

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5227404号  
(P5227404)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C 2 5 C</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 C	7/00	3 0 1
<b>C 2 5 C</b>	<b>7/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 C	7/06	3 0 1 A

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-522124 (P2010-522124)	(73) 特許権者	510054061
(86) (22) 出願日	平成20年8月7日(2008.8.7)		メットトップ ゲーエムペーハー
(65) 公表番号	特表2010-537051 (P2010-537051A)		オーストリア国 アー—8700 レオー
(43) 公表日	平成22年12月2日(2010.12.2)		ベン, ペーター—トウンナー—シュトラ
(86) 国際出願番号	PCT/AT2008/000277		セ 4
(87) 国際公開番号	W02009/026598	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開日	平成21年3月5日(2009.3.5)		弁護士 大野 聖二
審査請求日	平成23年2月17日(2011.2.17)	(74) 代理人	100106840
(31) 優先権主張番号	A1337/2007		弁理士 森田 耕司
(32) 優先日	平成19年8月27日(2007.8.27)	(74) 代理人	100105991
(33) 優先権主張国	オーストリア(AT)		弁理士 田中 玲子
		(74) 代理人	100119183
			弁理士 松任谷 優子
		(74) 代理人	100114465
			弁理士 北野 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅電解槽を動作させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛直方向に、かつ互いに平行に配置された複数の陽極板と陰極板、電解液流出口、および側面壁 3 に沿って配置される電解液流入口を含む銅電解槽を動作させる方法であって、電解液が、前記電解液流入口を通過して、水平方向に、かつこれらの電極に平行に、それぞれの電極ギャップ内に 0.3 ~ 1.0 m/s の速度で、つねに前記電極の下端から 3 分の 1 の高さに注入され、前記陰極板が、前記電解液流入口の方向に対して固定状態に配置されていることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記電解液が、0.3 ~ 0.6 m/s の速度で前記電解槽に注入されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

側面壁 3 に対向するもう一方の側面壁 3' の側に前記電解液を流出させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

鉛直方向に、かつ互いに平行に配置された複数の陽極板と陰極板、電解液流出口、および側面壁 3 に沿って配置される電解液流入口を含む銅電解槽であって、前記電解液流入口が、銅電解槽の側面壁 3 に沿って、電極の下端縁のエリアにまで入り込む閉鎖流入ボックスを含み、前記閉鎖流入ボックスを銅電解槽の前記面壁 4 および前記面壁 4 に対向する面壁 4' に引っ掛けて、電解液供給源に連結することができ、また、前記閉鎖流入ボックス

10

20

が、前記電極の下端から3分の1の高さにまたがるエリアで、電極ギャップに向けられた電解液供給用の少なくとも1つの開口を備えるだけでなく、それぞれの陰極板を固定状態に配置する手段も備えていることを特徴とする銅電解槽。

【請求項5】

前記陰極板を固定状態に配置する手段が、各々の陰極板を少なくとも1つの開口に対して特定の位置に配置し、かつ、保持する手段として設計されていることを特徴とする請求項4に記載の銅電解槽。

【請求項6】

前記各々の陰極板を少なくとも1つの開口に対して特定の位置に配置し、かつ、保持する手段が、円形の円板またはホイールとして設計され、互いに隣り合わせて配置され、かつ互いに間隔が置かれている2つの円板またはホイールの間のそれぞれの中心に前記陰極板が置かれることを特徴とする請求項5に記載の銅電解槽。

10

【請求項7】

前記電解液流出口が面壁4に対向するもう一方の面壁4'に配置されることを特徴とする請求項4ないし6のいずれかに記載の銅電解槽。

【請求項8】

前記電解液流出口が側面壁3に対向するもう一方の側面壁3'の側に配置されることを特徴とする請求項4ないし6のいずれかに記載の銅電解槽。

【請求項9】

銅電解槽の側面壁3に沿って、電極の下端縁のエリアにまで入り込む銅電解槽用の電解液の閉鎖流入ボックスであって、電解液の閉鎖流入ボックスを前記銅電解槽の面壁4に引っ掛けて、電解液供給源に連結することができ、また、電解液の閉鎖流入ボックスが、前記電極の下端から3分の1の高さにまたがるエリアで、電極ギャップに向けられた電解液供給用の少なくとも1つの開口を備え、陰極板を固定状態に配置する手段も備えていることを特徴とする閉鎖流入ボックス。

20

【請求項10】

前記少なくとも1つの開口がノズルである、請求項4に記載の銅電解槽。

【請求項11】

前記少なくとも1つの開口がノズルである、請求項9に記載の閉鎖流入ボックス。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

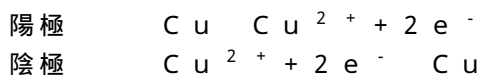
本発明は、垂直方向に、かつ互いに平行に配置された複数の陽極板と陰極板、長手方向の電解液流入口、および電解液流出口を含む銅電解槽を動作させる方法、並びに、新たな銅電解槽に関する。

【背景技術】

【0002】

原理的には、銅(II)イオンの形の銅は、次の化学式の通り、銅電解において陽極で溶け出され、また、陰極上に沈積して、再び金属銅を形成する。

【0003】



40

【0004】

金属銅の量は、次の通り、ファラデーの法則(式1)によって決定できる。

【0005】

$$m = M \cdot i \cdot A \cdot t / (z \cdot F) \quad (\text{式1})$$

【0006】

ここで、mは、生成された銅の質量(gで表す)であり、Mは、銅のモル質量(g/molで表す)であり、iは電流密度(A/m<sup>2</sup>で表す)であり、Aは電極表面積(m<sup>2</sup>で表す)であり、tは時間(sで表す)であり、zは、反応に係するイオンの原子価であ

50

り、また、Fは、ファラデー定数 ( $A s / m o l$ で表す)である。所与の設備サイズ ( $A$ )を用いて、生成される銅の量を増やしたい場合には、電流密度  $i$  だけを高めることができる。

【0007】

例えばCu精錬電解において、今日、技術的に実現可能である電流密度は、せいぜい  $350 A / m^2$  になる。この値は、工業電解槽において、理論限界電流密度の約  $30 \sim 40$  %しか流せないという事実から得られる。この理論限界電流密度  $i_{L i m i t}$  (式2)は、電解液中の銅イオン濃度 ( $c^0$ )と、この電極での拡散層厚さ  $N$  の関数である。この方法に関係するイオンの数である  $N$ 、ファラデー定数である  $F$ 、および、拡散係数である  $D$  は定数である。

10

【0008】

$$i_{L i m i t} = n \cdot F \cdot D \cdot c^0 / N \quad (\text{式2})$$

【0009】

この理論電流密度の計算は、現在の構成を用いて、約  $1000 A / m^2$  の値、それゆえ、せいぜい  $350 A / m^2$  の技術的電流密度をもたらす。

【0010】

電流密度がさらに高くなると、樹枝状形成が行われ、最終的には、陽極と陰極とが電気的に短絡し、それにより、陰極の品質だけでなく、陰極に銅が沈積する効率も低下する。実質的にさらに高い電流密度を調整できるようにするには、限界電流密度を高くしなければならない。これは、本質的にネルンスト拡散層厚さを減らすことによってのみ、可能である。このようにネルンスト拡散層厚さを減らす処置は、電解液と電極との間の相対運動を高めれば、実現できる。

20

【0011】

今日、使用される精錬電解槽の構成は、前側において電解液が供給され、対向する前側において電解液が排出されることを特徴としている。したがって、電解槽の壁と電極との間、あるいは、電解槽の底面と電極の下端縁との間に、それぞれ、主流が発生する。この主流を外部から加える (これは、強制対流とも呼ばれる) と、電極間の流れ状態にわずかな影響しか及ぼさない。電極間の流れは、それぞれ陰極の前方の電解液 (銅イオンの減少により電解液が軽くなる) と、陽極の前方の電解液 (銅イオンの蓄積により電解液が重くなる) の密度差から発生する自然対流により、決定される。

30

【0012】

それゆえ、横断流の原理を呈する電解槽とは別に、主として電極の表面に平行に電解液が流れ込む電解槽も提案されている。

【0013】

比較的速い速度で並流が加えられるいわゆる流路式電解槽 (channel cell) が開発されている。この電解槽では、全流路断面にわたって一様な流れ分布を確保するために、電極群の前方の電解液流入部分に、ふるい形の流量取付け具 (flow-rate fixture) が必要である。

【0014】

同じく、二重壁の仕切り壁を持つ並流式電解槽も知られている。この電解槽では、一方の壁は、電解浴槽の上側縁と同一平面にあるが、ただし、電解浴槽の底面には届かない。しかるに、他方の壁は、電解浴槽の底面から始まるが、ただし、電解浴槽の上側縁には届かない。

40

【0015】

他のよく知られている電解浴槽 (特許文献1参照) では、全幅にわたって開口が分散されている二重壁または複数壁の仕切り壁が配置されており、それらの仕切り壁は、一方の側が、陰極の下端縁の高さに、かつ/または、わずかに上側に位置づけられ、また、他方の側が、電解液の液面の高さに、かつ/または、わずかに下側に位置づけられる。

【0016】

さらに、並流を実現するために、長手方向の壁に平行に配置された孔空き板を通して電

50

極間隔への電解液流入と電極間隔からの電解液流出がそれぞれ行われる電解金属生成用の容器が知られている。

【0017】

異なる電解槽構造では、電極間隔に電解液を入れる開口を持つ平行仕切り壁が、ただ1つの長手方向の壁の上に配置される。これらの貫通開口は、電極の高さ全体にわたって分散され、かつ、電極ギャップの方に向けられている。

【0018】

さらに、並流を実現するために、電解槽の長手方向の壁には、貫通して電解液を電極の周りに蛇行して案内する案内取付け具が提案されている。

【0019】

従来の電解槽内で並流を実現する比較的に簡単な対策は、長手方向の電解浴槽壁と側方の電極側縁との間の2つの自由空間内の電解液を、貫通して互いに反対方向に案内する管状の電解液流入装置と電解液流出装置を配置することにある。陰極の幅がさらに広がるので、側方の陰極側縁の前方に電解液の過剰（滞留）が発生し、それにより、上記の電解液が、一部、対応する電極ギャップに流れ込む。

【0020】

電解浴槽の底面から電解液の流入口を通して並流が実現される電解浴槽も知られている。ここでは、それらの電解液流入開口は、陽極の真下に位置づけられ、また、垂直方向上向きに向けられている。

【0021】

特許文献2には、長手方向の電解液流入口を持つ電解槽が記載されている。この電解槽では、電解浴槽の全長にわたって延び、わずかに陰極の下端縁の下まで広がり、底面と両側面が閉じ、かつ電解液の液面の上方が開いている電解液流入ボックスが、一方または両方の長手方向の側面に取り付けられ、また、その電解液流入ボックスが、これらの電極に面する側に貫通開口を含み、さらに、これらの貫通開口が、水平方向に、かつ上記電極に平行に向けられて、上記陰極の下端縁の範囲内の陰極ギャップの或るエリアにわたって延びている。一実施形態により、すべての貫通開口の断面積は、わずかな超過圧力を達成するために、電解液流入ボックスの上側の開放水平断面積よりも小さくなっている。

【0022】

しかしながら、上述の並流式電解槽は、多数の欠点を持っている。この理由から、これらの並流式電解槽は、今までのところ、横断流式電解槽に優ることができなかった。

【0023】

例えば、流路式電解槽は、速い流速を達成するために、高い圧送能力を必要とする。引き込まれた陽極スラッジを分離するために、絶えず電解液をフィルタリングすることが必要である。

【0024】

同様に、電解浴槽の底面の電解液流入開口は、陽極スラッジを舞い上げるおそれがあるために、適切でない。

【0025】

さらに遅い流速にもかかわらず、単純な仕切り壁を持つ並流式電解槽には、かなりの電流分岐（current branching）も発生することがある。さらに、電解液の流出口と流入口をそれぞれ電解浴槽の底面上に配置することもまた、陽極スラッジを舞い上げる恐れ、それゆえ、陰極の品質を劣化させる恐れを伴う。それぞれの場合に、一方の壁が電解浴槽の底面には届かない二重壁の仕切り壁を配置するときにも、上記の恐れが現れる。その上、電解浴槽の電解液と新しい電解液とが混ざる好ましくない状態が現れる。さらに他の欠点は、このような二重壁の仕切り壁に対する負荷応力である。例えば、これらの壁は、陽極負荷を受け入れるための特に安定した設計を持たなければならないが、しかしながら、このような設計は、実質的な材料問題と結び付けられる。

【0026】

二重壁または複数壁の仕切り壁を持つ並流式電解浴槽では、電解液の液面とわずかにそ

10

20

30

40

50

の下の高さだけでなく、陰極の下端面とわずかにその上の高さにも、列状の開口を配置しているために、確かに、改善された流れ状態が実現されるが、ただし、上記のものと同じ材料問題が存在する。さらに、電解液の移動がほんのわずかであって、堆積物 (encrustation) が発生するかもしれないエリアが、二重壁または複数壁の仕切り壁に含まれている。

【0027】

電解液の流入口と流出口が別々になっている公知の並流式電解槽のなかで、孔空き板を備えた容器は使用できない。つまり、電解浴槽の電解液とさらに暖かい流入電解液との間の密度差のために、所望の並流を実現できないことと、陽極スラッジの十分な沈降のための前提条件が存在しないからである。

10

【0028】

電解液流入側に、ただ1つの孔空き仕切り壁がある提案された電解浴槽では、同じ理由で、その流れ状態が不十分である。比較的に丈夫な設計を持つ独立した仕切り壁のために、この電解浴槽の幅は実質的に増し、そのことから、さらに広い間隔の要件が必要である。

【0029】

適切に形づくられた仕切り壁を配置するだけでなく、流れ転換器 (flow converter) として案内取付け具を挿入することも、材料と製造に関して、非常に高い費用を伴う。さらに、これらの電解浴槽に電極を垂らし込むには、非常に慎重であることも必要である。つまり、これは、所要の形状寸法の条件を正確に満たす場合にのみ、所望の電解液循環が確保されるからである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0030】

【特許文献1】DD87665

【特許文献2】DD109031

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0031】

本発明は、従来技術の上述の欠点および問題を回避しようとし、その目的として、1つの銅電解槽だけでなく、(従来の)複数の銅電解槽を動作させる方法であって、従来技術のものよりも高い電流密度、それゆえ高い電流収率が可能であるが、ただし、例えば、舞い上げられている陽極スラッジ、陽極スラッジの沈積の乱れ、または、不十分な防止剤(反応抑制剤)の配分によっても、陰極の品質が損なわれないような方法も提供する。同様に、電解槽の広範囲の変更と、電解槽内の高価な設備の導入を避けるべきである。

30

【0032】

第1の態様において、上記目的は、電解液が、電解液流入口を通して、水平方向に、かつ電極に平行に、それぞれの電極ギャップ内に0.3~1.0m/sの速度で、つねにこれらの電極の下3分の1の高さに注入されるが、その場合、陰極板が電解液流入口の方向に対して固定状態に配置されているような前述の種類の方法で達成される。

40

【0033】

その結果、電解液から電極への最大の相対運動に基づいて、電解槽内の流れ制御が最適化され、このことは、有利にも、流体力学境界層を減らし、電解液の濃度と温度を均等にし、防止剤(反応抑制剤)をより良く配分し、とりわけ、限界電流密度を高くする。

【0034】

陽極と陰極の間では、自然対流の結果として、陰極の近くに電解液の上方移動が発生し、また、陽極の近くに下方移動が発生する。これらの電極間には、図1に示される流速分布が存在する。陰極表面のすぐ近くで、電解液の流速がさらに速くなると、陰極上の銅の沈積が改善され、かつ/または増すことになるが、しかるに、陽極表面上の流速が遅くなると、同時に、陽極スラッジの沈殿が促進される。

50

## 【0035】

好ましい実施形態では、電解液が、0.3～0.6 m/s の速度で電解槽に注入される。

## 【0036】

電解液が普通で、かつ実例で使用されるように、電解槽の前側では電解液を流出させずに、長手方向の側で電解液を流出させる場合には、この方法のさらなる改善が可能である。

## 【0037】

特に、本発明による方法は、すでにある電解槽においても、大した労力もいらず、また既存の機器の変更もほとんどなく実行できるというさらなる利点がある。

10

## 【0038】

本発明の他の態様により、垂直方向に、かつ互いに平行に配置された複数の陽極板と陰極板、長手方向の電解液流入口、および電解液流出口を含む銅電解槽が提供され、上記電解液流入口が、前記電解槽の長手方向の壁に沿って、電極の下端縁のエリアにまで入り込む閉鎖流入ボックスを含み、しかも、その閉鎖流入ボックスを電解槽の前側に引っ掛けて、電解液供給源に連結することができ、また、閉鎖流入ボックスが、電極の高さの下3分の1にまたがるエリアで、それぞれの場合に電極ギャップに対応するエリアに方向づけられた電解液供給用の少なくとも1つの開口（特に、ノズル）を備えるだけでなく、それぞれの陰極板を固定状態に配置する手段も備えていることを特徴とする。

## 【0039】

20

好ましくは、上記陰極板を固定状態に配置する手段は、垂直方向に案内する手段として設計されている。

## 【0040】

好ましい実施形態により、垂直方向に案内する手段は、円形の円板またはホイールとして設計され、それぞれの場合に、互いに隣り合わせて配置され、かつ互いに間隔が置かれている2つの円板またはホイールの間のそれぞれの中心に陰極板が置かれる。

## 【0041】

電解槽の可能な設計により、電解液流出口は、前側に配置される。しかしながら、有利には、電解液流出口は、長手方向の側にも配置されることがある。

## 【0042】

30

本発明による電解槽内に用いられる電解液流入ボックスは、有利には、すでにある従来の電解槽内でも使用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0043】

【図1a】図1aは、電極間の流速分布を示す図である。

【図1b】図1bは、電極間の流速分布を示す図である。

【図1c】図1cは、電極間の流速分布を示す図である。

【図2】図2は、本発明の銅電解槽を示す図である。

【図3】図3は、閉鎖流入ボックスの下部エリアを示す図である。

【図4】図4は、円板またはホイール8と陰極板9を示す図である。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0044】

以下では、図面だけでなく、例示として、本発明をさらに詳しく図解する。

## 【0045】

図2は、本発明による銅電解槽の略図を示しており、この図では、より良く区別できるように、本発明による電解液流入ボックスが、電解槽自体に対して、図中で強調されている。閉鎖流入ボックス1は、電解浴槽2の側面壁3に沿って延びており、また、実際の流入ボックスに電解液を供給し、実際の流入ボックスから電解液を除去するのに同時に役立つフッキング装置5を用いて、閉鎖流入ボックス1が、電解槽において電解浴槽2の面壁4に固定状態に引っ掛けられる。フッキング装置5の端において、閉鎖流入ボックス1が

50

、例えばフランジ継手 6 によって、電解液供給源に連結できる。

【0046】

閉鎖流入ボックス 1 は、電解槽内で、電極の下端縁のエリアまで入り込むくらい深く配置される。閉鎖流入ボックス 1 の下部エリアには、これらの電極に面する開口（特に、ノズル 7）が設けられており、また、電極ギャップに対応し、かつ電極の高さの下 3 分の 1 にまたがるそれぞれのエリアに、少なくとも 1 つの開口が設けられている（図 3）。前述の有利な流れ制御を得るために、これらの開口を通して、電解液を  $0.3 \sim 1.0 \text{ m/s}$  の速度で、電解槽において電極ギャップの下部エリアに注入する。しかしながら、この効果は、流入方向に対して設定され、かつ実際に維持された電極配置でのみ得られ、しかも、このような電極配置は、従来のやり方で電極を電解浴槽に引っ掛ける場合にはほとんど達成できないから、陰極板を、流入方向に対して固定状態に配置することが不可欠である。この目的で、それぞれの陰極板を固定状態に配置する手段が、電解槽内、もっと正確に言えば、流入ボックス 1 上に設けられる。

10

【0047】

図 3 に示される実施形態では、上記の固定状態の配置は、円形の円板またはホイール 8 として設計された陰極板を垂直方向に案内する手段で得られ、それぞれの場合に、互いに隣り合わせて配置され、かつ互いに間隔が置かれている 2 つの円板またはホイールの間のそれぞれの中心に陰極板 9 が置かれる（図 4）。しかしながら、当業者であれば、他の多くの実施形態に気づいているか、あるいは、自分の専門知識に基づいて、それらの実施形態を容易に見出すことができるであろう。

20

【0048】

（実施例）

次の例では、従来の工業銅電解槽は、上述の流入ボックスを含む本発明による電解液流入入口を備えている。

【実施例 1】

【0049】

銅板は、 $0.75 \text{ m/s}$  の流入速度と  $407 \text{ A/m}^2$  の電流密度で、工業電解槽内で生産された。全陽極期間中に、陰極電流収率は 97% を超えた。

【実施例 2】

【0050】

銅板は、 $1.0 \text{ m/s}$  の流入速度と  $498 \text{ A/m}^2$  の電流密度で、工業電解槽内で生産された。全陽極期間中に、陰極電流収率は 93% を超えた。

30

【実施例 3】

【0051】

銅板は、 $0.5 \text{ m/s}$  の流入速度と  $498 \text{ A/m}^2$  の電流密度で、工業電解槽内で生産された。全陽極期間中に、陰極電流収率は 98% を超えた。

【実施例 4】

【0052】

銅板は、 $0.67 \text{ m/s}$  の流入速度と  $543 \text{ A/m}^2$  の電流密度で、工業電解槽内で生産された。全陽極期間中に、陰極電流収率は 95% を超えた。

40

【0053】

表 1 では、さらなる試験の動作条件と結果が示されている。

【0054】

【表 1】

試験番号	i	Q	v	$\eta_1$ 期間	$\eta_2$ 期間
	A/m <sup>2</sup> で表す	l/分で表す	m/s で表す	%で表す	%で表す
1	407	75	0.75	93.92	95.01
2	407	75	0.5	97.24	98.15
3	407	75	0.5	99.46	98.35
4	407	75	0.5	97.49	96.27
4a	407	75	0.5	92.1	93.77
5	498	150	1	98.99	93.47
6	498	75	0.5	99.55	99.28
7	498	100	0.67	99.53	99.13
8	543	100	0.67	98.18	97.59

10

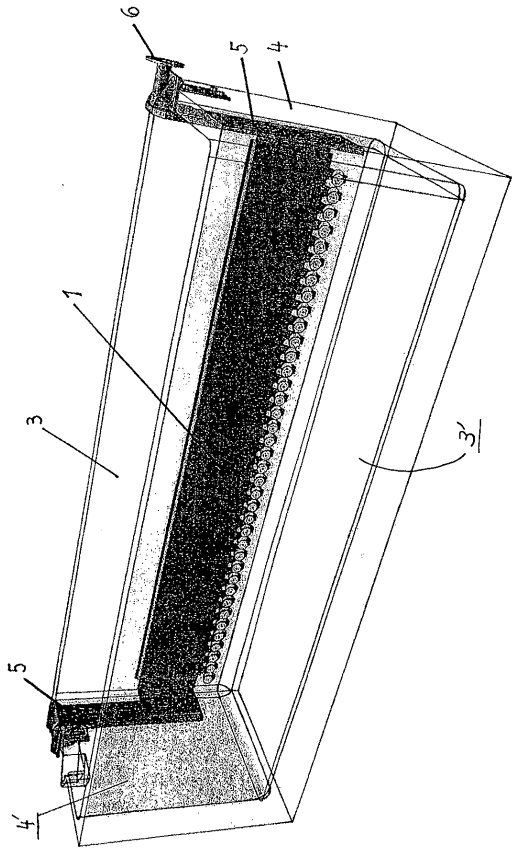
## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 5 】

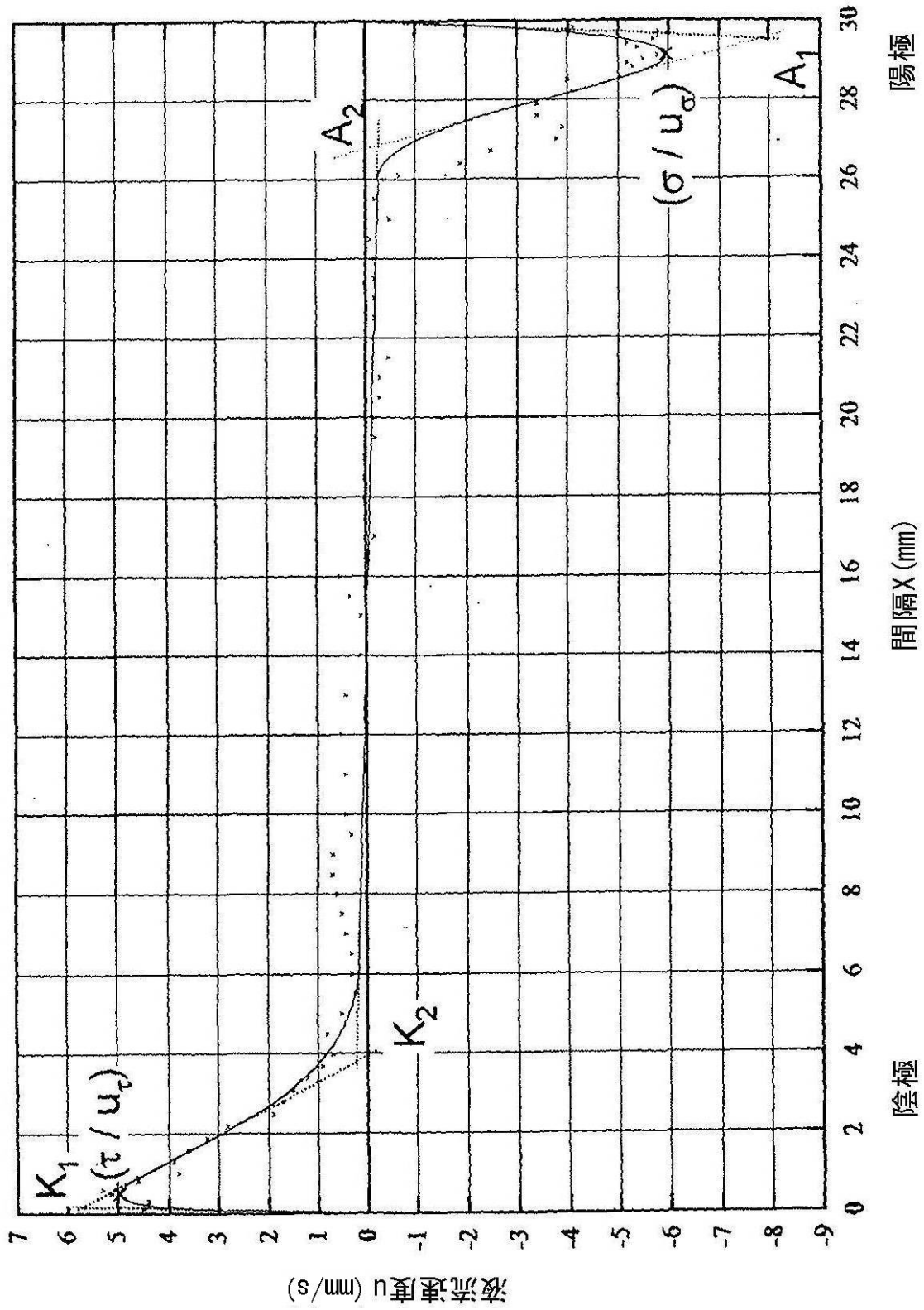
- 1 閉鎖流入ボックス
- 3 側面壁
- 4 面壁
- 5 フッキング装置
- 6 フランジ継手
- 7 ノズル
- 8 円板またはホイール
- 9 陰極板

20

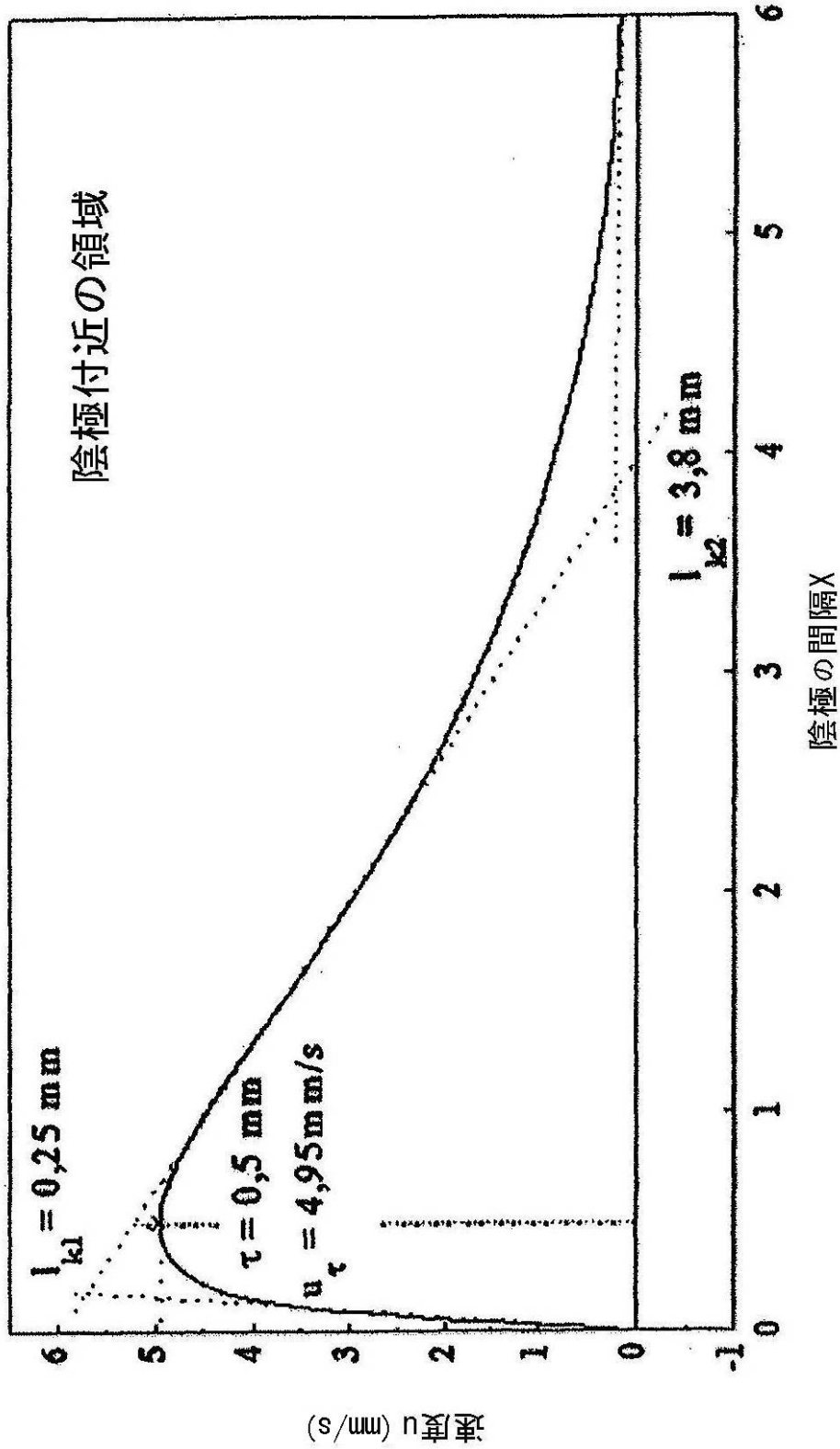
【図2】



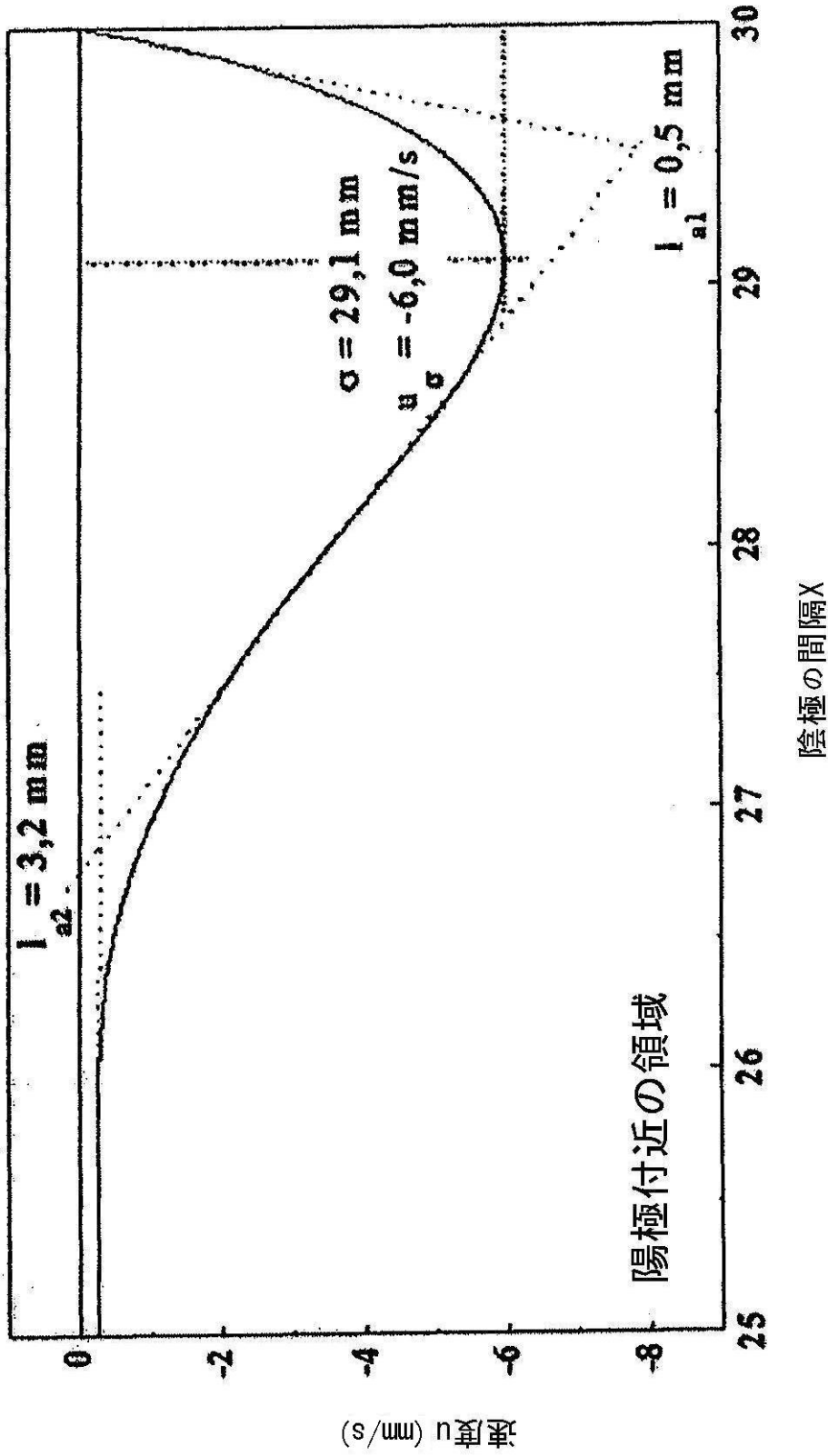
【図 1 a】



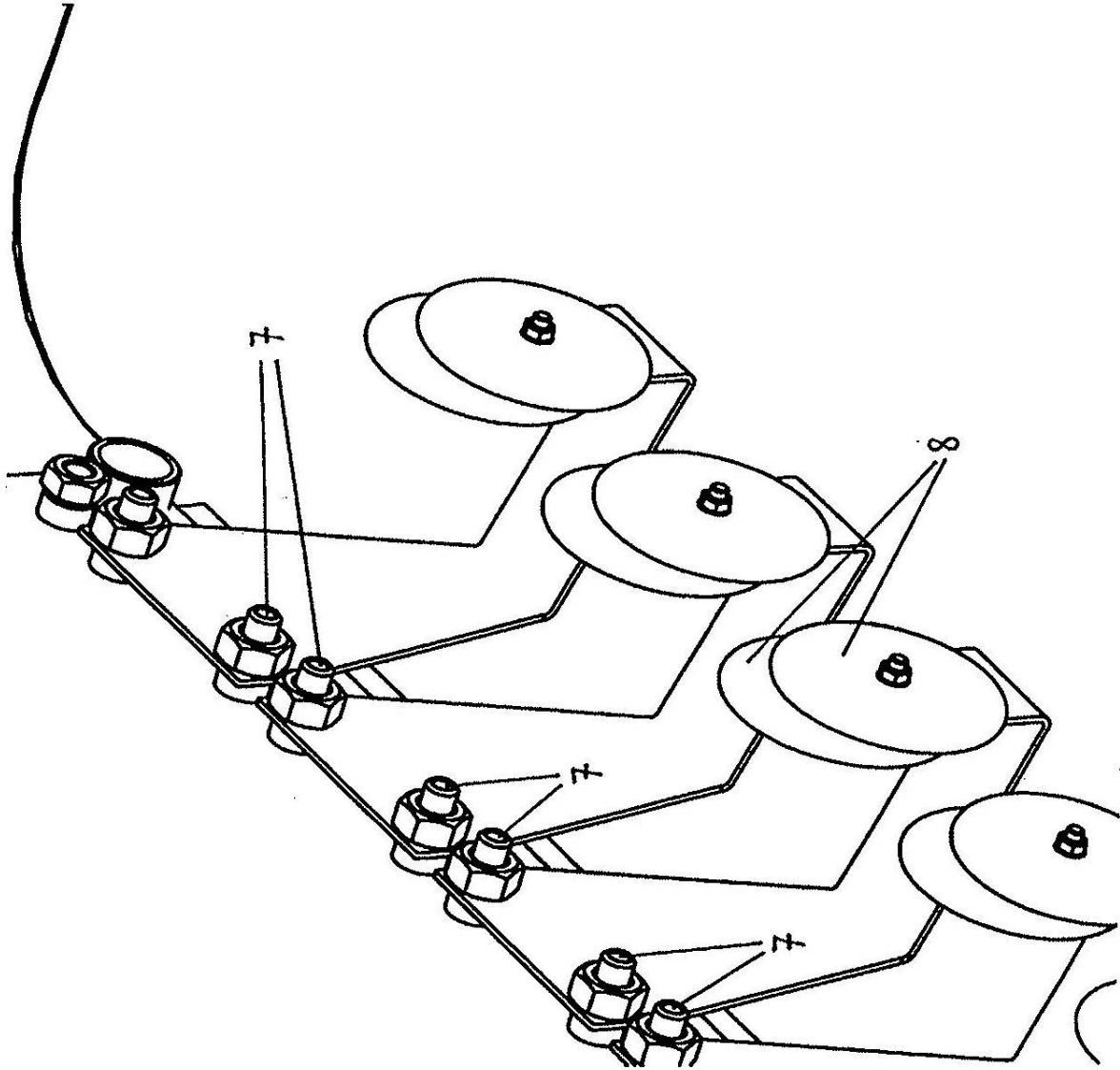
【図1b】



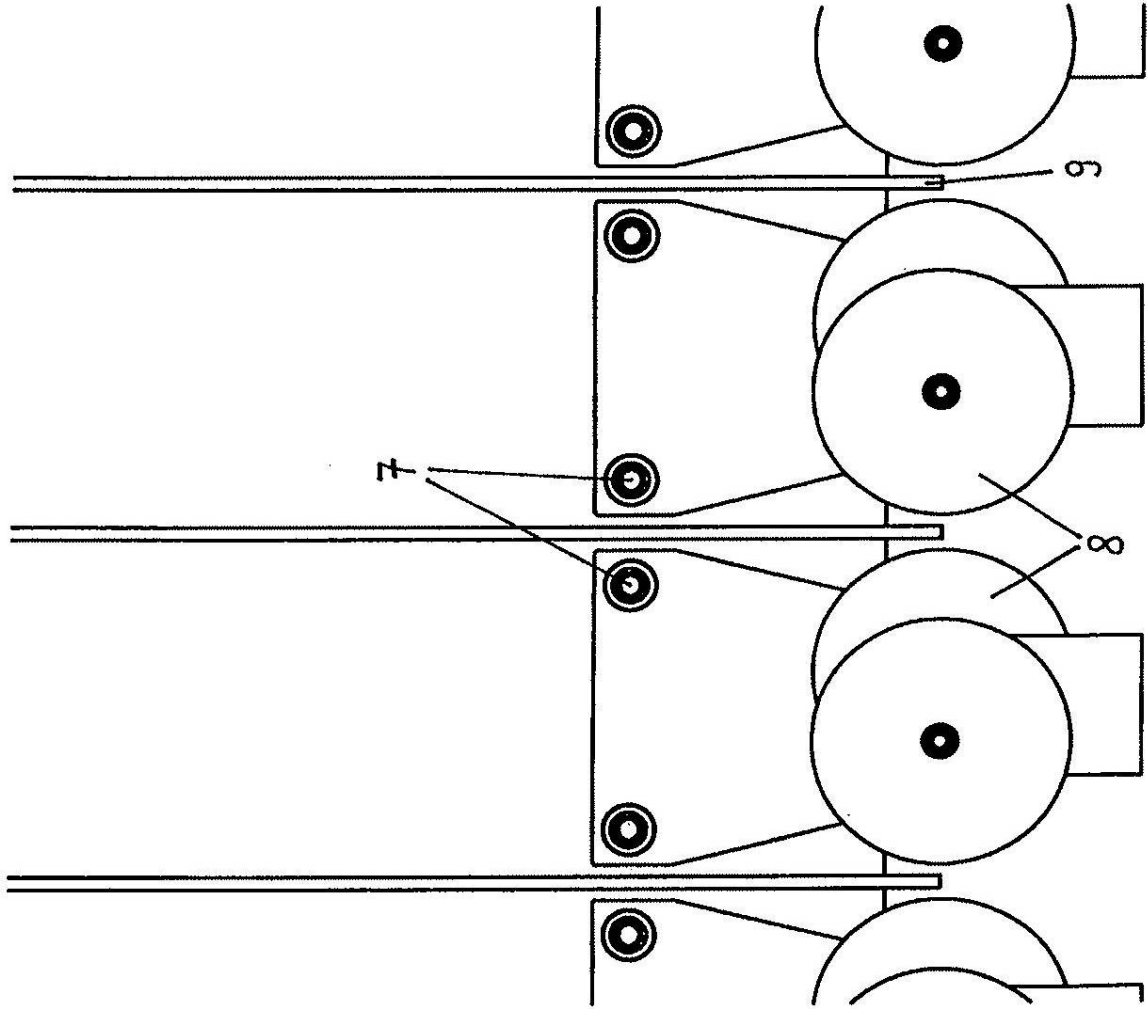
【図1c】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100156915

弁理士 伊藤 奈月

(72)発明者 フィルツヴィーザー, アンドレアス

オーストリア国 アー - 8712 プロレーブ, アウガルテンヴェーク 1

(72)発明者 フィルツヴィーザー, イーリス

オーストリア国 アー - 8712 プロレーブ, アウガルテンヴェーク 1

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開昭64-011989(JP, A)

特開昭60-121292(JP, A)

特開2002-105684(JP, A)

実開昭49-019003(JP, U)

実開平03-089166(JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 1/00-7/08