼저, Eu^{3+} 함유 용액은, 상술한 바와 같이, 희토류를 침출한 용액에 대해서 용매 추출법에 의해 경희토류 원소를 제거한 용액 중에 Eu^{3+} 가 함유되어 있는 용액이다. 이 때의 먼저, Eu^{3+} 함유 용액의 pH는 약 0.5

정도이지만, 용매 추출법의 각종 상황에 따라서 -1 ~ 4 사이의 pH 값을 나타낼 수도 있음을 알아야 한다. 다만, 본 발명에서는 pH 0.5의 용액을 사용하였음에 주목하여야 한다.

[0138] 본 발명의 구체적인 실시예에서 사용한 Eu^{3+} 함유 용액의 조성은 다음 표 1과 같다.

표 1

원소	농도 (ppm)
Sm	9094
Eu	2000
Gd	15372
Tb	913
Dy	732
Y	1368

[0139]

[0140] 상기 표 1로부터, Eu^{3+} 함유 용액에는 Eu의 농도가 2000 ppm 수준임을 알 수 있다.

[0141] 한편, 유로 단면으로는 직사각형 형상을 채택하였다.

[0142] 유로의 단면적은 0.2, 0.5, 및 1.0 cm^2 로 설정하였다.

[0143] 유로의 길이는 10, 50, 100, 및 200 cm로 각각 형성하였다. 이 때의 유로의 단면적은, 편의상, 0.2 cm^2 으로 고정하였다.

[0144] Eu^{3+} 이온을 100 % 환원시키는데 필요한 이론 전하량은 패러데이(Faraday) 법칙에 따라서 계산할 수 있으며, 본 발명에서는 상기 이론 전하량의 90 %, 100 %, 150 %, 및 200 %를 인가하도록 설정하였다.

[0145] 또한, 유로폼 반응 용기(440)(도 4 참조) 내에는, 상술한 바와 같이, EuSO_4 석출용의 황산(H_2SO_4)이 용액 상태로 준비되어 있는 것이 바람직하다. 이때, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Eu}^{3+}] = 1 \sim 5$ 의 관계식을 만족하는 것이 바람직하며, 본 발명에서는 유로폼의 양과 대비하였을 때 SO_4^{2-} 이온량이 2 배가 되도록 유지하였다.

[0146] 또한, 본 발명에서의 회수율은 EuSO_4 석출물을 고액 분리한 다음 용액 내에 잔류하는 Eu 이온의 양을 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) 장비를 사용하여 측정하여 얻은 값이다.

[0147] 한편, 상술한 각종 기초 조건을 바탕으로 하여, ① 레이놀즈수(도 6 참조), ② 전하량(도 7 참조), ③ 유로 길이(도 8 참조), ④ 유로 단면적(도 9 참조), ⑤ Eu^{3+} 함유 용액의 pH(도 10 참조) 등의 다양한 다른 조건에 대해서 실험하였으며, 이하에서는 이들 각종 전해 조건에 따른 회수율(%)에 대해서 살펴보기로 한다.

[0148] 먼저, 레이놀즈수에 따른 회수율에 대해서 살펴보기로 한다.

[0149] 도 6은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 레이놀즈수의 변동과 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

[0150] 도 6에서, 각종 변인 제어 조건은 다음 표 2와 같다.

표 2

pH	유로 단면적 (cm ²)	유로 길이 (cm)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	인가 전하량 (%)
0.5	0.2	100	2	150

[0151]

[0152] 표 2의 변인 조건에 따라서, 유로폼의 환원을 실험한 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이, 레이놀즈수 2000 미만, 예를 들면, 1500 정도에서는 회수율(%)이 대략 60 % 정도를 상회하는 수준이지만, 레이놀즈수 2000 이상에서는 회수율(%)이 95 %에 달하여 사실상 100 %에 가까운 회수율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0153] 한편, 레이놀즈수가 3000에 도달하더라도 회수율(%)에는 큰 차이가 없음을 알 수 있는 바, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 레이놀즈수는 적어도 2000 이상인 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0154] 다음으로, 전하량에 따른 회수율에 대해서 살펴 보기로 한다.

[0155] 도 7은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 전하량(인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산한 값)과 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

[0156] 도 7에서, 각종 변인 제어 조건은 다음 표 3과 같다.

표 3

pH	유로 단면적 (cm ²)	유로 길이 (cm)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	레이놀즈수
0.5	0.2	100	2	2082

[0157]

[0158] 표 3의 변인 조건에 따라서, 유로폼의 환원을 실험한 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이, 인가 전하량 / 이론 전하량으로 환산한 값의 비율, 즉 전하량이 90 %인 경우에는 회수율(%)이 70 %를 하회하고 있지만, 전하량이 110 % 이상인 경우에는 모든 경우에 90 % 수준의 높은 전해 채취 회수율(%)을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서, 공급되는 전하량은 110 %를 넘어가는 경우에는 회수율(%)과 상관 관계가 없음을 알 수 있다.

[0159] 다음으로, 유로 길이에 따른 회수율에 대해서 살펴 보기로 한다.

[0160] 도 8은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 유로 길이와 회수율의 변동을 나타

낸 그래프이다.

[0161] 도 8에서, 각종 변인 제어 조건은 다음 표 4와 같다.

표 4

pH	유로 단면적 (cm ²)	인가 전하량 (%)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	레이놀즈수
0.5	0.2	150	2	2082

[0162]

[0163] 먼저, 유로의 길이가 길어질수록 접촉 시간이나 접촉 면적 모두 커지게 되므로, 유로폼의 전해 환원의 반응 효율이 월등히 높아질 것이라고 기대되었음을 알아야 한다. 이와 같은 점을 염두에 두고, 표 4와 도 8을 참조하여 설명한다.

[0164] 표 4의 변인 조건에 따라서, 유로폼의 환원을 실험한 결과, 도 8에 나타낸 바와 같이, 유로 길이와 회수율(%)의 관계에 있어서 회수율(%)은 유로 길이가 길어진다고 더 높아지지는 않았다.

[0165] 구체적으로 살펴보면, 유로 길이가 50 cm인 경우에 대략 88 % 정도의 회수율(%)을 보였지만, 유로 길이가 100 cm인 경우에는 회수율(%)이 93 %까지 증가하였다. 그러나, 유로 길이를 200 cm로 늘렸을 때에도 회수율은 기대와는 달리 더욱 더 늘어나지는 않았다.

[0166] 다음으로, 유로 단면적에 따른 회수율에 대해서 살펴 보기로 한다.

[0167] 도 9는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 유로 단면적과 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

[0168] 도 9에서, 각종 변인 제어 조건은 다음 표 5와 같다.

표 5

pH	유로 길이 (cm)	인가 전하량 (%)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	레이놀즈수
0.5	100	150	2	2082

[0169]

[0170] 먼저, 유로 단면적이 증가하는 경우, 레이놀즈수를 일정하게 유지하기 위해서 유동되는 유량을 더욱 늘려야 한다는 점을 언급하고자 한다.

[0171] 표 5의 변인 조건에 따라서, 유로폼의 환원을 실험한 결과, 도 9에 나타낸 바와 같이, 유로 단면적(cm²)은 0.2

인 경우나 0.5인 경우, 또는 1.0인 경우에서도 거의 차이를 나타내지 않고 있음을 알 수 있다.

[0172] 이는, 레이놀즈수가 2000 이상인 경우에는, 유로 단면적에는 영향을 크게 받지 않는다는 것을 의미한다.

[0173] 다음으로, Eu^{3+} 함유 용액의 pH와 회수율에 대해서 살펴 보기로 한다.

[0174] 도 10은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 장치에서의 Eu^{3+} 함유 용액의 pH와 회수율의 변동을 나타낸 그래프이다.

[0175] 도 19에서, 각종 변인 제어 조건은 다음 표 6과 같다.

표 6

유로 단면적 (cm^2)	유로 길이 (cm)	인가 전하량 (%)	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Eu}^{3+}]$	레이놀즈수
0.2	100	110	2	2082

[0176]

[0177] 먼저, pH가 증가하면 H_2 방출 전위가 낮아지게 되므로, Eu^{3+} 의 환원 반응에서의 효율이 증대될 것으로 기대하였다.

[0178] 표 6의 변인 조건에 따라서, 유로폼의 환원을 실험한 결과, 도 10에 나타낸 바와 같이, pH가 증가할수록 회수율(%)은 다소 증가하는 현상을 나타내었지만, 사실상 대부분의 pH에서 회수율(%)이 높게 나오고 있음을 알 수 있는 바, 유로폼의 환원시에는 pH의 변동이 그리 중요하지는 않는다는 것을 의미하고 있다.

[0179] 다음으로, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 환원 방법에 대해서 설명한다.

[0180] 도 11은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

[0181] 도 11로부터, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유로폼의 전해 환원 방법은, 기관 준비 단계(S10), 상기 기관에 유로를 형성하는 단계(S20), 상기 기관을 이온 교환 수지막의 양측에 부착하는 단계(S30), Eu^{3+} 함유 용액을 투입하고 전해 채취를 수행하는 단계(S40), 및 전해된 Eu^{2+} 함유 용액과 H_2SO_4 용액을 반응시키고 EuSO_4 석출물을 수득하는 단계(S50)를 포함할 수 있다.

[0182] 기관 준비 단계

[0183] 기관 준비 단계(S10)는, 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이, 바람직하게는 그래파이트 재질로 된 기관(120)을 준비하는 단계이다.

[0184] 이때, 기관은 음극 셀용의 기관(120-1) 및 양극 셀용의 기관(120-2) 두 개가 준비되어야 한다는 것에 대해서도 이미 설명한 바 있다.

- [0185] 기관에 유로를 형성하는 단계
- [0186] 다음으로, 기관에 유로를 형성하는 단계(S20)는, 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명한 바와 같이, 상기 기관(120-1, 120-2)에 특정한 형상의 유로(160)를 형성하는 단계이다.
- [0187] 이때, 유로(160)에 대한 각종 조건에 대해서는, 상술한 바가 있으므로, 더 이상의 설명은 생략하지만, 상기 유로(160)에는 각 단위 길이마다 적어도 하나의 난류 형성용 비드(bead)(180)가 형성되어야 한다는 점은 반드시 알아야 한다.
- [0188] 기관을 이온 교환 수지막의 양측에 부착하는 단계
- [0189] 기관을 이온 교환 수지막의 양측에 부착하는 단계(S30)는, 이온 교환 수지막(420, 도 4 참조)을 가운데에 두고, 양쪽에 음극 셀용의 기관(120-1) 및 양극 셀용의 기관(120-2)을 부착하는 단계이다.
- [0190] 본 발명에서 사용한 상기 이온 교환 수지막(420)으로서는, 전해 채취 용액으로서 Eu^{3+} 함유 용액을 사용하였으므로, 음이온 교환 수지막을 사용하였다.
- [0191] Eu^{3+} 함유 용액을 투입하고 전해 채취를 수행하는 단계
- [0192] 다음으로, Eu^{3+} 함유 용액을 투입하고 전해 채취를 수행하는 단계(S40)는, 상술한 바와 같이, Eu^{3+} 함유 용액을 투입구(130)에 투입하고 전해 채취를 수행하는 단계이다.
- [0193] 이때, 도 5에 나타낸 바와 같이, Eu^{3+} 함유 용액은 기관(120-1) 내에 형성한 난류 형성용 비드(180)에 의해서 레이놀즈수 2000 이상으로 유동되며, 유로(160)의 삼면 방향에 걸쳐서 Eu^{3+} 함유 용액이 전해되어 Eu^{3+} 가 Eu^{2+} 로 환원된다는 것을 알아야 한다.
- [0194] 상기 레이놀즈수 2000 이상은, 상기 투입구(130)에 투입되는 Eu^{3+} 함유 용액을 고속으로 붙어넣는 것에 의해서도 달성되지만, 유로(160) 내측 표면에 형성한 난류 형성용 비드(180)에 의해서도 달성된다는 것에 주목하여야 한다.
- [0195] 전해된 Eu^{2+} 함유 용액과 H_2SO_4 용액을 반응시키고 EuSO_4 석출물을 수득하는 단계
- [0196] 마지막으로, 전해된 Eu^{2+} 함유 용액과 H_2SO_4 용액을 반응시키고 EuSO_4 석출물을 수득하는 단계(S50)는, 상기 단계(S40)에서 환원된 Eu^{2+} 함유 용액을 유로폼 반응 용기(440)에 수집하고, 이 유로폼 반응 용기(440)에 포함되어 있던 황산(H_2SO_4)과 반응시켜 최종적으로 EuSO_4 를 수득하는 단계이다.
- [0197] 구체적인 화학 반응식에 대해서는 화학식 2를 참조하여 설명하였으며, 반응의 전개에 대해서는 도 4를 참조하여 설명한 바 있다.
- [0198] 이상과 같이 한정된 실시예와 도면에 의해 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술 분야에 속하는 통상의 기술자라면 이상의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 발명의 사상은 이상의 기재에 포함된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니고, 후술하는 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하며, 특허청구범위와 균등하거나 등가적인 변형은 모두 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

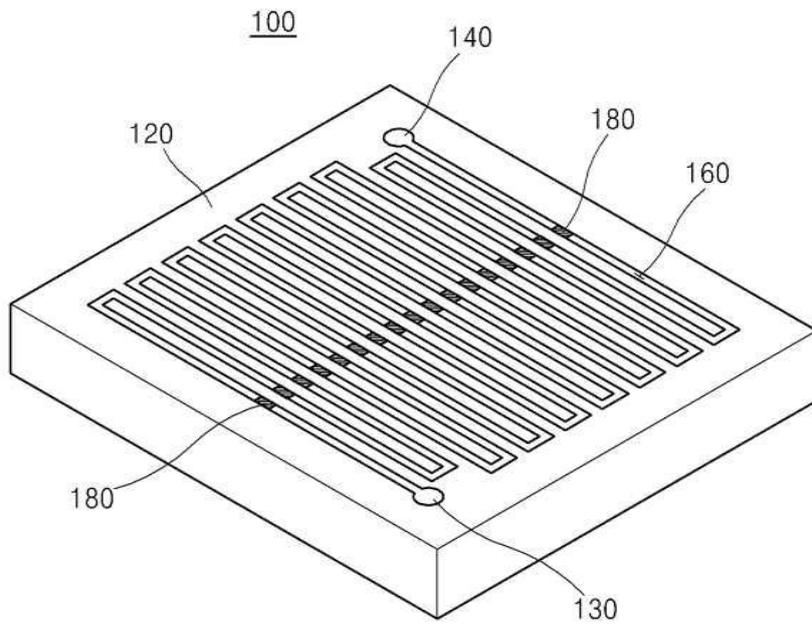
부호의 설명

[0199]

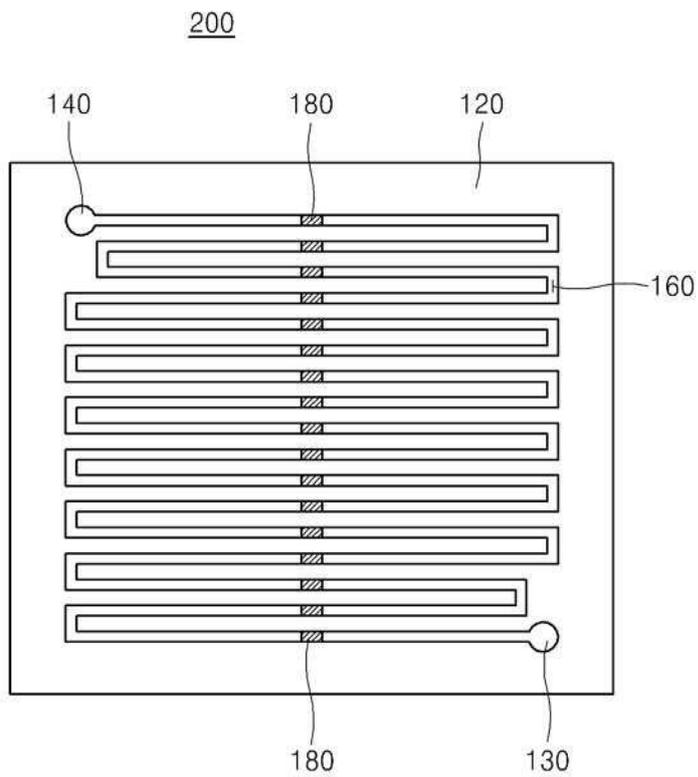
- 1 : 배출구
- 2 : 기체 방출구
- 3 : 배출구
- 4 : 투입구
- 5 : 유리제 반응기
- 6 : 음극(cathode)
- 7 : 양극(anode)
- 8 : 다공성 그래파이트(graphite)
- 100, 200, 300 : 유로형 셀
- 120 : 기관
- 120-1 : 우측 기관
- 120-2 : 좌측 기관
- 130 : 투입구
- 140 : 배출구
- 160 : 유로(또는 채널(channel))
- 180 : 난류 형성을 비드(bead)
- 400 : 유로폼의 전해 환원 장치
- 420 : 이온 교환 수지막
- 440 : 유로폼 반응 용기
- S10 : 기관 준비 단계
- S20 : 상기 기관에 유로를 형성하는 단계
- S30 : 상기 기관을 이온 교환 수지막의 양측에 부착하는 단계
- S40 : Eu^{3+} 함유 용액을 투입하고 전해 채취를 수행하는 단계
- S50 : 전해된 Eu^{2+} 함유 용액과 H_2SO_4 용액을 반응시키고 EuSO_4 석출물을 수득하는 단계

도면

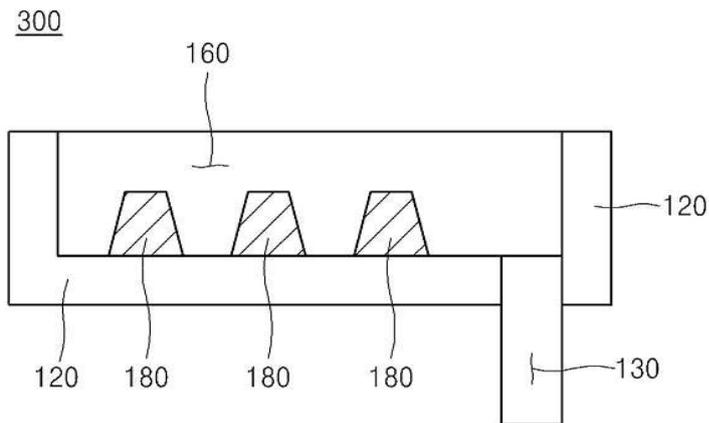
도면1



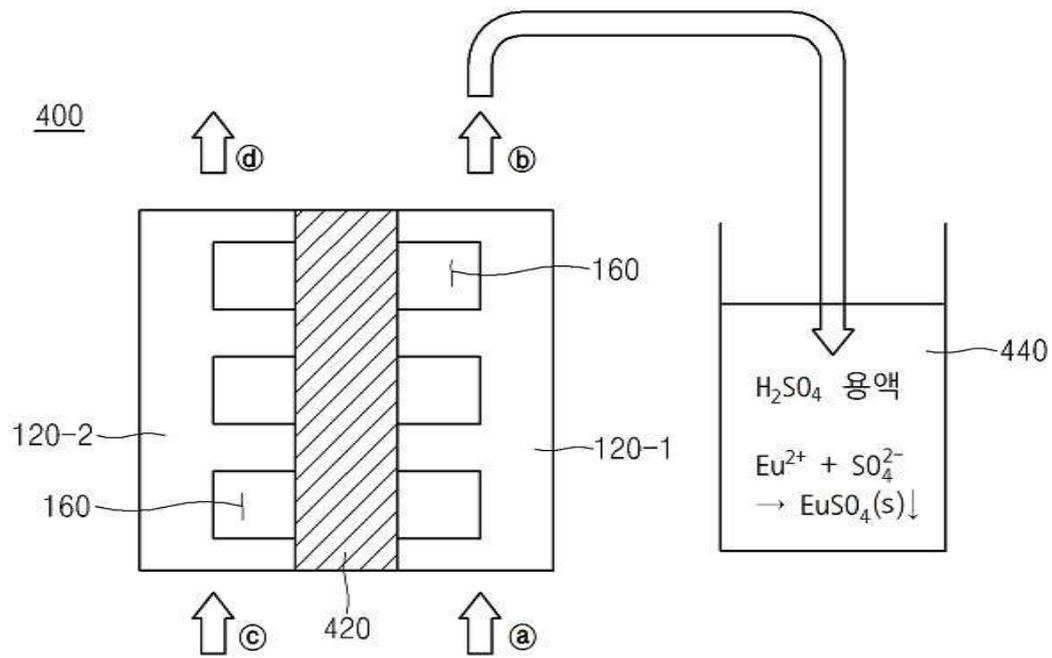
도면2



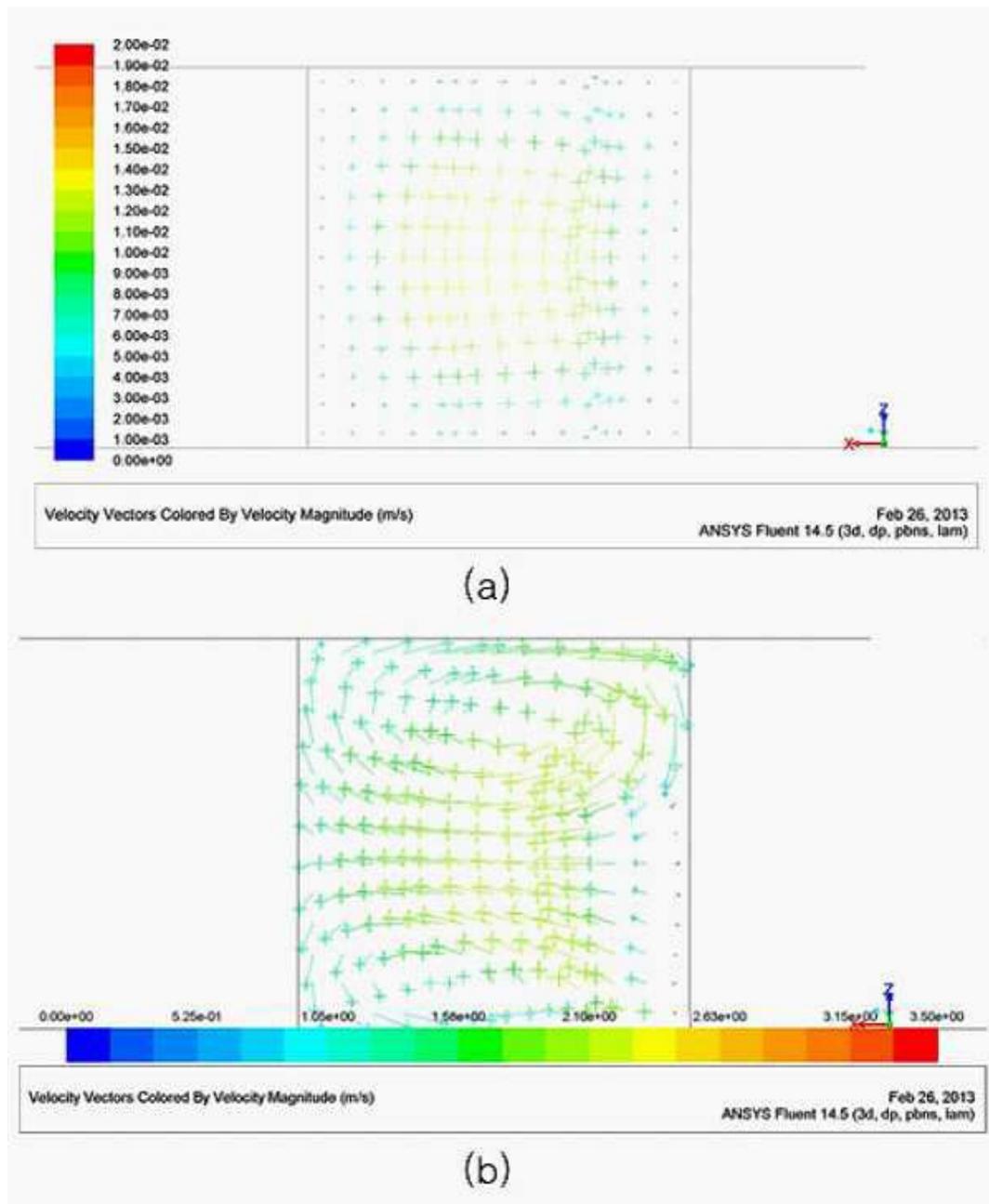
도면3



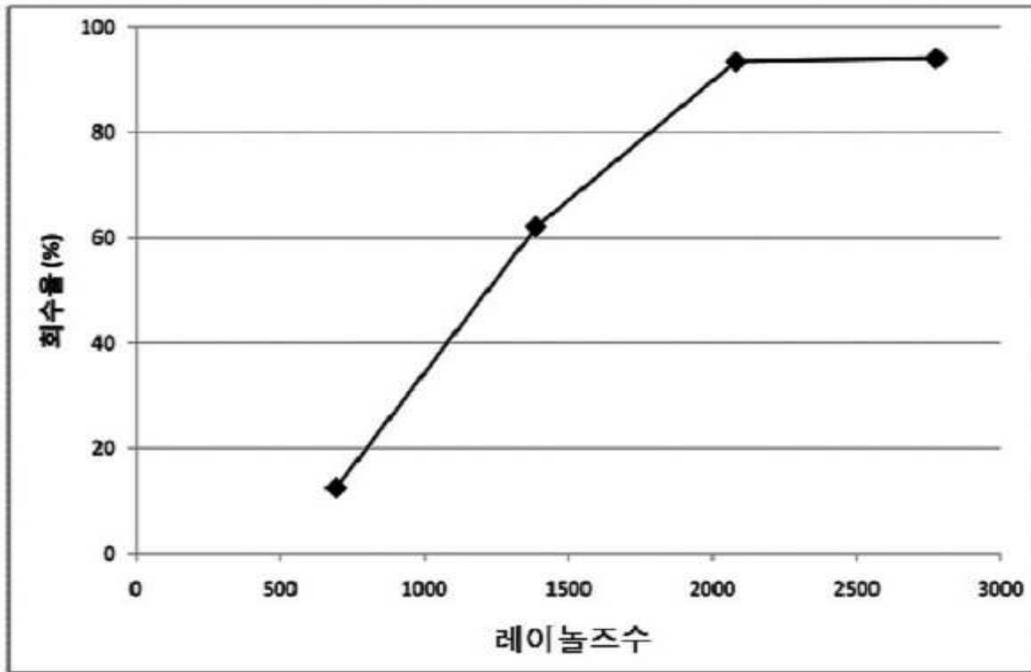
도면4



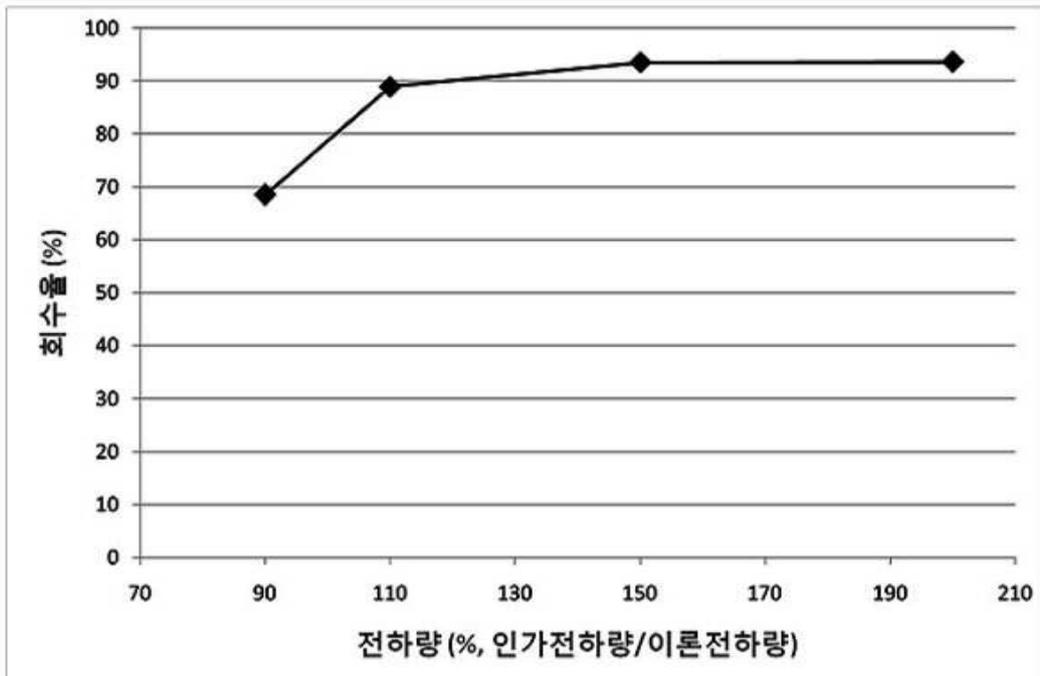
도면5



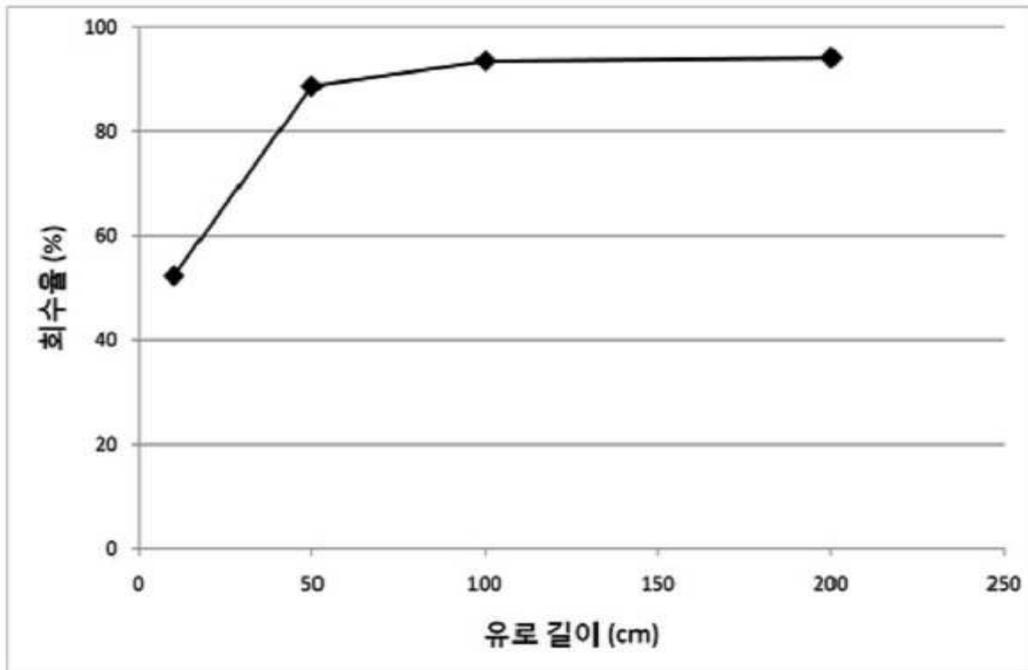
도면6



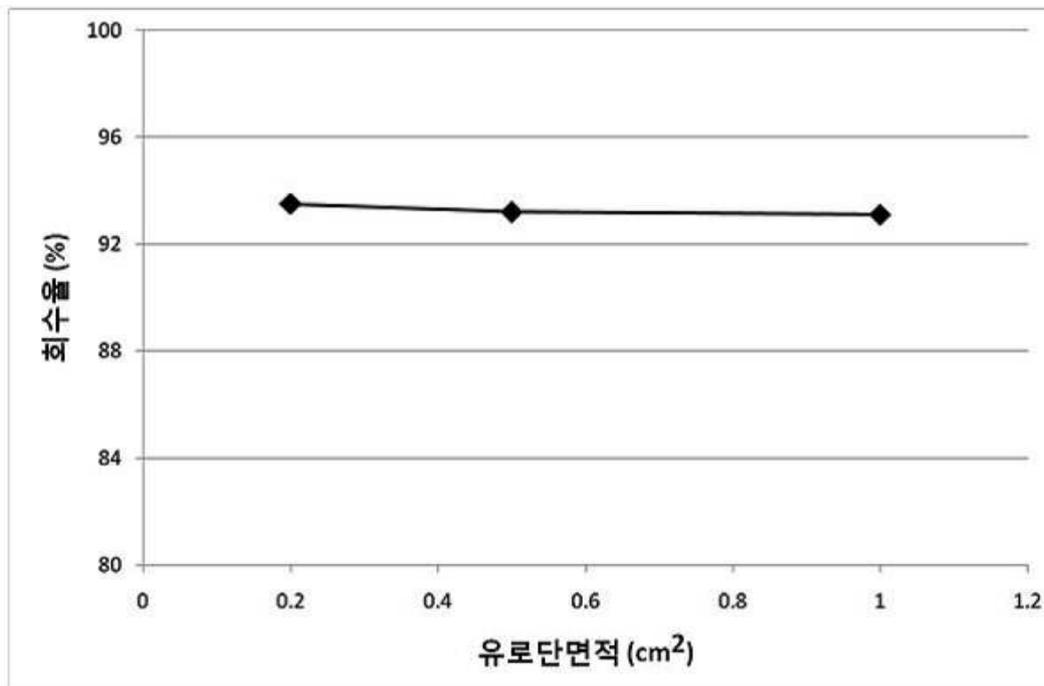
도면7



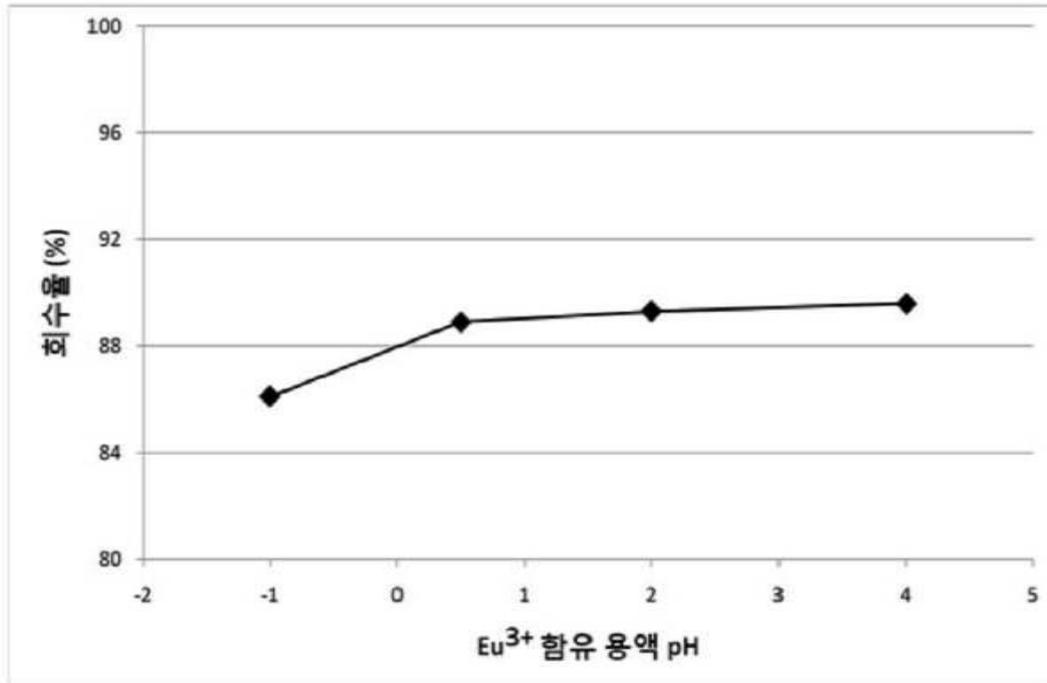
도면8



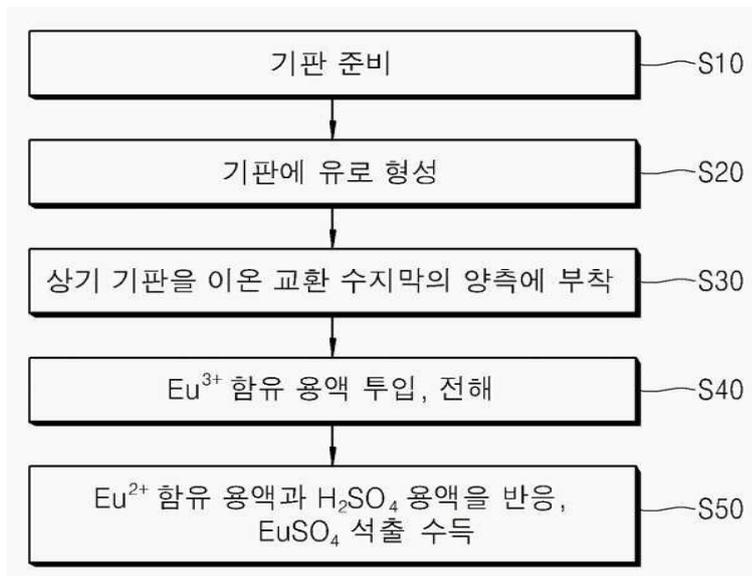
도면9



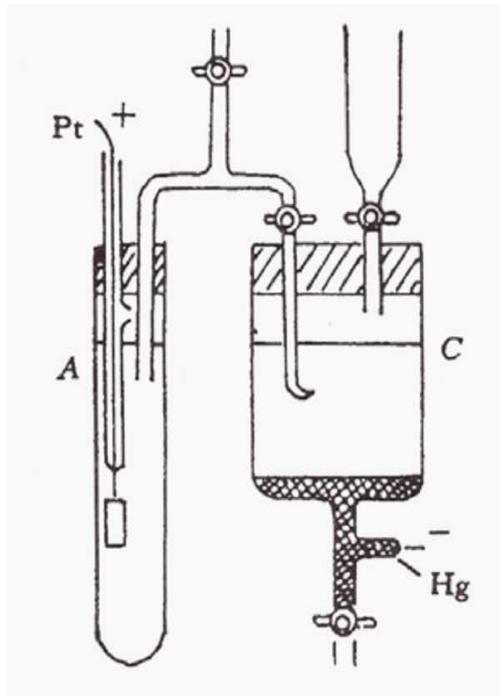
도면10



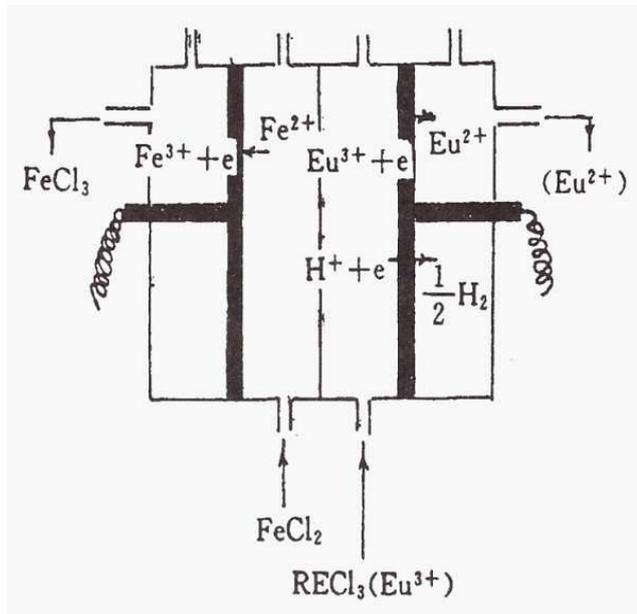
도면11



도면12



도면13



도면14

