



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.05.79 (P. 215896)

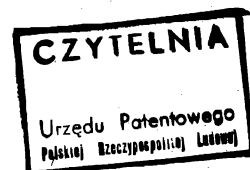
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 18.11.1983

Int. Cl.³

C25C 1/14



Twórcy wynalazku: Kazimierz Sławski, Józef Kubicki, Janusz Gawecki,
Zbigniew Michno

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania siarczanu cynawego metodą elektrochemiczną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanu cynawego metodą elektrochemiczną, znajdujący zastosowanie zwłaszcza w procesach przemysłowych.

Znany jest sposób otrzymywania siarczanu cynawego polegający na roztwarzaniu cyny granulowanej w roztworze kwasu siarkowego, podgrzaniu roztworu, wytrąceniu zasadniczego produktu przez dodanie stężonego kwasu siarkowego, odsączeniu, przemyciu alkoholem metylowym i wysuszeniu. Sposób ten charakteryzuje się długim czasem rozpuszczania cyny nawet do kilku dni. Sposób wymaga przygotowania cyny łatwo reaktywnej przy czym zanieczyszczenia zawarte w cynie przechodzą do siarczanu.

Inny znany sposób otrzymywania siarczanu cynawego polega na przeprowadzeniu konwersji rozdrobnionej cyny metalicznej w roztworze siarczanu miedziowego i otrzymaniu roztworu siarczanu cynawego i szlamu miedziowego, po czym podgrzaniu roztworu, wysalaniu kwasem siarkowym, odsączeniu, przemyciu alkoholem i suszeniu gotowego produktu.

Sposób ten charakteryzuje się również długim czasem reakcji, otrzymany produkt jest zanieczyszczony siarczanem miedzi, a szlam miedziowy zawiera duże ilości cyny metalicznej.

Wadą obydwu wyżej opisanych sposobów wytwarzania siarczanu cynawego jest niska wydaj-

2

ność procesu, nie przekraczająca 60% w przeliczeniu na cynę metaliczną.

Z opisu patentowego Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 300 397 znany jest sposób wytwarzania fluoroboranów takich metali jak cyna, miedź i nikiel przez elektrochemiczne roztwarzanie tych metali w roztworze kwasu fluoroborowego.

Sposób ten realizowany jest w elektrolizerze z przestrzenią katodową, zawierającym rtęciową katodę w górnej swej części i poziomą anodę z metalu przemienianego na fluoroboran, usytuowaną w dolnej części elektrolizera.

Elektrody oddzielone są przeponą z porowatego i obojętnego materiału, najkorzystniej z polietylenem. Rtęć metaliczna krąży między elektrolizerem głównym i pomocniczym służącym do rozkładu amalgamatu cyny z rtęcią, przy czym elektrolizer główny jest zasilany kwasem fluoroborowym. W podanym przykładzie do tego opisu patentowego stosuje się 50% roztwór kwasu fluoroborowego, napięcie elektrolizera głównego 7–10 V, gęstość prądową katodową 4950 A/m² i anodową 925 A/m². Proces prowadzi się w temperaturze 50–60°C. Otrzymywany w sposób ciągły z dna elektrolizera głównego roztwór fluoroboranu cynawego ma stężenie 68%. Stosowana w tym sposobie rtęć jako katoda stwarza niebezpieczeństwo zatrucia.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanu cynawego metodą elektrochemiczną, polegający na roztwarzaniu cyny w roztworze kwa-

su siarkowego, podgęszczaniu roztworu przy obniżonym ciśnieniu, wydzielaniu krystalicznego siarczanu cynawego z wykorzystaniem dodatku stężonego kwasu siarkowego, odsączaniu, przemycaniu alkoholem i suszeniu produktu. Istota wynalazku polega na tym, że rozcieńczony wodą roztwór pokrystaliczny zawierający 6—15% wagowych kwasu siarkowego i 2—5% wagowych siarczanu cynawego poddaje się w sposób ciągły reakcji elektrochemicznej, stosując anodę z cyny metalicznej i katodę ze stali nierdzewnej, cyny lub miedzi, rozdzielone między sobą porowatą przeponą, przy czym proces prowadzi się przy anodowej gęstości prądu 50—1000 A/m².

Sposobem zgodnym z wynalazkiem otrzymuje się roztwory zawierające do 23% wagowych siarczanu cynawego, który można łatwo przerobić na stały siarczan cynawy. Otrzymuje się siarczan cynawy o wysokiej czystości ponieważ zanieczyszczenia metaliczne zawarte w cynie nie przechodzą do roztworu lecz znajdują się w szlamie anodowym. Sposób ten pozwala na pełne wykorzystanie kwasu siarkowego i siarczanu cynawego, ponieważ ług po krystalizacji siarczanu cynawego wraca do elektrolizy. Wydajność procesu w odniesieniu do cyny wynosi ponad 90%, przy czym pozostała cyna stanowi szlam wzbogacony w zanieczyszczenia metaliczne, który może być zużyty do innych celów.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Przykład. Do dolnej części elektrolizera wyposażonego w poziomą nieznacznie pochyloną anodę z cyny metalicznej i perforowaną katodę ze stali nierdzewnej, oddzielonych porowatą przeponą z polichlorku winylu, wprowadza się rozcieńczony roztwór pokrystalizacyjny zawierający 10% kwasu siarkowego i 3,7% siarczanu cynawego. Do górnej części elektrolizera wprowadza się 12% roztwór kwasu siarkowego do pokrycia powierzchni kato-

dy. Następnie elektrolizer podłącza się do źródła prądu stałego, utrzymując natężenie prądu około 200 A/m² płyt przy napięciu wynoszącym około 0,5 V. Z chwilą, gdy natężenie prądu zaczyna maleć, uruchamia się pompy dozujące roztwór i odprowadzające elektrolit. Temperaturę procesu utrzymuje się w granicach 25—40°. Następnie elektrolit zawierający 17,5% wagowych siarczanu cynawego i 3% wagowych kwasu siarkowego poddaje się przeróbce na siarczan cynawy. W tym celu z 100 kg roztworu poelektrolitycznego odparowuje się pod ciśnieniem 6,6 kPa 39,6 kg wody i pozostałość zadaje się 8 kg stężonego kwasu siarkowego. Wytrącony siarczan cynawy odsąca się i przemycza porcjami 10,8 litrami alkoholu metylowego. Po wysuszeniu otrzymuje się 13,4 kg krystalicznego siarczanu cynawego. Roztwór pokrystalizacyjny o masie 55 kg rozcieńcza się wodą w ilości 55 kg i wprowadza ponownie do elektrolizera.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania siarczanu cynawego metodą elektrochemiczną, polegający na roztwarzaniu cyny w roztworze kwasu siarkowego, podgęszczaniu roztworu przy obniżonym ciśnieniu, wydzielaniu krystalicznego siarczanu cynawego z wykorzystaniem dodatku stężonego kwasu siarkowego, odsączaniu, przemyciu alkoholem i suszeniu produktu, **znamienny tym**, że rozcieńczony wodą roztwór pokrystaliczny zawierający 6—15% wagowych kwasu siarkowego i 2—5% wagowych siarczanu cynawego poddaje się w sposób ciągły reakcji elektrochemicznej, stosując anodę z cyny metalicznej i katodę ze stali nierdzewnej, cyny metalicznej lub miedzi, rozdzielone między sobą porowatą przeponą, przy czym proces prowadzi się przy anodowej gęstości prądu 50—1000 A/m².