

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770376 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770376

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.02.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.02.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.08.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

17.02.1976 NO 760509

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Elkem-Spigerverket A/S, Middelthuns gate 27, Oslo 3, NORJA, (NO)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Andersen, Einar, Norge, NORJA, (NO)

2 • Boe, Gunnar Hågen, Norge, NORJA, (NO)

3 • Dåstol, Magne, Norge, NORJA, (NO)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä metalli-ionien hapettamiseksi

Förfarande för oxidering av metalljoner

Elkem-Spigerverket A/S, Middelthuns gate 27, Oslo 3, Norja

Menetelmä metalli-ionien hapettamiseksi - Förfarande för oxidering av metalljoner

Keksinnön kohteena on menetelmä sellaisten metalli-ionien hapettamiseksi elektrolyyttisesti, joilla on vesifaasissa useampia stabiileja valenssiasteita, ja erityisesti keksinnön kohteena on kolmiarvoisen raudan regeneroiminen liuotusprosesseissa, joissa alkuperäinen Fe^{3+} -liuos on prosessin aikana muuttunut Fe^{2+} :ksi.

Kaksiarvoisia rautakloridiliuoksia käytetään teollisuudessa mm, niin sanotussa "silgrain"-prosessissa, jossa korkeaprosenttisesta ferropiistä poistetaan liuottamalla happamalla kolmiarvoisella rautakloridiliuoksella rautaa ja muita metalleja, kuten esim. alumiinia ja kalsiumia. Reaktiot tapahtuvat noin 110°C :ssa, ja rauta alumiini ja kalsium liukenevat tällöin. Kaksiarvoinen rauta hapetetaan jälleen kolmiarvoiseksi kloorikaasulla ja vietään takaisin prosessiin. Kolmiarvoista rautakloridiliuosta käytetään myös sinkin ja kuparin valmistuksessa malmin liuotuksessa rautakloridiliuoksella ja senjälkeen suoritettussa liuenneiden metallien neste-neste-uutossa, jota seuraa elektrolyyttinen saostus. Myös näissä prosesseissa syntyy kaksiarvoisen raudan liuos, joka voidaan regeneroida uudelleen käyttöön.

Kuten yllä mainittiin, rautakloridiliuosten regenerointi, so. hapetus kaksiarvoisesta kolmiarvoiseksi raudaksi, on tähän asti yleensä tapahtunut reaktiossa kloorikaasun kanssa. Tällä menetelmällä on kuitenkin ilmeisiä haittoja, ja teollisuudessa on jo kauan ollut toivomuksena ja tarpeena tämän menetelmän korvaaminen yksinkertaisemmalla ja vähemmän epämiellyttävällä menetelmällä. Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on siten sellaisen hapetusmenetelmän esittäminen, jolla ei ole kloorikaasumenetelmän haittoja, ja jolla samalla on olennaisia teknisiä ja taloudellisia etuja.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä hapetus suoritetaan elektrolyyttisesti diafragmakennossa, jossa anoditila ja katoditila on erotettu toisistaan diafragmalla. Tämä diafragma, joka voi olla valmistettu lasikuituaineksesta, tekokuiduista tms, on siten sijoitettu kennoon, että anolyytti ja katolyytti ovat täysin erossa toisistaan. Diafragma estää siten molempien kennon osien välisen massan kuljetuksen, muttei virrankulkua mainittavammin, mikä merkitsee, että katolytyiksi voidaan valita liuos, joka ei ole identtinen^{e/} anolytyttinä olevan kaksiarvoisen rautakloridiliuoksen kanssa. Raudan hapetus tapahtuu anoditilassa, ja katoditilassa voidaan senvuoksi käyttää mitä tahansa kloridielektrolyytti edellyttäen, että sen johtokyky on riittävän hyvä. pH:n on oltava siksi ^{NATAKÄ?}korkea, ettei metallihydroksidia saostu diafragmaan. Klooritasapaino saavutetaan automaattisesti kloori-ionien diffundoituessa katoditilasta anoditilaan. Anolyytti voi olla myös kaksi- ja kolmiarvoisen rautakloridin seos, so. korkeamman ja alemman hapetusasteen omaavien kloridien seos.

Keksinnön suoritus on kaavamaisesti esitetty liitteenä olevassa kuviossa, jossa 1 on itse elektrolyysikenno, joka on diafragman 2 avulla jaettu kahteen osaa. 4 on anodi, joka voi olla grafiittianodi tai DSA-tyyppinen (dimensiostabiili anodi) anodi. 5 on katodi, joka voi olla grafiittia tai vetyä jalompaa metallia, esim. kupari.

Prosessi voidaan suorittaa esim. seuraavasti:

Hapetettava kaksiarvoinen rautakloridiliuos johdetaan altaan pohjaan putken 6 kautta, ja hapetettu kolmiarvoinen rautaliuos johdetaan pois altaan yläosassa olevan putken 7 kautta. Katolyytti johdetaan sisään altaan pohjalla olevan putken 8 kautta ja ulos altaan yläosassa olevan putken 9 kautta. Reaktiolämpötila on yleensä 50-100°C, ja sisäänjohdetut nesteet on etukäteen kuunnennettu sinänsä tunnetulla tavalla haluttuun lämpötilaan. Tarvittavia nestenopeuksia ylläpidetään ja kontrolloidaan pumppujen ja virtausmittarien avulla.

Esimerkkejä:

Fe^{2+} :n hapetus diafragmakennossa 1 F:lla käyttäen katolyyttinä HCl-vesiliuosta

Virtatiheys anodilla A/cm^2	Kennon jännite V	Lämpötila $^{\circ}\text{C}$	Virtaus $\text{cm}^3/\text{min.}$	Koeaika min.	Energia kulutus kWh/kg Fe^{3+}	Virta- tulos %	Fe^{3+} pitoi- suuden kasvu g/l
6	3,2	66	8	40	1.9	79	12,4
10	3,9	77	23	40	1.8	100	9,2
13	6,8	78	18	40	3.3	98	15,4
13	5,9	86	18	40	2.8	100	15,4

Menetelmää on yllä kuvattu soveltaen sitä kaksiarvoisten rautaliuosten hapetukseen, mutta sitä voidaan luonnollisesti käyttää myös muiden sellaisten metallien hapetukseen, joilla on vesifaasissa useampia stabiileja valenssiasteita, kuten useimpien raskasmetallien, ceriumin, erupiumin ja aktinidien hapetukseen. Hapetettaessa yksiarvoinen kuparikloridi kaksiarvoiseksi kuparikloridiksi käytetään anolyyttinä yksiarvoista kuparikloridiliuosta tai vastaavasti yksi- ja kaksiarvoisen kuparikloridin seoksen liuosta.

Yllä kuvattua tyyppiä olevalla kennolla on saavutettu 100 %:n virtatulos muutettaessa kaksiarvoinen rauta kolmiarvoiseksi. Haluttaessa voidaan hapettaa käytetyn rautakloridiliuoksen koko sisäänjohdettu määrä tai vain osa siitä ja saavuttaa kuitenkin kolmiarvoisen raudan kokonaismäärän kohoaminen.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sellaisten metalli-ionien elektrolyyttiseksi hapettamiseksi diafragmakannoissa, joilla on useampia stabiileja valenssiasteita vesiliuoksessa, jossa ne ovat klorideina, t u n n e t t u siitä, että anolyytti ja katolyytti pidetään diafragmalla toisistaan täysin erossa, että anolyyttinä on kloridiliuos, joka sisältää regeneroitavia metalli-ioneja, kun taas katolyyttinä on kloridielektrolyytti, joka on erilainen kuin anolyytti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anolyyttiin sekoitetaan mukaan korkeamman hapetusasteen omaavaa kloridiliuosta.

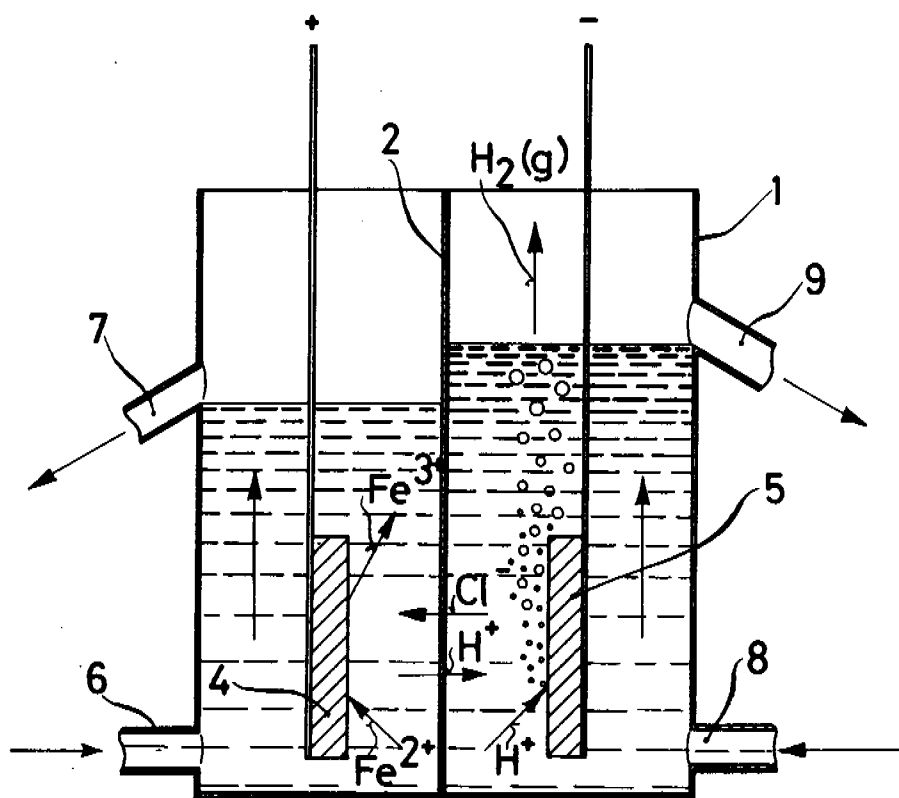
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anolyytti ja/tai katolyytti esilämmitetään haluttuun lämpötilaan.

Patentkravet:

1. Förfarande för elektrolytisk oxidation i diafragmaceller av metalljoner med flera stabila valensskeden i vattenlösning, där metallerna föreligger som klorider, k ä n n e t e c k n a d därav, att anolyten och katolyten hålles helt åtskilda med tillhjälp av diafragmat, att anolyten av kloridlösningen som innehåller metalljonerna som skall regenereras, medan katolyten utgörs av en elektrolyt på kloridbas som skiljer sig från anolyten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att anolyten tillblandas kloridlösningen från det högre oxidationsskedet.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att anolyten och/eller katolyten föruppvärms till önskad temperatur.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA

1.195.617

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

20.12.-80

JD

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P