

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 027729

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.08.31

(51) Int. Cl. C25C 7/02 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201591921

(22) Дата подачи заявки
2014.04.03

(54) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(31) MI2013A000505

(56) US-B1-6352622

(32) 2013.04.04

US-A-6120658

(33) IT

US-A-4786384

(43) 2016.02.29

EP-A1-0046447

(86) PCT/EP2014/056680

US-A-4256557

(87) WO 2014/161928 2014.10.09

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

ИНДУСТРИЕ ДЕ НОРА С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:

Фьоруччи Alessandro, Кальдерара
Аличе, Якопетти Лучано (IT)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к ячейке для электровыделения металлов, снабженной устройством, используемым для предотвращения неблагоприятных влияний роста дендритов на катодный осадок. Данная ячейка содержит пористый проводящий экран, расположенный между анодом и катодом, способный останавливать рост дендритов и предотвращать достижение ими поверхности анода.

B1

027729

027729
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к электролитической ячейке для электровыделения металлов, используемой, в частности, для электролитического получения меди и других цветных металлов из ионных растворов.

Предпосылки изобретения

Электрометаллургические процессы обычно осуществляют в неразделенной электрохимической ячейке, содержащей электролитическую ванну и множество анодов и катодов; в таких процессах, как электроосаждение меди, электрохимическая реакция, протекающая на катоде, который обычно изготавливают из нержавеющей стали, приводит к осаждению металлической меди на поверхности катода. Обычно катоды и аноды размещают вертикально, чередующимися в обращенном друг к другу положении. Аноды закрепляют на подходящих подвесных анодных штангах, которые, в свою очередь, находятся в электрическом контакте с положительными шинами, образующими единое целое с корпусом ячейки; катоды аналогично поддерживаются подвесными катодными штангами, находящимися в контакте с отрицательными шинами. Катоды извлекают с равными интервалами, обычно несколько суток, для осуществления сбора осажденного металла. Предполагается, что металлический осадок растет с равномерной толщиной по всей поверхности катодов, накапливаясь по мере пропускания электрического тока, но известно, что некоторые металлы, такие как медь, подвержены самопроизвольному образованию дендритных осадков, которые локально растут с все более высокой скоростью по мере приближения их вершины к поверхности противостоящего анода; поскольку локальное расстояние между анодом и катодом уменьшается, увеличивающаяся доля тока стремится сконцентрироваться в точке роста дендритов до тех пор, пока не происходит возникновение состояния короткого замыкания между катодом и анодом. Это, очевидно, приводит к потере фарадеевской эффективности процесса, так как часть подводимого тока рассеивается в виде тока короткого замыкания, а не используется для получения большего количества металла. Кроме того, установление состояния короткого замыкания приводит к локальному повышению температуры в окрестности точки контакта, что, в свою очередь, является причиной повреждения поверхности анода. В случае анодов старшего поколения, выполненных из свинцовых листов, повреждение обычно ограничивается плавлением небольшой области вокруг вершины дендрита; однако ситуация гораздо более серьезнее, когда используются современные аноды, выполненные из покрытых катализатором титановых перфорированных конструкций, таких как сетки или просечко-вытяжные листы. В этом случае меньшая масса и теплоемкость анода в сочетании с большей температурой плавления часто приводят к масштабным повреждениям со значительной анодной площадью, которая оказывается полностью разрушенной. Даже если этого не происходит, имеется риск того, что вершина дендрита, находясь себе путь через анодные сетки, может привариваться к ним, делая проблематичным последующее извлечение катодов во время сбора продукта.

В анодах более позднего поколения покрытая катализатором титановая сетка вставляется внутрь оболочки, состоящей из проницаемого сепаратора, например пористого листа из полимерного материала или катионообменной мембранны, закрепленного на раме и увенчанного туманоуловителем, как описано в параллельной патентной заявке WO 2013060786. В этом случае рост дендритных образований по направлению к анодной поверхности вызывает дополнительный риск прокалывания проницаемого сепаратора даже прежде, чем они достигают анодной поверхности, приводя к неизбежному разрушению устройства.

Таким образом, доказана потребность обеспечить техническое решение, позволяющее предотвратить вредные последствия, возникающие в результате неконтролируемого роста дендритных осадков на катодных поверхностях ячеек для электровыделения металлов.

Сущность изобретения

Различные аспекты изобретения изложены в прилагаемой формуле изобретения.

В одном аспекте изобретение относится к ячейке для электровыделения металлов, содержащей анод с поверхностью, каталитической в отношении реакции выделения кислорода, и расположенный параллельно ему катод, имеющий поверхность, подходящую для электролитического осаждения металла, при этом ячейка имеет пористый электропроводящий экран, расположенный между ними и необязательно в электрическом соединении с анодом через резистор подходящего размера, причем пористый экран имеет существенно более низкую каталитическую активность в отношении выделения кислорода, чем анод. Под существенно более низкой каталитической активностью здесь подразумевается то, что поверхность экрана характеризуется потенциалом выделения кислорода, по меньшей мере на 100 мВ выше, чем потенциал поверхности анода в типичных условиях процесса, например, при плотности тока 450 А/м².

Помимо высокого перенапряжения по отношению к анодному разряду кислорода, экран характеризуется довольно плотной, но пористой структурой, так что он обеспечивает пропускание раствора электролита, не препятствуя ионной проводимости между катодом и анодом. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что при осуществлении электролиза в ячейке описанной конструкции вероятно образованные дендриты эффективно останавливаются прежде, чем они достигают поверхности противостоящего анода, так что их рост, по существу, блокируется. Высокое анодное перенапряжение, характеризующее поверхность экрана, предотвращает его работу в качестве анода во время нормальной работы ячейки, обеспечивая бесперебойное достижение линиями тока поверхности анода. С другой стороны, если дендрит должен расти от поверхности катода, он будет способен продвигаться только до тех пор, пока он

не вступит в контакт с экраном. Как только контакт происходит, цепь проводников первого рода (катод/дendрит/экран/анодная шина) замыкается, так что рост дендритов в сторону анода становится менее выгодным. Возможное осаждение металла на поверхности экрана может даже до некоторой степени повысить его удельную проводимость, делая его объектом токов короткого замыкания. Сопротивление экрана может быть откалибровано на оптимальное значение путем выбора конструкционных материалов, их размеров (например, шага и диаметра проволок в случае текстильных структур, диаметра и размера отверстия сетки в случае сеток) или введением более или менее проводящих вставок. В одном варианте осуществления экран может быть выполнен из углеродных волокон соответствующей толщины. В другом варианте осуществления экран может состоять из сетки или перфорированного листа коррозионно-стойкого металла, например титана, снабженного покрытием, каталитически инертным в отношении реакции выделения кислорода. Это может иметь преимущество учета химической природы и толщины покрытия для достижения оптимального электрического сопротивления, оставляя задачу придания необходимых механических характеристик сетке или перфорированной пластины. В одном варианте осуществления каталитически инертное покрытие может быть на основе олова, например в форме оксида. Особенno подходящими для придания оптимального сопротивления при отсутствии каталитической активности в отношении анодного выделения кислорода оказались оксиды олова с определенной удельной поверхностной плотностью (более $5 \text{ г}/\text{м}^2$, как правило около $20 \text{ г}/\text{м}^2$ или более). Другие подходящие материалы для получения каталитически инертного покрытия включают тантал, ниобий и титан, например в форме оксидов. В одном варианте осуществления ограничение тока короткого замыкания достигается путем взаимного соединения анода и пористого экрана через откалиброванный резистор, имеющий сопротивление от 0,01 до 100 Ом. Соответствующая регулировка электрического сопротивления экрана обеспечивает возможность устройству работать, в максимальной степени эффективно используя преимущества изобретения: очень низкое сопротивление может приводить к отводу чрезмерного количества тока, что могло бы тем или иным образом снизить общий выход осаждения меди; с другой стороны, определенная удельная проводимость экрана полезна, чтобы устранить "эффект вершины", основную причину роста дендритов, и распределить течение тока от дендрита по плоскости, избегая его роста сквозь отверстия экрана и, как следствие, риска механических помех при последующей операции выделения на катоде. Оптимальная точка регулирования электрического сопротивления экрана и последовательного соединенного необязательного резистора зависит в основном от общего размера ячейки и может быть легко рассчитана специалистом в данной области техники.

В одном варианте осуществления ячейка для электровыделения содержит дополнительный непроводящий пористый сепаратор, помещенный между анодом и экраном. Это может иметь преимущество помещения ионного проводника между двумя плоскими проводниками первого рода, устанавливая четкое разделение между течением тока, связанным с анодом, и током, отводимым экраном. Непроводящий сепаратор может быть полотном из изоляционного материала, сеткой из пластмассы, узлом из прокладок или сочетанием вышеуказанных элементов. В случае анодов, помещенных внутрь оболочки, состоящей из проницаемого сепаратора, как описано в параллельной патентной заявке WO 2013/060786, такую роль может также выполнять тот же самый сепаратор.

Специалист в данной области техники сможет определить оптимальное расстояние от пористого экрана до анодной поверхности в зависимости от характеристик процесса и габаритных размеров установки. Авторы изобретения получили наилучшие результаты, работая с ячейками, имеющими аноды, разнесенные на 25-100 мм от противостоящего катода, с пористым экраном, помещенным в 1-20 мм от анода.

В другом аспекте изобретение относится к электролизеру для электровыделения металлов из электролитической ванны, включающему описанный выше пакет ячеек, находящихся во взаимном электрическом соединении, например, состоящий из пакетов параллельных ячеек, соединенных друг с другом последовательно. Как будет очевидно для специалиста в данной области техники, пакет ячеек подразумевает, что каждый анод находится между двумя противостоящими катодами, ограничивая две соседние ячейки каждой из двух своих сторон; между каждой поверхностью анода и соответствующим противостоящим катодом в таком случае будут проложены пористый экран и необязательный непроводящий пористый сепаратор.

В другом аспекте изобретение относится к процессу изготовления меди электролизом раствора, содержащего медь в ионной форме, внутри электролизера, который описан здесь ранее.

Теперь со ссылкой на приложенный чертеж будет описано несколько реализаций изобретения, иллюстрирующих изобретение, единственной целью которых является проиллюстрировать взаимное относительное расположение разных элементов согласно упомянутым частным реализациям изобретения; в частности, чертеж не обязательно выполнен в масштабе.

Краткое описание фигуры

Фигура показывает изображение в разобранном виде внутренней части электролизера согласно одному варианту осуществления данного изобретения.

Подробное описание фигуры

Фигура показывает минимальную повторяющуюся структурную единицу модульного пакета элек-

тролитических ячеек, составляющих электролизер согласно одному варианту осуществления изобретения. Две соседних электролитических ячейки ограничены центральным анодом (100) и двумя катодами (400), обращенными к нему; между катодами (400) и двумя сторонами анода (100) помещены соответствующие непроводящие пористые сепараторы (200) и проводящие пористые экраны (300). Проводящие пористые экраны (300) находятся в электрическом соединении с анодом (100) посредством соединительного средства (500) через подвесную анодную штангу (110), используемую для подвешивания самого анода (100) к анодной шине электролизера (не показано).

Следующие примеры приводятся для демонстрации частных вариантов осуществления изобретения, практическая осуществимость которых была в значительной степени проверена в заявлении диапазоне значений. Специалисты в данной области техники должны понимать, что раскрытие в следующих примерах составы и методы представляют составы и методы, разработанные авторами изобретения и хорошо функционирующие при практическом осуществлении изобретения; однако специалисты в данной области техники, в свете настоящего раскрытия, должны понимать, что в частных вариантах осуществления, которые раскрыты, можно сделать много изменений и все же получить сходный или аналогичный результат без отклонения от объема изобретения.

Пример.

Кампанию по лабораторным испытаниям осуществляли внутри единственной ячейке для электроизделия с полным сечением 170×170 мм и высоту 1500 мм, содержащей катод и анод. В качестве катода использовали лист нержавеющей стали AISI 316 толщиной 3 мм, шириной 150 мм и высотой 1000 мм; анод состоял из просечно-вытяжного листа из титана сорта 1 толщиной 2 мм, шириной 150 мм и высотой 1000 мм, активированного покрытием из смешанных оксидов иридия и tantalа. Катод и анод были размещены вертикально напротив друг друга, разнесенными на расстояние 40 мм между внешними поверхностями.

Внутри промежутка между анодом и катодом размещали экран, состоящий из просечно-вытяжного листа из титана сорта 1, толщиной 0,5 мм, шириной 150 мм и высотой 1000 мм, покрытого слоем оксида олова 21 г/м^2 и разнесенного на 10 мм от поверхности анода и электрически соединенный с анодом через резистор с электрическим сопротивлением 1 Ом.

Ячейка работала с электролитом, содержащим 160 г/л H_2SO_4 и 50 г/л меди в виде Cu_2SO_4 ; подавали постоянный ток 67,5 А, соответствующий плотности тока 450 A/m^2 , с началом выделения кислорода на аноде и осаждением меди на катоде. Во время таких условий электролиза было установлено, при наблюдении за образованием газовых пузырьков, что анодная реакция имела место избирательно на поверхности анода, но не на расположенному напротив экране, благодаря высокому перенапряжению покрытия на основе олова в отношении реакции выделения кислорода. Это было также подтверждено измерением электрического тока через экран, для которого было детектировано нулевое значение.

В процессе большинства испытаний наблюдали, что осадок меди может быть неоднородным и, в частности, дендритной природы; например, в одном случае на поверхности катода наблюдали рост дендрита диаметром примерно 10 мм, который продолжался до тех пор, пока дендрит не вступил в контакт с экраном. Ток от роста дендрита отводили через цепь, состоящую из проводников первого рода: через точку контакта, покрытый оксидом олова титановый экран, резистор и соединение с анодной шиной был детектирован ток 2 А, соответствующий 13 A/m^2 , значению намного ниже плотности тока электролиза 450 A/m^2 . Это показывает, что потеря эффективности ячейки чрезвычайно невелика, особенно по сравнению с типичными короткими замыканиями в электролитических ячейках, не имеющих защитного экрана. Такое сохранившееся состояние оставалось стабильным примерно 8 ч, не показывая существенных проблем.

Контрпример.

Испытание по примеру повторяли в отсутствие защитного экрана, помещенного между катодом и анодом. После примерно двух часов испытания дендритное образование диаметром около 12 мм росло до тех пор, пока не вступило в контакт с поверхностью анода. Ток, проходящий через образованную таким образом перемычку, был выше 500 А, что составляло предел применяемого выпрямителя, вызывая обширную коррозию анодной структуры с образованием дыры диаметром, соответствующим диаметру тела дендрита. Затем испытание принудительно прекращали.

Предшествующее описание не следует рассматривать как ограничивающее изобретение, которое может применяться в соответствии с различными вариантами осуществления без отступления за его рамки, и чей объем ограничен исключительно прилагаемой формулой изобретения.

Во всем описании и формуле изобретения настоящей заявки термин "содержать" и такие его варианты, как "содержащий" и "содержит" не предназначены для исключения присутствия других элементов, компонентов или дополнительных технологических этапов.

Обсуждение документов, действий, материалов, устройств, изделий и т.п. включено в настоящее описание исключительно с целью обеспечения контекста для настоящего изобретения. Не предполагается или не представляется, что любые или все из этих предметов составляли часть основы уровня техники или являлись общезвестным знанием в области, относящейся к настоящему изобретению, до даты приоритета каждого пункта формулы данной заявки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ячейка для электровыделения металлов, содержащая анод с каталитической поверхностью в отношении реакции выделения кислорода; катод, подходящий для осаждения металла из электролитической ванны, расположенный параллельно упомянутому аноду; электропроводящий пористый экран, помещенный между упомянутым анодом и упомянутым катодом, электрически присоединенный к упомянутому аноду, причем упомянутый пористый экран имеет потенциал выделения кислорода по меньшей мере на 100 мВ выше, чем у упомянутого анода при плотности тока 450 А/м².
2. Ячейка по п.1, причем упомянутый анод состоит из металлической подложки, необязательно выполненной из титана, покрытой катализатором, содержащим оксиды благородных металлов.
3. Ячейка по п.1 или 2, причем упомянутый пористый экран состоит из титановой сетки или перфорированного листа, снабженных покрытием, каталитически инертным в отношении реакции выделения кислорода.
4. Ячейка по п.3, причем упомянутое каталитически инертное покрытие содержит оксид олова при удельной поверхностной плотности более чем 5 г/м².
5. Ячейка по любому из предыдущих пунктов, причем упомянутый анод и упомянутый пористый экран электрически соединены через резистор, имеющий электрическое сопротивление от 0,01 до 100 Ом.
6. Ячейка по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая непроводящий пористый сепаратор, помещенный между упомянутым анодом и упомянутым пористым экраном.
7. Ячейка по любому из предыдущих пунктов, причем упомянутый анод вставлен в оболочку, состоящую из проницаемого сепаратора, увенчанного туманоуловителем.
8. Ячейка по любому из предыдущих пунктов, причем упомянутый анод и упомянутый катод расположены на расстоянии 25-100 мм друг от друга, а упомянутый анод и упомянутый пористый экран расположены на расстоянии 1-20 мм друг от друга.
9. Анодное устройство для ячеек для электровыделения металлов, содержащее анод, имеющий каталитическую поверхность в отношении реакции выделения кислорода, в электрическом соединении с пористым экраном, имеющим потенциал выделения кислорода по меньшей мере на 100 мВ выше, чем у упомянутого анода при плотности тока 450 А/м², причем упомянутый экран расположен параллельно упомянутому аноду.
10. Электролизер для первичного выделения металлов из электролитической ванны, содержащий пакет ячеек по любому из пп.1-8 во взаимном электрическом соединении.
11. Способ производства меди из раствора, содержащего ионы меди(I) и/или меди(II), включающий электролиз этого раствора внутри электролизера по п.10.

