



(11)

EP 1 297 199 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.11.2016 Patentblatt 2016/46

(51) Int Cl.:
C25B 1/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01943480.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/006420

(22) Anmeldetag: **06.06.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/098559 (27.12.2001 Gazette 2001/52)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLHYDROXIDEN ODER BASISCHEN METALLCARBONATEN**

METHOD FOR PRODUCING METAL HYDROXIDES OR ALKALINE METAL CARBONATES

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'HYDROXYDES METALLIQUES OU DE CARBONATES METALLIQUES BASIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorität: **19.06.2000 DE 10030093**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.04.2003 Patentblatt 2003/14

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH**
38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder:
• **OLBRICH, Armin**
38723 Seesen (DE)
• **GÖRGE, Astrid**
38640 Goslar (DE)
• **SCHRUMPF, Frank**
38642 Goslar (DE)

- **MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane**
38642 Goslar (DE)
- **STOLLER, Viktor**
38667 Bad Harzburg (DE)
- **GILLE, Gerhard**
38640 Goslar (DE)
- **SCHMOLL, Josef**
38642 Goslar (DE)
- **KRUFT, Michael**
53545 Linz (DE)
- **NAUMANN, Dirk**
Mississauga, Ontario L5M 5E8 (CA)

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 1 374 452 US-A- 5 660 709

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198215**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
E31, AN 1982-30405E XP002179653 & SU 834 253
A (IVAN CHEM-TECHN), 30. Mai 1981 (1981-05-30)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 297 199 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden und/oder Metallcarbonaten durch anodische Auflösung entsprechender Metalle und Fällung der Hydroxide bzw. basischen Carbonate in wässrigem Medium.

[0002] Metallhydroxide bzw. basische Metallcarbonate werden üblicherweise durch Fällung aus entsprechenden wässrigen Metallsalzlösungen durch Umsetzung mit Alkalihydroxiden bzw. Alkalihydrogencarbonaten hergestellt. Dabei fallen stöchiometrische Mengen an Neutralsalzen an, die aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen.

[0003] Zur Vermeidung des Neutralsalzanfalls wurde daher gemäß US-A 5,391,265 vorgeschlagen, Nickelhydroxid durch Erzeugung von Nickelionen durch anodische Auflösung und Hydroxylionen durch elektrolytische Wasserzerersetzung bereitzustellen, wobei neben gefälltem Nickelhydroxid Wasserstoff an der Kathode entsteht. Die Elektrolysezelle wird dabei mit einer Leitsalzlösung (Natriumchlorid und Natriumsulfat) beschickt, wobei die Leitsalzlösung nach Abtrennung des gefällten Nickelhydroxids wieder in die Elektrolysezelle zurückgeführt wird. Der Prozess verläuft demgemäß im wesentlichen ohne Anfall von Neutralsalzen. Nachteilig bei diesem Prozess ist, dass das Nickelhydroxid in sehr feinteiliger Form eines zwar filtrierbaren, jedoch gel-ähnlichen Produkts mit hohen gebundenen Wassergehalten anfällt, das anschließend konditioniert werden muss. Eine Einflussnahme auf die erzielbare Teilchengröße ist nur sehr schwer möglich.

[0004] Gemäß EP-A 684 324 wurde vorgeschlagen, in einer durch eine anionenaktive Ionenaustauschmembran geteilten Zweikammerelektrolysezelle getrennte Anolyt- und Katholytkreisläufe zu zirkulieren, wobei in der Anodenkammer Nickel anodisch aufgelöst wird, der Anolyt Ammoniak als Komplexierungsmittel enthält, in der Kathodenkammer Hydroxylionen erzeugt und durch die Membran in die Anodenkammer überführt werden, in dem Anolyten durch Temperaturerhöhung die Nickelamminkomplexe hydrolysiert werden und Nickelhydroxid gefällt und aus dem Anolyten abgetrennt wird. Das Verfahren erlaubt es, über die Steuerung des Hydrolyseprozesses die Teilchengröße des Nickelhydroxids in weiten Bereichen zu steuern. Das Verfahren ist allerdings kostenintensiv und durch die noch unzureichende Standzeit kommerziell verfügbarer Membranen störanfällig.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile nicht aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt ferner die Herstellung von basischen Metallcarbonaten im wesentlichen ohne Neutralsalzanfall.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, Metallhydroxide oder basische Metallcarbonate in einem zweistufigen Verfahren dadurch herzustellen, dass in einer ersten Stufe unter Einsatz einer Alkalisalzlösung durch anodische Auflösung des Metalls eine Metallsalzlösung und durch kathodische Wasserstoffentwicklung eine alkalische Alkalisalzlösung gewonnen werden, die in einer zweiten Stufe zur Fällung des Metallhydroxids vereinigt werden. Die nach Abtrennung des Metallhydroxid-Fällungsprodukts erhaltene Alkalimetallsalzlösung wird in die Elektrolysezelle zurückgeführt. Dies gelingt durch Einsatz einer Dreikammerelektrolysezelle, bei der die Kammern durch poröse Membranen getrennt sind, unter Einleitung einer Alkalisalzlösung in die Zwischenkammer zwischen Kathoden- und Anodenkammer. Bei zusätzlicher Einleitung von Kohlendioxid in die Kathodenkammer oder in den Fällungsreaktor der zweiten Stufe werden basische Carbonate erhalten.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden oder basischen Metallcarbonaten durch anodische Auflösung entsprechender Metalle und Fällung der Hydroxide bzw. basischen Carbonate in wässrigem Medium, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die anodische Auflösung der Metallkomponente in der Anodenkammer einer Dreikammerelektrolysezelle erfolgt, der zwischen Anodenkammer und Kathodenkammer angeordneten und von diesen durch poröse Membranen abgetrennten Zwischenkammer kontinuierlich eine wässrige Hilfssalzlösung zugeführt wird, der Anodenkammer kontinuierlich eine zumindest nicht alkalische Metallsalzlösung entnommen wird, der Kathodenkammer kontinuierlich eine alkalische Hilfssalzlösung entnommen wird, und die zumindest nicht alkalische Metallsalzlösung und die alkalische Hilfssalzlösung außerhalb der Elektrolysezelle zur Ausfällung von Metallhydroxiden bzw. basischen Metallcarbonaten vereinigt werden.

[0008] Gegebenenfalls kann während der Fällung aus den vereinigten Lösungen eine Alkalihydroxidlösung zur Einstellung des gewünschten Fällungs-pH-Wertes und eine Lösung mit einem Komplexbildner, z.B. eine NH_3 -Lösung zur Erzeugung sphärischer Fällprodukte zugeführt werden.

[0009] Basische Metallcarbonate werden auf einfache Weise so erhalten, dass entweder in die Kathodenkammer oder in die vereinigte Fällungslösung Kohlendioxid eingeleitet wird.

[0010] Geeignete Metalle sind solche, die im wässrigen Medium lösliche Salze bilden, in neutralem oder alkalischem Medium als Hydroxide und/oder basische Carbonate gefällt werden können und die in der Elektrolysezelle als Anode geschaltet keine nichtleitenden Oberflächenschichten bilden (Oxide). Besonders bevorzugt werden als Metalle Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Zn, Cd und/oder Al eingesetzt. Bevorzugt werden Nickel oder Kobaltanoden eingesetzt.

[0011] Als in die Zwischenkammer der Elektrolysezelle einzuleitende Hilfssalze sind Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate und/oder Formiate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle geeignet. Bevorzugt sind Natriumchlorid und Natriumsulfat. Die Hilfssalzlösung weist vorzugsweise eine Konzentration von 1 bis 3 Mol/l auf.

[0012] Die in die Zwischenkammer eingeleitete Hilfssalzlösung durchströmt die porösen Membranen zur Anodenkammer und zur Kathodenkammer, wobei durch die Wirkung des elektrischen Feldes eine partielle Ionentrennung der Hilfssalzlösung in einen Anteil mit Anionen-Überschuß, der zur Anode strömt und einen Anteil mit Kationen-Überschuß, der zur Kathode strömt, erfolgt. Dabei wird die Hilfssalzlösung vorzugsweise unter einem solchen Druck in die Zwischenkammer eingeleitet, dass die Strömungsgeschwindigkeit durch die porösen Membranen größer ist, als die Wanderungsgeschwindigkeit der anodisch erzeugten Metallionen und der kathodisch erzeugten OH⁻-Ionen in der jeweiligen Lösung, so dass die anodisch erzeugten Metallionen und die kathodisch erzeugten OH⁻-Ionen nicht in die Zwischenkammer gelangen können. Andererseits ist die Auftrennung der Hilfssalzlösung in Anionen- und Kationen-Überschuß-Anteil um so besser, dass heißt der Transport von neutralem Hilfssalz in die Anoden- und Kathodenkammer um so geringer, je geringer die Strömungsgeschwindigkeit der Hilfssalzlösung durch die Membranen ist. Optimale Bedingungen lassen sich in Abhängigkeit von den strukturellen Eigenschaften des Trennmediums bzw. dessen Durchlässigkeit oder Strömungswiderstand durch einfache Vorversuche ermitteln. Bezüglich Trennwirkung und aufzuwendender elektrischer Energie lässt sich ein Optimum einstellen, das durch die Art und Konzentration des Elektrolyten bestimmt wird. Die Zuflussrate des Elektrolyten muss so gewählt sein, dass die Ionen mit der höheren Beweglichkeit in jedem Falle am Durchtritt in den Mittelraum gehindert werden. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von Anionen zu Kationen der Hilfssalzlösung, die durch die Membran zur Anodenseite hindurchtritt etwa 1,5 bis 3 und umgekehrt das Verhältnis von Kationen zu Anionen der Hilfssalzlösung, die durch die Membran zur Kathodenkammer hindurchtritt, etwa 1,2 bis 3.

[0013] Vorzugsweise tritt die gesamte, in die Zwischenkammer eingeleitete Hilfssalzlösung durch die porösen Membranen hindurch.

[0014] Als Membranen sind poröse, vorzugsweise gewebte Tücher oder Netze geeignet, die aus Materialien bestehen, die gegen die Hilfssalzlösungen, die Anolyten und die Katholyten, resistent sind. Beispielsweise können Tücher aus Polypropylen eingesetzt werden wie sie von der Firma SCAPA FILTRATION GmbH unter der Bezeichnung Propex angeboten werden. Geeignete Tücher weisen vorzugsweise einen Porenradius von 10 bis 30 µm auf. Die Porosität kann 20 bis 50 % betragen.

[0015] Die in den Anodenraum aus dem Mittelraum durchtretende Hilfssalzlösung mit Anionen-Überschuß wird durch die anodische Auflösung der Metallanode im wesentlichen neutralisiert und kontinuierlich als Anolyt abgeleitet. Zur Vermeidung der Entstehung von Fällungsprodukten in der Anodenkammerlösung (Anolyt) kann eine geringe Säuremenge in die Anodenkammer eingespeist werden, vorzugsweise durch Einspeisung einer Säure, die das Anion der Hilfssalzlösung enthält. Der aus der Anodenkammer ablaufende Anolyt weist vorzugsweise einen Metallsalzgehalt von 0,5 bis 2 mol/l auf. An der Kathode entstehen Wasserstoff und OH⁻-Ionen entsprechend dem durch die Membran zum Kathodenraum hindurchgetretenen Überschuss an Kationen des Hilfssalzes. Aus der Kathodenkammer läuft also eine alkalische Hilfssalzlösung über (Katholyt).

[0016] Anolyt und Katholyt werden anschließend in einem Fällungsreaktor zur Fällungsreaktion gebracht. Zur Einstellung des Fällungs-pH-Wertes kann gegebenenfalls die Zugabe einer Hydroxidlösung erfolgen und gegebenenfalls können Komplexierungsmittel wie Ammoniak zugegeben werden, um eine sphärische Form der Fällungsprodukte zu erreichen. Zur Herstellung basischer Carbonate wird Kohlendioxid in den Katholyt oder direkt in den Fällungsreaktor geleitet. Nach Abtrennung des Fällungsproduktes verbleibt eine gegebenenfalls alkalische Hilfssalzlösung, die nach Neutralisation vorzugsweise in die Zwischenkammer der Elektrolyse zurückgeführt wird. Es ist auch möglich, Anolyt und Katholyt in Zwischenbehältern zu speichern und die Fällung diskontinuierlich durchzuführen.

[0017] Zur Herstellung dotierter Metallhydroxide können entsprechende Metallsalzlösungen von Salzen der Dotierungsmetalle in den Fällungsreaktor eingeleitet werden, wobei der Bedarf an dem Fällungsreaktor zugeführten Alkalihydroxid zur Einstellung des Fällungs-pH-Wertes molar entsprechend der Menge der Dotierungssalze ansteigt. Es entsteht also ein entsprechender überschüssiger Neutralsalzanfall, der nicht in die Zwischenkammer der Elektrolysezelle zurückgeführt werden kann.

[0018] Zur Herstellung von Mischmetallhydroxiden ist es daher zweckmäßig, entweder entsprechend der Mischmetallhydroxidzusammensetzung legierte Anoden einzusetzen oder in der Anodenkammer mehrere Anoden aus den Legierungsmetallen vorzusehen, wobei diese mit Elektrolysestromstärken beaufschlagt werden, deren Verhältnis dem (Äquivalent)-Verhältnis der Metalle die der Mischmetallhydroxidzusammensetzung entspricht oder, aber in getrennten Dreikammerelektrolysezellen die jeweiligen Metallsalzkomponenten getrennt herzustellen.

[0019] Die Fällungsreaktion kann ferner durch die Gegenwart von Komplexbildnern, beispielsweise Ammoniak, in dem Fällungsreaktor gesteuert werden. So werden bei der Herstellung von Nickelhydroxid durch Einleitung von Ammoniak in den Fällungsreaktor sphärische Nickelhydroxide erhalten.

[0020] Amphotere Dotierungsmetalle, wie z.B. Aluminium, können als Aluminiumsalz oder Aluminate in den Katholyten eingeleitet werden.

[0021] Im Anschluss an die Fällung wird das Fällungsprodukt von der vereinigten Hilfssalzlösung (Mutterlauge) abgetrennt. Dies kann durch Sedimentation, mittels Zyklonen, durch Zentrifugieren oder Filtration erfolgen. Die Abtrennung kann stufenweise erfolgen, wobei das Fällungsprodukt fraktioniert nach Teilchengröße gewonnen wird. Ferner kann es zweckmäßig sein, einen Teil der Mutterlauge nach Abtrennung der großen Metallhydroxidteilchen mit den kleinen Me-

tallhydroxidteilchen als Kristallisationskeimen in den Fällungsreaktor zurückzuführen.

[0022] Die vom Fällungsprodukt befreite Mutterlauge wird, gegebenenfalls nach einer Aufarbeitung, in die Zwischenkammer der Dreikammerelektrolysezelle zurückgeführt. Die Aufarbeitung dient der Entfernung von restlichen Metallionen, der Verhinderung der Anreicherung von Verunreinigungen und der Wiedereinstellung von Konzentration und Zusammensetzung der Hilfssalzlösung, beispielsweise dem Strippen von gegebenenfalls zur Fällung eingeführtem Komplexierungsmittel. Die Aufarbeitung der Mutterlauge kann im Teilstrom erfolgen.

[0023] Andererseits ist das Verfahren bezüglich der Aufarbeitung der Hilfssalzlösung unempfindlich. So ist es im allgemeinen unschädlich, wenn das Komplexierungsmittel mit der Mutterlauge in die Zwischenkammer zurückgeführt wird. Ebenfalls wird das Verfahren durch die Einschleusung geringer Mengen an Metallionen in die Zwischenkammer kaum beeinträchtigt. Die Metallionen fallen in der Zwischenkammer oder im Katholyten als gegebenenfalls sedimentierender Hydroxidschlamm aus oder werden mit dem Katholyten als feinstteiliges Hydroxid in den Fällungsreaktor ausgetragen.

[0024] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht ein äußerst flexibles elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden zur Verfügung, bei dem im wesentlichen neben den Einsatzstoffen des Anodenmetalls und Wasser sowie geringer Mengen Säuren und/oder Basen zur pH-Wert-Regulierung keine weiteren Einsatzstoffe erforderlich sind und demgemäß auch keine Nebenprodukte entstehen. Die Flexibilität folgt aus der elektrolytischen Auftrennung einer rezirkulierbaren, neutralen Hilfssalzlösung in einen sauren und alkalischen Anteil beim Durchgang durch robuste poröse, elektrochemisch inaktive Membranen. Auf diese Weise gelingt es, die Metallionen und die Hydroxidionen in Form von getrennten Lösungen aus der Elektrolysezelle auszuschleusen und erst für die Fällung wieder zu vereinigen. Dadurch ist die Fällung selbst ohne Einfluss auf oder Rückwirkung durch den Elektrolyseprozess unabhängig steuerbar.

[0025] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht demgemäß ein äußerst flexibles Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden oder basischen Carbonaten zur Verfügung. Der Fachmann ist ohne weiteres in der Lage, jeweils an die besonderen Erfordernisse der Herstellung eines speziellen Produktes angepaßte weitere Variationen vorzunehmen. Beispielsweise ist es unter Inkaufnahme geringfügig höherer Drucke in der Zwischenkammer möglich, durch Einsatz mehrlagiger Filtertücher das Leitsalz-Anionen/Kationen-Verhältnis, das zum Anolyten bzw. Katholyten übertritt, günstiger zu gestalten. Der Mittelraum kann kathoden- und anodenseitig auch durch unterschiedliche Abtrennmedien (Filtertücher, Diaphragmen us.w.) separiert werden, um unterschiedliche Strömungsverhältnisse (-geschwindigkeiten) in den Kathoden- und Anodenraum zu ermöglichen. Weiterhin sind unter Aufrechterhaltung des Dreikammerprinzips, d.h. der Abtrennung des Anoden- und Kathodenraumes durch einen Mittelraum, geometrisch völlig andersartige Anordnungen der Elektroden und Abtrennmedien möglich. Beispielsweise können die Elektroden konzentrisch wie in einem Röhrenkondensator angeordnet sein. In der Mitte einer zylinderförmigen Zelle befindet sich eine Zylinderelektrode, die Gegenelektrode ist konzentrisch zu dieser Mittelelektrode als Röhre ausgebildet. In dem röhrenförmigen Zwischenraum zwischen beiden Elektroden befindet sich der ebenfalls konzentrisch angeordnete Mittelraum, der aus zwei parallel verlaufenden, röhrenförmigen Filtertüchern, Diaphragmen o.ä. Trennmedien gebildet wird.

[0026] Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Herstellung von Metallhydroxiden, enthaltend eine Dreikammerelektrolysezelle, einen Fällungsreaktor und Mitteln zur Abtrennung von Feststoffen aus dem Ablauf des Fällungsreaktors, wobei die Elektrolysezelle durch poröse Membranen in einer Anodenkammer, eine Zwischenkammer und eine Kathodenkammer geteilt ist, einen Zulauf zur Zwischenkammer, einen Ablauf aus der Anodenkammer und einen Ablauf aus der Kathodenkammer aufweist, ein Zulauf des Fällungsreaktors mit dem Ablauf aus der Anodenkammer verbunden ist und ein weiterer Zulauf des Fällungsreaktors mit dem Ablauf aus der Kathodenkammer verbunden ist.

[0027] Die Kathodenkammer weist ferner einen Abzug für kathodisch erzeugten Wasserstoff auf. Ferner können Einspeisungsmöglichkeiten für untergeordnete Mengen an Hilfsreagenzien wie Säure in die Anodenkammer, Base in den Fällungsreaktor, beides zur pH-Wert-Einstellung, sowie Komplexierungs- und Dotiermittel in den Fällungsreaktor vorgesehen sein.

[0028] Die Erfindung wird anhand der beigelegten Figur 1 näher erläutert:

Figur 1 zeigt schematisch die Dreikammerelektrolysezelle 1, den Fällungsreaktor 2 und die Abtrennvorrichtung 3 für das Fällungsprodukt. Die Elektrolysezelle 1 ist durch die porösen Membranen 13 und 14 in die Anodenkammer A, die Zwischenkammer I und die Kathodenkammer K aufgeteilt. In der Anodenkammer befindet sich die Anode 11, die aus dem anodisch aufzulösenden Metall besteht; in der Kathodenkammer befindet sich die gegenüber der alkalischen Hilfssalzlösung widerstandsfähige Kathode K. In die Zwischenkammer I wird mittels Mengenergesteuerter Pumpe 46 eine neutrale Hilfssalzlösung über Leitung 40 eingeleitet. Zwischen Anode A und Kathode K fließt ein konstanter Strom mit Stromdichten von 300 bis 1200 A/m². Aus der Anodenkammer A läuft über Leitung 41 eine im wesentlichen neutrale oder schwach saure Hilfssalz- und Anodenmetallsalz-haltige Lösung über. Aus der Kathodenkammer läuft über Leitung 42 eine alkalische Hilfssalzlösung über. Vom Kopf der Kathodenkammer wird über Leitung 15 Wasserstoff ausgeschleust.

[0029] Zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes kann über Leitung 16 in die Anodenkammer Säure zugeführt

werden.

[0030] Ferner kann über Leitung 17 zur Herstellung von basischen Metallcarbonaten Kohlendioxid eingeleitet werden.

[0031] Die Abläufe 41 und 42 aus der Elektrolysezelle 1 werden in den Fällungsreaktor 2 eingeleitet. Der Fällungsreaktor enthält beispielsweise einen schnellaufenden Rührer 21. Der Fällungsreaktor kann auch als Schlaufen- oder Treibstrahlreaktor oder in einer anderen Bauart ausgeführt sein. Die Fällungssuspension läuft aus dem Fällungsreaktor in Leitung 43 über. Ferner können Einleitvorrichtungen 22, 23 und 24 vorgesehen sein, um Hilfs- und Modifizierungsmittel, wie zur pH-Wert-Einstellung, Dotierung und/oder Beeinflussung der Fällung durch Einleitung von Komplexmierungsmittel oder Einleitung von CO₂ zur Herstellung basischer Carbonate vorgesehen sein. Je nach den gewünschten Fällungsbedingungen kann der Fällungsreaktor 2 auch als Reaktor-Kaskade ausgebildet sein, wobei in die einzelnen Reaktoren der Kaskade Teilstrome der Elektrolysezellenabläufe 41 oder 42 eingeleitet werden.

[0032] Die Fällungssuspension gelangt über Leitung 43 in die hier als Hydro-Zyklon dargestellte Abtrennvorrichtung 3, aus der über den Unterlauf 31 der gefällte Feststoff weitgehend abgezogen wird und über Leitung 44 die von Feststoff befreite Fällungs-Mutterlauge zur Aufarbeitung 45 überläuft. Pfeil 48 deutet schematisch die Einleitung von Aufarbeitungsreagentien und die Abtrennung von gegebenenfalls störenden Komponenten an. Die aufgearbeitete Mutterlauge kann über Leitung 47 und Pumpe 46 in die Zwischenkammer I zurückgeführt werden.

Beispiel 1

[0033] Es wurde eine Elektrolysezelle, wie sie schematisch in Figur 1 dargestellt ist, eingesetzt. Die Anoden- und Kathodenfläche betrugen jeweils 7,5 dm². Der Abstand der Elektroden betrug 4 cm. Als poröse Membranen wurden Polypropylen-Tücher mit einem mittleren Porendurchmesser von 26 µm und einer aus der Dichtebestimmung des Tuches errechneten Porosität von 28 % eingesetzt, wie sie von der Firma SScapa Filtration GmbH (Propex E14K) erhältlich sind. Die Anode bestand aus Reinstnickel. Als Kathode wurde ebenfalls eine Nickelelektrode eingesetzt. Der Zwischenkammer der Zelle wurden stündlich 8,18 l Natriumchloridlösung enthaltend 80 g/l Natriumchlorid zugeführt. Ferner wurden in den Anodenraum stündlich 25 ml einer 1-normalen Salzsäurelösung eingeleitet.

[0034] Die anodische Stromstärke betrug 1000 A/m². Zwischen Anode und Kathode wurde eine Spannung von 7,3 V gemessen. Nach Erreichen des stationären Zustandes flossen aus der Anodenkammer stündlich 3,67 l Anolyt und aus der Kathodenkammer 4,53 l Katholyt über.

[0035] Anolyt und Katholyt wurden kontinuierlich in einen Fällungsrührreaktor eingeleitet, in den zusätzlich stündlich 184 ml Ammoniaklösung mit 220 g/l NH₃ und 107 ml/h Natronlauge enthaltend 200 g/l NaOH sowie 71,4 ml einer Dotierlösung enthaltend 20g/l Kobalt und 100 g/l Zink in Form ihrer Chloridsalze eingeleitet wurden.

[0036] Aus dem Überlauf des Fällungsbehälters wurden stündlich 142,9 g Nickelhydroxid, das mit 1 % Kobalt und 5 % Zink dotiert war, abgetrennt.

[0037] Die alkalische Mutterlauge wurde zur Entfernung des Ammoniaks in eine Strippkolonne eingeleitet, anschließend neutralisiert und in den Vorratsbehälter, aus dem die Hilfssalzlösung entnommen wird, zurückgeführt.

[0038] Es wurde ein für den Einsatz als positives Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien hervorragend geeignetes sphärisches Nickelhydroxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 12 µm erhalten. Die elektrochemische Massenausnutzung ergab in Standardhalbzellentests mindestens 100 %.

Beispiel 2

[0039] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass eine Hilfssalzlösung eingesetzt wurde, die zusätzlich zu 80 g/l NaCl 4,5 g/l NH₃ enthält. Auf die Einleitung von Ammoniaklösung in den Fällungsreaktor wurde verzichtet.

Beispiel 3

[0040] Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass in der Anodenkammer zusätzliche Cobalt- und Zinkelektroden angebracht werden und diese mit Stromstärken beaufschlagt wurden, die dem gewünschten molaren Verhältnis von Co und Zn im Nickelhydroxid entsprechen. Die Aufarbeitung der Mutterlauge aus dem Fällungsreaktor bestand nur noch in einer Zugabe von verbrauchtem Wasser.

[0041] Das Produkt ergab folgende Analysedaten:

Ni	57,47	Gew.-%
Zn	1	Gew.-%
Co	5	Gew.-%
H ₂ O	1,2	Gew.-% (Trockenverlust 2 h 150°C)
Na	200 ppm	

(fortgesetzt)

Cl	400 ppm	
NH ₃	120 ppm	
Halbwertsbreite des 101-Röntgenreflexes:		0,98° 2 θ
Mittlerer Partikeldurchmesser (D ₅₀ Mastersizer):		8,9 μ m
Spezifische Oberfläche (BET mit Quantasorb):		10,8 m ² /g.

Beispiel 4

[0042] In den Zwischenraum der Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 werden 5,66 l/h einer 8 %igen Kochsalzlösung eingespeist. Gleichzeitig werden 119,5 g CO₂/h gasförmig über eine Glasfritte in den Kathodenraum eingeleitet. Die anodische Stromstärke beträgt 72,8 A. Nach Erreichen des stationären Zustandes laufen aus dem Anodenraum 2,66 l/h Anolyt mit einer Cobaltkonzentration von 30,1 g/l und aus dem Kathodenraum 3,03 l/h Katholyt mit einer Natriumhydrogencarbonatkonzentration von 75,4 g/l ab. Die beiden Abläufe werden in dem Fällungsreaktor unter starkem Rühren bei einer Temperatur von 80°C vereinigt. Aus dem Reaktor laufen kontinuierlich 5,55 l/h einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 26,3 g/l ab. Die Suspension wird über 5 Stunden gesammelt und anschließend über eine Filtermutsche filtriert. Nach dem Waschen mit 2,21 Wasser und Trocknen im Trockenschrank bei 80°C erhält man ein basisches Cobaltcarbonat mit einem Cobaltgehalt von 54,8 Gew.-% und einem CO₃-Gehalt von 23,5 Gew.-%. Das Produkt besitzt sphärische Morphologie und lässt sich unter Erhaltung der Morphologie in sphärisches Cobalt-Metallpulver mit hervorragendem Heißpreßverhalten umwandeln.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden oder basischen Metallcarbonaten durch anodische Auflösung entsprechender Metalle und Fällung der Hydroxide bzw. basischen Carbonate in wässrigem Medium, **dadurch gekennzeichnet ist, dass** die anodische Auflösung der Metallkomponente in der Anodenkammer einer Dreikammerelektrolysezelle erfolgt, der zwischen Anodenkammer und Kathodenkammer angeordneten und von diesen durch poröse Membranen abgetrennten Zwischenkammer kontinuierlich eine wässrige Hilfssalzlösung zugeführt wird, der Anodenkammer kontinuierlich eine mindestens nicht alkalische Metallsalzlösung entnommen wird, der Kathodenkammer kontinuierlich eine alkalische Hilfssalzlösung entnommen wird, und die mindestens nicht alkalische Metallsalzlösung und die alkalische Hilfssalzlösung außerhalb der Elektrolysezelle zur Ausfällung von Metallhydroxiden bzw. basischen Metallcarbonaten vereinigt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** während der Vereinigung der mindestens nicht alkalischen Metallsalzlösung und der alkalischen Hilfssalzlösung zusätzlich eine Alkalihydroxidlösung zur Einstellung des erforderlichen Fällungs-pH-Wertes zugeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fällungslösung nach Abtrennung der gefällten Metallhydroxide bzw. alkalischen Metallcarbonate in die Zwischenkammer der Elektrolysezelle zurückgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fällungslösung vor der Rückführung in die Elektrolysezelle aufbereitet wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fällung in Gegenwart eines Komplexmierungsmittels erfolgt.
- Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fällung in Gegenwart von Ammoniak erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ammoniak nach Abtrennung der Metallhydroxide bzw. alkalischen Metallcarbonate aus der Fällungslösung gestrippt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Membranen poröse Filtertücher eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfssalzlösung der Zwischenkammer unter einem solchen Druck zugeführt wird, dass die Strömungsgeschwindigkeit durch die porösen Filtertücher nicht kleiner ist als die mittlere Ionenwanderungsgeschwindigkeit unter Wirkung des elektrischen Feldes in der Hilfssalzlösung.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metalle Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Cd und/oder Al eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Hilfssalz Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate und/oder Formiate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metall Nickel und/oder Cobalt und als Hilfssalz Natriumchlorid eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfssalzlösung in der Zwischenkammer mit einer Konzentration von 1,5 bis 5 Mol-% eingeleitet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus der Anodenkammer abgeleitete saure Metallsalzlösung eine Metallsalzkonzentration von 0,3 bis 2 Mol-% aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** in die Fällungslösung Dotiersubstanzen für das Metallhydroxid bzw. basische Metallcarbonat in Form von wasserlöslichen Salzlösungen eingeleitet werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung basischer Carbonate Kohlendioxid in die Katholytlösung eingeleitet wird.
17. Vorrichtung zur Herstellung von Metallhydroxiden enthaltend eine Dreikammerelektrolysezelle, die durch poröse Membranen, in eine Anodenkammer, eine Zwischenkammer und eine Kathodenkammer geteilt ist, die einen Zulauf zur Zwischenkammer, einen Ablauf aus der Anodenkammer und einen Ablauf aus der Kathodenkammer, aufweist, einen Fällungsreaktor, dessen einer Zulauf mit dem Ablauf der Anodenkammer und dessen anderer Zulauf mit dem Ablauf der Kathodenkammer verbunden ist, und der einen Ablauf aufweist, sowie Mitteln zur Abtrennung von Feststoffen aus dem Ablauf des Fällungsreaktors.

Claims

1. Process for preparing metal hydroxides or basic metal carbonates by anodic dissolution of corresponding metals and precipitation of the hydroxides or basic carbonates in an aqueous medium, **characterized in that** the anodic dissolution of the metal component is effected in the anode chamber of a three-chamber electrolysis cell, an aqueous auxiliary salt solution is fed continuously into the intermediate chamber which is arranged between anode chamber and cathode chamber and is separated from these by porous membranes, an at least nonalkaline metal salt solution is taken off continuously from the anode chamber, an alkaline auxiliary salt solution is taken off continuously from the cathode chamber and the at least nonalkaline metal salt solution and the alkaline auxiliary salt solution are combined outside the electrolysis cell to precipitate metal hydroxides or basic metal carbonates.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** an alkali metal hydroxide solution is additionally fed in to set the required precipitation pH during the combining of the at least nonalkaline metal salt solution and the alkaline auxiliary salt solution.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the precipitation solution is, after the precipitated metal hydroxides or alkaline metal carbonates have been separated off, recirculated to the intermediate chamber of the electrolysis cell.
4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the precipitation solution is treated before recirculation to the electrolysis cell.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the precipitation is effected in the presence of a

complexing agent.

6. Process according to Claims 1 to 5, **characterized in that** the precipitation is effected in the presence of ammonia.

7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the ammonia is stripped from the precipitation solution after the metal hydroxides or alkaline metal carbonates have been separated off.

8. Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** porous filter cloths are used as membranes.

9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the auxiliary salt solution is fed into the intermediate chamber under such a pressure that the flow rate through the porous filter cloths is not less than the average ion migration rate under the action of the electric field in the auxiliary salt solution.

10. Process according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Cd and/or Al are used as metals.

11. Process according to any of Claims 1 to 10, **characterized in that** chlorides, nitrates, sulphates, acetates and/or formates of the alkali metals and/or alkaline earth metals are used as auxiliary salt.

12. Process according to Claim 11, **characterized in that** nickel and/or cobalt is/are used as metal and sodium chloride is used as auxiliary salt.

13. Process according to any of Claims 1 to 12, **characterized in that** the auxiliary salt solution is introduced with a concentration of from 1.5 to 5 mol% into the intermediate chamber.

14. Process according to any of Claims 1 to 13, **characterized in that** the acidic metal salt solution discharged from the anode chamber has a metal salt concentration of from 0.3 to 2 mol%.

15. Process according to any of Claims 1 to 14, **characterized in that** dopants for the metal hydroxide or basic metal carbonate are introduced in the form of water-soluble salt solutions into the precipitation solution.

16. Process according to any of Claims 1 to 15, **characterized in that** carbon dioxide is introduced into the catholyte solution in order to prepare basic carbonates.

17. Apparatus for preparing metal hydroxides, which contains a three-chamber electrolysis cell which is divided by porous membranes into an anode chamber, an intermediate chamber and a cathode chamber and has an inlet to the intermediate chamber, an outlet from the anode chamber and an outlet from the cathode chamber, a precipitation reactor whose one inlet is connected to the outlet from the anode chamber and whose other inlet is connected to the outlet from the cathode chamber and which has an outlet and also means of separating solids from the outflow from the precipitation reactor.

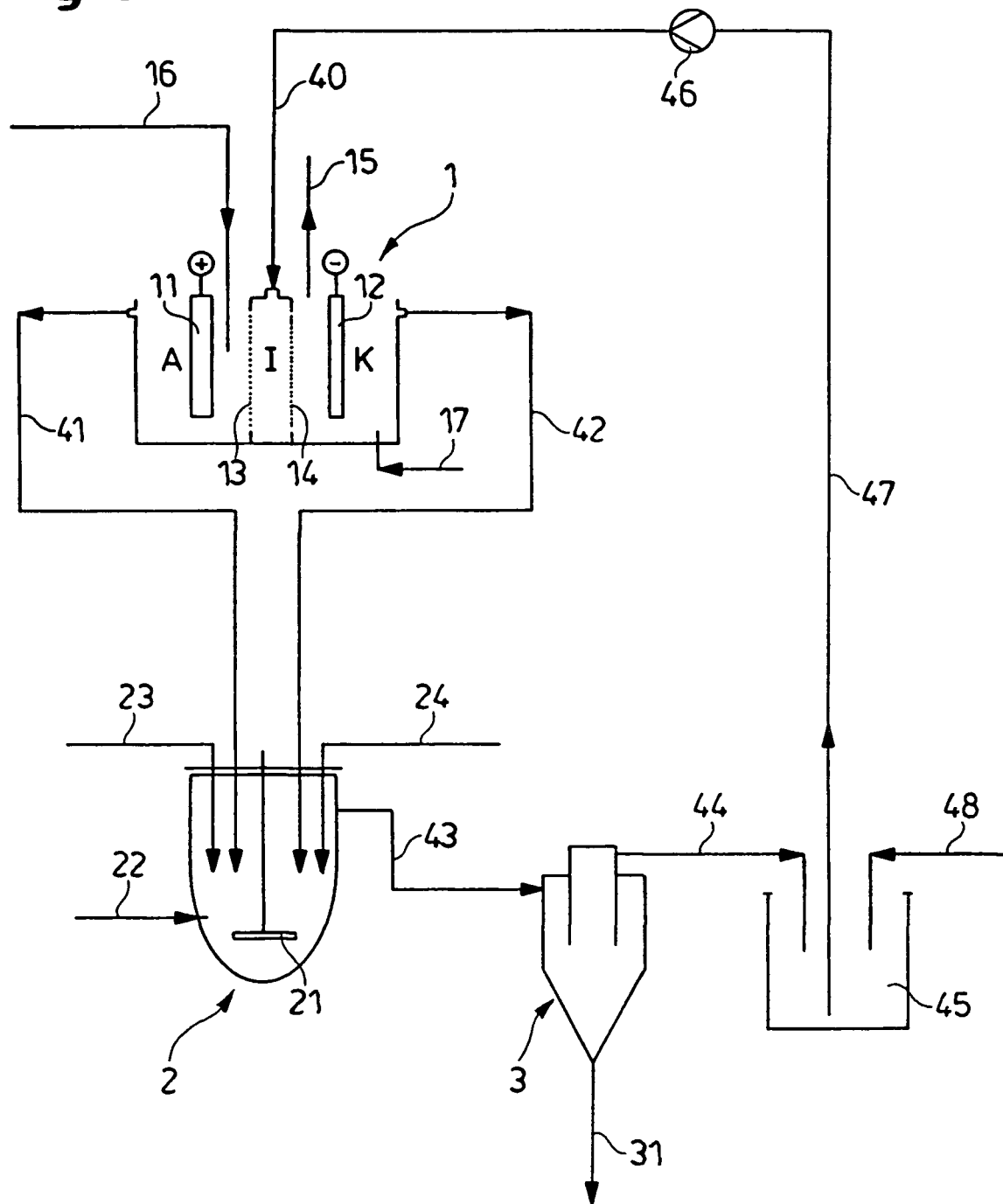
Revendications

1. Procédé pour la préparation d'hydroxydes métalliques ou de carbonates métalliques basiques par dissolution anodique de métaux correspondants et précipitation des hydroxydes ou des carbonates basiques en milieu aqueux, **caractérisé en ce que** la dissolution anodique des composants métalliques a lieu dans la chambre anodique d'une cellule d'électrolyse à trois chambres, la chambre intermédiaire disposée entre la chambre anodique et la chambre cathodique et séparée de celles-ci par des membranes poreuses est alimentée en continu en une solution aqueuse de sel auxiliaire, au moins une solution non alcaline de sel métallique est prélevée en continu de la chambre anodique, une solution alcaline de sel auxiliaire est prélevée en continu de la chambre cathodique et ladite au moins une solution non alcaline de sel métallique et la solution alcaline de sel auxiliaire sont rassemblées en dehors de la cellule d'électrolyse pour la précipitation des hydroxydes métalliques ou des carbonates métalliques basiques.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, pendant la réunion de ladite au moins une solution de sel métallique non alcaline et de la solution alcaline de sel auxiliaire, on introduit en outre une solution d'hydroxyde de métal alcalin pour le réglage de la valeur nécessaire du pH de précipitation.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la solution de précipitation est recyclée dans la chambre intermédiaire de la cellule d'électrolyse après la séparation des hydroxydes métalliques ou des carbonates métalliques alcalins précipités.
- 5 4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la solution de précipitation est traitée avant le recyclage dans la cellule d'électrolyse.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la précipitation a lieu en présence d'un agent de complexation.
- 10 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la précipitation a lieu en présence d'ammoniaque.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'ammoniaque est réextraite après la séparation des hydroxydes métalliques ou des carbonates métalliques alcalins de la solution de précipitation.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'on** utilise, comme membranes, des toiles filtrantes poreuses.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la solution de sel auxiliaire est introduite dans la chambre intermédiaire sous une pression telle que la vitesse d'écoulement à travers les toiles filtrantes poreuses n'est pas inférieure à la vitesse moyenne de déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans la solution de sel auxiliaire.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'on** utilise, comme métaux, Fe, Co, Ni, Cu, In, Mn, Sn, Cd et/ou Al.
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** utilise, comme sel auxiliaire, les chlorures, les nitrates, les sulfates, les acétates et/ou les formiates des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux.
- 30 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'on** utilise, comme métal, du nickel et/ou du cobalt et, comme sel auxiliaire, du chlorure de sodium.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la solution de sel auxiliaire est introduite dans la chambre intermédiaire à une concentration de 1,5 à 5% en mole.
- 40 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la solution acide de sel métallique évacuée de la chambre anodique présente une concentration en sel métallique de 0,3 à 2% en mole.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** des substances de dopage pour l'hydroxyde métallique ou le carbonate métallique basique sont introduites dans la solution de précipitation sous forme de solutions de sels solubles dans l'eau.
- 45 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** du dioxyde de carbone est introduit dans la solution de catholyte pour la préparation de carbonates basiques.
- 50 17. Dispositif pour la préparation d'hydroxydes métalliques, contenant une cellule d'électrolyse à trois chambres, qui est divisée par des membranes poreuses en une chambre anodique, une chambre intermédiaire et une chambre cathodique et qui présente une entrée vers la chambre intermédiaire, une évacuation de la chambre anodique et une évacuation de la chambre cathodique, un réacteur de précipitation, dont une entrée est reliée à l'évacuation de la chambre anodique et dont l'autre entrée est reliée à l'évacuation de la chambre cathodique et qui présente une évacuation, ainsi que des moyens pour la séparation de solides de l'évacuation du réacteur de précipitation.

Fig. 1



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5391265 A [0003]
- EP 684324 A [0004]