



SUOMI—FINLAND

(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 65285

C (45) Patenti ymnat 10 04 1984
Patent meddelat

(51) Kv. Ik. 3 / Int. Cl. 3 C 25 C 7/00

(21) Patentihakemus — Patentansökan	783091
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.10.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	11.10.78
(41) Tulut julkaisui — Blivit offentlig	12.04.79
(44) Nähtävöksiänon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.12.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	11.10.77

Kanada(CA) 288455

- (71) Inco Limited, 1 First Canadian Place, Toronto, Ontario M5X 1C4, Kanada(CA)
- (72) Charles Edward O'Neill, Mississauga, Ontario, Victor Alexander Ettel, Mississauga, Ontario, Peter Gerard Garritsen, Welland, Ontario, Alfredo Villazor, Fonthill, Ontario, Kanada(CA)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Elektrolyyttinen talteenottokeino, jossa on verhottu anodi - Elektrolytisk utvinningscell med inhöljd anod

Keksinnön kohteena on elektrolyyttinen talteenottokeino, joka sopii metallien, kuten kuparin, nikkelin ja koboltin elektrolyyttiseen talteenottoon sopivista sulfaatti-elektrolyyteistä.

Metallien, kuten nikkelin ja kuparin, talteenotto elektrolyyttisesti on hyvin tunnettu ja on ollut käytännössä jonkun aikaa kaupallisessa mittakaavassa. Samalla kun kloridi elektrolyyttejä voidaan käyttää tällaiseen elektrolyyttiseen talteenottoon, liittyy niiden käyttöön kloorin vapautuminen anodilla, mikä tekee huolellisesti laaditut kennorakenteet tarpeelliseksi riittävästi kloorista huolehtimiseksi. Esimerkki tällaisesta kennotyypistä kloorin elektrolyyttisesti talteenottamiseksi on kuvattu ja vaadittu US-patentissa 3 959 111. Lisäksi talteenotettavia metalleja on usein helposti saatavissa sulfaattiliuosten muodossa tuloksena edeltäneestä rikkipuutosta. Tämän vuoksi elektrolyyttinen talteenotto on useimmiten toteutettu käyttäen sulfaatti-elektrolyyttejä.

Kun sulfattiliuosta elektrolysoidaan, on anodireaktion hapen kehittyminen ja elektrolyytin pH alenee elektrolyyttisen talteenoton edetessä. Tästä hapon muodostumisesta huolehtimiseksi asetetaan anodin ja katodin väliin läpäisevä välikalvo eli diafragma kennotilan täten jakamiseksi anolyytti- ja katolyytti-osastoiksi. Lisäksi elektrolyytti syötetään kennoon ja poistetaan siitä sillä tavalla, että ylläpidetään virtaus katolyytistä anolyyttiin. Diafragman ja elektrolyttivirtauksen yhdistämisen tehtävänä on paikallistaa pH:n muutos anolyyttialueelle.

Diafragman sijoittaminen anodin ja katodin väliin on tavallisesti toteutettu sulkemalla jokainen katodi "katodikoteloon", joka käsittää jäykän kehyksen, joka tukee kangasmembraania. Kehyksen tärkeänä tehtävänä on pitää membraani kireällä sen pyrkimyksen vastustamiseksi pullistua kohti anodia elektrolyttivirtauksen vaikutuksesta. Huolimatta niiden käsittelystä, katodikoteloilla on useita luontaisia haittoja, joista seuraavat ovat tärkeitä:

i) Kotelot itsessään edustavat merkittävää kustannuserää kokonaisprosessissa rakennementelmänsä ja rajoitettuun ikäänsä nähden, joka on seurauksena kangasmembraanin kärsimistä vahingoista, jotka aiheutuvat katodien paikoilleenpanosta ja takaisin vetämisestä.

ii) Sähkösaostuman paksuuden huomioonottamiseksi ja membraanin repeämisvaaran vähentämiseksi kotelot tehdään verraten tilaviksi ja tämä tekee koko kennon tilaottavaksi rajoittaen siten kennojen määrää, jotka voidaan mahdollistaa annetun elektrolysoimishallin pinta-alalle.

iii) Edellä mainittu suuruus vaikuttaa haitallisesti prosessin tehokkuuteen sikäli, että siitä on seurauksena suurempi elektrolyytin vastus elektrodien välillä.

iv) Elektrolyytti on kennossa jaettu useammaksi katolyyttiosaksi ja yhteiseksi anolyyttiosaksi. Koska paikalliset katolyyttiolosuhteet, erityisesti pH, ovat ratkaisevia hyvän saostumisen saavuttamiseksi on tarpeen tarkkailla ja säädellä näitä olosuhteita ja tämä tulee monimutkaiseksi joukon eri osastoja läsnäolon vuoksi, joista jokainen vaatii yksittäisen säätämisen.

Monet näistä haitoista voitaisiin voittaa turvautumalla käytäntöön, jossa anodit koteloidaan katodien asemesta. Koska edelliset eivät kasva paksuudeltaan, voidaan suuruutta pienentää tekemällä

kotelot pienemmiksi. Lisäksi, koska anodeja ei tarvitse panna paikoilleen ja poistaa jokaisen saostuskierroksen jälkeen, vähenee kotelon kangasmembraanille aiheutettu vahinko ja sen käyttöikä lisääntyy. Kaikkein tärkeintä on että, koska kenno jaetaan useampaan anolyytti-osastoon ja yhteiseen katolyyttiosastoon, yksinkertaisuudet katolyyttiyhdistelmän ja pH:n tarkkailu ja säätäminen suuresti. Anodikoteloiden käyttö kloridin elektrolyyttisen talteenoton yhteydessä on esitetty edellä mainitussa US-patentissa, jossa kotelot ovat tärkeä osa kloorin kokoamisjärjestelmää. Lisäksi tavanomaisemmin kloridi-vapaan elektrolyyttisen talteenoton yhteydessä on M.J.UDY kuvannut erikoistutkimuksissaan, jonka otsikkona on "Chromium" (Reinhold Publishing Corp. NY, 1956) sivulla 56 kennoa, joka sisältää anodikoteloita kromin elektrolyyttisesti talteenottamiseksi. Huolimatta anodikoteloiden käytön selvistä eduista verrattuna katodikoteloiden käyttöön, on tavanomainen diafragmakotelorakenne kuitenkin säilyttänyt hankalan ja kalliin ominaisuuden, jonka korvaamiseksi ei yksinkertaista vaihtoehtoa ole menestyksellisesti löydetty.

Tämän keksinnön kohteena on tarjota elektrolyyttinen talteenottokenno, jossa tavanomaiset diafragmakotelot on korvattu yksinkertaisemmilla ja taloudellisemmilla diafragmavälineillä ja diafragmaojen vaurioitumisvaaraa elektrodeja paikoilleen pantaessa ja poistettaessa vähenee.

Keksinnön kohteena olevalle kennolle metallin elektrolyyttisesti talteenottamiseksi sulfaatti-elektrolyytistä, joka kenno käsittää säiliön, jonka sisään on sijoitettu elektrolyyttiin liukeneettomia anodeja, elektrolyyttiin liukenemattomia katodeja asetettuina anodien väliin, huokoinen membraani kunkin anodin ympärille muodostamaan erillinen anolyyttiosasto, laitteet elektrolyytin syöttämiseksi anolyyttiosastojen välissä olevaan kennotilaan ja laitteet elektrolyytin poistamiseksi anolyyttiosastojen sisältä, jolloin käytön aikana ylläpidetään elektrolyyttivirtaus verhousten läpi anolyyttiosastoihin.

On tunnusomaista, että huokoiset membraanit ovat huokoisesta membraanimateriaalista tehtyjä veltoja verhouksia ja että kennossa on yksi tai useampia väliskeitä, jotka on asetettu kunkin anodin pinnan ja tätä anodia ympäröivän verhouksen väliin.

Käsitettä "veltto verhous" käsitetään tässä kuvaamaan letkua, joka on joko saumattu tai saumaamaton ja tehty joistakin tunnetuista eri diafragma-aineista. Vastakohtana elektrodikotelolle, jossa diafragma on kireästi kiinnitetty jäykkään kehykseen olisivat keksinnön verhoukset, ellei käytettäisi yhtäkään välilevyä, vapaat pullistumaan ulospäin tai painumaan sisäänpäin nestevirtauksen yksipuolisen paineen alaisena. Niiden käytön tämän keksinnön kennossa tekee mahdolliseksi se, että nimenomaan anodi sijoitetaan niihin eikä katodi. Tuloksena tästä nestevirta katodilta anodille pakottaa verhouksen painumaan anodia kohti pikemmin kuin pullistumaan ulospäin viereisiä katodeja kohti. Tällainen pyrkimys painua sisäänpäin estetään helposti sillä yksinkertaisella keinolla, että sijoitetaan sopiva välilevy verhouksen ja sitä vastaavan anodin väliin.

Kyseessä oleva välike voidaan tehdä mistä tahansa joukosta eri aineita, jolloin ainoana edellytyksenä on alhainen sähkönjohtavuus sekä pysyvyys ja inerttiys elektrolyytissä käyttöolosuhteissa. Siten voidaan tekokautsuja sekä myös erilaisia muovipolymeerejä käyttää välikeosaa varten. Viimemainitun muoto riippuu tietenkin anodin itsensä muodosta. Tavallisimmin anodit ovat levyn muotoisia, jotka ovat esim. lyijylejeerinkiä ja tällaisessa tapauksessa välikkeet ovat edullisesti rei'ällisten, levymäisten elinten muodossa, jotka ovat lähellä anodilevyn pintoja. Edullisesti ovat välike-elimet aaltomaisia mieluummin kuin tasaisia. Annetun verhouksen sisällä välike voi käsittää yhtenäisen rakenteen, jolla on yleensä U-muotoinen poikkileikkaus niin, että käytössä U:n haarat sijaitsevat anodipinnan ja verhouksen välissä, kun taas U:n kaareva alaosa erottaa anodin alareunan verhouksen pohjasta. Välikeosan huokoisuudesta voidaan varmistua rakentamalla se, esimerkiksi rei'itetystä levyaineksesta tai seulamaisesta aineesta.

Yleensä on edullista, vaikkakaan ei olennaista, että verhouksen pituus on sellainen, että se ei ympäröi ainoastaan anodin upotettua osaa vaan voi ympäröidä anodin kokonaan. Siten verhous voidaan sulkea yläpäästä anodin ja välikkeen sijoittamisen jälkeen siihen, tai ainakin taittaa anodin yläpään yli. Tällä tavalla verhous ohjaa vapautuneen hapen sekä myös sen mukana kulkeutuneen happosumun anodin yläpuolella pystysuorasti olevaan tilaan. Tähän kohtaan sijoitettu ja alipainelähteeseen yhdistetty kupu poistaa tehokkaasti hapen ja happosumun. Kun vaippa tehdään sellaiseksi, että se ympäröi anodin kokonaan, täytyy tietenkin huolehtia anodiin kytketyn

poikittaisen sähkötangon kulusta sen läpi sekä myös anolyytin kulu-
ta ulos haarasta.

Vaihtoehtona verhouksen käytölle, joka kokonaan ympäröi anodin, voi käytetty verhous olla letkun muodossa, joka on suljettu toisesta päästään, ja jonka aukko kiinnitetään tiiviisti anodiku-
vun reunaan. Tällä tavalla pääasiallisesti anodin koko upotettu osa on vaipan ympäröimä, kun taas anodin osa, joka on lähellä elektro-
lyytin pintaa ja sen yläpuolella, tuodaan kuvun sisään. Tällaisella järjestelyllä voidaan poistoaukkoa kuvun alemmassa, upotetussa osas-
sa käyttää sekä anolyytin että kaasujen poistamiseen anolyyttikam-
miosta.

Edullinen tapa tarvittavan elektrolyyttivirtauksen saavutta-
miseksi katodilta anodille käsittää elektrolyyttisyöttimen ja yli-
vuotokourun käytön, jotka sijaitsevat kennosäiliön vastakkaisilla
puolilla toistensa suhteen. Syötin on yhteydessä katolyytti-osas-
toon, kun taas ylivuotokouru on yhteydessä verhouksen sisäosan kans-
sa sopivan aukon läpi jokaisessa verhouksessa tai sen kuvussa.

Anodeja ei tarvitse usein vetää ulos ja asettaa paikoilleen
käytön aikana ja tämä sinänsä tekee anodidiafragmat pitkäikäisemmik-
si kuin katodidiafragmat. Kaikissa tapauksissa anodien ulosvetäminen
edustaa pientä diafragmojen vaurioitumisvaaraa, toisin kuin katodit,
anodit pysyvät pääasiallisesti paksuudeltaan muuttumattomina. Lisäk-
si verhouksen vaihtaminen kulumisen tai vaurioitumisen johdosta
on halvempaa kuin vaurioituneen anodikotelon uudelleen rakentaminen
tai paikoilleen asettaminen.

Keksinnön edullisia suoritusmuotoja kuvataan nyt viitaten
oheisiin piirroksiin, joissa:

kuvio 1 on kaavamainen esitys verhotun anodin perspektiivi-
kuvasta keksinnön eräässä suoritusmuodossa;

kuvio 2 on kaavamainen esitys kuvion 1 verhotun anodin poik-
kileikkauskuvasta, kuvan 1 viivaa II - II pitkin, kun tällainen ano-
di on osittain upotettu elektrolyyttiin; ja

kuvat 3 (a) ja 3(b) ovat vastaavasti kaavamaisia esityksiä
verhotun anodin poikkileikkauskuvasta ja osittaispäätykuvasta kek-
sinnön eräässä toisessa suoritusmuodossa.

Viitaten ensin kuvioon 1 näkyy siinä elektrodi 10, joka on
suorakulmaisen levyn muodossa, joka on muodostettu käsittämään
yhtenäisen kuparipoikkatangon 12. Välikeosa 13 on muoviverkosta tehty

aallotettu levy, joka on keskeltä taitettu ja kierretty anodin alareunan ympäri. Välikeosan leveys, ts. sen mitta vaakasuoraan kuten piirroksessa 1 on kuvattu, on sellainen, että se ulottuu yli anodin 10 kummankin pystysuoran reunan. Välikeosa on rei'itetty niin, että se sallii anolyytin kulun lävitseen ja se on tehty muovipolymeeristä, esim. polyvinylikloridista.

Anodia, poikkitankoa ja välikeosaa ympäröi verhous 14, joka on toisesta päästään avoimen letkun muodossa. Anodi ja välikeosa pannaan verhoukseen sen avoimen pään kautta, joka sitten taivutetaan poikki-tangon yläpään yli jättäen vain osan siitä näkyviin aukon 15 kautta. Verhouksessa on aukko 16 toisessa sen pystysuorista reunoista, jolloin tämän aukon pystysuora sijainti on sellainen, että käytössä katolyytin pinta on aukon yläpuolella. Aukko 16 on varustettu yhdysputkella, jonka avulla se on yhdistetty johtoon 11, joka on yhteydessä kennon ylivuotokouruun.

Siirtyen nyt kuvaan 2 esitetään siinä saman verhotun anodin poikkileikkauskuva, jossa samoja numeroita on käytetty edustamaan annettu komponenttia kummassakin kuvassa. Viiva 18 osoittaa tason, jolla elektrolyytti pidetään ja kuten jo todettiin, tämä taso on hieman korkeammalla kuin kuvassa 1 näytetty aukko 16. Tämän seurauksena anolyytti kulkee verhouksen sisältä aukon 16 läpi anolyyttikouruun (ei näy kuvassa) jonka kanssa aukko 16 on yhteydessä, ja vuotaa ylitästä kourusta.

Kuviossa 2 on myös esitetty kupu 17, joka sulkee sisäänsä anodin upottamattoman osan ja ulottuu vähän elektrolyyttipinnan alapuolelle. Käytössä anodilla vapautunut happi ohjautuu ylöspäin verhouksen vaikutuksesta, pakotetaan mutkittelevan kulkutien kautta, missä verhous on taitettu itsensä yli ja poistuu, yhdessä mukana kolutuneen haposumun kanssa, kuvun 17 sisäosaan. Täältä kaasut ja sumu voidaan sopivasti vetää ulos imulaitteilla (ei näy kuvassa).

Kuviot 3(a) ja 3(b) kuvaavat anodi-kokonaisuuden vaihtoehtoisia muotoa keksinnön mukaisesti. Tämä on monissa suhteissa samanlainen kuin kuvun 1 ja 2 kokonaisuudet käsittäen anodin 10, joka on varustettu poikittaistangolla 12 ja jonka sivulla on välikeosa 13. Tässä tapauksessa verhous 14 ei kuitenkaan ympäröi koko anodia vaan ainoastaan suuremman osa sen upotetusta osasta. Verhouksen yläreuna eli suu on kiinnitetty tiiviisti kupuun 17'. Kuvun sivuseinä päättyy elektrolyyttipinnan 18 alapuolelle ja on varustettu aukolla 20, jonka kautta sekä elektrolyytti että kaasu poistuvat anolyyttiosas-

tosta. Tämä tekee erillisen imulaitteen tarpeettomaksi kaasujen poistamiseksi kulutilasta.

On selvää, että erilaisia lisäyksiä ja muunteluja voidaan tehdä edellä selostettuihin keksinnön suoritusmuotoihin. Jos käytetään esimerkiksi tankomaista anodia levyn asemesta, täytyy vaipan ja välkkeen tietenkin olla sopivan muotoisia, esim. putkimaisia. Samalla kun lisäksi on kuvattu yhtenäistä välkkeosaa, voivat välkkeosat jossakin annetussa vaipassa käsittää kaksi tai useampia komponenttiosia. Erityisen käyttökelpoinen rakenne erottimelle voisi olla ristikko - kuten ristikkäinolevien rei'itettyjen muovinauhojen muodostama rakenne.

Patenttivaatimukset

1. Kenno metallin elektrolyyttisesti talteenottamiseksi sulfaatti-elektrolyyttistä, joka kenno käsittää säiliön, jonka sisään on sijoitettu elektrolyyttiin liukenemattomia anodeja, elektrolyyttiin liukenemattomia katodeja asetettuina anodien väliin, huokoinen membraani kunkin anodin ympärille muodostamaan erillinen anolyyttiosasto, laitteet elektrolyytin syöttämiseksi anolyyttiosastojen välissä olevaan kennotilaan ja laitteet elektrolyytin poistamiseksi anolyyttiosastojen sisältä, jolloin käytön aikana ylläpidetään elektrolyyttivirtaus verhousten läpi anolyyttiosastoihin, t u n n e t t u siitä, että huokoiset membraanit ovat huokoisesta membraanimateriaalista tehtyjä veltoja verhouksia ja että kennossa on yksi tai useampia välkkeitä, jotka on asetettu kunkin anodin pinnan ja tätä anodia ympäröivän verhouksen väliin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kenno, t u n n e t t u siitä, että jokainen verhous ympäröi vastaavan anodin pääasiallisesti kokonaan.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kenno, t u n n e t t u siitä, että jokainen verhous on toisesta päästään suljettu letku, jonka avoin pää on kiinnitetty tiiviisti anodikuvun alareunaan.

Patentkrav

1. Cell för elektrolytisk utvinning av en metall från en sulfatelektrolyt, vilken cell omfattar en behållare, i vilken är placerade i elektrolyten olösliga anoder, i elektrolyten olösliga katoder placerade mellan anoderna, ett poröst membran omkring varje anod för bildande av en separat elektrolytavdelning, anordningar för matning av elektrolyt till cellutrymmet mellan anolytavdelningarna och anordningar för uttagning av elektrolyt från anolytavdelningarna, varvid en elektrolytström under driften upprätthålls genom höljena till anolytavdelningarna, k ä n n e t e c k n a d därav, att de porösa membranen är slappa höljen av ett poröst membranmaterial och att cellen innefattar ett eller flera distansstycken, som är placerade mellan ytan av varje anod och det hölje som omger denna anod.

2. Cell enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att varje hölje i huvudsak helt omger motsvarande anod.

3. Cell enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att varje hölje utgörs av en i den ena änden slutet slang, vars öppna ände är tätt fäst vid anodkåpens nedre kant.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ranska-Frankrike(FR) 2 074 572.

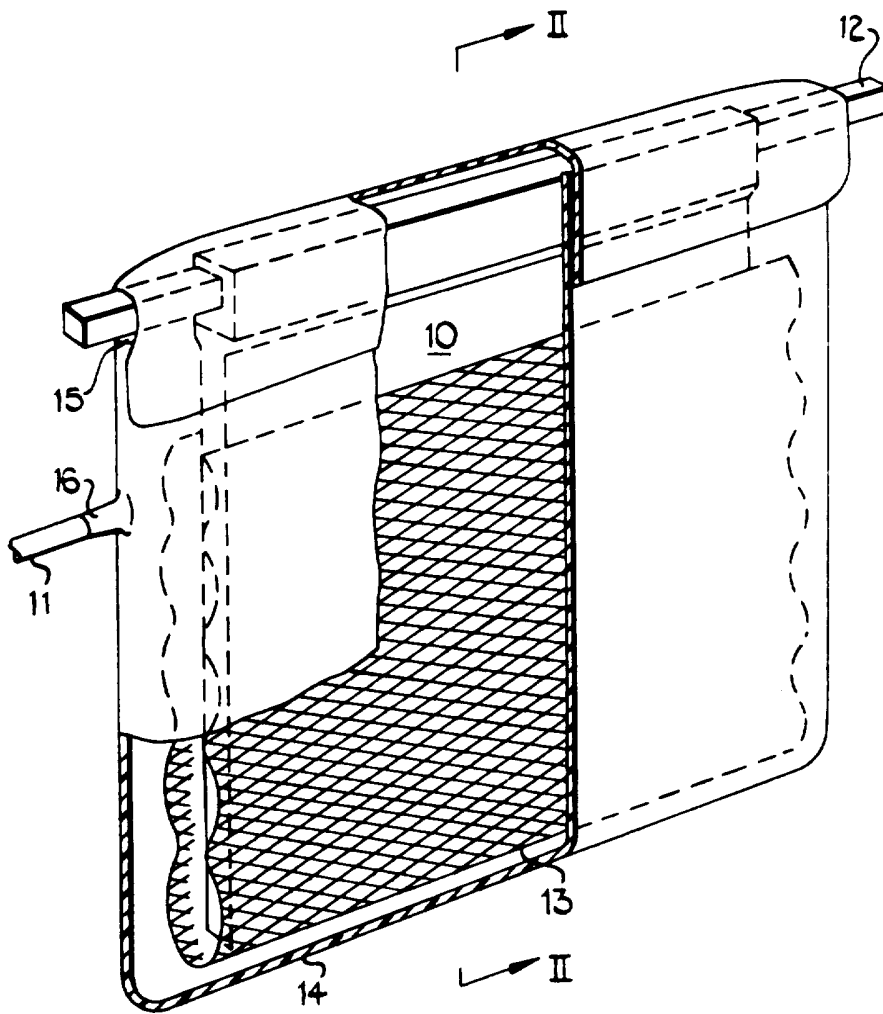


Fig 1

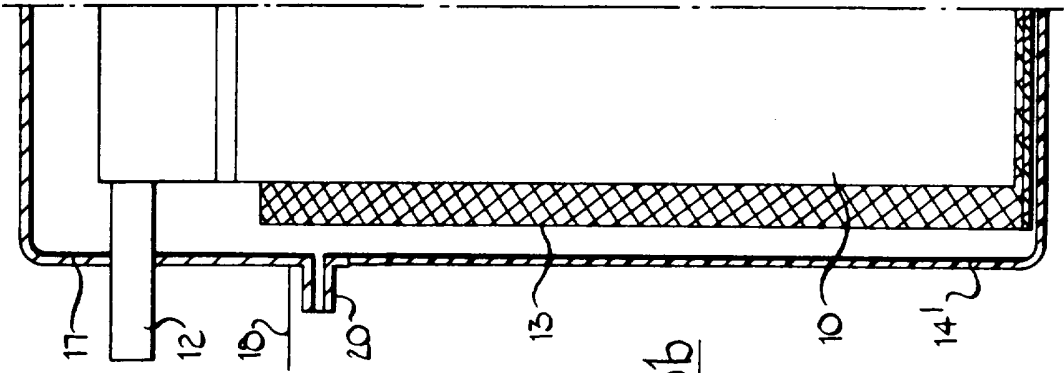


Fig 3b

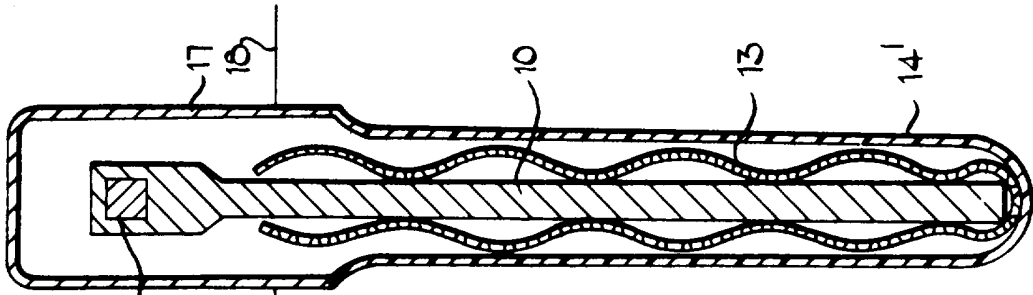


Fig 3a

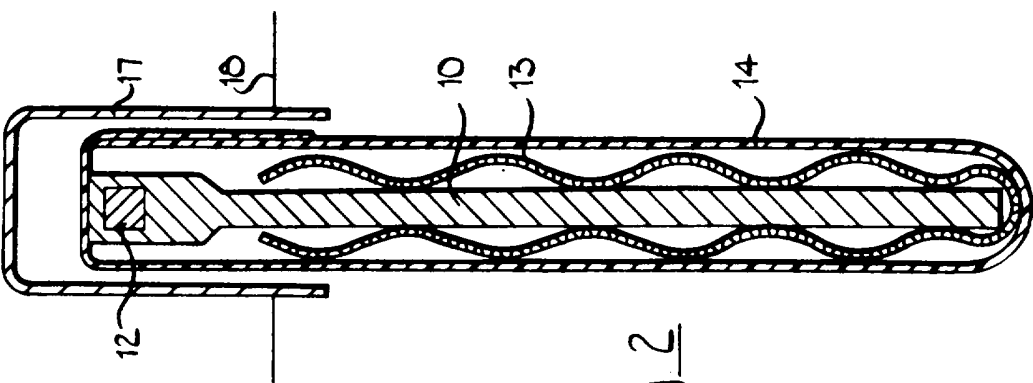


Fig 2