

Warszawa, 25 kwietnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



6226 17/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26230.

Kl. 40 a, 33/30.

„Berzelius“ Metallhütten - Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(Duisburg - Wanheim, Niemcy).

17/04

Sposób otrzymywania kadmu metalicznego oraz urządzenie służące do tego celu.

Zgłoszono 16 kwietnia 1936 r.

Udzielono 23 lutego 1938 r.

Pierwszeństwo: 25 kwietnia 1935 r. (Niemcy).

Muł kadmowy, otrzymywany przez strącanie kadmu za pomocą cynku z roztworów zawierających siarczan kadmu, przerabiano już na metaliczny kadm w ten sposób, że muł kadmowy suszono, mieszano z wodorotlenkiem sodu i węglem redukującym, po czym mieszaninę tę stapiano. Kadm wydzielał się przy tym w stanie ciekłym mniej lub więcej całkowicie ze stopu wodorotlenku sodu, zawierającego węgiel. Przy stosowaniu tego sposobu powstawały jednak poważne straty kadmu. Ponadto było rzeczą trudną uzyskać kadm w stanie dostatecznie czystym. Jak wiadomo, w handlu jest wymagana co najmniej 99%-owa czystość kadmu, a im bardziej czystość kadmu

przewyższa tę najniższą granicę, tym łatwiejsza jest jego sprzedaż. Przy stosowaniu tego znanego sposobu osiągnąć jednak tylko rzadko tę najniższą granicę wymaganej czystości kadmu, a ponadto sposób ten wymagał użycia bardzo znacznej ilości wodorotlenku sodu.

Wady te usuwa sposób według wynalazku niniejszego, który polega na tym, że z mułu kadmowego, uzyskiwanego w miarę możliwości bez zawartości ołowiu przez nawęglanie za pomocą metali, np. cynku, glinu i podobnych metali, usuwa się najpierw główną ilość zawartą w nim wody, względnie zawartego w nim roztworu siarczanu kadmu, np. za pomocą odtłoczenia lub od-

wirowania, po czym wilgotny jeszcze muł wprowadza się do potasowcowego wodorotlenku, w którym go się roztopia i oczyszcza.

Przez to, że muł kadmowy wprowadza się według wynalazku niniejszego do stopu potasowcowego wodorotlenku po uprzednim usunięciu z tego mułu prawie wszystkiej zawartej w nim wody, względnie roztworu siarczanu kadmu, lecz w stanie jeszcze wilgotnym, unika się utleniania mułu kadmowego, przy czym utlenienie następuje wtedy, gdy muł się osusza i stapia z potasowcowym wodorotlenkiem. Zapobieganie utlenianiu mułu kadmowego ma tę zaletę, że przy stapianiu za pomocą potasowcowych ługów żrących zbędne jest stosowanie działania nań węglem redukującym. Jeśli bowiem do potasowcowego wodorotlenku dodać węgla redukującego, to nie działa on jednak tak silnie redukująco, aby wszystkie tlenowe związki kadmowe, jakie zawiera wysuszony muł kadmowy, mogły być znów zredukowane. Część tlenków pozostaje w stopie potasowcowego wodorotlenku i można je z niego tylko z trudem ponownie uzyskać. Dodanie węgla redukującego do potasowcowego ługu żrącego ma ponadto tę wadę, że reakcja między tym ługiem i zanieczyszczeniami, jakie muł kadmowy jeszcze zawiera, staje się niezupełną. Prócz tego dodatek węgla redukującego czyni stop ciał alkalicznych gęstopłynnym wskutek czego trzeba użyć znacznej ilości potasowcowego ługu. Wprowadzenie wilgotnego jeszcze mułu kadmowego do stopu potasowcowego wodorotlenku ma ponadto tę zaletę, że stop nie tężeje po zetknięciu się z zimnym mułem kadmowym, gdyż wodorotlenek potasowcowy pochłania chciwie zawartą w mule kadmowym wodę. Przez wchłonięcie wody obniża się równocześnie punkt topnienia potasowcowego wodorotlenku i wywiązuje się ciepło. W ten sposób unika się wytwarzania skorupy na świeżo wprowadzonym do masy topnej mu-

le i niezwłocznie po zanurzeniu mułu w stopie jest on na całej swej powierzchni w sposób najbardziej korzystny wystawiony na działanie wodorotlenku potasowcowego.

Aby przy zanurzaniu wilgotnego jeszcze mułu nie wytwarzało się zbyt dużo piany, wkłada się kawałki mułu kadmowego, utworzone wskutek usunięcia prawie wszystkiej wody i sprasowane na określone kształtki, najlepiej po uprzednim ich pokruszeniu, do żelaznego naczynia o ścianach dziurkowanych, zawieszonego nad tygłem do topienia. W naczyniu tym zanurza się muł do stopu. Jeśli w czasie reakcji wytwarza się zbyt dużo piany, wówczas wyjmuje się naczynie całkowicie lub częściowo ze stopu, aż burzenie się jego ustanie. Utlenienie zawartego w naczyniu mułu kadmowego nie może nastąpić, nawet i wtedy, gdy naczynie to jest czasowo całkowicie wyjęte ze stopu, gdyż znajdujący się w tym naczyniu muł kadmowy jest pokryty warstwą stopu potasowcowego wodorotlenku, chroniącą go od zetknięcia się z powietrzem.

Podczas działania stopu potasowcowego wodorotlenku na muł kadmowy stop ten wchłania całkowicie pozostałości zawarte go w mule metalu, np. cynku, użytego do strącenia mułu, a ponadto jeszcze wchłania siarkę, arsen, żelazo i do pewnego stopnia także i miedź. Stop wchłania również pozostałości ogniotrwałych ciał ceramicznych, np. kwasu krzemowego i szamoty, jakie muł kadmowy często zawiera. Stop ten nie wchłania natomiast ołowiu.

Aby uzyskać kadm wolny od ołowiu postępuje się według wynalazku niniejszego w ten sposób, że już przy wytwarzaniu mułu kadmowego dokłada się wszelkich starań, aby ołów był zeń usunięty, możliwie bez reszty, przy czym aby muł nie miał żadnej sposobności do wchłaniania ołowiu. Jeśli stosuje się materiały wyjściowe zawierające ołów, to wydziela się z nich kadm przez rozpuszczanie go za pomocą rozcień-

czonego kwasu siarkowego. Roztwór ten klaruje się za pomocą odstawienia, odwirowania, przesączenia i t. d. tak, aby nie zawierał ciał stałych, zwłaszcza siarczanu ołowiu, po czym wytrąca się kadm z roztworu za pomocą czystego cynku. Jeśli wytrącanie odbywa się w kadziach ołowiowych, to dolna część tych kadzi, w których gromadzi się muł kadmowy, winna być obmurowana, a to w tym celu, aby przy poruszaniu się mieszała w kadzi muł kadmowy nie stykał się ze ścianą ołowiową kadzi. Gdyby bowiem przy poruszaniu się mieszała lub podobnego urządzenia muł kadmu ocierał się o ścianę wyłożoną ołowiem, to mógłby on wchłonać znaczne ilości ołowiu.

O ile do wytwarzania mułu kadmowego używa się materiałów wyjściowych wolnych od ołowiu, np. pyłu kadmowego, jaki otrzymuje się w urządzeniach do wytwarzania czystego cynku za pomocą destylacji, np. według sposobu stosowanego przez firmę New Jersey Zinc Company, to nie potrzeba rozpuszczać wszystkiego kadmu zawartego w pyłe. Pył zawierający głównie metaliczny kadm i metaliczny cynk oraz tlenki tych metali, traktuje się rozcieńczonym wolnym od ołowiu kwasem siarkowym w kadzi, urządzonej podobnie do tej, jaką stosuje się do traktowania surowców kadmowych, zawierających ołów. Część kadmu przy tym zamienia się na muł, podczas gdy pozostała część kadmu i większa część cynku rozpuszcza się. Następnie rozpuszczony kadm strąca się za pomocą czystego cynku. Przez zastosowanie czystego cynku zapobiega się zanieczyszczeniu mułu kadmowego ołowiem, który mógłby dostać się do mułu wraz z użytym do strącania metalem.

Otrzymywanie metalicznego kadmu z materiałów wyjściowych wolnych od ołowiu odbywa się według wynalazku niniejszego, jak następuje.

Pył kadmowy, pochodzący z wymienio-

negu powyżej urządzenia do wytwarzania cynku czystego i zawierający: kadm w ilości 20 — 40%, cynk w ilości 60 — 40%, *Pb* w ilości 0,03%, *Sb* w ilości 0,007%, *Fe* w ilości 0,021%, *Cu* w ilości 0,002%, *As* w ilości 0,0001%, *Sn* w ilości 0,005% oraz nierozpuszczalną pozostałość w ilości 2 — 3%, traktuje się w kadzi, uwidocznionej na fig. 2, rozcieńczonym kwasem siarkowym np. 18° Bé. Kadź ta, pokryta wewnątrz wykładziną ołowiową 9 i w dolnej części obmurowana cegłą 5, jest zaopatrzona w mieszało 6, poruszane za pomocą urządzenia napędowego 8. Kwas siarkowy winien być wolny od siarczanu ołowiu i innych związków ołowiu, gdyż inaczej pochłonałby je muł kadmowy i związki te ujawniłyby się znów jako ołów w kadmie metalicznym. Mniej więcej po dwóch godzinach osadza się na dnie kadzi muł kadmu. Następnie roztwór ten zubożają się za pomocą pyłu kadmowego wolnego od ołowiu.

Następnie w roztworze zawieszają się płyty z czystego cynku i strąca się rozpuszczony kadm, poruszając roztwór powoli mieszałem. Po ukończeniu strącania kadmu oraz gdy muł kadmowy wydzielił się już dostatecznie z roztworu, przepuszcza się roztwór do drugiej kadzi. Wówczas przemywa się muł dwa razy wodą i spłukuje się go poprzez otwór 7 w ścianie kadzi do zbiornika za pomocą silnego strumienia wody. W zbiorniku tym muł kadmowy szybko się osadza, a znajdującą się nad mułem klarowną wodę odciąga się na tyle, aby pozostała woda nieco muł pokrywała. Wodę użytą do przemywania mułu, dodaje się do roztworu, odsączonego z mułu kadmowego. Kwas siarkowy, stosowany do traktowania pyłu zawierającego kadm, był użyty w takiej ilości aby roztwór oddzielony od mułu kadmowego zawierał 100 — 120 g cynku w postaci siarczanu cynku. Przez rozcieńczenie roztworu wodą użytą do przemywania mułu osiąga się to,

że pozostałości mułu kadmowego, zawieszone jeszcze w roztworze, szybko się osadzają i mogą być łatwo wydalone. Muł kadmowy, znajdujący się w zbiorniku, zawiera mniej więcej 60% wody. Przez odłoczenie wody, np. za pomocą tłoczarki ręcznej, uzyskuje się kawałki mułu kadmowego o określonej postaci i o odpowiedniej wielkości, zawierające jeszcze mniej więcej 20% wody. W ten sam sposób postępuje się oczywiście i z mułem kadmowym, odwirowanym z rozcieńczonego roztworu siarczanu cynku. Skład sprasowanego mułu kadmowego jest mniej więcej następujący: 60% Cd, 10% Zn, 20% H_2O , 5% SO_4 , 4% pozostałości nierozpuszczalnej i 1% $Fe + As + Sb + Cu + Pb$.

Zmniejszanie zawartości wody w mule kadmowym może też nastąpić w inny sposób, np. za pomocą odwirowania.

Nie jest też rzeczą niezbędną przemylanie mułu kadmowego po oddzieleniu go od roztworu siarczanu cynku, ani też utrzymywanie wymienionego stężenia roztworu siarczanu cynku.

Sprasowany muł kadmowy poddaje się następnie traktowaniu ługami potasowymi. Na ogół używa się do tego celu wodorotlenku sodu, gdyż jest on znacznie tańszy od innych ługów żrących. Wodorotlenek sodu roztopia się w tygla 2, osadzonym w sposób znany w palenisku 10. Ponad tygłem żelaznym 2 zawieszono jest na linie 11 naczynie 1 o dziurkowanych ściankach, mogące być podnoszone i opuszczane np. za pomocą obracania koła ręcznego 12. Do tego naczynia 1 wkłada się sprasowane kawałki mułu kadmowego, najlepiej po uprzednim ich pokruszeniu, w celu zapewnienia skuteczniejszego działania użytego ługu potasowego. Następnie naczynie 1 zanurza się powoli w stopie. Reakcja jest na razie dość silna, wskutek czego naczynie 1 trzeba kilkakrotnie wyjmować ze stopu, aby uniknąć nadmiernego burzenia się. Stop wodorotlenku sodowego wchłania powoli

muł, przy czym cynk i inne zanieczyszczenia przechodzą głównie w postaci tlenku do stopu, podczas gdy kadm gromadzi się w postaci ciekłej na dnie tygla 2. O ile muł kadmowy nie został uprzednio wymyty lub też jeśli był tylko nieco przemyty tak, że po tym przemylaniu zawierał jeszcze siarczany cynku, to stop wodorotlenku potasowego pochłania oczywiście i siarczany cynku.

Pochłonięcie mułu kadmowego przez stop potasowego wodorotlenku można jeszcze przyspieszyć przez mieszanie zawartości naczynia 1, np. za pomocą pręta żelaznego lub w inny sposób.

Jeśli podczas przebiegu procesu stop stanie się zbyt gorący tak, że się znów zacznie burzyć, a kadm zacznie wyparowywać, wówczas naczynie 1, zawierające pozostałą jeszcze część mułu kadmowego wyjmuje się znów ze stopu. W ten sposób naczynie to szybko się ochładza i po ponownym wprowadzeniu go do stopu obniża ono równocześnie temperaturę tego stopu tak, że tym sposobem można unieszkodliwić także i przypadkowe, nadmierne ogrzanie stopu.

Jeśli muł kadmowy zawiera bardzo dużo zanieczyszczeń, wówczas stop wodorotlenku potasowego może się stać gęsty. W takim razie najlepiej jest dodać do stopu jeszcze nieco ługu sodowego. W ten sposób obniża się viskozę stopu oraz doprowadza się do najzupełniej całkowitego oddzielenia się metalu od stopu. Jeżeli natomiast stop po wchłonięciu mułu jest jeszcze bardzo płynny, to można dodać jeszcze mułu kadmowego do naczynia 1 i poddać go traktowaniu jak opisano powyżej.

Gdy już wszystkie muły kadmowe zostały przez stop pochłonięte, to można wylać z tygla 2 stop i metal ciekły, każde oddzielnie. W celu zapobieżenia niebezpieczeństwu, jakie zagraża robotnikowi wskutek rozpryskiwania się wodorotlenku potasowego, wskazanym jest zaczekać aż stop

i metal w tyglu stężeją i dopiero po dostatecznym ochłodzeniu przechylić tygiel. Przy tym stężony stop 3 i metal w postaci bryły 4 wychodzą z tygla łatwo. Bryłę się przemywa i osusza, po czym przez stopienie jej z parafiną przerabia się ją na bloki lub pręty używane w handlu. Stop rozpuszcza się w wodzie, aby wydobyć ewentualnie jeszcze w nim zawarte kuleczki kadmu, które łączy się za pomocą niewielkiej ilości wodorotlenku sodu na metal zupełnie czysty, któremu nadaje się następnie kształt używany w handlu. Czystość w ten sposób otrzymanego kadmu wynosi z reguły 99,7% i powyżej.

Roztwór wodorotlenku sodu można ewentualnie poddać odpowiedniemu traktowaniu w celu wydobywania zeń wodorotlenku sodu oraz zawartego w nim cynku i innych metali. Z roztworu siarczynu cynku, powstającego przy wytwarzaniu mułu kadmowego, można przez krystalizację uzyskać siarczan cynku w postaci nadającej się do handlu, lub też roztwór ten można zużytkować przy obróbce cynku, np. do zwilżania nim rudy cynkowej przed jej prażeniem.

Do przeprowadzenia sposobu według wynalazku niniejszego potrzeba tylko takiej ilości potasowcowego wodorotlenku, która się mniej więcej równa wadze uzyskanego kadmu lub co najwyżej przekracza ją o połowę. Zamiast cynku można też użyć do strącenia mułu kadmowego także innych metali, np. metali lekkich, jak glin, albo żelaza.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania kadmu metalicznego przez stapianie mułu kadmowego pod warstwą soli, znamienny tym, że z mułu kadmowego, uzyskanego w miarę możliwości bez zawartości ołowiu nawęglaniem za pomocą np. cynku, glinu lub podobnych metali, usuwa się prawie wszystką zawar-

tą w nim wodę względnie roztwór, np. za pomocą odtłoczenia i taki muł kadmowy w stanie jeszcze wilgotnym wprowadza się do stopu dowolnego potasowcowego łągu żrącego, w którym muł kadmowy podlega roztopieniu i oczyszczeniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stapianie mułu kadmowego odbywa się w tyglu, np. w tyglu żelaznym, w którym muł kadmowy, zamieniony wskutek częściowego odwodnienia na kawałki o określonych kształtach, zanurza się, najkorzystniej po uprzednim pokruszeniu tych kawałków, w stopie łągu potasowcowego w początku tylko okresowo.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że ciekły metal i stop łągu potasowcowego usuwa się z tygla dopiero po ich stężeniu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że w celu otrzymania mułu kadmowego w stanie wolnym od ołowiu, stosuje się surowce, zawierające ołów, wskutek czego wytwarza się roztwór siarczynu kadmu, przy czym kadm wytrąca się z klarowanego roztworu za pomocą czystego pyłu cynkowego.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienna tym, że surowce, nie zawierające ołowiu, traktuje się w rozcieńczonym kwasie siarkowym za pomocą czystego cynku.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że roztwór zawierający cynk, po wytrąceniu z niego prawie całkowicie mułu kadmowego, rozcieńcza się w celu wydzielenia zeń reszty kadmu.

7. Urządzenie do otrzymywania kadmu metalowego z wilgotnego mułu kadmowego sposobem według zastrz. 1 — 6, znamienne tym, że składa się z naczynia (1) o dziurkowanych ściankach, w którym umieszcza się muł kadmowy, przy czym naczynie to jest umieszczone ponad tygłem do topienia w taki sposób, iż daje się podnosić i opuszczać.

8. Odmiana urządzenia według zastrz. 7, znamienna tym, że składa się z kadzi (5, 9) z mieszadłem (6), służącej do traktowania w niej materiałów wyjściowych zawierających kadm kwasem siarkowym i czystym cynkiem, przy czym dolna część kadzi jest obmurowana i posiada na dnie lub w ścianie w pobliżu dna otwór

(7), służący do usuwania mułu kadmowego.

„Berzelius“
Metallhütten - Gesellschaft
mit beschränkter Haftung.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

