

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

- (10) **FI/EP2268852 T3**
- (12) **EUROOPPAPATENTIN KÄÄNNÖS
ÖVERSÄTTNING AV EUROPEISKT PATENT
TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**
- (45) Käännöksen kuulutuspäivä - Kungörelsedag av
översättning - Translation available to the public **28.02.2019**
- (80) Eurooppapatentin myöntämispäivä -
Meddelandedatum för det europeiska patentet -
Date of grant of European patent **05.12.2018**
- (51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C25D 17/00 (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01)
C23G 1/36 (2006.01)
C23F 1/16 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
- (86) Eurooppapatentihakemus - Europeisk patentansökan **EP09730372.1**
- European patent application
- (86) (22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.04.2009**
- (87) Patentihakemuksen julkiseksitulopäivä -
Patentansökans publiceringsdag -
Patent application available to the public **05.01.2011**
- (86) Kansainvälinen hakemus - **14.04.2009 PCT/CA2009000471**
Internationell ansökan - International
application
- (30) Etuoikeus - Prioritet - Priority
11.04.2008 US 44282

(73) Haltija - Innehavare - Proprietor
1 • Electrochem Technologies & Materials Inc., 2037 Aird Avenue Suite 201, Montreal, Québec H1V 2V9, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor
1 • CARDARELLI, François, 2037 Aird Avenue, Suite 201, Montréal, QC H1V 2V9, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent
Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Sähkökemiallinen prosessi arvokkaiden rautametalli- ja rikkihappojäämien talteenottoon runsasrautaisista sulfaattijätteistä, kaivostoiminnan jätteistä ja peittausnesteistä
Elektrokemisk process för återvinning av metalliskt järn och svavelsyra och svavelsyravärden från järnrikt sulfatavfall, gruvrester och betningsvätskor
ELECTROCHEMICAL PROCESS FOR THE RECOVERY OF METALLIC IRON AND SULFURIC ACID VALUES FROM IRON-RICH SULFATE WASTES, MINING RESIDUES AND PICKLING LIQUORS

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer - References cited

WO-A1-2008/034212, US-A- 2 810 686, US-A- 4 060 464, US-A- 4 113 588, US-A- 5 227 032, US-B2- 6 860 983

Patenttivaatimukset

1. Sähkökemiallinen menetelmä metallisen raudan tai runsasrautaisen seoksen, hapen ja rikkihapon ottamiseksi talteen runsasrautaisesta metallisulfaattiliuoksesta, joka mainittu menetelmä käsittää:

- 5 a) saadaan aikaan runsasrautaista metallisulfaattiliuosta,
 b) elektrolysoidaan mainittua runsasrautaista metallisulfaattiliuosta elektrolyysilaitteessa, joka käsittää katodikennon, joka on varustettu katodilla, jonka vedyn ylijännite on sama tai suurempi kuin raudan, ja sisältää katolyyttiä, jonka pH on alueella 2 – 6; anodikennon, joka on varustettu anodilla ja sisältää
 10 anolyyttiä; ja erottimen, joka mahdollistaa anionikulun, ja
 c) otetaan talteen sähkösaostettua rautaa tai runsasrautaista seosta, rikkihappoa ja happikaasua,

jossa:

- 15 mainitun runsasrautaisen metallisulfaattiliuoksen elektrolysointi aiheuttaa raudan tai runsasrautaisen seoksen sähkösaostumista katodilla, muodostuvan happikaasun syntymistä anodilla, rikkihapon kerääntymistä mainittuun anodikennoon ja niukkarautaisen liuoksen syntymistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa vaihe a) sisältää että liuotetaan runsasrautaista raaka-ainetta lietteen valmistamiseksi; ja viedään mainittu liete erotusvaiheeseen runsasrautaisen metallisulfaattiliuoksen saamiseksi.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa niukkarautaista liuosta täydennetään tuoreella runsasrautaisella metallisulfaattiliuoksella ja kierrätetään.

25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, joka lisäksi käsittää vaiheen, jossa katodia syövytetään ennen elektrolysointivaihetta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katolyytin pH säädetään pH:ksi alueelle 2 – 4.

30 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katodilla on ylijännite $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$:lla suurempi kuin noin 466 mV $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$:n H_2SO_4 -liuoksessa $25 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja ylijännite $1\,000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$:lla suurempi kuin noin 800 mV $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$:n H_2SO_4 -liuoksessa $25 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa.

35 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katodi käsittää ainetta tai on pinnoitettu aineella, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu nikkelistä, nikkeliseoksesta, raudasta, rautaseoksesta, titaanista, titaaniseoksesta, zirkoniumista, zirkoniumseoksesta, sinkistä, sinkkiseoksesta, kadmiu-

mista, kadmiumseoksesta, tinasta, tinaseoksesta, kuparista, kupariseoksesta, lyijystä, lyijyseoksesta, niobiumista, niobiumseoksesta, kullasta, kultaseoksesta, elohopeasta ja elohopeaa sisältävästä metalliamalgaamista, edullisesti titaanista tai titaaniseoksesta ja edullisemmin titaani-palladiumseoksesta.

5 8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa syövytysvaihe käsittää, että katodi käsitellään hapolla, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu oksaalihaposta ja fluori- ja typpihapon seoksesta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa anolyytti käsittää rikkihappoliuosta, joka edullisesti käsittää pitoisuutta alueella 10 la 5 – 60 p-%, ja edullisemmin käsittää pitoisuutta 30 p-%.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa anolyytti kiertää silmukassa anodikennon sisällä.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katolyyttinä toimiva runsasrautainen metallisulfaattiliuos kiertää silmukassa 15 sa katodikennon sisällä.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa anodi on dimensionaalisesti pysyvä anodi, joka käsittää joko

i) ainetta, jolla on kaava $M/M_xO_y-A_zO_t$, jossa:

20 a) M on tulenkestävä metalli tai seos, jolla on venttiili-
ilmiöominaisuutta, edullisesti valittuna ryhmästä, joka koostuu titaanista, titaaniseoksesta, zirkoniumista, zirkoniumseoksesta, hafniumista, hafniumseoksesta, vanadiinista, vanadiiniseoksesta, niobiumista, niobiumseoksesta, tantaalista ja tantaaliseoksesta;

25 b) M_xO_y on venttiilimetallin metallioksidi, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu TiO_2 :sta, ZrO_2 :sta, HfO_2 :sta, NbO_2 :sta, Nb_2O_5 :stä, TaO_2 :sta ja Ta_2O_5 :stä; ja

30 c) A_zO_t on jalometallin sähkökatalyyttinen metallioksidi, platinaryhmän metallien oksidi, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu RuO_2 :sta, IrO_2 :sta ja PtO_x :stä, tai metallioksidi, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu SnO_2 :sta, Sb_2O_5 :stä tai Bi_2O_3 :sta;

ii) sähköä johtavaa keraamista ainetta, joka edullisesti käsittää titaanioksideja, joilla on yleinen kaava Ti_nO_{2n-1} , jossa n on kokonaisluku, joka on sama tai suurempi kuin 3;

35 iii) johtokykyistä oksidia, jolla on spinellirakenne AB_2O_4 , jossa

a) A on valittu ryhmästä, joka koostuu Fe(II):sta, Mn(II):sta ja Ni(II):sta; ja

b) B on valittu ryhmästä, joka koostuu Al:sta, Fe(III):sta, Cr(III):sta ja Co(III):sta;

5 iv) johtokykyistä oksidia, jolla on perovskiittirakenne ABO_3 , jossa

a) A on valittu ryhmästä, joka koostuu Fe(II):sta, Mn(II):sta, Co(II):sta ja Ni(II):sta; ja

b) B on Ti(IV);

v) johtokykyistä oksidia, jolla on pyrokloorirakenne AB_2O_7 , jossa

10 a) A on valittu ryhmästä, joka koostuu Fe(II):sta, Mn(II):sta, Co(II):sta ja Ni(II):sta; ja

b) B on Ti(IV);

vi) hiilipohjaista ainetta, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu grafiitista, läpäisemättömästä grafiitista ja lasimaisesta hiilestä; tai

15 vii) lyijyä tai lyijyseosta, joka edullisesti on valittu ryhmästä, joka koostuu lyijy-hopeaseoksista, lyijy-tinaseoksista, lyijy-antimoniseoksista ja lyijy-tina-antimoniseoksista.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa venttiilimetallin metallioksidi muodostaa ohuen läpäisemättömän suojakerroksen tulenkestävän metallin tai tulenkestävän metallin seoksen päälle.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa vaihe b) suoritetaan kaksikennoisessa elektrolyysilaitteessa, joka käsittää ioninvaihtokalvon, edullisesti anioninvaihtokalvon, joka erottaa anodikennon katodikennosta.

25 15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa vaihe b) suoritetaan kolmikennoisessa elektrolyysilaitteessa, joka käsittää keskikennon, joka on anodikennon ja katodikennon välissä, ja jossa ioninvaihtokalvo erottaa anodi- ja katodikennot keskikennosta, edullisesti jossa anioninvaihtokalvo erottaa anodikennon keskikennosta ja jossa kationinvaihtokalvo erottaa katodikennon keskikennosta.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa runsasrautaista metallisulfaattiliuosta kierrätetään keskikennossa.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katolyytti kiertää silmukassa katodikennon sisällä.

35 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa katolyytti käsittää rauta(II)sulfaattiheptahydraattiliuosta, edullisesti rau-

ta(II)sulfaattiheptahydraattiliuosta, jonka pitoisuus on alueella 1 – 800 g/l, edullisemmin rauta(II)sulfaattiheptahydraattiliuosta, jonka pitoisuus on 600 g/l.

19. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 10, 11 tai 17 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa anolyytti tai katolyytti käsittää virtausnopeuden alueella 0,1 l/min – 100 l/min, edullisesti 0,1 l/min – 30 l/min, edullisemmin on 2 l/min.

20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa vaihe b) suoritetaan vakiovirralla ja virtatiheydellä, joka on alueella 50 – 10 000 A/m².

10 21. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa vaihe b) suoritetaan lämpötilassa, joka on alueella 20 – 100 °C, edullisesti 30 °C – 70 °C ja edullisemmin on 50 °C.

22. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa talteenotettu muodostuva happikaasu lisäksi kuivataan ja nesteytetään.

15 23. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sähkökemiallinen menetelmä, jossa talteenotettu rikkihappo väkevöidään ja/tai kierrätetään.