

(12)

## PREVOD ZAHTEVKOV EVROPSKEGA PATENTA

(21) Številka predmeta: **200931934**

(51) Int. Cl. (2018.01)

(22) Datum prijave: **14.04.2009**

**C25C 1/00**

**C25D 3/00**

**C22B 7/00**

**C25D 17/00**

**C23G 1/00**

**C23F 1/00**

**C22B 3/00**

(46) Datum objave prevoda zahtevkov:

**30.09.2019**

(96) Evropska patentna prijava:

**14.04.2009 EP 09730372.1**

(30) Prednostna pravica:

**11.04.2008 US 44282**

(87) Objava mednarodne patentne prijave:

**WO 2009/124393, 15.10.2009**

(86) Mednarodna patentna prijava:

**14.04.2009 WO PCT/CA2009/000471**

(97) Objava evropskega patenta:

**EP 2268852 B1, 05.12.2018**

(72) Izumitelj: **CARDARELLI Francois, Montreal, QC H1V 2V9, CA**

(73) Imetnik: **Electrochem Technologies & Materials Inc.,  
2037 Aird Avenue Suite 201, Montreal, Quebec H1V 2V9, CA**

(74) Zastopnik: **ZIVKO MIJATOVIC & PARTNERS, d.o.o., Ulica stare pravde 10, 1000 Ljubljana, SI**

(54) **ELEKTROKEMIČNI POSTOPEK ZA PRIDOBIVANJE VREDNOSTI KOVINSKEGA ŽELEZA IN ŽVEPLOVE  
KISLINE IZ SULFATNEGA ODPADA, BOGATEGA Z ŽELEZOM, OSTANKOV PRI RUDARJENJU ALI  
DEKAPIRNIH RAZTOPIN**

ELEKTROKEMIČNI POSTOPEK ZA PRIDOBIVANJE VREDNOSTI  
KOVINSKEGA ŽELEZA IN ŽVEPLOVE KISLINE IZ SULFATNEGA  
ODPADA, BOGATEGA Z ŽELEZOM, OSTANKOV PRI RUDARJENJU ALI  
DEKAPIRNIH RAZTOPIN

5

**PATENTNI ZAHTEVKI**

1. Elektrokemični proces za pridobivanje kovinskega železa ali z  
železom bogate zlitine, kisika ali žveplove kisline iz z železom  
10 bogate kovinske sulfatne raztopine, omenjeni postopek obsega:

- a) pridobivanje z železom bogate kovinske sulfatne raztopine;
- b) elektroliza omenjene z železom bogate kovinske sulfatne  
15 raztopine v elektrolizatorju, ki obsega katodni razdelek, opremljen s katodo, ki ima prenapetost vodika enako ali višjo kot je železova, in vsebuje katolit, ki ima pH v razponu od 2 do 6; anodni razdelek, opremljen z anodo, ki vsebuje anolit; in ločevalnik za anionski prehod; in
- c) ponovno zbiranje elektrodeponiranega železa ali z  
20 železom bogate zlitine, žveplove kisline in plina kisika;

pri čemer:

elektroliza omenjene z železom bogate kovinske sulfatne raztopine povzroči, da je železno ali z železom bogata zlitina elektrodepozitivirana na katodo, porajajoči se kisikov plin se dvigne pri anodi, žveplova kislina se zbere v omenjenem anodnem razdelku in raztopina z manj železa je pridobljena.

5

2. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer korak a) vključuje izpiranje z železom bogate surovine, da se dobi tekoča zmes; in potem se omenjena tekoča zmes podvrže koraku ločevanja, da se dobi z železom bogata sulfatna raztopina.

10

3. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer se raztopina z zmanjšano prisotnostjo železa obnovi z novo z železom bogato kovinsko sulfatno raztopino in se recirkulira.

15

4. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, ki nadalje obsega korak jedkanja katode pred korakom elektrolize.

5. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer se pH katolita prilagodi pH v razponu od 2 do 4.

20

6. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer ima katoda prenapetost pri  $200 \text{ A.m}^{-2}$  večjo kot okoli 466 mV v  $0.5 \text{ mol.dm}^{-3}$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> raztopini pri 25°C in prenapetost pri 1000 A.m<sup>-2</sup> večjo kot okoli 800 mV v 1.0 mol.dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> raztopini pri 25°C.

- 5 7. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer katoda obsega material ali je prevlečena z materialom, izbranim iz skupine, ki jo sestavljajo nikelj, zlitina niklja, železo, zlitina železa, titan, zlitina titana, cirkonij, zlitina cirkonija, cink, zlitina cinka, kadmij, zlitina kadmija, kositer, zlitina kositra, baker, zlitina bakra, svinec, zlitina svinca, niobij, zlitina niobija, zlato, zlitina zlata, živo srebro in 10 kovinski amalgam, ki vključuje živo srebro, po možnosti titan ali zlitino titana in raje zlitino titana in paladija.
- 15 8. Elektrokemični postopek po zahtevku 4, pri čemer korak jedkanja obsega obdelavo katode s kislino, ki je po možnosti izbrana iz skupine, ki jo sestavljajo oksalna kislina in mešanica fluorove in dušikove kisline.
- 20 9. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer anolit obsega raztopino žveplove kisline, ki po možnosti vsebuje koncentracijo v razponu od 5 do 60 utežnih odstotkov in raje vsebuje koncentracijo 30 utežnih odstotkov.

10. Elektrokemični postopek po zahtevku 9, pri čemer anolit kroži v zanki znotraj anodnega predela.

11. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer z železom bogata kovinska sulfatna raztopina, ki deluje kot katolit kroži v zanki znotraj katodnega predela.

12. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer je anoda dimenzionalno stabilna anoda, ki vsebuje bodisi:

i) material po formuli  $M/M_xO_y-A_zO_t$ , pri čemer:

a) je M refraktorska kovina ali zlitina z lastnostjo ventilnega delovanja, po možnosti izbrana iz skupine, ki jo sestavljajo titan, zlitina titana, cirkonij, zlitina cirkonija, hafnij, zlitina hafnija, vanadij, zlitina vanadija, niobij, zlitina niobija, tantal in zlitina tantala;

b)  $M_xO_y$  je kovinski oksid ventilne kovine, po možnosti izbran iz skupine, ki jo sestavljajo  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TaO_2$ , in  $Ta_2O_5$ ; in

c)  $A_zO_t$  je elektrokatalitski kovinski oksid plemenite kovine, oksid platinaste skupine kovin, po možnosti izbran iz skupine, ki jo sestavljajo  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  in  $PtO_x$ ,

ali kovinski oksid, po možnosti izbran iz skupine, ki jo sestavljajo  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_2$  ali  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;

ii) bodisi elektronsko prevodni keramični material, ki po možnosti obsega titanove okside, ki imajo splošno formulo  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , pri čemer je  $n$  celo število, enako ali višje kot 3;

iii) bodisi prevodni oksid, ki ima spinelno strukturo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , pri čemer

a) je A izbran iz skupine, ki jo sestavljajo Fe(II), Mn(II) in Ni(II); in

b) B je izbran iz skupine, ki jo sestavljajo Al, Fe(III), Cr(III) in Co(III);

iv) bodisi prevodni oksid, ki ima perovskitno strukturo  $\text{ABO}_3$ , pri čemer

a) je A izbran iz skupine, ki jo sestavljajo Fe(II), Mn(II), Co(II) in Ni(II); in

b) B je Ti(IV);

v) bodisi prevodni oksid, ki ima piroklorno strukturo  $\text{AB}_2\text{O}_7$ , pri čemer

- a) je A izbran iz skupine, ki jo sestavljajo Fe(II), Mn(II), Co(II) in Ni(II); in  
b) B je Ti(IV);

5

vi) bodisi material, ki temelji na ogljiku, po možnosti izbran iz skupine, ki jo sestavljajo grafit, neprepustni grafit in steklasti ogljik; ali

10

vii) bodisi svinec ali zlitina svinca, po možnosti izbran iz skupine, ki jo sestavljajo zlitine svinca in srebra, zlitine svinca in kositra, zlitine svinca in antimona in zlitine svinca in kositra antimona.

15

13. Elektrokemični postopek po zahtevku **12**, pri čemer kovinski oksid ventilne kovine oblikuje tanek neprepusten varovalni sloj čez refraktorsko kovino ali zlitino refraktorske kovine.

20

14. Elektrokemični postopek po zahtevku **1**, pri čemer se korak b) izvaja v dvodelnem elektrolizatorju, ki obsega membrano za ionsko izmenjavo, po možnosti membrano za anionsko izmenjavo, ki ločuje anodni razdelek od katodnega razdelka.

15. Elektrokemični postopek po zahtevku 1, pri čemer se korak b) izvaja v trodelnem elektrolizatorju, ki obsega centralni razdelek, ki se nahaja med anodnim razdelkom in katodnim razdelkom in pri čemer membrana za ionsko izmenjavo ločuje anodni in katodni razdelek od centralnega razdelka, po možnosti pri čemer membrana za izmenjavo anionov ločuje anodni razdelek od centralnega razdelka in pri čemer membrana za izmenjavo kationov ločuje katodni razdelek od centralnega razdelka.
16. Elektrokemični postopek po zahtevku 15, pri čemer z železom bogata kovinska sulfatna raztopina kroži znotraj centralnega razdelka.
17. Elektrokemični postopek po zahtevku 15, pri čemer katolit kroži v zanki znotraj katodnega razdelka.
18. Elektrokemični postopek po zahtevku 17, pri čemer katolit vsebuje železovo (II) sulfatno heptahidratno raztopino, po možnosti železovo (II) sulfatno heptahidratno raztopino, ki ima koncentracijo v razponu od 1 do 800 g/L, raje železovo (II) sulfatno heptahidratno raztopino, ki ima koncentracijo 600 g/L.



19. Elektrokemični postopek po katerem koli od zahtevkov **10**, **11** ali **17**, pri čemer ima anolit ali katolit hitrost toka v razponu od 0,1 L/min do 100 L/min, po možnosti od 0,1 L/min do 30 L/min, najraje 2 L/min.

5

20. Elektrokemični postopek po zahtevku **1**, pri čemer se korak b) izvaja pod konstantnim tokom in gostota toka je v razponu od 50 do 10000 A/m<sup>2</sup>.

10

21. Elektrokemični postopek po zahtevku **1**, pri čemer se korak b) izvaja pri temperaturi v razponu od 20 do 100°C, po možnosti od 30°C do 70°C in najraje 50°C.

15

22. Elektrokemični postopek po zahtevku **1**, pri čemer se pridobljeni nastajajoči kisikov plin nadalje posuši in utekočini.

23. Elektrokemični postopek po zahtevku **1**, pri čemer se pridobljena žveplova kislina koncentrira in/ali recirkulira.

20