

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 123249

Int. Cl. C 22 d 3/08 Kl. 40c-3/08

Patentsøknad nr. 4292/69 Inngitt 29.X 1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 13.V 1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 18.X 1971

Prioritet begjært fra: 12.XI-68 USA,
nr. 775157

The Dow Chemical Company,
929 East Main Street, Midland, Mich., USA.

Oppfinnere: Lee Roy Cervenka, 111 Old Angleton Road,
Lake Jackson, Brazoria, Tex. og
Hugh King Davis, 120 Gardenia, Lake Jackson,
Brazoria, Tex., USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for elektrolytisk
fremstilling av magnesium.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av magnesium ved elektrolyse og særlig vedrører den celletilmatningsmateriale for anvendelse ved slik fremstilling og som inneholder en tilsetning av vanadiumforbindelser, som V_2O_5 .

Ved driften av en elektrolytisk celle for fremstilling av magnesium består elektrolytten vanligvis av klorider av magnesium og ett eller flere alkali- og jordalkalimetaller, f.eks. lithium, natrium, kalium, kalsium og barium. Mindre mengder av fluorider av disse samme metaller er fordelaktig og spor av oksyder og salter av andre metaller, f.eks. jern, bor og mangan, kan tolereres.

De relative mengder av hovedbestanddelene i badet er alminnelig kjent for fagfolk på området, og varieres alt etter

123249

2

de ønskede egenskaper for badet, f.eks. elektrisk ledningsevne og tetthet.

En representativ elektrolytt som anvendes ved foreliggende oppfinnelse, inneholdt 20% magnesiumklorid, 21% kalsiumklorid, 58% natriumklorid og 1% kalsiumfluorid. Dette spesielle bad ble anvendt i eksemplene 5(a) og (c). De øvrige eksempler ble utført med bad som oppviste sammensetninger innenfor følgende områder:

MgCl ₂	1-23%	CaCl ₂	-	0-23%
BaCl ₂	0-20	KCl	-	0-80
NaCl	0-60	CaF ₂		0-2

Driften av slike elektrolytiske celler med høy effektivitet er et konstant mål for den som befatter seg med fremstillingen av magnesium ved elektrolyse.

Under fremstillingen av magnesiummetallet elektrolytisk tilføres elektrolytten en celletilmatning inneholdende magnesiumsaltet hvorfra magnesium fåes ved elektrolysen.

I henhold til det foran anførte går oppfinnelsen ut på en fremgangsmåte for fremstilling av magnesiummetall elektrolytisk ved anvendelse av en grafittanode som er neddykket i en smeltet elektrolytt av i og for seg kjent sammensetning, og hvor magnesiumklorid elektrolyseres ved en temperatur mellom 660 og 900°C, og det karakteristiske ved fremgangsmåten er at det til cellematningsmaterialet som i alt vesentlig består av MgCl₂·2H₂O tilsettes en vanadiumforbindelse, særlig V₂O₅, i en mengde av 5 til 300 vektdele (uttrykt som vanadium) pr. million deler av cellematningsmaterialet.

Oppfinnelsen vil forstås bedre når den forklares i overensstemmelse med de følgende eksempler, hvor forskjellen i effektivitet, uttrykt i prosent, er vist som den faktiske forskjell i drifteffektiviteten mellom sammenligningscellen og cellen hvor det ble tilsatt vanadium til celletilmatningen. Hvis effektiviteten av sammenligningscellen f.eks. er 50% og effektiviteten av cellen med tilsatt vanadium er 62%, er den angitte "forskjell" +12%.

Eksempel 1

I et magnesium-fremstillingsanlegg ble vanadium (som V₂O₅) tilsatt til tilmatningen til et kretsløp, mens det annet kretsløp (som arbeidet under de samme elektriske betingelser) ble anvendt som sammenligning uten noe tilsatt vanadium. For å oppheve en eller annen effekt ved et spesielt kretsløp ble sammen-

lignings- og forsøkskretsløpene skiftet ved forskjellige forsøk. Den følgende tabell gjengir lengden av hvert forsøk, mengden av tilsatt vanadium, den faktiske forskjell i strømeffektiviteten fra effektiviteten av sammenligningskretsløpet og en korrigert forskjell. Korreksjonen var nødvendig som følge av en forskjell i den type grafitt som ble anvendt i cellene i et kretsløp. Denne spesielle grafitt gav strømeffektiviteter av ca. 0,4% mindre i de celler hvor den ble anvendt. En positiv eller negativ korreksjon var således nødvendig beroende på hvilket kretsløp inneholdt V_2O_5 -tilsetningen. Mengden av V_2O_5 som ble tilsatt, er uttrykt som deler vanadium pr. million deler av tilmatningen, etter vekt.

Forsøk (døgn)	Vanadium (som V_2O_5) tilsatt tilmatningen	<u>STRØMEFFEKTIVITET FORSKJELL</u>	
		Faktisk	Korrigert
73	15 ppm	0,6%	+0,1%
33	15 ppm	1,3%	+0,9%
18	7,5 ppm	1,5%	+1,1%
38	2,0 ppm	0,4%	0

Eksempel 2

I løpet av en 30 døgns periode ble 15 ppm, etter vekt, vanadium (som V_2O_5) tilsatt tilmatningen til alle celler i et bestemt kretsløp. Tilsetningen av vanadium ble avbrutt, og etter 1 uke, i løpet av hvilken effektiviteten gradvis sank etter som vanadiuminnholdet i badet ble utbrukt, ble effektiviteten påny målt. Strømeffektiviteten for det 8. døgn og til det 17. døgn etter at tilsetningen var avbrutt, var i middel 3,5% mindre enn i den tid V_2O_5 ble tilsatt til tilmatningen.

Eksempel 3

Til tilmatningen til en enkelt celle som hadde vært i drift i 7 måneder og som hadde arbeidet ved et høyt effektivitetsnivå i en 3-ukersperiode, ble tilsatt 75 ppm vanadium (som V_2O_5) basert på vekten av tilmatningen. Tilsetningen ble utført på kontinuerlig basis i 3 uker og det viste seg at middels strømeffektiviteten av cellen i 3-ukersperioden i løpet av hvilken tilsetningen av vanadium ble utført, var 4,7% bedre enn middeltallet for den forutgående 3-ukersperioden i løpet av hvilken det ikke ble tilsatt noe vanadium.

123249

4

Eksempel 4

Til tilmatningen av en enkelt celle som nettopp var satt i drift, ble tilsatt 75 ppm vanadium (som V_2O_5), basert på vekten av tilmatningen, på et kontinuerlig grunnlag. Oppstartningseffektiviteten ble sammenlignet med middelet for 17 individuelle celler over en lik oppstartningsperiode, til hvilke det ikke ble tilsatt noe vanadium. Effektiviteten av cellen som inneholdt vanadium, startet høyere og nådde et høyere effektivitetsnivå hurtigere enn middelet for de 17 celler uten vanadium. De følgende tabelldata viser forskjellen i effektivitet målt over en 30 døgns periode etter oppstartningen:

<u>Tid etter starten av cellene</u>	<u>Forskjell fra sammenligningscellene.</u>
Slutten av første 5-døgnsperiode	+ 18,2 %
Slutten av andre 5-døgnsperiode	+ 15,8
Slutten av tredje 5-døgnsperiode	+ 12,8
Slutten av fjerde 5-døgnsperiode	+ 9,7
Slutten av femte 5-døgnsperiode	+ 6,9

Eksempel 5

Ved et eksperimentelt forsøk ble to celler drevet under de samme betingelser og under anvendelse av de samme badsammensetninger. Til tilsetningen av én celle ble tilsatt vanadium som V_2O_5 , den annen ble brukt som sammenligningscelle. Effektiviteten ble målt for hver celle over en 5 døgns periode. Forskjellen i middelseffektivitetene er vist for forskjellige tilsetninger av vanadium i den nedenstående tabell:

<u>Vanadium tilsatt (som V_2O_5) ppm etter vekt</u>	<u>Forskjell fra sammenlig- ningscellen (% celle- effektivitet</u>
(a) 56	+ 4,4
(b) 112	+ 6,1
(c) 168	+ 7,0

I alle de forutgående eksempler hadde sammensetningen av badet en tetthet eller egenvekt som er større enn egenvekten for det fremstilte magnesiummetall, og metallet steg således til toppen av cellebadet. Begrensede laboratoriumsforøk viser imidlertid også at oppfinnelsen er nyttig med cellebad hvor magnesiummet synker til cellens bunn, dvs. når metallet er tyngre enn elektrolytten. Eksempler på slike cellebad er beskrevet i US-patent 2 950 236, utstedet 23. august 1960 til L. G. Dean et al.

Det foretrukkede sammensetningsområde for et slikt bad er som følger:

MgCl ₂	7-25 vekt-%
KCl	5-20
LiCl	70-87
CaF ₂	1,0

I US-patent 2 888 389, utstedet 26. mai 1959 til E. J. Williams et al., er åpenbart en annen badsammensetning hvor elektrolytten er lettere enn magnesiumet. En foretrukket sammensetning som er beskrevet i dette patentskrift, består av 5-38% MgCl₂, 0,25-0,75% CaF₂, mens resten helt ut består av LiCl.

Selv om det viser seg at tilsetningen av vanadium til celletilmatningen i mengder av opptil ca. 300 deler ppm etter vekt, ellere mere, forbedrer celleeffektiviteten, så blir tilsetningen av vanadium i mengder utover nevnte tall uøkonomisk.

Tilsetningen av mindre enn 5 deler ppm vanadium til celletilmatningen viser seg videre å ha liten eller ingen gunstig virkning på effektiviteten av cellens drift.

Selv om tilsetningen av vanadium foran er beskrevet i forbindelse med den mengde som tilføres til celletilmatningen, kan vanadium tilføres til elektrolytten direkte i mengder som svarer til de foran angitte mengder med hensyn til mengden av celletilmatningen. Den praktiske og foretrukkede fremgangsmåte for tilsetningen er imidlertid til celletilmatningen.

Det har vist seg nødvendig å utføre tilsetningen av vanadium på et kontinuerlig eller gjentagende grunnlag, da analyser viser at mesteparten av vanadiumet sluttelig gjenfinnes i slammet i cellebadet og i avgassene.

Vanadium tilsettes hensiktsmessig som vanadiumpentoksyd. Andre vanadiumforbindelser som har samme eller mindre flyktighet enn V₂O₅ ved de anvendte arbeidstemperaturer (660-900°C) i elektrolysecellene som anvendes ved fremstilling av magnesiummetall, kan imidlertid anvendes. Alternativt kan vanadiumet tilsettes som en komponent i grafittanodene som anvendes i cellen.

123249

6

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av magnesiummetall
elektrolytisk ved anvendelse av en grafittanode som er neddyk-
ket i en smeltet elektrolytt av i og for seg kjent sammensetning,
og hvor magnesiumklorid elektrolyseres ved en temperatur mellom
560 og 900°C, k a r a k t e r i s e r t ved at det til celle-
matningsmaterialet som i alt vesentlig består av $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, til-
settes en vanadiumforbindelse, særlig V_2O_5 , i en mengde av 5 til
300 vektdeler (uttrykt som vanadium) pr. million deler av celle-
matningsmaterialet.

Anførte publikasjoner: -