(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 960354 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 960354

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C25B 1/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.05.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.01.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.03.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **11.05.1995 PCT/DE1995/000643**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.05.1994 DE 4418440

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.,** Leonrodstrasse 54, 80636 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bauer, Bernd,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Menzel, Thomas,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Elektrokemiallinen menetelmä ja laite metallihydroksidien ja/tai metal lioksidihydroksidien valmistamiseksi

Elektrokemiskt förfarande och anordning för framställning av metallhyd roxider och/eller metalloxidhydroxider

Sähkökemiallinen menetelmä ja laite metallihydroksidien ja/-tai metallioksidihydroksidien valmistamiseksi. - Elektrokemiskt förfarande och anläggning för framställning av metallhydroxider och/eller metalloxidhydroxider.

Keksintö koskee sähkökemiallista menetelmää metallihydroksidien ja/tai metallioksidihydroksidien valmistamiseksi metalli-ioneista ja hydroksidi-ioneista, ja laitetta menetelmän suorittamiseksi.

Tekninen ala:

Metallihydroksideilla ja metallioksideilla on mitä laajin käyttö mitä erilaisimmilla teollisilla aloilla, siten esimerkiksi välituotteina itse metallien tai vastaavien metallioksidien valmistuksessa, jotka voidaan sitten puolestaan työstää edelleen, esimerkiksi keraamisiksi tuotteiksi ja vastaaviksi.

Sinkkihydroksideja voidaan käyttää esimerkiksi pigmenttien esivaiheina, valonjohtoaineina (esimerkiksi sähköisessä valokuvauksessa), katalysaattorin ainesosina (esimerkiksi metanolisynteesissä), valoaineina, absorptioaineina (esimerkiksi H_2S:n poistamiseen kaasuista), ja vastaavina. Tinaoksidihydraatit soveltuvat esimerkiksi katalysaattoriainesosiksi aromaattisen aineiden hapetuksessa, rauta(III)-hydroksidia käytetään esimerkiksi vedenpuhdistuksessa, farmaseuttisiin tarkoituksiin tai rautavärien valmistukseen, ja koboltti(II)hydroksidia voidaan käyttää esimerkiksi lähtöaineena sikkatiivien valmistuksessa. Metallihydroksidien ja metallioksidien useissa käytöissä ollaan tekemisissä erityisesti niiden partikkelimuodon, niiden partikkeliko'on ja niiden partikkelikokojakauman kanssa.

Siten esimerkiksi Ni(II)-hydroksidia käytetään kemiallisessa teollisuudessa peruskemikaalina keraamisten tuotteiden alal-

la, ja ennen kaikkea akkujen rakennukseen. Positiivisina elektrodeina kaupallisten sekundaarisolujen, kuten nikkeli-kadmium- ja nikkeli-rauta-batterijärjestelmien käytön ohella nikkelihydroksidia käytetään kasvavassa määrin raskasmetallittomissa, ympäristöystävillisissä nikkeli-metallihydridiakuissa. Akkujen aktiiviset komponentit ovat anodi, joka koostuu raskasmetallittomasta, hydrattavasta metalliseoksesta, ja nikkelihydroksidista koostuva katodi. Maadoituselektrodit sijoitetaan kaasutiiviiseen teräskoteloon, ja erotetaan muovimatolla. Akun mekaanisesta rakenteesta riippuen nikkelihydroksidituotteelle asetetaan erilaisia vaatimuksia morfologian ja ulkonaisen olemuksen suhteen. On saatava mahdollisimman tasainen tuote, jolla on pallomainen morfologia ja kapea partikkelikokojakauma, jotta saavutettaisiin hyvä virtauskäyttäytyminen huokoisia nikkeli-vaahtoelektrodeja täytettäessä.

Tekniikan taso:

Metallihydroksidien ja metallioksidien valmistuksessa kuvataan erilaisia tapoja saostamalla metallisuolaliuoksista alkalisessa ympäristössä. Esimerkiksi nikkelihydroksidia saostettaessa lähdetään ensi sijassa nikkelikloridista. Samoin tunnetaan saostus nikkelisulfaatti-, nikkelikarbonaatti- ja nikkelinitraattiliuoksista. Saostusaineina käytetään alkalihydroksideja, maa-alkalihydroksideja, alkalikarbonaatteja ja vesipohkaisia ammoniakkiliuoksia.

Nikkelihydroksidin valmistus alkalihydroksidin (Alkallue) kanssa sekoitetusta nikkeli(II)kloridiliuoksesta korotetussa lämpötilassa ($T \approx 70 - 80\ °C$) vastaa seuraavaa bruttokaavaa:

$$NiCl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2\ NaCl$$

Tällöin nikkeli(II)hydroksidi saostuu tilaa vievänä, geelimäisenä, vihreänä sakkana, joka sitten seisoessaan muuttuu veden poistuessa amorfiseksi tuotteeksi. Tällä tavalla saos-

tettu hydroksidi on myös kuivumisen jälkeen kolloidisessa muodossa, eikä vastaa fysikaalis-kemiallisilta ja morfologisilta ominaisuuksiltaan akuissa käyttöön toivottuja vaatimuksia.

Aivan yleisesti vastaa metallihydroksidien saostus natriumhydroksidilla metallikloridiliuoksista seuraavaa bruttokaavaa:

$$MCl_n + n\ NaOH \longrightarrow M(OH)_n\downarrow + n\ NaCl$$

Haluttu vaikutus nikkelihydroksidin fysikaalis-kemiallisiin ja morphologisiin ominaisuuksiin voi tapahtua lisäämällä ammoniakkia tuotteen muodostuksen aikana. Ammoniakki toimii kompleksointiaineena ja estää hydroksidin spontaanin saostumisen. Ammoniakki kohottaa nikkelihydroksidin liukoisuustuloa ja vähentää tämän kautta määrätyillä eduktikonsentraatioilla suhteellista ylikyllästystä. Tämä menetelmä nikkelihydroksidin valmistamiseksi suoritetaan reaktorissa (sekoitusastia- tai putkireaktori) johtamalla ylimäärän (6-kertaisen ylimäärän) ammoniakkia alkaliseen nikkelikloridiliuokseen. Puhdas tuote saadaan suodattamalla, kuivaamalla ja monivaiheisella pesuprosessilla erottamisen jälkeen uudelleen suodattamalla ja kuivaamalla. Sellaiset tuotteet eivät kuitenkaan täytä materiaalin mainittuja hiukkasmuoto-, partikkelikokojakauma- ja juoksevuusvaatimuksia.

Saostuskiteytyksen kemiallisessa menetelmässä metallihydroksidien valmistamiseksi muodostuu tämän lisäksi pakosta metallihydroksidimoolia kohden esimerkiksi n moolia NaCl:ää, kun saostus tapahtuu natriumhydroksidilla metallikloridiliuoksesta. Toisaalta ankarempien ympäristöohjeiden ja jäteveden aihaisempien raja-arvojen ja toisaalta taloudellisten näkökantojen valossa, johtuen natrumhydroksidin runsaasta kulutuksesta, ja muodostuvan suolan tuloksena olevista talletuskustannuksista, ovat suljetut tuotantokierrot tavoittelemisen arvoisia.

Esimerkiksi eräässä sellaisessa menetelmänsuorituksessa liuotetaan nikkeliä elektrolyysin avulla anodisesti metallisuolaliuokseen ja saostetaan katodisesti muodostuneilla hydroksidi-ioneilla nikkelihydroksidina. Sedimentoinnin ja erilaisten, toisiaan seuraavien pesuvaiheiden jälkeen saostettu tuote puhdistetaan vielä läsnä olevista tai saostuksessa sisään suljetuista suoloista.

Julkaisusta JP-63/247385 tunnetaan metallihydroksidien elektrolyyttinen valmistus käyttämällä perfluorattuja anioninvaihtomembraaneja ja inerttejä elektrodeja käyttämällä. Tällöin elektrolyyttinä käytetään anodipuolella sen metallin suolaa, jonka hydroksidia on määrä valmistaa, ja katodikierrossa käytetään vesipohjaista alkalista liuosta.

Verrattavissa oleva laite on kuvattu julkaisussa EP 0559590 A1. Tällöin metalli-ioneja muodostuu jatkuvasti elektrodin anodisella liukenemisella. Prosessin vaatimukset ja menetelmäparametrit, erityisesti käytettävät membraanit ja elektrolyyttiliuokset, on kuitenkin paljastettu vain riittämättömästi.

Kuvatuilla menetelmillä ei kuitenkaan saada hydroksidipartikkeleita, jotka täyttävät mainitut partikkelimuoto-, partikkelikoko-, partikkelikokojakauma- ja juoksevuusvaatimukset.

Tämän vuoksi tämän keksinnön tehtävänä on aikaansaada menetelmä, jolla voidaan valmistaa metallihydroksideja ja/tai metallioksideja, jotka ovat tiiviitä, joilla on suuret pakkaustiheydet, hyvä juoksevuus ja pallomaiset partikkelimuodot, samoin kuin kapea partikkelikokojakauma ja vakiolaatu. Lisäksi menetelmän on oltava kustannuksiltaan edullinen, yleispätevästi käytettävissä oleva ja halutusta metallihydroksidista ja/tai metallioksidihydroksidista riippumatonta. Lisäksi menetelmää on voitava käyttää jatkuvatoimisesti, eikä siinä saa syntyä sivutuotteita, joista on huolehdittava jätteenä.

Keksinnön paljastus:

Tämä tehtävä ratkaistaan sähkökemiallisella menetelmällä metallihydroksidien ja/tai metallioksidihydroksidien valmistamiseksi, jossa menetelmässä metalli-ioneja saostetaan hydroksidi-ioneilla, ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että metallihydroksidi ja/tai metallioksidihydroksidi muodostetaan kammiossa K, jota rajoittaa katodipuolelta bipolaarinen membraani, että vaaditut hydroksidi-ionit valmistetaan bipolaarisella membraanilla, jonka anioniselektiivinen kerros on järjestetty anodipuolelle, ja että metalli-ionit metalli-ionit kompleksoivan ja kammiossa K olevan aineen läsnä ollessa ja pH-arvossa > 7 johdetaan takaisin kammioon K tai muodostuvat kammiossa K.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tekniikan tasoon verrattuna se suuri etu, että muodostuu metallihydroksidi- ja/tai metallioksidihydroksidipartikkeleita, joilla on toivotut ominaisuudet (partikkelimuoto, partikkelikoko, partikkelikokojakauma, juoksevuuskäyttäytyminen), ja että vaaditut hydroksidi-ionit johdetaan takaisin vedessä dissosioitumisen kautta bipolaaristen membraanien avulla. Tämän kautta suolakuorma ja sivutuotteiden muodostuminen vähenee huomattavasti. Keksinnön mukainen menetelmä on jatkuvatoiminen menetelmä amorfisten tai pallomaisten metallihydroksidien ja/tai metallioksidihydroksidien valmistamiseksi membraanielektrolyysin avulla metallikompleksiliuoksista. Keksinnön mukaisessa menetelmässä sekoitetaan metalli-ioneja kompleksointiaineen kanssa, ja muodostuvasta kompleksiyhdisteestä saostetaan metallihydroksidi ja/tai metallioksidihydroksidi hydroksidi-ioneja lisäämällä.

Tavat keksinnön suorittamiseksi:

Metalli-ionien kammioon K johtamisen suhteen on olemassa kaksi menetelmämuunnosta.

Muunnos 1:
Ensimmäisessä muunnoksessa metalli-ionit valmistetaan galvaanisen anodin anodisella liuotuksella suoraan kammiossa K. Tätä varten kammio K on rajoitettu anodipuolelta galvaanisella anodilla, kammio K muodostaa täten anoditilan. Tämä on erotettu katoditilasta bipolaarisella membraanilla, niin että saadaan tulokseksi kaksi erillistä kiertoa. Lisäksi kammio K sisältää kompleksointiainetta, ja sillä on pH-arvo yli 7. Jos nyt asetetaan potentiaaliero, niin metalli-ionit menevät anodilla elektroneja luovuttaen liuokseen ja muodostavat ensin kompleksiyhdisteitä kompleksointiaineen kanssa. Tämän kautta estyy metallihydroksidien ja/tai metallioksidien spontaani saostuminen. Sähkökentän vaikutuksesta syntyy lisäksi bipolaarisen membraanin avulla hydroksidi-ioneja, jotka vaeltavat bipolaarisen membraanin anioniselektiivisen kerroksen läpi kammioon K. Heti kun metallihydroksidien ja/tai metallioksidien liukoisuustulo ylitetään, nämä saostuvat. Saostuminen noudattaa tällöin dynaamista tasapainoa, jolloin tapahtuu ligandin vaihto (kompleksointiaineen vaihto hydroksidiin).

Kuvion 1 lyhyt kuvaus:

Kuviossa 1 esitetään membraanikonfiguraatio menetelmämuunnosta 1 varten, jolloin pienin yksikkö koostuu katodista, bipolaarisesta membraanista ja anodista, ja jolloin bipolaarisen membraanin anioniselektiivinen kerros on järjestetty anodipuolelle. On myös mahdollista järjestää useampia soluja sarjaan pinon muotoon, jolloin vierekkäisten solujen kammioiden järjestys on käänteinen niin, että vierekkäisillä soluilla on kulloinkin yksi yhteinen elektrodi ja tulokseksi saadaan seuraava konfiguraatio. Tällöin BPM tarkoittaa bipolaarista membraania, jonka anioniselektiivinen kerros on kulloinkin järjestetty anodipuolelle. Yksikkö, jonka indeksi on n, voi toistua, jolloin n saa arvoja välillä 0 ja 100.

katodi-BPM-(anodi-BPM-katodi-BPM-)$_n$anodi

Katolyyttinä voidaan käyttää alkaliliuoksia, kuten esimerkiksi natrium- tai kaliumhydroksidiliuosta. Menetelmän taloudellisuuden kannalta on tällöin eduksi, jos liuoksella on itsellään suuri johtokyky ja käytetyn hydroksidiliuoksen kationi tulee samoin käyttöön anodipuolella. Itse katodi voi koostua esimerkiksi nuorrutetusta teräksestä, platinoidusta titaanista, nikkelistä tai nikkeliseoksesta.

Anolyytin koostumus menetelmämuunnoksessa 1, ts. kammion K sisältö, saadaan tulokseksi metallihydroksidien ja/tai metallioksidien valmistukseen käytetyistä edukteista. Nämä ovat kompleksointiaineita samoin kuin suolaa johtokyvyn parantamiseksi (esimerkiksi NaCl:ää). Metallien anodisen liukenemisen parantamiseksi voidaan lisätä vähäisiä sulfaatti-ionimääriä, edullisesti sen metallin sulfaattina, jonka hydroksidia ja/-tai oksidihydroksidia on määrä valmistaa.

Pallomaisen tuotteen muodostuminen määräytyy tällöin oleellisesti saostusolosuhteista, ts. yksittäisten komponenttien konsentraatiosta ja lämpötilaohjauksesta anodikierrossa. Saostettu tuote voidaan sitten erottaa jatkuvatoimisesti anolyyttikierrosta. Tämä erotus on menetelmäteknisesti yksinkertaisesti suoritettavissa, ja voidaan suorittaa muodostuneen tuotteen ja liuottimen suuren tiheyseron perusteella sedimentointiastiassa. Yhtenäisen hiukkaskoon omaavan tuotteen erottamiseksi erotus voi tapahtua suodatusvaiheen (mikrosuodatus) kautta. Tämän menetelmämuunnoksen oleellinen etu on, että yksittäiset lisämenetelmävaiheet eri eduktien takaisinsaamiseksi jäävät pois, koska ne pysyvät anolyyttikierrossa.

Menetelmämuunnos 1 on käyttökelpoinen kaikille niille metalleille, jotka ovat anodisesti liuotettavissa ja alkalisessa ympäristössä kompleksoitavissa. Yleisyyttä rajoittamatta näitä ovat esimerkiksi Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd ja U, jolloin Co ja Ni ovat aivan erikoisen edullisia.

Muunnos 2:
Toisessa muunnoksessa johdetaan kammion K anodipuolella viereiseen ja tästä kationinvaihtomembraanilla erotettuun kammioon K_1 metalli-ioneja, joko metallisuolojen muodossa tai liuottamalla metallit happamassa ympäristössä. Kammio K sisältää kompleksointiainetta, ja sen pH-arvo on yli 7. Jod nyt käytetään potentiaalieroa, niin metallikationit vaeltavat sähkökentän vaikutuksesta kationinvaihtomembraani läpi kammiosta K_1 kammioon K. Siellä ne muodostavat yhdessä kompleksointiaineen kanssa ensin metallikompleksiyhdisteitä. Lisäksi muodostuu sähkökentän vaikutuksesta bipolaarisen membraanin avulla hydroksidi-ioneita, jotka samoin vaeltavat bipolaarisen membraanin anioniselektiivisen kerroksen läpi kammioon K. Heti kun metallihydroksidin liukoisuustulo ylitetään, tämä saostuu.

Kuvion 2 lyhyt kuvaus:

Kuviossa 2 esitetään menetelmämuunnoksen 2 membraanikonfiguraatio. Tämä muunnos esittää elektrodialyysiä bipolaarisella membraanilla kolmikammioprosessissa. BPM tarkoittaa bipolaarista membraania, AAT anioninvaihtomembraania, ja KAT kationinvaihtomembraania. Yksikkö, jonka indeksi on n, voi toistua, jolloin n saa arvoja välillä 1 ja 50.

$$\text{KATODI-(BPM-KAT-AAT-)}_n\text{BPM-KAT-ANODI}$$

Suoraan ennen anodia on muodostettu erikoisesti kationinvaihtomembraani niin, että on luotu lisäkammio ennen anodia. Tämä toimii ensi sijassa sitä varten, ettei anodisesti muodostunut happi tuhoa bipolaarisen membraanin anioniselektiivistä kerrosta.

Suolaliuos johdetaan toistuvan yksikön keskikammioon (diluaattiin). Elektrodeille asetetun potentiaalin ajavan voiman alaisena metalli-ionit siirtyvät kationinvaihtomembraanin kautta emäksiseen konsentraattiin. Toistuvan yksikön happa-

massa konsentraatissa saadaan talteen metallin liuotukseen välttämätön mineraalihappo.

Katolyyttinä voidaan jälleen käyttää alkaliliuoksia, kuten esimerkiksi natrium- tai kaliumhydroksidiliuosta. Myös tässä on menetelmän taloudellisuudelle eduksi, että itse liuoksella on hyvä johtokyky, ja että käytetyn emäsliuoksen kationi tulee samoin käyttöön anodipuolella. Itse katodi voi koostua esimerkiksi nuorrutetusta teräksestä, platinoidusta titaanista, nikkelistä tai nikkeliseoksesta.

Kammion K sisältö saadaan jälleen tulokseksi metallihydroksidien ja/tai metallioksidien valmistukseen käyteistä edukteista. Näitä ovat kompleksointiaine samoin kuin suola johtokyvyn parantamiseksi (esimerkiksi NaCl). Voi olla lisätty pieniä sulfaatti-ionimääriä, edullisesti sen metallin sulfaatin muodossa, jonka hydroksidia ja/tai oksidihydroksidia on määrä valmistaa.

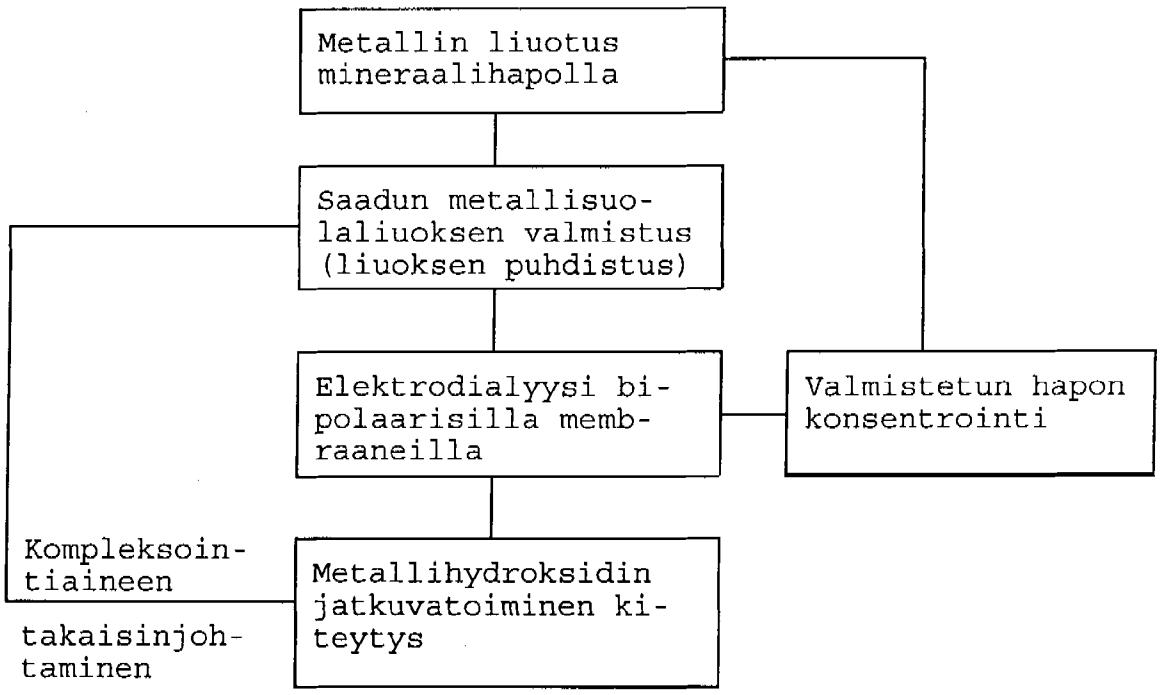
Pallomaisen tuotteen muodostuminen määräytyy tällöin jälleen oleellisesti saostusolosuhteista, ts. yksittäisten komponenttien konsentraatiosta ja lämpötilaohjauksesta kammion K kierrossa. Saostunut tuote voidaan erottaa jatkuvatoimisesti tästä kierrosta. Erottaminen on menetelmäteknisesti helposti suoritettavissa, ja voidaan suorittaa muodostuneen tuotteen ja liuottimen välisen suuren tiheyseron perusteella sedimentointiastiassa. Yhtenäisen hiukkaskoon omaavan tuotteen erottamiseksi erotus voi tapahtua suodatusvaiheen (mikrosuodatus) kautta. Tämän menetelmämuunnoksen oleellinen etu on, että yksittäiset lisämenetelmävaiheet eri eduktien takaisinsaamiseksi jäävät pois, koska ne pysyvät kammion K kierrossa.

Menetelmämuunnosta 2 voidaan käyttää kaikille niille metalleille, jotka ovat kompleksoitavissa alkalisessa ympäristössä. Yleisyyttä rajoittamatta näitä ovat esimerkiksi Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd ja U, jolloin Co ja Ni ovat aivan erityisen edullisia.

Tavallisesti elektrolyysissä tai membraanielektrolyysissä käytetyt galvaaniset nikkelianodit kytketään katodiksi. Kun elektrodien mekaaninen stabiilisuus ei enää riitä, niin näistä on huolehdittava jätteenä. Menetelmämuunnosten 1 ja 2 yhdistelmän kautta on nyt tullut mahdolliseksi parantaa kokonaisprosessin taloudellisuutta. Tätä varten valmistetaan ensin muunnoksen 1 mukaan metalli-ioneja galvaanisen anodin anodisella liuotuksella. Jos tämä on kulunut loppuun, niin elektrodi liuotetaan neutraalihapon avulla, ja syntyy metallisuolaliuosta, joka käsitellään edelleen keksinnön mukaisen menetelmän muunnoksen 2 avulla. Taloudelliselta kannalta tarkasteltuna tapahtuu täten käytetyn metallin täydellinen hyödyntäminen vastaavien hydroksidien ja/tai oksidihydroksidien valmistamiseksi.

Lisäksi voidaan menetelmämuunnos 2 valita myös, mikäli hyvin puhtaiden galvaaniset metallianodien kustannukset olisivat hyvin suuret. Tällöin metallia voidaan käyttää myös muussa muodossa, ts. vähemmän puhtaassa muodossa raaka-aineena.

Seuraava on menetelmämuunnoksen 2 mukainen virtauskaavio elektrodialyysistä bipolaarisilla membraaneilla metallihydroksidien tuottamiseksi



Käytetyn kompleksointiaineen tyyppi valitaan kompleksoitavan metallin tyypin mukaan. Ammattimies pystyy tietämyksensä perusteella valitsemaan kulloisillekin metalli-ioneille sopivat kompleksointiaineet. Lisäksi on mahdollista käyttää kompleksointiaineseoksia.

Edullisia kompleksointiaineita ovat ammoniakki tai yleisen kaavan I mukaiset amiinit,



(I)

jossa ryhmillä on seuraava merkitys:

R' = vety, alkyyli tai aryyli, joissa on kulloinkin 1 - 6 hiiliatomia;
R" = alkyyli tai aryyli, joissa on kulloinkin 1 - 6 hiiliatomia.

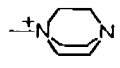
Yleisyyttä rajoittamatta ovat keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseen sopivia amiineja butyylimetyyliamiini, butyyli-

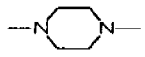
etyyliamiini, butyylipropyyliamiini, dibutyyliamiini, dietyyliamiini, dimetyyliamiini, dipropyyliamiini, etyylimetyyliamiini, etyylipropyyliamiini, metyylipropyyliamiini, metyyliamiini, etyyliamiini, propyyliamiini ja butyyliamiini.

Edullisia bipolaarisia membraaneja keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseenovat sellaiset, joissa on anioniselektiivinen kerros polymeeristen alkylointiaineiden ja monomeeristen amiinine, tai polymeeristen amiinien ja monomeeristen alkylointiaineiden, tai polymeeristen alkylointiaineiden ja polymeeristen amiinien pohjalta. Lisäksi ovat edullisia bipolaariset membraanit, joissa on anioniselektiivinen kerros yhden tai usean $-CHCl_2$-ryhmän sisältävien polymeerien pohjalta tai $-CHCl_2$-ryhmiä sisältävien polymeerien ja $-CHCl_2$-ryhmiä sisältämättömien polymeerien seoksen pohjalta. Nämä polymeerit, joissa on tai ei ole $-CHCl_2$-ryhmiä, ovat edullisesti polysulfoneita, polyeetterisulfoneita, poly(p-fenyleenisulfoneita), polystyreenejä, polyfenyleenioksideja, poly(2,6-dimetyylifenyylieettereitä), polyfenyleenisulfideja, polyeetteriketoneita (PEK), polyeetterieetteriketoneita (PEEK) tai Polyeetterieetteriketoniketoneita (PEEKK). Sellaiset bipolaariset membraanit kuvataan mitä yksityiskohtaisimmin julkaisussa DE 4211267 A1 samoin kuin julkaisussa DE 4026154 A1. Viitataan nimenomaisesti näiden molempien julkaisujen esityksiin.

Lisäksi ovat edullisia bipolaariset membraanit, joissa on anioniselektiivinen kerros DABCO:n (1,4-diatsabisyklo-[2.2.2]oktaani), 1,3-bis(dimetyyliamino-2,2-dimetyylipropaani) tai muun diamiinin pohjalta, joka pystyy muodostamaan alkalistabiileja, kvaternäärisiä ammoniumioneja ja jossa monokvaternisointi on suotuisampaa biskvaternisointiin verrattuna erilaisen nukleofilian vähintään Δ pKa> 1,0 kautta. Sellaiset membraanit kuvataan myös mitä yksityiskohtaisimmin julkaisussa DE 4211267 A1 samoin kuin julkaisussa DE 4026154

A1, ja niissä on merkittävää ryhmät



ja/tai sillat  ja/tai  anioniselektiivisessä kerroksessa. Sellaiset bipolaariset membraanit ovat äärimmäisen alkalistabiileja ja sen vuoksi keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttöön erityisen hyvin sopivia.

Muunnoksen 1 mukaista keksinnön mukaista menetelmää selitetään lähemmin nikkelihydroksidinvalmistusesimerkissä.

Elektrolyttikoostumus	:	
Anolyytti	:	16,5 mmol/l $NiSO_4$
		220 ml NH_3 (25-%:ista)
		2 mol/l NaCl
Katolyytti	:	1 mol/l NaOH
Menetelmäolosuhteet	:	
Anodi	:	sähkökemiallisesti valmistettu puhdasnikkelielektrodi
Katodi	:	platinoitu titaani
T	:	323 K
Virtatiheys i	:	107 mA/cm^2
Jännitehäviö U	:	2,75 V
Kammion korkeus	:	kulloinkin 2 mm
Ylivirtausnopeus	>	10 cm/s
pH-arvo anolyytissä	:	10,5 - 11,5

Galvanostaattisissa olosuhteissa muodostuu ensin voimakkaansininen heksammiinikompleksi. Nikkelin liuetessa kasvavassa määrin anodisesti tästä muodostuu erityistä vihreää nikkelihydroksidia, joka saostuu liukoisuusrajan ylitettäessä.

Kuvion 3 lyhyt kuvaus:

Kuviossa 3 esitetään eräs sopiva laite muunnoksen 1 mukaisen, keksinnön mukaisen menetelmän suorittamiseen. Tällä laitteella on mahdollista jatkuvatoiminen prosessin suoritus integroidulla tuotteen muodostuksella ja sen erotuksella. Laite koostuu oleellisesti sylinterimäisestä päägeometriasta, jossa

on laskuputken ympärille saatettu sisäelektrodi. Tämä on erikoisesti katodi. Katodimateriaalina voidaan käyttää jalote-rästä, nikkeliä tai platinoitua metallia. Sisäelektrodin keskellä on ulostulo, joka on varustettu laskuputkella. Ulkoinen rajoitus, ts. ulkosylinteri, on toinen elektrodi. Tämä on erikoisesti galvaaninen anodi. Molempien elektrodien välissä sylinterimäisessä osassa on bipolaarinen membraani, jossa on anodipuolelle järjestetty anioniselektiivinen kerros, niin että muodostuu kaksi erillistä nestetilaa. Sisäelektroditilassa on pinnalla kaksi aukkoa, jonka kautta elektrolyytin, erikoisesti anolyytin syöttö ja poisto tapahtuu. Katoditilan sylinterimäinen osa voi edelleen olla varustettu johtogeometrioilla kammion hyvän läpivirtauksen ja katodilla muodostuneen kaasun poiston saavuttamiseksi. Nesteliuoksen syöttö ulkoelektroditilaan, erikoisesti anoditilaan, tapahtuu sylinterigeometriaan nähden tangentiaalisesti. Samoin tämä tila voi lisäksi olla vielä varustettu johto- tai rihlasiivillä. Tähän sylinterimäiseen osaan liittyy kiilamainen osa niin, että nesteen tyhjennykseen on kaksi mahdollisuutta, ts. alempi poisto tai ylempi ylijuoksu. Tämän keksinnön mukaisen laitteen toimintatapa anoditilassa suspendoidun partikkelin lajittelun (Klasierung) suhteen on hydrosykloniin verrattavissa, samoin hydrodynaamiset olosuhteet. Partikkelin erotus hydrosyklonia käyttäen tapahtuu keskipakoiskentässä, ts. sylinterimäisen pään säde määrää erotetun partikkelin suuruuden sen tiheydestä riippuen.

Metallihydroksidin ja/tai metallihydroksidin jatkuvatoimista tuotantoa varten saadaan nut tulokseksi seuraava menetelmänsuoritus, jolloin sisempi elektrodi onm tässä katodi, ja ulompi on anodi:
Molempiin elektrodeihin kytketään sähkökenttä. Metallikompleksin muodostuminen edellä kuvatulla anodisella liukenemisella ja eri aineiden reaktio tapahtuu laitteen sylinterimäisessä osassa. Tuotelaatua vastaavasti, ts. metallihydroksidihiukkasen kokoa vastaavasti, valituilla laitteen geometrisilla mitoilla muodostuneen tuotteen erotus tapahtuu laitteen

kartionmuotoisessa osassa. Liuoksen pääosa, jossa on liian pieniä partikkeleita, pidätetään ylemmän poiston avulla kierrossa ja kierrätetään uudelleen, kun taas pienempi osavirta, jolla on vastaava hiukkaskoko, poistetaan alemman poiston kautta. Anodikammion umpeenkasvu tai peitekerroksen muodostuminen membraanille on membraanipinnalla vallitsevan suhteellisesti suuremman kehänopeuden kautta edellä kuvattuun tavanomaiseen geometriaan verrattuna pitkälle estetty. Galvaanisen anodin liukeneminen etenee määritellyn virtausmuodon kautta ja verraten suuren tangentiaalinopeuden johdosta hyvin tasaisesti.

Keksinnön mukaisella laitteella voidaan suorittaa kaikki hydroksidi- ja/tai oksidihydroksidisaostukset, joiden liuottimen (enimmäkseen veden) ja hydroksidin ja/tai oksidihydroksidin väliset tiheyserot ovat riittävän suuret.

Samoin on mahdollista keksinnön mukaisen laitteen käyttö keskenään vaihdetuilla elektrodeilla, ts. katodin ollessa ulkona ja anodin ollessa sisällä. Tällöin elektrodien järjestely mukautuu kulloisenkin käyttötapauksen vaatimusten mukaan.

Patenttivaatimukset

1. Sähkökemiallinen menetelmä metallihydroksidien ja/tai metallioksidihydroksidien valmistamiseksi metalli-ioneista ja -hydroksidi-ioneista, t u n n e t t u siitä, että metallihydroksidi ja/tai metallioksidihydroksidi muodostetaan katodinpuoleisesti bipolaarisen membraanin rajoittamassa kammiossa K, että vaadittavat hydroksidi-ionit syntyvät bipolaarisen membraanin avulla, jossa on anodinpuoleisesti järjestetty anioniselektiivinen kerros, ja että metalli-ionit johdetaan kammioon K metalli-ioneja kompleksoivan ja kammiossa K olevan aineen läsnä ollessa ja pH-arvossa > 7, tai muodostetaan kammiossa K.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallionit syntyvät anodinpuoleisesti galvaanisen anodin rajoittamassa ja anoditilan muodostavassa kammiossa K galvaanista anodia liuottamalla,

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuun kulunut galvaaninen anodi liuotetaan happojen läsnä ollessa, ja että muodostuneet metalli-ionit johdetaan takaisin anodinpuoleisesti asennetun kationinvaihtomembraanin kautta edelleen erääseen kammioon K.

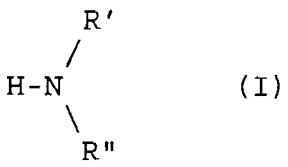
4, Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli-ionit johdetaan anodipuoleisesti järjestettyn kationinvaihtomembraanin kautta kammioon K.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli-ionit muodostetaan metallisuoloja liuottamalla tai metalleja liuottamalla.

6. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallihydroksidi ja/tai metallioksidihydroksidi muodostetaan kloridi- ja/tai sulfaatti-ionien läsnä ollessa.

7. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistetaan kammion K sisältämästä kompleksointiaineen ja metallihydroksidin ja/tai metallioksidihydroksidin sisällöstä, että tästä erotetaan metallihydroksidi ja/tai metallioksidihydroksidi, ja että kompleksointiaineen sisältämä jäännös johdetaan takaisin kammioon K.

8. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksointiaineena käytetään ammoniakkia ja/tai yhtä tai useaa yleisen kaavan (I) mukaista amiinia,



(I)

jossa ryhmillä on seuraava merkitys:
R'= vety, alkyyli tai aryyli, joissa on kulloinkin 1 - 6 hiiliatomia;
R" = alkyyli tai aryyli, joissa on kulloinkin 1 - 6 hiiliatomia.

9. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallina käytetään yhtä tai useaa joukosta Co, Ni, Cu, Fe, In, Mn, Sn, Zn, Zr, Ti, Al, Cd ja U.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallina käytetään Ni:tä ja/tai Co:ta.

11. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään bipolaarista membraania, jossa on anioniselektiivinen kerros polymeeristen alkylointiaineiden ja monomeeristen amiinien, tai polymeeristen amiinine ja monomeeristen alkylointiaineiden,

tai polymeeristen alkylointiaineiden ja polymeeristen amiinien pohjalta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään bipolaarista membraania, jossa on anioniselektiivinen kerros yhden tai useita $-CHCl_2$-ryhmiä sisältävien polymeerien pohjalta tai $-CHCl_2$-ryhmiä sisältävien ja $-CHCl_2$-ryhmiä sisältämättömien polymeerien seoksen pohjalta.

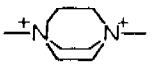
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään bipolaarista membraania, jossa on anioniselektiivinen kerros polysulfonien, polyeetterisulfonien, poly(p-fenyleenisulfonien), polystyreenie, polyfenyleenioksidien, poly(2,6-dimetyylifenyylieetterien), polyfenyleenisulfidien, polyeetteriketonien (PEK), polyeetterieetteriketonien (PEEK) tai polyeetterieetteriketoniketonien (PEEKK) pohjalta.

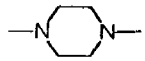
14. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 11 - 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että man käytetään bipolaarista membraania, jossa on anioniselektiivinen kerros DABCO:n (1,4-diatsabisyklo-[2.2.2]oktaani), 1,3-bis(dimetyyliamino-2,2-dimetyylipropaanin) tai muun diamiinin pohjalta, joka pystyy muodostamaan alkalistabiileja, kvaternäärisiä ammoniumioneja ja jossa monokvaternoisoitumista suositaan biskvaternisoitumiseen verrattuna erilaisella nukleofilialla vähintään Δ pKa >1,0.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään bipolaarista membraania, jossa on

anioniselektiivisessä kerroksessa  ryhmiä.

16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään bipolaarista membraa-

nia, jossa on anioniselektiivisessä kerroksessa 

ja/tai  siltoja.

17. Laite yhden tai usean patenttivaatimuksista 1, 2 ja 6 - 16 mukaisen menetelmän suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että:

- laitteella on sylinterimäinen päägeometria, johon liittyy kartiomainen geometria;
- sylinterimäisessä päässä on kaksi elektrodia, joihin voidaan kytkeä potentiaaliero;
- ulkosylinterin muodostaa elektrodi;
- laitteen keskellä, on laskuputki, jonka ympärille on asennettu toinen elektrodi, ja että tämä yltää laitteen kartiomaiseen osaan asti;
- sisäelektrodin keskellä on päästöaukko, joka on varustettu laskuputkella;
- sylinterinmuotoisessa osassa on poistoaukko, ja kartiomaisessa osassa on laskuaukko;
- anodin ja katodin välissä on bipolaarinen membraani, joka erottaa anoditilan katoditilasta;
- bipolaarisen membraanin anioniselektiivinen kerros on kääntynyt anodiin päin;
- sisäelektroditilassa on pinnalla kaksi reikää, kulloinkin yksi sisääntuloa ja ulosmenoa varten;
- ulkoelektroditilaan johtaminen tapahtuu sylinterigeometriaan nähden tangentiaalisesti;
- anodi on muodostettu galvaaniseksi anodiksi;

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että anodi muodostaa ulomman elektrodin ja katodi sisemmän.

19. Laite yhden tai usean patenttivaatimuksista 1 ja 4 - 16 mukaisen menetelmän suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sillä on seuraava membraanikonfiguraatio,

$$KATODI-(BPM-KAT-AAT-)_nBPM-KAT-ANODI$$

jossa lyhenteillä ja indekseillä on seuraava merkitys:

BPM = bipolaarinen membraani, johon on järjestetty anodinpuolisesti anioniselektiivinen kerros
AAT = anioninvaihtomembraani
KAT = kationinvaihtomembraani
n = 1 - 50

20. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 17 - 19 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että katoditila on varustettu johtogeometrioilla.

21. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 17 - 20 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että anoditila on varustettu johto- tai rihlasiivillä.

22. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 17 - 21 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että katodi koostuu jaloteräksestä, nikkelistä tai platinoidusta metallista.

23. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 17 - 22 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bipolaarisen membraanin, jossa on anioniselektiivinen kerros polymeeristen alkylointiaineiden ja monomeeristen amiinien, tai polymeeristen amiinien ja monomeeristen alkylointiaineiden, tai polymeeristen alkylointiaineiden ja polymeeristen amiinien pohjalta.

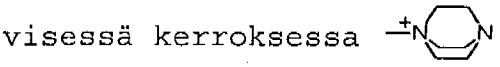
24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bipolaarisen membraanin, jossa on anioniselektiivinen kerros yhden tai useita $-CHCl_2$-ryhmiä

sisältävien polymeerien pohjalta tai -$CHCl_2$-ryhmiä sisältävien ja sisältämättömien polymeerien pohjalta.

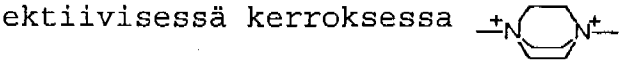
25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bipolaarisen membraanin, jossa on anioniselektiivinen kerros polysulfonien, polyeetterisulfonien, poly(p-fenyleenisulfonien), polystyreenien, polyfenyleenioksidien, poly(2,6-dimetyylifenyylieetterien), polyfenyleenisulfidien, polyeetteriketonien (PEK), polyeetterieetteriketonien (PEEK) tai polyeetterieetteriketoniketonien (PEEKK) pohjalta.

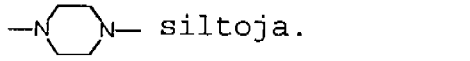
26. Yhden tai usean patenttivaatimuksista 23 - 25 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bipolaarisen membraanin, jossa on anioniselektiivinenkerros DABCO:n (1,4-diatsabisyklo-[2.2.2]oktaani), 1,3-bis(dimetyyliamino-2,2-dimetyylipropaanin) tai muun diamiinin pohjalta, joka voi muodostaa alkalistabiileja, kvarernäärisiä ammoniumioneja, ja jossa monokvaternisointia suositaan biskvaternisointiin verrattuna erilaisella nukleofiilisyydellä ainakin Δ pKa >1,0.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät bipolaarisen membraanin, jossa on

anioniselektiivisessä kerroksessa  ryhmiä.

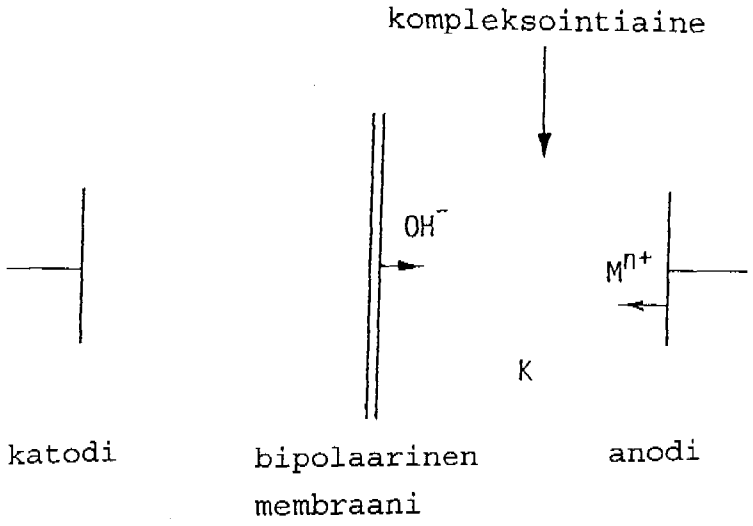
28. Patenttivaatimuksen 26 tai 27 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää bipolaarisen membraanin,

jossa on anioniselektiivisessä kerroksessa  ja/tai

 siltoja.

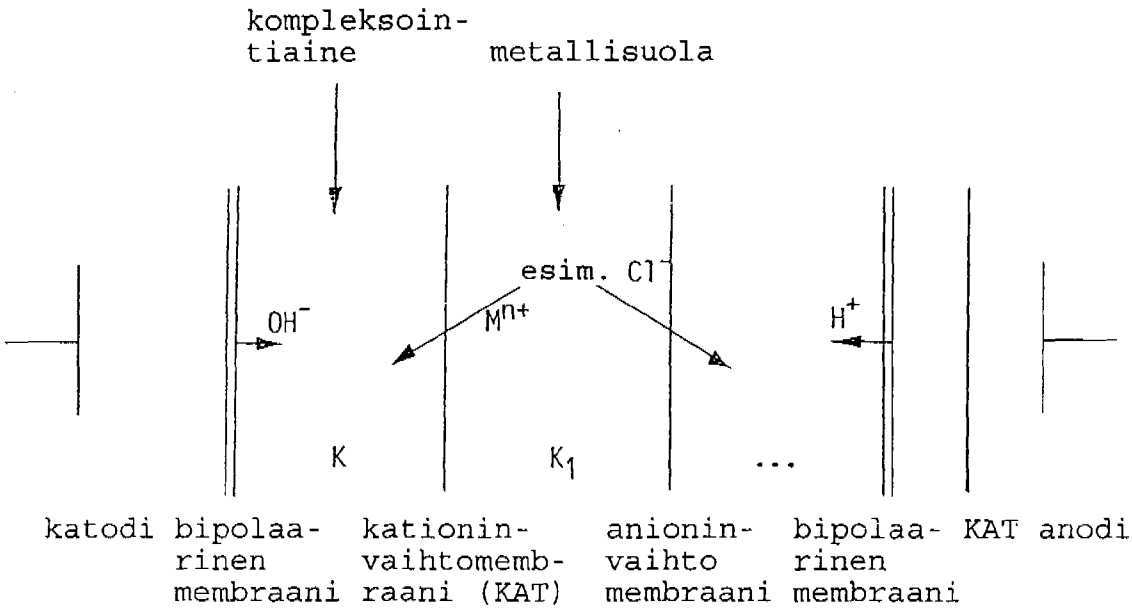
Kuvio 1

Muunnoksen 1 membraanikonfiguraatio:

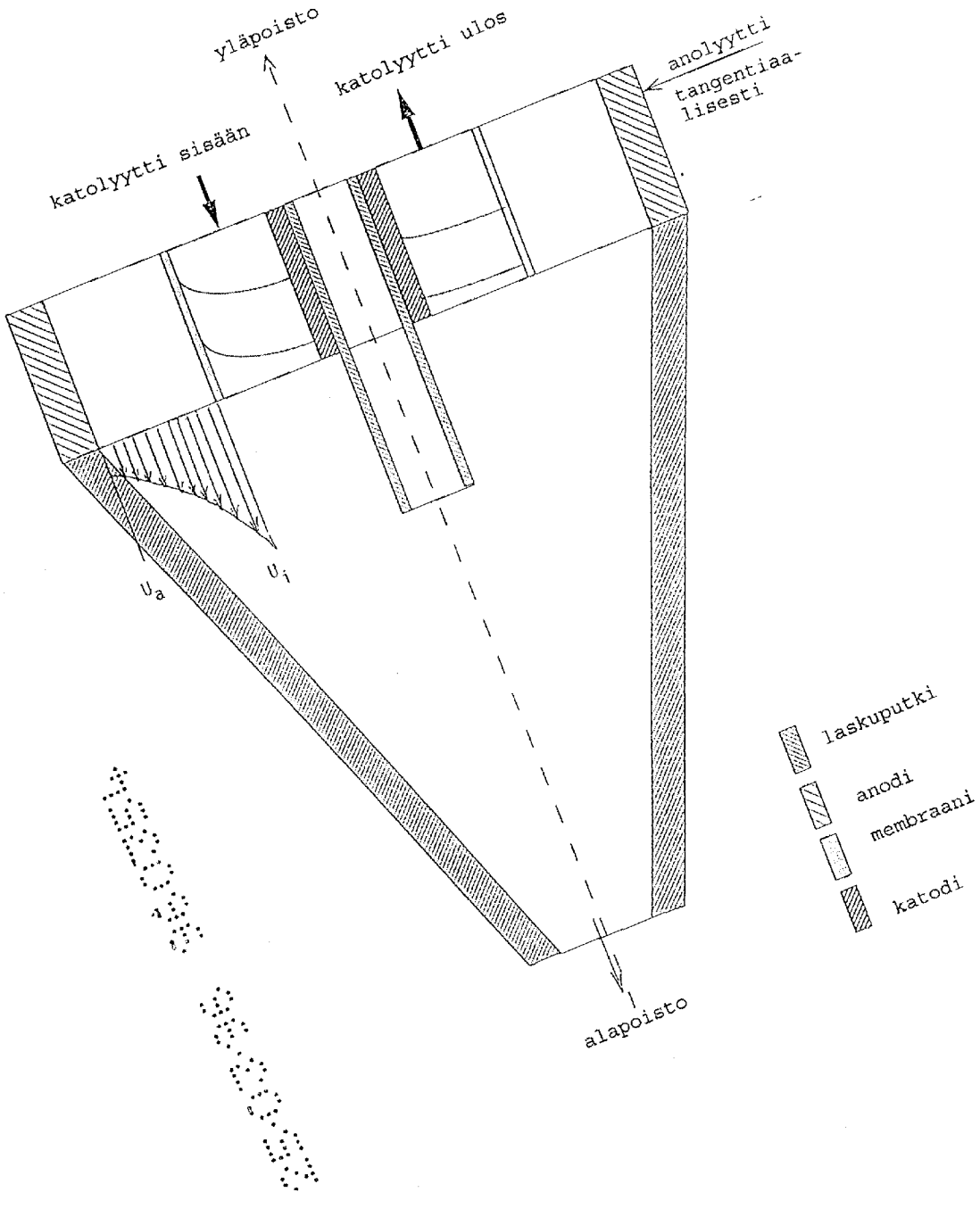


Kuvio 2

Muunnoksen 2 membraanikonfiguraatio:



Kuvio 3


yläpoisto
katolyytti ulos
anolyytti
tangentiaa-
lisesti
katolyytti sisään
U_i
U_a
alapoisto
laskuputki
anodi
membraani
katodi