



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155451**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 25 D 21/16

(83)

(21) Patentsøknad nr. **800904**

(22) Inngivelsesdag 28.03.80

(24) Løpedag 28.03.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **MICHAEL LADNEY, JR.,**
45 Oxford Road,
Grosse Pointe Shores, MI,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 01.10.80

(44) Utlegningsdag 22.12.86

(72) Oppfinner **LESLIE SWIFT WRIGHT, JR.,**
Battle Creek, MI,
USA.

(74) Fullmektig A/S Bergen Patentkontor, Bergen.

(30) Prioritet begjært 30.03.79, USA, nr. 025381.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE OG ELEKTRODIALYSECELLE TIL
REGENERERING AV KROMSYREBAD.**

(57) Sammendrag

Ved fremgangsmåten og i elektrodialysecellen til regenerering av brukte kromsyrebad, slik at disse kan gjenanvendes, anvendes det et anolyttkammer (12) og et katolyttkammer (14), som er atskilt ved hjelp av en kationpermeabel membran (16). Ved fremgangsmåten og i cellen anvendes det en katolyttløsning som hovedsakelig består av en vannblanding av et vannløselig salt, f.eks. natriumsulfat. En foretrukket anode, som ikke nedbrytes av kromsyrebadet, består av ca. 1,5 vekt % sølv, ca. 5 vekt % antimon, ca. 3 vekt % tinn og resten bly.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3481851 (204/180).

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til elektrokjemisk regenerering av en kromløsning hvor et bad, som inneholder treverdig krom, i en elektrodialysecelle påtrykkes et elektrisk potensial for å oksydere det treverdige krom til seksverdig krom og for å føre forurensninger i badet gjennom en kationpermeabel membran inn i cellens katodekammer, hvorigjennom det sirkuleres en katolytt.

Oppfinnelsen vedrører også en elektrodialysecelle for utførelse av fremgangsmåten elektrokjemisk behandling av et bad som inneholder treverdig krom, for omdannelse av det treverdige krom til seksverdig krom, hvor cellen omfatter et anodekammer hvorigjennom badet bringes til å sirkulere i berøring med en anode som befinner seg i kammeret, og et katodekammer hvorigjennom en katolytt bringes til å sirkulere i berøring med en katode som befinner seg i dette kammer, samt en kationpermeabel membran som atskiller de to kamre.

Kromsyreløsninger eller -bad som inneholder seksverdig krom er tidligere blitt anvendt ved elektroplettering av krom, anodisering av aluminium og etsing av overflaten på forskjellige plaster, f.eks. polypropylen, polyetylen samt ABS-plast. Når slike bad som inneholder seksverdig krom er blitt anvendt i et langt tidsrom for slike formål, vil badene bli utilfredsstillende for fortsatt anvendelse, og badene må enten kastes eller regenereres. Årsaken til at slike bad blir utilfredsstillende for ytterligere anvendelse antas å skyldes at en del av det seksverdige krom reduseres til treverdig krom, og at badet opptar forskjellige uønskete eller fremmede ioner av slike metaller som kobber, sink, nikkel og jern. Forskjellige fremgangsmåter og

155451

apparater hvor det anvendes elektrodialyseceller for regenerering av anvendte kromsyrebad er tidligere foreslått i blant annet US-patentskriftene 3.481.851 og 4.006.067.

Fra US-patentskrift 3.481.851 er det kjent en elektrodialysecelle med et anolyttkammer som har en anode og inneholder en brukt kromsyreløsning og som ved hjelp av en kationpermeabel membran holdes atskilt fra et katolyttkammer, som har en katode og inneholder en sur katolyttløsning, f.eks. en saltsyreløsning. Når en egnet elektrisk strøm ledes mellom anoden og katoden, vil treverdige krom i den anvendte kromsyreløsning gjenoksyderes ved anoden til seksverdige krom, og ioner av fremmedmetaller vil migrere gjennom membranen og inn i den sure katolyttløsning, hvorved kromsyreløsningen regenereres for ytterligere anvendelse. Tilsvarende er det fra US-patentskrift 4.006.067 kjent en elektrokjemisk celle for regenerering av anvendte kromsyreløsninger, hvori det anvendes springvann som katolyttløsning.

Et formål med den foreliggende oppfinnelse er å frembringe en fremgangsmåte og en elektrodialysecelle, som er beregnet til regenerering av anvendte kromsyrebad og hvor det anvendes en billig katolyttløsning og en anode, som ikke nedbrytes ved nærvær av anvendt kromsyrebad og følgelig er særlig økonomisk, holdbar og pålitelig og har en forholdsvis lang brukstid, sammenliknet med kjente fremgangsmåter og celler.

Det kjennetegnende ved oppfinnelsen fremgår av de etterfølgende krav.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet i det etterfølgende under henvisning til de medfølgende tegninger, hvori:

Fig. 1 viser et snitt gjennom en utførelsesform av en elektrodialysecelle ifølge oppfinnelsen, som kan anvendes for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Fig. 2 viser et snitt etter linjen 2-2 i fig. 1.

Ifølge oppfinnelsen anvendes det en vannløsning av et svakt surt, vannløselig, uorganisk salt som katolyttløsning. Saltene er natriumsulfat, natriumhydrogensulfat, natriumkarbonat eller kalsiumsulfat. En slik vannholdig, svakt sur løsning kan ha en saltkonsentrasjon på 60-240, fortrinnsvis 105-135 g/l blanding.

Når slike saltløsninger anvendes som katolytt drives katoden ved et potensial på 12-25 V, hensiktsmessig 14-20 V og fortrinnsvis 15-18 V, og med en strømtetthet i området 2,15-32,3,

hensiktsmedssig minst 10,75 og fortrinnsvis 16-21,5 A/dm² anodeareal. Det antas at dersom katoden drives ved vesentlig høyere spenning og/eller strømtetthet, kan det i det minste under visse betingelser oppstå overheting av cellen og løsningene som befinner seg i denne, og det kan oppstå en senkning av effektiviteten ved fremgangsmåten og cellen til regenerering av brukt kromsyreløsning.

Fig. 1 viser en elektrodialysecelle 10 som har et ringformet anolyttkammer 12 og et sylindrisk katolyttkammer 14 som er atskilt ved hjelp av en ringformet, kationpermeabel membran 16. Cellen 10 har en bunn 18, en sylindrisk sidevegg 20 med en anodekammerinnløpsledning 22 og med en anodekammerutløpsledning 24 samt et lokk, 26, som er festet på cellens overside ved hjelp av egnete festelementer.

Katolyttkammeret 14 er avgrenset av den rørformete membran 16 som samvirker med en nedre endepropp 28 og en øvre monteringsring 30. Idet membranen 16 er ganske sprø er den innsatt mellom perforerte ytter- og innerrør henholdsvis 32 og 34, som i sine ender er forbundet med proppen 28 og ringen 30 for begrensning av den strekning som membranen kan forskyves fra sin normalstilling ved differensialtrykk og -sug i løsningene som strømmer gjennom cellen 10. For å hindre ødeleggelse og korrosjon er de perforerte rør 32, 34 fremstilt av kjemisk inert plastmateriale, f.eks. klorert polyvinylklorid. Katolyttløsningen innføres i den nedre ende av kammeret 14 via en rørformet katode 36, som har åpninger 38 i sin sidevegg nær den nedre ende, og katolyttløsningen føres ut fra kammerets øvre ende via ringen 30 og en utløpsalbue 40 som er forbundet med ringen 30. Proppen 28 og ringen 30 er fortrinnsvis fremstilt av et inert materiale, f.eks. klorert polyvinylklorid eller polytetrafluoretylen.

En perforert, sylindrisk anode 42 er anordnet stort sett koaksialt i anolyttkammeret 12 og er festet til lokket 26 ved hjelp av bolter 44, som rager gjennom en ringformet plate 46 som hviler på lokkets 26 overside. Fortrinnsvis er den ringformete plate 46 og boltene 44 fremstilt av et slikt materiale som kobber, for å gi en elektrisk ledningsbane til anoden 28.

For anoden 42 er det utviklet et materiale som antas å være utsatt for liten, om i det hele tatt noen, forringelse eller oppløsning ved innvirkning av kromsyreløsninger, og som følgelig gir

155451

en elektrodialysecelle med økt brukstid. Dette anodemateriale omfatter som nevnt ovenfor 1-20, fortrinnsvis ca. 1,5 vekt% sølv, 3-8, fortrinnsvis ca. 5 vekt% antimon, 2-6, fortrinnsvis ca. 3 vekt% tinn og resten som hovedbestanddel bly. Sølvinnholdet gir korrosjonsbestandighet og hindrer hurtig nedbrytning under anvendelse av anoden, og antimoninnholdet øker anodens styrke og stivhet. Tinninnholdet fremmer dannelsen av en oksydfilm på anodens overflate, noe som øker hastigheten av oksydasjonen av det treverdige krom til seksverdig krom.

Det er iaktatt at anolytt- og katolyttløsningene for å øke den praktiske hastighet av oksydasjonen av treverdig krom bør bringes til å sirkulere rundt og i berøring med henholdsvis anodens og katodens overflater med en vesentlig strømningshastighet. Som vist i fig. 2 økes omrøringen og sirkulasjonen av anolyttløsningen rundt anoden ved skråstilling av innløpsledningen 22 i forhold til anoden 42, slik at anolyttløsningen har en tilbøyelighet til å virvle og bevege seg langs omkretsen rundt anoden. På liknende måte økes katolyttløsningens sirkulasjon over katoden ved at katolyttløsningen føres inn ved katolyttkammerets 14 bunn og fjernes ved den øvre ende av katolyttkammeret.

Som eksempel kan det nevnes at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med godt resultat er anvendt til regenerering av brukt kromsyreløsning i en elektrodialysecelle 10, som har en anode 12 bestående av ca. 1,5 vekt% sølv, ca. 5 vekt% antimon, ca. 3 vekt% tinn og resten bly. Cellen var sylindrisk med en høyde på ca. 1,22 m og en innerdiameter på ca. 4,3 dm. Anoden 42 hadde en ytterdiameter på ca. 31,3 cm og en veggtykkelse på ca. 5,6 mm. Katoden 36 hadde en ytterdiameter på ca. 25,4 mm og en veggtykkelse på ca. 2,4 mm. Membranen 16 hadde en diameter på ca. 77,4 mm. Katodeløsningen bestod av en blanding av natriumsulfat og vann i mengden 120 g/l natriumsulfat og hadde en pH på ca. 3 og ble brakt til å sirkulere gjennom katolyttkammeret med en hastighet på 75,7 l/min. ved en temperatur på ca. 52°C. Den brukte kromsyreløsning ble brakt til å sirkulere gjennom anolyttkammeret 12 med en hastighet på ca. 75,7 l/min. ved en temperatur på ca. 71°C, hvorved et potensial på ca. 18 V og en strømstyrke på 800 A ble påtrykt cellen. Den opprinnelige sammensetning av

den brukte kromsyreløsning som ble ført gjennom cellen, var ca. 480 g/l kromtrioksyd, 22,5 g/l treverdig kromoksyd og 20 volum% svovelsyre.

Katolyttløsningens strømningshastighet, angitt i liter pr. min., var ca. 15 ganger katolyttkammerets kapasitet, angitt i liter, og kromsyreløsningens strømningshastighet, angitt i liter pr. min., var to femtedeler av anolyttkammerets kapasitet, angitt i liter. Det antas at slike strømningshastigheter i liter pr. min. bør ligge i området henholdsvis 5-25 og 0,2-0,4 ganger kapasiteten, angitt i liter, hos henholdsvis katolyttkammeret og anolyttkammeret.

155451

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte til elektrokjemisk regenerering av en kromløsning hvor et bad, som inneholder treverdige krom, i en elektrodialysecelle påtrykkes et elektrisk potensial for å oksydere det treverdige krom til seksverdige krom og for å føre forurensninger i badet gjennom et kationpermeable membran inn i cellens katodekammer, hvorigjennom det sirkuleres en katolytt, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katolytt anvendes en svakt sur vannløsning, som har pH på høyst 3, av minst ett av saltene natriumsulfat, natriumhydrogensulfat, natriumkarbonat og kalsiumsulfat, og at det påtrykkes et potensial på minst 12 volt.
2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at katoden utsettes for en strømtetthet på minst $10,75 \text{ A/dm}^2$.
3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det påtrykkes et potensial på 14-20 V over anoden og katoden.
4. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kromsyreløsningen mates gjennom anodekammeret med en strømningshastighet, angitt i liter pr. min., som er minst halvparten av mengden kromsyreløsning, angitt i liter, i anodekammeret.
5. Fremgangsmåte i samsvar med krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at katolyttblandingen bringes til å sirkulere gjennom katodekammeret med en hastighet, angitt i liter pr. min., som er minst 15 ganger mengden katolyttblanding, regnet i liter, i katodekammeret.
6. Elektrodialysecelle for utførelse av fremgangsmåten ifølge kravene 1-5 til elektrokjemisk behandling av et bad som inneholder treverdige krom, for omdannelse av det treverdige krom til seksverdige krom, hvor cellen omfatter et anodekammer hvorigjennom badet bringes til å sirkulere i berøring av en anode som befinner seg i kammeret, og et katodekammer hvorigjennom en katolytt

bringes til å sirkulere i berøring med en katode som befinner seg i dette kammer, samt en kationpermeabel membran som atskiller de to kamre, k a r a k t e r i s e r t v e d at anoden består av 1-20 vekt% sølv, 3-8 vekt% antimon, 2-6 vekt% tinn og resten bly.

