



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900499680
Data Deposito	23/02/1996
Data Pubblicazione	23/08/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	25	B		

Titolo

PRODUZIONE PER ELETTROLISI DI CLORURO FERRICO DA EFFLUENTI DI DECAPAGGIO
--

TITOLO DEL BREVETTO

**PRODUZIONE PER ELETTROLISI DI CLORURO
FERRICO DA EFFLUENTI DI DECAPAGGIO**

TITOLARE DEL BREVETTO
Dott. Ing. Nicolaos VATISTAS

DESCRIZIONE DEL BREVETTO

**Stato attuale d' arte per il recupero degli ioni di ferro dagli effluenti di de
capaggio.**

Un grande quantitativo di effluenti contenenti ioni di ferro vengono prodotti durante il decapaggio dell' acciaio necessario per la successiva operazione di zincatura. Questi effluenti contengono un alto contenuto di cloruro ferroso ed un discreto contenuto di acido cloridrico quindi devono essere trattati prima del loro smaltimento. Esistono diversi metodi di trattamento tra i più importanti si riporta:

- (1) Il metodo per la rigenerazione dell' acido cloridrico che consiste in una iniziale concentrazione della soluzione ed una successiva ossidazione ad alte temperature che porta alla rigenerazione dell' acido cloridrico e la contemporanea produzione di ossido ferrico come sottoprodotto.
- (2) Il metodo della ossidazione, tramite cloro gassoso, del cloruro ferroso in cloruro ferrico che si utilizza come coagulante negli impianti di depurazione e come agente ossidante durante la lavorazione delle schede nell' industria elettronica.

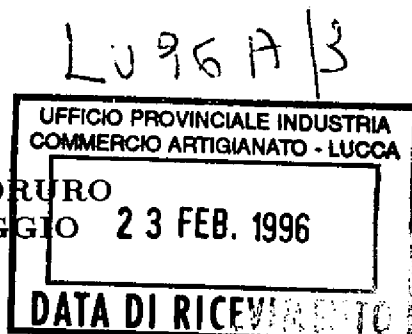
Il primo metodo per l' aggressività dell' acido cloridrico e dell' alte temperature di funzionamento, risulta difficile da utilizzare e quindi è utilizzabile solo nei grandi impianti di zincatura. Di solito gli impianti di zincatura sono di piccole o medie dimensioni, quindi l' applicazione di questo metodo è limitata.

Il secondo metodo recupera gli effluenti trasformandoli in soluzione di cloruro ferrico, trasformazione che necessita di cloro gassoso. Per la pericolosità di questo reagente il recupero si può realizzare qualora occorrono due condizioni: (1) vicinanza degli effluenti ad un impianto cloro-soda e (2) che lo stesso impianto disponga di una sovrapproduzione di cloro. La trasformazione degli effluenti di decapaggio in cloruro ferrico per via elettrochimica non è stata finora realizzata.

Stato attuale d' arte per il recupero degli ioni di rame dagli effluenti

Il recupero di rame per elettrodeposizione dalle soluzioni di ioni di rame è stato oggetto di grande attenzione, nel passato per il suo interesse economico, attualmente anche per i problemi ecologici che presentano le soluzioni diluite di rame. Lo stato d' arte attuale, in generale, permette il recupero elettrochimico di rame sia da soluzioni concentrate che da quelle diluite e sono stati proposti catodi in lastre di rame, nel caso di soluzioni concentrate e catodi porosi, nel caso di soluzioni diluite.

Gli effluenti della lavorazione delle schede nell' industria elettronica hanno la particolare caratteristica di contenere oltre ad ioni di rame anche ioni di ferro. La presenza



Nicolaos Vatisstas

di ioni di ferro negli effluenti ha come conseguenza che quando l'ione di ferro arriva al catodo, si trasforma da trivalente a bivalente e quando arriva all'anodo si trasforma da bivalente a trivalente. Se il catodo non è separato dall'anodo il ferro subisce alternativamente le trasformazioni sopra citate che comportano un grande spreco di elettricità durante il recupero di rame da questi effluenti.

La bassa efficienza del recupero elettrochimico di rame, da effluenti di lavorazione delle schede nell'industria elettronica, per la presenza di ioni di ferro, impone la separazione dell'anodo dal catodo. Questa separazione è di difficile realizzazione: (1) per la difficoltà nel trovare un altro idoneo elettrolita da utilizzare, (2) per il tipo di trasformazione che esso subirà e (3) per il tipo di membrana da porre tra l'effluente da recuperare e l'elettrolita scelto.

Da diversi anni è stata genericamente suggerita la separazione del catodo dall'anodo ma finora non è stato proposto concretamente: (1) nè l'elettrolita da utilizzare, (2) nè il tipo di trasformazione che tale elettrolita subirà all'anodo, (3) nè il tipo di membrana da utilizzare. Per queste ragioni questo generico suggerimento è risultato non applicabile. Di fatto il recupero di rame elettrolitico dalle soluzioni nell'industria elettronica, (attualmente in continuo aumento), risulta di difficile realizzazione.

Metodo fornito dal brevetto

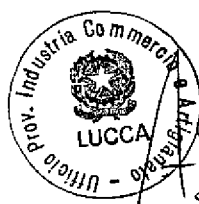
Il brevetto fornisce il metodo e descrive le apparecchiature necessarie per la produzione di cloruro ferrico commerciale (40% in peso), da effluenti di decapaggio. La trasformazione degli affluenti in cloruro ferrico avviene nello scomparto anodico della cella elettrolitica descritta successivamente.

Il necessario arricchimento in ioni ferro, (per raggiungere il titolo commerciale), si ottiene per dissoluzione di ferro di rottamazione con l'azione dell'acido cloridrico che si forma in cella, dissoluzione che a sua volta avviene nel reattore che mette in contatto la soluzione con il ferro di rottamazione.

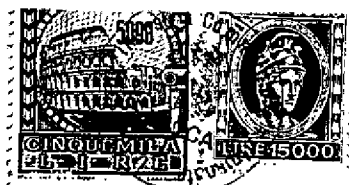
Il recupero degli ioni di cloro necessari durante la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico all'anodo, si ottiene scegliendo, per lo scomparto del catodo della cella elettrolitica, un effluente, definito catolita, ricco di ioni di cloro, che si trasferiscono allo scomparto dell'anodo, durante l'elettrolisi, con l'utilizzo di una membrana selettiva.

Il metodo fornisce diversi tipi di effluenti da utilizzare come catolita per la cella elettrolitica: (1) effluenti di lavorazione nell'industria elettronica, utilizzando questo effluente si ha, oltre la produzione di cloruro ferrico dall'anolita, il recupero di rame depositato sul catodo dal catolita, (2) effluenti che contengono ioni di cloro, per esempio: soluzioni esauste di acido cloridrico ed ogni altro tipo di effluenti che hanno come anioni prevalentemente cloruri.

Il metodo fornito dal brevetto consiste nell'applicare una differenza di potenziale tra due conduttori con la seguente modalità: (1) Il conduttore con il potenziale più alto, (definito anodo), è immerso nell'effluente di decapaggio e trasforma per ossidazione il cloruro ferroso contenuto in tale soluzione, in cloruro ferrico. (2) Il conduttore con il potenziale più basso, (definito catodo), è immerso nel secondo effluente che ha le caratteristiche riportate sopra. I due effluenti sono tenuti separati tra di loro da una membrana selettiva che permette solo il passaggio degli ioni di cloro dal catolita all'



Nicola Z. Datistay



anolita.

Tra anodo e catodo è applicato un potenziale che proviene da un alimentatore di corrente continua, l'applicazione del potenziale provoca l'ossidazione degli ioni ferrosi in ioni ferrici e l'opportuna riduzione sul catodo a seconda del catolita scelto: (1) riduzione degli ioni di rame in rame metallico che si deposita sul catodo, (2) riduzione dei protoni, H^+ , in idrogeno che si sviluppa al catodo. L'applicazione del potenziale provoca la migrazione degli ioni di cloro attraverso la membrana selettiva.

Nel caso che come catolita si utilizza l'effluente di lavorazione nell'industria elettronica si ha la deposizione di rame sul catodo e quindi il catodo viene sostituito per recuperare il rame depositato su di esso, mentre nel caso di soluzione esausta di acido cloridrico si ha lo sviluppo del idrogeno al catodo.

La cella è fatta in modo tale che gli effluenti passano attraverso di essa e per permettere questo nella cella sono previsti ingressi ed uscite per l'immissione ed emissione degli effluenti. Il flusso degli effluenti che attraversano la cella sono regolati in modo tale da garantire l'ossidazione in cloruro ferrico, all'anodo e la riduzione, al catodo.

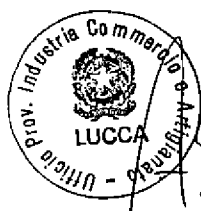
Il brevetto prevede di trattare l'effluente di decapaggio con un anodo di feltro di grafite che viene attraversato dall'effluente in direzione determinata. E' previsto anche l'utilizzo di altri tipi di anodo. Il metodo prevede l'utilizzazione di un catodo di rame se si adotta come catolita l'effluente dell'industria elettronica, mentre prevede l'utilizzazione del catodo di grafite se si adotta come catolita soluzioni esauste di acido cloridrico. Si prevede l'utilizzazione anche di tipi di catodo diversi a seconda della necessità.

Il brevetto fornisce il metodo dell'arricchimento in ioni di ferro fino per ottenere il titolo richiesto dal mercato (40% in peso in cloruro ferrico), utilizzando la forte azione ossidante del formato cloruro ferrico. L'arricchimento del tenore viene ottenuto mettendo in contatto nel reattore il cloruro ferrico appena prodotto con il ferro di rottamazione. Avviene la seguente reazione di ossidazione, $Fe + 2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2$, che provoca l'arricchimento in cloruro ferroso. Il riciclo della soluzione arricchita attraverso l'anodo, trasforma il cloruro ferroso in cloruro ferrico.

Schema di funzionamento del processo fornito dal brevetto

Il brevetto fornisce il metodo dell'intero processo di recupero riportato in modo schematico in Figura 1. L'effluente di decapaggio, detto anche anolita, è contenuto nel serbatoio indicato in Figura 1 con il numero 11. Il catolita è contenuto nel serbatoio indicato in Figura 1 con il numero 12. La cella elettrochimica dove avviene la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico è indicata in Figura 1 con il numero 10, è costituita da un contenitore diviso in due scomparti da una membrana anionica che permette il passaggio di anioni. In un scomparto è localizzato l'anodo mentre nell'altro il catodo. Ogni scomparto è provvisto di ingresso ed uscita per l'emissione ed emissione degli effluenti.

Gli effluenti attraversano il loro scomparti tramite le proprie pompe indicate nella figura 1 con i numeri 12 e 12'. L'effluente di decapaggio attraversa lo scomparto dell'anodo ed il secondo effluente attraversa lo scomparto del catodo. L'effluente di decapaggio dopo aver attraversato lo scomparto dell'anodo e quindi essersi in parte ossidato in cloruro ferrico viene immesso nel reattore indicato in Figura 1 con il numero 13. Nel



Nicola D'Intistay

reattore parte del ferro di rottamazione che si trova dentro viene ossidato dall' cloruro ferrico secondo la reazione riportata sopra. In questo modo l' effluente si arricchisce di ferro fino a raggiungere il titolo commerciale.

Schema delle celle per il brevetto

Il brevetto fornisce la descrizione schematica delle celle elettrochimiche e le principali trasformazioni che si svolgono nel loro interno: (1) trasformazioni elettrochimiche degli effluenti e (2) trasporto selettivo degli ioni di cloro.

Il reattore di arricchimento svolge nel suo interno l' operazione della dissoluzione del ferro di rottamazione formando l' ione ferroso a causa del cloruro ferrico formatosi precedentemente all' anodo. Questa operazione perchè avvenga necessita solo del semplice contatto della soluzione con il ferro di rottamazione e non viene ulteriormente descritta.

La cella è composta di diversi elementi che svolgono una serie di operazioni che sono descritte nelle seguenti figure:

Figura 2 è una vista schematica della cella elettrolitica dove sono illustrate le caratteristiche essenziali in accordo con il metodo proposto dal brevetto.

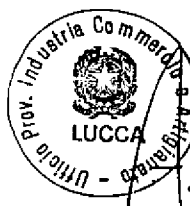
Figura 3 è una vista schematica di un altro tipo di cella elettrolitica, sempre in accordo con il metodo proposto dal brevetto.

Il metodo fornito dal brevetto viene realizzato principalmente dal reattore e dalla cella elettrochimica, schematizzata in Figura 2. La cella elettrochimica è costituita da due scomparti, (definiti semi-celle) indicati in Figura 2 con i numeri: 10 e 10'. Le due semi-celle sono separate tra loro da una membrana selettiva, indicata in Figura 2 con il numero 11. In una semi-cella è collocato l' anodo, indicato in Figura 2 con il numero 12, e nell' altra il catodo, indicata in Figura 2 con il numero 12'.

Nella semi-cella dove è collocato l' anodo è prevista un ingresso ed una uscita per l' immissione ed emissione degli effluenti di decapaggio, indicati rispettivamente con i numeri 13 e 13'. La semi-cella dove è collocato il catodo è prevista ugualmente di un ingresso e di una uscita per l' immissione ed emissione di un secondo effluente (effluente dell' industria elettronica, effluente di soluzioni di acido cloridrico esausto, ed altri), che sono simili ai precedenti ingressi ed uscite indicate in Figura con i numeri 14 e 14'. Sia l' anodo che il catodo sono collegati con l' alimentatore di corrente continua tramite i conduttori indicati in Figura 2 con il numero 15 e 15'.

Per gli effluenti di lavorazione nell' industria elettronica il catodo è costituito da una lamiera di rame che durante l' elettrolisi aumenta di spessore a causa della deposizione di rame elettrolitico, a causa di ciò deve essere periodicamente prelevato e sostituito con un nuovo catodo. Per gli effluenti di acido cloridrico esausto il catodo può essere di grafite o di altro materiale e su di esso si sviluppa l' idrogeno. All' anodo avviene solo la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico, solubili in soluzione. Un elettrodo in feltro di grafite attraversato dalla soluzione fornisce un alto grado di conversione. Sono utilizzabili, anche diversi altri tipi di anodo "DSA", ("DSA" è un nome commerciale), ed altri.

In accordo con il metodo fornito dal brevetto viene fornita una seconda cella elettrolitica, nel caso in cui il secondo effluente sia quello derivante dall' industria elettronica, costituita da tre scomparti rappresentata in modo schematico in Figura 3. Lo scomparto



Nicola Dattista

di mezzo, della cella elettrolitica, indicato con il numero 10, contiene l' anodo di feltro di grafite indicato in Figura 3 con il numero 12. Tale scomparto di mezzo è separato dagli altri due scomparti laterali indicati in Figura 3 ambedue con lo stesso numero 10', tramite due membrane anioniche che permettono il passaggio di cloruri indicati in Figura 3 ambedue con lo stesso numero 11.

I due scomparti laterali contengono ognuno un catodo piatto di rame, indicati in Figura 3 ambedue con lo stesso numero 12', sul quale si deposita durante il funzionamento il rame, quindi devono essere periodicamente sostituiti con nuovi elettrodi di rame. Come nel caso precedente sono previsti per ogni scomparto, un ingresso ed una uscita per l' immissione e l' emissione degli effluenti.

Anche in questa cella l' effluente di decapaggio deve attraversare lo scomparto anodico dove c'è l' elettrodo di feltro di grafite, mentre l' effluente dell' industria elettronica si divide in due flussi di uguale portata, una metà attraversa lo scomparto catodico laterale e l' altra metà del flusso, l' altro scomparto catodico laterale.

Messa a punto dell' invenzione: Apparecchiature e prove

Una cella simile a quella schematizzata in Figura 2 è stata costruita in "plexiglass", ("plexiglass" è un marchio commerciale). Il volume, (80 cm^3), della semi-cella per l' anodo era uguale a quella per il catodo, la superficie della membrana era 10 cm^2 . E' stato utilizzato come anodo il feltro di grafite "SIGRATHERM", ("SIGRATHERM" è un marchio commerciale) il volume dell' anodo era 50 cm^3 , come catodo quattro lamiere stirate in acciaio "COSTACURTA", ("COSTACURTA" è un marchio commerciale) in un caso ed una lastra di rame con superficie 10 cm^2 nell' altro.

Un reattore di vetro è stato posto per l' arricchimento della soluzione come nello schema della Figura 1, il volume era 50 cm^3 , pezzi di ferro di varie dimensioni sono introdotti nel reattore per l' arricchimento della soluzione di decapaggio.

E' stata utilizzata una membrana anionica "IONAC" ("IONAC" è un marchio commerciale) e tra anodo e catodo è stato applicato un potenziale costante durante l' elettrolisi.

La velocità dell' anolita all' interno del feltro di grafite è stato di 1.1 cm/sec e la velocità del catolita è stato di 8 cm/sec con catodo di lamiere stirate e di 30 cm/sec con catodo il lastra di rame.

E' stato utilizzato come anolita l' effluente di decapaggio.

E' stato utilizzato come catolita la soluzione esausta di acido cloridrico con il catodo di lamiere stirate

E' stato utilizzato come catolita l' effluente di lavorazione delle schede nell' industria elettronica con il catodo in lastra di rame.

Messa a punto dell' invenzione: Risultati ottenuti

La densità di corrente ottenuta attraverso la membrana è stata di 1300 A/m^2 , con l' uso come catolita della soluzione esausta di acido cloridrico.

La densità di corrente ottenuta attraverso la membrana è stata di 250 A/m^2 , con l' uso come catolita dell' effluente di lavorazione delle schede nell' industria elettronica con il catodo in lastra di rame



Nicola Dattista

Serra

La conversione del cloruro ferroso in cloruro ferrico è stata completa con resa Faradica superiore del 98%.

Il completamento della conversione è stata di facile determinazione: (1) per il brusco aumento del sovra-potenziale del anodo, (2) per l' apparizione di cloro gassoso e (3) per l' abbassamento della corrente che attraversava la cella.

L' azione dissolutiva dell' cloruro ferrico è stata molto drastica anche quando si utilizzava pezzi di ferro di rilevante dimensioni.

RIVENDICAZIONI

Caratterizzato dal fatto che lo state d' arte attuale offre solo il metodo con cloro gassoso (non facile da utilizzare per la sua pericolosità), per recuperare gli effluenti di decapaggio e produrre il cloruro ferrico con l' alto titolo richiesto dal mercato; caratterizzato dal fatto che lo stato d' arte per il recupero di rame dagli effluenti della industria elettronica presenta molti inconvenienti da essere di fatto non utilizzato:

SI RIVENDICA

- (1) L' invenzione di un metodo per produrre cloruro ferrico commerciale (40% in peso) e ferro elettrolitico, utilizzando una cella elettrolitica a due oppure tre scomparti, cella che elettrolizza l' effluente di decapaggio all' anodo.
- (2) L' invenzione del metodo di arricchimento in ioni ferro che si ottiene con la dissoluzione di ferro di rottamazione per l' azione del cloruro ferrico appena formatosi nella cella .
- (3) L' invenzione del metodo per recuperare gli ioni di cloro necessari durante la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico all' anodo: scegliendo per lo scomparto del catodo un effluente adatto, che contiene come anioni prevalentemente cloruri, i quali durante l' elettrolisi tramite la membrana selettiva, si trasferiscono allo scomparto dell' anodo.
- (4) L' invenzione del catolita per la cella: l' effluente dell' industria della lavorazione delle schede elettroniche, ottenendo oltre al cloruro ferrico, il rame elettrolitico.
- (5) L' invenzione del catolita per la cella: le soluzioni esauste di acido cloridrico, ottenendo oltre al cloruro ferrico, l' idrogeno.
- (6) L' invenzione del catolita per la cella: gli effluenti che hanno prevalentemente come anioni gli ioni di cloro.
- (7) L' invenzione del metodo sopra riportato è schematicamente descritto nelle sue linee essenziali in figura 1, e comprende due operazioni fondamentali: (1) l' elettrolisi degli effluenti dentro la cella elettrolitica e (2) l' arricchimento della soluzione di decapaggio con ioni di ferro, tramite la dissoluzione di ferro di rottamazione al fine di raggiungere il titolo in ione ferrico richiesto dal mercato.
- (8) L' invenzione delle apparecchiature necessarie per la realizzazione del metodo schematicamente descritte in modo essenziale in figura 2, 3 e nella messa a punto dell' invenzione.



Stefano Dattista
Sen

La conversione del cloruro ferroso in cloruro ferrico è stata completa con resa Faradica superiore del 98%.

Il completamento della conversione è stata di facile determinazione: (1) per il brusco aumento del sovra-potenziale del anodo, (2) per l' apparizione di cloro gassoso e (3) per l' abbassamento della corrente che attraversava la cella.

L' azione dissolutiva dell' cloruro ferrico è stata molto drastica anche quando si utilizzava pezzi di ferro di rilevante dimensioni.

RIVENDICAZIONI

Caratterizzato dal fatto che lo state d' arte attuale offre solo il metodo con cloro gassoso (non facile da utilizzare per la sua pericolosità), per recuperare gli effluenti di decapaggio e produrre il cloruro ferrico con l' alto titolo richiesto dal mercato; caratterizzato dal fatto che lo stato d' arte per il recupero di rame dagli effluenti della industria elettronica presenta molti inconvenienti da essere di fatto non utilizzato:

SI RIVENDICA

- (1) L' invenzione di un metodo per produrre cloruro ferrico commerciale (40% in peso) e ferro elettrolitico, utilizzando una cella elettrolitica a due oppure tre scomparti, cella che elettrolizza l' effluente di decapaggio all' anodo.
- (2) L' invenzione del metodo di arricchimento in ioni ferro che si ottiene con la dissoluzione di ferro di rottamazione per l' azione del cloruro ferrico appena formatosi nella cella .
- (3) L' invenzione del metodo per recuperare gli ioni di cloro necessari durante la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico all' anodo: scegliendo per lo scomparto del catodo un effluente adatto, che contiene come anioni prevalentemente cloruri, i quali durante l' elettrolisi tramite la membrana selettiva, si trasferiscono allo scomparto dell' anodo.
- (4) L' invenzione del catolita per la cella: l' effluente dell' industria della lavorazione delle schede elettroniche, ottenendo oltre al cloruro ferrico, il rame elettrolitico.
- (5) L' invenzione del catolita per la cella: le soluzioni esauste di acido cloridrico, ottenendo oltre al cloruro ferrico, l' idrogeno.
- (6) L' invenzione del catolita per la cella: gli effluenti che hanno prevalentemente come anioni gli ioni di cloro.
- (7) L' invenzione del metodo sopra riportato è schematicamente descritto nelle sue linee essenziali in figura 1, e comprende due operazioni fondamentali: (1) l' elettrolisi degli effluenti dentro la cella elettrolitica e (2) l' arricchimento della soluzione di decapaggio con ioni di ferro, tramite la dissoluzione di ferro di rottamazione al fine di raggiungere il titolo in ione ferrico richiesto dal mercato.
- (8) L' invenzione delle apparecchiature necessarie per la realizzazione del metodo schematicamente descritte in modo essenziale in figura 2, 3 e nella messa a punto dell' invenzione.



Stefano Gattistoni
AS em

LU96A(3)

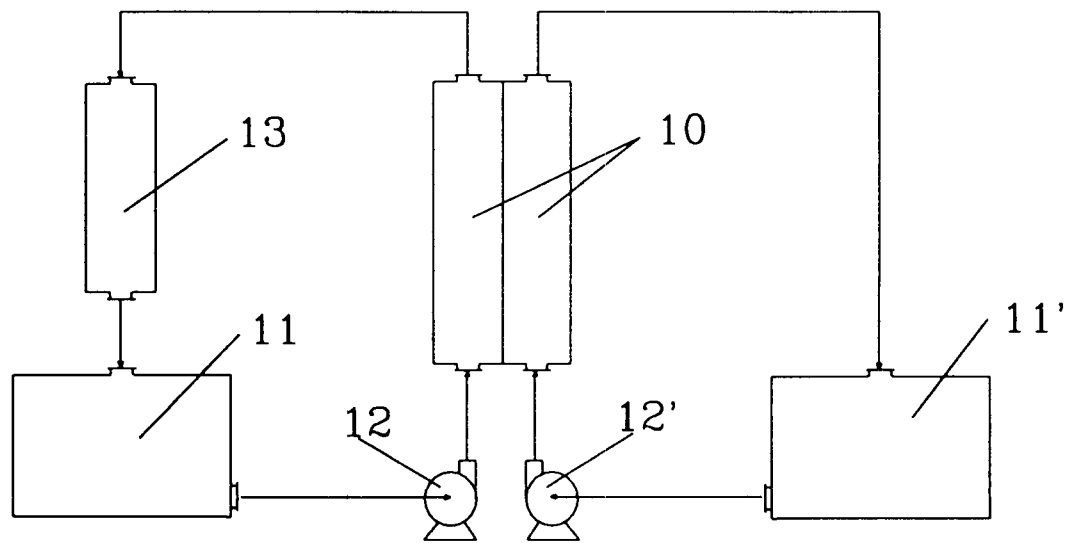


Figura 1

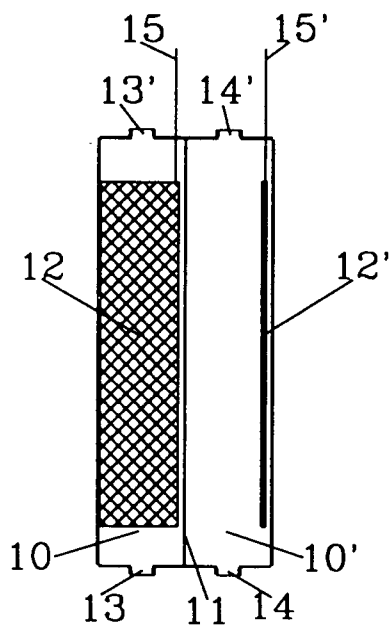


Figura 2

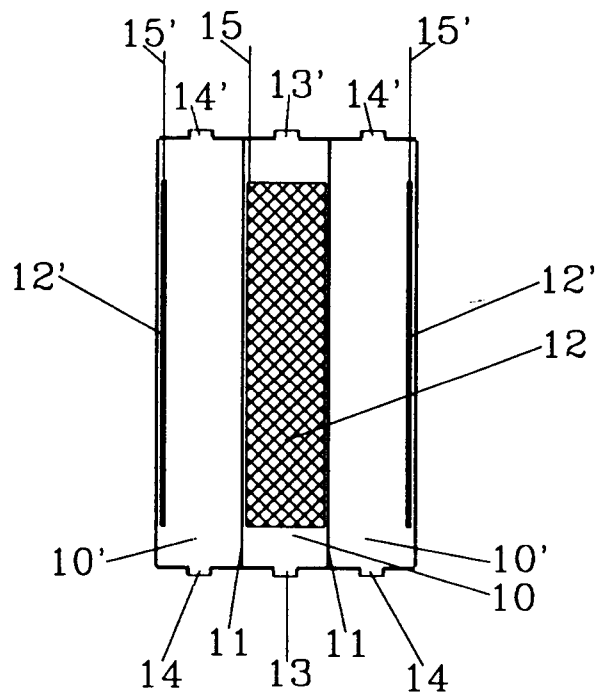


Figura 3



Nicolaus Dattistay

Serm