

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760618 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760618

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.03.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.03.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 11.09.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

10.03.1975 DE 2510343

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rauma-Repola Oy, Rauman Tehtaat, 26100 Rauma, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hampel, Hans Joachim, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Eggersdorfer, Rolf, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Ora, Alpo Johannes, Rauma, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

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

Menetelmä natrium-, ammonium-, tai magnesiumbisulfiitin vesiliuosten valmistamiseksi

Förfarande för framställning av vattenlösningar av natrium-, ammonium- eller magnesiumbisulfit

S. 3,5-7

Menetelmä natrium-, ammonium- tai magnesiumbisulfiitin vesiliuosten valmistamiseksi.

Förfarande för framställning av vattenlösningar av natrium-, ammonium- eller magnesiumbisulfit

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä natrium-, ammonium- tai magnesiumbisulfiittivesiliuosten valmistamiseksi kalsiumbisulfiitista ja jostakin muusta suolaliuoksesta, nimittäin suolaliuoksesta, joka sisältää valmistettavaa bisulfiittia vastaavaa emästä, esimerkiksi natrium-, ammonium- tai magnesiumkloridia tai vastaavan emäksen muita mielivaltaisia suoloja.

Nykyään tämän laatuksia vesiliuoksia valmistetaan absorboimalla rikkidioksidia vastaavien emästen tai karbonaattien liuoksiin eli aineista, joiden saanti käytön lisääntyessä tulee yhä vaikeammaksi ja hinta samalla nousee.

Samalla kun mainitut emäkset ja karbonaatit ovat verraten kalliita, näiden emästen suoloja, kuten natrium-, magnesium- ja ammoniumkloridia on käytettävissä suurissa määrissä huokeampina luonnon raaka-aineina tai vieläpä jätetuotteina. Niinpä tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä, jolla tällaisista suoloista vastaavien emästen tai karbonaattien sijasta voidaan valmistaa natrium-, ammonium- tai magnesiumbisulfiitin haluttuja vesiliuoksia.

Nyt on huomattu, että tämä tehtävä voidaan ratkaista teknisesti hyvin edullisesti keksinnön mukaisella menetelmällä, jolle on

tunnusomaista se, että käytetään sähködialyysikennoa, joka on tehty monikammiokennoksi vuorotellen sovitettuine anioni- ja kationiselektiivisine kalvoineen A ja K.

Tässä monikammiokennossa tapahtuu kalsiumbisulfiittiliuoksen ja jonkun toisen halutun emäksen suolan, esim. natriumkloridin välinen reaktio, sähkökemiallinen ioninvaihto, jolloin saadaan natriumbisulfiittiliuosta ja sivutuotteena kalsiumkloridiliuosta. Keksinnon mukaisessa menetelmässä pitää sähködialyysikammioiden läpi virrata elektrodien huuhteluvirtojen lisäksi muut liuokset seuraavassa järjestyksessä: halutun emäksen suolaliuos, sivutuotteen suolaliuos, kalsiumbisulfiittiliuos ja lopputuote, halutun emäksen bisulfiittiliuos.

Kalsiumbisulfiittiliuoksia voidaan valmistaa kustannuksiltaan edullisesti rikkidioksidista ja kalkista tai kalkkikivestä. Niinpä keksinnön mukaisessa menetelmässä haluttujen bisulfiittiliuosten valmistusta varten tarvitaan rikkidioksidin lisäksi ainoastaan halpoja raaka-aineita, kalkkia tai kalkkikiveä ja valmistettavaa bisulfiittia vastaavien emästen suoloja, kuten natrium-, ammonium- tai magnesiumkloridia.

Keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän puitteisiin sopivaa sähködialyysia käytetään jo teollisuusmittakaavassa suolan poistamiseksi merivedestä ja vähäsuolaisista vesistä ja suolan poistamiseksi sekä ravintoaineteollisuudessa että jätevesiteknikassa vesipitoisista elektrolyyttiliuoksista tai niiden väkevöimiseksi. Tämän johdosta keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi voidaan palata takaisin tunnettuihin, ainoastaan vähän muutettuihin teknillisiin laitteisiin, millä käytännössä on merkittävää etua.

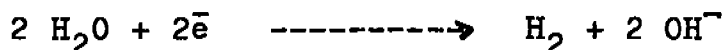
Vastoin tunnettuja sähködialyysimenetelmiä, joita käytetään suolojen poistoon tai niiden väkevöimiseen, menetellään keksinnön mukaan kuvatulla tavalla. Eli järjestetään ioninvaihtokalvot ja johdetaan elektrolyyttivirrat esitetyllä tavalla, jolloin saavutetaan toivottu jatkuva sähkökemiallinen ioninvaihto.

Sähködialyysikennon käytön ansiosta keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa verraten pienellä laitteistolla, joka lisäksi on helposti automatisoitavissa, koska sähkövirtaa ja eri liuosten läpivirtausmääriä voidaan ohjata helposti ja tarkasti saatavissa olevilla laitteilla.

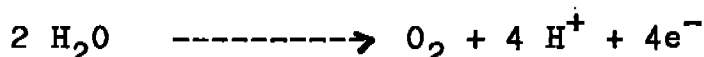
Keksinnön muut edut, tunnusmerkit ja käyttömahdollisuudet käyvät lähemmin selville seuraavasta selityksestä sekä oheisesta juoksukaaviosta.

Yleensä kennoston, nk. tunnetun monikammiosähködialyysikennoston jota käytetään myöskin tämän keksinnön mukaisen valmistusmenetelmän toteuttamiseksi, muodostaa vuorotellen sovitut, kaupan olevat anioni- ja kationiselektiiviset ioninvaihtokalvot. Eri kalvojen väliin on sovitettu kennonkehysiksi, jotka ovat nk. erottimia (tavallisesti muoviverkkoja), jotka toisaalta estävät viereisten kalvojen välisen kosketuksen ja toisaalta mahdollistavat tasaisen pyörrevirtauksen koko kalvopintaa pitkin. Näin muodostettua kalvopinoa rajoittavat molemmilta puolilta päätelevyt, joissa on elektrodit sekä poraukset tarpeellisista elektrolyytin kiertokulkua varten. Pinokennot on tavalliseen tapaan puristettu yhteen sidekiskoilla, niin että kenno sen kehysten ja erottimien kumilla varustettuja reunoja pitkin on tiivistetty. Tarvittavat nesteen kiertokulut tapahtuvat päätelevyjen läpi pinokennoon ja siitä pois. Nesteen jakautuminen pinokennon sisällä tapahtuu vastaavasti sovitettujen, erottimissa ja kalvoissa olevien porausten kautta. Tavallisissa sähködialyysikennoissa, joissa yleensä on elektrodien huuhtelukiertokulut, tarvitaan yleensä ainoastaan kaksi elektrolyytin kiertokulkua dialyysaattia ja konsentraattia varten. Keksinnön mukaista menetelmää varten tarvitaan elektrodihuuhteluvirtojen lisäksi neljä kiertovirtausta, jotka virtaavat alussa mainitussa järjestyksessä,

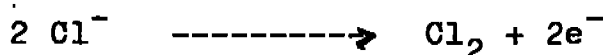
Oheisen menetelmäjuoksukaavion mukaan sähködialyysilaitteen muodostaa monikammiokenno, jossa elektrodien 7, 8 väliin on sovittu anioni- ja kationiselektiiviset kalvot A.K. Esitetyt elektrodikammiot 1 ja 6 täytetään huuhtelemiseksi esimerkiksi NaCl-vesiliuoksella. Katoditilassa 1 muodostuu reaktion



johdosta emäksinen tila samalla kun erottuu vetyä. Anoditilassa 6 kehittyy seuraavan kaavan



mukaan aina happea ja vapaata happoa sekä käytettäessä kloridipitoisia huuhteluliukuksia kaavan



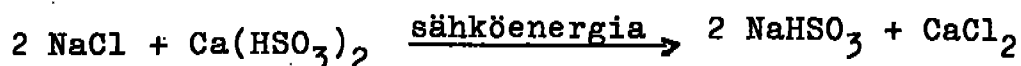
mukaan lisäksi myöskin klooria. Usein on edullista happaman ja emäksisen elektrodihuuhteluvirran sarjakytkennällä aikaansaada keskinäinen neutralointi.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan erillisissä kiertokuluissa sähködialyysilaitteen viereisiin kammioihin 2, 3, 4 ja 5 johdetaan vastaavasti NaCl-, CaCl_2 -, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ - ja NaHSO_3 -liukuksia. Tätä kammioiden 2-5 sovitusta voidaan pitää perusyksikkönä, joka voidaan sovittaa moninkertaisesti (aina noin satakertaisesti) elektrodien 7, 8 väliin.

Tällöin on mahdollista kytkeä samoilla viitenumeroilla merkityt kammiot sarjaan elektrolyytin väkevöimisen kohottamiseksi tai rinnan tilavuustuoton kohottamiseksi. Esillä olevassa sovellutusesimerkissä on valittu rinnakkainen nesteen johtaminen.

Johtamalla riittävästi polaroiva tasajännite elektrodeihin tapahtuu kationien virtaus katodiin ja anionien virtaus anodiin.

Kalvojen A.K selektivisyyden perusteella tapahtuu - piirustuksessa esitetyssä anionien- ja kationienvaihtokalvojen A.K ja nestevirtojen sovitelmassa 4 kammioissa 3 ja 5 CaCl_2 - ja NaHSO_3 -liuosten väkeväinti, samalla kun kammioissa 2 ja 4 tapahtuu suolan poisto NaCl - ja $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ -liuoksista. Tällöin toisaalta Na^+ -ionit kulkevat kammioista 2 ja HSO_3^- -ionit kammioista 4 kammioon 5, kun taas toisaalta Cl^- -ionit siirtyvät kammioista 2 ja Ca^{++} -ionit kammioista 4 kammioon 3. Tämä voidaan esittää yhtälöllä



ja näin sitä voidaan pitää jatkuvana sähkökemiallisena ionienvaihtona. Toteutuksena edellä esitetyssä monikammiokennossa saavutetaan kolmi- ja viisikammiokennoihin nähden, joissa on ionienvaihtokalvojen muita sovitelmia, kaksi oleellista etua. Sovellutuserimerkin mukaan saadut CaCl_2 - ja NaHSO_3 -liuokset, joilla on alkuväkevyyteen nähden suuremmat loppuväkevyydet, eivät likaannu lähtöliuosten elektrolyyttien vaikutuksesta ja Faraday-ekvivalenttia kohti siirtyy "n" ekvivalenttia suolaa, jolloin "n" tarkoittaa molempien elektrodien välillä olevien kammioiden 2-5 perusyksiköiden lukumäärää.

Keksinnön mukaista menetelmää toteutettaessa on ratkaiseva merkitys sillä, että sähködialyysi suoritetaan siten, ettei tapahdu mitään väkevyysspolarisatiota. Väkevyysspolarisatiota tapahtuu aina silloin, kun sähkökentän aikaansaama ionivirtaus tulee yhtäsuureksi tai suuremmaksi kuin diffuusion aikaansaama ionivirtaus elektrolyytin ja kalvon välisessä rajakerroksessa. Tämä johtaa siihen, että vety- ja hydroksyyli-ionit ottavat osaa virrankuljetukseen, niin että tapahtuu pH-arvon muutoksia. Tämä ei johda ainoastaan virtasaannon pienenemiseen, vaan muodostaa myöskin vaaran, että varsinkin anioniselektiivisille kalvoille kerrostuu vaikealiukoisia suoloja ("scaling"), minkä johdosta kalvojen vastus kasvaa ja ionien kulku kalvojen läpi estyy. Koska kalsium muodostaa joukon vaikealiukoisia suoloja (esim. kalsiumkarbonaattia ilman hiilidioksidin kanssa) on suositeltavaa hapottaa sivutuotteen elektrolyyttikiertokulku (esitetyssä esimerkissä kalsiumkloridiliuos) suolahapolla kalvojen likaantumisen estämiseksi.

Tämän laatuiset teknilliset laitteistot voidaan valmistaa sähködialyysilaitteistojen tavallisten menetelmäperiaatteiden mukaan, kuten on esitetty esim. julkaisussa Ind. Engineering Chem. 55 (1963), 6, 18-28 (M.S. Mintz). Oheisen piirustuksen mukainen menetelmän kulku perustuu menetelmään, jossa kulloinkin johdetaan pois niin paljon CaCl_2 - ja NaHSO_3 -liuoksia ja korvataan vedellä, että väkevyydet sähködialyysikennoon sisääntullessa pysyvät vakiona; reagoanut NaCl ja $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ korvataan samoin jatkuvasti. Tämän menetelmän mukaan ("bleed-and-feed") saadaan näin jatkuvasti vakio väkevyyistä NaHSO_3 -liuosta sekä sivutuotteena CaCl_2 -liuosta.

Patenttivaatimus

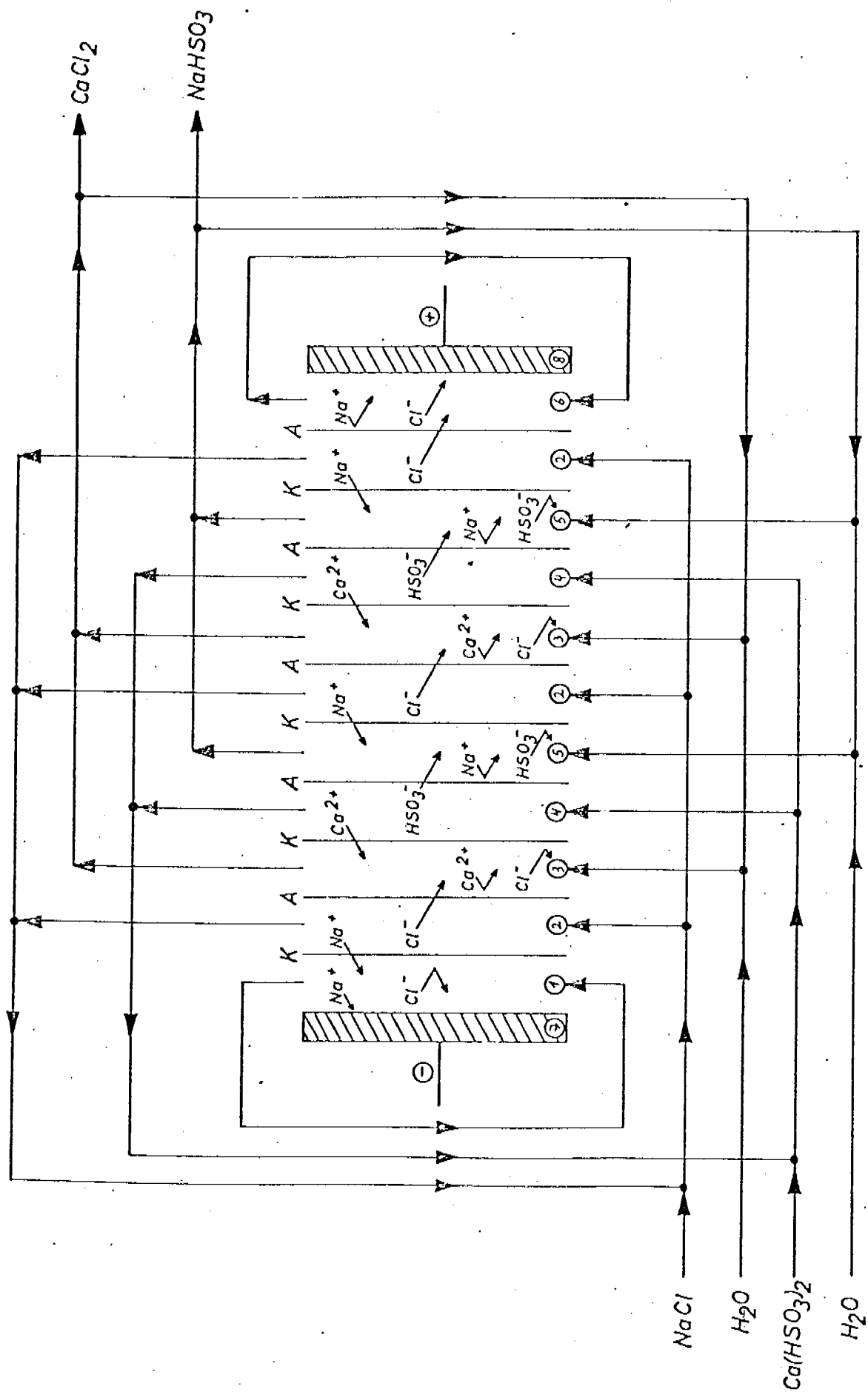
Menetelmä natrium-, ammonium- tai magnesiumbisulfiittivesi-
liuosten valmistamiseksi kalsiumbisulfiitista ja jostakin muusta suolaliuoksesta, nimittäin suolaliuoksesta, joka sisältää valmistettavaa bisulfiittia vastaavaa emästä, esimerkiksi natrium-, ammonium- tai magnesiumkloridista, t u n n e t t u siitä, että käytetään sähködialyysikennoa, joka on tehty monikammiokennoksi vuorotellen sovitettuine anioni- ja kationiselektiivisine kalvoineen (A ja K) ja kalsiumbisulfiittiliuoksen reaktio toisen suolaliuoksen kanssa tapahtuu sähkökemiallisena ioninvaihtona, jolloin saadaan tämän toisen suolaliuoksen emäksen bisulfiittiliuosta ja sivutuotteena kalsiumin ja tämän toisen suolan anion⁴ muodostamaa suolaliuosta ja että sähködialyysikennon eri kammioiden läpi saatetaan liuokset virtaamaan järjestyksessä: halutun emäksen suolaliuos, sivutuotteen suolaliuos, kalsiumbisulfiittiliuos ja lopputuotteena halutun emäksen bisulfiittiliuos.

Patenttivaatimus

Menetelmä natrium-, ammonium- tai magnesiumbisulfiittivesiliuosten valmistamiseksi kalsiumbisulfiitista ja jostakin muusta suolaliuoksesta nimittäin suolaliuoksesta, joka sisältää valmistettavaa bisulfiittia vastaavaa emästä, esimerkiksi natrium-, ammonium- tai magnesiumkloridista siten, että käytetään sähködialyysikonnoa, joka on tehty monikammioikkennoksi vuorotellen sovitettuine anioni- ja kationiselektiivisine kalvoineen (A ja K), t u n n e t t u siitä, että kalsiumbisulfiittiliuoksen reaktio toisen suolaliuoksen kanssa tapahtuu sähkökemiallisena ioninvaihtona, jolloin saadaan tämän toisen suolaliuoksen emäksen bisulfiittiliuosta ja sivutuotteena kalsiumin ja tämän toisen suolan anionien muodostamaa suolaliuosta, ja että sähködialyysikennon eri kammioiden läpi saatetaan liuokset virtaamaan järjestyksessä: halutun emäksen suolaliuos, sivutuotteen suolaliuos, kalsiumbisulfiittiliuos ja lopputuotteena halutun emäksen bisulfiittiliuos.

Patentkrav

Förfarande för att framställa vattenlösningar av natrium-, ammonium- eller magnesiumbisulfit från kalciumbisulfit och annan saltlösning, nämligen från saltlösning som innehåller det framställ-
~~bara~~ ^{när avsett} bisulfitet motsvarande bas, till exempel natrium-, ammonium- eller magnesiumklorid, ^{genom} ~~med~~ att använda en elektrodialyscell, vilken är utformad som en flerkammarcell med alternerande anordnade anjon- och katjonselektiva membraner (A och K), k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen av kalciumbisulfitlösningen med den andra saltlösningen åstadkommes genom elektrokemiskt jonbyte, varvid bisulfitlösning av basen från denna andra saltlösning och som biprodukt saltlösning av kalcium och anjoneⁿ av detta andra salt uppstår, och att elektrodialyscellens olika kammare genomflytes av lösningar i följande ordningsföljd: saltlösning av den önskade basen, saltlösning av biprodukten, kalciumbisulfitlösning och bisulfitlösning av den som slutprodukt önskade basen.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Paper Track Journal No 28, 1968, s. 40
———— 1. ———— No 24, 1965, s. 55

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