

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014年4月3日 (03.04.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/048050 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25C 1/08 (2006.01) C25C 7/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/000292
- (22) 国际申请日: 2013年3月15日 (15.03.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210363951.6 2012年9月26日 (26.09.2012) CN
- (71) 申请人: 兰州交通大学 (LANZHOU JIAOTONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。
- (72) 发明人: 王三反 (WANG, Sanfan); 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。周键 (ZHOU, Jian); 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。王挺 (WANG, Ting); 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。赵红晶 (ZHAO, Hongjing); 中国甘肃省兰州市安宁区安

宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。张学敏 (ZHANG, Xuemin); 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。李乐卓 (LI, Lezhuo); 中国甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号环境学院, Gansu 730070 (CN)。

(74) 代理人: 北京中恒高博知识产权代理有限公司 (BEIJING CHINAGOURB INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国北京市朝阳区东土城路8号林达大厦A座23层A室, Beijing 100013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: PRODUCTION METHOD OF ELECTRO-DEPOSITING AND REFINING METAL CHLORIDE BY MEMBRANE PROCESS AND PREPARATION METHOD FOR CATION SELECTIVE DIAPHRAGM USED THEREIN

(54) 发明名称: 一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法及该法中所采用的阳离子选择性隔膜的制备方法

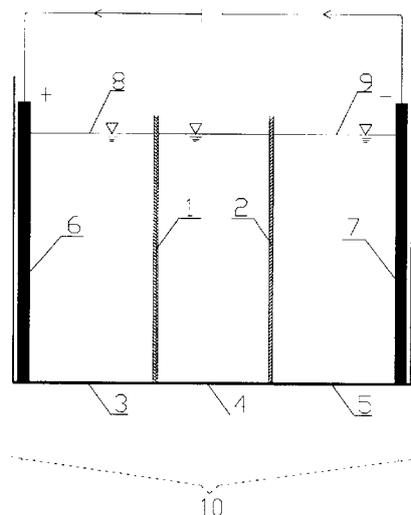


图1 / Fig. 1

(57) Abstract: Provided is a production method of electro-depositing and refining a metal chloride by a membrane process, comprising: using a cation selective diaphragm and an anion selective diaphragm to divide an electrolytic cell into an anode chamber, a middle partition chamber and a cathode chamber in sequence, wherein an anode and a cathode, as well as an anode liquor and a cathode liquor are respectively arranged in the anode chamber and the cathode chamber correspondingly; the anode liquor is a diluted sulfuric acid solution, the cathode liquor is an acidic metal chloride solution, and a diluted hydrochloric acid solution is contained in the middle partition chamber; reducing the metal cation at the cathode, and separating out the reduced metal cation in the form of a simple substance while introducing direct current for electrolysis; and simultaneously carrying out a water oxidation reaction at the anode to acquire oxygen gas and acquire 5%-10% of a hydrochloric acid solution in the middle partition chamber. With the adoption of the method, the problem that chlorine gas is generated in a conventional metal chloride electro-deposition process is

thoroughly solved, and high-concentration hydrochloric acid by-products which can be recycled and high in economic value can be obtained; and moreover, the acquired metal product has good quality, and the method conforms to the direction of green metallurgical environment-friendly development.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/048050 A1



(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

提供了一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 利用阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜将电解槽依次分隔为阳极室、中隔室、阴极室, 阳极与阴极、阳极液与阴极液分别对应置于阳极室和阴极室中, 阳极液为稀硫酸溶液, 阴极液为酸性金属氯化物溶液, 中隔室盛有稀盐酸溶液, 通入直流电电解时, 金属阳离子在阴极还原并以单质形态析出, 同时, 阳极发生水氧化反应, 得到氧气, 中隔室可得到 5%~10% 盐酸溶液。上述方法彻底解决常规金属氯化物电积工艺中氯气产生的问题, 并且可得到高浓度盐酸副产品, 回收再利用, 经济价值高, 所得金属产品质量好, 是符合绿色冶金环保发展方向的一项方法。

一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法及该法中所采用的阳离子选择性隔膜的制备方法

技术领域

本发明提供一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法，是一种将电化学与膜分离有机结合的新工艺技术，属于金属冶炼领域。

背景技术

金属精炼常规的工业规模方法是电积工艺，就是采用高浓高纯的金属电解液，以电化学阴极还原的方式，使电解液中的金属离子在阴极上还原为金属，从而得到高纯度的金属，铜、镍、钴等的精炼均采用此工艺。在电积生产工艺中最常见的金属电解液是氯化电解液，电解液以金属氯化物配制，并以盐酸调节 pH，由于电解液中含有高浓度的氯离子，会在电积过程中被阳极氧化为氯气，氯气的产生不仅会改变电解液的性质，影响电钴质量，同时氯气溢出造成生产车间内部环境严重污染，甚至操作人员必须戴防毒面具工作。大量产生的氯气还必须进行收集后采用碱吸收，以消除氯气对外环境的影响，碱吸收又造成了生产成本的进一步提高。目前国内金属氯化电积均采用上述工艺，也均存在上述弊病。为防止氯化电解过程氯气污染，国外普遍采用封闭式无隔膜电解槽技术，以解决氯气污染工作环境问题，但是存在拆卸阴极的操作不便、反复拆卸造成密封面不严或易损坏的问题。

离子膜电解技术是将膜分离与电解相结合的具有综合功能特性技术。利用阳离子交换膜或阴离子交换膜将电解槽分隔为若干个隔室（如：阴极室、阳极室、中隔室），在电场力和离子交换膜选择透过特性作用下，可将各个隔室电解质溶液阴阳离子选择性地通过或阻挡，以达到物质浓缩、脱盐、净化、提纯以及电化合成的目的。离子膜电解技术的高效、优质、无污染特性引起了人们的高度关注，已广泛应用于氯碱的生产，海水和苦咸水的淡化，工业用水和超纯水的制备等方面，但在金属冶炼行业应用极少。

目前，商品化阳离子交换膜普遍存在的问题是阴离子阻挡率不是很高，一般为 90%以上，尺寸稳定性较差，机械强度较低。将纳米级无机氧化物填充到有机聚合物（如聚偏氟乙烯、苯乙烯等单体）中是国内外研究的热点，常见的纳米级无机氧化物有二氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝等纳米材料。纳米级二氧化硅加入到有机聚合物中，虽然可以提高离子交换膜的选择透过性，但是会降低离子交换膜导电性，膜电阻较高，能耗高。纳米级二氧化锆与纳米级二氧化钛制备过程较复杂，制作成本较高，不适用大规模商业应用。

发明内容

本发明目的在于克服常规金属氯化物电积精炼工艺中所产生氯气环境污染严重、处理成本高、影响金属产品质量等缺点，提供一种从生产源头避免氯气产生、彻底解决氯气污染环境新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法以及该方法中所采用的阳离子选择性隔膜的制备方法。

具体的技术方案如下：一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法，利用阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜将电解槽依次分隔为阳极室、中隔室、阴极室，阳极与阴极、阳极液与阴极液分别对应置于阳极室和阴极室中，阳极液为稀硫酸溶液，阴极液为酸性金属氯化物溶液，中隔室盛有稀盐酸溶液，通入直流电电解时，金属阳离子在阴极还原并以单质形态析出，同时，阳极发生水氧化反应，得到氧气，中隔室可得到 5%~10% 盐酸溶液。

所述的阳极为铅系合金或钛基半导体涂层电极。

所述的阳极电流密度为 $100\text{A/m}^2\sim 500\text{A/m}^2$

所述的酸性金属氯化物溶液可以是 NiCl_2 、 CuCl_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 溶液， $\text{pH}=2\sim 5$ 。

所述的阴极为与阴极液中金属阳离子所对应的镍板、铜板、钴板、锌板。

所述的中隔室中的稀盐酸溶液浓度为 0.5%~1%。

一种阳离子选择性隔膜的制备方法，包括如下两大步骤，

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a. 将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中，边振荡边加入纳米级二氧化锰，当二氧化锰充分溶解后，再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物，均匀混合后加入引发剂，将上述溶液在超声下均匀混合，静置 1~2 天，待脱泡熟化后制成铸膜液，其中，该步骤中所涉及各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 5~10 份、苯乙烯 1.2~2 份、二氧化锰 0.05~0.5 份、高压聚乙烯 0.6~1.3 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2~3 份、含有活性基团有机溶剂 82~90 份、引发剂 0.5~2 份；

b. 在常温下，将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜，将其置于恒温箱中，在 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 条件下，加热固化 8 小时之后，室温冷却制成基膜；

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a. 将步骤一所得基膜一侧进行绝缘处理后，置于等离子体反应器中，进行表面活化处理，增加基膜的表面能和亲水性，具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体；

b. 将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A，再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝；

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应，采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体，之后用去离子水浸泡 24 小时，除去未反应的单体即可。

所述步骤一的步骤 a 中的含有活性基团有机溶剂为重量比为 8~9: 1~2 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液，或重量比为 8~9: 1~2 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液，或重量比为 8~9: 1~2 的烯丙基磺酸钠和二甲基甲酰胺的混合溶液。优选的，含有活性基团有机溶剂为重量比为 8: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液。

所述步骤一的步骤 a 中的引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物。

作为上述方案的进一步优化方案，所述步骤一的步骤 a 中，各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 8 份、苯乙烯 2 份、二氧化锰 0.1 份、高压聚乙烯 0.9 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份、含有活性基团有机溶剂 85 份、引发剂 1.5 份。

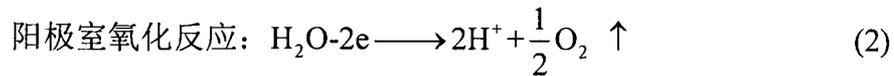
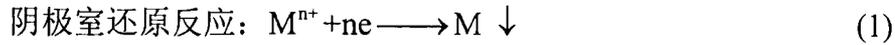
所述步骤二的步骤 b 中的含有酚基的单体为 2-烯丙基酚、4-烯基苯酚的一种或两种混合物，所占溶液 A 的质量百分数为 5%~20%，优选 2-烯丙基酚，所占溶液 A 的质量百分数以 15%为佳。

所述步骤二的步骤 b 中的交联剂为二烯基苯或二异氰酸酯，所占溶液 A 的质量百分数为 0.5%~1%，以 0.8%为佳。

所述纳米级二氧化锰粒径为 10nm~50nm。

所述的阳离子选择性隔膜选用权利要求 7 所述的阳离子选择性隔膜，其带酚基基团的一侧为中隔室，与稀盐酸溶液接触，不带酚基基团的另一侧为阳极室，与稀硫酸溶液接触。

具体地说，在直流电场力的牵引下，阴极室中的金属氯化物溶液的金属阳离子受到阴极吸引，向阴极做定向迁移，并在阴极上发生电极还原反应，以金属单质形态析出；而 Cl⁻迁出阴极室穿过阴离子选择性隔膜进入中隔室，并受到阳离子选择隔膜的阻挡被固定于中隔室；阳极室盛有稀硫酸溶液，由于 H₂O 在阳极上的氧化电位低于 SO₄²⁻在阳极上的氧化电位，因而水被氧化，发生电极氧化反应，生成 H⁺和 O₂；H⁺受到直流电场力牵引，迁出阳极室穿过阳离子选择性隔膜进入中隔室，由于阴离子选择性隔膜的阻挡作用也被固定于中隔室，从而形成 HCl，电化学反应式如 (1)、(2)、(3)。



阳离子选择性隔膜及其制备方法是本发明的关键性内容，这是因为选用本发明的阳离子选择性隔膜，且带酚基基团的一侧接触稀盐酸溶液，该膜具有高的 Cl^- 阻挡功能， Cl^- 阻挡率可达到 99.9%，阳离子选择性隔膜一侧面接枝聚合含酚基基团的单体，可增加亲水性，同时可电离出氢离子，具有弱酸性，膜表面带一层负电荷，可形成负电场，能够有效地阻挡阴极室中的金属氯化物溶液中的氯离子迁移到阳极，发生氧化反应，生成氯气。

本发明采用添加纳米级无机物与等离子体辐照接枝聚合技术制备一种阴离子阻挡率高、交换容量大、机械强度好的阳离子选择性隔膜。

选用纳米级二氧化锰加入到基膜材料中，可使其离子交换容量增加，这是由于静电引力作用，使基膜表面相对离子浓度增加，表现为基膜表面固定电荷密度增加，相应的，离子迁移数也会增加，同时还可提高基膜的导电性与机械性能，增加基膜亲水性。

利用等离子体对基膜表面活化及接枝聚合有机单体，采用电晕放电方式的好处有：电晕放电穿透力不强，穿透厚度浅，不会造成基膜机械损伤，不影响基膜本体性能，只需作用于基膜表面，简单易行，处理速度快。电晕放电过程中会产生的高能粒子，高能粒子的能量巨大，一般约为几个到几十个电子伏特，如电子的能量为 0~20eV、亚稳态粒子为 0~20eV、紫外光/可见光为 3~40eV。而聚合物中常见化学键的键能为：C-H 为 4.3eV、C-N 为 2.9eV、C-F 为 4.4eV、C=O 为 8.0eV、C—C 为 3.4eV、C=C 为 6.1eV。由此可知，电晕放电产生的绝大部分粒子能量都高于聚合物的化学键能。这些高能粒子在高压电场作用下被加速直接撞击基膜表面，使基膜高分子有机物的 C-H、C=C、C=O 等化合键断裂或打开，同时接受高能粒子部分能量，成为激发态分子而具有活性，激发态分子不稳定，分解成为自由基或离子，可与有机单体发生聚合反应，沉积在膜表面形成具有可设计性的涂层。采用等离子体辐射基膜，可使基膜材料表面活化，更利于与酚基的有机单体接触，使较难接枝的强亲水性酚基基团顺利接枝聚合到疏水性的聚偏氟乙烯和苯乙烯基膜上，即通过聚合反应将 2-烯丙基酚、4-乙烯基苯酚接枝到聚偏氟乙烯和苯乙烯基膜一侧，可增加基膜的亲水性，同时该基膜这一侧可电离出氢离子，具有弱酸性，基膜表面带一层负电荷，可形成负电场，加上基膜本身含有固定基团-磺酸基阳离子交换膜，基于阳离子选择性隔膜的双电层理论与同性离子相斥，会极大提高阴离子阻挡率，尤其可阻止带负电荷的离子透过。

表 1 不同阳离子选择性隔膜性能参数

阳离子 选择性隔膜	离子交换容量 (mmol/g)	含水率 (%)	膜电位 (mV)	阴离子阻挡率 (%)	
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
膜 A	2.1	33	20	Cl ⁻	99.9
				SO ₄ ²⁻	99.8
				CO ₃ ²⁻	99.6
膜 B	1.76	26	15	Cl ⁻	97.4
				SO ₄ ²⁻	97.1
				CO ₃ ²⁻	97.2
膜 C	1.82	26	18	Cl ⁻	98.9
				SO ₄ ²⁻	98.5
				CO ₃ ²⁻	98.6

膜 A-本发明的阳离子选择性隔膜,膜 B-二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜,膜 C-全氟磺酸膜。

由表 1 可知,膜 A 各项性能参数均优于膜 B 和膜 C。尤其是阴离子不透过率,氯离子阻挡率可达到 99.9%,这主要归因于膜 A 表面一侧带一层负电荷,形成负电场,阻止氯离子透过;膜 A 的离子交换容量与含水率好于膜 B 和膜 C 的,这是由于添加纳米级二氧化锰,使膜 A 内亲水基团增加,从而使膜 A 的含水率提高,同时提高膜 A 中磺酸基团密度,使可交换反离子数量增加,提高离子交换容量。

离子交换容量与含水率的测定方法:离子交换容量是指离子交换膜内活性基团浓度的大小和它与反离子交换能力高低的一项化学性能指标,以每克干膜所含活性基团的毫克当量数表示 (mmol/g)。将阳离子选择性隔膜浸泡 1mol/L HCl 溶液中,将其转化为 H 型;用去离子水充分冲洗膜,排出膜内的 HCl,直至中性;滤纸将膜表面水分吸干,称出膜湿重 G_{wet} ,再将其浸泡在 2mol/L NaCl 溶液,浸泡 6 小时;然后用去离子水充分洗涤膜,并收集浸液和洗涤水,最后用 0.1mol/L NaOH 滴定收集液中的 H^+ ,记录 NaOH 用量 V ;用滤纸擦干膜,在 65°C 的恒温箱中干燥至恒重 G_{dry} 。

离子交换容量的计算公式: $A_{H^+} = a / G_{dry}$, $a = 0.1 * V$ 。

含水率的计算公式: $W = (G_{wet} - G_{dry}) / G_{dry} * 100$ 。

A_{H^+} -离子交换容量 (mmol/g 干膜), a -收集液中 H^+ 含量 (mol), V -NaOH 用量 (L),

W-含水率(%), G_{wet} -湿重(g), G_{dry} -干重(g)。

膜电位的测定方法:

将待测膜夹于盛有不同浓度的同一种类电解质溶液(如KCl溶液)的两个隔室之间,使用饱和甘汞电极作为参考电极,在电解质溶液与甘汞电极之间用盐桥连接,构成一种复杂的原电池,用DT-830数字万用表测定该原电池电位 $E_{测}$, E_0 为不同浓度的同一种类电解质溶液的理论电位差。膜电位计算公式: $E_{膜}=E_{测}-E_0$ 。

本发明将常规电解工艺中的电解槽改造为膜电解工艺及一体化电解槽结构。采用两张选择性隔膜将电解槽分隔为三个隔室,形成阳极室,阴极室和中隔室,在不同的隔室内注入不同的电解液或接收液。阴极室仍注入现有的含氯化物电解液,不改变其成分、配比浓度及循环方式,可保证正常的氯化精炼电积金属的质量。而阳极室注入不含氯的 H_2SO_4 稀电解液。中隔室内注入HCl稀接收液,以收集阴极室迁移的氯离子和阳极室中迁移的氢离子。即可维持正常的电解过程又可防止氯气的产生,从而彻底解决常规金属氯化物电积过程氯气产生的问题,避免环境污染;并可将氯离子转化为高浓度盐酸回收再利用,经济价值高;所得金属产品质量好,是符合绿色冶金环保发展方向的一项新方法。

附图说明

图1是一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法示意图;

图2是一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法电化学反应示意图;

其中,1-阳离子选择性隔膜,2-阴离子选择性隔膜,3-阳极室,4-中隔室,5-阴极室,6-阳极,7-阴极,8-阳极液,9-阴极液,10-电解槽。

具体实施方式

一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法,利用阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜将电解槽依次分隔为阳极室、中隔室、阴极室,阳极与阴极、阳极液与阴极液分别对应置于阳极室和阴极室中,阳极液为稀硫酸溶液,阴极液为酸性金属氯化物溶液,中隔室盛有稀盐酸溶液,通入直流电电解时,金属阳离子在阴极还原并以单质形态析出,同时,阳极发生水氧化反应,得到氧气,中隔室可得到5%~10%盐酸溶液。

所述的阳极为铅系合金或钛基半导体涂层电极。

所述的阳极电流密度为 $100A/m^2 \sim 500 A/m^2$

所述的酸性金属氯化物溶液可以是 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 溶液,pH=2~5。

所述的阴极为与阴极液中金属阳离子所对应的镍板、铜板、钴板、锌板。

所述的中隔室中的稀盐酸溶液浓度为 0.5%~1%。

电解时电解液温度控制在 0℃~70℃。

电解方式可采用单电解槽电积或多电解槽串联电积。

实施例 1

以含镍废渣作为电积原料液，经酸溶浸出、离子交换富集得到高浓度 NiCl_2 溶液， NiCl_2 溶液浓度为 40g/L， $\text{pH}=4.5$ 。电解方式为单电解槽电积，阳极 6 选用惰性电极钛涂钉网，阴极 7 选用纯金属镍板；阳离子选择性隔膜 1 选用 Nafion117，阴离子选择性隔膜 2 选用 JAM-II 型均相阴离子交换膜；阳极液 8 选用 0.5%稀硫酸水溶液；阴极液 9 选用 40g/L NiCl_2 溶液，中隔室 4 盛有 0.5%稀盐酸水溶液；通入直流电电解，阳极电流密度为 $100\text{A}/\text{m}^2$ ，金属镍离子在阴极 7 还原并以单质形态析出，经检测其纯度为 99.8%；同时中隔室 4 可得到浓度 7%盐酸水溶液，阳极液 8 中氯离子浓度几乎接近零。

实施例 2

以固体氯化钴配制电解液，经净化除浊后作为电积原料液， CoCl_2 电解液浓度为 50g/L， $\text{pH}=3.0$ 。电解方式为多电解槽串联电积，阳极 6 选用铅银合金板，阴极 7 选用纯金属镍板；阳离子选择性隔膜 1 选用 Nafion234，阴离子选择性隔膜 2 选用 JAM-II 型均相阴离子交换膜；阳极液 8 选用 0.8%稀硫酸水溶液；阴极液 9 选用 50g/L CoCl_2 溶液，中隔室 4 盛有 0.5%稀盐酸水溶液；通入直流电电解，阳极电流密度为 $200\text{A}/\text{m}^2$ ，金属钴离子在阴极 7 还原并以单质形态析出，经检测其纯度为 99.8%；同时中隔室 4 可得到浓度 8%盐酸水溶液，阳极液 8 中氯离子浓度几乎接近零。

实施例 3

以含镍废渣作为电积原料液，经酸溶浸出、离子交换富集得到高浓度 NiCl_2 溶液， NiCl_2 溶液浓度为 40g/L， $\text{pH}=4.5$ 。电解方式为单电解槽电积，阳极 6 选用惰性电极钛涂钉网，阴极 7 选用纯金属镍板；阳离子选择性隔膜 1 选用本发明阳离子选择性膜，阴离子选择性隔膜 2 选用 JAM-II 型均相阴离子交换膜，将阳离子选择性隔膜 1 带酚基基团的一侧为中隔室，与稀盐酸溶液接触，不带酚基基团的另一侧为阳极室，与稀硫酸溶液接触；阳极液 8 选用 0.5%稀硫酸水溶液；阴极液 9 选用 40g/L NiCl_2 溶液，中隔室 4 盛有 0.6%稀盐酸水溶液；通入直流电电解，阳极电流密度为 $100\text{A}/\text{m}^2$ ，金属镍离子在阴极 7 还原并以单质形态析出，经检测其纯度为 99.9%；同时中隔室 4 可得到浓度 7%盐酸水溶液，阳极液 8 中氯离子浓度为零。阳离子选择性隔膜 1 选用本发明阳离子选择性膜，能够完全阻止中隔室 4 中的 Cl^- 在直流电场牵

引力作用下向阳极迁移，而被固定于中隔室 4，从而彻底解决常规金属氯化物电积过程氯气产生的问题，避免环境污染。而阳极液 8 中 H^+ 受到直流电场力牵引，迁出阳极室 3 穿过阳离子选择性隔膜进入中隔室 4，从而与中隔室 4 中的 Cl^- 形成 HCl ，该 HCl 可回收再利用。本发明阳离子交换膜的离子交换容量高，亲水性好，选择性膜选择透过性好，尤其对氯离子来说，具有很高的阻挡率，使用寿命长。

实施例 4

以固体氯化钴配制电解液，经净化除浊后作为电积原料液， $CoCl_2$ 电解液浓度为 50g/L， $pH=3.0$ 。电解方式为多电解槽串联电积，阳极 6 选用铅银合金板，阴极 7 选用纯金属镍板；阳离子选择性隔膜 1 选用本发明阳离子选择性膜，阴离子选择性隔膜 2 选用 JAM-II 型均相阴离子交换膜，将阳离子选择性隔膜 1 带酚基基团的一侧为中隔室，与稀盐酸溶液接触，不带酚基基团的另一侧为阳极室，与稀硫酸溶液接触；阳极液 8 选用 0.8% 稀硫酸水溶液；阴极液 9 选用 50g/L $CoCl_2$ 溶液，中隔室 4 盛有 0.5% 稀盐酸水溶液；通入直流电电解，阳极电流密度为 $500A/m^2$ ，金属钴离子在阴极 7 还原并以单质形态析出，经检测其纯度为 99.9%；同时中隔室 4 可得到浓度 10% 盐酸水溶液，阳极液 8 经检测氯离子浓度为零。阳离子选择性隔膜 1 选用本发明阳离子选择性膜，能够完全阻止中隔室 4 中的 Cl^- 在直流电场牵引力作用下向阳极迁移，而被固定于中隔室 4，从而彻底解决常规金属氯化物电积过程氯气产生的问题，避免环境污染。而阳极液 8 中 H^+ 受到直流电场力牵引，迁出阳极室 3 穿过阳离子选择性隔膜进入中隔室 4，从而与中隔室 4 中的 Cl^- 形成 HCl ，该 HCl 可回收再利用。本发明阳离子交换膜的离子交换容量高，亲水性好，选择性膜选择透过性好，尤其对氯离子来说，具有很高的阻挡率，使用寿命长。

实施例 5

一种阳离子选择性隔膜的制备方法，包括如下两大步骤，

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a. 将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中，边振荡边加入纳米级二氧化锰，当二氧化锰充分溶解后，再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物，均匀混合后加入引发剂，将上述溶液在超声下均匀混合，静置 1~2 天，待脱泡熟化后制成铸膜液，其中，

该步骤中所涉及各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 8 份，苯乙烯 2 份，二氧化锰 0.1 份，高压聚乙烯 0.9 份，丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份，含有活性基团有机溶剂 85 份，引发剂 1.5 份，

所述含有活性基团有机溶剂是重量比为 8: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液,

所述引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物;

b.在常温下, 将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜, 将其置于恒温箱中, 在 120°C~150°C 条件下, 加热固化 8 小时之后, 室温冷却制成基膜;

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中, 进行表面活化处理, 增加基膜的表面能和亲水性, 具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s, 其中, 电压为 8kV~12kV, 工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体;

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A, 再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝, 其中, 含有酚基的单体为 2-烯丙基酚、4-乙烯基苯酚的按重量比为 3:2 的混合物, 所占溶液 A 的质量百分数为 15%,

交联剂为二乙烯基苯, 所占溶液 A 的质量百分数为 0.8%;

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应, 采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s, 其中, 电压为 8kV~12kV, 工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体, 之后用去离子水浸泡 24 小时, 除去未反应的单体即可。

实施例 6

一种阳离子选择性隔膜的制备方法, 包括如下两大步骤,

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a.将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中, 边振荡边加入纳米级二氧化锰, 当二氧化锰充分溶解后, 再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物, 均匀混合后加入引发剂, 将上述溶液在超声下均匀混合, 静置 1~2 天, 待脱泡熟化后制成铸膜液, 其中,

该步骤中所涉及各物质按重量份计: 聚偏氟乙烯 5 份、苯乙烯 1.2 份、二氧化锰 0.05 份、高压聚乙烯 0.6 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 3 份、含有活性基团有机溶剂 82 份、引发剂 0.5 份,

所述含有活性基团有机溶剂是重量比为 9: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液,

所述引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物;

b.在常温下,将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜,将其置于恒温箱中,在 120°C~150°C 条件下,加热固化 8 小时之后,室温冷却制成基膜;

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中,进行表面活化处理,增加基膜的表面能和亲水性,具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s,其中,电压为 8kV~12kV,工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氢气中任意一种或两种以上混合气体;

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A,再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝,其中,含有酚基的单体为 2-烯丙基酚,所占溶液 A 的质量百分数为 5%,

交联剂为二异氰酸酯,所占溶液 A 的质量百分数为 0.5%;

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应,采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s,其中,电压为 8kV~12kV,工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氢气中任意一种或两种以上混合气体,之后用去离子水浸泡 24 小时,除去未反应的单体即可。

实施例 7

一种阳离子选择性隔膜的制备方法,包括如下两大步骤,

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a.将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中,边振荡边加入纳米级二氧化锰,当二氧化锰充分溶解后,再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物,均匀混合后加入引发剂,将上述溶液在超声下均匀混合,静置 1~2 天,待脱泡熟化后制成铸膜液,其中,

该步骤中所涉及各物质按重量份计:聚偏氟乙烯 10 份、苯乙烯 2 份、二氧化锰 0.5 份、高压聚乙烯 1.3 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2 份、含有活性基团有机溶剂 90 份、引发剂 2 份,

所述含有活性基团有机溶剂是重量比为 4: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液,

所述引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物;

b.在常温下,将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜,将其置于恒温箱中,在 120°C~150°C

条件下，加热固化 8 小时之后，室温冷却制成基膜；

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中，进行表面活化处理，增加基膜的表面能和亲水性，具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氢气中任意一种或两种以上混合气体；

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A，再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝，其中，含有酚基的单体为 4-乙烯基苯酚，所占溶液 A 的质量百分数为 20%，

交联剂为二异氰酸酯，所占溶液 A 的质量百分数为 1%；

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应，采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氢气中任意一种或两种以上混合气体，之后用去离子水浸泡 24 小时，除去未反应的单体即可。

实施例 8

一种阳离子选择性隔膜的制备方法，包括如下两大步骤，

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a.将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中，边振荡边加入纳米级二氧化锰，当二氧化锰充分溶解后，再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物，均匀混合后加入引发剂，将上述溶液在超声下均匀混合，静置 1~2 天，待脱泡熟化后制成铸膜液，其中，

该步骤中所涉及各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 6 份、苯乙烯 1.5 份、二氧化锰 0.08 份、高压聚乙烯 1 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份、含有活性基团有机溶剂 84 份、引发剂 0.9 份，

所述含有活性基团有机溶剂是重量比为 9: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液，

所述引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物；

b.在常温下，将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜，将其置于恒温箱中，在 120°C~150°C 条件下，加热固化 8 小时之后，室温冷却制成基膜；

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中，进行表面活化处理，增加基膜的表面能和

亲水性，具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体；

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A，再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝，其中，含有酚基的单体为 2-烯丙基酚，所占溶液 A 的质量百分数为 12%，

交联剂为二异氰酸酯，所占溶液 A 的质量百分数为 0.7%；

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应，采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体，之后用去离子水浸泡 24 小时，除去未反应的单体即可。

实施例 9

一种阳离子选择性隔膜的制备方法，包括如下两大步骤，

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a.将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中，边振荡边加入纳米级二氧化锰，当二氧化锰充分溶解后，再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物，均匀混合后加入引发剂，将上述溶液在超声下均匀混合，静置 1~2 天，待脱泡熟化后制成铸膜液，其中，

该步骤中所涉及各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 9 份、苯乙烯 1.8 份、二氧化锰 0.2 份、高压聚乙烯 1.2 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份、含有活性基团有机溶剂 88 份、引发剂 1.5 份，

所述含有活性基团有机溶剂是重量比为 9：1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液，

所述引发剂为重量比为 8：2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物；

b.在常温下，将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜，将其置于恒温箱中，在 120°C~150°C 条件下，加热固化 8 小时之后，室温冷却制成基膜；

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中，进行表面活化处理，增加基膜的表面能和亲水性，具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体；

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A, 再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝, 其中, 含有酚基的单体为 4-乙烯基苯酚, 所占溶液 A 的质量百分数为 18%,

交联剂为二异氰酸酯, 所占溶液 A 的质量百分数为 0.9%;

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应, 采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s, 其中, 电压为 8kV~12kV, 工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体, 之后用去离子水浸泡 24 小时, 除去未反应的单体即可。

实施例 10

一种阳离子选择性隔膜的制备方法, 包括如下两大步骤,

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a.将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中, 边振荡边加入纳米级二氧化锰, 当二氧化锰充分溶解后, 再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物, 均匀混合后加入引发剂, 将上述溶液在超声下均匀混合, 静置 1~2 天, 待脱泡熟化后制成铸膜液, 其中,

该步骤中所涉及各物质按重量份计: 聚偏氟乙烯 10 份、苯乙烯 1.9 份、二氧化锰 0.3 份、高压聚乙烯 1 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份、含有活性基团有机溶剂 90 份、引发剂 1.8 份,

所述含有活性基团有机溶剂重量比为 4: 1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液,

所述引发剂为重量比为 8: 2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物;

b.在常温下, 将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜, 将其置于恒温箱中, 在 120°C~150°C 条件下, 加热固化 8 小时之后, 室温冷却制成基膜;

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a.将步骤一所得基膜置于等离子体反应器中, 进行表面活化处理, 增加基膜的表面能和亲水性, 具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s, 其中, 电压为 8kV~12kV, 工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体;

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A, 再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝, 其中,

含有酚基的单体为 4-乙烯基苯酚，所占溶液 A 的质量百分数为 12%，

交联剂为二乙烯基苯，所占溶液 A 的质量百分数为 0.6%；

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应，采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体，之后用去离子水浸泡 24 小时，除去未反应的单体即可。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 利用阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜将电解槽依次分隔为阳极室、中隔室、阴极室, 阳极与阴极、阳极液与阴极液分别对应置于阳极室和阴极室中, 阳极液为稀硫酸溶液, 阴极液为酸性金属氯化物溶液, 中隔室盛有稀盐酸溶液, 通入直流电电解时, 金属阳离子在阴极还原并以单质形态析出, 同时, 阳极发生水氧化反应, 得到氧气, 中隔室可得到 5%~10% 盐酸溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 其特征在于: 所述的阳极为铅系合金或钛基半导体涂层电极。

3. 根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 其特征在于: 所述的阳极电流密度为 $100\text{A}/\text{m}^2\sim 500\text{A}/\text{m}^2$

4. 根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 其特征在于: 所述的酸性金属氯化物溶液可以是 NiCl_2 、 CuCl_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 溶液, $\text{pH}=2\sim 5$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 其特征在于: 所述的阴极为与阴极液中金属阳离子所对应的镍板、铜板、钴板、锌板。

6. 根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法, 其特征在于: 所述的中隔室中的稀盐酸溶液浓度为 0.5%~1%。

7、一种阳离子选择性隔膜的制备方法, 其特征在于: 包括如下两大步骤,

步骤一、二氧化锰/聚偏氟乙烯共混制备含磺酸基团基膜

a. 将聚偏氟乙烯和苯乙烯加入装有含有活性基团有机溶剂的超声振荡器中, 边振荡边加入纳米级二氧化锰, 当二氧化锰充分溶解后, 再加入高压聚乙烯和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物, 均匀混合后加入引发剂, 将上述溶液在超声下均匀混合, 静置 1~2 天, 待脱泡熟化后制成铸膜液, 其中,

该步骤中所涉及各物质按重量份计: 聚偏氟乙烯 5~10 份、苯乙烯 1.2~2 份、二氧化锰 0.05~0.5 份、高压聚乙烯 0.6~1.3 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2~3 份、含有活性基团有机溶剂 82~90 份、引发剂 0.5~2 份;

b. 在常温下, 将上述铸膜液在玻璃板上流延成膜, 将其置于恒温箱中, 在 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 条件下, 加热固化 8 小时之后, 室温冷却制成基膜;

步骤二、等离子体辐照基膜接枝酚基基团

a. 将步骤一所得基膜一侧进行绝缘处理后, 置于等离子体反应器中, 进行表面活化处理, 增加基膜的表面能和亲水性, 具体采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s, 其中, 电压为

8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体；

b.将含有酚基的单体和交联剂混合于二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中配制形成浓度均匀的溶液 A，再将活化处理过的基膜浸泡于上述溶液 A 中 30min~200min 进行聚合接枝；

c.将上述聚合接枝的基膜再一次置于等离子体反应器中进行自由基接枝共聚反应，采用常压脉冲电晕放电辐照时间 20s~100s，其中，电压为 8kV~12kV，工作气体为纯氩气、纯氮气、纯氦气中任意一种或两种以上混合气体，之后用去离子水浸泡 24 小时，除去未反应的单体即可。

8、根据权利要求 7 所述的阳离子选择性隔膜的制备方法，其特征在于：所述步骤一的步骤 a 中，

所述含有活性基团有机溶剂为重量比为 8~9：1~2 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液，或重量比为 8~9：1~2 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基乙酰胺的混合溶液，或重量比为 8~9：1~2 的烯丙基磺酸钠和二甲基甲酰胺的混合溶液，优选重量比为 8：1 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和二甲基甲酰胺的混合溶液；

所述引发剂为重量比为 8：2 的过氧化十二酰与二叔丁基过氧化物的混合物；

各物质按重量份计：聚偏氟乙烯 8 份、苯乙烯 2 份、二氧化锰 0.1 份、高压聚乙烯 0.9 份、丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯 2.5 份、含有活性基团有机溶剂 85 份、引发剂 1.5 份。

9、根据权利要求 7 所述的阳离子选择性隔膜的制备方法，其特征在于：所述步骤二的步骤 b 中，

所述含有酚基的单体为 2-烯丙基酚、4-乙烯基苯酚的一种或两种混合物，所占溶液 A 的质量百分数为 5%~20%，优选 2-烯丙基酚，占溶液 A 的质量百分数最佳为 15%。

所述交联剂为二乙烯基苯或二异氰酸酯，所占溶液 A 的质量百分数为 0.5%~1%，最佳为 0.8%。

10、根据权利要求 1 所述的一种新型膜法金属氯化物电积精炼生产方法，其特征在于：所述的阳离子选择性隔膜选用权利要求 7 至 9 任一项所述的阳离子选择性隔膜，其带酚基基团的一侧为中隔室，与稀盐酸溶液接触，不带酚基基团的另一侧为阳极室，与稀硫酸溶液接触。

1/1

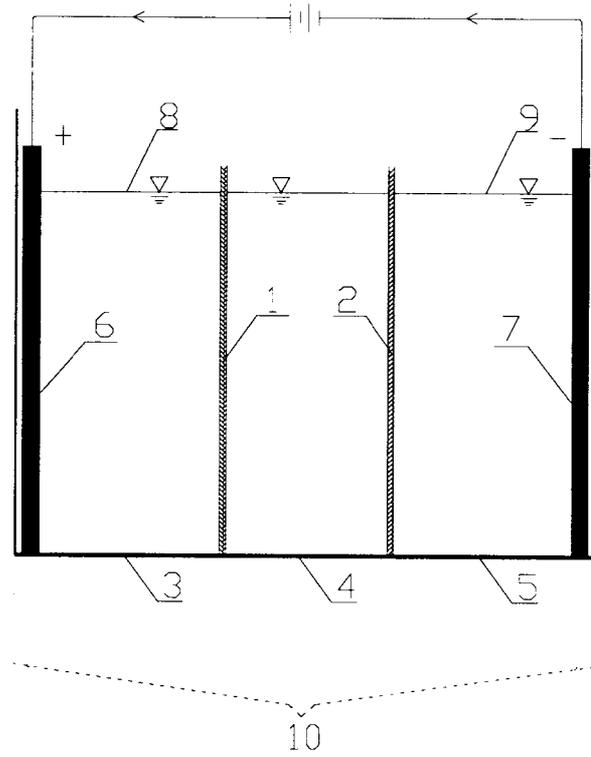


图 1

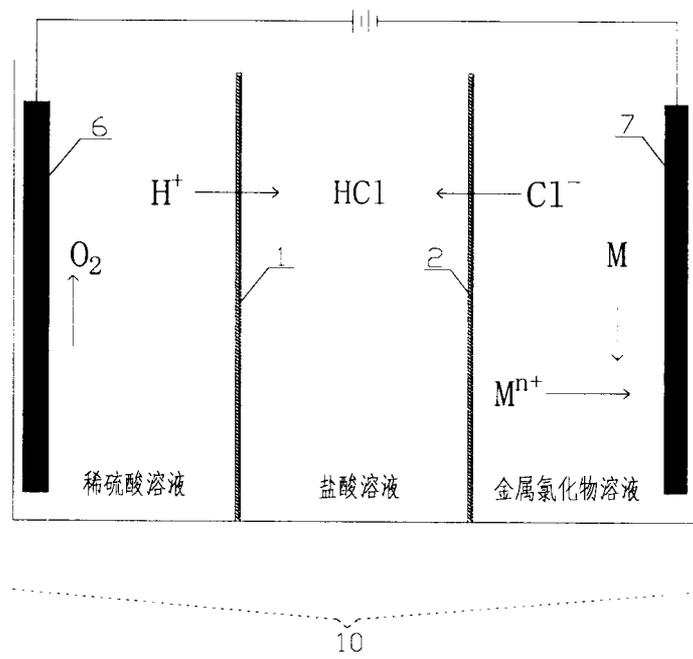


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C25C 1/-, C25C 7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT; CA: cathode chamber, anolyte, catholyte, dilute sulfuric acid, acidic solution, membrane process, electro+, electroanalysis, electrolysis, deposit+, refin+, metal???, chloride, membrane, cation, selective, diaphragm, anion, electrolytic cell, anode chamber, middle, cathode, anode, dilute, sulphuric acid, diluted hydrochloric acid, separate+, single, direct-current, power, electrolysis, water, oxidat+, acquire, oxygen gas, hydrochloric acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102108519 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY AT WEIHAI), 29 June 2011 (29.06.2011), description, paragraphs 0005-0006	1-6
Y	CN 2721628 Y (GUILIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 31 August 2005 (31.08.2005), particular embodiments, and figures 1-2	1-6
A	CN 1548585 A (GANSU ACADEMY OF MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY), 24 November 2004 (24.11.2004), description, page 2, line 2 to page 3, line 10	1-10
A	JP 2011-42820 A (SUMITOMO METAL MINING CO.), 03 March 2011 (03.03.2011), description, paragraphs 0008-0010	1-10
A	WO 2009/117354 A2 (ELTRON RESEARCH & DEVELOPMENT INC.), 24 September 2009 (24.09.2009), description, paragraphs 0063-0186	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">10 June 2013 (10.06.2013)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">04 July 2013 (04.07.2013)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN:</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">WANG, Chunhui</p> <p>Telephone No.: (86-10) 82245415</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/000292

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102108519 A	29.06.2011	None	
CN 2721628 Y	31.08.2005	None	
CN 1548585 A	24.11.2004	CN 100516124 C	22.07.2009
JP 2011-42820 A	03.03.2011	None	
WO 2009/117354 A2	24.09.2009	WO 2009117354 A3	23.12.2009
		US 2011120879 A1	26.05.2011
		US 8202411 B2	19.06.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000292

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C25C 1/08 (2006.01) i

C25C 7/04 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/000292

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C25C1/-, C25C7/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT; CA: 氯化物, 阳离子, 选择性, 阴离子, 电解槽, 阳极室, 阴极室, 阳极液, 阴极液, 稀硫酸, 酸溶液, 稀盐酸, 直流电, 型膜, 膜法, 金属, electro+, electroanalysis, electrolysis, deposit+, refin+, metal???, chloride, membrane, cation, selective, diaphragm, anion, electrolytic cell, anode chamber, middle, cathode, anode, dilute, sulphuric acid, diluted hydrochloric acid, separate+, single, direct-current, power, electrolysis, water, oxidat+, acquire, oxygen gas, hydrochloric acid,		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN102108519A(哈尔滨工业大学(威海)) 29.6 月 2011 (29.06.2011) 说明书第 0005-0006 段	1-6
Y	CN2721628Y(桂林工学院) 31.8 月 2005 (31.08.2005) 具体实施方式和附图 1-2	1-6
A	CN1548585A(甘肃省膜科学技术研究院) 24.11 月 2004 (24.11.2004) 说明书第 2 页第 2 行至第 3 页第 10 行	1-10
A	JP2011-42820A(SUMITOMO METAL MINING CO.) 03.3 月 2011 (03.03.2011) 说明书第 0008-0010 段	1-10
A	WO2009/117354A2(ELTRON RESEARCH & DEVELOPMENT INC.) 24.9 月 2009 (24.09.2009) 说明书第 0063-0186 段	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 10.6 月 2013(10.06.2013)		国际检索报告邮寄日期 04.7 月 2013 (04.07.2013)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 王春晖 电话号码: (86-10) 82245415

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/000292

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102108519A	29.06.2011	无	
CN2721628Y	31.08.2005	无	
CN1548585A	24.11.2004	CN100516124C	22.07.2009
JP2011-42820A	03.03.2011	无	
WO2009/117354A2	24.09.2009	WO2009117354A3	23.12.2009
		US2011120879A1	26.05.2011
		US8202411B2	19.06.2012

主题的分类:

C25C 1/08 (2006.01) i

C25C 7/04 (2006.01) i