(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189825 B
(45)授权公告日 2017.12.01

(21)申请号 201480019098.3

(22)申请日 2014.04.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105189825 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
MI2013A000505 2013.04.04 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/056680 2014.04.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/161928 EN 2014.10.09

(73)专利权人 德诺拉工业有限公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 A·费奥鲁西 A·卡尔德拉拉
L·雅格佩蒂

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 欧阳帆

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

(56)对比文件
EP 0046447 B1,1984.05.12,
US 4786384 ,1988.11.22,
CN 1170780 A,1998.01.21,
US 4422911 ,1983.12.27,
US 6120658 A,2000.09.19,
CN 201121217 Y,2008.09.24,
US 6352622 B1,2002.03.05,
US 2001/0130038 A1,2002.09.19,
US 2003/0019760 A1,2003.01.30,

审查员 张竞赛

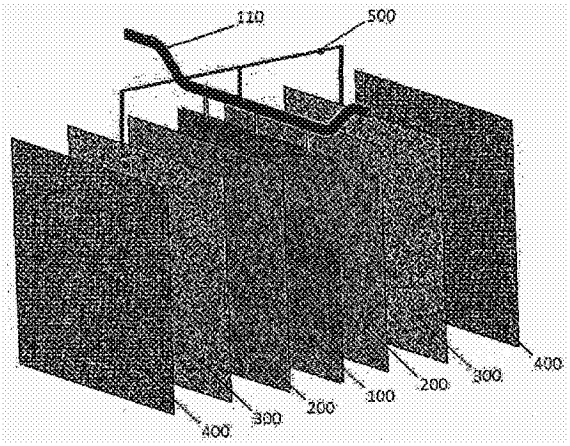
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

用于金属电解提取的电解槽

(57)摘要

本发明涉及一种金属电解提取的电解槽，装设有用于防止阴极沉积物上的树枝状晶体生长的负面作用的装置。电解槽包括多孔导电网，其位于阳极和阴极之间，能够停止树枝状晶体的生长，并避免其到达阳极表面。




CN 105189825 B

1.一种金属电解提取的电解槽，包括：

-阳极，具有对析氧反应有催化性的表面；

-阴极，适合于从电解浴中沉积金属，与所述阳极平行布置；

-导电的多孔网，置于所述阳极和所述阴极之间，电连接到所述阳极，在电流密度为450A/$m^2$的情况下所述多孔网的析氧电位比所述阳极的析氧电位高出至少100mV。

2.根据权利要求1所述的电解槽，其中所述阳极由金属基板组成，涂覆有包含贵金属氧化物的催化剂。

3.根据权利要求1所述的电解槽，其中所述多孔网由钛网或穿孔片材组成，设置有对析氧反应为催化惰性的涂层。

4.根据权利要求2所述的电解槽，其中所述多孔网由钛网或穿孔片材组成，设置有对析氧反应为催化惰性的涂层。

5.根据权利要求3或4所述的电解槽，其中所述催化惰性的涂层包括具有高于5g/$m^2$的单位载荷的锡氧化物。

6.根据权利要求1-4所述的电解槽，其中所述阳极和所述多孔网通过电阻为0.01至100Ω的电阻器电连接。

7.根据权利要求1-4所述的电解槽，还包括不导电的多孔隔离物，置于所述阳极和所述多孔网之间。

8.根据权利要求1-4所述的电解槽，其中所述阳极插入包封物中，该包封物由可渗透隔离物组成，该可渗透隔离物顶上有去雾器。

9.根据权利要求1-4所述的电解槽，其中所述阳极和所述阴极布置成相互间距为25-100mm，以及所述阳极和所述多孔网布置成相互间距为1-20mm。

10.根据权利要求2所述的电解槽，其中所述阳极由钛制成。

11.一种用于金属电解提取的电解槽的阳极装置，包括具有对析氧反应有催化性的表面的阳极，该阳极与多孔网电连接，所述多孔网在电流密度为450A/$m^2$的情况下的析氧电位比所述阳极的析氧电位高出至少100mV，所述网与所述阳极平行布置。

12.一种用于从电解浴初步提取金属的电解器，包括彼此电连接的一组根据权利要求1-10所述的电解槽。

13.一种用于从电解浴初步提取金属的电解器，包括彼此电连接的一组金属电解提取的电解槽，其中所述金属电解提取的电解槽包括根据权利要求11所述的阳极装置。

14.一种从含有亚铜和/或铜离子的溶液开始制造铜的方法，包括在根据权利要求12所述的电解器内电解该溶液。

# 用于金属电解提取的电解槽

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于金属电解提取(electrowinning)的电解槽,特别用于从离子溶液中电解生产铜和其他非铁金属。

## 背景技术

[0002] 电冶金工艺一般在包含电解浴以及多个阳极和阴极的无分隔电化学槽中进行;在这种工艺(例如电沉积铜)中,电化学反应发生在通常由不锈钢制成的阴极处,导致铜金属沉积在阴极表面上。通常阴极和阳极垂直布置,以面对面的位置交替布置。阳极固定到合适的阳极吊杆,该阳极吊杆再与和槽体一体化的正母线电接触;类似地,阴极由阴极吊杆支撑,该阴极吊杆与负母线接触。以规律间隔(通常是几天)取出阴极,从而实现收集沉积的金属。期望金属沉积物在整个阴极表面上以规律厚度生长,随着电流的通过而积累,但是已知某些金属(例如铜)会偶尔形成树枝状(dendritic)沉积物,由于它们的尖端接近面对的阳极表面,其局部以加快的更高速率生长;由于阳极和阴极间的局部距离减小,电流中的增加的部分趋向于集中在树枝状晶体的生长点,直到阴极和阳极间开始发生短路状况。这样显然导致该工艺的法拉第效率损失,因为供给电流的一部分作为短路电流而消散,而不是用来制造更多的金属。此外,建立短路状况使得时应接触点的位置局部温度升高,这又成为阳极表面损坏的原因。对于由铅片材制成的上一代阳极而言,损坏一般限于树枝状晶体尖端周围的小面积熔融;然而,当使用由涂覆催化剂的钛多孔结构(诸如网或网状片材(expanded sheet))制成的当前阳极时,情形严重得多。在此情况下,较低质量和热容量的阳极,加上较高熔点,往往涉及广泛的损坏,实际的阳极区域全部损毁。即使不发生上述情形,仍然存在打开其横过阳极网的道路的树枝状晶体的尖端可能变得焊接到其的风险,以致随后在收集产品时取出阴极成为问题。

[0003] 在更先进的一代阳极中,在包封物(envelope)内插入涂覆催化剂的钛网,该包封物由固定于框架且顶上装有除雾器的可渗透隔离物(例如阳离子交换膜或聚合物材料的多孔片材)构成,如同时存在的专利申请WO2013060786所述。在此情况下,树枝状晶体朝向阳极表面的生长使得蒙受甚至在它们到达阳极表面之前就刺穿可渗透隔离物的进一步风险,由此导致装置不可避免的破坏。

[0004] 因此,已经证明需要提供技术方案,允许防止因树枝状晶体沉积物在金属电解提取电解槽的阴极表面上不受控制生长造成的有害结果。

[0005] 发明简述

[0006] 本发明的各方面在随附的权利要求中陈述。

[0007] 一方面,本发明涉及一种金属电解提取的电解槽,包括:阳极,其具有对析氧反应有催化性的表面;和与阳极平行布置的阴极,其具有适于电解沉积金属的表面,在阳极与阴极之间布置有多孔的导电网,该网可选地通过合适尺寸的电阻器电连接到阳极,该多孔网对析氧的催化活性比阳极显著低。通过显著更低的催化活性,在这里意欲使网表面的特征为,在典型工艺条件下,例如电流密度为450A/$m^2$时,析氧电位比阳极表面高出至少100mV。

除了对于氧的阳极释放的高过电压之外，该网的特征还在于充分紧凑但多孔的结构，使得容许电解液通过而不会干扰阴极和阳极之间的离子传导。本发明人出人意料地发现通过用上述的槽设计进行电解，可能形成的树枝状晶体在到达面对的阳极表面之前即可有效停止，使得实际上阻止了其生长。作为该网表面的特征的高的阳极过电压防止其在正常的槽操作期间作为阳极工作，容许电流的路线不受干扰地继续到达阳极表面。另一方面，若树枝状晶体从阴极表面生长，只能进行到接触该网。一旦发生接触，第一种导体的电路闭合(阴极/树枝状晶体/网/阳极母线)，使得树枝状晶体朝向阳极的生长变得不利。可能有金属沉积在网的表面上，甚至能一定程度提高其导电性，使其受到短路电流通过。该网的电阻可通过选择构造材料、其尺寸(例如，在织物结构情况下线的间距和直径，在网的情况下直径和网孔)、或引入或多或少的导电插件来校正到最佳值。在一个实施例中，网可由适当厚度的碳布(carbon fabrics)制成。在另一实施例中，网可由耐腐蚀金属(例如钛)的网或者穿孔片材组成，其上具有对析氧反应催化惰性的涂层。这能够具有如下优点：依赖涂层的化学性质和厚度实现最佳电阻，留下对网或穿孔板赋予必要的机械特征的任务。在一个实施例中，该催化惰性涂层可基于锡，例如具有氧化物形式。超过特定单位载荷(超过5g/$m^2$，典型地约20g/$m^2$或更多)的锡氧化物已经证明特别适合于在对阳极析氧无催化活性情况下赋予最佳电阻。实现催化惰性涂层的其他合适材料包括钽、铌和钛，例如具有氧化物形式。在一个实施例中，通过利用校正电阻器(例如具有0.01至100Ω的电阻)来相互连接阳极和多孔网，实现短路电流的抑制。适当调节网的电阻容许装置以最大程度发挥本发明的优点地操作：非常低的电阻会导致过量电流消耗，这会稍微减少铜沉积的总产率；另一方面，该网的一定的导电性对于打破“尖端效应”(树枝状晶体生长的主要原因)和分散从树枝状晶体流出横过平面的电流是有用的，以避免其生长通过该网的孔以及在随后的阴极取出过程中机械干扰的风险。该网和串联的可选的电阻器的电阻调整的最佳点基本上取决于整个槽的尺寸，并且能被本领域技术人员容易地算出。

[0008] 在一个实施例中，电解提取电解槽包括附加的不导电的多孔隔离物，位于阳极和网之间。这能具有如下优点：在两个第一种平面导体之间放置离子导体，在与阳极关联的电流和通过网消耗的电流之间建立明确分隔。该不导电的隔离物可为绝缘材料的网、塑料材料的网、间隔物的组件或上述元件的组合。在阳极置于由可渗透隔离物组成的包封物内的情况下，如同时存在的专利申请WO2013060786所述，这种任务亦可由相同的隔离物执行。

[0009] 本领域技术人员能够根据工艺的特性和设备的整体尺寸来决定多孔网与阳极表面的最佳距离。发明人以阳极与所面向的阴极间隔25至100mm、多孔网设置成距离阳极1-20mm的槽作业，得到最佳结果。

[0010] 另一方面，本发明涉及用于从电解浴进行金属电解提取的电解器，其包括彼此电连接的一组(stack)前述电解槽，例如由彼此串联的多组电解槽平行地组成。如本领域技术人员将明白的，一组电解槽表示每个阳极被两个面对的阴极夹在中间，以其两面中的每个面界定两个相邻电解槽；然后将在阳极的每个面和相关的面对的阴极之间，交替放置多孔网和可选的非导电的多孔隔离物。

[0011] 另一方面，本发明涉及通过含离子形式的铜的溶液在上述电解器内电解来制造铜的方法。

[0012] 将参考附图描述例示本发明的一些实施方式，其唯一目的是说明不同元件相对于

本发明的所述具体实施方式的相互布置;特别地,附图并不一定按比例绘制。

[0013] 附图简述

[0014] 图1表示根据本发明的一个实施例的电解器的内部细节的分解示图。

## 具体实施方式

[0015] 图1显示构成根据本发明一个实施例的电解器的模块化的一组电解槽的最小重复单元。两个相邻电解槽由中央阳极(100)和面向它的两个阴极(400)界定;在阴极(400)和阳极(100)的两个面之间,分别放置不导电的多孔隔离物(200)和导电的多孔网(300)。经由通过阳极吊杆(110)到电解器的阳极母线(未图示)的连接装置(500)将导电的多孔网(300)与阳极(100)电连接,阳极吊杆用于悬挂阳极(100)本身。

[0016] 以下示例被包括以用于展示本发明的特定实施例,其实用性在所要求保护的数值范围内已经基本上被证实。本领域技术人员应明白,下述示例中公开的组成和技术代表发明人发现的在本发明的实践中运行良好的组成和技术;但是,基于本发明的公开内容,本领域技术人员应明白可在公开的特定实施例中进行许多改变,仍能获得相同或类似结果,而并不超出本发明的范围。

[0017] 示例1

[0018] 实验室测试活动是在单个电解提取槽内进行的,槽总横截面为170mm×170mm,高度1500mm,含有阴极和阳极。使用3mm厚、150mm宽和1000mm高的AISI316不锈钢片材作为阴极;阳极由1级钛的2mm厚、150mm宽和1000mm高的网状片材组成,以铱和钽的混合氧化物涂层活化。阴极和阳极垂直地面对面布置,外表面间隔40mm的距离。

[0019] 在阳极和阴极之间的间隙内,与阳极表面间隔10mm地放置由1级钛的0.5mm厚、150mm宽和1000mm高的网状片材构成的网,其涂覆有一层21g/$m^2$的锡氧化物,并且通过电阻为1Ω的电阻器电连接到阳极。

[0020] 在含160g/l的$H_2SO_4$和呈现为$Cu_2SO_4$的50g/l的铜的电解液的情况下操作电解槽;供给直流电67.5A,对应电流密度450A/$m^2$,开始在阳极析出氧气和在阴极沉积铜。在这种电解条件期间,通过观察气泡发展,验证阳极反应选择性地发生在阳极表面,而不是在面对的网上,这是由于锡基涂层对析氧反应具有高的过电位。这也通过测量横过网的电流(测知为零值)来证实。

[0021] 在大部分测试期间,观察到铜沉积物会不均匀,尤其是具有树枝状晶体的属性;例如一种情况下,观察到约10mm直径的树枝状晶体在阴极表面生长,继续生长直到接触该网。发展树枝状晶体的电流经过第一种导体组成的电路消耗掉:横过接触点、涂覆锡氧化物的钛网、电阻器和到阳极母线的连接,测得电流2A,对应13A/$m^2$,此值远低于电解的电流密度450A/$m^2$。这表明电解槽的效率损失极少,尤其是和无保护网的电解槽内短路的典型情形相比。这种情况维持稳定持续约8小时,未显示重大问题。

[0022] 对比例1

[0023] 在阴极和阳极之间没有插入保护屏障的情况下重复示例1的测试。约2小时测试后,直径约12mm的树枝状晶体形成,生长直至与阳极表面接触。通过如此产生的短路的电流超过500A,这构成了所采用的整流器的限度,导致阳极结构的广泛腐蚀,形成的孔具有与树枝状晶体主体相对应的直径。然后测试被迫停止。

[0024] 前述描述并不意欲限制本发明，可在不脱离其范围的情况下按照不同实施例来使用本发明，其范围仅由所附权利要求限定。

[0025] 在本申请的整个说明书和权利要求中，术语“包括”及其变形(例如“包含”和“含有”)并不意欲排除其他元件、组件或附加工艺步骤存在。

[0026] 包含在本说明书中的文献、行动、材料、装置、物品等的讨论，其目的仅在于提供本发明的来龙去脉，并非暗示或表示任何或者全部这些事实形成了在本申请的各权利要求的优先权日之前的现有技术基础的一部分，或是为与本发明相关的领域中的公知常识。

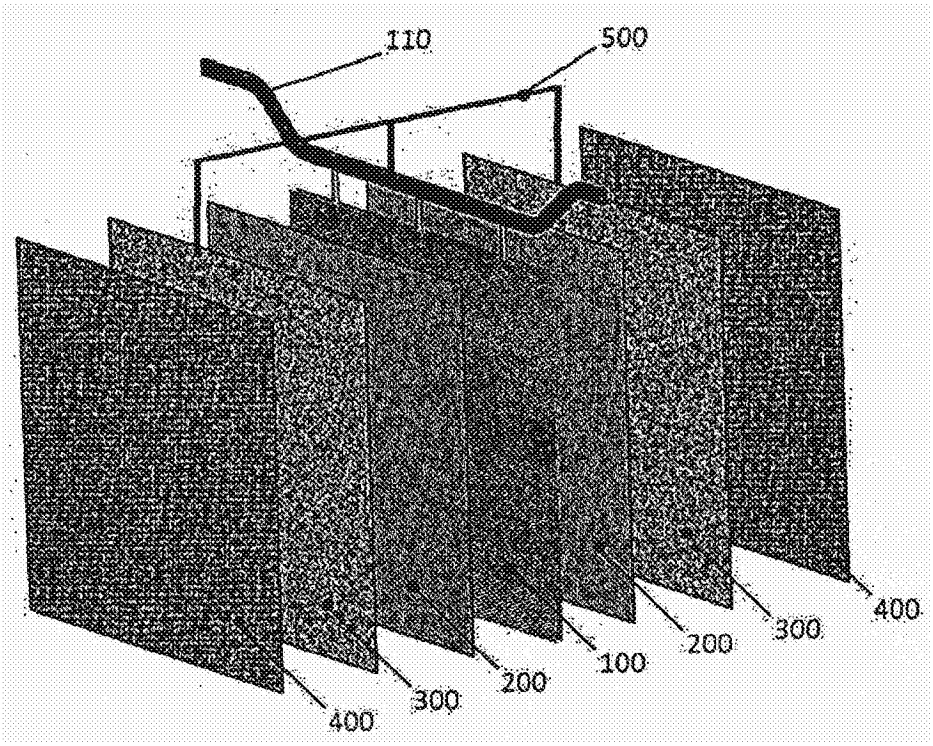



图1