

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129580



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 23 g 1/28

(52) Kl. 48d²-1/28

(21) Patentsøknad nr. 837/69

(22) Inngitt 27.2.1969

(23) Løpedag 27.2.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 29.8.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 29.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 28.2.1968 Storbritannia,
nr. 9706/68

(71)(73) CHEMNOR CORPORATION,
Panama City,
Panama.

(72) Henri Bernard Beer, Vogelenzangstraat 33,
Kalmthout, Belgia.

(74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K.O.Berg.

(54) Fremgangsmåte for å rense anoder for
elektrolytiske prosesser.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til å rense anoder for elektrolyse, hvor anodene består av en ledende bærer belagt med edelmetaller eller forbindelser av disse, f.eks. oksyder, eventuelt sammen med andre ledere.

Rensing av slike anoder har alltid vært et stort problem tidligere, fordi de vanlige metoder til å utføre dette ofte virket på den ledende bærer, spesielt filmdannende metall, som f.eks. titan, heller enn på edelmetallbelegget, fordi titan og lignende ledere vanligvis er mindre edle.

I andre tilfeller har kjemiske metoder, f.eks. beising, gitt meget dårlige virkninger, fordi selv den minste mengde edelmetaller på det filmdannende metall, slik som titan, gir stor kjemisk resistens til titanet på grunn av anodisk beskyttelse.

Rensing av disse anoder av bærer-metaller belagt med ledere (bærermetaller i motsetning til edelmetaller) og andre ledere, og spesielt den klasse som er kjent som filmdannende metaller, slik som titan, er meget viktig fordi alle edelmetallrester må fjernes for at bæreren kan bli reaktivert ved beising, slik at den kan belegges på ny. I virkeligheten er en slik beising umulig så lenge det minste spor av edelmetall finnes.

Det er derfor helt nødvendig at alle edelmetaller eller andre ledere fjernes før reaktivering for at en aktiv bærer kan dannes ved beising, som kan på ny belegges med en leder.

Det er tidligere kjent, f.eks. fra norsk patent nr. 76.123 å fjerne oksydovertrekk fra overflatene av metaller eller å avskalle metaller, særlig legerte stål. I denne forbindelse gjøres det blant annet bruk av et smeltet bad bestående av kaustikkalkali som inneholder et oksyderende salt.

Fra Gmelin's Handbuch der Organischen Chemie er det kjent at alkalimetallnitrat hemmer angrep på platina, mens f.eks. titan ikke angripes av smeltet kaliumnitrat.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for å rense anoder for elektrolytiske prosesser, hvor anodene består av en ledende bærer belagt med edelmetaller eller kjemiske forbindelser av disse, eventuelt sammen med andre ledere, og fremgangsmåten karakteriseres ved at anodene behandles med en smelte bestående av et basisk materiale ved en temperatur over 250°C og i nærvær av et oksyderende salt og eventuelt også i nærvær av oksygengass.

Som oksyderende salt brukes fortrinnsvis et alkalimetallsalt, som har en oksyderende virkning ved $250-400^{\circ}\text{C}$.

Gode resultater oppnås ved hjelp av et saltbad inneholdende mer enn 50 vekt-% oksyderende salt, slik som kalium- eller natriumnitrat, og mindre enn 50 vekt-% av en base, slik som natrium- eller kaliumhydroksyd.

Selve saltsmelten kan fremstilles ved oppvarmning til en temperatur på f.eks. mellom 250 og 1000°C. En utmerket saltsmelte til dette bruk består f.eks. av 2 vektsdeler natriumnitrat og 1 vektsdel natriumhydroksyd ved en temperatur i området fra 425 - 475°C. Når titan eller annet filmdannende metall belagt med edelmetaller eller andre ledere, slik som oksyder eller blandede oksyder av edelmetaller og bærermetaller, neddykkes i denne saltsmelte i flere minutter, fjernes alle tilstedeværende ledere, mens bærermetallet ikke blir skadet.

Den ønskede ru overflate på det filmdannende metall, f.eks. titan, som for første gang f.eks. er fremstilt ved beising i varm vandig oksalsyre eller saltsyre, holdes helt intakt, slik at bare beising i en løsning av en passende substans, slik som oksalsyre eller vinsyre i 1/10 eller mindre av den tid som er nødvendig for den første beising, fullstendig reaktiverer eller rekonstituerer denne overflate slik at den kan motta et nytt belegg av det ønskede edelmetall eller andre ledere. Forsøk har vist at ytelsen av f.eks. en titananode belagt på ny på denne måte og brukt i klor-alkalielektrolyse, er overlegen overfor den originale elektrode.

Saltsmelten kan fremstilles i konvensjonelle, bestandige kar, men vanligvis blir rustfrie stålkar foretrukket. Varmekilden kan være elektrisitet, gass e.l..

Det edelmetall som er løst i saltsmelten kan gjenvinnes f.eks. ved å forbinde det rustfrie stålkaret som anode og bruke som katode et materiale som er motstandskraftig mot saltsmelten. Ved å lede en likestrøm gjennom saltsmelten, vil det oppløste edelmetall avsette seg på katoden i metallisk form og fra hvilken det senere kan fjernes. I aktuell praksis kan en mengde på opp til 3 vekt-% edelmetall inkorporeres i saltsmelten.

Alternativt kan saltsmelten oppløses i vann, og de oppløste metaller kan gjenvinnes ved kjemisk utfelling eller elektrolyse.

Etter å ha rensset anodene i saltsmelten, anbefales det å vaske anodene i kortere tid med en fortynnet syre, f.eks. en salt- syre- eller svovelsyreoppløsning. Det kan også brukes en fortynnet blanding av saltsyre og salpetersyre, som ikke løser opp det filmdannende bærermetall, f.eks. titan, zirkonium eller tantal.

Som resultat vil de siste rester av belegg bli fjernet.

Betegnelsen filmdannende metaller som brukes her omfatter: titan, tantal, niob, zirkonium, wolfram og vismut.

Ved betegnelsen ledere (belegg) som brukes her, vil forstås de som vil lede elektrisk energi inn i vandige elektrolytter under anodiske betingelser.

EKSEMPEL 1

2 vektdeler kaliumnitrat blandes med 1 vektdel kaliumhydroksyd. Denne blanding oppvarmes til en temperatur på 250-550°C. Den oppnådde saltsmelte passer ypperlig til å fjerne slike edelmetaller som gull og sølv og metaller av platinagruppen fra filmdannende metaller, slik som titan og zirkonium. Foretrukket temperatur: 340°C for 70% Pt + 30% Ir (mol%). Fjerningstid: 5 minutter. Beleggtykkelse: 20 g/m² (ca. 1 mikron).

EKSEMPEL 2

En blanding av 2 vektdeler kaliumnitrat og 1 vektdel natriumhydroksyd oppvarmes til en temperatur på 300-600°C slik at blandingen smelter fullstendig. Denne saltsmelte passer fint til å fjerne edelmetaller fra filmdannende metaller. Denne blanding passer spesielt for å rense tantal, zirkonium og niob, fordi denne saltsmelte er noe mindre aggressiv enn blandingen

i eksempel 1. Foretrukket temperatur: 500°C for Pt og/eller Ir.
Fjerningstid: 5 minutter.
Beleggtykkelse: 20 g/m^2 (ca. 1 mikron).

EKSEMPEL 3

Saltsmeltene i henhold til eksempel 1 og 2 oppvarmes til en temperatur av $400\text{--}800^{\circ}\text{C}$. De passer ypperlig for å fjerne edelmetalloksyder, eventuelt i blanding med selve edelmetallene og, om ønsket, i nærvær av slike filmdannende metaller som titan, tantal, niob, zirkonium og aluminium. Verdier funnet for et belegg av rutheniumoksyd + titanoksyd:
Foretrukket temperatur: 450°C .
Fjerningstid: 5 minutter
Beleggtykkelse: 10 g/m^2 (ca. 2-2,5 mikron).

Saltsmeltene i henhold til eksemplene 1 og 2 passer også for å fjerne blandede oksyder bestående av metalloksyder eller blandinger derav, hvilke oksyder er elektrisk ledende under anodiske betingelser i en elektrolytt, såvel som oksyder av filmdannende metaller.

EKSEMPEL 4

En blanding av 3 vektdeler natriumhydroksyd og 1 vektdel kaliumnitrat, oppvarmet til en temperatur på $350\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, passer godt til å rense filmdannende metaller belagt med metaller av platinagruppen, deres oksyder eller blandinger av dem, sammen med oksyder av uedle metaller.
Foretrukket temperatur: 450°C
Fjerningstid: 5 minutter
Med en beleggtykkelse på 10 g/m^2 passer behandlingen for metaller så vel som oksyder.

EKSEMPEL 5

En saltsmelte bestående av 2 vektdeler kaliumnitrat, 1 vektdel natriumhydroksyd og 1 vektdel natriumklorid, oppvarmet til en temperatur på $300\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, er også ypperlig for å rense filmdannende metallanoder belagt med ledere. Mengden av natrium-

klorid kan økes uten at dette har en forstyrrende virkning, og natriumklorid kan erstattes med kaliumklorid eller kalium/natriumkarbonat.

Temperatur: 480°C .

Fjerningstid: 5 minutter.

Beleggtykkelse: 20 g/m^2 i tilfelle av edelmetall; 10 g/m^2 i tilfelle av edelmetalloksyd.

Natrium/kaliumhydroksydet kan også erstattes med en annen base, f.eks. litiumhydroksyd. Som resultat vil aktiviteten av salt-smelten minske betydelig, som kan være nyttig i enkelte tilfeller.

Dersom NaOH erstattes med litiumhydroksyd, er temperaturen også 480°C , men fjerningstiden er mer enn 5 minutter.

EKSEMPEL 6

Saltsmelten består av en blanding av 2 vektdeler kaliumnitrat og 1 vektdel bariumhydroksyd. Den oppvarmes til en temperatur mellom 400 og 700°C til blandingen smelter fullstendig. Foretrukket temperatur: ca. 500°C .

Denne blandingen passer for å fjerne metaller så vel som oksyder som er belagt på titan, tantal, zirkonium og niob. Bariumhydroksydet kan erstattes med litiumhydroksyd som på samme måte passer både for metaller og oksyder.

EKSEMPEL 7

Saltsmelten fra eksempel 1, bestående av 2 vektdeler kaliumnitrat og 1 vektdel natriumhydroksyd, kan også erstattes av 2 vektdeler natriumnitrat og 1 vektdel natriumhydroksyd.

Dersom natriumhydroksyd brukes alene ved en temperatur av 400°C , kan platina- eller ruteniumbelagt titan renses godt, men dette er forbundet med et stort tap av titan eller andre basismetaller.

Dersom 5% kaliumnitrat eller et annet oksyderende salt tilsettes, vil tapene bli minst 10 ganger så små. Vekttapene minsker etter som økende mengder kalium- eller natriumnitrat tilsettes.

Badet begynner å arbeide med 95% KNO_3 og 5% KOH eller NaOH. Om en smelte bestående av NaOH og KOH velges, og om finfordelt luft eller oksygen blåses gjennom badet, vil tapet av Ti bli omtrent det samme som i tilfelle med 5% KNO_3 . Med zirkonium og tantal er situasjonen nesten den samme.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å rense anoder for elektrolytiske prosesser, hvor anodene består av en ledende bærer belagt med edelmetaller eller kjemiske forbindelser derav, eventuelt sammen med andre ledere, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodene behandles med en smelte bestående av et basisk materiale ved en temperatur over 250°C og i nærvær av et oksyderende salt og eventuelt også i nærvær av oksyngengass.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte oksyderende salt er et alkalimetall-salt som har en oksyderende virkning ved en temperatur mellom 250 og 1100°C .
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det brukes mer enn 50 vekt-% oksyderende salt, slik som kalium- eller natriumnitrat, og mindre enn 50 vekt-% av et basisk materiale, slik som natrium- eller kaliumhydroksyd.

129580

8

4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 3, karakterisert ved at det brukes et saltbad bestående av 2 vektdeler natriumnitrat og 1 vektdel natriumhydroksyd ved en temperatur av fra 425 til 475°C.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 76123 (48d²-1/28)

Svensk patent nr. 199083 (48d²-1/32)

U.S. patent nr. 2738293 (134-3)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 68, Platin, Teil B, Lieferung 4, p. 331, og System-Nummer 41, Titan, p. 198.