



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104178776 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201410014612.6

(22)申请日 2014.01.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104178776 A

(43)申请公布日 2014.12.03

(30)优先权数据
10-2013-0060319 2013.05.28 KR

(73)专利权人 韩国地质资源研究院
地址 韩国大田广域市

(72)发明人 郑景友 李珍荣 金圣敦

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 余刚 张英

(51)Int.Cl.

C25B 1/00(2006.01)

C25B 9/00(2006.01)

(56)对比文件

US 4938852 A,1990.07.03,

US 4938852 A,1990.07.03,

US 4581105 A,1986.04.08,

CN 1056906 A,1991.12.11,

US 4498942 A,1985.02.12,

JP 特开平8-332486 A,1996.12.17,

审查员 李丽

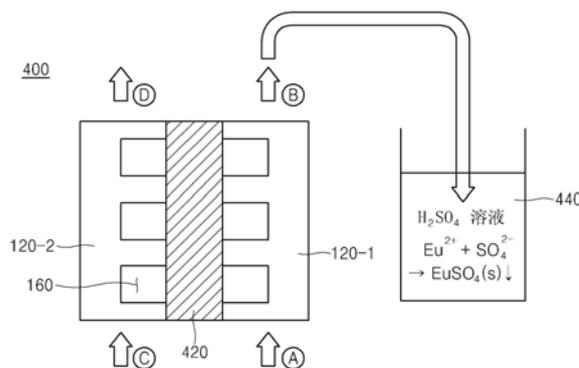
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

利用流路型电池的铈电解还原装置及其方法

(57)摘要

本发明涉及利用流路型电池的铈还原装置及其方法。利用流路型电池的铈还原装置,其特征在于,包括:阴极电池,形成有具有投入口和排出口的流路;阳极电池,形成有具有投入口和排出口的流路;以及离子交换树脂膜,在上述阴极电池和上述阳极电池之间与上述阴极电池和阳极电池紧贴而成。并且,利用流路型电池的铈还原方法包括:准备阴极电池及阳极电池用基板的步骤,在准备好的上述基板形成流路的步骤,以及将形成有上述流路的基板与离子交换树脂膜的两侧紧贴地进行固定的步骤;通过形成于上述基板的投入口投入含有铈离子的溶液之后执行电解提取的步骤。优选地,上述阴极电池及上述阳极电池或上述基板由石墨形成。



1. 一种利用流路型电池的铈还原装置,所述装置包括:
阴极电池,形成有具有投入口和排出口的流路,
阳极电池,形成有具有投入口和排出口的流路,以及
离子交换树脂膜,在所述阴极电池和所述阳极电池之间与所述阴极电池和所述阳极电
池紧贴而成,

其中所述阴极电池的所述排出口排出被还原的铈,

其中当施加于所述阴极电池及所述阳极电池的电荷量换算为施加电荷量/理论电荷量
时,施加150%以上,

其中所述阴极电池及所述阳极电池由石墨形成,

其中在形成于所述阴极电池及所述阳极电池的流路的内侧表面形成有一个以上的紊
流形成用凸缘,

其中所述紊流形成用凸缘相对于所述流路的单位长度设置一个以上,

其中所述流路的截面形状为矩形,

其中向所述投入口投入的电解提取溶液以2000以上的雷诺数流动,

其中所述凸缘的高度为所述流路的高度的1/2至2/3,

其中向形成于所述阴极电池的投入口投入含有 Eu^{3+} 的溶液,所述含有 Eu^{3+} 的溶液具有范
围为0.5至4的pH值,和

其中向形成于所述阳极电池的投入口投入含有 Fe^{2+} 的溶液,所述含有 Fe^{2+} 的溶液能够与
向所述阴极电池投入的含有 Eu^{3+} 的溶液发生双反应,

其中所述流路是弓形状的,并且所述流路的弯曲部分处于直角,并且

其中所述离子交换树脂膜存在 Cl^- 离子。

2. 一种利用流路型电池的铈还原方法,所述方法包括

准备阴极电池及阳极电池用基板的步骤,

在准备好的所述基板形成流路的步骤,

将形成有所述流路的所述基板与离子交换树脂膜的两侧紧贴地进行固定的步骤,

通过形成于所述基板的投入口投入含有铈离子的溶液之后执行电解提取的步骤,

其中当施加于所述阴极电池及所述阳极电池的电荷量换算为施加电荷量/理论电荷量
时,施加150%以上,

其中所述基板由石墨形成,

其中在形成于所述阴极电池及所述阳极电池的流路的内侧表面形成有一个以上的紊
流形成用凸缘,

其中所述紊流形成用凸缘相对于所述流路的单位长度设置一个以上,

其中所述流路的截面形状为矩形,

其中向所述投入口投入的电解提取溶液以2000以上的雷诺数流动,

其中所述凸缘的高度为所述流路的高度的1/2至2/3,

其中向形成于所述阴极电池的投入口投入含有 Eu^{3+} 的溶液,所述含有 Eu^{3+} 的溶液具有范
围为0.5至4的pH值,和

其中向形成于所述阳极电池的投入口投入含有 Fe^{2+} 的溶液,所述含有 Fe^{2+} 的溶液能够与
向所述阴极电池投入的含有 Eu^{3+} 的溶液发生双反应,

其中所述流路是弓形状的,并且所述流路的弯曲部分处于直角,并且其中所述离子交换树脂膜存在 Cl^- 离子。

利用流路型电池的铈电解还原装置及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铈电解还原装置及其方法,更具体地,涉及一种利用流路型电池对铈进行迅速的电解还原的装置及其方法。

背景技术

[0002] 首先,对在本发明中作为电解还原对象的铈(Eu)进行说明。本发明中的上述铈属于稀有金属(rare metal)的一种,因而还要对稀有金属的普通的电解还原方法进行追加说明。

[0003] 稀有金属具有埋藏量并不多的稀有性以及向特定区域偏重的遍布性的特征,是指称早期枯竭危险性高,连供给也不稳定的金属元素的表现。当前,在韩国是作为对锂(Li)、稀土类金属和铟(In)等35种进行总称的术语来使用。

[0004] 在此,稀土类金属是对钪(Sc)、钇(Y)、镧系列的15个元素等共计17个元素进行总称的术语,而这些稀土类金属用作荧光体(TV,荧光灯)、研磨材料(半导体、显示装置)、永久磁铁(电动车、风力涡轮机)等的核心原料。

[0005] 如上所述,稀有金属的特征为稀有性和遍布性,因而中国是在稀土类金属的蕴藏方面和生产方面不允许他意追随的资源强国。

[0006] 尤其,稀土类金属元素由于元素之间的物理、化学性质类似,因而直到1900年代为止,无法分离、提纯为纯元素,因而几乎没有其应用度,但最近,随着这些稀土类金属元素的分离技术的发展,稀土类金属元素的利用从1950年开始急剧增大。

[0007] 从以往开始,用于分离提取稀土类金属元素的技术有分级结晶法、分级沉淀法、选择性氧化还原法、离子交换法、溶剂提取法及提取色谱法等技术。

[0008] 以下,详细说明在从如上所述的多种稀土类金属元素中分离铈(${}_{63}\text{Eu}$)的技术中的作为离子交换法的电解还原法。

[0009] 铈作为高纯度氧化物形态的红色荧光体活性剂,使用于阴极射线显像管(CRT)及3波长荧光灯等,其需求正在不断增加。

[0010] 但是,尽管有这种需求,可在稀土类金属矿物中含有的铈的含量小于整体稀土类金属中的0.5%,因此,为了高纯度,就需要多个步骤的工序。

[0011] 从1940年代至1950年代为止,利用沉淀法或离子交换树脂法获得了铈含量为8~13%的中间浓缩物,而在1960年代之后则利用溶剂提取法来生产铈含量为75%的浓缩物。为了从这种中间浓缩物中获得高纯度的铈,利用 Eu^{3+} 轻易还原成 Eu^{2+} 的特征。

[0012] 具体地, Eu^{2+} 丧失3价稀土类金属离子的特性,显示碱土金属离子的特性。若利用这种性质上的差异,就能从稀土类金属元素中轻松分离铈。

[0013] 此时,为了还原 Eu^{3+} ,主要利用金属还原法和电解还原法等。如上所述,本发明将省略对金属还原法的说明,而针对铈的电解还原法进行具体说明。

[0014] 首先,针对作为电解还原法的汞(Hg)阴极电解还原法,参照简要表示汞阴极电解还原装置的图12来进行说明。

[0015] 首先使用于借助电解还原法的铈提纯的汞阴极电解还原法在利用盐桥 (salt bridge) 相连接的两个电解槽中,将汞 (Hg) 使用为阴极 (Cathode),将铂金 (Pt) 使用为阳极 (Anode)。

[0016] 具体地,还原方法若向阴极室投入含有 SO_4^{2-} 离子的铈浓缩物,向阳极室投入 1mol/L 浓度的硫酸溶液之后进行电解,则会使阴极室内的铈形成 EuSO_4 沉淀物。

[0017] 但是,这种汞阴极电解还原法由于处理量少,铈的纯度不良,且在生产氧化铈时产生汞污染问题,因而当前并不使用于工业方面。

[0018] 然后,参照简要表示离子交换隔膜电解还原装置的图13,对作为电解还原法的离子交换隔膜电解还原法进行说明。

[0019] 上述离子交换隔膜电解还原法研发于1980年代,在由阴离子交换膜分离的电解槽中分别设置多孔碳电极来用作电极。

[0020] 上述离子交换隔膜电解还原法中的还原的特征在于,向阴极室投入被浓缩的铈 (RECl_2 ,具体为 Eu^{3+}) 溶液,而向阳极室则以规定速度投入 FeCl_2 溶液,并使上述铈发生电解还原。

[0021] 此时,进行第一次还原的溶液在相同结构的电解槽中使溶液进行第二次还原,由此将上述铈的还原率提高至99%以上之后,向沉淀装置移送。

[0022] 在沉淀装置中,使从电解槽中移送的 Eu^{2+} 溶液与 2mol/L 硫酸铵和 1mol/L 的硫酸混合溶液发生反应,来形成 EuSO_4 的沉淀物,从而分离铈,此时,优选地,为了抑制与空气之间的接触引起的铈的氧化,应利用氮气进行清除 (purge)。

[0023] 然后,参照简要表示多孔碳电极电解还原装置的图14,对多孔碳电极电解还原法进行说明。

[0024] 在图14中,1和3表示排出口,2表示气体排放口,4表示投入口,5表示玻璃制反应器,6表示阴极 (cathode),7表示阳极 (anode),8表示多孔性石墨 (graphite)。

[0025] 图14所示的利用多孔碳电极电解还原装置的多孔碳电极电解还原法虽然与离子交换隔膜电解还原法一样,使用多孔碳电极,但相比于离子交换隔膜电解电极,其特征在于,电极的孔非常小。此时的孔隙率为43%左右。

[0026] 上述多孔碳电极电解还原法利用如下原理,即,若以施加压力的方式向原料投入口投入含有由铈浓缩而成的氯化稀土类金属和溴 (Br) 的溶液,则在通过阴极电极的孔隙之间的同时,发生铈的还原反应,而在阳极则发生Br的氧化反应。

[0027] 但是,多孔碳电极电解还原法也被指出因还原率低而降低回收率,且由Br引起的产品污染问题。

[0028] 如上所述,现在所执行的各种电解还原法正使用以下方法,即,为了增加反应量且提高反应速度,通过使用推进器之类的搅拌单元或通过旋转电解槽自身等增加反应面的方法,或如参照图13进行说明的离子交换隔膜电解还原法的情况,对进行一次电解还原处理的电解提取溶液重新进行第二次电解还原处理的基于再循环等增加反应时间的方法。

[0029] 现有技术文献

[0030] 专利文献

[0031] (专利文献1) 作为与本发明相关的现有技术有韩国公开专利公报KR公开专利特1997-0006187号 (1997年02月19日公开) (发明名称:使用电解氧化的废液处理方法及用于

实施这些方法的装置)。

发明内容

[0032] 因此,本发明用于解决上述的问题,本发明的目的在于,提供在不使用搅拌单元或不使电解槽旋转,并且,在不经过多孔性电极或多次的电解还原处理工序的情况下,能够大幅增大含有铈离子的电解提取溶液的接触面,从而增加铈的反应量,于此同时,提高上述铈的反应速度,从而能够减少上述铈的反应时间的装置及方法。

[0033] 并且,本发明的再一目的在于,解决在现有技术中成为问题的,基于其他物质的目标金属,即铈(Eu)的污染问题。

[0034] 本发明所要解决的问题并不局限于以上所提及的(多个)问题,只要是所属领域技术人员便能从以下的记载中明确地理解未提及的其他(多个)问题。

[0035] 为了解决上述问题,本发明优选一实施例的利用流路型电池的铈还原装置,其特征在于,包括:阴极电池,形成有具有投入口和排出口的流路,阳极电池,形成有具有投入口和排出口的流路,以及离子交换树脂膜,在上述阴极电池和上述阳极电池之间与上述阴极电池和阳极电池紧贴而成;上述阴极电池的上述排出口排出被还原的铈。

[0036] 在此,优选地,上述阴极电池及上述阳极电池由石墨形成。

[0037] 并且,优选地,形成于上述阴极电池及上述阳极电池的流路的内侧表面形成一个以上的紊流形成用凸缘(bead)。

[0038] 并且,优选地,上述流路的截面形状可以为矩形、U形或V形中的一种。

[0039] 并且,优选地,向上述投入口投入的电解提取溶液以2000以上的雷诺数流动。

[0040] 并且,优选地,当施加于上述阴极电池及上述阳极电池的电荷量换算为施加电荷量/理论电荷量时,施加110%以上。

[0041] 优选地,根据本发明的优选一实施例,向形成于上述阴极电池的投入口投入含有 Eu^{3+} 的溶液,向形成于上述阳极电池的投入口投入含有 Fe^{2+} 的溶液,上述含有 Fe^{2+} 的溶液能够与向上述阴极电池投入的含有 Eu^{3+} 的溶液发生双反应。

[0042] 并且,优选地,上述紊流形成用凸缘(bead)相对于上述流路的单位长度设置一个以上。

[0043] 为了解决上述问题,根据本发明的优选的再一实施例,利用流路型电池的铈还原方法,其特征在于,包括:准备阴极电池及阳极电池用基板的步骤,在上述准备好的基板形成流路的步骤,以及将形成有上述流路的基板与离子交换树脂膜的两侧紧贴地进行固定的步骤;通过形成于上述基板的投入口投入含有铈离子的溶液之后执行电解提取的步骤。

[0044] 在此,优选地,上述基板由石墨形成。

[0045] 并且,在形成于上述基板的流路的内侧表面可形成有一个以上的紊流形成用凸缘。

[0046] 并且,优选地,向上述投入口投入的电解提取溶液以2000以上的雷诺数流动。

[0047] 并且,优选地,当施加于上述阴极电池及上述阳极电池的电荷量换算为施加电荷量/理论电荷量时,施加110%以上。

[0048] 其他实施例的多个具体事项包括在详细的说明及多个附图中。

[0049] 以下参照附图详细实施的实施例会让本发明的优点和/或特征以及实现这些优点

和特征的方法更加明确。但是,本发明不局限于以下所公开的实施例,能够以互不相同的各种方式实施,本实施例只用于使本发明的公开内容更加完整,有助于本发明所属技术领域的普通技术人员完整地理解本发明的范畴,本发明仅由发明要求保护范围定义。

[0050] 要明确的是,说明书整体的相同的附图标记指称相同的结构要素,且形成发明的各结构要素的大小、位置、结合关系等为了说明书的明确性,能够以扩张的方式记述。

[0051] 根据本发明的优选实施例,在不使用搅拌单元或不使电解槽旋转,并且,在不经过多孔性电极或多次的电解还原处理工序的情况下,借助简单结构的装置,能够提高上述铈的反应量,同时也能提高铈的电解还原速度。

附图说明

[0052] 图1为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要立体图。

[0053] 图2为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要俯视图。

[0054] 图3为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要剖视图。

[0055] 图4为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的简要剖视图。

[0056] 图5为以模拟方式表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置的流路中的基于雷诺数的流动的差的图,图5的(a)部分为表示雷诺数为69.44的情况的图,图5的(b)部分为表示雷诺数为6944的情况的图。

[0057] 图6为表示本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的雷诺数的变动和回收率的变动的折线图。

[0058] 图7为表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的电荷量(以施加电荷量/理论电荷量来换算的值)和回收率的变动的折线图。

[0059] 图8为表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的流路长度和回收率的变动的折线图。

[0060] 图9为表示在本发明的优选实施例的铈的电解还原装置中的流路截面积和回收率的变动的折线图。

[0061] 图10为表示本发明的优选实施例的铈的电解含 Eu^{3+} 溶液的pH和回收率的变动的折线图。

[0062] 图11为简要表示本发明优选实施例的铈的电解还原方法的流程图。

[0063] 图12为简要表示现有技术的汞阴极电解还原装置的图。

[0064] 图13为简要表示现有技术的离子交换隔膜电解还原装置的图。

[0065] 图14为简要表示现有技术的多孔碳电极电解还原装置的图。

[0066] 附图标记的说明

[0067] 1:排出口

[0068] 2:气体排放口

[0069] 3:排出口

[0070] 4:投入口

[0071] 5:玻璃制反应器

[0072] 6:阴极(cathode)

[0073] 7:阳极(anode)

- [0074] 8:多孔性石墨(graphite)
- [0075] 100、200、300:流路型电池
- [0076] 120:基板
- [0077] 120-1:右侧基板
- [0078] 120-2:左侧基板
- [0079] 130:投入口
- [0080] 140:排出口
- [0081] 160:流路(或通道(channel))
- [0082] 180:紊流形成用凸缘(bead)
- [0083] 400:铈的电解还原装置
- [0084] 420:离子交换树脂膜
- [0085] 440:铈反应容器
- [0086] S10:准备基板的步骤
- [0087] S20:在上述基板形成流路的步骤
- [0088] S30:将上述基板附着于离子交换树脂膜的两侧的步骤
- [0089] S40:投入含有 Eu^{3+} 的溶液,并执行电解提取的步骤
- [0090] S50:使电解的含有 Eu^{2+} 的溶液和 H_2SO_4 溶液发生反应,并获得 EuSO_4 析出物的步骤

具体实施方式

[0091] 以下,参照附图对本发明的多个实施例进行详细说明。

[0092] 图1为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要立体图。

[0093] 参照图1,本发明的优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池100可包括:基板120;流路(或通道(channel))160,由投入口130和排出口140形成,上述投入口130用于投入电解提取溶液,上述排出口140排出已结束电解提取的溶液;以及紊流形成用凸缘(bead)180,形成于上述流路160的一部分。

[0094] 要知道的是,虽然图1只图示了一个,但实际上,形成图1所示的电解提取装置的阴极或阳极的流路型电池100要制造两个。为此,将参照图4进行后述。

[0095] 图1所示的形成于流路型电池100的流路160虽然以弓形状进行了图示,但若有需要,可形成为由 \cap 形状和 \cup 形状交替地进行排列的形状,即,流路160的弯曲部分可以由曲线形状形成。

[0096] 但是,如图1所示的流路100,显示按直角弯曲的部分中的电解提取溶液的流动性、后述的雷诺数更加提高的附属性的效果,因而优选地,上述流路100以弓形状形成。

[0097] 并且,优选地,上述流路型电池100或基板120由石墨形成。

[0098] 上述流路型电池100或基板120由石墨形成的理由在于,上述石墨为不会被酸腐蚀,也不会与要电解提取的铈成分发生反应,并且,加工性优秀,在经济方面也是低廉的材料。

[0099] 如上所述,在本发明的优选实施例的铈的电解还原装置中,优选地,上述流路型电池100或基板120两个都由相同的形状形成。

[0100] 并且,虽然将参照图4进行后述,但优选地,上述流路型电池100或形成于基板120

的流路160都应以相互匹配的方式配置。

[0101] 并且,在图1中,优选地,形成于上述基板120的流路160的每单位长度中形成一个或一个以上的紊流形成用凸缘 (bead) 180。

[0102] 对于上述单位长度,将参照图2进行说明。并且,对于优选的紊流形成用凸缘180的结构,将参照图3进行说明。

[0103] 然后,图2为本发明优选实施例的,形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要俯视图。

[0104] 根据图2可知,本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池200事实上与图1的结构相同的结构形成。因此,对于图2所示的各结构,只提及赋予了与图1所示的各结构相同的附图标记,而省略对各个结构的说明。

[0105] 从图2中可知,以宽度为基准,在流路型电池200的中间部分形成有紊流形成用凸缘180。

[0106] 此时,要知道,上述的“单位长度”意味着图2所示的从各流路160的左侧至右侧的长度。

[0107] 如图2所示,上述流路160可以从左侧至右侧形成有单一的流路160,但要知道的是,与“弓弓”形状一样,流路160可以以分离为两个柱的方式形成在单一流路型电池200。

[0108] 即,若将“弓”的情况的单位长度为1,则后者“弓弓”的单位长度相比于前者,可以成为1/2。

[0109] 在此情况下,优选地,上述单位长度应进行换算,视为相同的单位长度。

[0110] 因此,若在“弓”的情况下,紊流形成用凸缘180在单位长度中至少形成一个,则在后者“弓弓”情况下,紊流形成用凸缘180也能在单位长度中形成至少一个,且在后者“弓弓”的情况下的紊流形成用柱180相比于上述前者“弓”的情况下的紊流形成用凸缘180的设置数量,可形成至少两个。

[0111] 然后,图3为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池的简要剖视图。

[0112] 从图3中可知,就本发明的优选实施例的形成铈的电解还原装置的流路型电池300而言,能够了解形成于流路160的内侧表面的紊流形成用凸缘180的截面形状。

[0113] 虽然可以知道图3所示的紊流形成用凸缘180的截面形状大致为梯形,但本发明的紊流形成用凸缘180的截面并不仅仅局限于这种截面形状。

[0114] 即,例如,紊流形成用凸缘180的截面形状可以是六角柱形状、水滴形状或半圆柱形状。

[0115] 总之,优选地,紊流形成用凸缘180从流路160的内侧表面以适当的高度突出而成。

[0116] 相反地,紊流形成用凸缘180可从流路160的内侧表面中凹陷而成。

[0117] 即,根据本发明的优选实施例,上述凸缘180可在流路160的内侧表面以凹凸的形态形成。

[0118] 并且,上述凸缘180可在流路160的内侧表面交替地形成。

[0119] 总之,要知道的是,上述凸缘180只要是可以在流路160的内侧表面形成紊流的结构,不管是何种形状或配置都无妨。

[0120] 如上所述,在流路160的内侧表面可突出地形成有紊流形成用凸缘180,此时,紊流

形成用凸缘180的高度可形成为例如,优选地,为流路160的高度的一半左右的高度,更优选地,为流路160的高度的2/3左右的高度。

[0121] 优选地,在上述凸缘180凹陷而成的情况下也应以此为基准来判断。

[0122] 并且,上述紊流形成用凸缘180的宽度或长度可形成与流路160的宽度相同的宽度。但是,紊流形成用凸缘180的宽度,即,以单位长度为基准向单位长度方向左右拓宽的宽度并不局限于这种流路160的宽度的大小,在以小于流路160的宽度的大小的方式形成的情况下,只要是产生追加性的紊流形成效果,即,搅拌效果的大小就足够。

[0123] 投入口130在图3中图示于图的下端,这是因为,当最终将离子交换树脂膜420(参照图4)置于中间进行结合时,提出从基板120的后表面投入电解提取溶液。

[0124] 因此,要知道的是,上述投入口130的形状还可变更为适当的其他形状。

[0125] 在图3中图示三个紊流形成用凸缘18如上所述意味着对于单位长度,形成有三处紊流形成用凸缘180。

[0126] 即,意味着若在图2中,对于单位长度的流路160,紊流形成用凸缘180为只在流路160中的一处形成的“弓”形状,则在图3中对于单位长度中,紊流形成用凸缘180形成于三处。

[0127] 然后,图4为本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置的简要剖视图。

[0128] 从图4中可知,本发明优选实施例的形成铈的电解还原装置400将形成于中间的离子交换树脂膜420置于中间,右侧基板120-1和左侧基板120-2相紧贴。

[0129] 优选地,上述右侧基板120-1和左侧基板120-2应分别理解为阴极电池(Cathode cell)和阳极电池(Anode cell)。要知道的是,在以下的说明中,阴极电池可记载为阴极或基板,阳极电池可记载为阳极或基板,但在本质上,这些都指相同的对象。

[0130] 最优选地,作为阳极电池的右侧基板120-1由石墨形成,而作为阴极电池的左侧基板120-2也由石墨形成。

[0131] 如此,对于右侧基板120-1和左侧基板120-2都由石墨形成的理由已进行过说明。

[0132] 可知,图4所示的流路160的截面形状为矩形。但是,如上所述,流路160的截面形状并不仅仅局限于这种矩形。

[0133] 另一方面,优选地,如上所述,图4中的右侧基板120-1和左侧基板120-2两个都以相同的形状形成。

[0134] 并且,优选地,形成于上述右侧基板120-1及左侧基板120-2的流路160都以相互匹配的方式配置。

[0135] 此时,以匹配的方式配置的意义意味着形成于上述右侧基板120-1和左侧基板120-2的各个流路160将上述离子交换膜420置于中间,且两侧流路160的开口部相互一致。

[0136] 即,在形成于上述右侧基板120-1的流路160为三个的情况下,形成于左侧基板120-2的流路160也形成三个,与此同时,右侧基板120-1和左侧基板120-2以上述各流路160的开口部与相反侧的流路160的开口部相一致的方式配置而成。

[0137] 然后,对图4中所发生的Eu离子(Eu^{3+})的化学反应进行说明。

[0138] 图4中的箭头①意味着为了表示本发明的稀有金属的电解提取的一例,作为电解提取溶液的含有 Eu^{3+} 的溶液向阴极电池内投入。优选地,此时的投入应通过例如,用于投入图1的电解提取溶液的投入口130。

[0139] 上述含有 Eu^{3+} 的溶液为通过溶剂提取法从浸出稀土类金属的溶液中去除轻稀土类金属元素的溶液中含有 Eu^{3+} 的溶液。

[0140] 如现有技术说明中已进行的说明,包含于上述含有 Eu^{3+} 的溶液中的 Eu^{3+} 可通过如下化学式1及化学式2的依次反应还原成铕。

[0141] 化学式1:



[0143] 化学式2:



[0145] 此时,由于在通过化学式1的电解还原法的还原反应中,铕的还原本身会在电极表面发生,因而现有技术为了提高该反应的效率而使用通过使用多孔性电极(参照图13及图14的说明)来增加反应所需的表面积的方法。

[0146] 另外,要知道的是,如图1至图4所示,利用基板120-1、120-2、流路160及紊流形成用凸缘180的结构来执行电解还原,上述流路160形成于上述基板120-1、120-2,上述紊流形成用凸缘180形成于上述流路160的至少一部分。

[0147] 优选地,在上述箭头①中投入含有 Eu^{3+} 的溶液的同时,在箭头③中投入可发生双反应的例如含有 Fe^{2+} 的溶液。

[0148] 在此,双反应,指从含有 Eu^{3+} 的溶液中将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 时,可引起最适合的的反应的反应。在本发明中,使用含有 Fe^{2+} 的溶液作为上述双反应用。

[0149] 上述含有 Fe^{2+} 的溶液在从箭头③向箭头④移动的过程中,与含有 Eu^{3+} 的溶液引起双反应。

[0150] 其结果,含有 Fe^{2+} 的溶液氧化成含有 Fe^{3+} 的溶液。此时,在 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的同时,在左侧基板120-2中生成的电子 e^{-} 通过与右侧基板120-1电连接的电流流动(未图示)向右侧基板120-1移动,并且,借助该电子 e^{-} ,向箭头①方向投入的含有 Eu^{3+} 的溶液内的 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。

[0151] 要知道的是,含有 Eu^{3+} 的溶液内的 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的反应不只在右侧基板120-1的一部分表面发生,实际上,在除了与离子交换树脂膜420相接触的部分的其余流路160的三面同时还原。

[0152] 像这样,参照图5来说明在流路160的三面同时发生含有 Eu^{3+} 的溶液内的 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的的具体原理。

[0153] 但优选地,应理解,这里的在流路160的三面同时发生上述含有 Eu^{3+} 的溶液内的 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 的反应,是因为上述含有 Eu^{3+} 的溶液以2000以上的雷诺数基准流动,来生成紊流。

[0154] 作为参考,要知道的是,在图4中作为上述电解提取溶液的含有 Eu^{3+} 的溶液向对地面垂直的方向流动,即,若将地面假设为x轴,则向对该地面垂直的y轴方向流动。

[0155] 并且,在图4中还原成 Eu^{2+} 后剩余的含有 Eu^{2+} 的溶液可通过表示为②的排出口140排出。

[0156] 图4中,在含有 Eu^{3+} 的溶液从①向②移动的期间内,大部分的 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。这是因为在形成于右侧基板120-1和左侧基板120-2之间的离子交换树脂膜420中会有电流流

动,并借助该电流,在含有Eu³⁺的溶液移动的期间内,帮助大部分的Eu³⁺还原成Eu²⁺。

[0157] 此时,优选地,在离子交换树脂膜420中存在Cl⁻离子,并借助该Cl⁻离子,来促进Eu³⁺还原成Eu²⁺。

[0158] 在右侧基板120-1中上述Eu³⁺还原成Eu²⁺的同时,作为它的双反应,在左侧基板120-2中Fe²⁺氧化成Fe³⁺氧化,对此已进行了说明。

[0159] 优选地,Eu³⁺还原成Eu²⁺的溶液,即,含有Eu²⁺的溶液在通过**(b)**排出之后,可利用预先将硫酸(H₂SO₄)以溶液状态准备的铈反应容器440来收集。

[0160] 在上述铈反应容器440内的铈离子和硫酸离子的反应可由如化学式2(Eu²⁺+SO₄²⁻→EuSO₄(s)↓)来表示。

[0161] 最终要知道的是,通过这种工序,铈以EuSO₄析出物选择性地析出(s),但此时,其他稀土类金属离子(Sm³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Y³⁺等)与硫酸(H₂SO₄)发生反应,在不会被析出的情况下继续以离子状态存在。

[0162] 其次,图5为以模拟方式表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置的流路中基于雷诺数的流动差异的图,图5的(a)部分为表示雷诺数为69.44的情况的图,图5的(b)部分为表示雷诺数为6944的情况的图。

[0163] 更具体地,图5的(a)部分为流量10cc/hr、雷诺数(Re数)69.44的情况,图5的(b)部分为流量1000cc/hr、雷诺数(Re数)6944的情况。

[0164] 图5的(a)部分及(b)部分为,尤其在向流路160内投入电解提取溶液来使其流动的情况下,利用根据速度大小(velocity magnitude)(参照附图左侧的色柱)标记颜色的速度矢量(velocity vector)来表现基于雷诺数的物质移动现象的图。

[0165] 从图5的(a)部分可知,在雷诺数低的情况下,大部分的物质移动仅在流路160的中间部分,即,在标记为黄色的部分,尤其在向y轴方向发生,而几乎不向x-z轴发生。

[0166] 相反地,从图5的(b)部分中可知,在雷诺数高的情况下,物质的移动也会向x-z轴活跃地发生。这推断是因为向投入口130投入的电解提取溶液形成漩涡,而该漩涡在向y轴方向继续进行的同时流动。

[0167] 事实上,众所周知的是,上述漩涡是在紊流(turbulent flow)状态下发生的,而基于这种紊流的漩涡现象是在雷诺数为2000以上的条件下有效地发生的。

[0168] 在此,对“雷诺数”进行简要说明。

[0169] 雷诺数(Reynolds number)是由“惯性力”和“粘性力(viscous force)”的比来定义的流体力学领域的术语。具体地,雷诺数由(溶液密度*流速*垂直高度)/(溶液粘度)的简单公式来定义。

[0170] 在流体力学,尤其在流体动力学中,上述雷诺数利用为最重要的无量纲数中的一种。在雷诺数相似的情况下,两种流动在流体动力学上表示类似的流动。

[0171] 在雷诺数低的情况下,发生作为由粘性力来支配的流动的层流,并以平坦且规定的流动为特征。相反地,在雷诺数高的情况下,发生作为由惯性力支配的流动的紊流,并以包括任意的涡流等的扰动(perturbation)极大的流动为特征。

[0172] 另一方面,雷诺数是由奥斯鲍恩雷诺(Osborne Reynolds)(1842-1912)的名字来命名的。

[0173] 要知道的是,如上所述,本发明瞩目雷诺数为2000以上的情况。

[0174] 像这样,在雷诺数为2000以上的情况下,由于流动中的物质,例如电解提取溶液与电极面之间发生接触,具体地,不仅与y轴发生接触,还与x-z轴发生接触,因而提高上述流动中的物质与电极面之间相接触的概率,从而可期待反应效率也相应地提高。

[0175] 相反地,在上述雷诺数小于2000的情况下,虽然流动中的物质,例如,电解提取溶液会与电极面相接触,但大部分仅与y轴相接触,从而会降低上述流动中的物质与电极面相接触的概率,因此,可预测反应效率也会由此相应地降低。

[0176] 接着,说明本反明优选实施例的在铈的电解还原装置中的基于各种电解条件的多种实施例。

[0177] 首先,如上所述,含有 Eu^{3+} 的溶液为通过溶剂提取法从浸出稀土类金属的溶液中去减轻稀土类金属元素的溶液中含有 Eu^{3+} 的溶液。此时,要知道的是,首先含有 Eu^{3+} 的溶液的pH为约0.5左右,但根据溶剂提取法的各种情况,也能表示-1~4之间的pH值。但要瞩目的是,本发明使用了pH为0.5的溶液。

[0178] 在本发明的具体实施例中所使用的含有 Eu^{3+} 的溶液的组成如下列表1。

[0179] 表1

[0180]

元素	浓度 (ppm)
Sm	9094
Eu	2000
Gd	15372
Tb	913
Dy	732
Y	1368

[0181] 从上述表1中可知,含有 Eu^{3+} 的溶液中的Eu的浓度为2000ppm水准。

[0182] 另一方面,作为流路截面,采用了矩形形状。

[0183] 流路的截面积设定为 0.2cm^2 、 0.5cm^2 及 1.0cm^2 。

[0184] 流路的长度分别以10cm、50cm、100cm及200cm来形成。为了方便,此时的流路的截面积固定为 0.2cm^2 。

[0185] 100%还原 Eu^{3+} 离子所需的理论电荷量可根据法拉第(Faraday)定律来计算,而在本发明中设定为施加上述理论电荷量的90%、100%、150%及200%。

[0186] 并且,优选地,在铈反应容器440(参照图4)中,如上所述,以溶液状态准备 EuSO_4 析出用的硫酸(H_2SO_4)。此时,优选地,应满足 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Eu}^{3+}]=1\sim 5$ 的关系式,而在本发明中,相比于铈的量时,使 SO_4^{2-} 离子量维持2倍。

[0187] 并且,本发明中的回收率为对 EuSO_4 析出物进行固液分离之后,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)装备对残留于溶液内的Eu离子的量进行测定而获得的值。

[0188] 另一方面,基于上述的各种基础条件,对①雷诺数(参照图6)、②电荷量(参照图7)、③流路长度(参照图8)、④流路截面积(参照图9)、⑤含有 Eu^{3+} 的溶液的pH(参照图10)等多种不同条件进行实验,以下,将说明基于这些各种电解条件的回收率(%)。

[0189] 首先,说明雷诺数的回收率。

[0190] 图6为表示本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的雷诺数的变动和回收率的变动的折线图。

[0191] 在图6中,各种变量控制条件如下表2。

[0192] 表2

[0193]

pH	流路截面积 (cm ²)	流路长度 (cm)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	施加电荷量 (%)
0.5	0.2	100	2	150

[0194] 如图6所示,根据表2的变量条件,经过铈的还原实验的结果可知,当雷诺数小于2000,例如,当雷诺数在1500左右时,回收率(%)大致为上升至60%左右,但是,当雷诺数在2000以上时,回收率(%)达到95%,在事实上显示接近100%的回收率。

[0195] 另一方面,可知即使雷诺数到达3000,回收率(%)也没有太大的差异,因而优选地,本发明优选实施例的雷诺数至少在2000以上。

[0196] 接着,说明基于电荷量的回收率。

[0197] 图7为表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的电荷量(由施加电荷量/理论电荷量来换算的值)和回收率的变动的折线图。

[0198] 在图7中,各种变量控制条件如下表3。

[0199] 表3

[0200]

pH	流路截面积(cm ²)	流路长度(cm)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	雷诺数
0.5	0.2	100	2	2082

[0201] 如图7所示,根据表3的变量条件,经过铈的还原实验的结果可知,在由施加电荷量/理论电荷量来换算的值的比例,即,电荷量为90%的情况下,回收率(%)下降至70%,但在电荷量为110%以上的情况下,所有情况都显示90%水准的高的电解提取回收率(%)。因此,可知在所供给的电荷量超过110%的情况下,与回收率(%)没有相关关系。

[0202] 接着,说明基于流路长度的回收率。

[0203] 图8为表示在本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的流路长度和回收率的变动的折线图。

[0204] 在图8中,各种变量控制条件如下表4。

[0205] 表4

[0206]

pH	流路截面积(cm ²)	施加电荷量(%)	[SO ₄ ²⁻]/[Eu ³⁺]	雷诺数
0.5	0.2	150	2	2082

[0207] 首先,要知道的是,由于流路的长度越长,接触时间或接触面积都会增加,因而期待了铈的电解还原的反应效率也会有显著的提高。考虑此类问题,并参照图4和图8进行说明。

[0208] 如图8所示,根据表4的变量条件,经过铈的还原实验的结果可知,就流路长度和回

收率(%)的关系而言,回收率(%)并不会因流路的长度变长而变得更高。

[0209] 具体察看的话,在流路长度为50cm的情况下,显示大约88%左右的回收率(%),但在流路长度为100cm的情况下,回收率(%)增加至93%。但是,即使将流路长度增加至200cm,回收率也没有像预期的那样更增加。

[0210] 接着,说明基于流路截面积的回收率。

[0211] 图9为表示在本发明的优选实施例的铈的电解还原装置中的流路截面积和回收率的变动的折线图。

[0212] 在图9中,各种变量控制条件如下表5。

[0213] 表5

[0214]

pH	流路长度 (cm)	施加电荷量 (%)	$[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Eu}^{3+}]$	雷诺数
0.5	100	150	2	2082

[0215] 首先,要提及在流路截面积增加的情况下,为了恒定维持雷诺数,需要更为增加流动流量。

[0216] 如图9所示,根据表5的变量条件,经过铈的还原实验的结果可知,在流路截面积(cm^2)为0.2的情况或0.5的情况,或1.0的情况下,也几乎没有显示差异。

[0217] 这意味着在雷诺数在2000以上的情况下,流路截面积不会受太大影响。

[0218] 接着,说明含有 Eu^{3+} 的溶液的pH和回收率。

[0219] 图10为表示本发明优选实施例的铈的电解还原装置中的含有 Eu^{3+} 溶液的pH和回收率的变动的折线图。

[0220] 在图10中,各种变量控制条件如下表6。

[0221] 表6

流路截面积 (cm^2)	流路长度 (cm)	施加电荷量 (%)	$[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Eu}^{3+}]$	雷诺数
0.2	100	110	2	2082

[0222] 首先,当pH增加时, H_2 排出电位会下降,因而期待在 Eu^{3+} 的还原反应中的效率会增大。

[0223] 如图10所示,根据表6的变量条件,经过铈的还原实验的结果可知,随着pH的增加,回收率(%)显示出略微增加的现象,但事实上,在大部分的pH中,回收率(%)较高,因而意味着当进行铈的还原时,pH的变动并不是很重要。

[0224] 接着,对本发明优选实施例的铈的还原方法进行说明。

[0225] 图11为简要表示本发明优选实施例的铈的电解还原方法的流程图。

[0226] 从图11中,本发明优选实施例的铈的电解还原方法可包括:准备基板的步骤S10;在上述基板形成流路的步骤S20;将上述基板附着于离子交换树脂膜的两侧的步骤S30;投入含有 Eu^{3+} 的溶液,并执行电解提取的步骤S40;以及使被电解的含有 Eu^{2+} 的溶液和 H_2SO_4 溶液发生反应,并获得 EuSO_4 析出物的步骤S50。

[0227] 准备基板的步骤

[0228] 如参照图1进行的说明,准备基板的步骤S10优选为准备由石墨材质制备的基板120的步骤。

[0229] 此时,如之前所述,基板要准备阴极电池用的基板120-1及阳极电池用的基板120-2两种。

[0230] 在上述基板形成流路的步骤

[0231] 接着,如参照图1至图3进行的说明,在上述基板形成流路的步骤S20为在上述基板120-1、120-2中形成特定形状的流路160的步骤。

[0232] 此时,对于流路160的各种条件已在上述所述,因而省略更多的说明,但要必须明确的是,在上述流路160中,在各单位长度都应形成至少一个紊流形成用凸缘 (bead) 180。

[0233] 将基板附着于离子交换树脂膜的两侧的步骤

[0234] 将基板附着于离子交换树脂膜的两侧的步骤S30是将离子交换树脂膜420(参照图4)置于中间,并在两侧附着阴极电池用的基板120-1及阳极电池用的基板120-2的步骤。

[0235] 由于使用了含有 Eu^{3+} 的溶液为电解提取溶液,因而使用了阴离子交换树脂膜作为在本发明中使用的上述离子交换树脂膜420。

[0236] 投入含有 Eu^{3+} 的溶液,并执行电解提取的步骤

[0237] 接着,如上所述,投入含有 Eu^{3+} 的溶液,并执行电解提取的步骤S40为如上所述向投入口130投入含有 Eu^{3+} 的溶液,并执行电解提取的步骤。

[0238] 此时,要知道的是,如图5所示,含有 Eu^{3+} 的溶液通过形成于基板120-1内的紊流形成用凸缘180流动至雷诺数2000以上,并且,含有 Eu^{3+} 的溶液在流路160的三面方向被电解,来使 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。

[0239] 要瞩目的是,上述雷诺数2000以上既能通过高速吹入向上述投入口130投入的含有 Eu^{3+} 的溶液的方式来达成,也能通过形成于流路160的内侧表面的紊流形成用凸缘180的方式来达成。

[0240] 使电解的含有 Eu^{2+} 的溶液和 H_2SO_4 溶液发生反应,并获得 EuSO_4 析出物的步骤

[0241] 最后,使电解的含有 Eu^{2+} 的溶液和 H_2SO_4 溶液发生反应,并获得 EuSO_4 析出物的步骤S50是将在上述步骤S40中还原的含有 Eu^{2+} 的溶液收集于铕反应容器440,并使含有 Eu^{2+} 的溶液与包含在该铕反应容器440中的硫酸(H_2SO_4)发生反应,最终获得 EuSO_4 析出物的步骤。

[0242] 对于具体的化学反应式,参照化学式2进行了说明,而对于反应的展开,则参照图4进行了说明。

[0243] 综上所述,借助限定的实施例及附图对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,只要是本发明所属领域技术人员,就能清楚地知道从以上的记载中能够进行多种修改及变形。因此,本发明的思想不能局限于包括在以上的记载中的实施例,而是应通过后述的发明要求保护范围来掌握,并且,与发明要求保护范围均等或等同的变形均属于本发明思想的范畴。

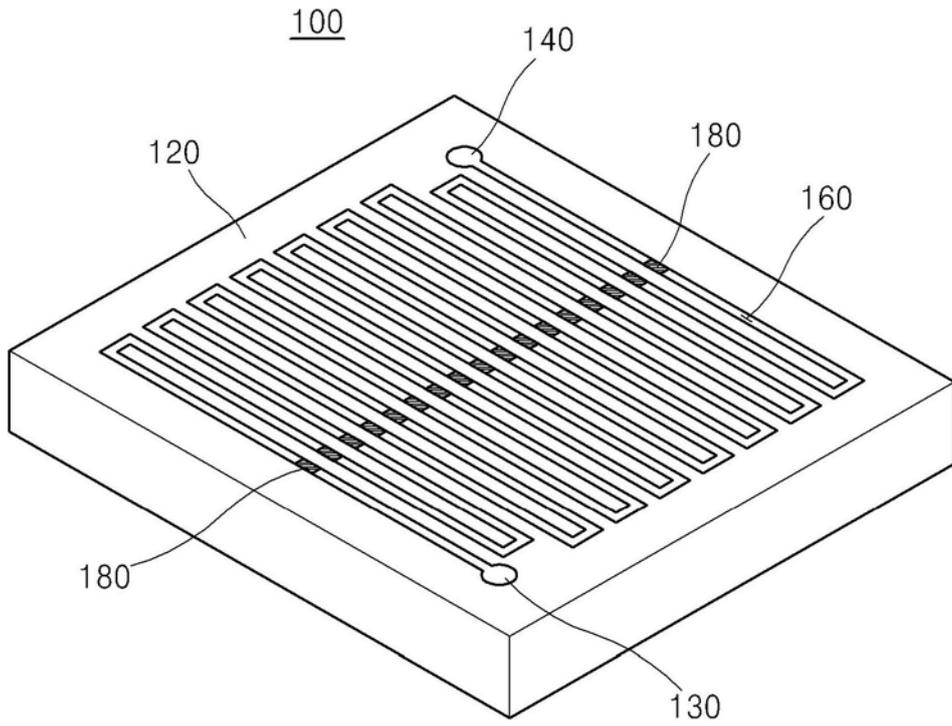


图1

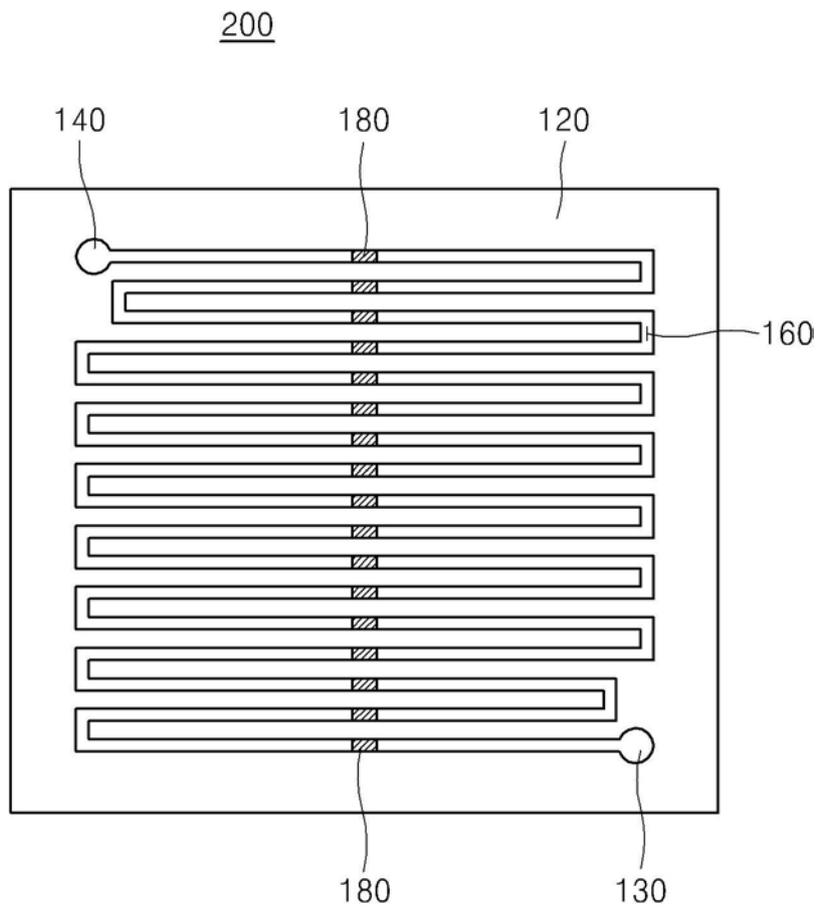


图2

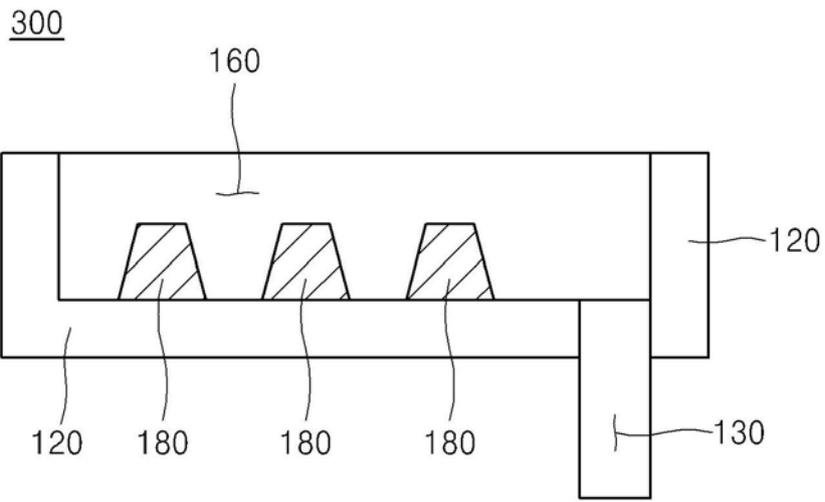


图3

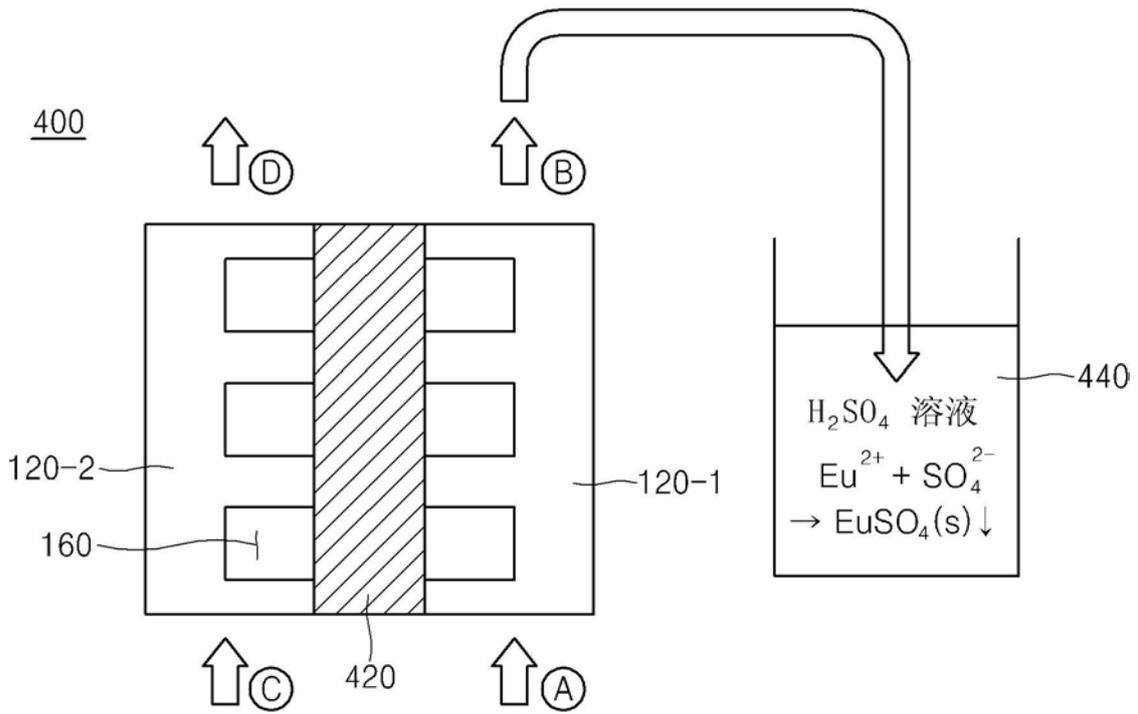


图4

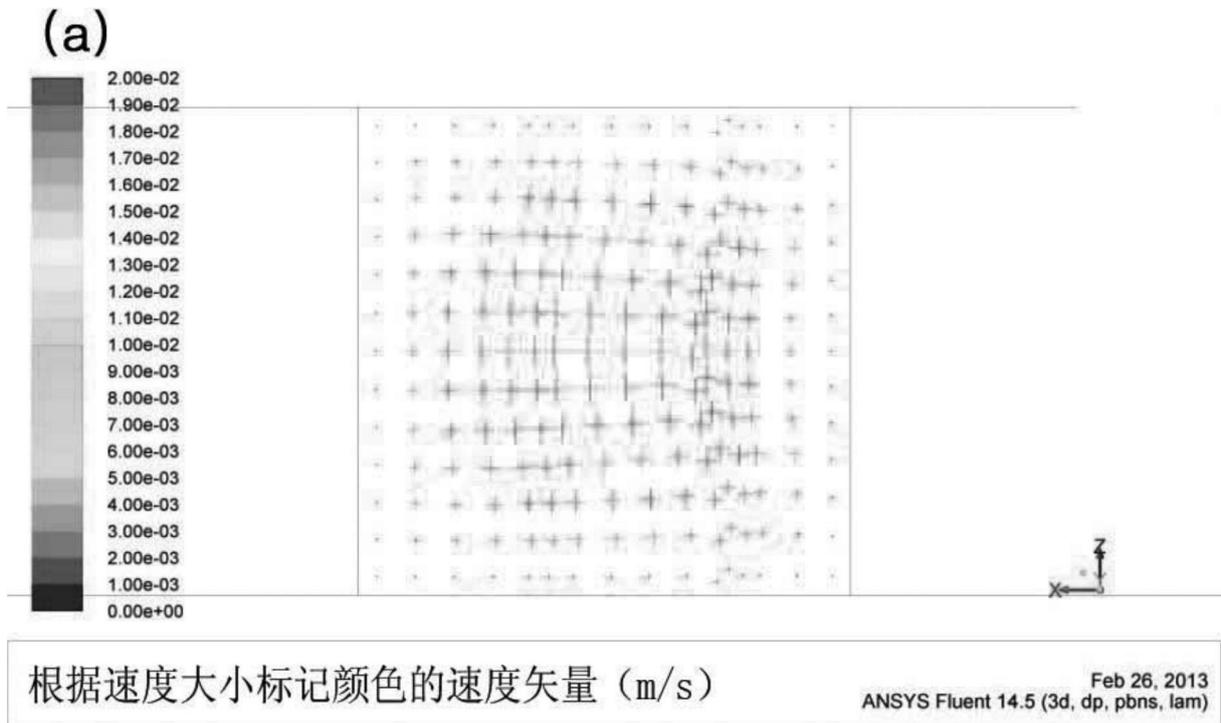


图5a

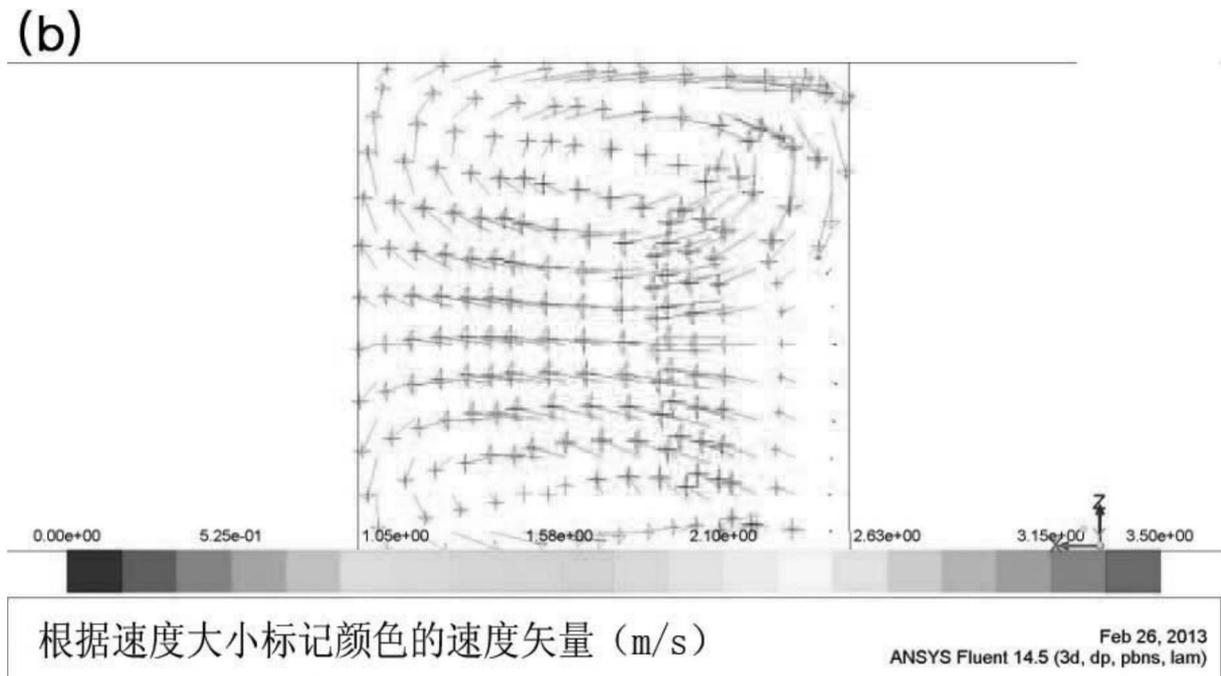


图5b

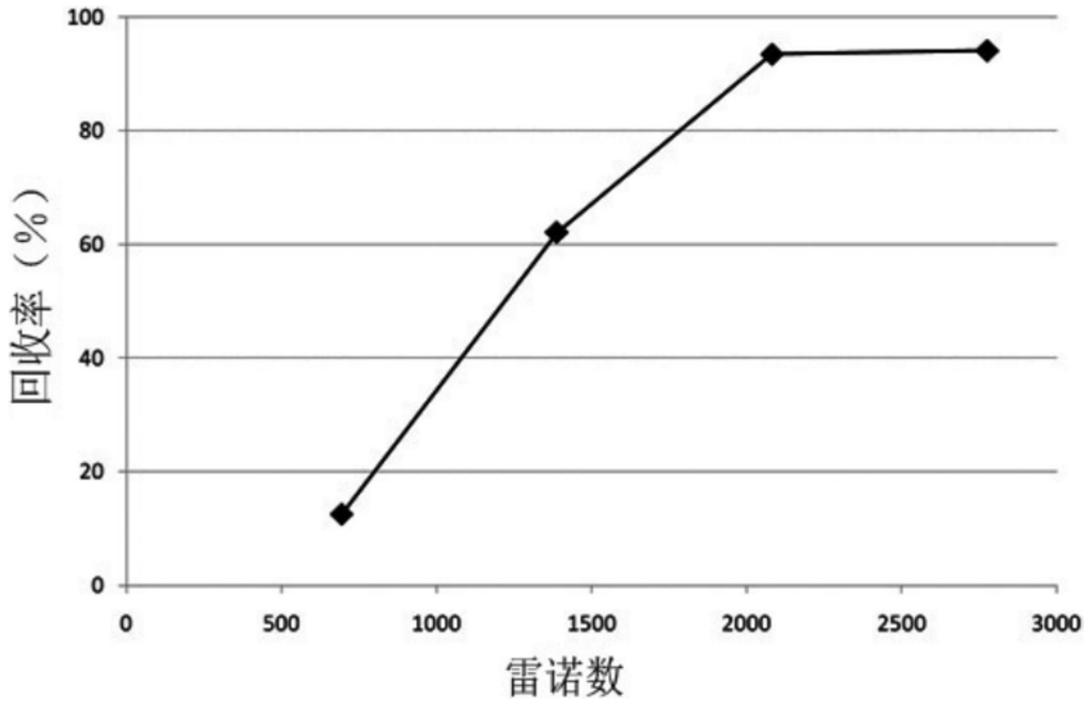


图6

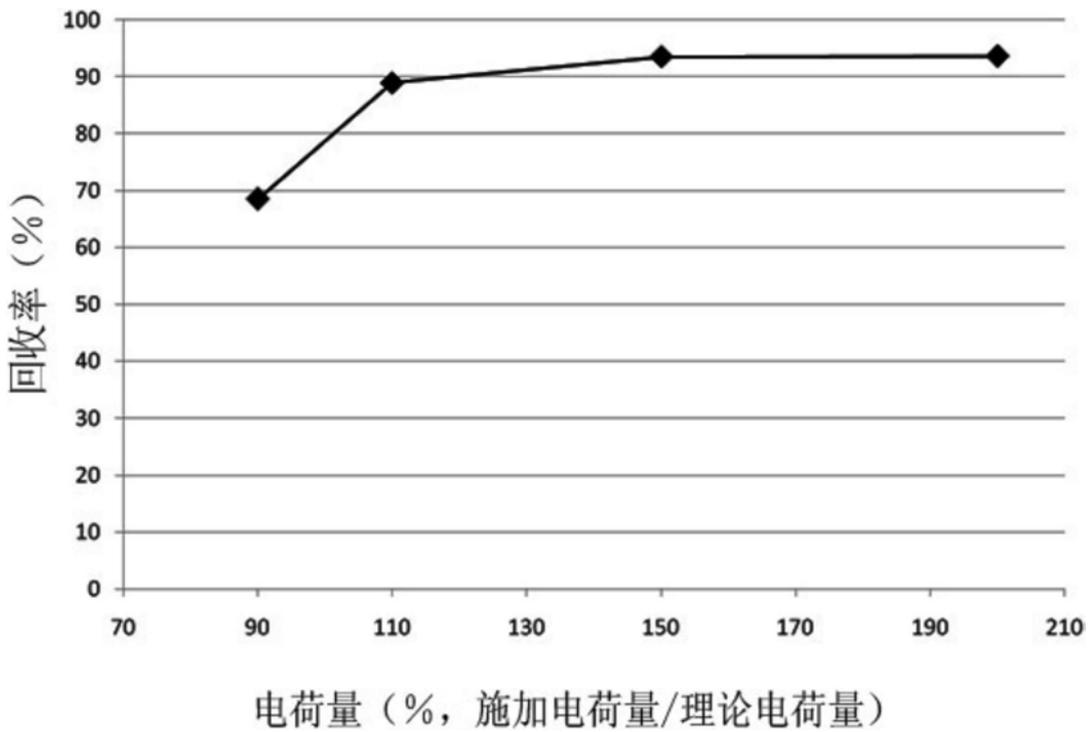


图7

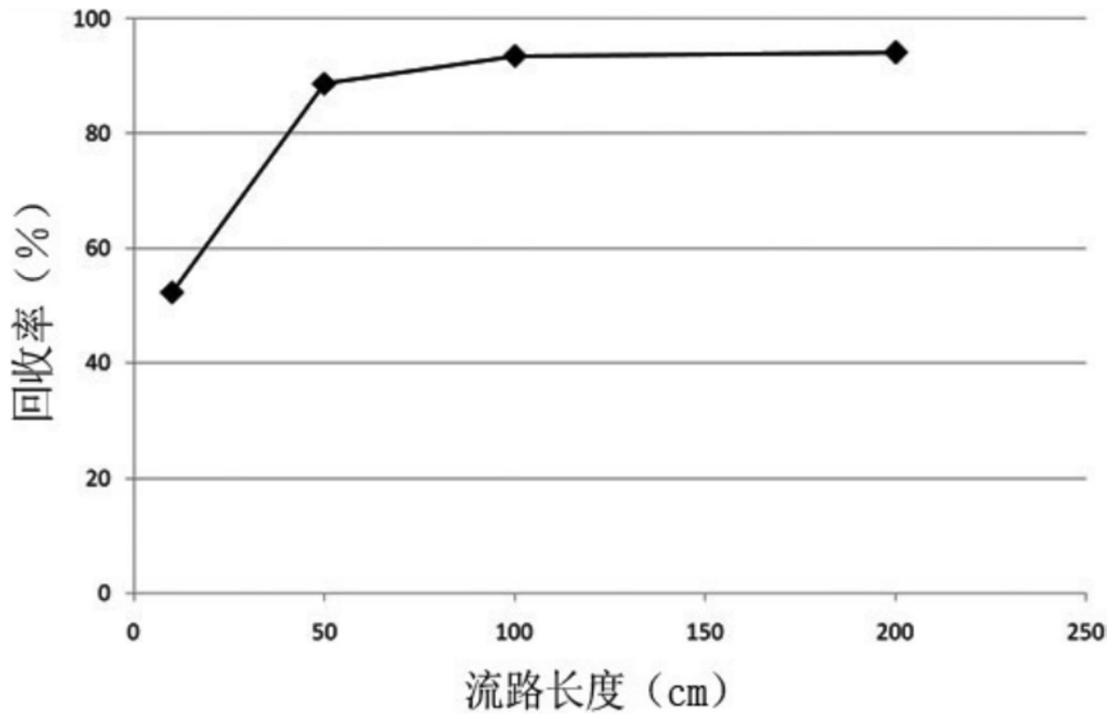


图8

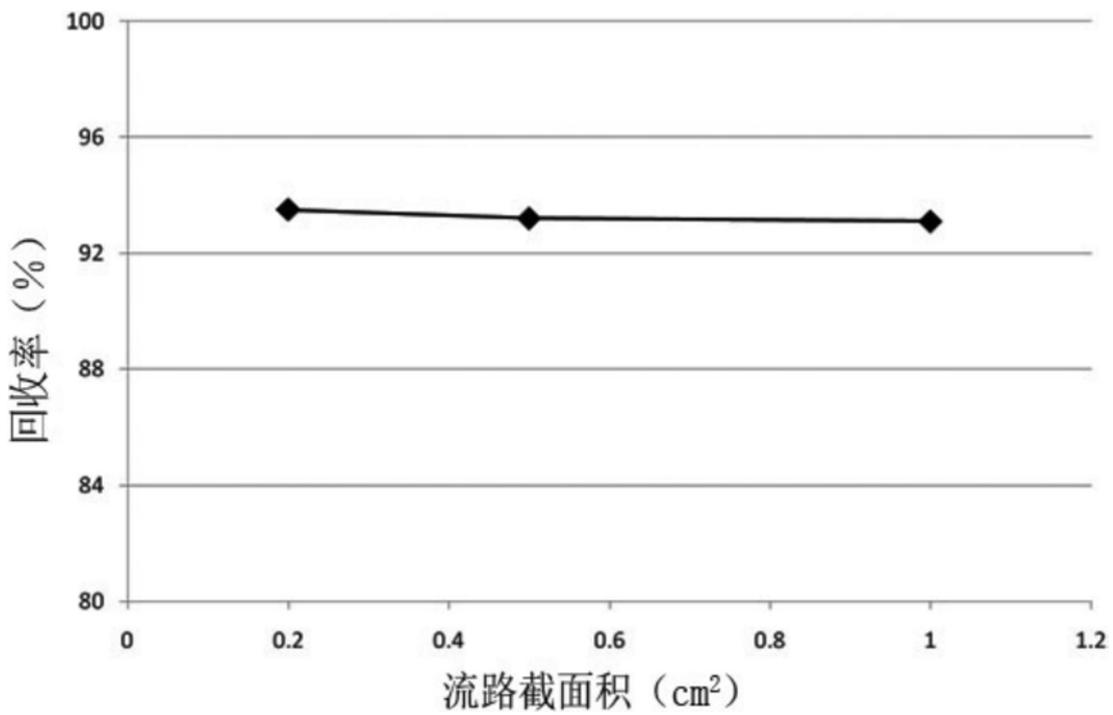


图9

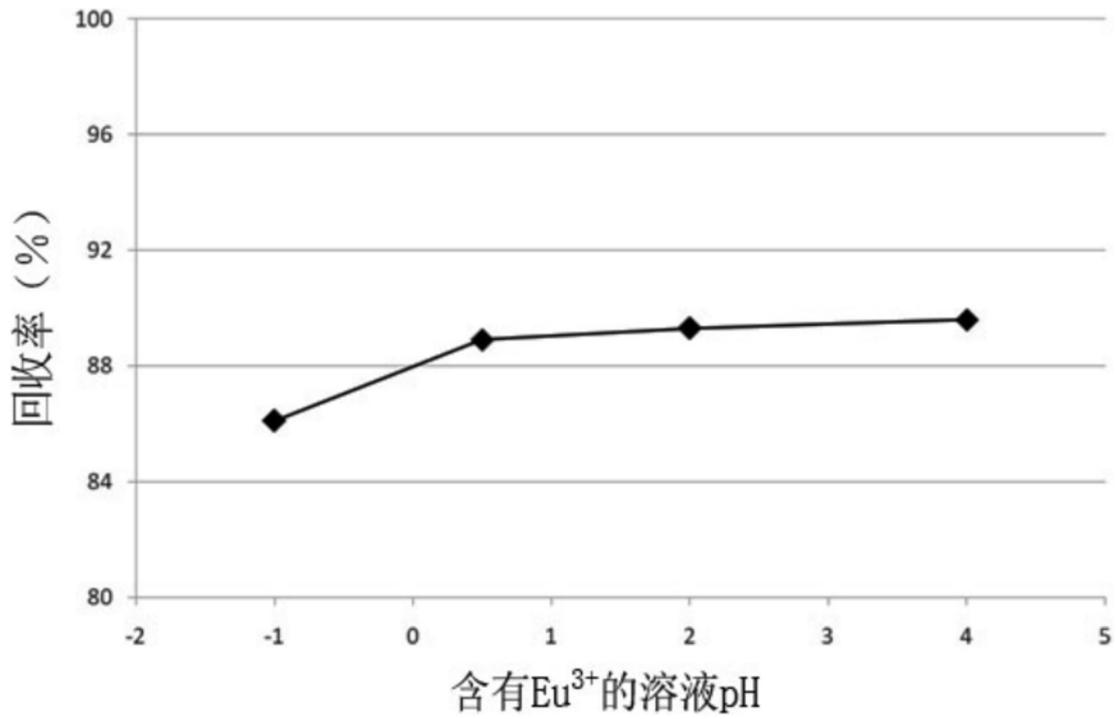


图10

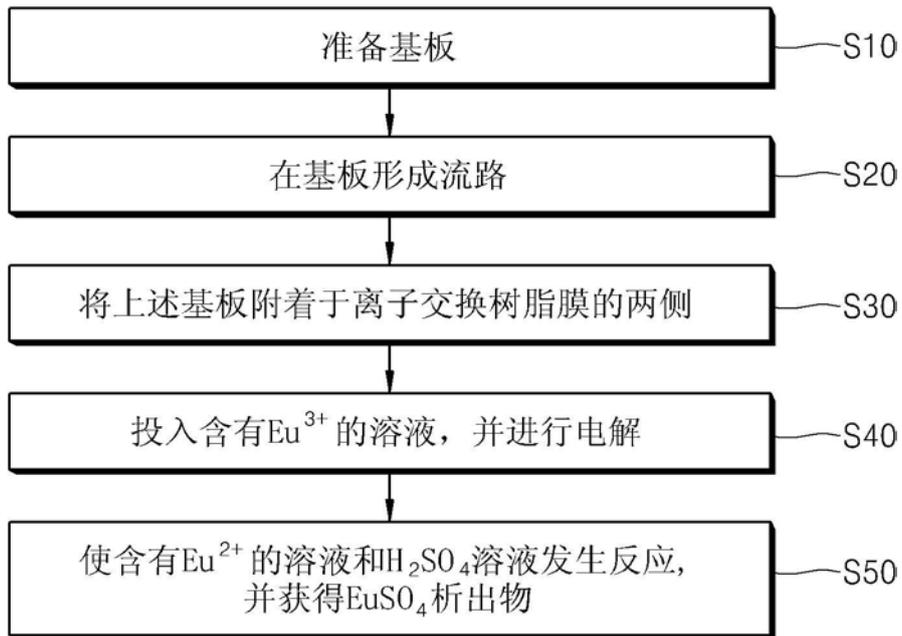


图11

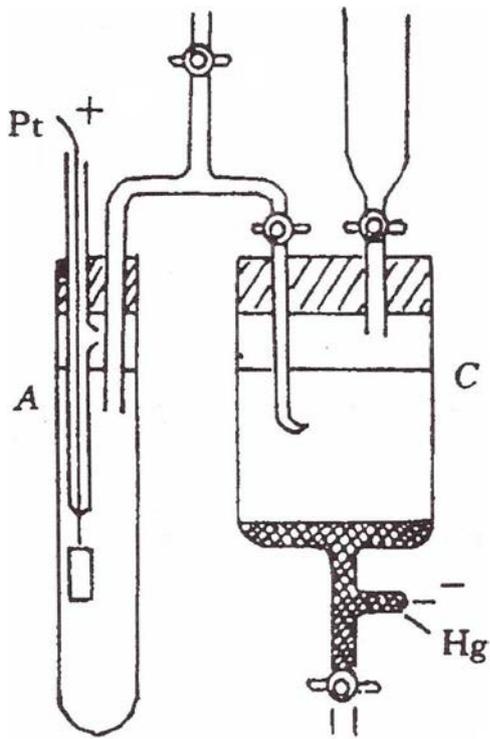


图12

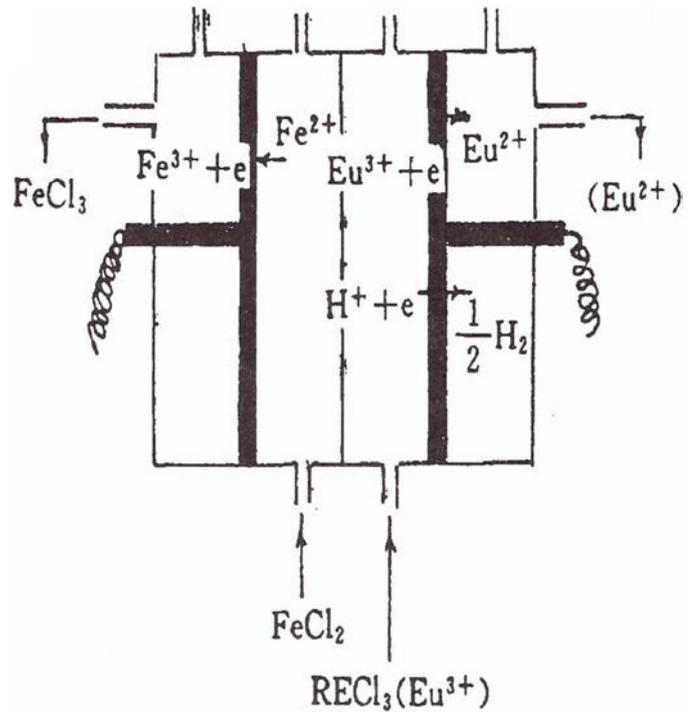


图13

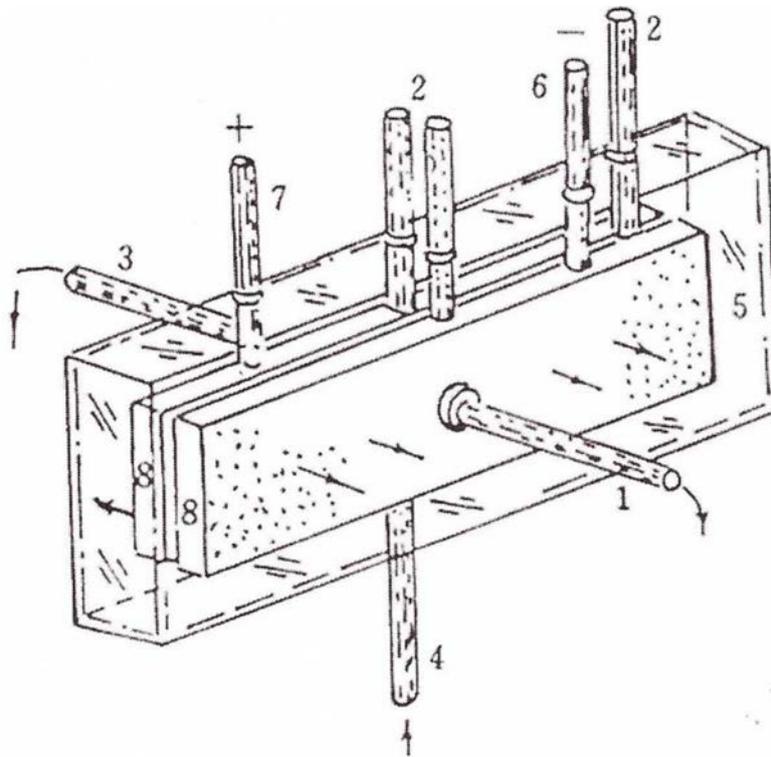


图14