

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 874969 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **874969**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25C 1/10
C25C 1/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.11.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.11.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.05.1988**

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

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

11.11.1986 IT 22287_A/86

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Nuova Samin S.p.A., Piazza Lodovico Cerva, 7 Roma, TOWN UNKNOWN, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Guerriore, Renato, Italy, ITALIA, (IT)

2 •Vittadini, Italo, Italia, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

DI Antti Impola, Ruoholahdenkatu 16 B 26, 00180 Helsinki

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

Menetelmä Mn-metallin ja mangaanidioksidin saattamiseksi kaksiarvoisista Mn-suolaliuoksista.

Förfarande för utvinning av Mn-metall och manganoxid av tvåvärda Mn-saltlösningar.

Menetelmä Mn-metallin ja mangaanidioksidin uuttamiseksi kahdenarvoisista Mn-suolaliuoksista

Tämä keksintö koskee menetelmää uuttaa samanaikaisesti Mn-metallia ja gamma-muodossa olevaa mangaanidioksidia kahdenarvoisista mangaanisuolaliuoksista.

5 Tarkemmin keksintö koskee menetelmää uuttaa samanaikaisesti Mn-metallia ja gamma-muodossa olevaa mangaanidioksidia mangaanisulfaattiliuoksista.

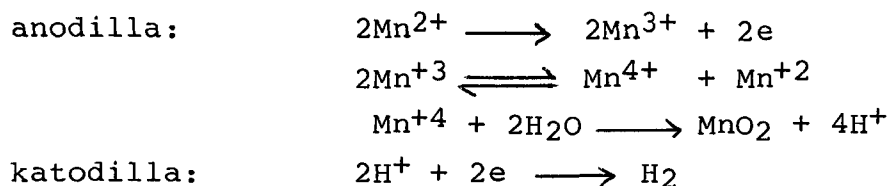
Jäljessä oleva selitys koskee tätä toista tapausta, joka on mielenkiintoisin.

10 Tekniikan taso on kuvannut erillisiä menetelmiä tuottaa mangaanidioksidia tai mangaanimetallia.

Mangaanidioksidia käytetään kuivaparistoissa hyvin sekoitettuna grafiitin tai asetyleeninoen kanssa.

15 Edullisesti paristoihin tarkoitettu mangaanidioksidi on gamma-muodossa, ja tätä voidaan saada elektrolyyttisesti seuraavalla valmistusmenetelmällä.

Sähkökemiallinen kokonaisreaktio, johon mangaanidioksidin valmistus perustuu, on seuraava:



Valmistusmenetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

- 1) elektrolysoitavan liuoksen valmistaminen
- 2) elektrolyysi
- 25 3) epäpuhtaan mangaanidioksidin talteenotto
- 4) käsittely kaupallisen tuotteen saamiseksi

Liuoksen valmistus

Elektrolyyttiin liuotettava mangaanisuoletta on sulfaatti. Se saadaan erilaisista raaka-aineista, joista eniten käytettyjä ovat mangaanimineraalit pyrolusiitti ja rodokrosiitti. Kuvaus
 5 esilämmityskäsittelystä jätetään pois yksinkertaisuuden vuoksi. Todetaan vain, että epäpuhtaan mangaanidioksidin annetaan reagoida rikkihapon kanssa, ja muodostunut mangaanisulfaattiliuos puhdistetaan, koska mangaanidioksidipohjaisissa mineraaleissa on yleensä tietty raskasmetallipitoisuus. Puhdistusta kalkilla tai kalkkikivellä seuraa puhdistus kalsiumsulfidilla tai vetysulfidilla. Elektrolyysiin syötettävän liuoksen keskimääräinen MnSO_4 -pitoisuus on 80-150 g/l ja keskimääräinen H_2SO_4 -pitoisuus on 50-100 g/l. Lisäkomponentti on ammoniumsulfaatti (120-150 g/l), jonka on tarkoitus toimia pH-stabiloijana elektrolyysin aikana.
 10
 15

Elektrolyysi

Elektrolyysi tapahtuu sopivissa kennoissa seuraavanlaisissa keskimääräisissä olosuhteissa:

- | | | |
|----|--------------------------|-------------------------|
| - | virrantiheys anodilla: | 70-120 A/m ² |
| 20 | - jännite: | 1,8-2,5 V |
| - | elektrolyytin lämpötila: | 90-95°C |

Lämpö- ja haihtumishäviöiden vähentämiseksi käytetään joko suljettuja kennoja tai, vielä käytännöllisemmin, elektrolyytti peitetään öljy- tai parafiinikerroksella.

- 25 Elektrolyyttisykli voi vaihdella. Yhdessä syklissä elektrolyyttiä syötetään kennojen alempaan osaan määränä 3 % koko tilavuudesta minuutissa; joka tai joka toinen tunti elektrolyytti puhdistetaan syöttämällä 10-20 % sitä käsiteltäväksi MnCO_3 :lla tai MnO :lla ja korvaamalla tämä tuoreella elektrolyytillä.
 30 Toisessa syklissä elektrolyyttiä syötetään sellainen määrä, että käytetyn elektrolyytin lähtiessä kennosta se sisältää 50 g/l MnSO_4 ; tämä sekoitetaan saman tilavuuden kanssa tuoretta elektrolyyttiä, joka sisältää 150 g/l MnSO_4 ja seos palautetaan kiertoon.

Mangaanidioksidin talteenotto elektrodeilta ja sen käsittely

Kun elektrodeille saostunut dioksidi on saavuttanut halutun paksuuden, anodilaitteisto poistetaan kennosta tuotteen talteenottamiseksi. Tämä tapahtuma, joka voidaan suorittaa joko
 5 manuaalisesti tai automaattisesti, on hankalin tässä prosessissa.

Anodikertymistä saadut MnO_2 -jakeet pestään vedellä ja jauhe-
 taan pienemmäksi kuin 74 mikronia. Jauhe pestään jälleen lu-
 kuisia kertoja jäljellä olevan happamuuden poistamiseksi, ja
 10 kuivataan jälleen alhaisessa lämpötilassa, nimittäin
 80-85°C:ssa. Kaikki eri valmistusvaiheet ovat tärkeitä val-
 mistuksen taloudellisuuden ja kaupallisen tuotteen laadun
 suhteen. Elektrolyysin toimintaolosuhteet määräävät myös
 tuotteen laatua ja sähkönkulutusta. Sekä työn määrä että
 15 elektrodin kesto riippuvat menetelmästä, jota käytetään diok-
 sidin talteenottoon elektrodeilta.

Elektrolyysilaitteisto

Kennot ovat tavallisesti suorakulmaisia teräsastioita, joka
 materiaalina kestää sekä korroosiota että lämpötilaa ja on
 20 johtavuudeltaan alhaista, kuten myöskin lasikuidulla vahvis-
 tetut hartsit, kumi tai haponkestävä sementti tai tiili.
 Elektrodit voivat olla litteitä tai pyöreitä tankoja tai put-
 kia.
 Katodit ovat yleensä grafiittia, lyijyä tai ruostumatonta te-
 25 rästä.
 Useimmiten käytetään grafiittianodeita, koska ne kestävät
 korkeaa virrantiheyttä passivoitumatta, mutta niiden mekaani-
 nen kestävyys laskee merkittävästi korroosion iskiessä.
 Lyijyanodeilla, jotka tavallisesti sisältävät 3-8 % antimo-
 30 nia, on se haitta, että suurella virrantiheydellä niissä
 tapahtuu kemiallinen reaktio ja syntynyt dioksidi kontaminoi-
 tuu. Niillä on se etu, että kun ne eivät enää ole käyttökel-
 poisia, lyijy voidaan ottaa talteen sulattamalla.

Titaanianodit olisivat ehkä ihanteellisia, mutta tietenkin hyvin kalliita; niillä on erinomainen mekaaninen kestävyys ja ne kestävät käyttökelpoisina joitakin vuosia; ne ovat taipuvaisia passivoitumaan, mutta tämä haitta voidaan välttää seuraamalla huolellisesti virrantiheyttä ja H_2SO_4 :n konsentraatiota elektrolyytissä.

Käyttökelpoinen anodi:katodi-pinnan suhde on noin 2:1. Etäisyys anodin ja katodin välillä on noin 25-50 mm.

Valmistuskenno voi sisältää niinkin monta kuin 220 grafiitti-anodia (litteitä tankoja, mitoiltaan 1100x175x25 mm), jotka on järjestetty 44 riviin, kussakin rivissä 5 anodia.

Tunnetuilla menetelmillä saadun mangaanidioksidin keskimääräinen kemiallinen koostumus on 62 paino-% Mn, josta 92 % on MnO_2 :n muodossa, 1,6 % on liukoisen Mn:n muodossa ja loppu muiden oksidien kuin MnO_2 :n muodossa, yhdessä pienen As-määrän kanssa, noin 0,0004 paino-% kuparia, pieniä määriä Ni ja Co, 0,0001-0,05 paino-% Pb, noin 0,02 % Fe, noin 1,2 paino-% SO_4 , ja noin 0,01 paino-% SiO_2 , lopun 100 %:sta ollessa happea.

Kun nyt on kuvattu tavanomainen menetelmä MnO_2 :n valmistamiseksi elektrolyyttisesti kuvataan tunnettuja menetelmiä Mn-metallin valmistamiseksi, koska tämän keksinnön mukainen menetelmä koskee MnO_2 :n ja Mn:n samanaikaista elektrolyyttistä valmistusta.

25 Mangaanin elektrolyyttinen valmistus

Elektrolysoitava liuos koostuu yleensä mangaanisulfaattista ja ammoniumsulfaattista, ja on käytännöllisesti katsoen neutraali. Katodilla tapahtuva sähkösaostuminen kokonaisreaktion mukaan:

30 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$
tapahtuu seuraavissa olosuhteissa.

Olosuhteet:

Katolyytti:	Mn	MnSO_4 :nä	30-40 g/l
		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	125-150 g/l
		SO_2	0,3-0,5 g/l
		pH	6-7,2

	Anolyytti:	Mn MnSO ₄ :nä	10-20 g/l
		H ₂ SO ₄	25-40 g/l
		(NH ₄) ₂ SO ₄	125-150 g/l
	Virrantiheys:		430-650 A/m ²
5	Anodin koostumus:		Pb + 1% Ag
	Katodin koostumus:		Hastelloy tai
			AISI 316 tai
			Titaani
	Kennojännite:		5,2 V
10	Kalvo:		akryyli, puuvilla
	Virtatulos:		65-75 %

Seuraava taulukko esittää tavallisten epäpuhtauksien pitoisuuden.

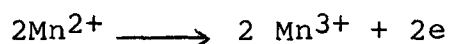
	ALKUAINE	PITOISUUS
15	Fe	15 mg/l
	Cu	10 g/l
	As	5 g/l
	Co	25 g/l
	Ni	25 g/l
20	Pb	25 g/l
	Mo	10 g/l

On yllättäen löydetty tämän keksinnön aiheen sisältävä menetelmä Mn-metallin ja mangaanidioksidin samanaikaiseen saamiseen, s.o. tähän mennessä kuvattujen menetelmien erillisten menetelmien yhdistämiseksi, elektrolysoimalla mangaanisulfaattiliuosta elektrolyysikennossa, joka on varustettu anionisella kalvolla.

Tämä keksintö tarjoaa menetelmän saada samanaikaisesti Mn-metallia ja gamma-muodossa olevaa mangaanidioksidia mangaanisulfaattiliuoksen elektrolyysillä, joka menetelmä käsittää sen, että syötetään mangaanisuolaliuosta kahteen osaan, joihin erotuskalvolla varustettu elektrolyysikenno on jaettu; mainitun menetelmän ollessa tunnettu siitä, että kalvo on anioninen ja on kalvo, joka koostuu hiilivety- tai fluorivetypolymeeristä, joka sisältää kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, ja mainitulla kalvolla jaetun

elektrolyysikennon anodiosastoon syötetään mangaanisulfaatin vesipitoista rikkihappoliuosta, kun taas mainitun kennon katodiosastoon syötetään mangaanisulfaatin, ammoniumsulfaatin ja SO_2 :n vesiliuosta.

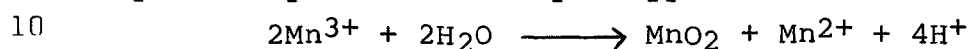
- 5 Anodilla tapahtuva reaktio on seuraava:



Katodilla tapahtuva reaktio on seuraava:

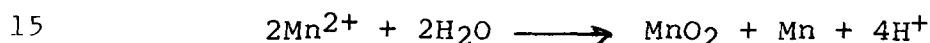


Tapahtuu myös seuraava hydrolyysireaktio:



Elektrolyysi etenee SO_4^{2-} -ionien kulkiessa anionisen kalvon jakaman kennon katodiosastosta anodiosastoon.

Kokonaisreaktio, joka elektrolyysin aikana tapahtuu, voidaan esittää seuraavalla yhtälöllä:



Tämän keksinnön mukaisen menetelmän edullisessa suoritusmuodossa elektrolyysi suoritetaan kennolla, joka on esitetty graafisesti mukana olevassa kuvassa.

- 20 Kenno koostuu lieriömäisestä säiliöstä 1, ollen erityisesti valmistettu PVC:stä, johon on asennettu lyijyseosanodi 2 ja ruostumatonta terästä oleva katodi 3.

Anodialue 4 on erotettu katodialueesta 5 anionisella kalvolla 6, jossa on suppilonmuotoinen pohja.

- 25 Kalvo 6 on edellä mainitun tyyppinen, ja sen tarkoitus on antaa SO_4^{2-} -ionien kulkea katodialueelta anodialueelle.

- 30 Syöttö anodialueelle on esitetty viitenumerolla 7; syöttö katodialueelle on esitetty viitenumerolla 8. Poistoa katodialueelta osoitetaan viitenumerolla 9 ja poistoa anodialueelta osoitetaan viitenumerolla 10. Viitenumero 11 osoittaa anodin uudelleenkierrätystä, ja 12 syöttö- ja poistoputkia anodin 2 jäähdytysvedelle.

Tulisi huomata, että anodipuolelta poistettavien aineiden poistokohta on säädettävä, jolloin saadaan anolyytin ja katolyytin vapaiden pintojen välille saadaan korkeusero.

Edellä esitettyyn lisättävät ehdot, joilla tämän keksinnön

5 mukainen menetelmä toimii, ovat seuraavat:

- anodin virrantiheys välillä 3000 A/m² ja 5500 A/m²
- katodin virrantiheys välillä 250 A/m² ja 400 A/m²
- anolyytti koostuen liuoksesta, jossa on 20-40 g/l Mn ja 100-300 g/l H₂SO₄
- 10 - katolyytti koostuen liuoksesta, jossa on 30-50 g/l Mn ja 150-200 g/l ammoniumsulfaattia, pH:ssa välillä 6 ja 7
- anolyytin lämpötila välillä 15 ja 30°C
- katolyytin lämpötila välillä 20 ja 35°C

15 Tässä jäljessä on annettu joitakin esimerkkejä keksinnön valaisemiseksi paremmin; keksintö ei kuitenkaan rajoitu näihin tai nämä eivät rajoita keksintöä. Kuviossa esitettyä ja anionisen kalvon sisältämää laitteistoa käytetään esimerkeissä.

20 ESIMERKKI 1

25	Kokonaissyöttöliuos	Mn	40 g/l
		(NH ₄) ₂ SO ₄	170 g/l
		SO ₂	0,1 g/l
		pH	6,3
	Katodin virrantiheys		350 A/m ²
	Katodialueen lämpötila		30°C
	Anodin virrantiheys		4500 A/m ²
	Anodialueen lämpötila		30°C
	Katodin virtatulos (Mn)		56 %
30	Anodin virtatulos (MnO ₂)		83 %

ESIMERKKI 2

35	Kokonaissyöttöliuos	Mn	38 g/l
		(NH ₄) ₂ SO ₄	200 g/l
		SO ₂	0,2 g/l
		pH	6,5

	Katodin virrantiheys	300 A/m ²
	Katodialueen lämpötila	28°C
	Anodin virrantiheys	3850 A/m ²
	Anodialueen lämpötila	30°C
5	Katodin virtatulos (Mn)	60 %
	Anodin virtatulos (MnO ₂)	95 %

ESIMERKKI 3

	Kokonaissyöttöliuos	Mn	42 g/l
		(NH ₄) ₂ SO ₄	150 g/l
10		SO ₂	0,1 g/l
		pH	6,1
	Katodin virrantiheys		400 A/m ²
	Katodialueen lämpötila		35°C
	Anodin virrantiheys		5100 A/m ²
15	Anodialueen lämpötila		30°C
	Katodin virtatulos (Mn)		55 %
	Anodin virtatulos (MnO ₂)		93 %

ESIMERKKI 4

	Kokonaissyöttöliuos	Mn	35 g/l
		(NH ₄) ₂ SO ₄	180 g/l
		SO ₂	0,2 g/l
		pH	6,8
	Katodin virrantiheys		250 A/m ²
	Katodialueen lämpötila		22°C
25	Anodin virrantiheys		3100 A/m ²
	Anodialueen lämpötila		25°C
	Katodin virtatulos (Mn)		58 %
	Anodin virtatulos (MnO ₂)		89 %

30

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä mangaanimetallin ja gamma-muodossa olevan mangaanidioksidin samanaikaiseksi saamiseksi mangaanisulfaattiliuoksen elektrolyysillä, joka menetelmä käsittää mangaanisulfaattiliuoksen syöttämisen niihin kahteen
5 osaan, joihin erotuskalvolla varustettu elektrolyysikenno on jaettu, t u n n e t t u siitä, että kalvo on anioninen ja että anodiosastoon anionisen kalvon jakamassa elektrolyysikennossa syötetään mangaanisulfaatin vesipitoista rikkihappoliuosta, kun taas elektrolyysikennon katodiosastoon
10 syötetään mangaanisulfaatin vesipitoista rikkihappoliuosta, ammoniumsulfaattia ja SO_2 :a, elektrolyysin tapahtuessa SO_4^{2-} -ionien kulkiessa katodiosastosta anodiosastoon.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninenkalvo on kalvo, joka koostuu hiilivety- tai
15 fluorihiilipolymeeristä, joka sisältää kvaternäärisiä ammoniumryhmiä.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anodi on lyijyä tai lyijyseosta ja katodi on ruostumatonta terästä.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anodin virrantiheys on välillä 3000 A/m^2 ja 5500 A/m^2 .
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katodin virrantiheys on välillä 250 A/m^2 ja 400
25 A/m^2 .
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anolyytti sisältää $20\text{--}40 \text{ g/l Mn}$ ja $100\text{--}300 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katolyytti sisältää 30-50 g/l mangaania ja 150-200 g/l ammoniumsulfaattia, ja sen pH on välillä 6 ja 7.

5 8. Patenttivaatimusten 1 ja 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anolyytin lämpötila on välillä 15 ja 30°C.

9. Patenttivaatimusten 1 ja 7 mukainen menetelmä,
10 t u n n e t t u siitä, että katolyytin lämpötila on välillä 20 ja 35°C.

PATENTKRAV

1. Förfarande för att erhålla manganmetall och mangandioxid i gamma-form samtidigt genom elektrolys av en mangansulfatlösning, vilket förfarande omfattar matning av
- 5 mangansaltlösningen till de två delar, i vilka en med skiljemembran försedd elektrolyscell uppdelats, k ä n n e t e c k n a t av att membranen är anjonaktiv och att till anodavdelningen i den av den anjonaktiva membranen uppdelade elektrolyscellen matas en vattenhaltig svavelsyralösning av mangansulfat, medan till elektrolyscel-
- 10 lens katodavdelning matas en vattenhaltig svavelsyralösning, ammoniumsulfat och SO_2 , varvid elektrolys äger rum, då SO_4^{2-} -joner vandrar från katodavdelningen till anodavdelningen.
- 15 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den anjonaktiva membranen är en membran, som består av kolväte- eller fluorvätepolymer innehållande kvaternära ammoniumgrupper.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att anoden utgörs av bly eller en blylegering och katoden av rostfritt stål.
- 20 4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att anodens strömtäthet är mellan 3000 A/m^2 och 5500 A/m^2 .
- 25 5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att katodens strömtäthet är mellan 250 A/m^2 och 400 A/m^2 .
6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att anolyten innehåller 20-40 g/l Mn och 100-
- 30 300 g/l H_2SO_4 .
7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att katolyten innehåller 30-50 g/l mangan och 150-200 g/l ammoniumsulfat, och dess pH är mellan 6 och 7.
8. Förfarande enligt patentkrav 1 och 6, k ä n n e t e c k n a t av att anolytens temperatur är mellan 15
- 35 och 30°C .

9. Förfarande enligt patentkrav 1 och 7, k ä n n e -
t e c k n a t av att katalytens temperatur är mellan 20
och 35°C.

