

U22d1/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46281

Kl. 40 c, 12
Kl. internat. C 22 d

„Montevecchio“ Società Italiana del Piombo e dello Zinco

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania czystego cynku o zawartości poniżej pięć milionowych części ołowiu oraz elektrolizer do wykonywania tego sposobu

Patent trwa od dnia 4 lipca 1961 r.

Pierwszeństwo: 5 lipca 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania cynku za pomocą elektrolizy, przy stosowaniu anody z ołowiu lub ze stopu ołowiu.

Do wytwarzania trwałych, odpornych na starzenie się stopów cynku jest stosowany bardzo czysty cynk, zawierający mniej niż 10 milionowych części ołowiu. Od dawna stosowanym do tego celu sposobem był sposób destylacji metalu.

Były czynione również liczne próby w celu opracowania sposobów elektrolitycznych, korzystających z doświadczeń metalurgii amalgamatów, polegających na stosowaniu normalnych kąpeli siarkowych bądź z rozpuszczalną anodą cynkową (tj. za pomocą elektrolitycznego procesu rafinacyjnego), bądź też z nierozpuszczalnymi anodami, na ogół składającymi się ze stopu ołów-srebro (tj. za pomocą procesu

elektrolitycznej ekstrakcji) (elektrolit: kwaśny roztwór siarczanu cynkowego zawierający mangan; katoda aluminiowa).

Zastosowanie różnego rodzaju przepon do elektrolizerów, które umożliwiło uzyskanie pewnych ulepszeń, spowodowało jednakże zwiększenie się innych trudności, w następstwie czego uzyskane w praktyce wyniki nie mogły być uważane za zadowalające. Oprócz tego działanie przepony było zawsze takie same, jak zwykłego elementu filtrującego, tzn. zabezpieczające elektrolit, a zatem i katodowy osad cynku od zanieczyszczenia szlamem tworzącym na anodzie i z niej uwalnianym. Innymi słowy zadaniem przepony było zatem mechaniczne zapobieganie przechodzeniu stałych cząstek z anody do strefy katody, pozostawiając natomiast swobodne przejście dla elektrolitu i dla prądu

jonowego tj. przepływu jonów SO_4 , który jest rozładowywany (tj. SO_4 traci swe ładunki) po połączeniu się na metalowej powierzchni anody.

W tych warunkach ołów jaki znajduje się w roztworze w postaci PbSO_4 , nie może być zatrzymany przez przeponę i odkłada się razem z cynkiem.

W przeciwieństwie do tego, wynalazek wprowadza całkowicie inne zasady działania, a mianowicie sama przepona zostaje wykorzystana jako dodatkowa anoda, na której zostaje rozładowana część prądu jonowego (tj. SO_4 traci swe ładunki), zapobiegając natomiast jednocześnie przechodzeniu jakiegokolwiek roztworu z strefy anodowej do strefy katodowej oraz tworząc w strefie anodowej takie warunki, że nie powodują one praktycznie biorąc żadnej rozpuszczalności PbSO_4 .

W tych warunkach działanie anody z ołowiu lub ze stopu ołowiu zostaje w praktyce ograniczone tylko do przewodzenia prądu, natomiast wszystkie zjawiska anodowe zostają przekazane do pomocniczej anody utworzonej przez przeponę, przy czym anolit istnieje pomiędzy anodą i przeponą oraz powierzchnią przepony.

Bardziej ściśle, warstewka dwutlenku manganu utworzy się na tkaninie przepony.

Ta warstewka dwutlenku manganu, która wydaje się być przewodnikiem elektrycznym, jest naładowana dodatnio podobnie jak anoda z ołowiu i dlatego działa nie tylko jako przepona, ale również jako pomocnicza anoda.

Zasadniczy wkład do uzupełnienia tego wyniku daje również ta okoliczność, że odkładany na przeponie dwutlenek manganu, czyni ją prawie całkowicie nieprzepuszczalną, w następstwie czego kwasowość anolitu, który jest zawarty w tej przeponie, i który sam nie może mieszać się z pozostałym elektrolitem, wzrasta do znacznie większej wartości niż normalnie, osiągając stężenie wolnego kwasu siarkowego rzędu 250/280 g/l.

Istnieją zatem warunki według wynalazku dla przygotowywania wyjątkowo czystego cynku, zawierającego mniej niż 5 milionowych części ołowiu i mającego czystość większą niż 99,999%, za pomocą elektrolizy roztworu siarczanu cynkowego, która stosuje anodę z ołowiu lub stopu ołowiu, i w której anoda ta jest stosowana razem z dodatkową anodą zawierającą nieprzepuszczającą elektrolit przeponę oddzielającą anodę z ołowiu lub stopu ołowiu od ka-

tody, i na której to przeponie zostaje odkładany dwutlenek manganu, ażeby uczynić ją elektrycznie przewodzącą.

Należy zatem zaznaczyć, że właściwa anoda już nie jest utworzona z anody z ołowiu lub stopu ołowiu, jak w normalnych elektrolizach, ale za pomocą przepony i anody z ołowiu lub stopu ołowiu, działającej jako główny przewodnik prądu, plus wysoko kwasowy anolit, którego skład różni się od składu pozostałego elektrolitu, i który dzięki swej wysokiej kwasowości ma bardzo dobrą przewodność elektryczną, przy czym przepona jest powleczone dwutlenkiem manganu, który przewodzi prąd i na którym zachodzą wszystkie zjawiska anodowe (wywiązywanie się tlenu, tworzenie się nadtlenków itd.), na ogół wywoływane przez ołów.

Praktyczną konsekwencją tego jest to, że za pomocą sposobu według wynalazku anodowa powierzchnia związana z właściwym procesem elektrolitycznym wytwarzania cynku, jest teraz zasadniczo utworzona za pomocą warstwy dwutlenku manganowego, zamiast za pomocą warstwy bardzo bogatej w dwutlenek ołowiu, jaka tworzy się na normalnej anodzie. Ponadto za pomocą wysokiej kwasowości, istniejącej wewnątrz przepony, zostały uzyskane jednocześnie idealne warunki dla zmniejszenia tworzenia się PbO_2 , praktycznie bardzo znacznego (stwierdzono w rzeczywistości, że tworzenie się go w zwykłym spotykanym zakresie na anodzie jest zmniejszone do minimum) oraz dla obniżenia praktycznie do zera granic rozpuszczalności jonów Pb^{++} w elektrolicie elektrolizera.

Można zauważyć, że tkanina przepony powinna być odporna na stosunkowo wysoką kwasowość (ponad 30% H_2SO_4) oraz powinna mieć bardzo zwarty watek, ażeby stanowić od samego początku przeszkodę, która zapewnia praktycznie biorąc zatrzymanie przechodzenia elektrolitu. Warstwa MnO_2 , która jak było podane wyżej tworzy się na tkaninie, będzie czynić ją praktycznie nieprzenikalną dla elektrolitu. Tkanina która odznacza się tymi właściwościami i która okazała się najbardziej odpowiednią w tym przypadku, jest tkaniną utworzoną z bardzo zwartej jednonitkowej przędzy z żywicy winylowej (na przykład Vinyonu lub Movilu), o ciężarze nie mniejszym niż 400 g/m².

Bardzo wysoka kwasowość od 250 do 280 g/l H_2SO_4 powinna być osiągana w roztworze zawartym w przeponie. Wiadomo, że rozpuszczalność PbSO_4 w elektrolicie dla cynku zmniejsza

się szybko wraz z wzrostem kwasowości; osiąga ona praktycznie wartość zerową przy wymienionej wyżej wartości tej kwasowości.

W tych warunkach ta mała ilość ołowiu, która została rozpuszczona pod działaniem elektrycznych ładunków jonów SO_4 , łączy się z tym ostatnim i wytwarza PbSO_4 , który strąca się natychmiast wewnątrz przepony i nie ma możliwości wchodzenia do strefy katody.

Oczywiście uwolniony z anody ołów, w jakiegokolwiek innej nierozpuszczalnej formie (na przykład PbO_2 lub cząstek metalicznych oddzielonych mechanicznie), pozostaje wewnątrz przepony razem ze strąconym PbSO_4 .

Wymienione wyżej warunki są realizowane za pomocą umieszczenia tkaniny przeponowej tak blisko jak tylko można metalu anody; a mianowicie tkanina ta ma kształt worka o wymiarach nieco większych od wymiarów anody, przy czym anoda jest wsuwana do tego worka.

Ograniczona objętość anolitu umożliwia powstawanie w nim wysokiej kwasowości.

Dzięki dużej bliskości tkaniny przepony i powierzchni metalowej anody, przepona zostaje pokryta przylegającą i raczej zwartą warstwą MnO_2 w stosunkowo krótkim czasie (2 lub 3 doby działania) (normalnie elektrolit do wytwarzania cynku zawiera w roztworze od 1 do 5 g/l Mn^{++} , a jeżeli tak nie jest to trzeba dodać Mn^{++}).

Dwutlenek manganu przewodzi prąd elektryczny, i dlatego prąd przepływający od katody do anody w elektrolizerze o dużym natężeniu jest rozładowywany na utworzonej powierzchni tlenku manganu.

W ten sposób została uzyskana anoda, która w swej najbardziej wewnętrznej i najbardziej chronionej części jest utworzona za pomocą normalnego ołowiu lub stopu ołowiu ze srebrem, natomiast w swej zewnętrznej części, jest utworzona z obojętnej elektrycznie i chemicznie tkaniny oraz z warstewki MnO_2 , na której jest rozładowywana większość prądu jonowego (tj. SO_4 traci swe ładunki), wyrażająca się znacznym wydzielaniem się tlenu. Oczywiście warstwa ta nie może dostarczać wcale ołowiu, ponieważ jest ona wolna od ołowiu. Pomiedzy tymi dwiema wymienionymi wyżej warstwami, ta złożona anoda ma pośrednią warstwę anolitu o wysokiej kwasowości, w której wszystkie składniki ołowiu, jeżeli nawet istnieją, są praktycznie nierozpuszczalne.

Według niniejszego wynalazku zostają podstawowe warunki dla uniknięcia przechodzenia ołowiu w jakiegokolwiek bądź postaci z anody do katody i zostają otrzymane katodowe osady cynku, które mają zawartość ołowiu niższą niż 5 części milionowych, a nawet niż 2—3 takie części, tzn. wyjątkowo czysty cynk o czystości wyższej niż 99,999%.

Elektrolizer według niniejszego wynalazku będzie poprawnie pracował przy stosunkowo niskiej gęstości prądu wynoszącej od 200 do 250 A/m², a najkorzystniejszą temperaturą elektrolizera nie będzie przekraczać 35°C. Roztwór wprowadzany do elektrolizera będzie obojętnym elektrolitem (wodnym roztworem siarczanu cynkowego, zawierającego siarczan manganu), a roztwór odprowadzany będzie miał kwasowość od 50 do 60 g H_2SO_4 /l cieczy; w przeciwnym przypadku kwasowość anolitu wzrasta nadmiernie.

W celu lepszego zrozumienia wynalazku, zostanie opisany podany tytułem przykładu elektrolizer, przedstawiony schematycznie na rysunku, przy czym fig. 1 jest jego wzdłużnym przekrojem pionowym, fig. 2 i 3 są pionowymi przekrojami poprzecznymi, odpowiednio katody i anody, a fig. 4 przedstawia najkorzystniejszą odmianę. Na rysunku literą A oznaczono doprowadzanie obojętnego elektrolitu, literą B odprowadzanie zakwaszonego elektrolitu, liczbą 1 — anodę, liczbą 2 — przeponę workową, liczbą 3 — katodę, liczbą 4 — cały elektrolizer, natomiast liczbą 5 — elementy w kształcie litery U, zaczepione na poprzeczce 6, przeznaczone do utrzymywania na właściwym miejscu worka 2.

Rozumie się samo przez się, że tworzenie dwutlenku manganu jest umożliwiające wskutek obecności, znanych w istocie, jonów manganu w zastosowanym elektrolicie, a uzyskiwana czystość zależy również od czystości doprowadzanego obojętnego elektrolitu, który powinien zawierać mniej niż 0,0002 g Cd/l i powinien być wolny od ołowiu.

Elektrolizer może być wykonany z konwencjonalnego materiału, ale powinien być powleczonej wolnym od ołowiu materiałem odpornym na kwas, takim jak polichlorek winylu.

Jedynie dzięki większej gęstości anolitu w porównaniu z katolitem przepona ma skłonność nabrzmiewania, w wyniku czego ztraca wymagane powiązanie z ołowiem, a nawet stykania się z katodą, a temu można w prosty sposób zapobiec przez zastosowanie elementów w kształcie litery U, na przykład z platerowa-

nega polichlorkiem winylu żelaza, utrzymujących worki na właściwym miejscu (fig. 4).

Najkorzystniej jest aby elektrolit był ochładzany do 30 — 35°C, za pomocą urządzeń konwencjonalnych (nie uwidoczniionych na rysunku).

Arkusze ołowiu są wykonane z konwencjonalnego ołowiu lub stopu ołowiu (na przykład z 1% srebra).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyjątkowo czystego cynku o zawartości poniżej pięć milionowych części ołowiu i o czystości nie mniejszej niż 99,999%, za pomocą elektrolizy siarczanu cynkowego, znamienny tym, że stosuje się anodę z ołowiu lub stopu ołowiu, i że anoda ta jest wykorzystywana razem z pomocniczą anodą, zawierającą nierozpuszczalną dla elektrolitu przeponę oddzielającą anodę z ołowiu lub stopu ołowiu od katody, przy czym na przeponie tej odkłada się dwutlenek manganu, ażeby uczynić ją przewodnikiem prądu i że przepona ta osłania ciecz strefy otaczającej anodę od przechodzenia do strefy katody i na odwrót.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że elektroliza odbywa się z roztworem siarczanu cynkowego, zawierającym jony manganowe, że wymieniona wyżej nie przepuszczająca elektrolitu przepona jest utworzona na miejscu z przepuszczającej przepony przez elektrolityczne odkładanie na niej dwutlenku manganu z elektrolitu, ażeby tę przepuszczającą przeponę uczynić praktycznie nierozpuszczającą elektrolitu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że przepona ma taki kształt, że otacza ona anodę z ołowiu lub stopu ołowiu.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że przepona ma kształt walcowego rękawa zamkniętego na jego dolnym końcu o takich wymiarach, aby jego wewnętrzna powierzchnia znajdowała się bardzo blisko zewnętrznej powierzchni anody z ołowiu lub stopu ołowiu.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że katoda jest katodą manganową aluminową.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że anolit (tzn. elektrofit pomiędzy tą nieprzepuszczającą przeponą a anodą z ołowiu lub stopu ołowiu) ma stężenie kwasu siarkowego od 250 do 280 g/l anolitu.
7. Elektrolizer do wykonywania sposobu według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że przepona stanowi worek, który zawiera anodę z ołowiu lub ze stopu ołowiu i jest zawieszony na strukturze elektrolizera, przy czym worek ten jest powleczoney wolnym od ołowiu materiałem przeciwkwasowym, np. chlorkiem poliwinylowym.
8. Elektrolizer według zastrz. 7, znamienny tym, że worek jest przytrzymywany i chroniony przed zniekształceniem za pomocą elementów sztywnych np. o kształcie litery U, wykonanych z żelaza pokrytego chlorkiem poliwinylowym.

„Montevecchie” Società Italiana
del Piombo e dello Zinco

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Fig.1

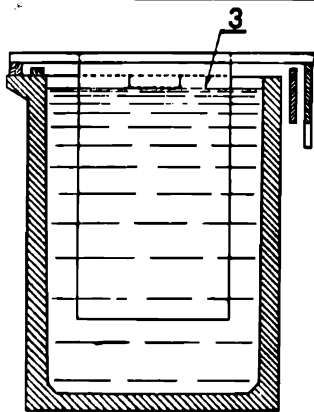
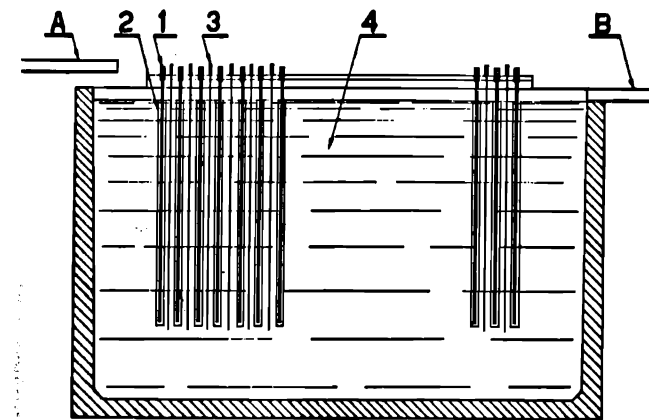


Fig.2

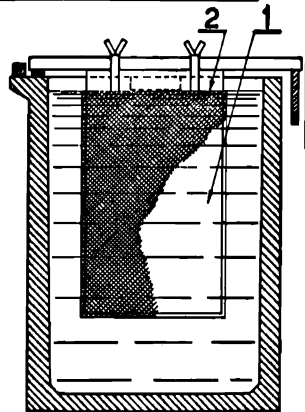
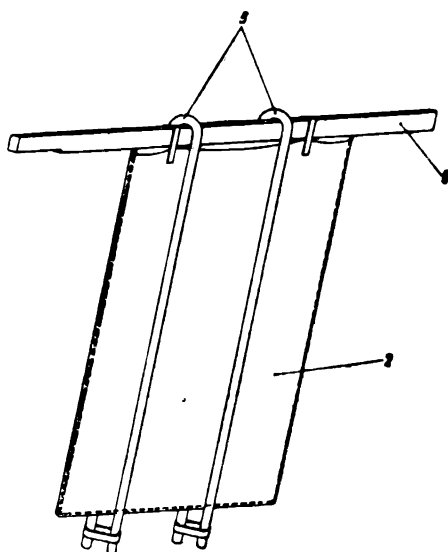


Fig.3



3 4