

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 253

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

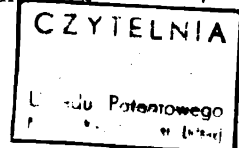
Zgłoszono: 12.08.77 (P.200253)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.² C25C 3/34



Twórcy wynalazku: Adolf Kisza, Józef Urbanowicz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Wrocławski im. Bolesława Bieruta,
Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania kadmu do wysokiej czystości

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kadmu o czystości 97–99,8% wagowych do kadmu wysokiej czystości o zawartości kadmu do 99,994–99,999% wagowych.

Znany jest sposób oczyszczania kadmu wysokiej czystości metodą strefowego czyszczenia, metodą destylacji próżniowej, czy też metodą elektorafinacji na stałych lub amalgamatowych elektrodach w roztworach wodnych.

Według opisu patentowego kanadyjskiego nr 798839 kadm oczyszcza się poprzez elektrolizę kadmu w roztworach wodnych. Kadm wysokiej czystości osadzono na katodzie glinowej lub kadmowej. Anodą był kadm surowy zawierający zanieczyszczenia tj.

Tl – 0,06–0,14

Pb – 0,06–0,14

Cu – 0,05–0,1

Ni – 0,05–0,14

Elektrolit wodny zawierał: $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ – 450–600, HClO_4 – 100–200g/l oraz pewne dodatki organiczne przede wszystkim „aloes” 15–20 g/l. Ilość zanieczyszczeń tj. Pb, Cu, Ni, Tl można zminimalizować poprzez cementację proszkiem Zn lub siarczkami Pb i Cu lub innymi tj. wodorotlenkami.

Po procesie rafinacji elektrolitycznej katoda kadmowa zawierała:

Tl – 0,02–0,024

Pb – 0,001–0,012

Cu – 0,001–0,007

Ni – 0,0001–0,0025

W opisie patentowym ZSRR nr 136565 elektorafinację amalgamatową kadmu na bazie rtęci przeprowadzono w elektrolizerze 4-sekcyjnym. W charakterze anody w I sekcji znajdował się 7,5% amalgamat Cd, który przyrządzono z rafinowanego metalicznego kadmu, w którym suma zanieczyszczeń wynosiła $5,9 \times 10^{-3}$ % wagowych. Amalgamaty i elektrolity otrzymywano elektrolitycznie.

Bipolarne elektrody amalgamatowe w II, III i IV sekcji posiadały stężenie 5% wagowych Cd w rtęci.

Elektrorefinację kadmu przeprowadzono w laboratoryjnym elektrolizerze przy gęstości prądu 400–500 A(cm²) w temperaturze 20–30°C.

Gdy stężenie kadmu w I sekcji spadło, dodano nową porcję kadmu. Kadm w IV sekcji wydzielił się w postaci gąbczastego osadu. Osad ten po wyciągnięciu z elektrolizera topiono w kwarcowych tyglach. Analiza spektralna wykazała ilość następujących metali:

Cu	– 6,8 x 10 ⁻⁶
Ag	– 3,0 x 10 ⁻⁶
Bi, Ca, Sn	– 1 x 10 ⁻⁶
In	– 2 x 10 ⁻⁶
Tl	– 7,5 x 10 ⁻⁶

Czystość kadmu rafinowanego wynosiła 99,99996%. Ilość zanieczyszczeń w kadmie oczyszczonym zmniejszyła się o 2 rzędy.

Znane sposoby oczyszczania kadmu wysokiej czystości posiadają szereg wad i niedogodności. Czyszczenie strefowe i destylacja próżniowa wymagają bardzo drogiej i rozbudowanej aparatury oraz dużego nakładu energii. Rafinacja na stałych elektrodach jest mało efektywna. Metoda amalgamatowej elektrorefinacji w roztworach wodnych wymaga ścisłej kontroli przebiegu procesu. W metodzie tej wydzielają się substancje powodujące korozję metali. Ponadto w obu metodach, po procesie, metale należy trawić, płukać i topić.

Sposób oczyszczania kadmu według wynalazku polega na tym, że przygotowany amalgamat zanieczyszczanego kadmu na bazie bizmutu o stężeniu początkowym 40% wagowych i końcowym 15% wagowych poddaje się procesowi elektrorefinacji w stopionej soli zawierającej halogenek kadmu. W procesie tym można również stosować sole o ogólnym wzorze MeX – CdX, gdzie Me oznacza metal alkaliczny, najkorzystniej Na lub K, a X oznacza chlorowce (Cl, F, Br, J).

Gdy amalgamat jest anodą do roztworu przechodzi kadm i zanieczyszczenia bardziej elektroujemne od kadmu. Metale bardziej szlachetne między innymi takie jak: Hg, Au, Cu, Bi, Fe, Ni, Sn, i Pb zostają w ciekłej anodzie. Gdy amalgamat jest katodą to do amalgamatu wchodzi kadm uwolniony od zanieczyszczeń bardziej elektroujemnych od kadmu między innymi takich jak: Ca, Mg, Ba i Tl. Zanieczyszczenia te zostają w roztworze. Ponowne wydzielenie kadmu z anody amalgamatowej i osadzenie na katodzie kadmowej daje bardzo czysty produkt, ale ze sporą zawartością Bi. Dalsze elektrolityczne wydzielenie kadmu z ciekłej anody kadmowej i osadzenie na katodzie kadmowej daje kadm czystości 99,994 – 5% wagowych – 99,999% wagowych.

Amalgamat A₂ wspólny dla obu sekcji I i II sporządza się przed właściwym procesem metodą elektrolitycznego wydzielenia kadmu z amalgamatu A₁ do czystego bizmutu (A₂). Kadm Cd–1 wypełniający komorę 3 otrzymany jest metodą elektrolitycznego wydzielenia z amalgamatu A₂ na elektrodzie grafitowej, a po podwyższeniu się poziomu kadmu w komorze 3 na elektrodzie kadmowej. Kadm Gd–1 po wypełnieniu komory 3 tworzy katodę w sekcji II i anodę w sekcji III.

Proces oczyszczania kadmu sposobem według wynalazku jest bardzo prosty w uruchomieniu, eksploatacji i obsłudze. Największą zaletą jest uzyskanie kadmu wysokiej czystości z kadmu dość zanieczyszczanego oraz ciągłość procesu. Użycie kadmu cz.d.a. zwiększy efektywność i przedłuży ciągłość procesu. Dużą zaletą wynalazku jest hermetyczność elektrolizera, która pozwala prowadzić proces w każdym dostępnym pomieszczeniu. Ponadto kadm po opuszczeniu elektrolizera jest gotowym produktem i można go wprost zbierać do opakowań. Proces ten jest podobny do procesu rafinacji ołowiu i można używać identyczne elektrolizery do rafinacji tych metali. W procesie tym zupełnie oddzielają się od kadmu metale: Tl, Sn, Ag, Fe, Ni, Mn. Efekt pierwszego i drugiego stopnia rafinacji przedstawiony jest w załączonej tabeli.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest poniżej w przykładzie wykonania oraz na rysunku, na którym pokazany jest schematyczny przekrój podłużny elektrolizera z zaznaczonymi roztworami i amalgamatami.

Rafinację kadmu przeprowadza się w elektrolizerze trójsekcyjnym (lub czterosekcyjnym) zbudowanym ze szkła „termisil”.

P r z y k ł a d. W sekcjach I, II i III znajdują się roztwory stopionej soli R₁, R₂, R₃ o tym samym składzie początkowym. W komorze 1 znajduje się amalgamat wyjściowy A₁, w komorze 2 znajduje się amalgamat A₂. Komora 3 wypełniona jest rafinowanym kadmem Cd–1, natomiast w komorze 4 znajduje się rafinowany kadm Cd–2. Sekcje oddzielone są od siebie przegrodami a₁ i a₂. Przegroda a₁ oddziela roztwór R₁ od R₂, przegroda a₂ oddziela roztwór R₂ od R₃. Przegroda b₁ oddziela amalgamat A₁ i A₂, przegroda b₂ oddziela amalgamat A₂ od ciekłego kadmu Cd–1, przegroda b₃ oddziela ciekły kadm Cd–1 od rafinowanego kadmu Cd–2. Kontakt amalgamatów A₁ i A₂ oraz ciekłego kadmu Cd–1 i Cd–2 zapewniają kolejne elektrody grafitowe e₁, e₂, e₃ i e₄. Elektrody te są zatopione w rurkach szklanych ze szlifami dopasowanymi do otworów w pokrywach elektrolizera. Szkło izoluje grafit od roztworów. Uruchomienie procesu elektrorefinacji kadmu przedstawiono

poniżej.

Do komory 4 elektrolizera wlewa się bardzo czysty kadm, aby zakryć otwór syfonu S. Następnie do elektrolizera wlewa się stopiony elektrolit lub topi suche naważki o składzie eutektycznym (NaCl —43%, CdCl_2 —57% mol). Po stopieniu się soli wrzuca się odważony stały lub wlewa stopiony oczyszczony bizmut do komór 1 i 2. Do bizmutu znajdującego się w komorze 1 wrzuca się surowy kadm wolny powierzchniowo od zanieczyszczeń mechanicznych i tlenków do stężenia 30–40%. Powstały amalgamat A_1 łączymy z elektrodą e_1 , natomiast ciekły bizmut w komorze 2 z elektrodą e_2 . Elektrode e_1 łączymy z biegunem dodatnim galwanostatu, natomiast elektrodę e_2 z biegunem ujemnym.

Rozpoczyna się proces elektrolitycznego otrzymywania amalgamatu A_2 przy czym już w tym etapie zachodzi proces oddzielania zanieczyszczeń od kadmu wydzielającego się do amalgamatu A_2 . Po osiągnięciu końcowego stężenia kadmu w bizmucie (20–30% wag.) biegun ujemny łączymy z elektrodą e_3 i rozpoczynamy wydzielanie kadmu do komory 3. Gdy ilość kadmu w komorze 3 wzrośnie do odpowiedniego poziomu — biegun ujemny łączymy z elektrodą e_4 . Rozpoczyna się właściwy proces elektrorafinacji. Kadm surowy rozpuszcza się z anody amalgamatowej A_1 i poprzez roztwór R_1 wydziela się na amalgamacie A_2 w sekcji I.

W sekcji II kadm rozpuszcza się z anody amalgamatowej A_2 i poprzez roztwór R_2 wydziela się na katodzie z ciekłego kadmu (Cd —2). W III sekcji kadm wydziela się z katody kadkowej Cd —1 i poprzez roztwór R_3 wydziela się na katodzie z rafinowanego kadmu Cd —2. Gdy ilość ciekłego kadmu wzrośnie do odpowiedniego poziomu następuje samorzutny wyciek rafinowanego kadmu syfonem S na zewnątrz elektrolizera. Kadm ten jest gotowym produktem. Po dłuższej pracy elektrolizera stężenie kadmu w amalgamacie A_1 maleje i gdy osiągnie stężenie około 15% wagowych, przerywamy dopływ prądu do elektrod. Następnie otwieramy przykrywę P i do komory 1 dodajemy do amalgamatu A_1 odpowiednią porcję surowego kadmu do stężenia 30–40% wagowych. Po rozpuszczeniu się kadmu w amalgamacie A_1 włączamy przepływ prądu i proces trwa nadal. W czasie trwania właściwego procesu można wyjąć elektrody e_2 i e_3 z elektrolizera i otwory zamknąć przykrywkami (ze względu na zwiększenie powierzchni amalgamatów). Proces prowadzono przy gęstości prądu $i_A = i_K = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Regenerację przeprowadza się gdy ilość zanieczyszczeń w rafinowanym kadmie znacznie wzrastać. Regeneruje się amalgamat A_2 elektrolitycznie przy dużych gęstościach prądowych. W tym celu zmieniamy kierunek przepływu prądu łącząc elektrodę e_1 z biegunem ujemnym zaś elektrodę e_4 z biegunem dodatnim galwanostatu. Kadm wydziela się z 4 komory i poprzez roztwory, ciekły kadm i amalgamat A_2 do amalgamatu A_1 . Proces ten można prowadzić do momentu, gdy ilość kadmu w komorze 4 spadnie do odpowiedniego poziomu. Wówczas biegun dodatni łączymy z elektrodą e_3 i prowadzimy dalej proces regeneracji. Po tym zabiegu wymieniamy roztwory R_1 , R_2 i R_3 oraz amalgamat A_1 na świeży. Roztwór R_3 można wprowadzić do sekcji I w miejsce roztworu R_1 . Po tym zabiegu prowadzimy nadal właściwy proces elektrorafinacji łącząc odpowiednie bieguny galwanostatu z elektrodami: e_1 i e_4 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania kadmu do wysokiej czystości metodą elektrorafinacji amalgamatowej w elektrolizerze wielosekcyjnym, z n a m i e n n y t y m , że przygotowany amalgamat zanieczyszczonego kadmu na bazie bizmutu o stężeniu początkowym 40% wagowych i końcowym 15% wagowych poddaje się procesowi elektrorafinacji w stopionej soli zawierającej halogenek kadmu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że w procesie tym stosuje się sole o ogólnym wzorze MeX — CdX , gdzie Me oznacza metal alkaliczny najkorzystniej Na lub K a X oznacza chlorowce (Cl, F, Br, J).

Fig. 1

