(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 81128

C (13) [illegible]
Patent meddelat 10 09 1990

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 25B 15/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 872216

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 20.05.87

(24) Alkupäivä - Löpdag 20.05.87

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 22.11.87

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.05.90

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

21.05.86 CA 509626 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. **Tenneco Canada Inc.**, 2 Gibbs Road, Islington, Ontario, Canada, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Lipsztajn, Marek**, 2757 Kipling Avenue, Apartment 1304, Rexdale, Ontario, Canada, (CA)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kromin poistaminen kennonesteestä
Avlägsnande av krom ur cellvätska

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 68427 (C 25 B 1/26), US A 4259297 (C 01 G 37/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää liukoisen kuudenarvoisen kromin poistamiseksi kloraatti-vesiliuoksista lisäämällä liuokseen hydroksyyli-ioneja, niin että liuos tulee emäksiseksi ja OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-ionien suhteeksi tulee vähintään 3:1, ja käyttämällä ditioniittia kuudenarvoisen kromin pelkistämiseksi kolmenarvoiseksi kromiksi, edullisesti moolisuhteen $S_2O_4^{2-}$:$Cr_2O_7^{2-}$ ollessa vähintään 3:1. Kolmenarvoinen kromi muodostaa kromihydroksidia ($Cr(OH)_3$) hydroksyyli-ionien kanssa ja saostuu kloraatti-vesiliuoksesta. Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen natriumdikromaatin poistamiseen kennonesteestä, joka on aiottu käytettäväksi klooridioksidin tuotannossa ja jota tuotetaan natriumkloridin diafragmattomassa elektrolyysissä.

Uppfinningen avser ett förfarande för avlägsning av lösligt, hexavalent krom vattenhaltiga kloratlösningar genom tillsättning av hydroxyljoner i lösningen så att den blir basisk och så att OH^- : $Cr_2O_7^{2-}$-jonförhållandet uppgår till åtminstone 3:1, och genom användning av ditionit för reducering av det hexavalenta kromet till trivalent krom, företrädesvis vid ett molförhållande $S_2O_4^{2-}$: $Cr_2O_7^{2-}$ av åtminstone 3:1. Det trivalenta kromet bildar kromhydroxid ($Cr(OH)_3$) med hydroxyljonerna och faller ut från den vattenhaltiga kloratlösningen. Förfarandet är synnerligen effektivt vid avlägsningen av natriumdikromat från vellvätska som är avsedd att användas vid klordioxidframställning och som produceras vid diafragmalös elektrolys av natriumklorid.

Kromin poistaminen kennonesteestä

Keksintö koskee menetelmää kromin poistamiseksi kromaatin muodossa elektrolyyttisesti valmistetuista kloraattivesiliuoksista.

Natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuos valmistetaan tavallisesti natriumkloridin vesiliuoksen elektrolyysillä diafragmattomissa, elektrolyyttisissä kennoissa. Elektrolyysin laajuutta säädetään siten, että tuotetaan kennosta liuos, jossa natriumkloraatilla ja natriumkloridilla on toivottu moolisuhde, tavallisesti välillä noin 1:1 - 20:1, ja edullisesti välillä noin 2:1 - 15:1. Vesiliuos voidaan edelleen käsitellä natriumkloraatin kiteyttämiseksi sen myymiseksi kidemuodossa erilaisiin tarkoituksiin, esimerkiksi klooridioksidin valmistuksessa käytettäväksi kemiallisen selluloosamassan valkaisussa pelkistämällä vahvan mineraalihapon, tavallisesti rikkihapon, läsnäollessa. Vaihtoehtoisesti vesiliuos voidaan käyttää suoraan klooridioksidin tuotantoon.

Natriumkloridin elektrolyysissä natriumkloraatin valmistamiseksi on tavanomaista lisätä kromaatteja, tavallisesti natriumdikromaatin muodossa, kennossa olevaan elektrolyyttiin, jotta parannetaan merkittävästi virran tehokkuutta kennoissa muutettaessa natriumkloridia natriumkloraatiksi. Tuoteliuos, joka tunnetaan myös "kennonesteenä", sisältää yleensä merkittäviä määriä kromaattiioneja.

On toivottavaa poistaa kromaatti-ioni tuoteliuoksesta ennen sen käyttöä klooridioksidin muodostamisessa ja on toivottavaa ottaa talteen kromaatti-ioni uudelleen käytettäväksi elektrolyyttisissä kennoissa. Lisäksi kromaatti-ionit ovat myrkyllistä saastetta, joten ympäristölliset syyt vaativat kromaatti-ionin poistamista siellä, missä sellaisia ioneja sisältävän poistovirran purkaminen voidaan suorittaa. Aiemmin on tehty lukuisia ehdotuksia kromaatti-ionien poistamiseksi kennonesteestä.

US-patenttijulkaisussa 3 961 029 esitetään, että kromaatti-ioneja voidaan ottaa talteen vettä sisältävästä jätenesteestä käyttämällä esimmäisessä vaiheessa pelkistintä, kuten natriumvetysulfiittia, happamassa pH:ssa ja saostamalla kromi kromihydroksidina emäksisessä pH:ssa. US-patenttijulkaisussa 3 981 965 esitetään menetelmä kiinteän jätemateriaalin, joka sisältää pieniä määriä vesiliukoisia kromiyhdisteitä, käsittelemiseksi muun muassa natriumditioniitilla. Kummassakaan näistä tunnetun tekniikan mukaisista esimerkeistä ei esitetä mitään kummankaan menettelyn soveltumisesta erittäin konsentroiduille alkalimetallikloraattivesiliuoksille.

US-patenttijulkaisussa 3 843 769 esitetään menetelmä, jolla alkalimetallikloraattiliuoksia, jotka sisältävät kuuudenarvoista kromia, käsitellään vähintään 3-molaarisessa suhteessa vesiliukoisella sulfidilla, kuten natriumsulfidilla, natriumbisulfidilla, kaliumbisulfidilla tai vetysulfidilla. Liuos tehdään sen jälkeen happamaksi pH-arvoon, joka on noin alle 5, jolloin kolmenarvoinen kromi saostuu liukenemattomana tuotteena ja se poistetaan liuoksesta. Kolmenarvoisen kromisaostuman tuottamisen lisäksi saostuu myös alkuainerikkiä. Lisäksi kennoneste sisältää liuenneita sulfidi-ioneja, mikä on haitallista klooridioksidituotannolle, koska happamalla väliaineella on taipumus muodostaa H_2S:a sulfidi-ioneista, jotka sitten reagoisivat kiivaasti jo epästabiilin klooridioksidin kanssa. Lisäksi pH:n säädöt, jotka on suoritettava, kuluttavat suuria määriä kemikaaleja ja vaativat suuria pääomakustannuksia.

Alkuainerikin rinnakkaissaostumisen ongelma on ratkaistavissa US-patenttijulkaisun 4 268 486 ehdotuksen mukaan käyttämällä hydratsiinia Cr^{VI}:n pelkistämiseksi Cr^{III}:ksi, mutta ongelmat, jotka liittyvät ei-toivottuun reaktioon ClO_2:n kanssa ja pH:n säätöön, jäävät jäljelle. Tämän menetelmän lisähaittana on, että jos reaktiota ei suoriteta riittävän nopeasti oikeassa pH:ssa, niin hydrat-

siini tai hydratsiinisuola kuluu reaktiossa kloorin kanssa sen sijaan, että Cr^{VI} kuluttaisi sen.

Hydratsiinia on myös ehdotettu sopivaksi pelkistimeksi CA-patenttijulkaisussa 1 139 080. Vastaavassa menetelmässä, jota on kuvattu DE-hakemusjulkaisussa 3 032 131, esitetään hydroksyyliamiinihydrokloridia pelkistimeksi, mutta edelleen samat puutteet ovat olemassa.

Lopuksi, US-patenttijulkaisussa 4 259 297 esitetään menetelmä kuudenarvoisen kromin poistamiseksi alkalimetallikloraattiliuoksista reaktiolla, muun muassa alkalimetalli- ja maa-alkalimetallisulfiittien, bisulfiittien ja ditioniittien kanssa. Tässä menetelmässä suoritetaan alkuperäinen pH:n säätö alueelle noin 9 - noin 13, pelkistin lisätään, jotta muodostuu kolmenarvoisten ja kahdenarvoisten kromiyhdisteiden kiinteiden partikkelien vesisuspensio, suspension pH säädetään arvoon, joka on noin 2 - noin 4, pH:n arvo säädetään jälleen arvoon, joka on noin 6 - noin 8, ja kiinteät partikkelit poistetaan vesiliuoksesta.

Alhaisen pH:n käyttö, joka on noin 2 - noin 4, kuten tunnetussa tekniikassa vaaditaan, voi johtaa kloridioksidin muodostumiseen kloraattikennon nesteestä, joka on erittäin vaarallista. Lisäksi ei esitetä mitään menetelmää ylimääräisen pelkistimen poistamiseksi ja esiintyy natriumkloraattihäviötä.

Sen vuoksi on olemassa tarve tehokkaalle menetelmälle kuudenarvoisen kromin poistamiseksi kennonesteestä, johon ei liity tunnetun tekniikan mukaisille menettelyille luontaisia haittoja.

Nyt on yllättäen havaittu, että kuudenarvoinen kromi voidaan nopeasti ja tehokkaasti poistaa kennonesteestä muodostamalla ja saostamalla Cr^{III} $Cr(OH)_3$:na, pelkistämällä kuudenarvoinen kromi ditioniitilla tietyissä erityisissä ja uusissa olosuhteissa. Erityisesti on havaittu, että tehokkaan $OH^-:Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteen minimin, joka on noin 3:1, ollessa läsnä tapahtuu likimain kvantitatiivinen Cr^{VI}:n konversio Cr^{III}:ksi reaktiolla ditioniitin

kanssa ja Cr^{III} saostuu kvantitatiivisesti $Cr(OH)_3$:na, ilman mitään tarvetta pH:n säätöön ja ilman mitään tarvetta jäännnöspelkistimen läsnäoloon.

Keksinnön mukaisesti esitetään sen vuoksi menetelmä kuudenarvoisen kromin poistamiseksi kloraattivesiliuoksesta, edullisesti kennonesteestä, kolmenarvoisena trivalenttina kromihydroksisaostumana, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että

a) lisätään kloraattivesiliuokseen vähintään riittävästi hydroksyyli-ioneja, jotta saadaan aikaan emäksiset pH-olosuhteet ja tehokas hydroksyyli-ionien moolisuhde dikromaatti-ioneihin, joka on vähintään 3:1, jotta sallitaan Cr^{III}:n muodostaa $Cr(OH)_3$ saostumana,

b) lisätään ditioniitti kloraattivesiliuokseen Cr^{VI}:n pelkistämiseksi Cr^{III}:ksi emäksisissä pH-olosuhteissa ja $Cr(OH)_3$:n saostumisen aiheuttamiseksi, ja

c) erotetaan saostuma kloraattivesiliuoksesta.

Vaikka keksintöä kuvataan pääasiassa liittyen kromin poistamiseen natriumkloraattiliuoksista, jotka sisältävät reagoimatonta natriumkloridia, koska nämä ovat yleisimmin tavattavat kromia sisältävät liuokset ja siten sellaisia, joihin esillä olevalla keksinnöllä on suurin soveltuvuus, on keksinnöllä laajoja sovellutuksia kuudenarvoisen kromin poistamiseksi mistä tahansa kloraattivesiliuoksesta. Sellaisiin vesiliuoksiin kuuluvat alkalimetallikloraattien, kuten natriumkloraatin, kaliumkloraatin, litiumkloraatin, rubidiumkloraatin ja cesiumkloraatin vesiliuokset maa-alkalimetallikloraattien, kuten berylliumkloraatin, bariumkloraatin ja radiumkloraatin vesiliuokset, sekä kahden tai useamman sellaisen kloraatin seosten vesiliuokset, jotka voivat sisältää liuonneita määriä alkalimetallikloridejа, maa-alkalimetallikloridejа ja niiden seoksia.

Keksinnössä käytetään ditioniittia kuudenarvoisen kromin pelkistämiseksi kolmenarvoiseksi kromiksi riittävän määrän hydroksyyli-ioneja läsnäollessa, jotta varmistetaan

$Cr(OH)_3$:n muodostuminen kolmenarvoisesta kromista, joka muodostui pelkistyksessä. OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteen kriittisen, tehokkaan arvon ollessa vähintään noin 3:1 saadaan aikaan Cr^{III}:n kvantitatiivinen talteenotto saostuneena $Cr(OH)_3$:na pelkistettäessä kuudenarvoista kromia ditioniitilla.

Tehokas OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhde on edullisesti vähemmän kuin noin 6:1, Cr^{III}:n amfoteerisen liukenemisen estämiseksi. Edullinen moolisuhdeväli on noin 3:1 - 5:1, tarkemmin 3,5:1. Vaaditun moolisuhteen hydroksyyli-ionit tuodaan natriumkloraattivesiliuokseen minkä tahansa käytännöllisen hydroksidin muodossa. Yleensä käytetään natriumhydroksidia, koska tämä kemikaali on helposti saatavissa, vaikkakin muita hydroksideja, kuten kaliumhydroksidia voidaan käyttää. Sellainen natriumhydroksidi yleensä tuodaan natriumhydroksidin vesiliuoksena, jonka konsentraatio voi vaihdella noin 5 - 75 paino-%:n välillä.

Kuten edellä huomautettiin, keksintö vaatii tehokkaan OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteen, joka on vähintään 3:1. "Tehokkaalla moolisuhteella" tarkoitetaan sitä, että moolisuhde on vesifaasissa vallitseva moolisuhde. Niissä olosuhteissa, kun lähtöneste on happamassa pH:ssa, osa lisätyistä hydroksyyli-ioneista kuluu happamuuden neutraloimiseen. Sellaisen neutraloimisen suorittamisen tarve on otettava huomioon määritettäessä natriumhydroksidin tai muun hydroksyyli-ionien lähteen määrää, joka täytyy lisätä natriumkloraattiliuokseen tai muuhun kloraattiliuokseen halutun tehokkaan OH^-:Cr_2O_7-moolisuhteen minimiarvon, joka on 3:1, aikaansaamiseksi. Kloraattiliuoksen alku-pH:ssa, joka on noin 6 - 7, lisättyjen hydroksyyli-ionien moolimäärät moolia dikromaatti-ioneja kohden vastaa tehokasta OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhdetta.

Ditioniitti, jota käytetään kuudenarvoisen kromin pelkistämiseksi, voi olla mikä tahansa haluttu ditioniitti, tavallisesti natriumditioniitti, mutta niihin kuuluvat myös muut alkalimetalliditioniitit, kuten kalsiumditio-

niitti ja litiumditioniitti, sekä maa-alkalimetalliditioniitit, kuten kalsiumditioniitti tai magnesiumditioniitti, kuten myös kahden tai useamman sellaisen ditioniitin seokset.

Ditioniitti pelkistää stoikiometrisesti heksavalentin kromin trivalentiksi kromiksi ja siten se kuudenarvoisen kromin osuus, joka pelkistyy kolmenarvoiseksi kromiksi, riippuu ditioniitin ($S_2O_4^{2-}$) moolisuhteesta dikromaattiin ($Cr_2O_7^{2-}$) aina moolisuhteeseen 3,0:1 asti, jossa tapahtuu kuudenarvoisen kromin täydellinen konversio kolmenarvoiseksi kromiksi. Tavallisesti keksinnön mukaista menetelmää käytetään $S_2O_4^{2-}$:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteessa, joka on vähintään noin 3:1, jotta varmistetaan kaiken alkuperäisessä natriumkloraattiliuoksessa alunperin läsnäolleen kuudenarvoisen kromin stoikiometrisesti täydellinen pelkistys. Kuitenkin haluttaessa säilyttää osa alkuperäisestä kuudenarvoisesta kromista lopullisessa liuoksessa, voidaan käyttää $S_2O_4^{2-}$:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhdetta, joka on alle 3,0:1, esimerkiksi noin 2,8:1.

Pelkistettäessä kuudenarvoiset kromi-ionit kolmenarvoiseksi kromiksi ditioniitilla, kolmenarvoiset kromi-ionit reagoivat vesifaasissa olevien hydroksyyli-ionien kanssa ja muodostavat liukenemattoman kromihydroksidin ($Cr(OH)_3$), joka saostuu natriumkloraattiliuoksesta. Kuudenarvoisen kromin pelkistyminen ditioniitilla on hyvin nopea, kuten on reaktio kolmenarvoisen kromin ja hydroksyyli-ionien välillä, niin että nopeuden määrääväksi vaiheeksi tulee liukenemattoman kromihydroksidin, jolla yleensä on kolloidinen luonne, laskeutuminen. Laskeutumisnopeutta voidaan lisätä käyttämällä korkeampaa lämpötilaa, mutta korkeampi lämpötila ei merkittävästi vaikuta reaktionopeuksiin. Sedimentaatio tapahtuu parhaiten lopullisella pH-arvolla noin 8 - 9. Sedimentaationopeutta voidaan lisätä sentrifugoimalla.

Huomattavaa on, että tämän keksinnön perustan havaitsemisen avain on, että Cr^{III}:n saostumisen tehokkuus riippuu tehokkaasta OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteesta enemmän kuin pH:sta. Minimimoolisuhde, joka on noin 3:1, edullisesti 3,5:1, vaaditaan. Tämä seikka voi selittää miksei muu OH:n säätö, kuin alussa tehtävä NaOH-lisäys ole tarpeellinen tässä keksinnössä, kun taas US-patenttijulkaisun 4 259 297 mukaisesti oli tarpeellista säätää pH happamalle tasolle kromihydroksidin saostumisen aikaansaamiseksi.

Merkittävää ditioniittiylimäärää yleensä vältetään, jotta minimoidaan reagoimattoman ditioniittijäännöksen läsnäolo natriumkloraattiliuoksessa, josta on poistettu kromi, joka jäännös voi haitallisesti vaikuttaa klooridioksidia tuottavaan prosessiin, jossa natriumkloraattiliuosta käytetään. Lisäksi Cr^{VI}:n pelkistys Cr^{III}:ksi käyttäen ditioniitteja keksinnön mukaisessa menetelmässä tuottaa vastaavan määrän sulfiitti-ioneja. Sulfiitti-ionikonsentraatiot, jotka ovat yli 0,5 g/l, ovat haitallisia tehokkaalle klooridioksidin tuotannolle, ja käytettäessä natriumkloraattiliuosta siihen tarkoitukseen olisi ne toivottavaa poistaa. Siten on edullista hapettaa kaikki sulfiitti-ionit ja reagoimaton ditioniittijäännös, jotka ovat läsnä natriumkloraattituoteliuoksessa, harmittomiksi sulfaatti-ioneiksi käyttäen mitä tahansa käytännöllistä hapetinta, esimerkiksi kuplittamalla ilmaa tai happea natriumkloraattiliuoksen läpi ennen tai jälkeen saostuneen kromihydroksidin poistamista.

On edullista lisätä ditioniitti jauheen muodossa, koska ditioniittien vesiliuoksilla on taipumus olla epästabiileja ja kiinteän ditioniitin käyttö siten varmistaa, että tarvittava tehokas määrä ditioniittia tuodaan natriumkloraattiliuokseen. Ditioniitti voidaan haluttaessa muodostaa in situ kaasumaisesta rikkidioksidista.

Kuudenarvoisen kromin pelkistyminen kolmenarvoiseksi kromiksi ditioniitilla tapahtuu riippumatta hydroksyyli-ionin läsnäolosta. Hydroksyyli-ionien läsnäolo vesifaasissa kuitenkin varmistaa, että kolmenarvoinen kromi, joka muodostuu pelkistyksessä, saostuu kromihydroksidina $(CrOH)_3$). Jotta saadaan täydellinen, nopea kolmenarvoisen kromin saostuma kromihydroksidina, on ratkaisevaa käyttää tehokasta $OH^-:Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhdetta, joka on vähintään 3:1. Alle tämän arvon olevilla moolisuhteilla, myös kuudenarvoisen kromin konversion kolmenarvoiseksi kromiksi ollessa vähemmän kuin stoikiometrinen, on kolmenarvoisen kromin saostuma epätäydellinen, vaikkakin pidennetty varastointi voi johtaa täydellisempään saostumaan, mutta sellainen varastointi on epäkäytännöllistä paperimassatehtaan ympäristössä, jossa natriumkloraattia yleensä tarvitaan jatkuvaan käyttöön.

Periaatteessa natriumhydroksidin ja natriumditioniitin lisäys natriumkloraattiliuokseen voidaan suorittaa samanaikaisesti. Kuitenkin $Na_2S_2O_4$:n stabiilisuus vesiliuoksessa, joka on kontaktissa ilman kanssa, on hyvin alhainen ja merkittäviä reagenssihäviöitä tapahtuu, jos natriumditioniitti sisältyy natriumhydroksidiliuokseen, erityisesti korkeammissa lämpötiloissa. Lisäksi natriumditioniitin liukoisuus veteen on melko alhainen. On edullista sen vuoksi suorittaa natriumhydroksidi- ja natriumditioniittilisäykset peräkkäin siten, että natriumditioniitti lisätään jauhemaisena kiinteänä aineena ja sekoitetaan nopeasti vesiväliaineeseen, jota seuraa alkuperäinen $OH^-:Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteen säätäminen lisätyillä hydroksyyli-ioneilla.

Keksinnön mukainen menetelmä välttää tunnetun tekniikan mukaisten menetelmien vaikeudet, kuten edellä tarkasteltiin. Siten ditioniitin käyttö on nopeaa ja tehokasta pelkistettäessä kuudenarvoista kromia kolmenarvoiseksi kromiksi, kun taas muut pelkistimet, esimerkiksi sulfiitit, tiosulfaatit ja sulfidit ovat merkittävästi hitaampia tai tehottomampia emäksisen pH:n omaavassa väliaineessa,

ja siten ne eivät kuulu keksinnön piiriin. Käyttämällä erityistä hydroksyyli-ionin moolisuhdetta dikromaatti-ioniin nähden, saadaan aikaan kromin kvantitatiivinen saostuminen kromihydroksidina ($Cr(OH)_3$), ilman tarvetta vaihtaa pH-arvoja ja vaarantamatta klooridioksidin valmistusta happamissa olosuhteissa.

Erityinen sovellutus keksinnöllä on natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuosten, jotka on valmistettu natriumkloridin vesiliuoksen elektrolyysillä, käsittelemisessä. Kuten aiemmin mainittiin, sellaisia liuoksia nimitetään yleisesti "kennonesteeksi". Natriumkloraatin ja natriumkloridin konsentraatiot kennonesteessä voivat vaihdella laajalti riippuen alkuperäisen natriumkloridiliuoksen elektrolyysin laajuudesta. Yleensä natriumkloraatin konsentraatio voi vaihdella noin 100 - 750 g/l, edullisesti noin 250 - 675 g/l, ja natriumkloridin konsentraatio voi vaihdella noin 20 - 400 g/l, edullisesti noin 50 - 300 g/l. Tyypillisesti kennoneste sisältää noin 600 g/l natriumkloraattia ja noin 100 g/l natriumkloridia.

Natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuoksissa tai muissa kloraattivesiliuoksissa mukana olevaa kuudenarvoista kromia lisätään yleensä elektrolyyttiin natriumkromaatin muodossa sellainen määrä, joka riittää saamaan aikaan kuudenarvoisen kromin konsentraation, joka on noin 0,1 - 20,0 g natriumdikromaattia litraa liuosta kohden, edullisesti 0,2 - 10,0 g/l, tyypillisesti noin 2 g/l.

Vaikka kuudenarvoinen kromi lisätään tavallisesti kloridielektrolyyttivesiliuokseen natriumdikromaatin muodossa ($Na_2Cr_2O_7$), voidaan käyttää muita kuudenarvoisen kromin vesiliukoisia muotoja, esimerkiksi natriumkromaattia (Na_2CrO_4), kromihappoa (CrO_3), kaliumdikromaattia ($K_2Cr_2O_7$), kaliumkromaattia (K_2CrO_4) ja kahden tai useamman sellaisen materiaalin seosta.

Kuudenarvoisen kromin ollessa kloraattiliuoksessa muina kuin dikromaatti-ioneina, esimerkiksi CrO_4^{2-}-ioneina, määritetään OH^-:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhde hydroksidi-ioneja lisättäessä ekvivalenttiin kromin määrään perustuen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kuudenarvoinen kromi poistetaan kloraattivesiliuoksesta kolmenarvoisen kromihydroksidin muodossa. Kolmenarvoinen kromihydroksidi voidaan myydä sellaisenaan tai se voidaan hapettaa takaisin kuudenarvoiseen tilaan käytettäväksi uudelleen elektrolyyttisessä menetelmässä natriumkloraatin valmistamiseksi. Kun kolmenarvoinen kromihydroksidi on määrä hapettaa uudelleen Cr^{VI}-tilaan kierrätettäväksi uudelleen elektrolyysiprosessissa, voidaan natriumkloraattijäännös säilyttää kiintoaineissa. Kuitenkin jos kolmenarvoinen kromihydroksidi on määrä hävittää myymällä tai muutoin, poistetaan natriumkloraattijäännös ensin saostuman sopivalla pesulla.

Perustuen kokeisiin, jotka on suoritettu keksintöön liittyen ja joiden tulokset on esitetty jäljempänä olevissa erityisissä esimerkeissä, nykyisin kaikista edullisin tapa toteuttaa keksinnön mukainen menetelmä on määritetty, ja sille ovat luonteenomaisia seuraavat vaiheet:

a) kennonesteen natriumdikromaattipitoisuuden määritys millä tahansa sopivalla menetelmällä, kuten VIS-spektrofotometrialla;

b) natriumhydroksidiliuoksen lisäys kennonesteeseen, jotta saadaan tehokas NaOH:$Na_2Cr_2O_7$-moolisuhde, joka on vähintään 3:1, tyypillisesti tämä johtaa pH-arvoon, joka on noin 12;

c) kiinteän, jauhemaisen natriumditioniitin lisäys kennonesteeseen, jonka pH on säädetty, stoikiometrisen $Na_2S_2O_4$:$Na_2Cr_2O_7$-moolisuhteen ollessa vähintään 3;1;

d) sekoittaminen natriumditioniitissa, jolloin muodostuu sinivihreä saostuma hydroksyyli-ioneja samalla kuluessa, tämän johtaessa pH-arvoon, joka on noin 8 - 9;

e) liuoksen sentrifugointi $Cr(OH)_3$:n sedimentoimiseksi; ja

f) sedimentoituneen $Cr(OH)_3$:n erottaminen emäliuoksesta.

Lisävaihe, jota edullisesti käytetään tässä järjestyksessä, mutta joka voidaan myös haluttaessa jättää väliin, on

g) ilman tai hapen kuplittaminen liuoksen läpi noin 10 - 20 minuuttia sulfiitti-ionien ja jäännösditioniitti-ionien muuttamiseksi sulfaatti-ioneiksi.

Tämä hapetusvaihe voi olla tehokas ennen liuoksen sentrifugointia tai sen jälkeen $Cr(OH)_3$:n sedimentoimiseksi.

Keksinnön mukainen menetelmä saa aikaan nopean ja tehokkaan kuudenarvoisen kromin poistamisen kennonesteestä ja muista kloraattivesiliuoksista muunnoksella liukenematomaksi kolmenarvoiseksi kromihydridiksi tavalla, joka ei vaadi merkittäviä pH:n muutoksia ja joka on turvallinen siinä mielessä, että mahdollinen klooridioksidin muodostuminen kloraatista kromin poistamisprosessin aikana vältetään.

Keksintöä kuvaavat seuraavat esimerkit.

Esimerkki 1

Suoritettiin sarja kokeita, joissa käsiteltiin synteettinen kennoneste, joka sisälsi 550 - 590 g/l $NaClO_3$, 50 - 100 g/l NaCl ja 1,5 - 5 g/l $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$. Kennonesteen näytetilavuudet olivat tyypillisesti 100 ml. Lämpötilaa vaihdeltiin välillä 25 - 60°C. Kaikissa tapauksissa simuloidun kennonesteen pH säädettiin ensin käyttäen natriumhydroksidiliuosta, jauhemainen natriumditioniitti lisättiin sitten sekoittaen ja tuloksena saatu saostuma poistettiin suodattamalla tai sentrifugoimalla. Saostuman ja liuoksen faasivärit havaittiin.

Simuloidun nesteen kuudenarvoisen kromin pitoisuus määritettiin sekä ennen että jälkeen kromihydroksidin saostumisen. Vesifaasiin jäänyt kokonaiskromipitoisuus määritettiin myös saostuneen kromihydroksidin erottamisen jälkeen.

Natriumkloraatin ja natriumkloridin konsentraatiot määritettiin sen jälkeen, kun saostuma oli poistettu käsitellystä nesteestä.

Liuoksen pH säädettiin käyttäen sopivia määriä 1N NaOH:a. Vedetön natriumditioniitti (puhdistettu laatu Fisher Scientific'ltä), joka sisälsi noin 70 % $Na_2S_2O_4$ (perustuen titraukseen kaliumferrisyanidilla) käytettiin pelkistysaineena pH:n säätämisen jälkeen.

Cr^{VI}-konsentraatio määritettiin VIS-spektrofotometrialla, kun taas kokonais-Cr-pitoisuuden määritykseen käytettiin atomiabsorptiospektrofotometriaa. Suodatuskäsittelyt tehtiin käyttäen Millipore-suodatuslaitetta (0,45 µm suodatin), ja kromihydroksidisaostuman sentrifugointi suoritettiin Fisher Centrific Centrifug'in mallilla 225.

Suoritettujen kokeiden tulokset on esitetty taulukoissa I A ja I B.

Taulukko I A

$Na_2Cr_2O_7$:n poistaminen kennonesteestä $Na_2S_2O_4$:llä

Kokeen n:o	Liuoksen lämpötila °C	Alunperin $Na_2Cr_2O_7$ g/l	Lisätty $Na_2S_2O_4$	Lisätty NaOH	pH			
			Moolisuhde $Na_2S_2O_4$/-$Na_2Cr_2O_7$	Moolisuhde NaOH/$Na_2Cr_2O_7$	Alkuperäinen	NaOH-lisäys	$Na_2S_2O_4$-lisäys	15 min kuluttua
1	25	3,00	2,5:1	1,1:1	6,0	-	-	7,5
2	25	3,00	3,0:1	1,1:1	6,0	-	7,5	7,2
3	25	3,00	2,8:1	2,5:1	6,0	-	-	-
4	65	3,00	2,5:1	2:1	6,2	10,6	-	7,8
5	65	3,00	2,0:1	2:1	6,2	10,9	-	7,9
6	25	4,98	3:1	3,6:1	3,9	11,9	8,6	8,3
7	25	4,98	3:1	4,8:1	3,9	12,0	9,5	9,3
8	50	4,98	3:1	4,2:1	3,9	11,3	8,3	8,0
9	25	3,00	3:1	3:1	6,0	12,0	-	8,0

Huomautukset:

" - " tarkoittaa, ettei arvoa ole saatavissa

pH:n säätämiseen käytettiin 1N NaOH:a

Edellä esitettyjen aineiden konsentraatioista jotkut arvot korjattiin laimennuskertoimen mukaan

Taulukko I B

Kokeen n:o	Väri sekoituk-lopussa	Liuoksen väri sentri-fugoinnin jälkeen	Suodos, 0,45 µm Millipore	$Na_2Cr_2O_7$:n konsent-konsentraatio lopussa (mg/l)		g/l $NaClO_3$		g/l NaOH	
				vain $Na_2Cr_2O_7$:na	Cr IV, Cr III, kokon. määrä	alku-peräi-nen	kokeen lopus-sa	alku-pe-räinen	kokeen lopussa
1	vihreä	vihreä	-	300	690				
2	sinivih-reä	sinivihreä	-	10	802				
3	sinivih-reä	hieman vih-reän keltai-nen	-	70	89				
4	vihreä	vihreä	keltainen	300	315				
5	vihreä	vihreä	keltainen	860	946				
6	sinivih-reä	väritön	-	0	0	583	587	96	97
7	syvän sinivih-reä	väritön	-	0	0				
8	sinivih-reä	hieman väriä	väritön	0	0	550	561	96	102
9	sinivih-reä	-	väritön	0	0	572	581	70	70

81128

Taulukoissa I A ja I B ilmoitetut moolisuhteet perustuvat natriumdikromaatin varsinaiseen määrään ja lisättyihin natriumhydroksidin ja natriumditioniitin varsinaisiin määriin. Niissä tapauksissa, joissa natriumkloraattiliuos oli merkittävän hapan, käytettiin osa hydroksidioneista hapon neutraloimiseen.

3 $Na_2S_2O_4$:1 $Na_2Cr_2O_7$-moolisuhteella reaktio oli erittäin nopea ja käytännössä täydellinen muutamassa minuutissa. Kloraattien ja kloridien konsentraatioissa ei havaittu merkittävää muutosta. Joitakin kokeita suoritettiin moolisuhteilla, jotka olivat alle 3:1 ja sellaisissa tapauksissa jäi ylimäärä $Na_2Cr_2O_7$:a reagoimatta.

Vaikka kuudenarvoisen kromin pelkistyminen kolmenarvoiseksi oli täydellinen moolisuhteella 3 $Na_2S_2O_4$:1 $Na_2Cr_2O_7$, niin vasta kun natriumhydroksidi alunperin lisätään, jotta saadaan NaOH:$Na_2Cr_2O_7$-moolisuhteeksi vähintään 3:1, saostuu kolmenarvoinen kromi $Cr(OH)_3$:na ja tapahtuu täydellinen liukoisen kromin poistaminen simuloidusta kennonesteestä. Tähän liittyen vertaa esimerkiksi koetta 2 kokeeseen 9.

Esimerkki 2

Cr^{VI}:n pelkistäminen Cr^{III}:ksi käyttäen natriumditioniittia tuottaa vastaavan määrän sulfiitteja. Ilmaa kuplitettiin tyypillisen suodattimen läpi, joka oli valmistettu keksinnön mukaisen menettelyn mukaan kuten esimerkissä 1 on kuvattu, jota seurasi saostuneen kromihydroksidin poistaminen. Ilmaa kuplitettiin läpi aina 10 minuuttiin asti ja jäännössulfiitin konsentraatio määritettiin tämän jakson aikana.

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II.

Taulukko II

Kuplittamisen kesto (min)	SO_3^{2-}-konsentraatio (mmol/l)	pH
0	1,033	9,0
1	0,998	-
5	0,082	-
10	0,012	7,1

Ditioniitti-ioni hapettuu edullisesti sulfiitti-ioneihin verrattuna. Monitoroitaessa jäännössulfiittia saadaan sen vuoksi luotettava osoitus mahdollisesta jäännösditioniitista, jota voi olla mukana.

Kuten taulukon II tuloksista nähdään, ilman kuplittaminen suodattimen läpi poisti tehokkaasti likimain kaikki sulfiitti-ionit ja siten likimain kaiken reagoimattoman ditioniitin ja muunsi ne sulfaatti-ioneiksi. Samanaikaisesti suodattimen pH laskee noin 8:sta 7:ään siten, ettei enempää pH:n säätöä neutraaliksi tarvita.

Esimerkki 3

Sekä suodatusta että sentrifugointia testattiin menetelminä $Cr(OH)_3$-saostuman erottamiseksi. Havaittiin, että sentrifugointi oli parempi poistettaessa kromihydroksidipartikkeleita johtuen erittäin hienoista, lähes kolloidisen kokoisista $Cr(OH)_3$-partikkeleista, jotka muodostuvat.

$Cr(OH)_3$-saostuman laskeutumisnopeus mitattiin myös ja se havaittiin erittäin hitaaksi, erityisesti alemmissa lämpötiloissa. Merkittävä parannus laskeutumisnopeudessa havaittiin korkeammissa lämpötiloissa ja korkeammilla natriumhydroksidipitoisuustasoilla.

Laskeutumiskokeiden tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa III.

Taulukko III

Selkeytymisaika (h)	25°C, laskeutuneen kiintoaineen määrä (tilavuus-%)	50°C, laskeutuneen kiintoaineen määrä (tilavuus-%)
0,00	100	100
0,83	-	88
1,00	-	75
1,50	92	-
2,00	-	59
3,50	-	51
3,83	84	-
5,33	64	-
24,00	44	33

Havaittu sedimentaatio oli hidasta myös kaikkein suosiollisimmissa olosuhteissa. Saostuman erottamisen jälkeen liuoksen lopullinen tilavuus oli hieman korkeampi, mikäli menetelmä suoritettiin korkeammassa lämpötilassa ja korkeammalla NaOH-pitoisuudella (93 % ja 91 % alkuperäisestä tilavuudesta 50 ja 20°C:ssa, vastaavasti).

Nämä tulokset osoittavat, että saostumaan liittyvän veden määrä riippuu lämpötilasta ja mukana olevasta emäksen määrästä. Veden poistuminen saostuman mukana heijastui lievänä konsentraatioiden kasvuna sekä $NaClO_3$:lla että NaCl:lla suodoksessa (kts. taulukko I).

Yhteenvetona todettakoon, että keksinnössä esitetään uusi menetelmä liukoisen kuudenarvoisen kromin nopeaksi, tehokkaaksi ja vaikuttavaksi poistamiseksi kloraattivesiliuoksista, erityisesti natriumdikromaatin poistamiseksi kennonesteestä kiinteän kolmenarvoisen kromihydroksidin muodossa. Menetelmässä käytetään ratkaisevaa hydroksyyli-ionien moolisuhdetta dikromaatti-ioneihin kloraattivesiliuoksissa sekä käytetään ditioniittia, erityisesti natriumditioniittia pelkistyksen aikaansaamiseksi emäksisessä väliaineessa. Muunnelmat ovat mahdollisia keksinnön alueella.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kuudenarvoisen kromin poistamiseksi kloraattivesiseoksesta, t u n n e t t u siitä, että

a) lisätään kloraattivesiliuokseen vähintään riittävästi hydroksyyli-ioneja, jotta saadaan aikaan emäksiset pH-olosuhteet ja tehokas hydroksyyli-ionien moolisuhde dikromaatti-ioneihin, joka on vähintään 3:1, jotta sallitaan Cr^{III}:n muodostaa $Cr(OH)_3$ saostumana,

b) lisätään ditioniitti kloraattivesiliuokseen Cr^{VI}:n pelkistämiseksi Cr^{III}:ksi emäksisissä pH-olosuhteissa ja $Cr(OH)_3$:n saostumisen aiheuttamiseksi, ja

c) erotetaan saostuma kloraattivesiliuoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli-ionien lisäys ja ditioniitti-ionien lisäys suoritetaan peräkkäin.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli-ionien lisäys kloraattivesiliuokseen on määrältään riittävä, jotta saadaan aikaan hydroksyyli-ionien moolisuhde dikromaatti-ioneihin, joka ei ole enempää kuin 6:1.

4. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli-ionien lisäys kloraattivesiliuokseen on määrältään riittävä, jotta saadaan aikaan hydroksyyli-ionien moolisuhde dikromaatti-ioneihin, joka on noin 3:1 - 5:1.

5. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditioniitin lisäys kloraattivesiliuokseen on määrältään riittävä, jotta saadaan $S_2O_4^{2-}$:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteeksi vähintään 3,0:1.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditioniitin lisäys kloraattivesiliuokseen on määrältään riittävä, jotta saadaan $S_2O_4^{2-}$:$Cr_2O_7^{2-}$-moolisuhteeksi noin 3,0:1.

7. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostuneen $Cr(OH_3)$:n erottaminen suoritetaan ainakin osittain sentrifugoimalla.

8. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään riittävä hydroksyyli-ionien lisäys kloraattivesiliuokseen suoritetaan, jotta saadaan aikaan pH, joka on noin 8 - 9, jota seuraa ditioniittilisäys kloraattivesiliuokseen.

9. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditioniittilisäyksen ja kromihydroksidin muodostumisen jälkeen pelkistymisessä muodostuneet sulfiitti-ionit ja kaikki jäännösditioniitti-ionit kloraattivesiliuoksessa hapetetaan ainakin osittain sulfaatti-ioneiksi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan sentrifugointi saostuman erottamiseksi sulfiitti-ionien ja ditioniitti-ionien kloraattivesiliuoksessa hapettamisen jälkeen.

11. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloraattivesiliuos on natriumkloraattivesiliuos.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumkloraattivesiliuos on natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuos, joka on muodostunut natriumkloridivesiliuoksen elektrolyysissä.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuudenarvoiset kromi-ionit tulevat natriumdikromaatista, joka on lisätty natriumkloridivesiliuokseen ennen mainittua elektrolyysiä.

14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloraattivesiliuos on natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuos, joka sisältää noin 100 - 750 g/l $NaClO_3$:a ja noin 20 - 400 g/l NaCl:a.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloraattivesiliuos on natriumkloraatin ja natriumkloridin vesiliuos, joka sisältää noin 250 - 675 g/l $NaClO_3$:a ja noin 100 - 300 g/l NaCl:a.

16. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumkromaattia on natriumkloraattiliuoksessa mukana määrä, joka on noin 0,1 - 20,0 g/l.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumkromaattia on natriumkloraattiliuoksessa mukana määrä, joka on noin 0,2 - 10,0 g/l.

18. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditioniitti on natriumditioniittia ja sitä lisätään kloraattivesiliuokseen kiinteänä jauheena.

19. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli-ionit saadaan natriumhydroksidista.

20. Minkä tahansa edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää vaiheen, jossa natriumhydroksidilla ja natriumditionaatilla käsitelty liuos hapetetaan muodostuneiden sulfiitti-ionien ja kaiken ditioniitti-ioniylimäärän muuttamiseksi sulfaatti-ioneiksi.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapettaminen suoritetaan kuplittamalla ilmaa tai happea liuoksen läpi 10 - 20 minuutin ajan.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsning av hexavalent krom från en kloratvattenlösning, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

a) till nämnda kloratvattenlösning sätter åtminstone tillräckligt hydroxyljoner för åstadkommande av basiska pH-förhållanden och ett effektivt molförhållande mellan hydroxyljoner och dikromatjoner av åtminstone 3:1 för att möjliggöra att Cr^{III} bildar $Cr(OH)_3$ som fällning,

b) till kloratvattenlösningen sätter ditionit för reducering av Cr^{VI} till Cr^{III} under basiska pH-förhållanden och för åstadkommande av $Cr(OH)_3$-utfällningen, och

c) avskiljer utfällningen från kloratvattenlösningen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsättningen av hydroxyljonerna och av ditionitjonerna utförs successivt.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydroxyljoner sätts till kloratvattenlösningen i en mängd som är tillräcklig för åstadkommande av ett molförhållande mellan hydroxyljoner och dikromatjoner av högst ca 6:1.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydroxyljoner sätts till kloratvattenlösningen i en mängd som är tillräcklig för åstadkommande av ett molförhållande mellan hydroxyljoner och dikromatjoner av ca 3:1 - 5:1.

5. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att ditionit sätts till kloratvattenlösningen i en mängd som är tillräcklig för åstadkommande av ett molförhållande $S_2O_4^{2-}:Cr_2O_7^{2-}$ av åtminstone 3,0:1.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att ditionit sätts till kloratvattenlösningen i en mängd som är tillräcklig för åstadkommande av ett molförhållande $S_2O_4^{2-}:Cr_2O_7^{2-}$ av ca 3:1.

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att avskiljningen av den utfällda $Cr(OH)_3$ utförs åtminstone delvis genom centrifugering.

8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till kloratvattenlösningen sätter åtminstone en tillräcklig mängd av hydroxyljoner för åstadkommande av ett pH av ca 8 - 9, varefter ditionit sätts till kloratvattenlösningen.

9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man efter tillsättningen av ditionit och bildandet av kromhydroxid oxiderar de under reduceringen bildade sulfitjonerna och alla restditionitjoner i kloratvattenlösningen åtminstone delvis till sulfatjoner.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför centrifugering för avskiljning av fällningen efter oxideringen av sulfitjonerna och ditionitjonerna i kloratvattenlösningen.

11. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloratvattenlösningen är en natriumkloratvattenlösning.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumkloratvattenlösningen är en vattenlösning av natriumklorat och natriumklorid, som bildats vid elektrolys av en natriumkloridvattenlösningen.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att de hexavalenta kromjonerna erhålls från natriumdikromat som satts till natriumkloridvattenlösningen före nämnda elektrolys.

14. Förfarande enligt patentkravet 12 eller 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloratvattenlösningen är en vattenlösning av natriumklorat och natriumklorid, som innehåller ca 100 - 750 g/l $NaClO_3$ och ca 20 - 400 g/l NaCl.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloratvattenlösningen är en vattenlösning av natriumklorat och natriumklorid, som innehåller ca 250 - 675 g/l $NaClO_3$ och ca 100 - 300 g/l NaCl.

16. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumdikloratlösningen innehåller ca 0,1 - 20,0 g/l natriumdikromat.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumdikloratlösningen innehåller ca 0,2 - 10,0 g/l natriumdikromat.

18. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att ditioniten är natriumditionit och den sätts till kloratvattenlösningen i form av ett fast pulver.

19. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydroxyljonerna erhålls från natriumhydroxid.

20. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar ett steg, vari en med natriumhydroxid och natriumditionit behandlad lösning oxideras för omvandling av de bildade sulfitjonerna och allt ditionitöverskott till sulfatjoner.

21. Förfarande enligt patentkravet 20, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxideringen utförs genom bubbling av luft eller syre genom nämnda lösning under 10 till 20 minuter.