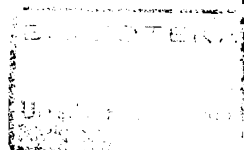


16 stycznia 1932 r.

2

C22d 3/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15003.

Kl. 40 c &

3/06

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób elektrolitycznego otrzymywania wapniowców oraz metali alkalicznych.

Zgłoszono 4 września 1929 r.

Udzielono 12 listopada 1931 r.

Pierwszeństwo: 6 września 1928 r. dla zastrz. 1, 2 i 5—7 (Niemcy);

16 listopada 1928 r. dla zastrz. 3 i 4 (Austria).

Wynalazek dotyczy otrzymywania wapniowców, względnie metali alkalicznych albo ich mieszanin, zapomocą elektrolizy odpowiednich haloidków przy pomocy katod z płynnego stopu, a zwłaszcza katod ołowianych.

Znane sposoby otrzymywania, zwłaszcza stopów ołowiu z wapniowcami, wykazują tę wadę, że pominawszy inne niedogodności, wymagają nadzwyczaj dużego zużycia prądu.

Dokładne badania wykazały, że niedogodności te i wady można usunąć w najrozsądniejszy sposób.

Przy elektrolitycznej obróbce stopio-

nego materiału wyjściowego, np. chlorków wapniowców, w kąpeli ołowiowej uwolnione metale tworzą ze stopionym ołowiem stopy, które pokrywają powierzchnię kąpeli ołowianej i zakłócają dalszy przebieg elektrolizy, skutkiem tego, że wydzielony w dalszym ciągu wapniowiec wznosi się do góry poprzez stopiony chlorek wapniowca i spala się. Aby usunąć tę niedogodność proponowano zarówno stopiony ołów, jak i stopioną sól, wprowadzić w osobne krążenie w aparacie w taki sposób, żeby oba stopione materiały przepływały cienkimi warstwami pod elektrodą.

Obecnie wykryto, że wydzielaniu się

Szkodliwych warstw pośrednich na powierzchni stopionej katody można zapobiec, regulując odpowiednio jej temperaturę, a mianowicie, prowadząc elektrolizę w temperaturach, w których tworzące się stopy, względnie związki stałe, pozostają również stopione. Przy przeróbce chlorku wapniowego względnie mieszanin, zawierających ten związek jako główny składnik, okazało się naogół koniecznem utrzymywanie temperatury kąpieli powyżej 630°, a najlepiej powyżej 650°, np. między 650° a 700°C.

Przy przeróbce mieszaniny, np. chlorku wapniowego i sodowego lub potasowego, nad stopioną katodą ołowianą spostrzeżono, że w miarę przebiegu elektrolizy następuje tworzenie się Pb_2Ca o temperaturze topienia około 630°C. Ponieważ związki ten, zarówno w stanie stopionym, jak i stałym, bezpośrednio się oddziela, więc przy pracy poniżej 650° istnieje niebezpieczeństwo zakrzepnięcia powierzchni katody ołowianej na twardą skorupę tak, iż wydzielający się wapń nie mógłby już być pochłaniany przez ołów, lecz unosiłby się na powierzchnię i tam spalałby się albo też reagował z węglem, tworząc węgiel wapnia. Wydajność prądu opada przytem, a skutkiem zanieczyszczenia występuje zjawisko anodowe (Anodeneffekt). Niedogodności tych zgodnie z wynalazkiem można uniknąć utrzymując stopioną katodę w odpowiedniej temperaturze.

Dalej okazało się korzystnem prowadzenie procesu, dobrze mieszając stopioną katodę, aby przeszkodzić szkodliwemu wydzielaniu się, np. wytapianiu się ciekłego Pb_2Ca . Mieszanie to okazało się korzystnem nawet przy pracy w dostatecznie wysokiej temperaturze, np. powyżej 650°C. Mieszanie stopionego ołowiu skutecznia się w sposób zwłaszcza korzystny z pomocą mieszań, poruszających się zgóry nadół. Mieszadło może stanowić, np., podziurawiony krążek, poruszany zgóry na-

dół w stopionej katodzie. Ten sposób mieszania daje tę korzyść, że powierzchnia ciekłej katody ołowianej pozostaje stale gładka, natomiast przy użyciu innych sposobów mieszania mogą występować zjawiska szkodliwe, np. działanie siły odśrodkowej powoduje tworzenie się lejkowatej powierzchni, co może zakłócić elektrolizę, powodując np. krótkie spięcia.

Dalej stwierdzono, że przy prowadzeniu elektrolizy, występuje często tak zwane „zjawisko anodowe” (Anodeneffekt), t. j. tworzenie się cienkich warstw nieprzewodzących przerywanych przez prąd elektryczny, przyczem tworzą się małe łuki świetlne. Wykryto obecnie, że występowaniu zjawiska anodowego sprzyja stosowanie dużego napięcia, natomiast stosując stosunkowo mniejsze gęstości prądu, można zjawisku temu przeciwdziałać. Naogół okazało się korzystnem stosowanie gęstości prądu, nieprzekraczających znacznie 4 amp/cm², a nawet niedosięgających tej wartości. Dalej stwierdzono, że bardzo ważnym warunkiem jest stosowanie zupełnie albo praktycznie zupełnie odwodnionych elektrolitów. Zawartość wody, wprowadzona z elektrolitem działa szkodliwie w dwóch kierunkach, z jednej strony wydajność prądu obniża się skutkiem rozpoczynającej się elektrolizy wodnej, z drugiej zaś — metal lekki reaguje z wodą, tworząc produkty reakcji, sprzyjające występowaniu zjawiska anodowego.

Całkowite odwodnienie surowców, jak chlorku wapnia, który ją nawet zatrzymuje po stopieniu, okazało się bardzo uciążliwe. Stwierdzono jednak, że odwadnianie można znacznie ułatwić, poddając odwadnianiu produkty mieszane, np. mieszaniny trudno się odwadniających materiałów wyjściowych z innemi haloidkami metali alkalicznych lub wapniowców. Mieszaniny chlorku wapniowego i sodowego albo potasowego, zawierające przeszło 15% chlor-

ku sodowego, (np. 20 do 40% albo około 60%—80% chlorku potasowego) np. udaje się odwożnić zapomocą krótkotrwałego ogrzewania w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny do 800°C .

Przy wykonywaniu niniejszego sposobu w praktyce okazało się korzystnym łączne stosowanie kilku uprzednio wymienionych zabiegów. Korzystnie jest więc prowadzić proces, utrzymując temperaturę kąpieli w granicach niepozwalających na wydzielanie się szkodliwych warstw pośrednich, a więc od 650° do 700°C i doprowadzać elektrolit w stanie możliwie odwożnionym. Dobrze jest przytem stosować małą gęstość prądu.

Stosowanie wysokiej temperatury katody, a tem samem i wysokich temperatur stopionego materiału, znajdującego się ponad katodą, daje zgodnie z wynalazkiem jeszcze dalszą korzyść, polegającą na tem, że do następnych ładunków można ewentualnie stosować zwykły, zawierający około 7—10% wody chlorek wapnia bez obawy wprowadzenia przytem szkodliwych ilości wody do elektrolitu. Przy danej temperaturze kąpieli, np. od 650 do 700°C , wprowadzone i początkowo na powierzchni pływające kawałki chlorku wapnia lub inne zwykłe sole lub mieszaniny soli, zawierające wodę, otaczają się podobnie, jak kropelki Leidenfrost'a pewnego rodzaju błoną pary. A zatem po bardzo szybkim wyschnięciu następuje przejście soli do roztworu, lecz dzieje się to dopiero po całkowitem wyparowaniu zawartej w niej wody. Unika się przytem bardzo nieprzyjemnych wybuchów, towarzyszących wprowadzaniu takich uwodnionych soli w niższych temperaturach do stopionego elektrolitu. Możliwość stosowania do następnych ładunków również handlowego uwodnionego chlorku wapnia bez uprzedniego kosztownego specjalnego stapiania i odwadniania, powodowana jest podwyższeniem temperatury kąpieli, i daje znaczne potanieńczenie procesu elektrolitycznego.

W praktyce okazało się korzystnym ogrzewanie kąpieli nie tylko prądem elektrycznym, lecz także i z zewnątrz. Ponieważ przy ogrzewaniu elektrycznym elektrolit działa jako opór, można więc łatwo stopioną sól ogrzać powyżej 700° i wyżej. Okazało się jednak w praktyce, że leżący pod nim stopiony ołów nie stanowi oporu dla prądu i skutkiem tego może być nawet o 200°C zimniejszy, niż znajdująca się ponad nim warstwa stopionej soli. Jednakże z wyżej wspomnianych względów należy ołów utrzymywać w wymienionych temperaturach. W tym celu stosuje się naczynia elektrolityczne, łatwo dostępne od spodu tak, żeby znajdujący się w nich ołów dawał się z łatwością ogrzewać, natomiast górna część naczynia jest izolowana, np. zapomocą szmaty. Ważną jest rzeczą, że ta warstwa szmatowa dochodzi aż do dołu, poprzez stopioną sól, do powierzchni ołowiu, aby zapewnić całkowitą izolację elektryczną między anodą a katodą, to znaczy, że wapń metaliczny może się wydzielać tylko do ołowiu, a nie na częściach żelaznych, wystających bez izolacji ponad ołowiem.

Na rysunku przedstawiono schematycznie dwie postaci urządzenia do wykonania sposobu według wynalazku.

Fig. 1 wyobraża naczynie metalowe, którego dolna część *b* zawiera stopiony ołów *g*, a górna część *c* zawiera elektrolit *f*. Górna część naczynia jest otoczona pierścieniem szmatowym *d* tak, iż płaszcz szmatowy całkowicie izoluje elektrolit od naczynia elektrolitycznego i jest zanurzony w ołowiu. Przez *e* oznaczono elektrodę, zanurzoną w elektrolicie *f*.

Fig. 2 odpowiada fig. 1 z tą różnicą, że w naczyniu metalowem zanurzony jest pierścień izolacyjny *d*, częściowo pogrążony w kąpieli ołowianej. Pierścień ten w razie potrzeby może być wykonany również w taki sposób, że pływa on w kąpieli, t. j. unosi się na ołowiu. Żądany stopień

pograżenia w ołowiu wynika sam przez się, ponieważ materiał izolacyjny (szamota, porcelana i t. d.) jest gatunkowo cięższy od stopionej soli.

Sposób według wynalazku nadaje się do przeróbki haloidków, wapniowców i metali alkalicznych, jak np. soli wapnia, magnezu, sodu, litu i podobnych metali, a zwłaszcza mieszanin różnych materiałów wyjściowych. Obok chlorków można przerabiać również fluorki, a także mieszaniny chlorków i fluorków, jak np. fluorku wapnia z chlorkiem sodu. Jako materiał katodowy można również stosować inne metale, istniejące w stanie stopionym przy podanych temperaturach, jak np. glin i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wapniowców oraz metali alkalicznych zapomocą elektrolizy haloidków metali grupy ziem alkalicznych, ewentualnie stopów soli, zawierających kilka takich haloidków, przy użyciu stopionych ciekłych katod, np. z ołowiu, znamienny tem, że podczas elektrolizy utrzymuje się tak wysoką temperaturę stopionego metalu, iż zapobiega się stałym połączeniom (np. Pb_3Ca) pomiędzy metalem katodowym i metalem grupy ziem alkalicznych, wydzielonym przez elektrolizę na powierzchni stopionej ciekłej katody.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się całkowicie, albo praktycznie całkowicie, odwodnione stopy soli, zawierające obok haloidków metali ziem alkalicznych, nie mniej niż 15% haloidku alkalkli, np. obok chlorku wapnia — 20 do 40% chlorku sodowego albo 60 do 80% chlorku potasowego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że płynny metal katodowy zostaje podczas elektrolizy poddany stałemu mieszaniu, dla uniknięcia odkształcenia powierzchni, korzystnie zapomocą poruszających się w kierunku pionowym wstrząsów, np. przedziurawionych tarcz.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że stosowane są małe gęstości prądu, które, np., przy elektrolizie mieszaniny $CaCl_2$ z KCl , nie przekraczają znacznie 4 Amp/cm² powierzchni anodowej.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że trudno odwadniające się haloidki ziem alkalicznych, np. chlorek wapnia, zostają odwodnione przez ogrzanie w zmieszaniu z haloidkami alkalkli, np. z około 20 do 40% chlorku sodowego albo z około 60 do 80% chlorku potasowego, a następnie poddane elektrolizie.

6. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że pracę prowadzi się w kąpielach, których dolna część daje się ogrzewać od zewnątrz, zaś w górnej części kąpieli zastosowane są środki, służące do izolowania elektrycznego stopionego materiału i naczynia elektrolitycznego, zapomocą warstwy izolującej albo też zapomocą narządu izolującego, np. w postaci pierścienia, umieszczonego w kadzi albo w górnej części kąpieli, który izoluje od naczynia elektrolitycznego stopiony ciekły elektrolit i górną część stopionej ciekłej katody.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

