

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771514 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 771514

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C25C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.05.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.05.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.11.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

27.05.1976 CA 253463

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Inco Limited, Toronto-Dominion Centre Toronto, Ontario, Canada, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Gendron, Aubrey Stewart, Canada, KANADA, (CA)

2 • Ambrose, John, Canada, KANADA, (CA)

3 • Ettel, Victor Alexander, Mississauga, Ontario L5A 3C1, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Nikkelin elektrolyyttinen erottaminen kalvottomassa kennossa

Elektrolytisk separation av nickel i en membranfri cell

77/519

Inco Limited, Toronto-Dominion Centre, Toronto, Ontario, Kanada

Nikkelin elektrolyyttinen erottaminen kalvottomassa kennossa -
Elektrolytisk separation av nickel i en membranfri cell

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää nikkelin erottamiseksi elektrolyyttisesti kalvottomassa kennossa.

Nikkeliä erotetaan tavanomaisesti elektrolyysillä kennoissa, joissa katodi on erotettu anodista kalvolla, joka voi muodostaa katodikotelon tai -pussin huokoisesta aineesta, joka ympäröi katodia. Vaikka tällaisten kalvolla varustettujen kennojen käyttäminen mahdollistaa suhteellisen suuren nikkelisaaliin (so. nikkelin poiston elektrolyytistä tämän kulkiessa kennon lävitse) saavuttamisen hyvällä virtahyötysuhteella (-tehokkuudella), on tällaisella menetelmällä monia epäkohtia. Niinpä kalvo ei ainoastaan lisää kustannuksia vaan myös kennojen kokoa; kalvot vaativat erillisten elektrolyytin syöttö-johtojen käyttämistä kullekin katodille ja katodien huolellista käsittelyä jotta vältettäisiin kalvojen repeäminen. Lisäksi kalvot vaativat suhteellisen matalia virrantiheyksiä ja tästä syystä rajoittavat nopeutta, jolla elektrolyyttinen erottaminen voidaan suorittaa.

Joitakin edellä mainituista epäkohdista voidaan välttää pelkäs-

tään sillä, että jätetään pois katodikotelo tai -pussi. On kuitenkin yleensä todettu, että kalvon eliminoiminen aiheuttaa ei-toivottavan pienenemisen sekä nikkelisaaliissa että virtahyötysuhteessa.

Esimerkiksi kanadalaisessa patenttijulkaisussa 958 371 on annettu esimerkki nikkelin elektrolyyttiseksi erottamiseksi sulfaattielektrolyytistä kalvottomassa kennossa, jossa menetelmässä nikkelisaalis on noin 1,5 g/l elektrolyytistä, jonka pH on noin 1,5. Tätä voidaan verrata aikaisempiin menetelmiin, joissa käytetään katodikoteloita ja joissa on saavutettu nikkelisaaliita suuruusluokkaa 15 tai jopa 30 g/l.

Menetelmä parannettujen nikkelisaaliiden saavuttamiseksi kalvottomassa nikkelin elektrolyysikennossa on kuvattu patenttihakemuksessamme n:o 75/0999). Tämän menetelmän olennainen piirre on tarve pitää kennon lämpötila yli 60°C, edullisesti 70-90°C, mistä on seurauksena olennaisia lämpöhäviöitä.

Esillä oleva keksintö perustuu oivallukseen, että nikkeliä voidaan elektrolyyttisesti erottaa kalvottomassa kennossa sulfaattielektrolyytistä kohtalaisen korkealla nikkelisaaliilla yli 5 g/l alemmissa lämpötiloissa, jos elektrolyytin pH pidetään alueella 2,5 - 4,5 sopivilla puskuri-lisäaineilla.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä nikkeliä erotetaan elektrolyyttisesti kalvottomassa kennossa vesipitoisesta, olennaisesti kloridittomasta, nikkeliä sisältävästä sulfaattielektrolyytistä joka sisältää vähintään 20 g/l puskuria, joka on elektrolyyttiin liukenevaa ja on orgaanista happoa, jonka dissosiaatio-pK (lämpötilassa 25°C) on 2-5 taikka tämän suolaa, happo tai suola ei saosta nikkeliä elektrolyytistä ja on kestävä kennon hapettavissa olosuhteissa ja puskuroi kennossa olevan elektrolyytin pitäen sen pH:n alueella 2,5 - 4,5, elektrolyytin lämpötila on alueella 40-60°C ja elektrolyytti tulee kennoon ja poistuu kennosta sellaisilla virtausnopeuksilla, että elektrolyyttimäärä kennossa pidetään olennaisesti vakiona ja että elektrolyytin nikkelipitoisuudesta poistetaan vähintään 5 g/l sen kulkiessa kennon lävitse.

Olennainen aines elektrolyytistä on tehokas puskuri, so. sellainen puskuri, jolla on ei ainoastaan riittävä puskurointikyky vaan myös riittävä puskurointikapasiteetti, niin että jos riittävästi puskuria on elektrolyytissä, voidaan tämän pH pitää halutulla alueella 2,5 - 4,5, edullisesti 3-4 huolimatta siitä, että muodostuu huomattavia määriä, esim. 15 g/l tai enemmän happoa elektrolyyttisen erot-

tamisen aikana. Täten bisulfaatti-ionit eivät toimi tehokkaana puskurina johtuen niiden kykenemättömyydestä puskuroida pH-arvoissa yli 2. Toiselta puolen boorihappo, vaikka sitä voi olla elektrolyytissä, ei toimi tehokkaana puskurina, koska siltä puuttuu puskurointikyky pH-arvoissa alle 5 ja lisäksi siltä puuttuu puskurointikapasiteetti muodostuneiden huomattavien happomäärien käsittelymiseksi.

Etikkahappo, propionihappo, voi-happo, meripihkahappo ja sitruunahappo sekä näiden happojen eri suolat, jotka ovat liukenevia elektrolyyttiin, ovat erityisen käyttökelpoisia puskureiksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Muihin seikkoihin, jotka voivat vaikuttaa puskurin valintaan, kuuluu höyryn paine, joka puskurilla on kennon lämpötilassa. Tarvit-tavan puskurointikapasiteetin aikaansaamiseksi, kun on saavutettava suuria nikkelisaaaliita, täytyy puskuria olla läsnä määrä, joka on vähintään 20 g/l ja edullisesti vähintään 50 g/l.

Elektrolyyttiin voi myös sisältyä reagentteja, jotka parantavat elektrolyytin johtavuutta tai erottuneen nikkelin ulkonäköä. Niinpä natriumsulfaattia määrä 0-75 g/l ja magnesiumsulfaattia määrä vähintään 0,5 g/l voi edullisesti olla läsnä elektrolyytissä.

Nikkelin erottumismäärä (-nopeus) elektrolyysikennosta riippuu muiden seikkojen ohessa elektrolyytin koostumuksesta, katodin pinta-alasta, katodivirran tiheydestä ja kennon lämpötilasta.

Menetelmää käytäntöön sovellettaessa elektrolyytin virtausnopeudet kennoon ja kennosta valitaan silmälläpitäen nikkelin erottamisnopeutta siten, että saavutetaan haluttu nikkelisaaalis vähintään 5 g/l. Katodivirtatehokkuus yleensä laskee nikkelisaaaliin kasvessa, mutta yleensä on mahdollista saavuttaa nikkelisaaaliita noin 10 g/l virtatehokkuudella 75 % tai tämän yli.

Kennoa käytetään edullisesti lämpötilassa 50 - 55°C ja pH kennossa pidetään (mitattuna toimintalämpötilassa) alueella 3-4. Hapon muodostuminen elektrolyyttisen erottamisen kuluessa pyrkii alentamaan elektrolyytin pH:ta ja kennoon viedyn metallipitoisen elektrolyytin pH on edullisesti 5-6 (mitattuna huoneen lämpötilassa), mikä auttaa puskurointiainetta neutraloimalla jonkin verran happoa, joka on läsnä kennossa jo olevassa elektrolyytissä. Metallipitoisen elektrolyytti sisältää edullisesti nikkeliä noin 40-130 g/l.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa käyttäen laajaa aluetta katodivirran tiheyksiä, esim. niinalhaisia kuin 50 ja niin korkeita kuin 1500 ampeeria katodin neliometriä kohden

(A/m²); yleensä on edullista käyttää katodivirran tiheyttä 300-1000 A/m². Johtuen katodikoteloiden poisjättämisestä ovat esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt kennot suhteellisen kompakteja, anodin ja katodin väli on tavallisesti suuruusluokkaa 2,5 - 5 cm. Käytettäessä näin pieniä välejä tulevat tehovaatimukset huomattavasti helpommiksi ja ovat verrattavissa niihin, joita esiintyy tavanomaisissa kennoissa, joissa käytetään paljon pienempiä virrantiheyksiä.

Käytetyt elektrodit voivat olla joitakin siitä laajasta elektrodivalikoimasta, joita käytetään nikkelin elektrolyyttiseen erottamiseen. Täten esimerkiksi anodina voi olla titaani levy (arkki), joka on päällystetty jalometallilla samalla kun katodina voi olla nikkelilevy (alkulevy) taikka ruostumatonta terästä tai titaania oleva levy, joka on käsitelty siten, että erottunut nikkeli tarttuu siihen halutussa määrässä.

Seuraavassa kuvataan keksintöä esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Sarja elektrolyysikokeita suoritettiin käyttäen elektrolyyttiä, joka sisälsi 85 g/l nikkeliä nikkelisulfaattina, 75 g/l natriumasetaattia (CH₃COONa.3H₂O), 75 g/l natriumsulfaattia ja 5 g/l magnesiumsulfaattia. Käytettiin kalvotonta kennoa, jossa anodina oli kaupallinen, mitoiltaan stabiloitu anodilevy, jonka pinnan ala oli 0,64 neliödesimetriä ja katodina oli nikkeli-alkulevy, jonka pinnan ala oli 1 dm² ja jonka etäisyys anodista oli 2,5 cm. Elektrolyytti vietiin kennoon pH-arvossa 5,5 (mitattuna huoneen lämpötilassa). Kennossa elektrolyytti pidettiin lämpötilassa 55 ± 2°C ja elektrolyysi toteutettiin virrantiheyden ollessa säädettyinä arvoon 500 A/m². Kokeet suoritettiin erottamisjaksoina, jotka kestivät 30 sekunnista 40 minuuttiin ja saavutetut tulokset on esitetty graafisesti oheisissa piirustuksissa kuvioissa 1-3.

Kuvio 1 kuvaa nikkelisaaliita, jotka saavutettiin kennossa ylläpidetyillä eri pH-arvoilla (mitattuna kennon lämpötilassa).

Kuvio 2 esittää virtatehokkuutta laskettuna kennojäännitteestä ja -virrasta ja erotetun nikkelin painosta, funktiona toiminta-pH:sta.

Kuvio 3 esittää samoja tietoja esitettynä käyränä, joka kuvaa virtatehokkuutta nikkelisaaliin (erotetun nikkelin) funktiona.

Kuviosta 1 havaitaan, että säätämällä elektrolyysitoimintaa pitämällä kennon pH alueella 2,5 - 4,5, saavutettiin nikkelisaaliita aina 15 g/l saakka. Kuvio 2 esittää, että vaikka virtatehokkuus

kasvoi pH-arvon laskiessa, se oli yhä noin 75 % tai enemmän tällä pH-alueella. Kaikissa tapauksissa nikkelikerrostumat todettiin tasaaisiksi, kuopattomiksi ja kirkkaiksi.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä oli käytetyllä elektrolyytillä sama koostumus kuin esimerkissä 1. Käytetty kenno poikkesi kuitenkin edellisestä siinä, että katodina oli hiekkapuhallettu titaanilevy, jonka pinnan ala oli $0,32 \text{ dm}^2$. Koe suoritettiin lämpötilassa $55 \pm 2^\circ\text{C}$, katodivirrantiheydellä 1000 A/m^2 (kennojännite $2,78 \text{ V}$) 24 tunnin ajan. Elektrolyytin virtausnopeudet kennoon ja kennosta valittiin pitämään toiminta-pH arvossa noin 3,5 ja nikkelisaaliin 10 g/l saavuttamiseksi. Laskettu virtatehokkuus oli 83 %. 24 tunnin kokeen aikana ei havaittu mitään näkyvää osoitusta argaanisen puskurin hajoamisesta anodilla.

Esimerkki 3

Käyttäen samaa elektrolyyttikoostumusta ja kennoa kuin esimerkissä 2 suoritettiin testi käyttäen alempaa kennojännitettä ($2,6 \text{ V}$) katodivirran tiheyden pitämiseksi arvossa 650 A/m^2 . Virtausnopeudet säädettiin kuitenkin pitämään toiminta-pH noin arvossa 3 lämpötilassa $55 \pm 2^\circ\text{C}$. Tuloksena oleva nikkelisaalis ja virtatehokkuus olivat $13,5 \text{ g/l}$ ja 75 %.

Esimerkki 4

Käytettiin saman koostumuksen omaavaan elektrolyyttiä ja samaa kennoa kuin esimerkissä 2 paitsi että natriumasetaatti korvattiin $80,5 \text{ g/l}$:lla natriumpropionaattia. Metallipitoinen elektrolyytti syötettiin kennoon huoneenlämpötila-pH-arvossa noin 6. Kennojännite $2,5 \text{ V}$ valittiin antamaan katodivirrantiheys 300 A/m^2 ja elektrolyytin virtausnopeudet säädettiin pitämään pH-arvo noin 4 mitattuna toimintalämpötilassa ($55 \pm 2^\circ\text{C}$). Tuloksena olevan nikkelikerrostuman todettiin kuten edellisissäkin esimerkeissä olevan kirkasta ja kuopatonta ja nikkelisaalis ja virtatehokkuus olivat 10 g/l ja 80 %.

Vertailun vuoksi mainittakoon, että suorittamalla samanlaiset kokeet kuin edellä esimerkeissä on kuvattu, mutta käyttämällä elektrolyyttiä, joka ei sisältänyt orgaanista puskuria, saatiin tulokseksi nikkelisaaliita alle 3 g/l ja virtatehokkuuksia suuruusluokkaa 40 - 60 % kysymyksessä olevilla kennolämpötiloilla, so. alle 60°C .

Edellä esitetyt esimerkit osoittavat sitä vaikutusta, joka on etikkahapon suolan (jolla on pK 4,8 lämpötilassa $25^{\circ}C$) ja propionhapon suolan (jolla on pK 4,9 lämpötilassa $25^{\circ}C$) sisällyttämisellä elektrolyyttiin. Sitruunahappo, jolla on ensimmäinen dissosiaatio arvolla pK = noin 3 huoneen lämpötilassa, on myös todettu tehokkaaksi puskuriksi, mikä mahdollistaa korkeiden nikkelisaaliiden saavuttamisen menetelmässä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä, jossa nikkeliä elektrolyyttisesti erotetaan kalvottomassa kennossa vesipitoisesta, olennaisesti kloridittomasta, nikkeliä sisältävästä sulfaattielektrolyytistä, joka sisältää vähintään 20 g/l puskuria, joka on liukenevaa elektrolyyttiin ja joka on orgaaninen happo, jonka dissosiaatio-pK on 2-5 (lämpötilassa 25°C) taikka tämän suolaa, joka happo tai suola ei saosta nikkeliä elektrolyytistä ja on vastustuskykyinen kennossa vallitseville hapettaville olosuhteille ja joka puskuri puskuroi kennossa olevan elektrolyytin pitäen sen pH:n alueella 2,5 - 4,5, jossa menetelmässä elektrolyytin lämpötila on alueella 40-60°C ja elektrolyytti tulee kennoon ja poistuu kennosta sellaisilla virtausnopeuksilla että kennossa olevan elektrolyytin määrä tulee pidetyksi olennaisesti vakiona ja että elektrolyytin nikkelipitoisuus alenee vähintään 5 g/l sen kulkiessa kennon lävitse.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että puskurina on etikkahappo, propionihappo, sitruunahappo tai näiden suola.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytin pH kennossa pidetään alueella 3-4.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nikkelin erottuminen elektrolyytistä on vähintään 10 g/l elektrolyytin kulkiessa kennon lävitse.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytti sisältää 40-130 g/l nikkeliä, vähintään 0,5 g/l magnesiumsulfaattia, 0-75 g/l natriumsulfaattia ja vähintään 50 g/l puskuria.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyyttinen erottaminen toteutetaan lämpötila-alueella 50-55°C ja katodivirran tiheydellä 300-1000 A/m².

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on olennaisesti sellainen kuin selityksessä on selitetty liittyen selityksessä kuvattuihin esimerkkeihin.

8. Nikkeli, joka on elektrolyyttisesti erotettu jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä.

Patentkrav:

1. Förfarande för elektroutvinning av nickel i en diafragmalös cell från en vattenhaltig, väsentligen kloridfri, nickelhaltig sulfatelektrolyt, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda sulfatelektrolyt innehåller åtminstone 20g/l av en buffert som är löslig i elektrolyten och utgörs av en organisk syra med en dissociation pK (vid 25°C) av 2 - 5, eller ett salt därav, att syran eller saltet icke utfäller nickel från elektrolyten och är resistent mot oxideringsförhållanden i cellen samt buffrar elektrolyten i cellen för upprätthållande av dess pH i området 2.5 - 4.5, varvid elektrolyttemperaturen ligger i området 40 - 60°C och elektrolyten intränger och lämnar cellen med sådana strömningshastigheter att volymen av elektrolyten i cellen hålls väsentligen konstant och nickelkoncentrationen i elektrolyten nedgår med åtminstone 5g/l vid passagen genom cellen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att bufferten är ättiksyra, propionsyra citronsyra eller ett salt därav.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet hos elektrolyten i cellen hålls i området 3 - 4.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att nedgången som framkallats i nickelkoncentrationen hos elektrolyten är åtminstone 10g/l vid passagen genom cellen.

5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolyten innehåller 40 - 130 g/l nickel, åtminstone 0,5 g/l magnesiumsulfat, 0 - 75 g/l natriumsulfat och åtminstone 50 g/l buffert.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektroutvinningen utföres vid en temperatur i området 50 - 55°C vid en katodströmtäthet av 300 - 1000 A/m².

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det väsentligen är som här tidigare beskrivits under hänvisning till något av proven i föregående exempel.

8. Nickel elektroutvunnet medelst förfarandet enligt något av föregående patentkrav.

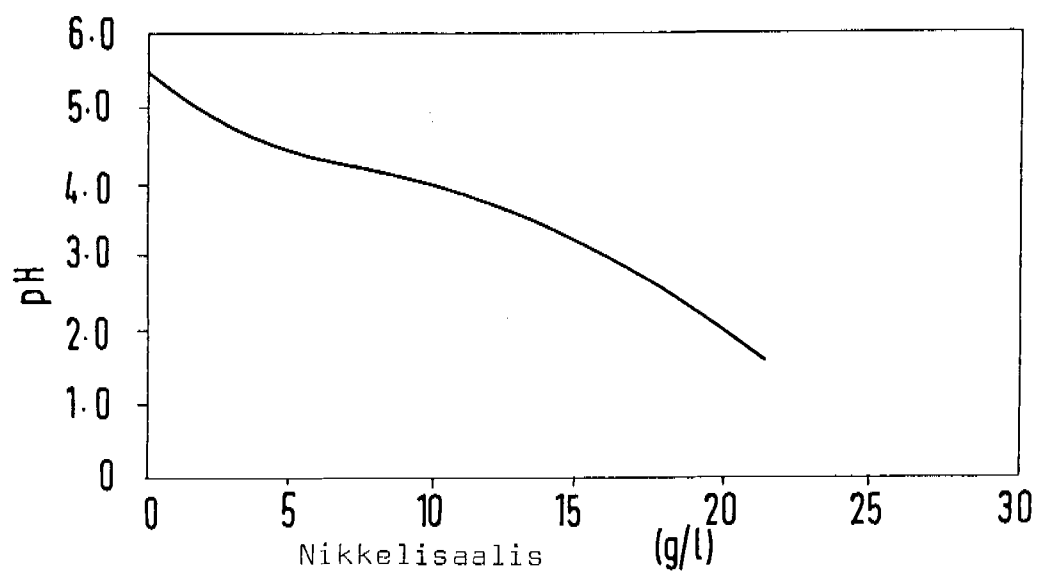


FIG.1

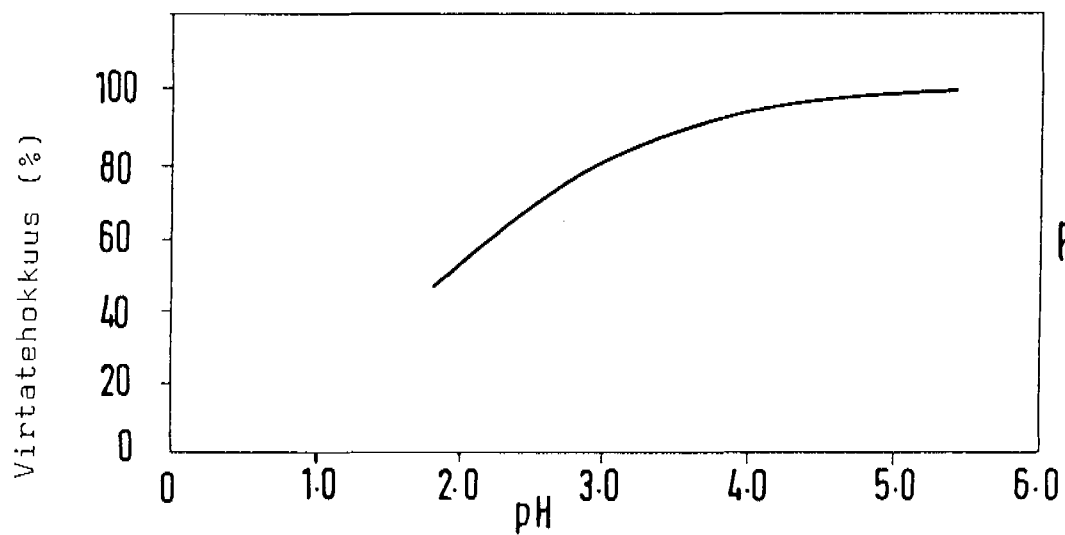


FIG.2

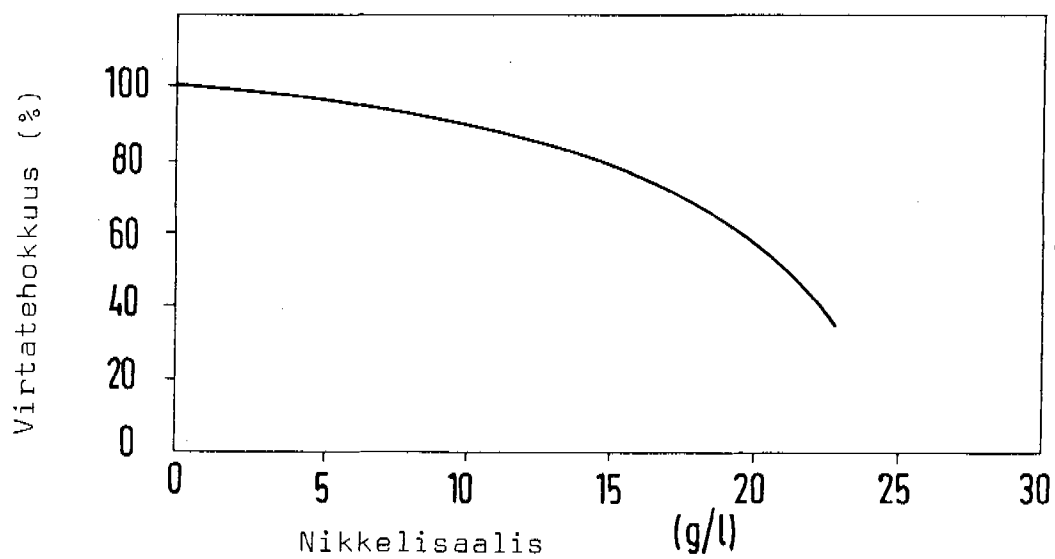


FIG.3