



(12) Translation of  
European patent specification

(11) NO/EP 2268852 B1

NORWAY

(19) NO  
(51) Int Cl.  
**C25C 1/06 (2006.01)**  
**C22B 7/00 (2006.01)**  
**C23F 1/16 (2006.01)**  
**C23G 1/36 (2006.01)**  
**C25D 3/20 (2006.01)**  
**C25D 17/00 (2006.01)**  
**C25D 17/12 (2006.01)**  
**C22B 3/04 (2006.01)**  
**C22B 3/08 (2006.01)**  
**C22B 3/44 (2006.01)**

**Norwegian Industrial Property Office**

---

(21) Translation Published 2019.04.01

(80) Date of The European Patent Office Publication of the Granted Patent 2018.12.05

(86) European Application Nr. 09730372.1

(86) European Filing Date 2009.04.14

(87) The European Application's Publication Date 2011.01.05

(30) Priority 2008.04.11, US, 44282

(84) Designated Contracting States: AT ; BE ; BG ; CH ; CY ; CZ ; DE ; DK ; EE ; ES ; FI ; FR ; GB ; GR ; HR ; HU ; IE ; IS ; IT ; LI ; LT ; LU ; LV ; MC ; MK ; MT ; NL ; NO ; PL ; PT ; RO ; SE ; SI ; SK ; TR

(73) Proprietor Electrochem Technologies & Materials Inc., 2037 Aird Avenue Suite 201, Montreal, Québec H1V 2V9, Canada

(72) Inventor CARDARELLI, François, 2037 Aird Avenue, Suite 201, Montréal, QC H1V 2V9, Canada

(74) Agent or Attorney BRYN AARFLOT AS, Stortingsgata 8, 0161 OSLO, Norge

---

(54) Title **ELECTROCHEMICAL PROCESS FOR THE RECOVERY OF METALLIC IRON AND SULFURIC ACID VALUES FROM IRON-RICH SULFATE WASTES, MINING RESIDUES AND PICKLING LIQUORS**

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

Enclosed is a translation of the patent claims in Norwegian. Please note that as per the Norwegian Patents Acts, section 66i the patent will receive protection in Norway only as far as there is agreement between the translation and the language of the application/patent granted at the EPO. In matters concerning the validity of the patent, language of the application/patent granted at the EPO will be used as the basis for the decision. The patent documents published by the EPO are available through Espacenet (<http://worldwide.espacenet.com>) or via the search engine on our website here: <https://search.patentstyret.no/>

## Patentkrav

**1.** En elektrokjemisk prosess for gjenvinning av metallisk jern eller en jernrik legering, oksygen og svovelsyre fra en jernrik metallsulfatløsning, idet nevnte prosess omfatter:

a) tilveiebringelse av en jernrik metallsulfatløsning;

b) elektrolysering av nevnte jernrike metallsulfatløsning i en elektrolysør omfattende et katodisk kammer utstyrt med en katode som har et hydrogenoverpotensiale lik eller høyere enn det for jern og inneholder en katolytt som har en pH i området fra 2 til 6; et anodisk kammer utstyrt med en anode og inneholdende en anolytt; og en separator som tillater anionpassasje; og

c) gjenvinning av galvanisk utfelt jern eller jernrik legering, svovelsyre og oksygen;

hvor:

elektrolysering av nevnte jernrike metallsulfatløsning bevirker at jern eller en jernrik legering galvanisk utfelles ved katoden, nascerende oksygen gass utvikles ved anoden, svovelsyre akkumuleres i nevnte anodiske kammer og en jernutarmet løsning fremstilles.

**2.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori trinn a) inkluderer utvasking av et jernrikt råmateriale for å fremstille en oppslemming; og underkastelse av nevnte oppslemming for et separasjonstrinn for å tilveiebringe den jernrike metallsulfatløsning.

**3.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori den jernutarmede løsning etterfylles med frisk jernrik metallsulfatløsning og resirkuleres.

**4.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, videre omfattende trinnet med etsing av katoden før elektrolyseringstrinnet.

**5.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori pH av katolytten justeres til en pH i området fra 2 til 4.

**6.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori katoden har en overspenning ved  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  større enn omtrent  $466 \text{ mV}$  i  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  løsning ved  $25^\circ\text{C}$  og en overspenning ved  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  større enn omtrent  $800 \text{ mV}$  i  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  løsning ved  $25^\circ\text{C}$ .

**7.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori katoden omfatter et materiale eller er belagt med et materiale valgt fra gruppen bestående av nikkel, nikkellegering, jern, jernlegering, titan, titanlegering, zirkonium, zirkoniumlegering, sink, sinklegering, kadmium, kadmiumlegering, tinn, tinnlegering, kobber, kobberlegering, bly, blylegering, niob, nioblegering, gull, gullegering, kvikksølv og et metallisk amalgam inkluderende kvikksølv, foretrukket titan eller titanlegering, og mer foretrukket en titanpalladiumlegering.

**8.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **4**, hvori etsningstrinnet omfatter behandling av katoden med en syre, foretrukket valgt fra gruppen bestående av oksalsyre og en blanding av fluor- og salpetersyre.

**9.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori anolytten omfatter en svovelsyreløsning, som foretrukket omfatter en konsentrasjon i området fra 5 til 60 vekt%, og mer foretrukket omfatter en konsentrasjon på 30 vekt%.

**10.** Elektrokjemisk prosess ifølge krav 9, hvori anolytten sirkulerer i en sløyfe i det anodiske kammer.

**11.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori den jernrike metallsulfatløsning som virker som katolytten sirkulerer i en sløyfe i det katodiske kammer.

**12.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori anoden er en dimensjonsstabil anode enten omfattende

i) et materiale med formelen  $M/M_xO_y-A_zO_t$ , hvori:

a) M er et ildfast metall eller en legering med en ventilvirkningsegenskap, foretrukket valgt fra gruppen bestående av titan, titanlegering, zirkonium, zirkoniumlegering, hafnium, hafniumlegering, vanadium, vanadiumlegering, niob, nioblegering, tantal og tantal legering;

b)  $M_xO_y$  er et metalloksid av et ventilmetall, foretrukket valgt fra gruppen bestående av  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TaO_2$ , og  $Ta_2O_5$ ; og

c)  $A_zO_t$  er et elektrokatalytisk metalloksid av et edelmetall, et oksid av platinagruppermetallene, foretrukket valgt fra gruppen bestående av  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  og  $PtO_x$ , eller et metalloksid, foretrukket valgt fra gruppen bestående av  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_5$  eller  $Bi_2O_3$ ;

ii) et elektronisk ledende keramisk materiale, foretrukket omfattende titanoksider med den generelle formel  $Ti_nO_{2n-1}$ , hvori n er et helt tall lik eller høyere enn 3;

iii) et ledende oksid som har en spinellstruktur  $AB_2O_4$ , hvori

a) A er valgt fra gruppen bestående av Fe(II), Mn(II) og Ni(II); og

b) B er valgt fra gruppen bestående av Al, Fe(III), Cr(III) og Co(III);

iv) et ledende oksid som har en perovskittstruktur  $ABO_3$ , hvori

a) A er valgt fra gruppen bestående av Fe(II), Mn(II), Co(II) og Ni(II); og

b) B er Ti(IV);

v) et ledende oksid som har en pyroklorstruktur  $AB_2O_7$ , hvori

a) A er valgt fra gruppen bestående av Fe(II), Mn(II), Co(II) og Ni(II); og

b) B er Ti(IV);

vi) et karbonbasert materiale, foretrukket valgt fra gruppen bestående av grafitt, ugjennomtrengelig grafitt og glassaktig karbon; eller

vii) en bly- eller blylegering, foretrukket valgt fra gruppen bestående av bly-sølvlegeringer, bly-tinnlegeringer, bly-antimonlegeringer og bly-tinn-antimonlegeringer.

**13.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **12**, hvori metalloksidet av et ventilmetall danner et tynt ugjennomtrengelig beskyttelseslag over det ildfaste metall eller legeringen av det ildfaste metall.

**14.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori trinn b) utføres i en to-kammer elektrolyser omfattende en ionebyttermembran, foretrukket en anionbyttermembran, som separerer det anodiske kammer fra det katodiske kammer.

**15.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori trinn b) utføres i en tre-kammer elektrolyser omfattende et sentralt kammer anordnet mellom det anodiske kammer og det katodiske kammer og hvori en ionebyttermembran separerer de anodiske og katodiske kammere fra det sentrale kammer, foretrukket hvori en anionbyttermembran

separerer det anodiske kammer fra det sentrale kammer og hvori en kationbyttermembran separerer det katodiske kammer fra det sentrale kammer.

**16.** Elektrokjemisk prosess ifølge krav 15, hvori den jernrike metallsulfatløsning sirkuleres i det sentrale kammer.

**17.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **15**, hvori katolytten sirkulerer i en sløyfe i det katodiske kammer.

**18.** Den elektrokjemisk prosess ifølge krav 17, hvori katolytten omfatter en jern (II) sulfatheptahydratløsning, foretrukket en jern (II) sulfatheptahydratløsning som har en konsentrasjon i området fra 1 til 800 g/l, mer foretrukket et jern (II) sulfatheptahydratløsning som har en konsentrasjon på 600 g/l.

**19.** Den elektrokjemiske prosess ifølge et av kravene **10, 11**, eller **17**, hvori anolytten eller katolytten omfatter en strømningsrate i området fra 0,1 l/min til 100 l/min, foretrukket fra 0,1 l/min til 30 l/min, mer foretrukket er 2 l/min.

**20.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori trinn b) utføres under konstant strøm og ved en strømtetthet i området seg fra 50 til 10000 A/m<sup>2</sup>.

**21.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori trinn b) utføres ved en temperatur i området fra 20 til 100°C, foretrukket fra 30°C til 70°C, og mer foretrukket er 50°C.

**22.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori den gjenvunnede nascerende oksyngengass ytterligere tørkes og flytendegjøres.

**23.** Den elektrokjemiske prosess ifølge krav **1**, hvori den gjenvunnede svovelsyre konsentreres og/eller resirkuleres.