



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101980900000448
Data Deposito	25/07/1980
Data Pubblicazione	25/01/1982

Priorità	332.698
Nazione Priorità	CA
Data Deposito Priorità	27-JUL-79
Priorità	107.180
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	26-DEC-79
Priorità	353.993
Nazione Priorità	CA
Data Deposito Priorità	13-JUN-80
Priorità	163.282
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	26-JUN-80

Titolo

METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DI UN PROCEDIMENTO PER
L'ELETTRODEPOSIZIONE DI METALLI

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

Francia

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:
"METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DI UN PROCE-
DIMENTO PER L'ELETTRODEPOSIZIONE DI METALLI" di
COMINGO Ltd., di nazionalità canadese, a VANCOUVER,
British Columbia (Canada); depositata il 25 LUG. 1980
N° Prot.

RIASSUNTO

Vengono descritti un metodo ed un apparecchio per il controllo di un procedimento per l'elettrodeposizione di metalli usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed agenti additivi che influenzano la polarizzazione. Il metodo ed apparecchi includono un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo ed un elettrodo di riferimento immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente agli elettrodi. Agli elettrodi nella cella di prova viene applicata una bassa corrente controllata, per misurare il sovrapotenziale di attivazione fra il catodo e l'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato al punto di deposizione incipiente del metallo e viene messo in relazione alla concentrazione di impurità ed agli agenti che influenzano la polarizzazione nel campione. I procedimenti

per la depurazione dell'elettrolito e per l'elettrodeposizione di metalli vengono successivamente adattati in relazione al valore misurato del sovrapotenziale di attivazione, per ottenere una deposizione di metallo ottimale.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un metodo e ad apparecchi per determinare continuamente l'elettrodeposizione di metalli e, più particolarmente, ad un metodo per misurare il sovrapotenziale di attivazione di deposizione di metallo e per controllare la depurazione di elettrolito ed i procedimenti di elettrodeposizione, in risposta a deviazioni di valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati, e ad un apparecchio per effettuare tale metodo.

In processi per l'elettrodeposizione di metalli come l'estrazione per elettrolisi, l'elettrorefinazione e la galvanostegia, vengono utilizzati elettroliti che contengono impurità le quali, se presenti al di sopradivuncierto limite critico di concentrazione, possono depositarsi elettroliticamente con il metallo e con ciò contaminare o causare un ritorno in soluzione del deposito con una corrispondente diminuzione dell'efficacia del processo di deposizione del metallo. Per ridurre la concentrazione di impurità nell'elet-

trolito, possono essere impiegati procedimenti di depurazione prima dell'elettrolisi. Oltre alla depurazione, possono essere aggiunti all'elettrolito uno o più additivi di polarizzazione, per aiutare a fornire depositi lisci e livellati, come pure per ridurre gli effetti di impurità residue.

Questi additivi di polarizzazione agiscono per cambiare la polarizzazione. La polarizzazione può essere cambiata aumentando oppure diminuendo la concentrazione di un agente causante la polarizzazione. La polarizzazione può anche essere cambiata diminuendo od aumentando la concentrazione di un agente causante la depolarizzazione. Questi agenti, sia di polarizzazione sia di depolarizzazione, possono essere presenti nell'elettrolito quando esso arriva alle celle dall'impianto di depurazione, oppure possono essere sostanze, come colla animale, che vengono aggiunte all'elettrolito per effettuare il controllo del processo di elettrodeposizione. Dovrà perciò essere chiaramente compreso che il termine "agenti che influenzano la polarizzazione" include agenti sia del tipo di quelli che causano la polarizzazione sia del tipo di quelli che causano la depolarizzazione. E' anche pertinente notare che una data sostanza non agirà sempre nello stesso modo in diversi processi. Così una sostanza

può agire quale agente di polarizzazione in un processo, come agente di depolarizzazione in un altro processo che tratta un metallo differente, oppure potrà essere inattiva in un terzo processo. Inoltre è noto che impurità possono "catalizzare" gli effetti di agenti che influenzano la polarizzazione. Così è ben noto che alcuni esperimenti possono essere necessari per decidere quali agenti che influenzano la polarizzazione sono adatti per un dato processo.

Le procedure attualmente utilizzate per determinare la purezza dell'elettrolito si basano su analisi chimiche e su determinazioni di rendimenti di corrente, come la misura del contenuto di impurità, mentre quelle usate per l'aggiunta di adatti agenti che influenzano la polarizzazione si basano semplicemente sul mantenimento di una concentrazione costante di agenti nell'elettrolito, nonostante variazioni nella qualità dell'elettrolito. Questi procedimenti portano a variazioni nella qualità del metallo depositato e nell'efficienza del processo di elettrodeposizione.

La tecnica precedente contiene un certo numero di riferimenti che si riferiscono a metodi per determinare gli effetti di impurità e ad agenti additivi in processi di elettrodeposizione per metalli, e per determinare la purezza di soluzioni di un elettrolito.

Nel brevetto statunitense N° 3,925,168 (L.P. Costas) del 9 Dicembre 1975, vengono descritti un metodo ed un apparecchio per determinare il contenuto di materiale colloidale, di colla o di agente di irruvidimento attivo in un bagno di placcatura di rame, tramite la determinazione delle relazioni fra densità di corrente e sovrapotenziale in soluzioni presentanti un contenuto in reagente variabile noto ed il confronto dei risultati con quello di una soluzione presentante un comportamento di placcatura ed un contenuto di agente di irruvidimento noti. Nel brevetto canadese N° 988.879 (C.J. Krauss etc) dell'11 Maggio 1976, viene esposto un metodo per determinare e controllare la tensione di polarizzazione al catodo in relazione alla densità di corrente di un elettrolito di raffinaria per piombo, in cui la pendenza della curva fra densità di corrente e tensione di polarizzazione è una misura della quantità degli agenti di addizione, ed in cui l'efficacia di agenti di addizione viene cambiata quando il voltaggio di polarizzazione al catodo raggiunge valori al di fuori del campo di valori predeterminati.

Nella letteratura pubblicata vengono citati alcuni studi che si riferiscono a metodi simili. C.L. Mantell ed altri (Trans. Met. Soc. of AIME, 236, 718-725, Maggio 1966) hanno determinato la possibilità

di esecuzione di curve corrente-potenziale quale mezzo analitico per determinare soluzioni di estrazione per elettrolisi di manganese rispetto ad impurità metalliche. Curve di polarizzazione poste in relazione allo sviluppo di idrogeno sono risultate sensibili ad impurità metalliche che influiscono sulla superficie del catodo, con ciò cambiando il sovravoltaggio dell'idrogeno. H.S. Jennings ed altri (Metallurgical Transactions, 4, 921-926, Aprile 1973) descrivono un metodo per misurare le curve di polarizzazione catodica di soluzioni di solfato di rame contenenti quantità variabili di agenti di addizione, variando una tensione applicata e registrando la relazione fra il voltaggio e la densità di corrente. O. Vennesland ed altri (Acta Chem. Scand., 27, 3, 846-850, 1973) hanno studiato gli effetti di concentrazioni di antimonio, cobalto e beta-naftolo nell'elettrolita di solfato di zinco sulla curva corrente-potenziale cambiando il potenziale del catodo ad un ritmo programmato, registrando le curve e comparando le curve con uno standard. T.W. Anderson ed altri (Metallurgical Transaction B., 7B, 333-338, settembre 1976) trattano un metodo per misurare la concentrazione di colla in un elettrolita di raffinazione di rame, determinando le curve di scansione di polarizzazione, le quali per confron-

to forniscono una misura della concentrazione di colla. Secondo il brevetto statunitense N° 4,146,437 del 27 marzo 1979 (T.J. O'Keefe), viene esposto l'uso di una misurazione di voltaggio ciclica per la valutazione di elettroliti di solfato di zinco e rame. Diagrammi di voltaggio ciclici, che includono sia deposizione catodica sia dissoluzione anodica in porzioni nelle relazioni fra corrente e potenziale e curve di polarizzazione, vengono registrati quale mezzo per determinare approssimativamente le quantità di impurità e degli agenti additivi in elettroliti di solfato di zinco.

Questo primo gruppo di riferimenti espone metodi, nei quali il metallo viene depositato su di un elettrodo e nei quali le curve di corrente o di densità di corrente rispetto al potenziale rappresentano potenziali di polarizzazione al catodo in relazione a correnti e/o densità di correnti variabili.

T.R. Ingraham et al (Can. Met. Quarterly, 11, 2, 451-454, 1972) descrivono una misura per misurare la qualità di elettroliti di zinco per misurazione della quantità di idrogeno catodico liberato durante l'elettrodeposizione di zinco e l'indicazione dell'efficienza di corrente tramite confronto del peso dello zinco depositato con la quantità di zinco previsto e con

il ritmo dell'evoluzione cioè dello sviluppo di idrogeno. Nel brevetto statunitense N° 4,013,412 (Satoshi Mukae) del 22 marzo 1977, viene esposto un metodo per giudicare la purezza di una soluzione di solfato di zinco depurata sottoponendo un campione della soluzione all'elettrolisi, effettuando la combustione di gas generati e misurando la pressione interna nella camera di combustione, che è una misura indiretta del rendimento in corrente. M. Maja et al (J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1538-1540, 1971) e P. Benvenuti ed altri (La Metallurgia Italiana, 60, 5, 417-423, 1968) descrivono metodi per la rilevazione di impurità e la misurazione della purezza di soluzioni di solfato di zinco, facendo depositare zinco e poi sciogliendo lo zinco depositato elettroliticamente e ponendo in relazione il rendimento in corrente calcolato con il contenuto di impurità.

Questo secondo gruppo di riferimenti riguarda metodi ed apparecchi per la determinazione della purezza dell'elettrolito, nei quali l'elettrolisi di soluzioni viene usata per determinare il rendimento in corrente, il quale viene successivamente posto in relazione con la purezza dell'elettrolito.

In una precedente domanda statunitense viene esposto un metodo per controllare un processo per il re-

cupero di zinco da una soluzione di solfato di zinco per l'estrazione per via elettrolitica, che comprende la diminuzione di un potenziale che viene applicato fra elettrodi in una cella di prova contenente un campione della soluzione, ad un ritmo costante ad una corrente sostanzialmente di zero, la misurazione del potenziale di diminuzione, la terminazione della diminuzione del potenziale ad un valore corrispondente al punto al quale lo zinco inizia a depositarsi, la determinazione del sovrapotenziale di attivazione, la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità e l'adattamento del processo per ottenere un recupero ottimale di zinco.

Nonostante che il metodo di cui sopra risolve la necessità di determinare per soluzioni di elettrolisi l'efficacia di corrente o per misurare potenziali di polarizzazione in relazione a correnti o densità di correnti variabili, esistono ancora alcuni svantaggi. Il metodo non è continuo ed è necessario determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione per ogni campione, diminuendo il potenziale applicato ogni volta fino a quando viene raggiunto il valore al quale lo zinco inizia a depositarsi e la densità di corrente aumenta dal suo valore sostanzialmente zero per un'ulteriore piccola diminuzione in potenziale.

È stato trovato che non è necessario diminuire il potenziale applicato per determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione. Così è stato trovato che il sovrapotenziale di attivazione può essere misurato quale funzione di tempo ad una bassa corrente controllata, e che i processi di depurazione e di elettrodeposizione possono essere controllati correggendo le quantità di reagenti in responso a deviazioni dei valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati per ritornare ai valori ottimali desiderati.

Il metodo e l'apparecchio della presente invenzione si riferiscono a processi di elettrodeposizione di metalli impieganti elettroliti, che sono preparati per la galvanostegia o elettroplaccatura di metalli, che vengono utilizzati in processi per il recupero di metalli tramite estrazione elettrolitica, o che vengono usati in processi per la raffinazione elettrolitica di metalli. In molti casi i processi di elettrodeposizione includono un processo di depurazione. Il metodo e l'apparecchio dell'invenzione possono essere usati nei processi di elettrodeposizione per metalli come zinco, rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio e platino.

Quando una soluzione contenente ioni di metallo od un elettrolito viene assoggettata ad una bassa corrente controllata applicata ad elettrodi posti in una cella di prova contenente elettrolito, e la corrente presenta un valore che è sufficiente per causare la deposizione iniziale di metallo su di un catodo adatto fatto di un materiale differente dal metallo che viene fatto depositare, il valore del potenziale risultante rappresenta il sovrapotenziale di attivazione per la deposizione del metallo sul catodo adatto. Quando il catodo è un catodo mobile, i valori del sovrapotenziale di attivazione possono essere misurati e registrati ed il processo di elettrodeposizione del metallo può essere controllato in responso ai valori misurati e registrati del sovrapotenziale di attivazione. La deposizione iniziale viene definita, per lo scopo della presente invenzione, quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata alla copertura parziale della superficie del catodo mobile con metallo. I valori misurati del sovrapotenziale di attivazione possono essere usati quale misura diretta della concentrazione di impurità, (cioè dell'efficacia di un processo di depurazione), della concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione, e della concentrazione dell'agente che influenza la po-

larizzazione in relazione alla concentrazione di impurità nell'elettrolito in un processo per l'elettrodeposizione di metallo che implica un processo di depurazione. In risposta ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione, diversi cambiamenti sono possibili, sia da soli sia in combinazione: il processo di depurazione può essere regolato; la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata; oppure la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata rispetto alla concentrazione di impurità; e la concentrazione di impurità può essere regolata, di modo che si ottengano efficacia ottimale e depositi di metallo livellati nel processo di elettrodeposizione.

Perciò viene fornito un metodo per controllare un processo per l'elettrodeposizione di metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente.

amente a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi di detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione nel punto della deposizione iniziale di detto metallo; di porre in relazione detto sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il ricupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione del metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una seconda realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influisce sulla polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con la concentrazione di detto almeno un agente che influisce sulla polarizzazione in detto campione; e la regolazione della concentrazione di detto agente che influisce sulla polarizzazione nell'elettrolito per

ottenere un'efficacia ottimale e depositi di metallo livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una terza realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed almeno un agente che influenza la polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con il titolo di concentrazione fra impurità e detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e la regolazione del titolo di concentrazione nell'elettrolito per ottenere efficacia ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

L'invenzione verrà ora descritta più in dettaglio. L'apparecchio usato nel metodo per misurare il sovra-

potenziale di attivazione di un metallo consiste di un circuito di prova che comprende una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo, un elettrodo di riferimento, mezzi per fornire una corrente continua e mezzi per misurare il sovrapotenziale di attivazione. La cella di prova è un piccolo contenitore di sezione trasversale circolare, quadrata o rettangolare, fatto di un materiale adatto, che è preferibilmente resistente alla corrosione dall'elettrolito e sufficientemente grande per contenere un campione adatto di elettrolito. Se desiderato, la cella può essere ventilata per asportare il gas sviluppato. Sono forniti mezzi nella cella per rendere possibile l'aggiunta continua dell'elettrolito e per scaricare l'elettrolito dalla cella di prova. I tre elettrodi vengono immersi nel campione di elettrolito e sono posizionati in modo asportabile nella cella a distanze costanti fra loro.

Il catodo mobile è fatto di un materiale conduttore elettrico differente dal metallo da far depositare e cioè un materiale atto ad essere usato nel processo di elettrodeposizione del metallo che viene fatto depositare e che sia compatibile con l'elettrolito usato nel processo. Il materiale del catodo mobile può essere fatto dallo stesso materiale di quello che vie-

ne usato per il ed i catodi nel processo di elettrodeposizione, premesso che il materiale è differente dal metallo che viene fatto depositare. Ad esempio, nel controllo di processi di elettrodeposizione che usano un elettrolito a base di solfato, come per esempio nei processi per la deposizione di zinco, rame, manganese, nichel, cobalto, ferro e cadmio, il catodo mobile è preferibilmente fatto di alluminio o di una lega adatta di alluminio. Se desiderato, un catodo mobile (che si muove) di altri materiali adatti, come per esempio titanio, ferro, acciaio, acciaio inossidabile, nichel, piombo, rame e simile, può essere usato in un processo di elettrodeposizione. Potrebbe essere anche usato un elettrodo mobile flessibile di un adatto materiale elettroconduttore plastico.

Il catodo mobile cioè che si muove presenta una zona costante della sua superficie in contatto con l'elettrolito nella cella. È stato determinato che una zona di superficie in contatto con l'elettrolito della cella nell'ambito di circa $0,1$ ad 1 cm^2 dà ottimi risultati. Il catodo mobile è preferibilmente un filo o striscia o listello che è contenuto e si sposta attraverso un supporto di catodo. Il supporto secondo il catodo mobile ad eccezione della zona di superficie costante che è in contatto con l'elettrolito.

Sono forniti mezzi per spostare il catodo mobile in modo intermittente o continuo attraverso il supporto di catodo e, di conseguenza, in contatto con l'elettrolito. Preferibilmente, questi mezzi includono disposizioni per spostare il catodo continuamente ad un ritmo costante. L'uso di un catodo mobile (che si muove), fatto di filo o listello cioè nastro presenta un certo numero di vantaggi. Normalmente non è richiesta alcuna preparazione speciale della superficie di catodo, filo o listello (nastro) sono prontamente disponibili a costo basso ed il risultati di prova sono riproducibili. Il catodo mobile non deve essere sostituito e perciò permette un funzionamento intermittente o continuo. La maggior parte dei materiali per catodi adatti, commercialmente disponibili nella forma di filo o nastro, sono utilizzabili purché presentino superfici lisce e pulite, presentino caratteristiche buone di resistenza contro la corrosione nell'elettrolito, siano sufficientemente duttili per essere spostati attraverso il supporto di catodo, e presentino caratteristiche elettrochimiche che producono risultati di prova riproducibili.

L'anodo è in un materiale adatto inerte che permette l'evoluzione ed il sviluppo di gas. Ad esempio in un elettrolito di solfato un materiale adatto

di anodo può essere una lega di piombo-argento. È stato trovato che, per elettroliti di solfato, anodi in una lega di piombo-argento contenenti lo 0,75% di argento sono soddisfacenti e che per elettroliti contenenti cloruro, all'infuori di quelli che contengono acido cloridrico concentrato, il platino è soddisfacente. Altri materiali inerti adatti per l'anodo includono carbonio e grafite. L'elettrodo di riferimento può essere uno qualsiasi di un certo numero di elettrodi di riferimento adatti, come per esempio un elettrodo al calomelano standard (SCE).

I tre elettrodi sono elettricamente collegati ad una sorgente di corrente costante ed a mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione. La sorgente di corrente continua è collegata all'anodo ed al catodo mobile (che si muove). I mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione misurano il sovrapotenziale sul catodo mobile rispetto all'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione misurato può, ad esempio, essere registrato su di uno strumento di misurazione o contatore ed altro strumento di indicazione adatto, o può essere alternativamente registrato nella forma di una linea o traccia in funzione del tempo. Gli elettrodi sono posizionati in modo supportabile nella cella in relazione fissata

l'uno rispetto all'altro. E' stato trovato che buoni risultati si ottengono se la zona di superficie del catodo mobile, che è in contatto con l'elettrolito, viene tenuta ad una distanza fissa di circa 1 cm dalla superficie dell'anodo e se l'elettrodo di riferimento viene posizionato fra il catodo e l'anodo, in modo tale per cui la punta dell'elettrodo di riferimento sia posta rigidamente ad una distanza di circa 1 cm dalla zona di superficie del catodo mobile in contatto con l'elettrolito, pur senza coprirlo. Se desiderato, un diaframma o membrana semipermeabile può essere posizionato nella cella di prova fra l'anodo ed il catodo, per fornire scompartimenti separati anodico e catodico; l'elettrodo di riferimento viene poi posto nello scompartimento catodico.

Possano essere forniti mezzi adatti per mantenere l'elettrolito nella cella ad una temperatura costante adatta. Tali mezzi possono comprendere mezzi di riscaldamento e raffreddamento controllati per l'elettrolito, prima che l'elettrolito entri nella cella, oppure una serpentina di riscaldamento e raffreddamento posta nella cella di prova, oppure un bagno a temperatura costante o simile.

Nel metodo dell'invenzione, un campione di elettrolito, che potrà essere basico, neutro ed acido e

che potrà contenere agenti additivi, e che potrà essere ricavato sia da un processo di depurazione di elettrolito sia da un processo di elettrodeposizione di metallo, viene aggiunto alla cella di prova. Per assicurare risultati riproducibili, il campione viene tenuto in moto in maniera adatta, per esempio tramite agitazione o circolazione. Preferibilmente il campione viene tenuto in movimento facendo passare continuamente un piccolo flusso di elettrolito attraverso la cella di prova. Secondo questa realizzazione preferita, un campione di elettrolito viene continuamente ritirato dal processo di depurazione o di elettrodeposizione, fatto passare attraverso la cella di prova e susseguentemente riportato al rispettivo processo. L'elettrolito aggiunto alla cella può essere regolato a certe concentrazioni di componenti dell'elettrolito, come per esempio contenuto di metallo e di acido, per ridurre al minimo ogni variazione nel metodo di prova che potrebbe essere causata da variazioni nelle concentrazioni di componenti nell'elettrolito.

Ad esempio, nell'estrazione per elettrolisi di zinco, ambedue le concentrazioni di zinco e di acido possono essere regolate. Potrebbe essere usata una regolazione del livello di zinco a 150 g/L. Alternativamente la concentrazione di zinco potrebbe essere

regolata a 55 g/L e la concentrazione di acido a 150 g/L. Concentrazioni nell'ambito da 1 g/L a 250 g/L di zinco e da 0 a 250 g/L di acido solforico vengono considerate soddisfacenti ugualmente per l'uso nella cella di prova. Quando viene usato un flusso continuo di campione, l'eccesso di elettrolito viene scaricato dalla cella, ad esempio a mezzo di un troppo-pieno.

Il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il supporto del catodo in modo intermittente o continuo ad un ritmo sufficiente per permettere la deposizione iniziale di metallo. Preferibilmente il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente ad un ritmo costante. Il ritmo dipende dal rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie del catodo, dal valore della densità di corrente per deposizione iniziale, dalla zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito, dalla frazione della zona del catodo esposta coperta con metallo depositato, e dal peso del metallo depositato. Il ritmo dipende anche un poco dal grado di movimento dell'elettrolito nella cella. Così il ritmo al quale il catodo viene fatto spostare attraverso il supporto del catodo e, di conseguenza, attraverso l'elettrolito, può variare in un certo campo di valori. A ritmo sotto il ritmo minimo, il sovrappotenziale misurato sarà quello di metallo su quel

metallo e non sarà il sovrapotenziale di attivazione di metallo sul catodo mobile. A ritmi diverse volte più elevati del ritmo minimo, come ad esempio mille volte più elevato, la quantità di metallo depositato può essere insufficiente per ottenere valori attendibili e riproducibili per il sovrapotenziale di attivazione. Preferibilmente il ritmo al quale il catodo viene fatto muovere è circa dieci a cinquecento volte il ritmo minimo. Il ritmo minimo può essere calcolato usando la formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy} \text{ cm/h,}$$

dove:

- a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie, in cm/cm^2 ;
- b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;
- c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;
- d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;
- x rappresenta la frazione della zona esposta del catodo coperta di metallo; e
- y rappresenta il peso del metallo depositato per unità della zona di superficie del catodo, in g/cm^2 .

Quando il catodo viene spostato in modo intermittente, il ritmo medio di movimento dovrebbe essere al

meno uguale al ritmo minimo per movimento continuo, mentre i periodi di tempo nei quali il catodo è stazionario non dovrebbero eccedere il periodo di tempo che provoca più che una deposizione iniziale.

Una corrente bassa viene applicata all'anodo ed al catodo mobile per causare una deposizione iniziale di metallo sul catodo. Preferibilmente la bassa corrente viene controllata ad un valore costante. La corrente dovrebbe essere limitata a valori bassi che causano soltanto la deposizione iniziale. Ciò è necessario per evitare la deposizione di metallo su metallo previamente depositato, per cui si ottengono valori del sovrapotenziale di una deposizione di metallo su quel metallo e non valori del sovrapotenziale di attivazione desiderato della deposizione di metallo sul materiale del catodo mobile. Così la deposizione di troppo metallo dovrebbe essere evitata. Preferibilmente non più di circa da 10 a 30% della superficie catodica in contatto con l'elettrolito dovrebbe venire coperta con metallo depositato in qualsiasi momento. Correnti, espresse quale densità di corrente, che causano una deposizione iniziale sul catodo che si muove con ritmi come definiti sopra, dovrebbero essere almeno $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Densità di corrente con riferimento al catodo che si muove come indicato qui di seguito,

dovrebbero essere considerate come riferentisi alla zona esposta del catodo mobile. Dopo un valore di corrente, espresso quale densità di corrente, di $0,01 \text{ mA/cm}^2$, potrebbero essere richieste precauzioni speciali per ottenere misurazioni attendibili. Per ragioni pratiche la corrente, espressa quale densità di corrente, dovrebbe essere nell'ambito fra $0,01$ e $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Valori di corrente più elevati della densità di corrente equivalente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ richiederebbero ritmi elevati impossibili per lo spostamento del catodo. Preferibilmente i valori di corrente, espressi quale densità di corrente, sono nell'ambito fra $0,1$ e $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Ad esempio, per la deposizione iniziale di rame ad una densità di corrente di $0,4 \text{ mA/cm}^2$ su di un catodo mobile di alluminio, che presenta un rapporto fra lunghezza e zona di superficie di $2,4$, una zona esposta di $0,25 \text{ cm}^2$, della quale il 20% è coperto con rame depositato e sulla quale $7 \times 10^{-3} \text{ g rame/cm}^2$ viene depositato, il ritmo minimo calcolato secondo la formula di cui sopra è di circa $0,20 \text{ cm/h}$. Usando gli stessi valori per i parametri, il ritmo minimo per il piombo è di circa $0,65 \text{ cm/h}$, per lo zinco di circa $0,21 \text{ cm/h}$ e per il manganese di circa $0,17 \text{ cm/h}$.

La temperatura dell'elettrolito che viene misurato può essere mantenuta costante. Cambiamenti in tem-

peratura influenzano il sovrapotenziale di attivazione misurato, ad esempio una temperatura in diminuzione aumenta il sovrapotenziale misurato. Se desiderato, la cella ed il suo contenuto sono aggiustati e mantenuti ad una temperatura adatta, controllata, costante che può essere fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 20° e 75°C. Se desiderato, la temperatura costante può essere approssimativamente la stessa della temperatura dell'elettrolito nel processo di elettrodeposizione e/o nel processo di depurazione, a seconda dei casi. Se la temperatura non viene mantenuta costante, il valore del sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere corretto per le variazioni della temperatura, di modo che i risultati delle prove sono comparabili.

Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuamente ed intermittenemente e viene registrato al punto della deposizione iniziale di metallo sul catodo mobile. Per l'impiego pratico del metodo di questa invenzione, il sovrapotenziale di attivazione viene espresso come valore del sovrapotenziale misurato ad una corrente che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra circa 0,01 e 4,0 mA/cm² della zona di catodo esposta, preferibilmente nell'ambito da circa 0,1 a 0,4 mA/cm². Il sovrapotenziale di

attivazione viene registrato su di uno strumento di lettura adatto, oppure alternativamente, registrato quale funzione del tempo. I valori registrati del sovrapotenziale vengono mantenuti in un ambito preferito. Questo si ottiene effettuando delle regolazioni ai processi di depurazione e di elettrodeposizione, quando i valori del sovrapotenziale deviano dall'ambito di valori preferito.

Il sovrapotenziale di attivazione presenta valori specifici per ogni metallo a seconda della composizione dell'elettrolito. Poichè ogni composizione di elettrolito può essere depurata fino ad un livello ottimale, presenta un ambito ottimale nel contenuto dei vari agenti che influenzano la polarizzazione e presenta un ambito ottimale del contenuto in agente ed in agenti che influenzano la polarizzazione in relazione al suo contenuto in impurità, il sovrapotenziale di attivazione presenterà in modo simile un ambito di valori che è richiesto per dare i risultati ottimali desiderati. Uno qualsiasi di un certo numero di agenti adatti che influenzano la polarizzazione, noti nella tecnica, possono essere usati nel processo di elettrodeposizione di ogni metallo. Uno degli agenti che influenzano la polarizzazione più comunemente usato è la colla animale. Si è determinato che concentra-

nioni crescenti di impurità possono causare una diminuzione nel sovrapotenziale di attivazione, mentre crescenti concentrazioni di agente di polarizzazione aumentano il sovrapotenziale e concentrazioni crescenti di agente di depolarizzazione diminuiscono il sovrapotenziale. Se il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato nella depurazione dell'elettrolito è troppo basso, la concentrazione di impurità è troppo elevata per un recupero ottimale di metallo nel processo di elettrodeposizione. Perciò, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di depurazione, e deviazioni da un funzionamento ottimale possono essere corretto regolando il processo di depurazione in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione, per cui la concentrazione di impurità viene abbassata. Un elettrolito insufficientemente depurato può essere ulteriormente depurato in una fase addizionale di depurazione o tramite la ricircolazione nel processo di depurazione. Ad esempio, nella estrazione elettrolitica di zinco, la corrosione del processo di depurazione della polvere di zinco può essere eliminata aggiungendo la temperatura del processo di depurazione, la durata del processo di purificazione, aumentando la quantità di pol-

vere di zinco usate, oppure aumentando la quantità di un agente di depolarizzazione come antimonio, rame o arsenico presente in forma ionica nell'elettrolito.

Se il sovrapotenziale di attivazione misurato per l'elettrolito nel processo di elettrodeposizione è troppo basso, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito è insufficiente per controllare la deposizione di metallo catodico adeguatamente oppure la concentrazione di impurità è troppo elevata rispetto alla concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione. D'altra parte, se il valore è troppo elevato, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione è troppo elevata e si verificano come risultato una perdita in efficacia ed un deposito più ruvido del metallo. Così, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di elettrodeposizione, e deviazioni dal funzionamento ottimale possono essere corrette cambiando la concentrazione ed il carattere del o degli agenti che influenzano la polarizzazione, oppure cambiando il rapporto di concentrazione fra l'agente o gli agenti che influenzano la polarizzazione e le impurità nell'elettrolito, come richiesto in relazione a valori del sovra-

potenziale di attivazione. Un cambiamento nella concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione può essere effettuato in un modo adatto, come per esempio aumentando o diminuendo il ritmo di addizione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito. Una diminuzione nella concentrazione di impurità può essere ottenuta a mezzo di una depurazione più efficace dell'elettrolito prima del processo di elettrodeposizione. Nel caso della presenza di una concentrazione troppo elevata di agente od agenti che influenzano la polarizzazione, può essere adottato un provvedimento correttivo anche aggiungendo all'elettrolito un agente di caratteristiche opposte di influenza sulla polarizzazione, in modo controllato, per portare il titolo di concentrazione delle impurità e degli agenti che influenzano la polarizzazione al valore corretto. L'aggiunta di un agente di depolarizzazione, se necessario, può essere convenientemente effettuata tramite l'aggiunta controllata di un sale di metallo che agisce come agente di depolarizzazione, la quale aggiunta serve per correggere il titolo della concentrazione impurità/agenti di polarizzazione. Ad esempio, nell'estrazione per elettrolisi dello zinco, può essere aggiunto antimonio in forma ionica quale agente di depolarizzazione.

Il metodo dell'invenzione presenta un certo numero di applicazioni in processi per l'elettrodeposizione di metalli. Così questo metodo può essere usato prima, durante e dopo la depurazione di un elettrolito e prima, durante e dopo l'elettrodeposizione di metallo dall'elettrolito.

Ad esempio, nella depurazione di zinco, l'elettrolito di solfato nella estrazione elettrolitica di zinco, il metodo può essere usato per determinare il grado dell'asportazione dell'ossido di ferro ed il grado della asportazione, tramite ossidi di ferro, di impurità come arsenico, antimonio e germanio.

Nel processo di elettrodeposizione, il metodo può essere usato vantaggiosamente per determinare la quantità richiesta di agente o di agenti che influenzano la polarizzazione da soli ed in relazione alla concentrazione di impurità, la quantità richiesta di impurità in relazione alla concentrazione di agente o di agenti, che influenzano la polarizzazione, la necessità di regolazioni nell'alimentazione di elettrolito ed all'elettrolito nel processo e la qualità dell'elettrolito rimesso in circolo.

L'invenzione verrà ora descritta alla scorta dei seguenti esempi non limitati ivi.

Nel seguenti esempi, valori del sovrapotenziale

di attivazione sono stati misurati usando una cella di prova presentante un volume campione di 500 ml. Un volume di elettrolito venne fatto passare attraverso la cella. Immersi nell'elettrolito nella cella erano un catodo mobile consistente di un filo contenuto in e fatto avanzare attraverso un supporto di catodo stazionario posizionato in modo fisso nella cella permettendo che $0,25 \text{ cm}^2$ del catodo rimanessero esposti all'elettrolito, un anodo ed un SCE posizionato fra il catodo e l'anodo. La superficie della zona esposta del catodo mobile era distante 4 cm dalla superficie dell'anodo e la punta dell'SCE era distante 1 cm dal catodo, in modo che la punta non era in linea retta fra l'anodo e la zona esposta del catodo. La temperatura dell'elettrolito che scorreva attraverso la cella di prova veniva controllata al valore desiderato. L'anodo ed il catodo mobile erano collegati ad una sorgente di corrente costante ed il SCE ed il catodo erano collegati ai mezzi di misurazione per il sovrappotenziale di attivazione usando un voltmetro con indicazione digitale ed un registratore. Una corrente continua veniva applicata per causare la deposizione anodica di metallo sul catodo mobile ed i valori del sovrappotenziale di attivazione sono stati misurati e registrati. La dimensione della zona di superficie del

catodo esposta coperta di metallo era 0,1.

Esempio 1

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di rame. Valori del sovrappotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di $1,19 \text{ mm}$ di diametro in lega di alluminio N° 1100 con un rapporto fra lunghezza ed area di superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato essere $1,09 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto del catodo a 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con 0,75% di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 ml/min . I valori del sovrappotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di rame conteneva 20 g/L di rame e 150 g/L di acido solforico come pure quantità aggiunte variabili di colla, cloruro e antimonio.

Il processo di elettrodeposizione venne effettuato ad una densità di corrente di 400 A/m^2 per un periodo di 24 ore. Dopo il tempo di deposizione di 24

ore, il deposito venne analizzato per quanto riguardava la qualità di superficie e la sua duttilità. La duttilità venne giudicata a mezzo del numero di volte che si poteva piegare di 180° il deposito prima che esso mostrasse incrinature. Le quantità di additivi nell'elettrolito, la media dei valori registrati del sovrapotenziale di attivazione per ogni composizione di elettrolito, e le qualità del rame elettrodeposi-
tato sono indicate nella Tabella I.

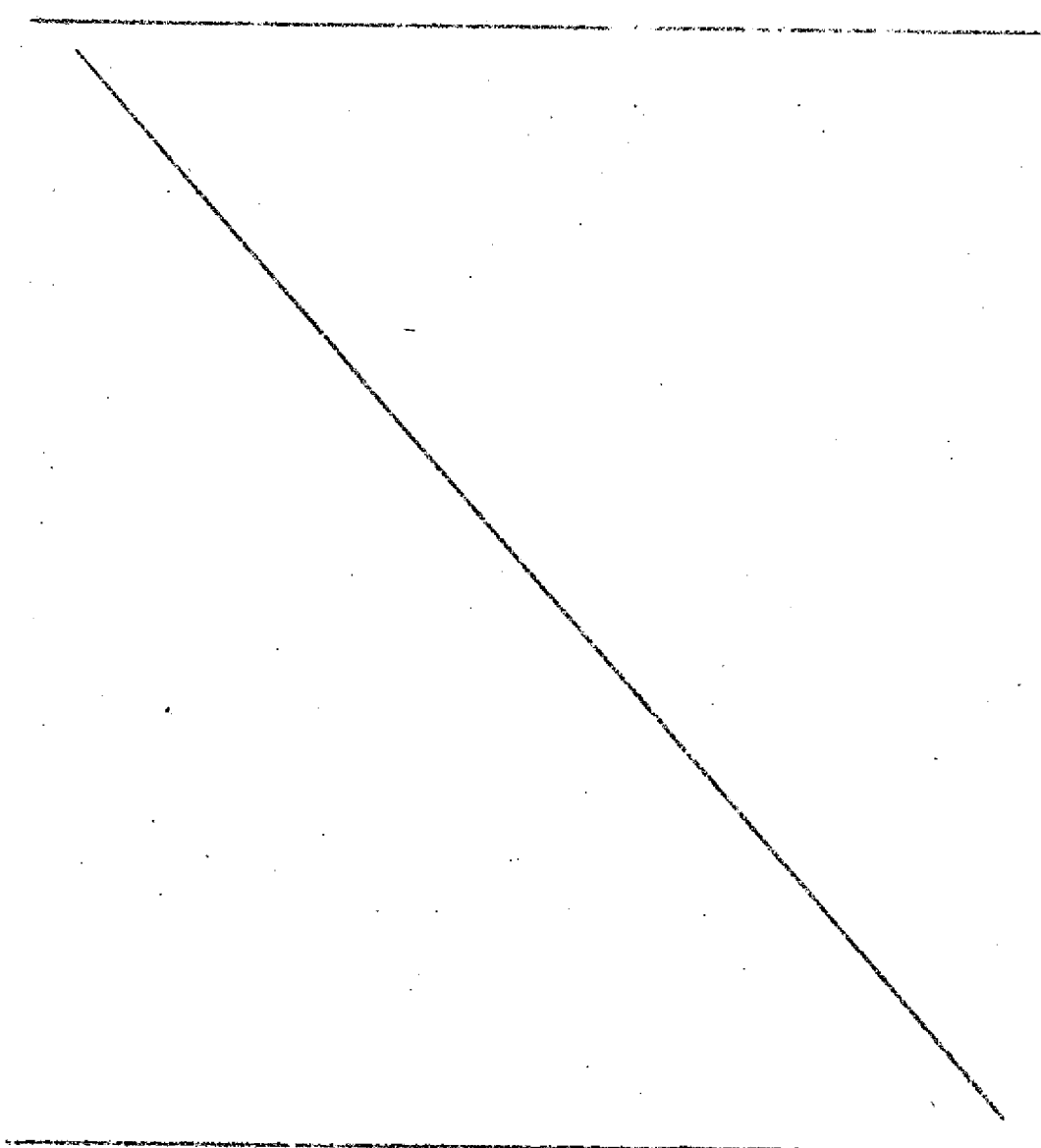


TABELLA 1

Prova No.	Aggiunte colla mg/L	all'elettrolito Cl ⁻ mg/L	ioni Sb mg/L	Sovrapotenziale di attivazione mV	Duttilità N° flessioni di 180°	Natura del Deposito
1	0	-	-	118	10	ruvido
2	2,5	-	-	122	15	ruvido
3	5,0	-	-	132	14	liscio
4	7,5	-	-	140	20	liscio
5	10	-	-	142	15	ruvido
6	20	-	-	150	16	ruvido
7	0	1	-	129	29	ruvido
8	0	10	-	140	25	ruvido
9	0	30	-	145	10	ruvido
10	5	1	-	140	6	liscio
11	7,5	1	-	143	7	ruvido
12	5	10	-	180	7	ruvido
13	5	30	-	182	10	ruvido
14	0	-	300	118	12	ruvido
15	2,5	-	300	125	7	liscio
16	5	-	300	128	22	liscio
17	10	-	300	153	18	ruvido
18	20	-	300	164	7	ruvido
19	0	10	300	140	25	ruvido
20	5	10	300	178	23	liscio
21	30	10	300	203	11	ruvido
22	5	1	300	136	11	liscio
23	5	30	300	181	13	liscio
24	5	30	20	180	16	liscio

I risultati delle prove 1-6 mostrano che i valori per il sovrappotenziale di attivazione dipendono con quantità essenziali di colla nell'elettrolito. Per ottenere un deposito liscio, il sovrappotenziale di attivazione dovrebbe essere controllato nell'ambito di circa 130 a 140 mV e la quantità di colla nell'elettrolito dovrebbe essere regolata quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione si trova al di fuori di questo ambito.

I risultati delle prove 7-13 mostrano che la presenza di cloruro nell'elettrolito porta a depositi ruvidi, a quelli con l'addizionale presenza di colla diventano anche meno duttili.

I risultati nelle prove 14-18 mostrano che, quando un elettrolito contiene untrace e quantità essenziali di colla, i valori del sovrappotenziale dipendono, da i risultati delle prove di duttilità del deposito diventano irregolari cioè variabili. Per ovviare a questo comportamento irregolare, dovrebbe essere presente anche cloruro. Come si può vedere dai risultati delle prove 19-24, la presenza di circa 10 mg/L di cloruro e una dose di 5 mg/L di colla dà depositi lisci e duttili, in presenza di untrace. In un 10% di cloruro, i valori del sovrappotenziale di attivazione sono circa 130 mV e il deposito può essere regolato

lato all'incirca a questo valore effettuando con giudizio regolazioni alle concentrazioni sia di colla o di cloruro e di anidride.

Esempio 2

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare la elettrodeposizione di manganese. I valori di sovrapotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di $1,19 \text{ mm}$ di diametro di una lega di alluminio N° 1100, presentante un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in $0,92 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 ml/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di manganese conteneva 45 g/L di solfato di manganese, 135 g/L di solfato di ammonio e $0,1 \text{ g/L}$ di anidride solforosa come pure tracce variabili aggiunte di colla, rame, nichel, zinco ed antimonio. Il pH dell'elettrolito era $7,6$. L'elettrode-

posizione di manganese ad una densità di corrente di 400 A/m^2 richiede la presenza di 8 a 16 mg di colla per litro di elettrolito depurato, per ottenere l'efficacia ottimale di corrente e depositi lisci. I valori del sovrapotenziale di attivazione per l'elettrolito con aggiunte specifiche sono indicati nella Tabella II.

Tabella II

Aggiunte all'elettrolito in mg/l					Avverspotenziale di Attivazione in mV
colla	Cu	Ni	Zn	Sb	
0	-	-	-	-	165
4	-	-	-	-	172
8	-	-	-	-	174
12	-	-	-	-	179
16	-	-	-	-	183
20	-	-	-	-	190
24	-	-	-	-	196
0	5	-	-	-	155
0	10	-	-	-	151
16	10	-	-	-	151
0	-	1	-	-	168
0	-	2	-	-	166
16	-	2	-	-	183
16	10	2	-	-	158
0	-	-	0,5	-	168
0	-	-	1	-	164
16	-	-	1	-	178
0	-	-	-	1	166
0	-	-	-	10	160
0	-	-	-	25	137
8	-	-	-	25	139
20	-	-	-	25	139
50	-	-	-	25	143
16	-	-	1	1	172
16	-	-	1	10	164

Dai risultati riportati in tabella si può vedere che la colla agisce quale agente di polarizzazione, che il rame, lo zinco e l'antimonio agiscono quali agenti di depolarizzazione e che il nichel è sostanzialmente inattivo. Così quantità crescenti di colla hanno l'effetto di aumentare i valori del sovrappotenziale di attivazione mentre rame, zinco ed antimonio hanno l'effetto opposto. I risultati indicano anche che i livelli di colla ottimali in elettrolito depurato da 8 a 16 mg/L portano a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito fra 174 e 183 mV, e che la quantità di colla deve essere aumentata quando agenti di depolarizzazione (impurità) sono presenti in piccole concentrazioni per ritornare a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito desiderato fra 174 e 183. Quando sono presenti concentrazioni di impurità più elevate di alcuni mg/L, il processo per la depurazione dell'elettrolito dovrebbe essere aumentato. In questo contesto si deduce anche dai risultati di prova che l'efficacia del processo di depurazione può essere controllata vantaggiosamente anche tramite la misurazione del sovrappotenziale di attivazione dell'elettrolito.

Esempio 3

Questo esempio illustra come le misurazioni del

sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di nichel. I valori del sovrapotenziale di attivazione vennero misurati a 55°C usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1 mA/cm^2 . Il catodo era un filo di rame di 1,19 mm con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in 0,98 cm/h. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto di catodo ad un ritmo di 160 cm/h. L'anodo era un anodo di piombo con 0,75% di argento.

La temperatura dell'elettrolito era di 55°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 mL/min. I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito conteneva 50 g/L di nichel come solfato di nichel, 40 g/L di acido solforico, 90 g/L di cloruro di sodio e 16 g/L di acido borico come pure quantità variabili di colla o lauril solfato di sodio. Il lauril solfato di sodio è un agente di addizione nella estrazione elettrolitica di nichel per impedire che si formino caverne nel nichel depositato e la colla viene aggiunta nell'elettroplaccatura di nichel quale agente di livellazione. I risultati sono indicati nella Tabella III.

TABELLA III

Aggiunte all'elettrolito in mg/L		Sovrapotenziale di
Sodio	Colla	attivazione in mV
lauril solfato		
0	-	70
5	-	50
20	-	44
-	0	70
-	5	84
-	50	93

Si può vedere dai risultati che il lauril solfato di sodio agisce quale agente di depolarizzazione e, se presente in quantità crescenti, abbassa i valori del sovrappotenziale di attivazione, e che la colla agisce quale agente di polarizzazione e, se presente in quantità crescenti, aumenta i valori del sovrappotenziale di attivazione. I valori del sovrappotenziale di attivazione possono essere mantenuti a valori desiderati regolando la concentrazione dell'agente di addizione che cambia la polarizzazione.

Esempio 4

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di piombo. I valori del sovrappotenziale di attivazione vengono misu-

retti usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di rame di un diametro di $1,19 \text{ mm}$ con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato in $13,8 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto di catodo ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento.

La temperatura dell'elettrolito era di 40°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 mL/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di fluosilicato di piombo conteneva 75 g/L di piombo quale fluosilicato di piombo, 90 g/L di acido fluosilicico come pure quantità variabili di ECA (estratto di Aloe), sulfonato di lignina e metossolfato di sodio. Elettrolisi venne effettuata per 24 ore a 200 A/m^2 ed a 40°C usando elettrodi a lingotti di piombo per ottenere un deposito di piombo. La qualità del deposito di piombo venne determinata.

Le aggiunte all'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione e la natura del deposito di piombo per ogni prova sono indicati nella Tabella IV.

TABELLA IV

Aggiunta all'Elettrolito			Sovrapotenziale	Natura del
ECA	Sulfonato	Tiosolfato	di Attivazione	Deposito
mg/L	di lignina	di sodio		
	mg/L	mg/L	mV	
0	0	0	16	ruvido
0	4	0	35	ruvido
0,5	4	0	40	ruvido
1,0	4	0	43	ruvido
1,5	4	0	46	liscio
2,0	4	0	52	liscio
3,0	4	0	58	ruvido
3,0	4	50	18	ruvido

Dai risultati nella Tabella IV si può vedere che sia l'ECA che il sulfonato di lignina agiscono quali agenti di polarizzazione ed il tiosolfato di sodio agisce quale agente di depolarizzazione. Nell'elettrodeposizione di piombo, la quantità di sulfonato di lignina viene normalmente mantenuta essenzialmente costante, mentre la quantità di ECA viene regolata per mantenere il sovrappotenziale di attivazione nell'ambito desiderato fra 45 e 55 mV, per ottenere un deposito di piombo liscio ed uniforme cioè livellato. Quando i valori desiderati del sovrappotenziale di attivazione vengono superati, può essere aggiunto tiosolfato di sodio per ritornare ai valori del sovrappotenziale di

attivazione entro l'ambito desiderato.

Questi esempi si riferiscono alla estrazione elettrolitica di zinco. Il catodo mobile era un filo di diametro 1,19 mm di lega di alluminio L°4043, con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. L'anodo era una lega di piombo-argento contenente 0,75% di argento. Il ritmo minimo per il movimento del catodo venne calcolato in 1,06 cm/h.

Esempio 5

Questo esempio illustra gli effetti di variazioni nei valori della corrente applicata, espressa quale densità di corrente, della velocità del filo catodico, della temperatura dell'elettrolito e della velocità di flusso dell'elettrolito. Una certa quantità di elettrolito dell'impianto venne analizzata e regolata a 55 g/L di Zn e 150 g/L H_2SO_4 . L'elettrolito regolato conteneva anche 0,01 mg/L di Sb, 0,03 mg/L di Cu, 0,1 mg/L di Co, 0,1 mg/L di Ni, 0,005 mg/L di Ge, 0,5 mg/L di Cd, 30 mg/L di Cl e 2 mg/L di F. L'elettrolito regolato venne fatto passare continuamente attraverso la cella di prova ed il sovrapotenziale di attivazione venne misurato e registrato come descritto. I risultati sono riportati nella tabella IV A.

TABELLA IVA

Prova No.	Densità di corrente mA/cm ²	Velocità catodo mobile cm/hr	Temperatu- ra elettro- lito °C	Ritmo di flusso elettrolito ml/min	Sovrapoten- ziale di Attivazione mV
55	0,1	60	30	668	10
56	1,0	60	30	668	75
57	1,0	180	30	668	82
58	1,0	300	30	668	90
59	1,0	60	21	668	83
60	1,0	60	35	668	55
61	1,0	60	60	668	20
62	1,0	60	30	668	70
63	0,4	60	30	668	35
64	2,0	60	30	668	75
65	4,0	60	30	668	115

I risultati indicano chiaramente l'effetto delle variabili nel metodo e la necessità di usare condizioni normalizzate per l'impiego pratico.

Esempio 6

Questo esempio illustra gli effetti di quantità variabili di antimonio, germanio, cobalto e colla aggiunti, per regolare l'elettrolito con la composizione come nell'esempio 5. Il sovrapotenziale di attivazione venne misurato usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1,0 mA/cm², una ve-

locità del cado di 160 cm/hr, una temperatura del-
l'elettrolito di 35°C ed una velocità di flusso del-
l'elettrolito di 660 ml/min. I valori del sovrapoten-
ziale di attivazione misurato vengono registrati su
di un registratore X-Y. I risultati sono riportati
nella Tabella V. Nella Tabella, i valori del sovrapo-
tenziale rappresentano il valore medio registrato.

TABELLA V

Prova No.	Aggiunte, in mg/L				Sovrapotenziale di Attivazione mV
	Cella	Sb	Ge	Co	
66	0	0	0	0	30
67	10	0	0	0	98
68	20	0	0	0	110
69	30	0	0	0	120
70	0	0,02	0	0	58
71	10	0,02	0	0	89
72	20	0,02	0	0	106
73	30	0,02	0	0	109
74	0	0,04	0	0	53
75	10	0,04	0	0	90
76	30	0,04	0	0	96
77	5	0,06	0	0	76
78	0	0,08	0	0	50
79	10	0,08	0	0	78
80	30	0,08	0	0	83
81	0	0	0,04	0	70
82	30	0	0,04	0	116
83	0	0,04	0	2,0	55
84	30	0,04	0	2,0	105

I risultati indicano che concentrazioni crescenti di colla aumentano il sovrappotenziale di attivazione e che concentrazioni crescenti di impurezza diminuiscono

scono il sovrapotenziale di attivazione di zinco.

Esempio 7

Questo esempio illustra che concentrazioni crescenti di colla sono richieste per dare un buon rendimento di corrente quando sono presenti concentrazioni di impurità crescenti nell'elettrolito e che esistono ambiti ottimali per concentrazioni di colla in relazione alle concentrazioni di impurità per dare rendimenti in corrente più elevati. Campioni di elettrolito dell'impianto regolati come usati nell'esempio 6, ai quali vennero aggiunte quantità variabili di colla e di antimonio e/o cobalto, vennero aggiunti come tartrato di potassio antimonio e solfato di cobalto, rispettivamente, vennero assoggettati all'elettrolisi in una cella ad una densità di corrente di 400 A/m^2 a 35°C per 24 ore. L'efficacia in corrente per la deposizione di zinco venne determinata determinando il rapporto fra il peso dello zinco depositato ed il peso calcolato basato sulla quantità totale di corrente fatta passare attraverso la cella per la deposizione di zinco. I risultati sono indicati nella Tabella VI.

TABELLA VI

Prova	Colla aggiunta in mg/L		0	10	15	20	25	30	40	45	50
No.	Sb aggiunt to in mg/L	Co aggiunt to in mg/L	Rendimenti di corrente in %								
85	0,01	0	88	92	91	90	89	88	87	87	85
86	0,03	0	79	90	92	93	92	91	89	88	87
87	0,05	0	56	86	90	92	93	93	92	91	88
88	0,07	0	43	72	81	85	89	92	93	92	89
89	0,01	0,05	89	92	92	91	90	89	88	87	85
90	0,01	2	88	92	92	92	92	91	91	90	89
91	0,01	5	65	87	92	92	92	92	92	92	91
92	0,01	5 [≡]	-	43	74	82	82	81	79	77	75
93	0,03	0,05	80	90	92	93	93	91	90	88	86
94	0,03	1	40	74	85	92	94	93	92	91	89
95	0,03	5	-	58	74	87	92	94	94	93	90
96	0,03	5 [≡]	-	-	-	40	72	82	83	83	78

[≡] deposito di 48 ore

Dai risultati riportati in Tabella è evidente che per ogni concentrazione di antimonio era richiesto un ambito ristretto corrispondente di concentrazioni di colla per dare i rendimenti più elevati possibili di corrente. I rendimenti di corrente diminuivano per concentrazioni troppo basse e troppo elevate di colla. Perciò esiste un ambito di concentrazioni di colla ottimali per ogni concentrazione di anti-

monio. In modo simile, quando sono presenti antimonio e cobalto, sono richieste aggiunte di colla per agire contro gli effetti dannosi di queste impurità ed esistono concentrazioni di colla ottimali per ogni concentrazione di antimonio e cobalto. Le concentrazioni ottimali di colla erano le stesse per depositi di 48 ore come per quelli di 24 ore, ma i rendimenti di corrente erano diminuiti.

Esempio 8

Valori del sovrapotenziale di attivazione per concentrazioni di colla ed impurità ottenuti nelle prove come illustrato negli esempi 5 e 6 e nelle Tabelle IV e V vennero combinati con le gamme di rendimenti massimi di corrente per combinazioni di concentrazioni di colla ed impurità ottenute nelle prove, come illustrato nell'esempio 7 e Tabella VI. Perciò le seguenti gamme di valori per rendimento di corrente ottimale vennero ottenute in relazione ai rapporti fra colla ed impurità come indicato dai valori del sovrapotenziale di attivazione. Queste gamme di valori sono indicate nella Tabella VII.

TABELLA VII

Sovrapotenziale di
attivazione in mV

Gamma di rendimento
di corrente in %

75	75-83
80	79-86
85	83-89
90	86-91
95	88-93
100	90-94
105	90-94
110	89-93
115	87-92
120	86-89
125	83-87

Dalle cifre nella Tabella si può vedere che gli
ambiti di rendimenti più elevati di corrente vengono
ottenuti quando il sovrappotenziale di attivazione vie-
ne mantenuto nell'ambito fra 90 e 115 mV, misurato a
35°C.

Esempio 9

Questo esempio mostra che le misurazioni del so-
vrappotenziale di attivazione possono essere usate per
determinare se nell'elettrolito esiste la giusta con-
centrazione di colla rispetto alla concentrazione di
impurità e quali cambiamenti sono richiesti nella con-

concentrazione di colla per rendere ottimale il processo di estrazione elettrolitica di zinco. Usando lo stesso elettrolito come usato negli esempi precedenti, le prove descritte nell'esempio 6 vennero ripetute, i rendimenti di corrente vennero determinati come nell'esempio 7 ed i risultati combinati come illustrato nell'esempio 8. Usando i risultati delle prove secondo questo esempio, venne determinato il cambiamento richiesto nella concentrazione di colla in mg/l. ai valori misurati per il sovrapotenziale di attivazione, per ottenere il valore ottimale per il rendimento di corrente nel processo elettrolitico. I dati presentati nella Tabella VIII mostrano il programma per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco, apportando cambiamenti specifici nella concentrazione di colla nell'elettrolito di zinco.

TABELLA VIII

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV a 35°C

Cambiamento richiesto nella concentrazione di colla in g/L per rendimento di corrente ottimale

75	aumento 9
80	aumento 7
85	aumento 5
90	aumento 3
95	aumento 1
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	riduzione 1
115	riduzione 3
120	riduzione 5
125	riduzione 7
130	riduzione 9

Esempio 10

Questo esempio mostra che antimonio può essere usato in relazione ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco ad un rendimento di corrente ottimale.

In una serie di celle di separazione elettrolitica, usando un elettrolito di solfato di zinco acido, presentante la composizione regolata come data nell'e-

sempio 5, vengono aggiunti sia colla che antimonio. La colla viene aggiunta all'elettrolito ad un ritmo costante di 20 mg/L, mentre l'antimonio viene aggiunto normalmente ad un ritmo di 0,04 mg/L.

Usando l'elettrolito e le aggiunte indicate sopra di colla ed antimonio, i sovrapotenziali di attivazione ed i rendimenti di corrente vennero determinati come nell'esempio 9. Valori ottimali per rendimenti di corrente vennero raggiunti con sovrapotenziali di attivazione di 100 a 105 mV. Usando i risultati di queste determinazioni, i cambiamenti richiesti nelle concentrazioni di antimonio nell'elettrolito in mg/L vennero determinati in valori misurati per il sovrapotenziale di attivazione per ottenere il valore ottimale per il rendimento di corrente nel processo elettrolitico. Il programma di controllo è dato nella Tabella IX.

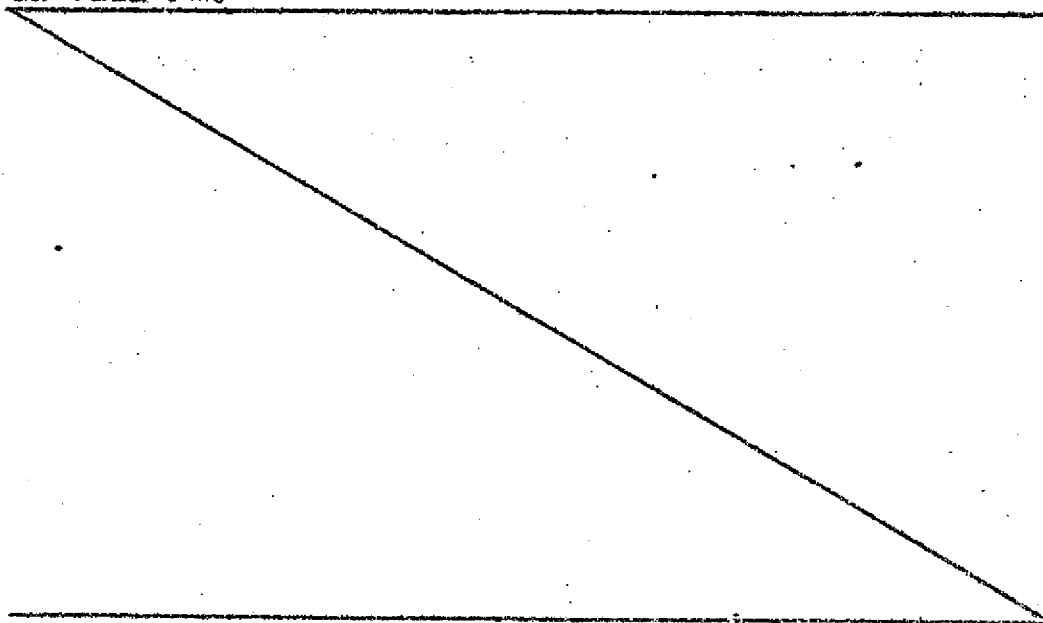


TABELLA IX

Sovrapotenziale di
attivazione misur
to in mV

Cambiamento richiesto
nella concentrazione
di antimonio in mg/L
per rendimento di cor
rente ottimale

85	riduzione 0,03
90	riduzione 0,02
95	riduzione 0,01
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	aumento 0,01
115	aumento 0,02
120	aumento 0,03

Esempio 11

Questo esempio mostra che l'asportazione cioè la
eliminazione di impurità da un elettrolito neutro di
zinco per cementazione con polvere di zinco può essere
controllata tramite misurazioni di sovrapotenziale di
attivazione. Un elettrolito di impianto non puro venne
assoggettato alla depurazione con varie quantità di
polvere di zinco aggiunte all'elettrolito contenente
antimonio aggiunto precedentemente quale tartrato di
potassio antimonio in quantità variabili. La cemen-
tazione venne effettuata a 50°C con agitazione ed usan-
do un periodo di ritenzione di 1 ora. Un litro di e-
lettrolito depurato venne filtrato e raffreddato a 35°C.

Il fuso venne poi fatto passare attraverso la cella di prova per la misurazione del sovrapotenziale di attivazione. L'elettrolito depurato venne analizzato per determinare le concentrazioni di impurità. I risultati sono riportati nella Tabella X.

TABELLA X

Sb aggiunto in mg/L	Polvere di zinco aggiunta in g/L	Sovrapoten- ziale di attivazione in mV	Impurità nell'elettrolito depurato in mg/L				
			Cd	Cu	Co	Ni	Sb
0,75	0	34	200	3,5	1,6	1,8	0,75
0,75	0,5	48	21	4,1	0,3	0,9	0,09
0,75	1,0	64	12	3,4	0,3	0,5	0,05
0,75	1,5	74	3,9	1,3	0,2	0,6	0,04
0,75	2,0	76	1,9	1,0	0,2	0,4	0,03
0,75	2,5	88	0,4	0,8	0,3	0,3	0,03
0,75	3,0	94	0,3	0,6	0,2	0,2	0,02
0,25	2,0	70	2,2	0,5	0,2	0,1	0,07
0,50	2,0	74	2,2	0,6	0,1	0,1	0,03
1,00	2,0	85	0,6	0,6	0,1	0,1	0,02

Esempio 12

Questo esempio mostra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione come quelle date nell'Esempio 11 possono essere usate per determinare quali correzioni devono essere apportate al processo per controllare le variabili come addizionali di polver-

re di zinco o di antimonio, per rendere ottimale la depurazione della polvere di zinco nell'elettrolito. I dati presentati nella Tabella XI mostrano il programma per controllare il processo di depurazione della polvere di zinco apportando cambiamenti specifici nelle addizioni di polvere di zinco o di sale di antimonio all'elettrolito di zinco durante la depurazione, se il sovrappotenziale di attivazione misurato indica che la depurazione non si è svolta completamente.

TABELLA XI

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV per elettrolito neutro	Aggiunte richieste di	
	polvere di zinco (g/L)	Sb (mg/L)
80	0	0
75	0	0
70	0,3	0,1
65	0,6	0,2
60	0,9	0,3
55	1,2	0,4
50	1,5	0,5
45	1,8	0,5
40	2,1	0,5

RIVENDICAZIONI

1. Un metodo per controllare un processo per la elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto meto-

do comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile cioè che avanza, presentando una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una corrente bassa agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo mettendo in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo definito quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

2. Un metodo per controllare un processo per la elettrodeposizione di metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influenza la polarizzazione, detto metodo comprendente

le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati con detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo ponendo in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e di regolare la concentrazione di detto agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito, per ottenere un rendimento ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

3. Un metodo per controllare un processo per le

elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed almeno un agente che influenza la polarizzazione, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo nobile rappresentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detto elettrodo essendo immerso in detto campione, una sorgente di corrente costante e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare una deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto di deposizione iniziale di detto metallo; di mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto al rapporto di concentrazione fra impurità e detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e di regolare il titolo della concentrazione nell'elettrolito per ottenere un rendimento ottimale e depositi di metallo uniformi nel processo di elettrodeposizione; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di metallo che è appena iniziata.

ta ad una copertura parziale con metallo della superficie di catodo mobile.

4. Un metodo come definito nella rivendicazione 2 o 3, in cui la concentrazione degli agenti che influenzano la polarizzazione viene regolata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche di influenza della polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influisce la polarizzazione già presente.

5. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di impurità nell'elettrolito.

6. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito.

7. Un metodo come definito nella rivendicazione 6, in cui la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione viene cambiata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche influenzanti la polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influenza la polarizzazione

già presente.

8. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di densità di corrente corrispondente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

9. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detta corrente bassa presenta un valore costante.

10. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuativamente.

11. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il sovrapotenziale di attivazione viene misurato in modo intermittente.

12. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto campione di elettrolito viene mantenuto in movimento.

13. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto campione di elettrolito viene mantenuto in moto facendo passare continuamente un flusso di elettrolito attraverso detta cella di prova.

14. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il valore di detta corrente che è sufficiente per provocare la deposizione iniziale di

metallc, è sufficiente per causare la copertura con metallo depositato di non più del 10 al 30% della zona di superficie del catodo mobile esposta all'elettrolito.

15. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare ad un ritmo sostanzialmente costante.

16. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente.

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare in modo intermittente.

18. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo essenzialmente costante, detto ritmo essenzialmente costante essendo almeno uguale ad un ritmo minimo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h.}$$

dove:

a. rappresenta i rapporti fra lunghezza del
catodo e superficie, in cm/cm²;

b. rappresenta i rapporti fra spessore, in cm/cm²;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene depositato, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta con metallo;

y rappresenta il peso del metallo depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

19. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo essendo nell'ambito fra 10 e 500 volte il ritmo minimo, detto ritmo minimo essendo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza e superficie di catodo, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta

di metallo;

γ rappresenta il peso del metallo depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

20. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito nella cella di prova viene tenuto ad una temperatura sostanzialmente costante ed in cui la temperatura costante scelta è compresa fra 20°C e 75°C .

21. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito a base di solfato ed in cui il catodo mobile nella cella di prova è un filo di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio adatte.

22. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito a base di solfato ed in cui il catodo mobile nella cella di prova è un nastro o striscia di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio adatte.

23. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui gli elettrodi sono posizionati nella cella in relazione fissa l'uno rispetto all'altro.

24. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui la misurazione del sovrapotenziale di attivazione viene effettuata registrando valori di detto sovrapotenziale di attivazione in funzione del

di tempo.

25. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto metallo è scelto fra zinco, rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio e platino.

26. Un metodo come rivendicato nella rivendicazione 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra zinco, rame, manganese o nichel, e l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale.

27. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra piombo e nichel, ed il catodo mobile è un filo di rame.

28. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo è scelto fra zinco, rame e manganese e detto catodo mobile è un filo di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio.

29. Un metodo come definito nella rivendicazione 5, nel quale il metallo che viene fatto depositare è zinco e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di sodio nel l'elettrolito.

30. Un metodo come definito nella rivendicazione

6, nel quale il metallo che viene fatto depositare è zinco e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione efficace di agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito.

31. Un metodo come definito nella rivendicazione 30, nel quale l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale.

32. Un metodo secondo la rivendicazione 31, nel quale il titolo di concentrazione viene regolato aggustando la concentrazione di colla ad un valore al quale il sovrapotenziale di attivazione, misurato ad una temperatura fra 25°C e 40°C, si trova nell'ambito fra 70 e 150 millivolt, e nel quale il sovrapotenziale di attivazione viene misurato ad un basso valore di corrente continua, che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 A/cm², rispetto alla zona esposta del catodo mobile.

33. Un metodo secondo la rivendicazione 32, nel quale il valore della densità di corrente corrispondente è nell'ambito fra 0,1 e 0,4 A/cm².

34. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, nel quale il titolo di concentrazione nell'elettrolito viene regolato cambiando simultaneamente la concentrazione delle impurità e la concentrazione del

to almeno un agente che influenza la polarizzazione.

35. Un metodo come definito nella rivendicazione 32 o 33, nel quale la concentrazione di colla viene aumentata quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione scende sotto all'incirca 70 mV, e nel quale la concentrazione di colla viene diminuita quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione sale sopra i 150 mV.

36. Un metodo come definito nella rivendicazione 5, nel quale il metallo che viene depositato è zinco, l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale, e l'impurità è antimonio sciolto, e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato regolando la concentrazione di antimonio ad un valore al quale il sovrappotenziale di attivazione, misurato ad una temperatura fra 25°C e 40°C, si trova nell'ambito fra 70 a 150 millivolt, e nel quale il sovrappotenziale di attivazione viene misurato ad un basso valore di corrente continua corrispondente ad una densità di corrente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 A/cm², rispetto alla zona esposta del catodo mobile.

37. Un metodo come definito nella rivendicazione 36, nel quale il valore della densità di corrente corrispondente è nell'ambito fra 0,1 e 1,0 A/cm².

38. Un metodo come definito nella rivendicazione

ne 32 o 33, nel quale la concentrazione di antimonio viene aumentata quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione scende al di sotto di circa 70 mV, e nel quale la concentrazione di antimonio viene diminuita quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione sale al di sopra di 150 mV.

FIRENZE 25 LUG. 1980

UFFICIO TECNICO ING. A. MANNUCCI

PER INCARICO



UFFICIALE ROGANTE

Coffellini

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

OFFICIO B-7771

Si certifica che i documenti qui allegati e datati id
tificanti come copia autentiche dei documenti depositati presso l'Ufficio Brevetti del Canada.

Descrizione come originariamente depositata con Domanda di Brevetto U. di serie 332.698, il 27 luglio 1929 di Robert C. Kerby, per "METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DELL'ELETTRICITA' DI SOURCE DI ZINCO".

La testimonianza di quanto sopra ho firmato e fatto
porre il sigillo dell'Ufficio Brevetti a Roma (Cassa
da) il 10/4/1980

F. to A. Picca

Funzionamento per le certificazioni

Family:

RIASSUNTO DELLA DESCRIZIONE

Vengono descritti un metodo ed un apparecchio per il controllo di un procedimento per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed agenti additivi. Il metodo ed apparecchio includono un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo ed un elettrodo di riferimento immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente agli elettrodi. Agli elettrodi nella cella di prova viene applicata una bassa corrente controllata, per misurare il sovrapotenziale di attivazione fra il catodo e l'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato al punto di deposizione incipiente dello zinco e viene messo in relazione alla concentrazione di impurità ed agli agenti additivi nel campione. I procedimenti per la depurazione dell'elettrolito di solfato di zinco e per il recupero di zinco dall'elettrolito di solfato di zinco vengono conseguentemente adattati in relazione al valore misurato del sovrapotenziale di attivazione, per ottenere un recupero di zinco ottimale.

La presente invenzione si riferisce ad un meto-

do e ad un apparecchio per determinare continuamente la qualità dello elettrolito di solfato di zinco e, più particolarmente, ad un metodo per misurare il sovrappotenziale di attivazione di deposizione di zinco su alluminio e per controllare la depurazione dello elettrolito ed i procedimenti di estrazione per elettrolisi, in responso a deviazioni di valori registrati del sovrappotenziale rispetto ai valori desiderati, e ad un apparecchio per applicare tale metodo.

In processi per l'estrazione per elettrolisi di zinco da soluzioni di solfato di zinco, impurità come antimonio, germanio, rame, nichel, cobalto, ferro, cadmio e piombo, se presenti al di sopra di un certo limite critico di concentrazione, provocano un ritorno in soluzione dello zinco depositato ed una corrispondente diminuzione del rendimento in corrente della deposizione dello zinco. Per ridurre la concentrazione di impurità nell'elettrolito fino ad entità minime desiderate e ridurre così ad un minimo questi effetti, può essere impiegato, prima dell'elettrolisi, un complesso processo di depurazione che comprende generalmente una precipitazione di ossido di ferro ed un trattamento con polvere di zinco. Oltre alla depurazione, vengono aggiunti all'elettrolito additivi di polarizzazione come colla per ridurre gli effetti

delle impurità residue nonché per formare depositi li-
sci ed uniformi e controllare, per quanto possibile,
lo sviluppo della evaporazione di acido.

Le procedure attualmente utilizzate per determi-
nare la purezza dell'elettrolito si basano su analisi
chimiche e su determinazioni di rendimenti di corren-
te, come la misura del contenuto di impurità, mentre
quelle usate per l'aggiunta di additivi di polarizza-
zione quale colla animale ed altro, si basano sul man-
tenimento di una concentrazione costante di additivo
nell'elettrolito, nonostante variazioni nella concen-
trazione delle impurità. Questi procedimenti portano
a variazioni nella qualità dello zinco depositato e
nel rendimento di corrente del processo di estrazio-
ne per elettrolisi.

La tecnica precedente contiene un certo numero
di riferimenti che si riferiscono a metodi per deter-
minare gli effetti di impurità, colla e altri agenti
additivi in processi di elettrodeposizione per metal-
li, e per determinare la purezza di soluzioni di sol-
fato di zinco.

Nel brevetto statunitense N°3,925,168, rilascia-
to a L.P. Costas, il 9 Dicembre 1975, vengono descritti
un metodo ed un apparecchio per determinare il
contenuto di materiale colloidale, di colla o di agen-

te di irruvidimento attivo in un bagno di placcatura di rame, stabilendo le relazioni fra densità di corrente e sovrapotenziale in soluzioni presentanti un contenuto in reagente variabile noto ed il confronto dei risultati con quello di una soluzione presentante un comportamento di placcatura ed un contenuto di agente di irruvidimento noti. Nel brevetto canadese N° 988.879 (C.J. Krauss et al) dell'11 Maggio 1976, viene esposto un metodo per determinare e controllare la tensione di polarizzazione al catodo in relazione alla densità di corrente di un elettrolito di raffinazione per piombo, in cui la pendenza della curva fra densità di corrente e tensione di polarizzazione è una misura della quantità degli agenti di addizione, ed in cui l'efficacia di agenti di addizione viene cambiata quando il voltaggio di polarizzazione al catodo raggiunge valori al di sopra del campo di valori predeterminati.

Nella letteratura pubblicata vengono citati alcuni studi che si riferiscono a metodi simili. C.L. Mantell ed altri (Trans. Met. Soc. of AIME, 236, 718-725, Maggio 1966) hanno determinato la possibilità di esecuzione di curve corrente-potenziale quale mezzo analitico per determinare soluzioni di estrazione per elettrolisi di manganese rispetto ad impurità me-

talliche. Curve di polarizzazione poste in relazione allo sviluppo di idrogeno sono risultate sensibili ad impurità metalliche che influiscono sulla superficie del catodo, con ciò cambiando il sovravoltaggio dell'idrogeno. H.S. Jennings ed altri (Metallurgical Transaction, 4, 921-926, Aprile 1973) descrivono un metodo per misurare le curve di polarizzazione catodica di soluzioni di solfato di rame contenenti quantità variabili di agenti di addizione, variando una tensione applicata e registrando la relazione fra il voltaggio e la densità di corrente. O. Vennesland ed altri (Acta Chem. Scand., 27, 3, 846-850, 1973) hanno studiato gli effetti di concentrazioni di antimonio, cobalto e beta-naftolo nell'elettrolita di solfato di zinco sulla curva corrente-potenziale cambiando il potenziale del catodo ad un ritmo programmato, registrando le curve e comparando le curve con uno standard. T.N. Anderson ed altri (Metallurgical Transaction B., 7B, 333-338, settembre 1976) trattano un metodo per misurare la concentrazione di colla in un elettrolito di raffinazione di rame, determinando le curve di scansione di polarizzazione, le quali per confronto forniscono una misura della concentrazione di colla. Secondo il brevetto statunitense N° 4,146,437 del 27 marzo 1979 (T.J. O'Keefe), viene esposto l'uso di

una misurazione di voltaggio ciclica per la valutazione di elettroliti di solfato di zinco. Diagrammi di voltaggio ciclici, che includono sia deposizione catodica sia dissoluzione anodica in porzioni nelle relazioni fra corrente e potenziale e curve di polarizzazione, vengono registrati quale mezzo per determinare approssimativamente le quantità di impurità e degli agenti additivi in elettroliti di solfato di zinco.

Questo primo gruppo di riferimenti espone metodi, nei quali il metallo viene depositato su di un elettrodo e nei quali le curve di corrente o di densità di corrente rispetto al potenziale rappresentano potenziali di polarizzazione al catodo in relazione a correnti e/o densità di correnti variabili.

T.R. Ingraham et al (Can. Met. Quarterly, 11, 2, 451-454, 1972) descrivono una misura per misurare la qualità di elettroliti di zinco per misurazione della quantità di idrogeno catodico liberato durante l'elettrodeposizione di zinco ed indicano l'efficacia cioè il rendimento di corrente tramite confronto del peso dello zinco depositato con la quantità di zinco previsto e con il ritmo dell'evoluzione cioè dello sviluppo di idrogeno. Nel brevetto statunitense N° 4,013,412 (Satoshi Mukae) del 22 marzo 1977, vie-

ne esposto un metodo per giudicare la purezza di una soluzione di solfato di zinco depurata sottoponendo un campione della soluzione all'elettrolisi, effettuando la combustione di gas generati e misurando la pressione interna nella camera di combustione, che è una misura indiretta del rendimento in corrente. M. Maja et al (J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1538-1540, 1971) e P. Benvenuti ed altri (La metallurgia Italiana, 60, 5, 417-423, 1968) descrivono metodi per la rilevazione di impurità e la misurazione della purezza di soluzioni di solfato di zinco, facendo depositare zinco e poi sciogliendo lo zinco depositato elettroliticamente e ponendo in relazione il rendimento in corrente calcolato con il contenuto di impurità.

Questo secondo gruppo di riferimenti riguarda metodi ed apparecchi per la determinazione della purezza dell'elettrolito, nei quali l'elettrolisi di soluzioni viene usata per determinare il rendimento in corrente, il quale viene susseguentemente posto in relazione con la purezza dell'elettrolito.

Nella mia domanda copendente di brevetto canadese 306.805, depositata il 5 Luglio 1978, viene esposto un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da una soluzione di solfato di zinco per l'estrazione per via elettrolitica, che compren-

de la diminuzione di un potenziale che viene applicato fra elettrodi in una cella di prova contenente un campione della soluzione, ad un ritmo costante ad una corrente sostanzialmente di zero, la misurazione del potenziale di diminuzione, la terminazione della diminuzione del potenziale ad un valore corrispondente al punto al quale lo zinco inizia a depositarsi, la determinazione del sovrapotenziale di attivazione, la comparazione del sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità e l'adattamento del processo per ottenere un recupero ottimale di zinco.

Nonostante che il metodo di cui sopra risolve la necessità di determinare per soluzioni di elettrolisi l'efficacia di corrente o per misurare potenziali di polarizzazione in relazione a correnti o densità di correnti variabili, esistono ancora alcuni svantaggi. Il metodo non è continuo ed è necessario determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione per ogni campione, diminuendo il potenziale applicato ogni volta fino a quando viene raggiunto il valore al quale lo zinco inizia a depositarsi e la densità di corrente aumenta dal suo valore sostanzialmente zero per un'ulteriore piccola diminuzione di potenziale.

E' stato trovato che non è necessario diminuire il potenziale applicato per determinare il valore del

sovrapotenziale di attivazione. Così è stato trovato che il sovrapotenziale di attivazione può essere misurato quale funzione di tempo ad una bassa corrente controllata, e che i processi di depurazione e di estrazione per elettrolisi possono essere controllati correggendo le quantità di reagenti in responso a deviazioni dei valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati per ritornare ai valori ottimali desiderati.

Il metodo e l'apparecchio della presente invenzione riguardano soluzioni di solfato di zinco, ottenute in processi per il trattamento di zinco, contenenti materie come minerali, concentrati, ecc. Questi trattamenti comprendono trattamenti termici e idro metallurgici quali l'arrostimento, la lisciviazione, la lisciviazione "in situ", la lisciviazione batterica e la lisciviazione a pressione. Tali soluzioni, che in questa domanda sono dette elettroliti di solfato di zinco, possono essere acide o neutre.

Quando un elettrolito di solfato di zinco viene assoggettato ad una bassa corrente controllata applicata ad elettrodi posti in una cella di prova contenente elettrolito, e la corrente presenta un valore che è sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su di un catodo di alluminio, il valore del

potenziale risultante rappresenta il sovrapotenziale di attivazione per la deposizione dello zinco sull'aluminio. Quando il catodo è un catodo mobile, i valori del sovrapotenziale di attivazione possono essere misurati e registrati ed il processo di depurazione dell'elettrolito del solfato di zinco nonché il processo di estrazione per elettrolisi dello zinco dall'elettrolito di solfato di zinco possono essere controllati in responso ai valori misurati e registrati del sovrapotenziale di attivazione. La deposizione iniziale viene definita, per lo scopo della presente invenzione, quale deposizione di zinco appena iniziata ed è limitata alla copertura parziale della superficie del catodo mobile con zinco. I valori misurati del sovrapotenziale di attivazione possono essere usati quale misura diretta della concentrazione di impurità (cioè dell'efficacia del processo di depurazione) e della concentrazione dell'additivo di polarizzazione in relazione alla concentrazione di impurità nell'elettrolito in un processo per il recupero elettrolitico di zinco che implica un processo di depurazione ed un processo di estrazione per elettrolisi. In responso ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione, può essere regolato il processo di depurazione oppure può essere regolata la concentrazione

dell'additivo di polarizzazione nell'elettrolito; rispetto alla concentrazione di impurità e/o la concentrazione di impurità, di modo che si ottengano rendimento ottimale di corrente e depositi di zinco livellati cioè uniformi nel processo di estrazione per elettrolisi.

Perciò viene fornito un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi di detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione nel punto della deposizione iniziale; di porre in relazione detto sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di zinco per ottenere un recupero

ottimale di zinco; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di zinco che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

In un'altra realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo di estrazione per elettrolisi di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed almeno un additivo di polarizzazione; la misurazione del sovrappotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrappotenziale di attivazione misurato con il rapporto di concentrazione fra le impurità e l'additivo in detto campione; e la regolazione del rapporto di concentrazione nell'elettrolito per ottenere un rendimento ottimale di corrente e depositi di zinco uniformi nel processo di estrazione per elettrolisi; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di zinco che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

L'invenzione verrà ora descritta più in dettaglio. L'apparecchio usato nel metodo per misurare il sovrappotenziale di attivazione di zinco consiste in

un circuito di prova che comprende una cella di prova, un campione di elettrolito di solfato di zinco, un catodo mobile, un anodo, un elettrodo di riferimento, mezzi per fornire una corrente continua e mezzi per misurare il sovrapotenziale di attivazione. La cella di prova è un piccolo contenitore di sezione trasversale circolare, quadrata o rettangolare, realizzato in un materiale adatto, che è preferibilmente resistente all'elettrolito di solfato di zinco acido e sufficientemente grande per contenere un campione adatto di elettrolito. Nella cella sono previsti mezzi per rendere possibile l'aggiunta continua dell'elettrolito e per scaricare l'elettrolito dalla cella di prova. I tre elettrodi vengono immersi nel campione di elettrolito e sono posizionati in modo asportabile nella cella a distanze costanti fra loro.

Il catodo mobile è realizzato preferibilmente in alluminio od in una lega di alluminio ed ha una zona costante della sua superficie a contatto con l'elettrolito nella cella. Eventualmente potrà essere impiegato un catodo mobile di altri materiali adatti come il titanio.

E' stato appurato che una zona di superficie in contatto con l'elettrolito nell'ambito di circa 0,1 ad 1 cm² dà ottimi risultati. Il catodo mobile è pre-

feribilmente realizzato in alluminio o lega di alluminio a forma di filo o striscia o listello che è contenuto e si sposta attraverso un supporto di catodo. Il supporto circonda il catodo mobile ad eccezione della zona di superficie costante che è in contatto con l'elettrolito. Sono previsti mezzi per spostare il catodo mobile in modo intermittente o continuo attraverso il supporto di catodo, e, di conseguenza, in contatto con l'elettrolito. Preferibilmente, questi mezzi includono disposizioni per spostare il catodo continuamente ad un ritmo costante. L'uso di un catodo mobile (che si muove), realizzato con un filo o listello cioè nastro di alluminio presenta un certo numero di vantaggi. Normalmente non è richiesta alcuna preparazione speciale della superficie di alluminio, il filo o listello (nastro) di alluminio o lega di alluminio è prontamente disponibile a basso costo ed i risultati di prova sono riproducibili. Il catodo mobile non deve essere sostituito e perciò permette un funzionamento intermittente o continuo. Si è trovato che la maggior parte dell'alluminio e delle leghe di alluminio, reperibili in commercio nella forma di filo o nastro, risultano adatte purchè presentino superfici lisce e pulite, e caratteristiche elettrochimiche che permettono risultati di prova ripro-

ducibili.

L'anodo è in un materiale adatto quale, ad esempio, platino o lega di piombo-argento. È stato trovato che, risultano soddisfacenti anodi realizzati in lega di piombo-argento contenenti lo 0,75% di argento. L'elettrodo di riferimento può essere uno qualsiasi di un certo numero di elettrodi di riferimento adatti, come per esempio un elettrodo al calomelano standard (SCE).

I tre elettrodi sono elettricamente collegati ad una sorgente di corrente costante ed a mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione. La sorgente di corrente continua è collegata all'anodo ed al catodo mobile (che si muove). I mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione misurano il sovrapotenziale sul catodo mobile rispetto all'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione misurato può, ad esempio, essere registrato su di uno strumento di misurazione o contatore od altro strumento di indicazione adatto, o può essere alternativamente registrato nella forma di una linea o traccia in funzione del tempo. Gli elettrodi sono posizionati in modo asportabile nella cella in relazione fissa l'uno rispetto all'altro. È stato trovato che buoni risultati si ottengono se la zona di superficie del

catodo mobile, che è in contatto con l'elettrolito, viene tenuta ad una distanza fissa di circa 4 cm dalla superficie dell'anodo e se l'elettrodo di riferimento viene posizionato fra il catodo e l'anodo, in modo tale per cui la punta dell'elettrodo di riferimento sia posta rigidamente ad una distanza di circa 1 cm dalla zona di superficie del catodo mobile in contatto con l'elettrolito, pur senza coprirlo.

Possono essere previsti mezzi adatti per mantenere l'elettrolito nella cella ad una temperatura costante adatta. Tali mezzi possono comprendere mezzi di riscaldamento e raffreddamento controllati per l'elettrolito, prima che l'elettrolito entri nella cella, oppure una serpentina di riscaldamento e raffreddamento posta nella cella di prova, oppure un bagno a temperatura costante o simile.

Nel metodo dell'invenzione, un campione di elettrolito di solfato di zinco, che potrà essere neutro od acido, che potrà contenere agenti additivi, e che potrà essere ricavato sia da un processo di depurazione che da un processo di estrazione per elettrolisi di zinco, viene aggiunto alla cella di prova. Per assicurare risultati riproducibili, il campione viene tenuto in moto per esempio tramite agitazione o circolazione. Preferibilmente il campione viene tenuto in

movimento facendo passare continuamente un piccolo flusso di elettrolito attraverso la cella di prova. Secondo questa realizzazione preferita, un campione di elettrolito viene continuamente ritirato dal processo di depurazione o di estrazione elettrolitica, fatto passare attraverso la cella di prova e successivamente riportato al rispettivo processo. L'elettrolito aggiunto alla cella può essere regolato ad un certo contenuto di zinco o di zinco ed acido per ridurre al minimo ogni variazione nel metodo di prova che potrebbe essere causata da variazioni nelle concentrazioni di zinco o di zinco ed acido nell'elettrolito.

Ad esempio, risulta soddisfacente una regolazione di una concentrazione di zinco a 150 g/L o di concentrazioni di zinco ed acido a 55 g/L per lo zinco ed a 150 g/L per l'acido solforico. Risultano comunque ugualmente soddisfacenti concentrazioni nell'ambito da 1 g/L a 250 g/L di zinco e da 0 a 250 g/L di acido solforico. Quando viene usato un flusso continuo di campione, l'eccesso di elettrolito viene scaricato dalla cella, ad esempio a mezzo di un troppo-pieno.

Il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il supporto del catodo in modo intermittente e con

tinuo ad un ritmo sufficiente a permettere la deposizione iniziale di zinco. Preferibilmente il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente ad un ritmo costante. Il ritmo dipende dal rapporto fra lunghezza del catodo e superficie del catodo, dal valore della densità di corrente per la deposizione iniziale, dalla zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito, dalla frazione della zona del catodo esposta coperta con zinco depositato, e dal peso dello zinco depositato. Il ritmo dipende un po' anche dal grado di movimento dell'elettrolito nella cella. Così il ritmo al quale il catodo viene fatto spostare attraverso il supporto del catodo e, di conseguenza, attraverso l'elettrolito, può variare in un certo campo di valori. A ritmi al di sotto del ritmo minimo, il sovrappotenziale misurato sarà quello di zinco su zinco e non sarà il sovrappotenziale di attivazione di zinco su alluminio. A ritmi diverse volte più elevati del ritmo minimo, come ad esempio mille volte più elevato, la quantità di zinco depositato può essere insufficiente ad ottenere valori attendibili e riproducibili per il sovrappotenziale di attivazione. Preferibilmente il ritmo al quale il catodo viene fatto muovere è circa dieci a cento volte il ritmo minimo. Il ritmo minimo può essere calcolato usando la

formula seguente:

$$R^{\min} = \frac{abod}{xy}, \text{ cm/hr.}$$

in cui:

a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in mA/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di zinco, in g/Ahr ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta di zinco, e

y rappresenta il peso dello zinco depositato per unità della superficie del catodo, in g/cm^2 .

Quando il catodo viene spostato in modo intermittente, il ritmo medio di movimento dovrebbe essere almeno uguale al ritmo minimo per movimento continuo, mentre i periodi di tempo nei quali il catodo è stazionario, non dovrebbero eccedere il periodo di tempo che provoca più che una deposizione iniziale.

Una corrente bassa viene applicata all'anodo ed al catodo mobile per causare una deposizione iniziale di zinco sul catodo. Preferibilmente la bassa corrente viene controllata ad un valore costante. La corrente dovrebbe essere limitata a valori bassi che causano soltanto la deposizione iniziale. Ciò è necessario

per evitare la deposizione di zinco su zinco previamente depositato, per cui si ottengono valori del sovrapotenziale di una deposizione di zinco su zinco e non valori del sovrapotenziale di attivazione desiderato della deposizione di zinco su alluminio. Così la deposizione di troppo zinco dovrebbe essere evitata. Preferibilmente non più di circa il 10 a 30% della superficie catodica in contatto con l'elettrolito dovrebbe venire coperta con zinco depositato in qualsiasi momento. Correnti, espresse quale densità di corrente, che causano una deposizione iniziale sul catodo che si muove con ritmi come definiti sopra, dovrebbero essere almeno di $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Densità di corrente con riferimento al catodo mobile come indicate qui di seguito, devono essere considerate come riferentisi alla zona esposta del catodo mobile. Al di sotto di un valore di corrente, espresso quale densità di corrente, di $0,01 \text{ mA/cm}^2$, la corrente può essere principalmente associata con la deposizione di idrogeno. Per ragioni di praticità la corrente, espressa quale densità di corrente, dovrebbe essere nell'ambito fra $0,01$ a $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Valori di corrente più elevati della densità di corrente equivalente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ richiederanno ritmi elevati impossibili per lo spostamento del catodo. Preferibilmente i valori di corren

te, espressi quale densità di corrente, sono nell'ambito fra 0,1 e 0,4 mA/cm². Ad esempio, per la deposizione iniziale di zinco ad una densità di corrente di 0,4 mA/cm² su di un catodo mobile di alluminio, che presenta un rapporto fra lunghezza e superficie di 0,6 a 0,25, una zona esposta di 0,25 cm², della quale il 20% è coperto con zinco depositato e sulla quale 7×10^{-3} g zinco/cm² viene depositato (stabilito con esame al microscopio elettronico dei depositi iniziali di zinco), il ritmo minimo calcolato secondo la formula di cui sopra è di circa 0,66 cm/hr.

La temperatura dell'elettrolito che viene misurato può essere mantenuta costante. Cambiamenti di temperatura influenzano il sovrapotenziale di attivazione misurato, ad esempio una temperatura in diminuzione fa aumentare il sovrapotenziale misurato. Se desiderato, la cella ed il suo contenuto sono aggiustati e mantenuti ad una temperatura adatta, controllata, costante che può essere fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 20 e 75°C e possibilmente nell'ambito di 25 a 40°C. Se desiderato, la temperatura costante può essere approssimativamente la stessa della temperatura dell'elettrolito nel processo di estrazione per elettrolisi o nel processo di depurazione, a seconda dei casi. Se la temperatura non viene mantenuta costan-

te, il valore del sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere corretto per le variazioni della temperatura, di modo che i risultati delle prove siano comparabili.

Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuamente od intermittenemente e viene registrato al punto della deposizione iniziale di zinco su di un catodo di alluminio. Per l'impiego pratico del metodo di questa invenzione, il sovrapotenziale di attivazione viene espresso come valore del sovrapotenziale misurato ad una corrente che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra circa 0,01 e 4,0 mA/cm², preferibilmente nell'ambito da circa 0,1 a 0,4 mA/cm². Il sovrapotenziale di attivazione viene registrato su di uno strumento di lettura adatto, oppure, alternativamente, registrato quale funzione del tempo. I valori registrati del sovrapotenziale vengono mantenuti in un ambito preferito. Questo si ottiene effettuando delle regolazioni ai processi di depurazione e di estrazione elettrolitica, quando i valori del sovrapotenziale deviano dall'ambito di valori preferito.

Il sovrapotenziale di attivazione presenta valori specifici a seconda della composizione dell'elettrolito. Poichè ogni composizione di elettrolito può

essere depurata fino ad un livello ottimale e presentata un ambito ottimale del contenuto in additivo od additivi di polarizzazione in relazione al suo contenuto in impurità, il sovrapotenziale di attivazione presenterà analogamente un ambito di valori necessario per dare i risultati ottimali desiderati. Può essere usato un qualsiasi additivo di polarizzazione scelto fra una vasta gamma di additivi di polarizzazione adatti; l'additivo di polarizzazione usato più comunemente è la colla animale. Si è determinato che concentrazioni crescenti di impurità quali antimonio, cobalto, nichel, germanio e rame causano una diminuzione nel sovrapotenziale di attivazione, mentre crescenti concentrazioni di additivo di polarizzazione fanno aumentare il sovrapotenziale.

Se il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato nella depurazione dell'elettrolito è troppo basso, la concentrazione di impurità è troppo elevata per un recupero ottimale di zinco nel processo di estrazione per elettrolisi. Perciò, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di depurazione, e deviazioni da un funzionamento ottimale possono essere corrette regolando il processo di depurazione in relazione a valori del sovra-

potenziale di attivazione, per cui la concentrazione di impurità viene abbassata. La correzione del processo di depurazione della polvere di zinco può essere effettuato, ad esempio, regolando la temperatura del processo di depurazione, regolando la durata dello stesso, aumentando la quantità di polvere di zinco, od aumentando la concentrazione di un attivatore di polvere di zinco quale antimonio, rame od arsenico in forma di ioni. Alternativamente, l'elettrolito insufficientemente depurato può essere ulteriormente depurato in una ulteriore fase di depurazione o mediante ricircolazione nel processo di depurazione.

Se il sovrapotenziale di attivazione misurato per l'elettrolito nel processo di estrazione elettrolitica è troppo basso, la concentrazione dell'additivo di polarizzazione nell'elettrolito è insufficiente per controllare adeguatamente la separazione di zinco catodico causata dalle impurità presenti, oppure la concentrazione di impurità è troppo elevata rispetto alla concentrazione dell'additivo di polarizzazione. D'altra parte, se il valore è troppo elevato, la concentrazione dell'additivo di polarizzazione è troppo elevata rispetto alla concentrazione di impurità e si verificano come risultato una perdita di rendimento di corrente ed un più rapido deposito di

zinco. Così, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di estrazione per elettrolisi, e deviazioni dal funzionamento ottimale possono essere corrette cambiando la concentrazione dell'additivo di polarizzazione, oppure cambiando la concentrazione di impurità nell'elettrolito, come richiesto in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione. Un cambiamento nella concentrazione dell'additivo di polarizzazione può essere effettuato in un modo adatto, come per esempio aumentando o diminuendo il ritmo di addizione di colla nell'elettrolito. Una diminuzione nella concentrazione di impurità può essere ottenuta a mezzo di una depurazione più efficace dell'elettrolito prima del processo di estrazione elettrolitica. Nel caso di presenza di un eccesso di concentrazione di additivo di polarizzazione, può anche essere adottato un provvedimento correttivo aggiungendo impurità all'elettrolito, in modo controllato, per portare il titolo di concentrazione delle impurità e della colla al valore corretto. L'aggiunta di impurità è preferibilmente effettuata aggiungendo in maniera controllata antimonio, che risulta il più economico nella correzione del titolo della concentrazione impurità/additivo di polarizzazione.

Il metodo dell'invenzione presenta un certo numero di applicazioni nel processo del recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco. Così questo metodo può essere usato prima, durante e dopo la depurazione di un elettrolito di solfato di zinco e prima, durante e dopo l'estrazione per elettrolisi di zinco dall'elettrolito di solfato di zinco. Ad esempio, prima del processo di depurazione della polvere di zinco, il metodo può essere usato per determinare il grado dell'asportazione dell'ossido di ferro ed il grado della asportazione, tramite ossidi di ferro, di impurità come arsenico, antimonio e germanio dalle soluzioni di solfato di zinco ottenute nella lisciviazione di minerali, concentrati o calcinazioni.

Durante la depurazione, il metodo può essere usato per stabilire il grado di depurazione ottenuto, ad esempio con polvere di zinco, nelle varie fasi del processo di depurazione. A seguito della depurazione può essere stabilita l'efficacia della depurazione stessa, nonché l'eventuale necessità di regolazioni del processo di depurazione o del successivo processo di estrazione per elettrolisi. Nel processo di estrazione per elettrolisi, il metodo può essere usato vantaggiosamente per determinare la quantità richiesta di additivo di polarizzazione in relazione alla con-

concentrazione di impurità, la quantità richiesta di impurità, come per esempio antimonio, in relazione alla concentrazione di additivo di polarizzazione, la necessità di regolazioni dell'alimentazione dell'elettrolito ed all'elettrolito nel processo e la qualità dell'acido rimesso in ciclo.

L'invenzione sarà ora descritta mediante i seguenti esempi non limitativi.

Nei seguenti esempi, valori del sovrapotenziale di attivazione sono stati misurati usando una cella di prova presentante un volume campione di 500 ml. Un volume di elettrolito è stato fatto passare attraverso la cella. Immersi nell'elettrolito nella cella erano un catodo mobile consistente di un filo del diametro di 1,19 mm di lega di alluminio 4043 (rapporto lunghezza-area di superficie $2,51 \text{ cm/cm}^2$) contenuto in e fatto avanzare attraverso un supporto di catodo stazionario posizionato in modo fisso nella cella permettendo che $0,25 \text{ cm}^2$ del catodo rimanessero esposti all'elettrolito, un anodo di piombo ed argento allo 0,75% ed un SCE posizionato fra il catodo e l'anodo. La superficie della zona esposta del catodo mobile era distante 4 cm dalla superficie dell'anodo e la punta dello SCE era distante 1 cm dal catodo, cosicché la punta non era in linea retta fra l'anodo e la

zona esposta del catodo. La temperatura dell'elettrolito che scorreva attraverso la cella di prova veniva controllata al valore desiderato. L'anodo ed il catodo mobile erano collegati ad una sorgente di corrente costante e lo SCE ed il catodo erano collegati ai mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione usando un voltmetro con indicazione digitale ed un registratore x-y. Una corrente continua veniva applicata per causare la deposizione iniziale di zinco sul catodo mobile ed i valori del sovrapotenziale di attivazione sono stati misurati e registrati. Veniva calcolata la velocità minima di spostamento del catodo attraverso l'elettrolito che risultava di 3,46 cm/hr per una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1 mA/cm^2 e la frazione della superficie del catodo esposta coperta di zinco era di 0,1.

Esempio I

Questo esempio illustra gli effetti delle variazioni dei valori della corrente applicata espressa come densità di corrente, la velocità del filo del catodo, la temperatura dell'elettrolito e la velocità di flusso dell'elettrolito. Una certa quantità di elettrolito è stata analizzata e regolata a 55 g/L di Zn e 150 g/L di H_2SO_4 . L'elettrolito regolato conteneva anche 0,01 mg/L di Sb, 0,03 mg/L di Cu, 0,1 mg/L

di Co, 0,1 mg/L di Ni, 0,005 mg/L di Ge, 0,5 mg/L di Cd, 30 mg/L di Cl e 2 mg/L di F. L'elettrolito regolato veniva passato continuamente attraverso la cella di prova ed il sovrapotenziale di attivazione misurato e registrato come descritto. I risultati sono indicati nella tabella I.

Tabella I

<u>Densità corrente mA/cm²</u>	<u>Velocità ca- todo mobile cm/hr</u>	<u>Temperatura elettrolito °C</u>	<u>Velocità flusso dell'elettrolito mL/min.</u>	<u>Sovrapotenziale di attivazione mV</u>
0,1	60	30	668	10
1,0	60	30	668	75
1,0	180	30	668	82
1,0	300	30	668	90
1,0	60	21	668	83
1,0	60	35	668	55
1,0	60	60	668	20
1,0	60	30	100	70
0,4	60	30	668	35
2,0	60	30	668	75
4,0	60	30	668	115

I risultati indicano chiaramente l'effetto di variabili nel metodo e la necessità dell'impiego di condizioni standardizzate ai fini di una applicazione pratica.

Esempio 2

Questo esempio illustra gli effetti di varie quantità di antimonio, germanio, cobalto e colla aggiunte all'elettrolito regolato con la composizione dell'esempio 1. Il sovrappotenziale di attivazione è stato misurato usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$, una velocità di catodo di 160 cm/hr , una temperatura di elettrolito di 35°C , ed una velocità di flusso dell'elettrolito di 660 mL/min . I valori del sovrappotenziale di attivazione misurato sono stati registrati da un registratore x-y. I risultati sono riportati nella tabella II. Nella tabella, i valori del sovrappotenziale rappresentano il valore medio registrato.

Tabella II

Aggiunte, in mg/L				Sovrapotenziale di attivazione
Colla	Sb	Ge	Ce	m/V
0	0	0	0	80
10	0	0	0	98
20	0	0	0	110
30	0	0	0	120
0	0,02	0	0	58
10	0,02	0	0	89
20	0,02	0	0	106
30	0,02	0	0	109
0	0,04	0	0	53
10	0,04	0	0	90
30	0,04	0	0	96
5	0,06	0	0	76
0	0,08	0	0	50
10	0,08	0	0	78
30	0,08	0	0	83
0	0	0,04	0	70
30	0	0,04	0	116
0	0,04	0	2,0	55
30	0,04	0	2,0	105

I risultati indicano che concentrazioni crescenti di colla fanno aumentare il sovrappotenziale di attivazione e che concentrazioni crescenti di impurità

fanno diminuire il sovrappotenziale di attivazione di zinco.

Esempio 3

Questo esempio dimostra che sono necessarie concentrazioni crescenti di colla per ottenere un buon rendimento di corrente quando si ha la presenza nell'elettrolito di concentrazioni di impurità crescenti e che esistono gamme ottimali delle concentrazioni di colla in relazione alle concentrazioni di impurità per ottenere rendimenti di corrente maggiori. Campioni di elettrolito regolato come quello usato nell'esempio 2, ai quali sono stati aggiunti differenti quantità di colla e antimonio e/o cobalto come tartrato di antimonio-potassio e solfato di cobalto rispettivamente sono state sottoposte ad elettrolisi in una cella ad una corrente di densità di 400 A/m^2 a 35°C per 24 ore. I rendimenti di corrente sono stati determinati stabilendo il rapporto fra il peso dello zinco depositato ed il peso calcolato sulla base della quantità totale di corrente passata attraverso la cella per la deposizione di zinco. I risultati sono riportati nella tabella III.

Tabella III

Colla aggiunta in mg/L		0	10	15	20	25	30	40	45	50
Sb aggiunto in mg/L	Co aggiunto in mg/L	Rendimenti di corrente in %								
0,01	0	88	92	91	90	89	88	87	87	85
0,03	0	79	90	92	93	92	91	89	88	87
0,05	0	56	86	90	92	93	93	92	91	88
0,07	0	43	72	81	85	89	92	93	92	89
0,01	0,05	89	92	92	91	90	89	88	87	85
0,01	2	88	92	92	92	92	91	91	90	89
0,01	5	65	87	92	92	92	92	92	92	91
0,01	5 [≡]	-	43	74	82	82	81	79	77	75
0,03	0,05	80	90	92	93	93	91	90	88	86
0,03	1	40	74	85	92	94	93	92	91	89
0,03	5	-	58	74	87	92	94	94	93	90
0,03	5 [≡]	-	-	-	40	72	82	83	83	78

[≡] deposito di 48 ore.

Dai risultati della tabella è evidente che per ogni concentrazione di antimonio era necessaria una ristretta gamma corrispondente di concentrazioni di colla per ottenere i rendimenti di corrente più alti possibili. I rendimenti di corrente sono diminuiti sia in caso di concentrazioni di colla deficienti che in caso di concentrazioni di colla in eccesso. Si ha pertanto una gamma di concentrazioni di colla ottima-

li per ciascuna concentrazione di antimonio. Analogamente, se sono presenti cobalto ed antimonio, è necessario aggiungere colla per annullare gli effetti negativi di queste impurità e si hanno concentrazioni di colla ottimali per ciascuna concentrazione di antimonio e di cobalto. Le concentrazioni di colla ottimali sono risultate le stesse per depositi di 48 ore come per depositi di 24 ore, ma i rendimenti di corrente sono diminuiti.

Esempio 4

I valori del sovrapotenziale di attivazione delle concentrazioni di colla e di impurità ottenute nelle prove come illustrato negli esempi 1 e 2 e nelle tabelle I e II sono stati combinati con gamme di efficienze di corrente massime per le combinazioni di concentrazioni di colla e di impurità ottenute nelle prove come illustrato nell'esempio 3 e nella tabella III. Pertanto le seguenti gamme di valori per una efficienza di corrente ottimale sono state ottenute in relazione a rapporti fra colla ed impurità come indicati dai valori del sovrapotenziale di attivazione. Le gamme sono indicate nella tabella IV.

Tabella IV

Sovrapotenziale di attivazione in mV	Gamma di rendimento di corrente in %
75	75-83
80	79-86
85	83-89
90	86-91
95	88-93
100	90-94
105	90-94
110	89-93
115	87-92
120	86-89
125	83-87

Dalle cifre riportate nella tabella si noterà che le gamme più alte di rendimenti di corrente sono ottenute quando il sovrappotenziale di attivazione è mantenuto nell'ambito di 90 a 115 mV, misurate a 35°C.

Esempio 5

Questo esempio dimostra che le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per stabilire se nell'elettrolito è presente la giusta concentrazione di colla relativamente alla concentrazione di impurità e quali sono i cambiamenti richiesti della concentrazione di colla per avere un

processo di estrazione per elettrolisi di zinco ottimale. Usando lo stesso elettrolito impiegato negli esempi precedenti, sono state ripetute le prove descritte nell'esempio 2, sono state stabiliti rendimenti di corrente come nell'esempio 3 ed i risultati sono stati combinati come illustrato nell'esempio 4. Usando i risultati delle prove secondo questo esempio, il cambiamento richiesto di concentrazione di colla in mg/L è stato determinato con valori misurati del sovrapotenziale di attivazione per ottenere il valore ottimale di rendimento di corrente del processo elettrolitico. Dati presentati nella tabella V mostrano il programma per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco effettuando cambiamenti specifici della concentrazione di colla nell'elettrolito di zinco.

Tabella V

Sovrapotenziale di
attivazione misurato
in mV a 35°C

Cambiamento richiesto di
concentrazione di colla in
mg/L per un rendimento di
corrente ottimale

75	aumento 9
80	aumento 7
85	aumento 5
90	aumento 3
95	aumento 1
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	diminuzione 1
115	diminuzione 3
120	diminuzione 5
125	diminuzione 7
130	diminuzione 9

Esempio 6

Questo esempio dimostra che l'antimonio può essere usato in relazione a valori misurati del sovrappotenziale di attivazione per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco ad un rendimento di corrente ottimale.

In una serie di celle per l'estrazione elettrolitica usando un elettrolito di solfato di zinco acido, con la composizione regolata dell'esempio 1, ven-

gono aggiunti colla ed antimonio. La colla viene aggiunta all'elettrolito ad un ritmo costante di 20 mg/L, mentre l'antimonio viene usualmente aggiunto ad un ritmo di 0,04 mg/L.

Impiegando l'elettrolito e le suddette aggiunte di colla e di antimonio, i sovrapotenziali di attivazione e i rendimenti di corrente sono stati stabiliti come nell'esempio 5. Valori ottimali dei rendimenti di corrente sono stati ottenuti con sovrapotenziali di attivazione di 100 a 105 mV. Usando i risultati di quanto emerso sopra, i cambiamenti richiesti delle concentrazioni di antimonio nell'elettrolito in mg/L sono stati stabiliti a valori misurati per il sovrapotenziale di attivazione per ottenere il valore ottimale di rendimento di corrente nel processo elettrolitico. Il programma di controllo è riportato nella tabella VI.

Tabella VI

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV	Cambiamento richiesto di concentrazione di antimonio in mg/L per un rendimento di corrente ottimale
85	diminuzione 0,03
90	diminuzione 0,02
95	diminuzione 0,01
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	aumento 0,01
115	aumento 0,02
120	aumento 0,03

Esempio 7

Questo esempio dimostra che la rimozione di impurità da un elettrolito di zinco neutro mediante cementazione con polvere di zinco, può essere controllata con misurazioni del sovrapotenziale di attivazione. L'elettrolito impuro è stato sottoposto a depurazione con diverse quantità di polvere di zinco aggiunte all'elettrolito contenenti antimonio aggiunto precedentemente in quantità differenti come tartrato di potassio-antimonio. La cementazione è stata effettuata a 50°C con agitazione ed impiegando un tempo di ritenzione di un'ora. Un flusso di elettrolito depurato è stato filtrato e raffreddato a 35°C. Il flusso è

stato quindi fatto passare attraverso la cella di prova per la misurazione del sovrapotenziale di attivazione. L'elettrolito depurato è stato analizzato per stabilire le concentrazioni di impurità. I risultati sono indicati nella tabella VII.

Tabella VII

Sb aggiunto in mg/L	Polvere di zinco ag- giunta in g/L	Sovrapoten- ziale di at- tivazione in mV	Impurità nell'elettrolito depurato in mg/L				
			Cd	Cu	Co	Ni	Sb
0,75	0	34	200	3,5	1,6	1,8	0,75
0,75	0,5	48	21	4,1	0,3	0,9	0,09
0,75	1,0	64	12	3,4	0,3	0,5	0,05
0,75	1,5	74	3,9	1,3	0,2	0,6	0,04
0,75	2,0	76	1,9	1,0	0,2	0,4	0,03
0,75	2,5	88	0,4	0,8	0,3	0,3	0,03
0,75	3,0	94	0,3	0,6	0,2	0,2	0,02
0,25	2,0	70	2,2	0,5	0,2	0,1	0,07
0,50	2,0	74	2,2	0,6	0,1	0,1	0,03
1,00	2,0	85	0,6	0,6	0,1	0,1	0,02

Esempio 8

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione come quelle dell'esempio 7 possono essere usate per stabilire le correzioni da apportare al processo per il controllo delle variabili quali le aggiunte di polvere di zinco e di

antimonio per rendere ottimale la depurazione con polvere di zinco dell'elettrolito. I dati riportati nella tabella VIII mostrano il programma per controllare il processo di depurazione con polvere di zinco effettuando specifici cambiamenti nelle aggiunte di polvere di zinco o di sale di antimonio nell'elettrolito di zinco durante la depurazione se il sovrappotenziale di attivazione misurato indica che la depurazione non è stata portata a termine.

Tabella VIII

Sovrapotenziale di
attivazione misurato
in mV per l'elettrolito
neutro

Aggiunte richieste

	polvere di zinco (g/L)	Sb (mg/L)
80	0	0
75	0	0
70	0,3	0,1
65	0,6	0,2
60	0,9	0,3
55	1,2	0,4
50	1,5	0,5
45	1,8	0,5
40	2,1	0,5

LE REALIZZAZIONI DELL'INVENZIONE NELLA QUALE SI RIVENDICA UNA PROPRIETÀ OD UN PRIVILEGIO ESCLUSIVO SONO DEFINITE COME SEGUE:

1. Un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, cioè che avanza, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una corrente bassa agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale; di mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato alla concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di zinco per ottenere una deposizione ottimale di zinco; il termine deposizione iniziale definendo la deposizione di metallo appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con

zincò della superficie del catodo mobile.

2. Un metodo per controllare un processo per la estrazione per elettrolisi di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed almeno un additivo di polarizzazione, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati con detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale; di porre in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato al rapporto di concentrazione fra impurità ed additivo in detto campione; e di regolare il rapporto di concentrazione nell'elettrolito, per ottenere una efficienza cioè un rendimento di corrente ottimale e depositi di zinco uniformi cioè livellati nel processo di estrazione per elettrolisi; con il termine deposizione iniziale intendendo

dosi la deposizione di zinco che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

3. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente nell'ambito di 0,01 a 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

4. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

5. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detta bassa corrente presenta un valore costante.

6. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il sovrappotenziale di attivazione viene continuamente misurato.

7. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il sovrappotenziale di attivazione viene misurato ad intermittenza.

8. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detto campione di elettrolito viene tenuto in movimento.

9. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detto campione di elettrolito è tenuto in movimento facendo passare in continuità un flusso di elettrolito attraverso detta cella di prova.

10. Un metodo come definito nelle rivendicazioni 1 o 2, in cui il valore di detta corrente sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco è sufficiente a provocare la copertura con zinco depositato di non più del 10 al 30% della zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito.

11. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile è fatto avanzare ad un ritmo sostanzialmente costante.

12. Un metodo come definito nelle rivendicazioni 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente.

13. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare in modo intermittente.

14. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo sostanzialmente costante essendo almeno uguale ad un ritmo minimo espresso dalla seguente formula:

$$R^{\min} = \frac{abcd}{xy} \text{ cm/hr.}$$

in cui:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in mA/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di zinco, in g/Ahr ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta con zinco;

y rappresenta il peso dello zinco depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

15. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo essendo nell'ambito fra 10 e 100 volte il ritmo minimo, detto ritmo minimo essendo definito dalla formula seguente:

$$R^{\min} = \frac{abcd}{xy} \text{ cm/hr.}$$

in cui:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza e superficie di catodo, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in mA/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in

cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di zinco, in g/Ahr;

x rappresenta la frazione del catodo coperta di zinco;

y rappresenta il peso dello zinco depositato per entità di superficie catodica, in g/cm^2 .

16. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui l'elettrolito nella cella di prova viene tenuto ad una temperatura sostanzialmente costante, ed in cui la temperatura costante è compresa fra 20°C e 75°C .

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui l'elettrolito nella cella di prova è mantenuto ad una temperatura sostanzialmente costante, ed in cui la temperatura costante è scelta fra 25° e 40°C .

18. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile nella cella di prova è un filo realizzato con un materiale scelto fra l'alluminio e leghe di alluminio adatte.

19. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile nella cella di prova è una striscia o nastro di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio adatte.

20. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui gli elettrodi sono posti nella cella in relazione fissa l'uno rispetto all'altro.

21. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui la misurazione del sovrapotenziale di attivazione è effettuata registrando i valori di detto potenziale di attivazione come funzione di tempo.

22. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di almeno un agente di polarizzazione rispetto alla concentrazione di impurità.

23. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di impurità.

24. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui l'additivo di polarizzazione è colla animale.

25. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di impurità regolando la concentrazione di antimonio.

26. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui l'additivo di polarizzazione è colla animale, ed in cui la regolazione del titolo di concentra-

zione comprende la regolazione della concentrazione della colla rispetto alla concentrazione di impurità.

27. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, nel quale l'additivo di polarizzazione è colla animale, nel quale il titolo di concentrazione è regolato regolando la concentrazione di colla ad un valore in cui il sovrapotenziale di attivazione misurato ad una temperatura fra 25°C e 40°C è compreso nell'ambito di 70 a 150 millivolt; e nel quale il sovrapotenziale di attivazione è misurato ad un valore di corrente bassa costante, detto valore corrispondendo ad un valore di densità di corrente corrispondente nell'ambito di 0,01 a 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

28. Un metodo come definito nella rivendicazione 27, in cui il valore della bassa corrente costante corrisponde ad un valore di densità di corrente corrispondente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

29. Un metodo come definito nelle rivendicazioni 27 o 28, in cui la concentrazione di colla viene aumentata quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato scende al di sotto di circa 70 mV, ed in cui la concentrazione di colla viene diminuita quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misu-

rato sale al di sopra di circa 150 mV, cosicchè il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato è riportato nell'ambito di 70 a 150 mV.

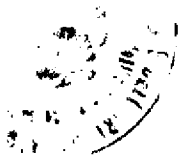
30. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, nel quale l'additivo di polarizzazione è colla animale, nel quale il titolo di concentrazione è regolato regolando la concentrazione di antimonio ad un valore in cui il sovrapotenziale di attivazione misurato ad una temperatura nell'ambito di 25 a 40°C è dell'ordine di 70 a 150 mV; e nel quale il sovrapotenziale di attivazione è misurato ad un valore di bassa corrente costante che corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente compresa nell'ambito di 0,01 a 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

31. Un metodo come definito nella rivendicazione 30, in cui il valore della bassa corrente costante corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

32. Un metodo come definito nella rivendicazione 30 o 31, in cui la concentrazione di antimonio viene aumentata quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato sale al di sopra di circa 150 mV ed in cui la concentrazione di antimonio viene dimi-

[Handwritten signature]

1951



UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

traduzione dell'annessa copia autentica.-

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele

Agenti Brevetti

OTTAWA, CANADA

SMART & BIGGAR

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

misurato e riportato nell'ambito di 70 a 150 mV.
giacché il valore del sovrappotenziale di attivazione
zione misurato scende al di sotto di circa 70 mV, co-
nuita quando il valore del sovrappotenziale di attiva-

Traduzione di un documento estero di priorità relativo alle domande di
brevetto di Invenzione Industriale di COMINCO Ltd., di nazionalità can-
nadese, a VANCOUVER, British Columbia (Canada); depositata il 27 Ir-
glio 1980, N° 9502 A/80 (Verbali Firenze)

N° Serie: 107180

Data di deposito: 26/12/80

Classe: 204

Unità/Gruppo Tecnico: 111

Richiedente(i) ROBERT C. KERBY, British Columbia (Canada)

Continuazione dati
 verificati

Domande straniere e PC2

verificate

Canada

332698

27/7/80

Priorità straniera
 rivendicata

SI

NO

STATO O PAESE

COME

Conforme alle dispo
 sizioni del 35 USC 119

SI

NO

DEPOSITATA

CAX

Iniziali

Verificato e Riconosciuto

Esaminatore

TOTALE

RIVENDICAZIONI

TASSA REGISTRAZIONE

N° RUOLO D'ORDINE

RIVENDICAZ.

INDIPENDENTI

RICEVUTA

53

2

\$ 161

2275-153

Indirizzo: Smart & Biggar

P.O. Box 2999

Station D

Ottawa, Ontario,

Canada K1P 5Y6

**Titolo: METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DI UNO
 ELETTROLITO DI SOLFATO DI ZINCO.**

Il presente è per certificare che l'annessa è una copia esatta,
 estratta dai registri dell'Ufficio Brevetti e Marchi degli Stati Uniti
 della domanda come originariamente depositata, che è sopra identificata.

D'Ordine del Commissario del
 Brevetti e dei Marchi

f.to H.L. Jackson

Funzionario per le Autenticazioni

(Sigillo)

Data: 17 Luglio 1980

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Si rende noto che io, Robert C. Kerby, cittadino del Canada, il cui indirizzo postale completo è P.O. Box 1401, Rossland, British Columbia, Canada, VOG 1Y0, ho inventato certi nuovi ed utili perfezionamenti in: METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DELL'ELETTROLITO DI SOLFATO DI ZINCO del quale la seguente è la descrizione.

RIASSUNTO DELLA SCOPEERTA

Vengono descritti un metodo ed un apparecchio per il controllo di un procedimento per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed agenti additivi. Il metodo ed apparecchio includono un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo ed un elettrodo di riferimento immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente agli elettrodi. Agli elettrodi nella cella di prova viene applicata una bassa corrente controllata, per misurare il sovrapotenziale di attivazione fra il catodo e l'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato al punto di deposizione incipiente dello zinco e viene messo in relazione alla concentrazione di impurità ed

agli agenti additivi nel campione. I procedimenti per la depurazione dell'elettrolito di solfato di zinco e per il recupero di zinco dall'elettrolito di solfato di zinco vengono susseguentemente adattati in relazione al valore misurato del sovrapotenziale di attivazione, per ottenere un recupero di zinco ottimale.

BASE DELL'INVENZIONE

(a) Campo dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un metodo e ad un apparecchio per determinare continuamente la qualità dello elettrolito di solfato di zinco e, più particolarmente, ad un metodo per misurare il sovrapotenziale di attivazione di deposizione di zinco su alluminio e per controllare la depurazione dello elettrolito ed i procedimenti di estrazione per elettrolisi, in responso a deviazioni di valori registrati del sovrapotenziale rispetto ai valori desiderati, e ad un apparecchio per applicare tale metodo.

In processi per l'estrazione per elettrolisi di zinco da soluzioni di solfato di zinco, impurità come antimonio, germanio, rame, nichel, cobalto, ferro, cadmio e piombo, se presenti al di sopra di un certo limite critico di concentrazione, provocano un ritorno in soluzione dello zinco depositato ed una corrispondente diminuzione del rendimento in corrente della

deposizione dello zinco. Per ridurre la concentrazione di impurità nell'elettrolito fino ad entità minime desiderate e ridurre così ad un minimo questi effetti, può essere impiegato, prima dell'elettrolisi, un complesso processo di depurazione che comprende generalmente una precipitazione di ossido di ferro ed un trattamento con polvere di zinco. Oltre alla depurazione, vengono aggiunti all'elettrolito additivi di polarizzazione come colla per ridurre gli effetti delle impurità residue nonché per formare depositi lisci ed uniformi e controllare, per quanto possibile, lo sviluppo della evaporazione di acido.

Le procedure attualmente utilizzate per determinare la purezza dell'elettrolito si basano su analisi chimiche e su determinazioni di rendimenti di corrente, come la misura del contenuto di impurità, mentre quelle usate per l'aggiunta di additivi di polarizzazione, quale colla animale ed altro, si basano sul mantenimento di una concentrazione costante di additivo nell'elettrolito, nonostante variazioni nella concentrazione delle impurità. Questi procedimenti portano a variazioni nella qualità dello zinco depositato e nel rendimento di corrente del processo di estrazione per elettrolisi.

(b) Descrizione della Tecnica Precedente

La tecnica precedente contiene un certo numero di riferimenti che si riferiscono a metodi per determinare gli effetti di impurità, colla ed altri agenti additivi in processi di elettrodeposizione per metalli, e per determinare la purezza di soluzioni di solfato di zinco.

Nel brevetto statunitense N° 3,925,168, rilasciato a L.P. Costas, il 9 Dicembre 1975, vengono descritti un metodo ed un apparecchio per determinare il contenuto di materiale colloidale, di colla o di agente di irruvidimento attivo in un bagno di placcatura di rame, stabilendo le relazioni fra densità di corrente e sovrapotenziale in soluzioni presentanti un contenuto in reagente variabile noto ed il confronto dei risultati con quello di una soluzione presentante un comportamento di placcatura ed un contenuto di agente di irruvidimento noti. Nel brevetto canadese N°988.879, C.J. Krauss et al dell'11 Maggio 1976, viene esposto un metodo per determinare e controllare la tensione di polarizzazione al catodo in relazione alla densità di corrente di un elettrolito di raffinazione per piombo, in cui la pendenza della curva fra densità di corrente e tensione di polarizzazione è una misura della quantità degli agenti di addizione, ed in cui

l'efficacia di agenti di addizione viene cambiata quando il voltaggio di polarizzazione al catodo raggiunge valori al di sopra del campo di valori predeterminati.

Nella letteratura pubblicata vengono citati alcuni studi che si riferiscono a metodi simili. C.L. Mantell ed altri (Trans. Met. Soc. of AIME, 236, 718-725, Maggio 1966) hanno determinato la possibilità di esecuzione di curve corrente-potenziale quale mezzo analitico per determinare soluzioni di estrazione per elettrolisi di manganese rispetto ad impurità metalliche. Curve di polarizzazione poste in relazione allo sviluppo di idrogeno sono risultate sensibili ad impurità metalliche che influiscono sulla superficie del catodo, con ciò cambiando il sovravoltaggio dell'idrogeno. H.S. Jennings ed altri (Metallurgical Transactions, 4, 921-926, Aprile 1973) descrivono un metodo per misurare le curve di polarizzazione catodica di soluzioni di solfato di rame contenenti quantità variabili di agenti di addizione, variando una tensione applicata e registrando la relazione fra il voltaggio e la densità di corrente. O. Vennesland ed altri (Acta Chem. Scand., 27, 3, 846-850, 1973) hanno studiato gli effetti di concentrazioni di antimonio, cobalto e beta-naftolo nell'elettrolita di solfato di

zinco sulla curva corrente-potenziale cambiando il potenziale del catodo ad un ritmo programmato, registrando le curve e comparando le curve con uno standard. T.W. Anderson ed altri (Metallurgical Transactions B., 7B, 333-338, settembre 1976) trattano un metodo per misurare la concentrazione di colla in un elettrolito di raffinazione di rame, determinando le curve di scansione di polarizzazione, le quali per confronto forniscono una misura della concentrazione di colla. Secondo il brevetto statunitense N° 4,146,437 del 27 marzo 1979 (T.J. O'Keefe), viene esposto l'uso di una misurazione di voltaggio ciclica per la valutazione di elettroliti di solfato di zinco. Diagrammi di voltaggio ciclici, che includono sia deposizione catodica sia dissoluzione anodica in porzioni nelle relazioni fra corrente e potenziale e curve di polarizzazione, vengono registrati quale mezzo per determinare approssimativamente le quantità di impurità e degli agenti additivi in elettroliti di solfato di zinco.

Questo primo gruppo di riferimenti espone metodi, nei quali il metallo viene depositato su di un elettrodo e nei quali le curve di corrente o di densità di corrente rispetto al potenziale rappresentano potenziali di polarizzazione al catodo in relazione a correnti e/o densità di correnti variabili.

T.R. Ingraham et al (Can. Met. Quarterly, 11, 2, 451-454, 1972) descrivono una misura per misurare la qualità di elettroliti di zinco per misurazione della quantità di idrogeno catodico liberato durante l'elettrodeposizione di zinco ed indicano l'efficacia cioè il rendimento di corrente tramite confronto del peso dello zinco depositato con la quantità di zinco previsto e con il ritmo dell'evoluzione cioè dello sviluppo di idrogeno. Nel brevetto statunitense N° 4,013,412 (Satoshi Mukae) del 22 marzo 1977, viene esposto un metodo per giudicare la purezza di una soluzione di solfato di zinco depurata sottoponendo un campione della soluzione all'elettrolisi, effettuando la combustione di gas generati e misurando la pressione interna nella camera di combustione, che è una misura indiretta del rendimento in corrente. M. Maja et al (J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1538-1540, 1971) e P. Benvenuti ed altri (La Metallurgia Italiana, 60, 5, 417-423, 1968) descrivono metodi per la rilevazione di impurità e la misurazione della purezza di soluzioni di solfato di zinco, facendo depositare zinco e poi sciogliendo lo zinco depositato elettroliticamente e ponendo in relazione il rendimento in corrente calcolato con il contenuto di impurità.

Questo secondo gruppo di riferimenti riguarda ne

todi ed apparecchi per la determinazione della purezza dell'elettrolito, nei quali l'elettrolisi di soluzioni viene usata per determinare il rendimento in corrente, il quale viene susseguentemente posto in relazione con la purezza dell'elettrolito.

Nella indipendente domanda di brevetto statunitense 52.921, depositata il 26 giugno 1979, viene esposto un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da una soluzione di solfato di zinco per l'estrazione per via elettrolitica, che comprende la diminuzione di un potenziale che viene applicato fra elettrodi in una cella di prova contenente un campione della soluzione, ad un ritmo costante ad una corrente sostanzialmente di zero, la misurazione del potenziale di diminuzione, la terminazione della diminuzione del potenziale ad un valore corrispondente al punto al quale lo zinco inizia a depositarsi, la determinazione del sovrapotenziale di attivazione, la comparazione del sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità e l'adattamento del processo per ottenere un recupero ottimale di zinco.

Nonostante che il metodo di cui sopra risolva la necessità di determinare per soluzioni di elettrolisi l'efficacia di corrente o di misurare potenziali di polarizzazione in relazione a correnti o densità di

correnti variabili, esistono ancora alcuni svantaggi. Il metodo non è continuo ed è necessario determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione per ogni campione, diminuendo il potenziale applicato ogni volta fino a quando viene raggiunto il valore, al quale lo zinco inizia a depositarsi e la densità di corrente aumenta dal suo valore sostanzialmente zero per un'ulteriore piccola diminuzione di potenziale.

SUNTO DELL'INVENZIONE

E' stato trovato che non è necessario diminuire il potenziale applicato per determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione. Così è stato trovato che il sovrapotenziale di attivazione può essere misurato quale funzione di tempo ad una bassa corrente controllata, e che i processi di depurazione e di estrazione per elettrolisi possono essere controllati correggendo le quantità di reagenti in risposta a deviazioni dei valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati.

Il metodo e l'apparecchio della presente invenzione riguardano soluzioni di solfato di zinco, ottenute in processi per il trattamento di zinco, contenenti materie come minerali, concentrati, ecc. Questi processi comprendono trattamenti termici e idrometallurgici quali l'arrestamento, la lisciviazione, la lisciviazione "in situ", la lisciviazione batteri-

ca e la lisciviazione a pressione. Tali soluzioni, che in questa domanda sono dette elettroliti di solfato di zinco, possono essere acide o neutre.

Quando un elettrolito di solfato di zinco viene assoggettato ad una bassa corrente controllata applicata ad elettrodi posti in una cella di prova contenente elettrolito, e la corrente presenta un valore che è sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su di un catodo di alluminio, il valore del potenziale risultante rappresenta il sovrapotenziale di attivazione per la deposizione dello zinco sull'al^uminio. Quando il catodo è un catodo mobile, i valori del sovrapotenziale di attivazione possono essere misurati e registrati ed il processo di depurazione dell'elettrolito del solfato di zinco nonché il processo di estrazione per elettrolisi dello zinco dall'elettrolito di solfato di zinco possono essere controllati in responso ai valori misurati e registrati del sovrapotenziale di attivazione. La deposizione iniziale viene definita, per lo scopo della presente invenzione, quale deposizione di zinco appena iniziata ed è limitata alla copertura parziale della superficie del catodo mobile con zinco. I valori misurati del sovrapotenziale di attivazione possono essere usati quale misura diretta della concentrazione di impu-

rità (cioè dell'efficacia del processo di depurazione) e della concentrazione dell'additivo di polarizzazione in relazione alla concentrazione di impurità nell'elettrolito in un processo per il recupero elettrolitico di zinco che implica un processo di depurazione ed un processo di estrazione per elettrolisi. In responso ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione, può essere regolato il processo di depurazione oppure può essere regolata la concentrazione dell'additivo di polarizzazione nell'elettrolito rispetto alla concentrazione di impurità e/o la concentrazione di impurità, di modo che si ottengano rendimenti ottimali di corrente e depositi di zinco livellati cioè uniformi nel processo di estrazione per elettrolisi.

Perciò viene fornito un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati e-

lettricamente a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi di detta cella di prove, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrappotenziale di attivazione nel punto della deposizione iniziale; di porre in relazione detto sovrappotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di zinco per ottenere un recupero ottimale di zinco; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di zinco che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

In un'altra realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo di estrazione per elettrolisi di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed almeno un additivo di polarizzazione; la misurazione del sovrappotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrappotenziale di attivazione misurato con il rapporto di concentrazione fra le impurità e l'additivo in detto campione; e la regolazione del rapporto di concentrazione nell'elettrolito per ottenere un rendimento ottimale di corrente e deposi-

ti di zinco uniformi nel processo di estrazione per elettrolisi; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di zinco che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

DESCRIZIONE DELLE REALIZZAZIONI PREFERITE

L'invenzione verrà ora descritta più in dettaglio. L'apparecchio usato nel metodo per misurare il sovrappotenziale di attivazione di zinco consiste in un circuito di prova che comprende una cella di prova, un campione di elettrolito di solfato di zinco, un catodo mobile, un anodo, un elettrodo di riferimento, mezzi per fornire una corrente continua e mezzi per misurare il sovrappotenziale di attivazione. La cella di prova è un piccolo contenitore di sezione trasversale circolare, quadrata o rettangolare, realizzato in un materiale adatto, che è preferibilmente resistente all'elettrolito di solfato di zinco acido e sufficientemente grande per contenere un campione adatto di elettrolito. Nella cella sono previsti mezzi per rendere possibile l'aggiunta continua dell'elettrolito e per scaricare l'elettrolito dalla cella di prova. I tre elettrodi vengono immersi nel campione di elettrolito e sono posizionati in modo asportabile nella cella a distanze costanti fra loro.

Il catodo mobile è realizzato preferibilmente in alluminio od in una lega di alluminio ed ha una zona costante della sua superficie a contatto con l'elettrolito nella cella. Eventualmente potrà essere impiegato un catodo mobile di altri materiali adatti come il titanio.

E' stato appurato che una zona di superficie in contatto con l'elettrolito nell'ambito di circa 0,1 ad 1 cm² dà ottimi risultati. Il catodo mobile è preferibilmente realizzato in alluminio e lega di alluminio a forma di filo o striscia o listello che è contenuto e si sposta attraverso un supporto di catodo. Il supporto circonda il catodo mobile ad eccezione della zona di superficie costante che è in contatto con l'elettrolito. Sono previsti mezzi per spostare il catodo mobile in modo intermittente o continuo attraverso il supporto di catodo e, di conseguenza, in contatto con l'elettrolito. Preferibilmente, questi mezzi includono disposizioni per spostare il catodo continuamente ad un ritmo costante. L'uso di un catodo mobile (che si muove) realizzato con un filo o listello cioè nastro di alluminio presenta un certo numero di vantaggi. Normalmente non è richiesta alcuna preparazione speciale della superficie di alluminio, il filo o listello (nastro) di alluminio o lega di al

luminio è prontamente disponibile a basso costo ed i risultati di prova sono riproducibili. Il catodo mobile non deve essere sostituito e perciò permette un funzionamento intermittente o continuo. Si è trovato che la maggior parte dell'alluminio e delle leghe di alluminio, reperibili in commercio nella forma di filo o nastro, risultano adatte purchè presentino superfici lisce e pulite e caratteristiche elettrochimiche che permettano risultati di prova riproducibili.

L'anodo è in un materiale adatto quale, ad esempio, platino o lega di piombo-argento. E' stato trovato che risultano soddisfacenti anodi realizzati in lega di piombo-argento contenenti lo 0,75% di argento. L'elettrodo di riferimento può essere uno qualsiasi di un certo numero di elettrodi di riferimento adatti, come per esempio un elettrodo al calomelano standard (SCE).

I tre elettrodi sono elettricamente collegati ad una sorgente di corrente costante ed a mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione. La sorgente di corrente continua è collegata all'anodo ed al catodo mobile (che si muove). I mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione misurano il sovrapotenziale sul catodo mobile rispetto all'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazio

Nei metodo dell'inversione, un campione di elettrodo mobile, viene posto in una cella di prova, oppure in bagno a temperatura costante o simile.

oppure una serpentina di riscaldamento e raffreddamento elettrico, prima che l'elettrodo entri nella cella, di riscaldamento e raffreddamento controllati per l'entrata adatta. Tali mezzi possono comprendere mezzi neri l'elettrodo nella cella ad una temperatura costante. Possono essere previsti mezzi adatti per mantenere l'elettrodo, pur senza coprirlo.

1 cm dalla zona di superficie del catodo mobile in modo che sia posta rigidamente ad una distanza di circa 1 cm dal punto dell'elettrodo di riferimento viene posizionato tra il catodo e l'anodo, in la superficie dell'anodo e se l'elettrodo di riferimento viene tenuta ad una distanza fissa di circa 4 cm dal catodo mobile, che è in contatto con l'elettrodo, risultati si ottengono se la zona di superficie del catodo mobile, che è in contatto con l'elettrodo, è in rapporto all'altro. E' stato trovato che buoni risultati si ottengono se la zona di superficie del catodo mobile viene tenuta ad una distanza fissa di circa 4 cm dal punto dell'elettrodo di riferimento.

in modo asportabile nella cella in relazione fissa in funzione del tempo. Gli elettrodi sono posizionati in modo da registrare nella forma di una linea o traccia un dato di indagine adatto, o può essere alternati uno strumento di misurazione e contatore od altro strumento misurato può, ad esempio, essere registrato su di

trolito di solfato di zinco, che potrà essere neutro od acido, che potrà contenere agenti additivi, e che potrà essere ricavato sia da un processo di depurazione che da un processo di estrazione per elettrolisi di zinco, viene aggiunto alla cella di prova. Per assicurare risultati riproducibili, il campione viene tenuto in moto per esempio tramite agitazione o circolazione. Preferibilmente il campione viene tenuto in movimento facendo passare continuamente un piccolo flusso di elettrolito attraverso la cella di prova. Secondo questa realizzazione preferita, un campione di elettrolito viene continuamente ritirato dal processo di depurazione o di estrazione elettrolitica, fatto passare attraverso la cella di prova e successivamente riportato al rispettivo processo. L'elettrolito aggiunto alla cella può essere regolato ad un certo contenuto di zinco o di zinco ed acido per ridurre al minimo ogni variazione nel metodo di prova che potrebbe essere causata da variazioni nelle concentrazioni di zinco o di zinco ed acido nell'elettrolito.

Ad esempio, risulta soddisfacente una regolazione di una concentrazione di zinco a 150 g/L o di concentrazioni di zinco ed acido a 55 g/L per lo zinco e a 150 g/L per l'acido solforico. Risultano comunque ugualmente soddisfacenti concentrazioni nell'ambito

da 1 g/L a 250 g/L di zinco e da 0 a 250 g/L di acido solforico. Quando viene usato un flusso continuo di campione, l'eccesso di elettrolito viene scaricato dalla cella, ad esempio a mezzo di un troppo-pieno.

Il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il supporto del catodo in modo intermittente o continuo ad un ritmo sufficiente a permettere la deposizione iniziale di zinco. Preferibilmente il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente ad un ritmo costante. Il ritmo dipende dal rapporto fra lunghezza del catodo e superficie del catodo, dal valore della densità di corrente per la deposizione iniziale, dalla zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito, dalla frazione della zona del catodo esposta coperta con zinco depositato, e dal peso dello zinco depositato. Il ritmo dipende un po' anche dal grado di movimento dell'elettrolito nella cella. Così il ritmo al quale il catodo viene fatto spostare attraverso il supporto del catodo e, di conseguenza, attraverso l'elettrolito, può variare in un certo campo di valori. A ritmi al di sotto del ritmo minimo, il sovrapotenziale misurato sarà quello di zinco su zinco e non sarà il sovrapotenziale di attivazione di zinco su alluminio. A ritmi diverse volte più elevati del ritmo minimo, come ad esempio mille volte più ele

vato, la quantità di zinco depositato può essere insufficiente ad ottenere valori attendibili e riproducibili per il sovrapotenziale di attivazione. Preferibilmente il ritmo al quale il catodo viene fatto muovere è circa dieci a cento volte il ritmo minimo. Il ritmo minimo può essere calcolato usando la formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy} \text{ cm/hr,}$$

in cui:

a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, mA/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di zinco, in g/Ahr ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta di zinco; e

y rappresenta il peso dello zinco depositato per unità della superficie di catodo, in g/cm^2 .

Quando il catodo viene spostato in modo intermittente, il ritmo medio di movimento dovrebbe essere almeno uguale al ritmo minimo per movimento continuo, mentre i periodi di tempo nei quali il catodo è stazionario non dovrebbero eccedere il periodo di tempo

che provoca più di una deposizione iniziale.

Una corrente bassa viene applicata all'anodo ed al catodo mobile per causare una deposizione iniziale di zinco sul catodo. Preferibilmente la bassa corrente viene controllata ad un valore costante. La corrente dovrebbe essere limitata a valori bassi che causano soltanto la deposizione iniziale. Ciò è necessario per evitare la deposizione di zinco su zinco previamente depositato, per cui si ottengono valori del sovrappotenziale di una deposizione di zinco su zinco e non valori del sovrappotenziale di attivazione desiderato della deposizione di zinco su alluminio. Così la deposizione di troppo zinco dovrebbe essere evitata. Preferibilmente non più di circa il 10 a 30% della superficie catodica in contatto con l'elettrolito dovrebbe venire coperta con zinco depositato in qualsiasi momento. Correnti, espresse quale densità di corrente, che causano una deposizione iniziale sul catodo che si muove con ritmi come definiti sopra, dovrebbero essere almeno di $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Densità di corrente con riferimento al catodo mobile come indicate qui di seguito, devono essere considerate come riferentisi alla zona esposta del catodo mobile. Al di sotto di un valore di corrente, espresso quale densità di corrente, di $0,01 \text{ mA/cm}^2$, la corrente può essere principalmente

associata con la deposizione di idrogeno. Per ragioni di praticità la corrente, espressa quale densità di corrente, dovrebbe essere nell'ambito fra 0,01 e 4,0 mA/cm². Valori di corrente più elevati della densità di corrente equivalente a 4,0 mA/cm² richiederebbero ritmi elevati impossibili per lo spostamento del catodo. Preferibilmente i valori di corrente, espressi quale densità di corrente, sono nell'ambito fra 0,1 a 0,4 mA/cm². Ad esempio, per la deposizione iniziale di zinco ad una densità di corrente di 0,4 mA/cm² su di un catodo mobile di alluminio, che presenta un rapporto fra lunghezza e superficie di 0,6 a 0,25, una zona esposta di 0,25 cm², della quale il 20% è coperto con zinco depositato e sulla quale 7×10^{-3} g zinco/cm² viene depositato (stabilito con esame al microscopio elettronico dei depositi iniziali di zinco), il ritmo minimo calcolato secondo la formula di cui sopra è di circa 0,66 cm/hr.

La temperatura dell'elettrolito che viene misurato può essere mantenuta costante. Cambiamenti di temperatura influenzano il sovrapotenziale di attivazione misurato, ad esempio una temperatura in diminuzione fa aumentare il sovrapotenziale misurato. Se desiderato, la cella ed il suo contenuto sono aggiustati e mantenuti ad una temperatura adatta, controllata,

costante che può essere fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 20° e 75°C e possibilmente nell'ambito di 25 a 40°C. Se desiderato, la temperatura costante può essere approssimativamente la stessa della temperatura dell'elettrolito nel processo di estrazione per elettrolisi o nel processo di depurazione, a seconda dei casi. Se la temperatura non viene mantenuta costante, il valore del sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere corretto per le variazioni della temperatura, di modo che i risultati delle prove siano comparabili.

Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuamente od intermittenemente e viene registrato al punto della deposizione iniziale di zinco su di un catodo di alluminio. Per l'impiego pratico del metodo di questa invenzione, il sovrapotenziale di attivazione viene espresso come valore del sovrapotenziale misurato ad una corrente che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra circa 0,01 e 4,0 mA/cm², preferibilmente nell'ambito da circa 0,1 a 0,4 mA/cm². Il sovrapotenziale di attivazione viene registrato su di uno strumento di lettura adatto, oppure, alternativamente, registrato quale funzione del tempo, usando ad esempio un registratore che fornisce una traccia su foglio graduato. I valori registrati

del sovrappotenziale vengono mantenuti in un ambito preferito. Questo si ottiene effettuando delle regolazioni ai processi di depurazione e di estrazione elettrolitica, quando i valori del sovrappotenziale deviano dall'ambito di valori preferito.

Il sovrappotenziale di attivazione presenta valori specifici a seconda della composizione dell'elettrolito. Poichè ogni composizione di elettrolito può essere depurata fino ad un livello ottimale e presenta un ambito ottimale del contenuto in additivo od additivi di polarizzazione in relazione al suo contenuto in impurità, il sovrappotenziale di attivazione presenterà analogamente un ambito di valori necessario per dare i risultati ottimali desiderati. Può essere usato un qualsiasi additivo di polarizzazione scelto fra una vasta gamma di additivi di polarizzazione adatti; l'additivo di polarizzazione usato più comunemente è la colla animale. Si è determinato che concentrazioni crescenti di impurità quali antimonio, cobalto, nichel, germanio e rame causano una diminuzione nel sovrappotenziale di attivazione, mentre crescenti concentrazioni di additivo di polarizzazione fanno aumentare il sovrappotenziale.

Se il valore del sovrappotenziale di attivazione misurato nella depurazione dell'elettrolito è troppo

basso, la concentrazione di impurità è troppo elevata per un recupero ottimale di zinco nel processo di estrazione per elettrolisi. Perciò, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di depurazione, e deviazioni da un funzionamento ottimale possono essere corrette regolando il processo di depurazione in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione, per cui la concentrazione di impurità viene abbassata. La correzione di un processo della polvere di zinco usato quale fase di depurazione di un elettrolito può essere effettuato, ad esempio, regolando la temperatura di detta fase, regolando la durata della stessa, aumentando la quantità di polvere di zinco impiegata, od aumentando la concentrazione di un attivatore di polvere di zinco quale antimonio, rame od arsenico in forma di ioni. Alternativamente, l'elettrolito insufficientemente depurato può essere ulteriormente depurato in una ulteriore fase di depurazione o mediante ricircolazione nel processo di depurazione.

Se il sovrapotenziale di attivazione misurato per l'elettrolito nel processo di estrazione elettrolitica è troppo basso, la concentrazione dell'attivatore di polvere di zinco nell'elettrolito è insufficiente

per controllare adeguatamente la separazione di zinco catodico causata dalle impurità presenti oppure la concentrazione di impurità è troppo elevata rispetto alla concentrazione dell'additivo di polarizzazione. D'altra parte, se il valore è troppo elevato, la concentrazione dell'additivo di polarizzazione è troppo elevata rispetto alla concentrazione di impurità e si verificano come risultato una perdita di rendimento di corrente ed un più ruvido deposito di zinco. Così, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di estrazione per elettrolisi, e deviazioni dal funzionamento ottimale possono essere corrette cambiando la concentrazione dell'additivo di polarizzazione, oppure cambiando la concentrazione di impurità nell'elettrolito, come richiesto in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione. Un cambiamento nella concentrazione dell'additivo di polarizzazione può essere effettuato in un modo adatto, come per esempio aumentarlo o diminuendolo il ritmo di addizione di colla nell'elettrolito. Una diminuzione nella concentrazione di impurità può essere ottenuta a meno di un litro di colla efficace nell'elettrolito prima del processo di estrazione degli elettroliti. Il caso di presenza di un eccesso di colla

controllando di additivo di polarizzazione, può anche essere adottato un provvedimento correttivo aggiungendo impurità all'elettrolito, in modo controllato, per portare il titolo di concentrazione delle impurità e della cella al valore corretto. L'aggiunta di impurità è preferibilmente effettuata aggiungendo in maniera controllata antimonio, che risulta il più economico nella correzione del titolo della concentrazione impurità/additivo di polarizzazione.

Il metodo dell'invenzione presenta un certo numero di applicazioni nel processo del recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco. Così questo metodo può essere usato prima, durante e dopo la depurazione di un elettrolito di solfato di zinco e prima, durante e dopo l'estrazione per elettrolisi di zinco dall'elettrolito di solfato di zinco. Ad esempio, prima del processo di depurazione della polvere di zinco, il metodo può essere usato per determinare il grado dell'asportazione dell'ossido di ferro ed il grado della asportazione, tramite ossidi di ferro, di impurità come arsenico, antimonio e germanio dalle soluzioni di solfato di zinco ottenute nella lisciviazione di minerali, concentrati o calcinazioni.

Durante la depurazione, il metodo può essere usato per stabilire il grado di depurazione ottenuto, ad

esempio con polvere di zinco, nelle varie fasi del processo di depurazione. A seguito della depurazione può essere stabilita l'efficacia della depurazione stessa, nonché l'eventuale necessità di regolazioni del processo di depurazione o del successivo processo di estrazione per elettrolisi. Nel processo di estrazione per elettrolisi il metodo può essere usato vantaggiosamente per determinare la quantità richiesta di additivo di polarizzazione in relazione alla concentrazione di impurità, la quantità richiesta di impurità, come per esempio antimonio, in relazione alla concentrazione degli additivi di polarizzazione, la necessità di regolazioni dell'alimentazione dell'elettrolito ed all'elettrolito nel processo e la qualità dell'acciaio rimesso in ciclo.

L'invenzione sarà ora descritta mediante i seguenti esempi non limitativi.

Nel seguenti esempi, valori del sovrapotenziale di attivazione sono stati misurati usando una cella di prova presentante un volume campione di 500 ml. Un volume di elettrolito è stato fatto passare attraverso la cella. Immersi nell'elettrolito nella cella erano un elettrodo mobile costituito da un filo di diametro di 1,4 mm di lega di alluminio N° 4043 (come indicato nel registro di tipo 4043 del filo Alcoa) e un elettrodo di riferimento di zinco.

Associazioni New York, USA) (rapporto lunghezza/area
 di superficie $2,51 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$) contenuto in e fatto avam-
 sare attraverso un rapporto di catodo stazionario po-
 sizionato in modo fisso nella cella permettendo che
 $0,25 \text{ cm}^2$ del catodo rimanesse esposti all'elettro-
 lito, un anodo di piombo ed argento allo 0,75% ed un
 SCE posizionato fra il catodo e l'anodo. La superficie
 delle zone esposte del catodo mobile era distante
 4 cm dalle superficie dell'anodo e la punta dello SCE
 era distante 1 cm dal catodo, cosicché la punta non
 era in linea retta fra l'anodo e la zona esposta del
 catodo. La temperatura dell'elettrolito che scorreva
 attraverso la cella di prova veniva controllata al
 valore desiderato. L'anodo ed il catodo mobile erano
 collegati ad una sorgente di corrente costante e lo
 SCE ed il catodo erano collegati al mezzo di misura-
 zione per il sovrapotenziale di attivazione usando un
 voltmetro con indicazione digitale ed un registrato-
 re X-Y. Una corrente continua veniva applicata per
 causare la deposizione anodica di zinco sul catodo
 mobile ad i valori del sovrapotenziale di attivazione
 sono stati misurati e registrati. Veniva calcolata
 la velocità di deposito del catodo stazionario
 ed il rapporto di deposito era calcolato da Q/cm^2
 come segue:

1 m/e.² e la dilatazione della superficie del catodo esposto e aperto al rimbombare di 0,1.

Esempio I

Questo esempio illustra gli effetti delle variazioni dei valori della corrente applicata espressa come densità di corrente, la velocità del filo del catodo, la temperatura dell'elettrolito e la velocità di flusso dell'elettrolito. Una certa quantità di elettrolito è stata analizzata e regolata a 55 g/L di Zn e 150 g/L di H_2SO_4 . L'elettrolito regolato conteneva anche 0,01 mg/L di Sb, 0,03 mg/L di Cu, 0,1 mg/L di Co, 0,1 mg/L di Ni, 0,005 mg/L di Se, 0,5 mg/L di Cd, 30 mg/L di Cl e 2 mg/L di F. L'elettrolito regolato veniva passato continuamente attraverso la cella di prova ed il sovrapotenziale di attivazione misurato e registrato come descritto. I risultati sono indicati nella tabella I.

TABELLA I

Densità corrente mA/cm ²	Velocità catodo mobile cm/hr	Temperatura elettrolite °C	Velocità flusso elettrolita ml/min.	Sovrapotenzia- le di attiva- zione mV
0,1	60	30	668	10
1,0	60	30	668	75
1,0	180	30	668	82
1,0	300	30	668	90
1,0	60	21	668	83
1,0	60	35	668	55
1,0	60	60	668	20
1,0	60	30	100	70
0,4	60	30	668	35
2,0	60	30	668	75
4,0	60	30	668	115

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

I risultati indicano chiaramente l'effetto di variabili nel metodo e la necessità dell'impiego di condizioni standardizzate ai fini di una applicazione pratica.

Esempio 2

Questo esempio illustra gli effetti di varie quantità di antimonio, germanio, cobalto e colla aggiunte all'elettrolito regolato con la composizione dell'esempio 1. Il sovrappotenziale di attivazione è stato misurato usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1,0 mA/cm², una velocità

si è posto di 160 cm/hr, una temperatura di elettrolito di 35°C, ed una velocità di flusso dell'elettrolito di 660 ml/min. I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato sono stati registrati da un registratore x-y. I risultati sono riportati nella tabella II. Nella tabella, i valori del sovrapotenziale rappresentano il valore medio registrato.

TABELLA IX

Aggiunte, in ng/L.				Sovrapotenziale di attivazione
Gella	Sb	Ge	Co	mV
0	0	0	0	80
10	0	0	0	98
20	0	0	0	110
30	0	0	0	120
0	0,02	0	0	58
10	0,02	0	0	89
20	0,02	0	0	106
30	0,02	0	0	109
0	0,04	0	0	53
10	0,04	0	0	90
30	0,04	0	0	96
5	0,06	0	0	76
0	0,08	0	0	50
10	0,08	0	0	78
30	0,08	0	0	83
0	0	0,04	0	70
30	0	0,04	0	116
0	0,04	0	2,0	55
30	0,04	0	2,0	105

I risultati indicano che concentrazioni crescenti di colla fanno aumentare il sovrapotenziale di attivazione e che concentrazioni crescenti di impurità fanno diminuire il sovrapotenziale di attivazione di zinco.

Esempio 3

Questo esempio dimostra che sono necessarie concentrazioni crescenti di colla per ottenere un buon rendimento di corrente quando si ha la presenza nell'elettrolito di concentrazioni di impurità crescenti e che esistono gamme ottimali delle concentrazioni di colla in relazione alle concentrazioni di impurità per ottenere rendimenti di corrente maggiori. Campioni di elettrolito regolato come quello usato nell'esempio 2, ai quali sono state aggiunte differenti quantità di colla e antimonio e/o cobalto come tartrato di antimonio-potassio e solfato di cobalto, rispettivamente, sono stati sottoposti ad elettrolisi in una cella ad una corrente di densità di 400 A/m^2 a 35°C per 24 ore. I rendimenti di corrente sono stati determinati stabilendo il rapporto fra il peso dello zinco depositato ed il peso calcolato sulla base della quantità totale di corrente passata attraverso la cella per la deposizione di zinco. I risultati sono riportati nella tabella III.

TABELLA VIII

Concentrazione in Ag_2S	0	10	15	20	25	30	40	45	50
Rendimento di corrente in %									
0,01	88	92	91	90	89	88	87	86	85
0,03	79	90	92	93	92	91	90	89	88
0,05	66	86	90	92	93	93	92	91	90
0,07	43	72	81	85	89	92	93	93	92
0,09	0,05	63	92	92	91	90	89	88	87
0,01	2	63	92	92	92	92	91	91	90
0,01	3	55	87	92	92	92	92	92	91
0,01	2 ³⁰	43	74	82	82	81	79	77	76
0,03	0,05	60	90	92	93	93	91	90	89
0,03	1	60	74	85	92	93	93	92	91
0,03	2	58	74	87	92	93	94	94	93
0,03	3 ³⁰	40	72	82	83	83	82	81	80

10 minuti di 30 ore.

Dai risultati della tabella è evidente che per ogni concentrazione di anidride era necessario un ristretto intervallo a corrispondente la concentrazione di colla per ottenere i rendimenti di corrente più alti possibili. I rendimenti di corrente sono diminuiti in un caso di concentrazione di colla, l'altro caso è in base al rapporto tra la colla in soluzione e la corrente, una volta la concentrazione di colla è stata

per ciascuna concentrazione di antimonio. Analogamente, se sono presenti cobalto ed antimonio, è necessario aggiungere colla per annullare gli effetti negativi di queste impurità e si hanno concentrazioni di colla ottimali per ciascuna concentrazione di antimonio e di cobalto. Le concentrazioni di colla ottimali sono risultate le stesse per depositi di 48 ore come per depositi di 24 ore, ma i rendimenti di corrente sono diminuiti.

Esempio 4

I valori del sovrappotenziale di attivazione delle concentrazioni di colla e di impurità ottenute nelle prove come illustrato negli esempi 1 e 2 e nelle tabelle I e II sono stati combinati con gamme di efficienze di corrente massime per le combinazioni di concentrazioni di colla e di impurità ottenute nelle prove come illustrato nell'esempio 3 e nella tabella III. Pertanto le seguenti gamme di valori per una efficienza di corrente ottimale sono state ottenute in relazione a rapporti tra colla ed impurità come indicati dai valori del sovrappotenziale di attivazione. Le gamme sono indicate nella tabella IV.

TABELLA IVSovrapotenziale di
attivazione in mVGamma di rendimento di
corrente in %

75	75-83
80	79-86
85	83-89
90	86-91
95	88-93
100	90-94
105	90-94
110	89-93
115	87-92
120	86-89
125	83-87

Dalle cifre riportate nella tabella si noterà che le gamme più alte di rendimenti di corrente sono ottenute quando il sovrappotenziale di attivazione è mantenuto nell'ambito di 90 a 115 mV, misurate a 35°C.

Esempio 5

Questo esempio dimostra che le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per stabilire se nell'elettrolito è presente la giusta concentrazione di colla relativamente alla concentrazione di impurità e quali sono i coefficienti richiesti della concentrazione di colla per avere un processo

to di zinco.

otto delle concentrazioni di colla nell'elezione

ne elettrolitica di zinco elettrolitica elettrolitica

la procedura per controllare il processo di elettrolitica

tecnica. Dati presi nella tabella A mostrano

ottiene di rendimento di corrente del processo elettrolitico

unificazione di elettricità per ottenere il valore

kg/l è stato determinato con valori misurati del po-

completamente ridotto di concentrazione di colla in

i risultati delle prove secondo questo esempio, il

ti combinati come illustrato nell'esempio 4. Usando

corrente come nell'esempio 3 ed i risultati sono sta-

nell'esempio 2, sono stati stabiliti i rendimenti di

precedenti, sono stati ripresi le prove descritte

Giusto lo stesso elettrolita applicato negli esempi

no di elettrolitica per elettrolisi di zinco ottimale.

ALLEGATO V

Sensibilità di attivazione
in
a 35°C

Cambiamento richiesto di
concentrazione di colla in
mg/l per un rendimento di
corrente ottimale

75	aumento 9
80	aumento 7
85	aumento 5
90	aumento 3
95	aumento 1
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	diminuzione 1
115	diminuzione 3
120	diminuzione 5
125	diminuzione 7
130	diminuzione 9

Esperimento 5

Questo esperimento dimostra che l'antiterzo può essere usato in relazione a valori minimi del sovrapotenziale di attivazione per controllare il processo di corrosione elettrolitica di zinco ad un rendimento di corrente ottimale.

In una serie di celle per l'osservazione elettrolitica con un litro litro di soluzione di zinco e colla, con la corrente applicata di 200 mA, si è

nello stesso.

elettronico. Il programma di controllo è riprodotto

se ottenuto di rendimento di corrente nel processo

sovrapotenziale di attivazione per ottenere il valo-

re/le sono stati stabiliti e valori misurati per il

delle concentrazioni di anidride nell'elettrolita in

si di quanto viene sopra, e conseguentemente richiesta

la di attivazione di 100 e 105 mV, usando i risultati

si di corrente sono stati ottenuti con sovrapotenziale

si come nell'esempio 5. Valori ottimali del rendimento

zione e i rendimenti di corrente sono stati stabiliti

si colla e di attivazione, e sovrapotenziale di attivazione

Indicando l'elettrolita e la riduzione seguente

di 0,01 mV.

Il rendimento viene misurato e indicato da un

di 20 mV.

di 20 mV.

TABELLA VI

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV	Cambiamento richiesto di concentrazione di antimonio in mg/l per un rendimento di corrente ottimale
85	diminuzione 0,03
90	diminuzione 0,02
95	diminuzione 0,01
100	nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	aumento 0,01
115	aumento 0,02
120	aumento 0,03

Esempio V

Questo esempio dimostra che la rimozione di impurità da un elettrolita di zinco neutro mediante depurazione con polvere di zinco, può essere controllata con misurazioni del sovrapotenziale di attivazione. L'elettrolito impuro è stato sottoposto a depurazione con diverse quantità di polvere di zinco aggiunte all'elettrolito contenenti antimonio aggiunto precedentemente in quantità differenti come tartrato di potassio-antimonio. La concentrazione è stata mantenuta a 50°C con agitazione ed impiegando un tempo di attivazione di un'ora. Un flusso di elettrolito depurato è stato filtrato e raffreddato a 35°C. Il flusso è stato

quindi fatto passare attraverso la cella di prova per la misurazione del sovrappotenziale di attivazione.

L'elettrolito depurato è stato analizzato per stabilire le concentrazioni di impurità. I risultati sono indicati nella tabella VII.

TABELLA VII

Sb aggiunto in mg/L	Polvere di zinco ag- giunta in g/L	Sovrapotenziale di attivazione in mV	Impurità nell'elettrolito depurato in mg/L				
			Cd	Cu	Co	Ni	Sb
0,75	0	34	200	3,5	1,6	1,8	0,75
0,75	0,5	48	21	4,1	0,3	0,9	0,09
0,75	1,0	64	12	3,4	0,3	0,5	0,05
0,75	1,5	74	3,9	1,3	0,2	0,6	0,04
0,75	2,0	76	1,9	1,0	0,2	0,4	0,03
0,75	2,5	88	0,4	0,8	0,3	0,3	0,03
0,75	3,0	94	0,3	0,6	0,2	0,2	0,02
0,25	2,0	70	2,2	0,5	0,2	0,1	0,07
0,50	2,0	74	2,2	0,6	0,1	0,1	0,03
1,00	2,0	85	0,6	0,6	0,1	0,1	0,02

Esempio 8

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione come quelle dell'esempio 7 possono essere usate per stabilire le correzioni da apportare al processo per il controllo delle variabili quali la aggiunta di polvere di zinco e di an-

di zincio per rendere ottimale la depurazione con polvere di zinco dell'elettrolito. I dati riportati nella Tabella VIII mostrano il programma per controllare il processo di depurazione con polvere di zinco effettuando specifici cambiamenti nelle aggiunte di polvere di zinco e di sale di antimonio nell'elettrolito di zinco durante la depurazione se il sovrapotenziale di attivazione misurato indica che la depurazione non è stata portata a termine.

TABELLA VIII

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV per l'elettrolito neutro	Aggiunte richieste di	
	Polvere di zinco (g/L)	Sb (mg/L)
80	0	0
75	0	0
70	0,3	0,1
65	0,6	0,2
60	0,9	0,3
55	1,2	0,4
50	1,5	0,5
45	1,8	0,5
40	2,1	0,5

CIÒ CHE SI RIVENDICA È

1. Un metodo per controllare un processo per il recupero di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità, detto meto-

do comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prov. comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, cioè che ruota, presentando una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una corrente bassa agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale; di mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato alle concentrazioni di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di zinco per ottenere una deposizione ottimale di zinco; il termine deposizione iniziale definendo la deposizione di metallo appena iniziata e limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo mobile.

2. Un metodo per controllare un processo per la estrazione per elettrolisi di zinco da un elettrolito di solfato di zinco contenente concentrazioni di impurità ed almeno un additivo di polarizzazione, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un cir-

colle elettrolitico; di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo nobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi anodo e immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati con detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente a causare la deposizione iniziale di zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale; di porre in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato al rapporto di concentrazione fra impurità ed additivo in detto campione; e di regolare il rapporto di concentrazione nell'elettrolito, per ottenere una efficienza cioè un rendimento di corrente ottimale e depositi di zinco uniformi cioè livellati nel processo di estrazione per elettrolisi; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di zinco appena iniziata e limitata ad una copertura parziale con zinco della superficie del catodo nobile.

3. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente

nell'ambito di 0,01 a 0,6 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

4. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di corrente di saturazione i_{sat} di corrente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

5. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detta bassa corrente presenta un valore costante.

6. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il contro-potenziale di attivazione viene continuamente misurato.

7. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il contro-potenziale di attivazione viene misurato ad intermissione.

8. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detto elettrolita viene tenuto in movimento.

9. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui detto elettrolita è tenuto in movimento facendo ruotare un elettrodo a discesa di potenziale costante lungo tutta la sua lunghezza.

10. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il valore di detta corrente di saturazione

a causare la deposizione iniziale di zinco, è sufficiente a provocare la copertura con zinco depositato di non più del 10 al 30% della zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito.

11. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile è fatto avanzare ad un ritmo sostanzialmente costante.

12. Un metodo come definito nelle rivendicazioni 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente.

13. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare in modo intermittente.

14. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo sostanzialmente costante essendo almeno uguale ad un ritmo minimo espresso dalla seguente formula:

$$R_{min} = \frac{abcd}{xy} \text{ cm/hr}$$

in cui:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in mA/cm^2 ;

a rappresenta la densità del catodo, in g/cm^3 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di rame, in g/Alr ;

n rappresenta la frazione di catodo con rivestimento;

y rappresenta il peso molecolare in grammi di un radicale catodico, in g/cm^2 .

15. Un catodo come descritto nella figura 1 e 2, in cui il catodo mobile viene fatto percorrere il circuito di elettrolita di un'altra sostanza costante, detto primo circuito elettrolitico fra 40 e 100 volte il valore minimo, detto primo minimo o anche infinito della formula seguente:

$$x_{\min} = \frac{abc}{y} \text{ cm}^2$$

in cui:

a rappresenta i rapporti tra lunghezza e superficie di catodo, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la velocità di scorrimento, in cm/s^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per la deposizione di rame, in g/Alr ;

n rappresenta la frazione di catodo coperto di rame;

y. rappresenta il peso dello zinco depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

16. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui l'elettrolito nella cella di prova viene tenuto ad una temperatura sostanzialmente costante ed in cui la temperatura costante è compresa fra 20°C e 75°C .

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui l'elettrolito nella cella di prova è mantenuto ad una temperatura sostanzialmente costante, ed in cui la temperatura costante è scelta fra 25° e 40°C .

18. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile nella cella di prova è un filo realizzato con un materiale scelto fra l'aluminio e leghe di alluminio adatte.

19. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui il catodo mobile nella cella di prova è una striscia o nastro di un materiale scelto fra l'aluminio e leghe di alluminio adatte.

20. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui gli elettrodi sono posti nella cella di reazione senza l'ausilio di un elettrolita.

21. Un metodo come definito nella rivendicazione 1 o 2, in cui la cella di reazione è una cella a

attivazione è effettuata registrando i valori di detto potenziale di attivazione come funzione di tempo.

22. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di almeno un agente di polarizzazione rispetto alla concentrazione di impurità.

23. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di impurità.

24. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui l'additivo di polarizzazione è colla animale.

25. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione di impurità regolando la concentrazione di anticorpi.

26. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, in cui l'additivo di polarizzazione è colla animale, ed in cui la regolazione del titolo di concentrazione comprende la regolazione della concentrazione della colla rispetto alla concentrazione di impurità.

27. Un metodo come definito nella rivendicazione 2, nel quale...

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 16, in cui la concentrazione di colla è di un valore da cui il sovrapotenziale di attivazione è misurato ad una temperatura fra 35°C e 45°C e corrisponde nell'ambito di 70 a 150 millivolt; e nel quale il sovrapotenziale di attivazione è misurato ad un valore di corrente da 0 a costante, detto valore corrispondente ad un valore di densità di corrente compreso nell'ambito di 0,01 a 1,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

26. Un metodo come definito nella rivendicazione 25, in cui il valore della densità corrente costante corrispondente ad un valore di densità di corrente corrispondente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

28. Un metodo come definito nella rivendicazione 27 o 26, in cui la concentrazione di colla viene aumentata quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato scende al di sotto di circa 70 mV ed in cui la concentrazione di colla viene diminuita quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato sale al di sopra di circa 150 mV, cosicchè il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato è riportato nell'ambito di 70 a 150 mV.

30. Un metodo come definito nella rivendicazione

2, nel quale l'additivo di polarizzazione è cella anodica, nel quale il titolo di concentrazione è regolato regolando la concentrazione di antimonio ad un valore in cui il sovrapotenziale di attivazione misurato ad una temperatura nell'ambito di 25 a 40°C è dell'ordine di 70 a 150 mV; e nel quale il sovrapotenziale di attivazione è misurato ad un valore di bassa corrente costante che corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente compresa nell'ambito di 0,01 a 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

31. Un metodo come definito nella rivendicazione 30, in cui il valore della bassa corrente costante corrisponde ad un valore di corrispondente densità di corrente nell'ambito di 0,1 a 0,4 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

32. Un metodo come definito nella rivendicazione 30 o 31, in cui la concentrazione di antimonio viene aumentata quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato sale al di sopra di circa 150 mV ed in cui la concentrazione di antimonio viene diminuita quando il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato scende al di sotto di circa 70 mV, cosicchè il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato è riportato nell'ambito di 70 a 150 mV.

nesso mio dovere fornire informazioni a me note che costituiscano materiale di esame di questa domanda e che non è stata depositata alcuna domanda di brevetto o di certificato di inventore per questa invenzione o scoperta, né da parte mia né da parte dei miei rappresentanti o cessionari in alcun paese straniero rispetto agli Stati Uniti d'America, eccetto quanto segue:

(a) tutte le eventuali domande straniere di brevetto o certificato di inventore depositate più di dodici mesi prima della presente:

(b) precedente domanda(e) straniera(e) di brevetti o di certificato di inventore depositata(e) meno di dodici mesi prima della presente (portando sì rivendicare la priorità delle seguenti domande straniere secondo il 35 U.S.C. 119):

Domanda di brevetto canadese, numero di serie 332.40 depositata il 27 giugno 1975.

Nonino portante Marie R. McGeary, Reg. 1.15.001;

Russel S. Smith, Reg. 1.15948; Robert L. Smith, Reg.

1.28170 e Ben Smith, Reg. 1.28172, tutte depositate

il 27 giugno 1975.

Nonino portante Marie R. McGeary, Reg. 1.15.001;

Brevetti tutte le questioni ad esse connesse. Si prega di indirizzare tutta la corrispondenza che riguarda questa domanda a Smart & Biggar, P.O. Box 2999, Station D, Ottawa, Ontario, Canada, K1P 5Y6

Chiedo quindi che mi venga rilasciato l'attestato di brevetto per questa invenzione descritta e rivendicata nella descrizione e rivendicazioni annesse, e mi sottoscrivo alla annessa descrizione e rivendicazioni, domanda e dichiarazioni e procura,

Io sottoscritto Robert C. Kerby, richiedente, dichiaro inoltre che tutte le dichiarazioni fatte per mia conoscenza sono vere e che tutte le dichiarazioni fatte su informazione o in fede sono ritenute vere; ed inoltre che dette dichiarazioni sono state fatte nella consapevolezza che dichiarazioni intenzionalmente false sono punibili con multa o decessione o con entrambe a norma della sezione 1001 del Titolo 18 del Codice degli Stati Uniti e che tali dichiarazioni intenzionalmente false possono pregiudicare la validità della domanda o di qualsiasi brevetto per essa rilasciato.

Firmato questo giorno 3 dicembre 1979

INVENTORE

Robert C. Kerby
ROBERT C. KERBY

10. 10. 1947
10. 10. 1947
10. 10. 1947

10. 10. 1947
10. 10. 1947, British Columbia
10. 10. 1947

Il 10. 10. 1947, 10. 10. 1947, 10. 10. 1947

10. 10. 1947, 10. 10. 1947, 10. 10. 1947

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI



UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Traduzione di un documento Estero di priorità relativo alla domanda di brevetto di Invenzione Industriale di COMINCO Ltd. di nazionalità canadese, a VANCOUVER, British Columbia (Canada); depositata il 25 Luglio 1980 N. 9502 A/80 (Verbali Firenze)

N° Serie: 163.282

Data di deposito: 26/6/80

Classe: 204

Unità/Gruppo Tecnico: 114

Richiedente(1) ROBERT C. KERBY, ROSSLAND, B.C. (Canada)

Continuazione dati

verificati

Domande straniere e PCT

verificate

Priorità straniera rivendicata	SI	NO	STATO O PAESE	N° FOGLI DISEGNI
Conforme alle disposizioni del 35 USC 119			COME DEPOSITATA	6
Verificato e Riconosciuto	SI	NO		
	Iniziali			
	Esaminatore		CAX	
TOTALE RIVENDICAZ.	RIVENDICAZIONI INDIPENDENTI	TASSA REGISTRAZIONE RICEVUTA	N° RUOLO DEL LEGALE	
38	5	\$ 232		

Indirizzo: Smart & Biggar
P.O. Box 2999
Station D
Ottawa, Ontario
Canada K1P 5Y6

Titolo: METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DEGLI
ELETTROLITI

Il presente è per certificare che l'annessa è una copia esatta estratta dai registri dell'Ufficio Brevetti e Marchi degli Stati Uniti della domanda come originariamente depositata, che è sopra identificata.

D'Ordine del Commissario dei
Brevetti e dei Marchi
f.to (illeggibile)
Funzionario per le Autenticazioni

(Sigillo)

Data: 17 Settembre 1980

UFF. TECN. ING. A. MANNUCI

Si rende noto che ROBERT C. KERBY, cittadino canadese, il cui indirizzo postale completo è P.O. Box 1401, Rossland, British Columbia, Canada, VOG 1Y0, ha inventato certi nuovi ed utili perfezionamenti in: METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DE GLI ELETTROLITI - CASO II del quale la seguente è una descrizione.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

RIASSUNTO DELLA SCOPERTA

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Vengono descritti un metodo ed un apparecchio per il controllo di un procedimento per l'elettrodeposizione di metalli usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed agenti additivi che influenzano la polarizzazione. Il metodo ed apparecchio includono un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo ed un elettrodo di riferimento immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente agli elettrodi. Agli elettrodi nella cella di prova viene applicata una bassa corrente controllata, per misurare il sovrapotenziale di attivazione fra il catodo e l'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato al punto di deposizione incipiente del metallo e viene messo in relazione alla concentrazione di impurità ed agli agenti che influenzano la polarizzazione nel campione. I procedimenti per la depurazione dell'elettrolito e per l'elettrodeposizione di metalli vengono susseguentemente adattati in relazione al valore misurato del sovrapotenziale di attivazione, per ottenere una deposizione di metallo ottimale.

RINVIO A DOMANDE ANTERIORI

Questa domanda è una Continuazione in Parte della

nia domanda numero di serie 107.180 depositata il 26 dicembre 1979 ed ora abbandonata.

BASE DELL'INVENZIONE

a) Campo dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un metodo e ad apparecchio per determinare in modo continuo l'elettrodeposizione di metalli e, più particolarmente, ad un metodo per misurare il sovrapotenziale di attivazione di deposizione di metallo e per controllare la depurazione di elettrolito ed i procedimenti di elettrodeposizione, in responso a deviazioni di valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati, e ad un apparecchio per effettuare tale metodo.

b) Descrizione della tecnica precedente

In processi per l'elettrodeposizione di metalli come l'estrazione per elettrolisi, l'elettrorefinazione e la galvanostegia, vengono utilizzati elettroliti che contengono impurità le quali, se presenti al di sopra di un certo limite critico di concentrazione, possono depositarsi elettroliticamente con il metallo e con ciò contaminare o causare un ritorno in soluzione del deposito con una corrispondente diminuzione dell'efficacia del processo di deposizione del metallo. Per ridurre la concentrazione di impurità nell'elet

trolito, possono essere impiegati procedimenti di depurazione prima dell'elettrolisi. Oltre alla depurazione, possono essere aggiunti all'elettrolito uno o più additivi di polarizzazione, per aiutare a fornire depositi lisci e livellati, come pure per ridurre gli effetti di impurità residue.

Questi additivi di polarizzazione agiscono per cambiare la polarizzazione. La polarizzazione può essere cambiata aumentando oppure diminuendo la concentrazione di un agente causante la polarizzazione. La polarizzazione può anche essere cambiata diminuendo od aumentando la concentrazione di un agente causante la depolarizzazione. Questi agenti, sia di polarizzazione sia di depolarizzazione, possono essere presenti nell'elettrolito quando esso arriva alle celle dell'impianto di depurazione, oppure possono essere sostanze, come colla animale, che vengono aggiunte all'elettrolito per effettuare il controllo del processo di elettrodeposizione. Dovrà perciò essere chiaramente compreso che il termine "agenti che influenzano la polarizzazione" include agenti sia del tipo di quelli che causano la polarizzazione sia del tipo di quelli che causano la depolarizzazione. E' anche pertinente notare che una data sostanza non agirà sempre nello stesso modo in diversi processi. Così una sostanza

può agire quale agente di polarizzazione in un processo, come agente di depolarizzazione in un altro processo che tratta un metallo differente, oppure potrà essere inattiva in un terzo processo. Inoltre è noto che impurità possono "catalizzare" gli effetti di agenti che influenzano la polarizzazione. Così è ben noto che alcuni esperimenti possono essere necessari per decidere quali agenti che influenzano la polarizzazione sono adatti per un dato processo.

Le procedure attualmente utilizzate per determinare la purezza dell'elettrolito si basano su analisi chimiche e su determinazioni di rendimenti di corrente, come la misura del contenuto di impurità, mentre quelle usate per l'aggiunta di adatti agenti che influenzano la polarizzazione si basano semplicemente sul mantenimento di una concentrazione costante di agenti nell'elettrolito, nonostante variazioni nella qualità dell'elettrolito. Questi procedimenti portano a variazioni nella qualità del metallo depositato e nell'efficienza del processo di elettrodeposizione.

La tecnica precedente contiene un certo numero di riferimenti che si riferiscono a metodi per determinare gli effetti di impurità e ad agenti additivi in processi di elettrodeposizione per metalli, e per determinare la purezza di soluzioni di un elettrolito.

Nel brevetto statunitense N° 3,925,168 (L.P. Costas) del 9 Dicembre 1975, vengono descritti un metodo ed un apparecchio per determinare il contenuto di materiale colloidale, di colla o di agente di irruvidimento attivo in un bagno di placcatura di rame, tramite la determinazione delle relazioni fra densità di corrente e sovrapotenziale in soluzioni presentanti un contenuto in reagente variabile noto ed il confronto dei risultati con quello di una soluzione presentante un comportamento di placcatura ed un contenuto di agente di irruvidimento noti. Nel brevetto canadese N° 988.879 (C.J. Krauss etc) dell'11 Maggio 1976, viene esposto un metodo per determinare e controllare la tensione di polarizzazione al catodo in relazione alla densità di corrente di un elettrolito di raffinaria per piombo, in cui la pendenza della curva fra densità di corrente e tensione di polarizzazione è una misura della quantità degli agenti di addizione, ed in cui l'efficacia di agenti di addizione viene cambiata quando il voltaggio di polarizzazione al catodo raggiunge valori al di fuori del campo di valori predeterminati.

Nella letteratura pubblicata vengono citati alcuni studi che si riferiscono a metodi simili. C.L. Mantell ed altri (Trans. Met. Soc. of AIME, 236, 718-725, Maggio 1966) hanno determinato la possibilità

di esecuzione di curve corrente-potenziale quale mezzo analitico per determinare soluzioni di estrazione per elettrolisi di manganese rispetto ad impurità metalliche. Curve di polarizzazione poste in relazione allo sviluppo di idrogeno sono risultate sensibili ad impurità metalliche che influiscono sulla superficie del catodo, con ciò cambiando il sovravoltaggio dell'idrogeno. H.S. Jennings ed altri (Metallurgical Transactions, 4, 921-926, Aprile 1973) descrivono un metodo per misurare le curve di polarizzazione catodica di soluzioni di solfato di rame contenenti quantità variabili di agenti di addizione, variando una tensione applicata e registrando la relazione fra il voltaggio e la densità di corrente. O. Vennesland ed altri (Acta Chem. Scand., 27, 3, 846-850, 1973) hanno studiato gli effetti di concentrazioni di antimonio, cobalto e beta-naftolo nell'elettrolita di solfato di zinco sulla curva corrente-potenziale cambiando il potenziale del catodo ad un ritmo programmato, registrando le curve e comparando le curve con uno standard. T.W. Anderson ed altri (Metallurgical Transaction B., 7B, 333-338, settembre 1976) trattano un metodo per misurare la concentrazione di colla in un elettrolito di raffinazione di rame, determinando le curve di scansione di polarizzazione, le quali per confron-

to forniscono una misura della concentrazione di colla. Secondo il brevetto statunitense N° 4,146,437 del 27 marzo 1979 (T.J. O'Keefe), viene esposto l'uso di una misurazione di voltaggio ciclica per la valutazione di elettroliti di solfato di zinco e rame. Diagrammi di voltaggio ciclici, che includono sia deposizione catodica sia dissoluzione anodica in porzioni nelle relazioni fra corrente e potenziale e curve di polarizzazione, vengono registrati quale mezzo per determinare approssimativamente le quantità di impurità e degli agenti additivi in elettroliti di solfato di zinco.

Questo primo gruppo di riferimenti espone metodi, nei quali il metallo viene depositato su di un elettrodo e nei quali le curve di corrente o di densità di corrente rispetto al potenziale rappresentano potenziali di polarizzazione al catodo in relazione a correnti e/o densità di correnti variabili.

T.R. Ingraham et al (Can. Met. Quarterly, 11, 2, 451-454, 1972) descrivono una misura per misurare la qualità di elettroliti di zinco per misurazione della quantità di idrogeno catodico liberato durante l'elettrodeposizione di zinco e l'indicazione dell'efficacia di corrente tramite confronto del peso dello zinco depositato con la quantità di zinco previsto e con

il ritmo dell'evoluzione cioè dello sviluppo di idrogeno. Nel brevetto statunitense N° 4,013,412 (Satoaki Mukae) del 22 marzo 1977, viene esposto un metodo per giudicare la purezza di una soluzione di solfato di zinco depurata sottoponendo un campione della soluzione all'elettrolisi, effettuando la combustione di gas generati e misurando la pressione interna nella camera di combustione, che è una misura indiretta del rendimento in corrente. M. Maja et al (J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1538-1540, 1971) e P. Benvenuti ed altri (La Metallurgia Italiana, 60, 5, 417-423, 1968) descrivono metodi per la rilevazione di impurità e la misurazione della purezza di soluzioni di solfato di zinco, facendo depositare zinco e poi sciogliendo lo zinco depositato elettroliticamente e ponendo in relazione il rendimento in corrente calcolato con il contenuto di impurità.

Questo secondo gruppo di riferimenti riguarda metodi ed apparecchi per la determinazione della purezza dell'elettrolito, nei quali l'elettrolisi di soluzioni viene usata per determinare il rendimento in corrente, il quale viene susseguentemente posto in relazione con la purezza dell'elettrolito.

In una precedente domanda statunitense viene esposto un metodo per controllare un processo per il re-

cupero di zinco da una soluzione di solfato di zinco per l'estrazione per via elettrolitica, che comprende la diminuzione di un potenziale che viene applicato fra elettrodi in una cella di prova contenente un campione della soluzione, ad un ritmo costante ad una corrente sostanzialmente di zero, la misurazione del potenziale di diminuzione, la terminazione della diminuzione del potenziale ad un valore corrispondente al punto al quale lo zinco inizia a depositarsi, la determinazione del sovrapotenziale di attivazione, la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità e l'adattamento del processo per ottenere un recupero ottimale di zinco.

Nonostante che il metodo di cui sopra risolve la necessità di determinare per soluzioni di elettrolisi l'efficacia di corrente o per misurare potenziali di polarizzazione in relazione a correnti o densità di correnti variabili, esistono ancora alcuni svantaggi. Il metodo non è continuo ed è necessario determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione per ogni campione, diminuendo il potenziale applicato ogni volta fino a quando viene raggiunto il valore al quale lo zinco inizia a depositarsi e la densità di corrente aumenta dal suo valore sostanzialmente zero per un'ulteriore piccola diminuzione in potenziale.

SUNTO DELL'INVENZIONE

E' stato trovato che non è necessario diminuire il potenziale applicato per determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione. Così è stato trovato che il sovrapotenziale di attivazione può essere misurato quale funzione di tempo ad una bassa corrente controllata, e che i processi di depurazione e di elettrodeposizione possono essere controllati correggendo le quantità di reagenti in responso a deviazioni dei valori registrati dal sovrapotenziale dai valori desiderati per ritornare ai valori ottimali desiderati.

Il metodo e l'apparecchio della presente invenzione si riferiscono a processi di elettrodeposizione di metalli impieganti elettroliti, che sono preparati per la galvanostegia o elettroplaccatura di metalli, che vengono utilizzati in processi per il recupero di metalli tramite estrazione elettrolitica, o che vengono usati in processi per la raffinazione elettrolitica di metalli. In molti casi i processi di elettrodeposizione includono un processo di depurazione. Il metodo e l'apparecchio dell'invenzione possono essere usati nei processi di elettrodeposizione per metalli come zinco, rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio e platino.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Quando una soluzione contenente ioni di metallo ed un elettrolito viene assoggettata ad una bassa corrente controllata applicata ad elettrodi posti in una cella di prova contenente elettrolito, e la corrente presenta un valore che è sufficiente per causare la deposizione iniziale di metallo su di un catodo adatto fatto di un materiale differente dal metallo che viene fatto depositare, il valore del potenziale risultante rappresenta il sovrapotenziale di attivazione per la deposizione del metallo sul catodo adatto. Quando il catodo è un catodo mobile, i valori del sovrapotenziale di attivazione possono essere misurati e registrati ed il processo di elettrodeposizione del metallo può essere controllato in responso ai valori misurati e registrati del sovrapotenziale di attivazione. La deposizione iniziale viene definita, per lo scopo della presente invenzione, quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata alla copertura parziale della superficie del catodo mobile con metallo. I valori misurati del sovrapotenziale di attivazione possono essere usati quale misura diretta della concentrazione di impurità, (cioè dell'efficacia di un processo di depurazione), della concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione, e della concentrazione dell'agente che influenza la po-

larizzazione in relazione alla concentrazione di impurità nell'elettrolito in un processo per l'elettrodeposizione di metallo che implica un processo di depurazione. In responso ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione, diversi cambiamenti sono possibili, sia da soli sia in combinazione: il processo di depurazione può essere regolato; la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata; oppure la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata rispetto alla concentrazione di impurità; e la concentrazione di impurità può essere regolata, di modo che si ottengano efficacia ottimale e depositi di metallo livellati

nel processo di elettrodeposizione.

DESCRIZIONE DELLE REALIZZAZIONI PREFERITE

Perciò viene fornito un metodo per controllare un processo per l'elettrodeposizione di metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, presente una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente.

camente a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi di detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione nel punto della deposizione iniziale di detto metallo; di porre in relazione detto sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il ricupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definire la deposizione del metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una seconda realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influisce sulla polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con la concentrazione di detto almeno un agente che influisce sulla polarizzazione in detto campione; e la regolazione della concentrazione di detto agente che influisce sulla polarizzazione nell'elettrolito per

ottenere un'efficacia ottimale e depositi di metallo livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una terza realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed almeno un agente che influenza la polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con il titolo di concentrazione fra impurità e detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e la regolazione del titolo di concentrazione nell'elettrolito per ottenere efficacia ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

L'invenzione verrà ora descritta più in dettaglio. L'apparecchio usato nel metodo per misurare il sovra-

potenziale di attivazione di un metallo consiste di un circuito di prova che comprende una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo, un elettrodo di riferimento, mezzi per fornire una corrente continua e mezzi per misurare il sovrapotenziale di attivazione. La cella di prova è un piccolo contenitore di sezione trasversale circolare, quadrata o rettangolare, fatto di un materiale adatto, che è preferibilmente resistente alla corrosione dall'elettrolito e sufficientemente grande per contenere un campione adatto di elettrolito. Se desiderato, la cella può essere ventilata per asportare il gas sviluppato. Sono forniti mezzi nella cella per rendere possibile l'aggiunta continua dell'elettrolito e per scaricare l'elettrolito dalla cella di prova. I tre elettrodi vengono immersi nel campione di elettrolito e sono posizionati in modo asportabile nella cella a distanze costanti fra loro.

Il catodo mobile è fatto di un materiale conduttore elettrico differente dal metallo da far depositare e cioè un materiale atto ad essere usato nel processo di elettrodeposizione del metallo che viene fatto depositare e che sia compatibile con l'elettrolito usato nel processo. Il materiale del catodo mobile può essere fatto dello stesso materiale di quello che vie

ne usato per il od i catodi nel processo di elettrodeposizione, premesso che il materiale è differente dal metallo che viene fatto depositare. Ad esempio, nel controllo di processi di elettrodeposizione che usano un elettrolito a base di solfato, come per esempio nei processi per la deposizione di zinco, rame, manganese, nichel, cobalto, ferro e cadmio, il catodo mobile è preferibilmente fatto di alluminio o di una lega adatta di alluminio. Se desiderato, un catodo mobile (che si muove) di altri materiali adatti, come per esempio titanio, ferro, acciaio, acciaio inossidabile, nichel, piombo, rame e simile, può essere usato in un processo di elettrodeposizione. Potrebbe essere anche usato un elettrodo mobile flessibile di un adatto materiale elettroconduttore plastico.

Il catodo mobile cioè che si muove presenta una zona costante della sua superficie in contatto con l'elettrolito nella cella. È stato determinato che una zona di superficie in contatto con l'elettrolito della cella nell'ambito di circa 0,1 ad 1 cm² dà ottimi risultati. Il catodo mobile è preferibilmente un filo o striscia o listello che è contenuto e si espone attraverso un supporto di catodo. Il supporto guida il catodo mobile ad eccezione della zona di superficie costante che è in contatto con l'elettrolito.

Sono forniti mezzi per spostare il catodo mobile in modo intermittente o continuo attraverso il supporto di catodo e, di conseguenza, in contatto con l'elettrolito. Preferibilmente, questi mezzi includono disposizioni per spostare il catodo continuamente ad un ritmo costante. L'uso di un catodo mobile (che si muove), fatto di filo o listello cioè nastro presenta un certo numero di vantaggi. Normalmente non è richiesta alcuna preparazione speciale della superficie di catodo, filo o listello (nastro) sono prontamente disponibili a costo basso ed i risultati di prova sono riproducibili. Il catodo mobile non deve essere sostituito e perciò permette un funzionamento intermittente o continuo. La maggior parte dei materiali per catodi adatti, commercialmente disponibili nella forma di filo o nastro, sono utilizzabili purché presentino superfici lisce e pulite, presentino caratteristiche buone di resistenza contro la corrosione nell'elettrolito, siano sufficientemente duttili per essere spostati attraverso il supporto di catodo, e presentino caratteristiche elettrochimiche che producono risultati di prova riproducibili.

L'anodo è in un materiale adatto inerte che permette l'evoluzione cioè lo sviluppo di gas. Ad esempio in un elettrolito di solfato un materiale adatto

di anodo può essere una lega di piombo-argento. È stato trovato che, per elettroliti di solfato, anodi in una lega di piombo-argento contenenti lo 0,75% di argento sono soddisfacenti e che per elettroliti contenenti cloruro, all'infuori di quelli che contengono acido cloridrico concentrato, il platino è soddisfacente. Altri materiali inerti adatti per l'anodo includono carbonio e grafite. L'elettrodo di riferimento può essere uno qualsiasi di un certo numero di elettrodi di riferimento adatti, come per esempio un elettrodo al calomelano standard (SCE).

I tre elettrodi sono elettricamente collegati ad una sorgente di corrente costante ed a mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione. La sorgente di corrente continua è collegata all'anodo ed al catodo mobile (che si muove). I mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione misurano il sovrapotenziale sul catodo mobile rispetto all'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione misurato può, ad esempio, essere registrato su di uno strumento di misurazione o contatore od altro strumento di indicazione adatto; o può essere alternativamente registrato nella forma di una linea o traccia in funzione del tempo. Gli elettrodi sono posizionati in modo ammontabile nella cella in relazione fissa.

l'uno rispetto all'altro. E' stato trovato che buoni risultati si ottengono se la zona di superficie del catodo mobile, che è in contatto con l'elettrolito, viene tenuta ad una distanza fissa di circa 4 cm dalla superficie dell'anodo e se l'elettrodo di riferimento viene posizionato fra il catodo e l'anodo, in modo tale per cui la punta dell'elettrodo di riferimento sia posta rigidamente ad una distanza di circa 1 cm dalla zona di superficie del catodo mobile in contatto con l'elettrolito, pur senza coprirlo. Se desiderato, un diaframma o membrana semipermeabile può essere posizionato nella cella di prova fra l'anodo ed il catodo, per fornire scompartimenti separati anodico e catodico; l'elettrodo di riferimento viene poi posto nello scompartimento catodico.

Possano essere forniti mezzi adatti per mantenere l'elettrolito nella cella ad una temperatura costante adatta. Tali mezzi possono comprendere mezzi di riscaldamento e raffreddamento controllati per l'elettrolito, prima che l'elettrolito entri nella cella, oppure una serpentina di riscaldamento e raffreddamento posta nella cella di prova, oppure un bagno a temperatura costante o simile.

Nel metodo dell'invenzione, un campione di elettrolito, che potrà essere basico, neutro od acido o

che potrà contenere agenti additivi, e che potrà essere ricavato sia da un processo di depurazione di elettrolito sia da un processo di elettrodeposizione di metallo, viene aggiunto alla cella di prova. Per assicurare risultati riproducibili, il campione viene tenuto in moto in maniera adatta, per esempio tramite agitazione o circolazione. Preferibilmente il campione viene tenuto in movimento facendo passare continuamente un piccolo flusso di elettrolito attraverso la cella di prova. Secondo questa realizzazione preferita, un campione di elettrolito viene continuamente ritirato dal processo di depurazione o di elettrodeposizione, fatto passare attraverso la cella di prova e susseguentemente riportato al rispettivo processo. L'elettrolito aggiunto alla cella può essere regolato a certe concentrazioni di componenti dell'elettrolito, come per esempio contenuto di metallo e di acido, per ridurre al minimo ogni variazione nel metodo di prova che potrebbe essere causata da variazioni nelle concentrazioni di componenti nell'elettrolito.

Ad esempio, nell'estrazione per elettrolisi di zinco, ambedue le concentrazioni di zinco e di acido possono essere regolate. Potrebbe essere usata una regolazione del livello di zinco a 150 g/l. Alternativamente la concentrazione di zinco potrebbe essere

regolata a 55 g/L e la concentrazione di acido a 150 g/L. Concentrazioni nell'ambito da 1 g/L a 250 g/L di zinco e da 0 a 250 g/L di acido solforico vengono considerate soddisfacenti ugualmente per l'uso nella cella di prova. Quando viene usato un flusso continuo di campione, l'eccesso di elettrolito viene scaricato dalla cella, ad esempio a mezzo di un troppo-pieno.

Il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il supporto del catodo in modo intermittente o continuo ad un ritmo sufficiente per permettere la deposizione iniziale di metallo. Preferibilmente il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente ad un ritmo costante. Il ritmo dipende dal rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie del catodo, dal valore della densità di corrente per deposizione iniziale, dalla zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito, dalla frazione della zona del catodo esposta coperta con metallo depositato, e dal peso del metallo depositato. Il ritmo dipende anche un poco dal grado di movimento dell'elettrolito nella cella. Così il ritmo al quale il catodo viene fatto spostare attraverso il supporto del catodo e, di conseguenza, attraverso l'elettrolito, può variare in un certo campo di valori. A ritmo sotto il ritmo minimo, il potenziale misurato sarà quello di metallo su quel

metallo e non sarà il sovrapotenziale di attivazione di metallo sul catodo mobile. A ritmi diverse volte più elevati del ritmo minimo, come ad esempio mille volte più elevato, la quantità di metallo depositato può essere insufficiente per ottenere valori attendibili e riproducibili per il sovrapotenziale di attivazione. Preferibilmente il ritmo al quale il catodo viene fatto muovere è circa dieci a cinquecento volte il ritmo minimo. Il ritmo minimo può essere calcolato usando la formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

- a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie, in cm/cm^2 ;
- b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;
- c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;
- d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;
- x rappresenta la frazione della zona esposta del catodo coperta di metallo; e
- y rappresenta il peso del metallo depositato per unità della zona di superficie del catodo, in g/cm^2 .

Quando il catodo viene spostato in modo intermittente, il ritmo medio di movimento dovrebbe essere al

meno uguale al ritmo minimo per movimento continuo, mentre i periodi di tempo nei quali il catodo è stazionario non dovrebbero eccedere il periodo di tempo che provoca più che una deposizione iniziale.

Una corrente bassa viene applicata all'anodo ed al catodo mobile per causare una deposizione iniziale di metallo sul catodo. Preferibilmente la bassa corrente viene controllata ad un valore costante. La corrente dovrebbe essere limitata a valori bassi che causano soltanto la deposizione iniziale. Ciò è necessario per evitare la deposizione di metallo su metallo previamente depositato, per cui si ottengono valori del sovrappotenziale di una deposizione di metallo su quel metallo e non valori del sovrappotenziale di attivazione desiderato della deposizione di metallo sul materiale del catodo mobile. Così la deposizione di troppo metallo dovrebbe essere evitata. Preferibilmente non più di circa da 10 a 30% della superficie catodica in contatto con l'elettrolito dovrebbe venire coperta con metallo depositato in qualsiasi momento. Correnti, espresse quale densità di corrente, che causano una deposizione iniziale sul catodo che si muove con ritmi come definiti sopra, dovrebbero essere almeno $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Densità di corrente con riferimento al catodo che si muove come indicato qui di seguito,

dovrebbero essere considerate come riferentisi alla zona esposta del catodo mobile. Dopo un valore di corrente, espresso quale densità di corrente, di $0,01 \text{ mA/cm}^2$, potrebbero essere richieste precauzioni speciali per ottenere misurazioni attendibili. Per ragioni pratiche la corrente, espressa quale densità di corrente, dovrebbe essere nell'ambito fra $0,01$ e $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Valori di corrente più elevati della densità di corrente equivalente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ richiederebbero ritmi elevati impossibili per lo spostamento del catodo. Preferibilmente i valori di corrente, espressi quale densità di corrente, sono nell'ambito fra $0,1$ e $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Ad esempio, per la deposizione iniziale di rame ad una densità di corrente di $0,4 \text{ mA/cm}^2$ su di un catodo mobile di alluminio, che presenta un rapporto fra lunghezza e zona di superficie di $2,4$, una zona esposta di $0,25 \text{ cm}^2$, della quale il 20% è coperto con rame depositato e sulla quale $7 \times 10^{-3} \text{ g rame/cm}^2$ viene depositato, il ritmo minimo calcolato secondo la formula di cui sopra è di circa $0,20 \text{ cm/h}$. Usando gli stessi valori per i parametri, il ritmo minimo per il piombo è di circa $0,65 \text{ cm/h}$, per lo zinco di circa $0,21 \text{ cm/h}$ e per il manganese di circa $0,17 \text{ cm/h}$.

La temperatura dell'elettrolito che viene misurato può essere mantenuta costante. Cambiamenti in tem-

peratura influenzano il sovrapotenziale di attivazione misurato, ad esempio una temperatura in diminuzione aumenta il sovrapotenziale misurato. Se desiderato, la cella ed il suo contenuto sono aggiustati e mantenuti ad una temperatura adatta, controllata, costante che può essere fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 20° e 75°C. Se desiderato, la temperatura costante può essere approssimativamente la stessa della temperatura dell'elettrolito nel processo di elettrodeposizione e/o nel processo di depurazione, a seconda dei casi. Se la temperatura non viene mantenuta costante, il valore del sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere corretto per le variazioni della temperatura, di modo che i risultati delle prove sono comparabili.

Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuamente od intermittentemente e viene registrato al punto della deposizione iniziale di metallo sul catodo mobile. Per l'impiego pratico del metodo di questa invenzione, il sovrapotenziale di attivazione viene espresso come valore del sovrapotenziale misurato ad una corrente che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra circa 0,01 e 4,0 mA/cm² della zona di catodo esposta, preferibilmente nell'ambito da circa 0,1 a 0,4 mA/cm². Il sovrapotenziale di

attivazione viene registrato su di uno strumento di lettura adatto, oppure alternativamente, registrato quale funzione del tempo. I valori registrati del sovrapotenziale vengono mantenuti in un ambito preferito. Questo si ottiene effettuando delle regolazioni ai processi di depurazione e di elettrodeposizione, quando i valori del sovrapotenziale deviano dall'ambito di valori preferito.

Il sovrapotenziale di attivazione presenta valori specifici per ogni metallo a seconda della composizione dell'elettrolito. Poichè ogni composizione di elettrolito può essere depurata fino ad un livello ottimale, presenta un ambito ottimale nel contenuto dei o degli agenti che influenzano la polarizzazione e presenta un ambito ottimale del contenuto in agente ed in agenti che influenzano la polarizzazione in relazione al suo contenuto in impurità, il sovrapotenziale di attivazione presenterà in modo simile un ambito di valori che è richiesto per dare i risultati ottimali desiderati. Uno qualsiasi di un certo numero di agenti adatti che influenzano la polarizzazione, noti nella tecnica, possono essere usati nel processo di elettrodeposizione di ogni metallo. Uno degli agenti che influenzano la polarizzazione più convenientemente usato è la colla animale. Si è determinato che concentra-

zioni crescenti di impurità possono causare una diminuzione nel sovrapotenziale di attivazione, mentre crescenti concentrazioni di agente di polarizzazione aumentano il sovrapotenziale e concentrazioni crescenti di agente di depolarizzazione diminuiscono il sovrapotenziale. Se il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato nella depurazione dell'elettrolito è troppo basso, la concentrazione di impurità è troppo elevata per un recupero ottimale di metallo nel processo di elettrodeposizione. Perciò, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di depurazione, e deviazioni da un funzionamento ottimale possono essere corrette regolando il processo di depurazione in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione, per cui la concentrazione di impurità viene abbassata. Un elettrolito insufficientemente depurato può essere ulteriormente depurato in una fase addizionale di depurazione o tramite la riciclaggio nel processo di depurazione. Ad esempio, nella estrazione elettrolitica di zinco, la corrosione del processo di depurazione della polvere di zinco può essere ridotta agguinzando la temperatura del processo di depurazione, la durata del processo di purificazione, aumentando la quantità di ecc.

vere di zinco usata, oppure aumentando la quantità di un agente di depolarizzazione come antimonio, rame o arsenico presente in forma ionica nell'elettrolito.

Se il sovrapotenziale di attivazione misurato per l'elettrolito nel processo di elettrodeposizione è troppo basso, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito è insufficiente per controllare la deposizione di metallo catodico adeguatamente oppure la concentrazione di impurità è troppo elevata rispetto alla concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione. D'altra parte, se il valore è troppo elevato, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione è troppo elevata e si verificano come risultato una perdita in efficacia ed un deposito più ruvido del metallo. Così, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di elettrodeposizione, e deviazioni dal funzionamento ottimale possono essere corrette cambiando la concentrazione od il carattere del o degli agenti che influenzano la polarizzazione, oppure cambiando il rapporto di concentrazione fra l'agente o gli agenti che influenzano la polarizzazione e le impurità nell'elettrolito, come richiesto in relazione a valori del sovra-

potenziale di attivazione. Un cambiamento nella concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione può essere effettuato in un modo adatto, come per esempio aumentando o diminuendo il ritmo di addizione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito. Una diminuzione nella concentrazione di impurità può essere ottenuta a mezzo di una depurazione più efficace dell'elettrolito prima del processo di elettrodeposizione. Nel caso della presenza di una concentrazione troppo elevata di agente od agenti che influenzano la polarizzazione, può essere adottato un provvedimento correttivo anche aggiungendo all'elettrolito un agente di caratteristiche opposte di influenza sulla polarizzazione, in modo controllato, per portare il titolo di concentrazione delle impurità e degli agenti che influenzano la polarizzazione al valore corretto. L'aggiunta di un agente di depolarizzazione, se necessario, può essere convenientemente effettuata tramite l'aggiunta controllata di un sale di metallo che agisce come agente di depolarizzazione, la quale aggiunta serve per correggere il titolo della concentrazione impurità/agenti di polarizzazione. Ad esempio, nell'estrazione per elettrolisi dello zinco, può essere aggiunto antimonio in forma acida quale agente di depolarizzazione.

Il metodo dell'invenzione presenta un certo numero di applicazioni in processi per l'elettrodeposizione di metalli. Così questo metodo può essere usato prima, durante e dopo la depurazione di un elettrolito e prima, durante e dopo l'elettrodeposizione di metallo dall'elettrolito.

Ad esempio, nella depurazione di zinco, l'elettrolito di solfato nella estrazione elettrolitica di zinco, il metodo può essere usato per determinare il grado dell'asportazione dell'ossido di ferro ed il grado della asportazione, tramite ossidi di ferro, di impurità come arsenico, antimonio e germanio.

Nel processo di elettrodeposizione, il metodo può essere usato vantaggiosamente per determinare la quantità richiesta di agente o di agenti che influenzano la polarizzazione da soli ed in relazione alla concentrazione di impurità, la quantità richiesta di impurità in relazione alla concentrazione di agente o di agenti, che influenzano la polarizzazione, la necessità di regolazioni nell'alimentazione di elettrolito ed all'elettrolito nel processo e la qualità dell'elettrolito rimesso in circolo.

L'invenzione verrà ora descritta alla scorta dei seguenti esempi non limitativi.

Nel seguenti esempi, valori del sovrappotenziale

di attivazione sono stati misurati usando una cella di prova presentante un volume campione di 500 ml. Un volume di elettrolito venne fatto passare attraverso la cella. Immersi nell'elettrolito nella cella erano un catodo mobile consistente di un filo contenuto in e fatto avanzare attraverso un supporto di catodo stazionario posizionato in modo fisso nella cella permettendo che $0,25 \text{ cm}^2$ del catodo rimanessero esposti all'elettrolito, un anodo ed un SCE posizionato fra il catodo e l'anodo. La superficie della zona esposta del catodo mobile era distante 4 cm dalla superficie dell'anodo e la punta dell'SCE era distante 1 cm dal catodo, in modo che la punta non era in linea retta fra l'anodo e la zona esposta del catodo. La temperatura dell'elettrolito che scorreva attraverso la cella di prova veniva controllata al valore desiderato. L'anodo ed il catodo mobile erano collegati ad una sorgente di corrente costante ed il SCE ed il catodo erano collegati ai mezzi di misurazione per il sovrappotenziale di attivazione usando un voltmetro con indicazione digitale ed un registratore. Una corrente continua veniva applicata per causare la deposizione iniziale di metallo sul catodo mobile ed i valori del sovrappotenziale di attivazione sono stati misurati e registrati. La distanza della zona di superficie dal

catodo esposta coperta di metallo" era 0,1.

Esempio 1

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di rame. Valori del sovrapotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di $1,19 \text{ mm}$ di diametro in lega di alluminio/N° 1100 con un rapporto fra lunghezza ed area di superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato essere $1,09 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto del catodo a 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con 0,75% di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 ml/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di rame conteneva 20 g/L di rame e 150 g/L di acido solforico come pure quantità aggiunte variabili di colla, cloruro e antimonio.

Il processo di elettrodeposizione venne effettuato ad una densità di corrente di 400 A/m^2 per un periodo di 24 ore. Dopo il tempo di deposizione di 24

ore, il deposito venne analizzato per quanto riguardava la qualità di superficie e la sua duttilità. La duttilità venne giudicata a mezzo del numero di volte che si poteva piegare di 180° il deposito prima che esso mostrasse incrinature. Le quantità di additivi nell'elettrolito, la media dei valori registrati del sovrapotenziale di attivazione per ogni composizione di elettrolito, e le qualità del rame elettrodepositato sono indicate nella Tabella 1.

TABELLA 1

Prova No.	Aggiunta colla mg/L	all'elettrolito Cl ⁻ mg/L	ioni Sb mg/L	Sovrapoten- ziale di at- tivazione mV	Duttilità N° fles- sioni di 180°	Natura del Deposito
1	0	-	-	118	10	ruvido
2	2,5	-	-	122	15	ruvido
3	5,0	-	-	132	14	liscio
4	7,5	-	-	140	20	liscio
5	10	-	-	142	15	ruvido
6	20	-	-	150	16	ruvido
7	0	1	-	129	29	ruvido
8	0	10	-	140	25	ruvido
9	0	30	-	145	10	ruvido
10	5	1	-	140	6	liscio
11	7,5	1	-	143	7	ruvido
12	5	10	-	180	7	ruvido
13	5	30	-	182	10	ruvido
14	0	-	300	118	12	ruvido
15	2,5	-	300	125	7	liscio
16	5	-	300	128	22	liscio
17	10	-	300	153	18	ruvido
18	20	-	300	164	7	ruvido
19	0	10	300	140	25	ruvido
20	5	10	300	178	23	liscio
21	30	10	300	203	11	ruvido
22	5	1	300	136	11	liscio
23	5	30	300	181	13	liscio
24	5	30	20	180	16	liscio

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

I risultati delle prove 1-6 mostrano che i valori per il sovrapotenziale di attivazione aumentano con quantità crescenti di colla nell'elettrolito. Per ottenere un deposito liscio, il sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere controllato nell'ambito di circa 130 a 140 mV e la quantità di colla nell'elettrolito dovrebbe essere regolata quando il valore misurato del sovrapotenziale di attivazione si trova al di fuori di questo ambito. /

I risultati delle prove 7-13 mostrano che la presenza di cloruro nell'elettrolito porta a depositi ruvidi, i quali con l'addizionale presenza di colla diventano anche meno duttili.

I risultati nelle prove 14-18 mostrano che, quando un elettrolito contiene antimonio e quantità crescenti di colla, i valori del sovrapotenziale aumentano, ma i risultati della prova di duttilità del deposito diventano irregolari cioè variabili. Per correggere questo comportamento irregolare, dovrebbe essere presente anche cloruro. Come si può vedere dai risultati delle prove 19-24, la presenza di circa 10 mg/L di cloruro e di 5 mg/L di colla dà depositi lisci e duttili, in presenza di antimonio. In un tale sistema, i valori del sovrapotenziale di attivazione sono circa 160 mV e il sistema può essere controllato.

lato all'incirca a questo valore effettuando con giudizio regolazioni alle concentrazioni sia di colla o di cloruro o di ambedue.

Esempio 2

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare la elettrodeposizione di manganese. I valori di sovrapotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di 1,19 mm di diametro di una lega di alluminio N° 1100, presentante un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in 0,92 cm/h. Il catodo venne fatto avanzare ad un ritmo di 160 cm/h. L'anodo era un anodo di piombo con 0,75% di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 mL/min. I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di manganese conteneva 45 g/L di solfato di manganese, 135 g/L di solfato di ammonio e 0,1 g/L di anidride solforosa come pure quantità variabili aggiunte di colla, rame, nichel, zinco ed antimonio. Il pH dell'elettrolito era 7,0. L'elettrode-

posizione di manganese ad una densità di corrente di 400 A/m^2 richiede la presenza di 8 a 16 mg di colla per litro di elettrolito depurato, per ottenere l'efficacia ottimale di corrente e depositi lisci. I valori del sovrapotenziale di attivazione per l'elettrolito con aggiunte specifiche sono indicati nella Tabella II.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

TABELLA 1

Aggiunte all'elettrolito in ng/L					Sovrapotenziale di Attivazione in mV
<u>colla</u>	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Zn</u>	<u>Sb</u>	
0	-	-	-	-	166
4	-	-	-	-	172
8	-	-	-	-	174
12	-	-	-	-	179
16	-	-	-	-	183
20	-	-	-	-	190
24	-	-	-	-	196
0	5	-	-	-	155
0	10	-	-	-	151
16	10	-	-	-	151
0	-	1	-	-	168
0	-	2	-	-	166
16	-	2	-	-	183
16	10	2	-	-	158
0	-	-	0,5	-	168
0	-	-	1	-	164
16	-	-	1	-	178
0	-	-	-	1	166
0	-	-	-	10	160
0	-	-	-	25	137
8	-	-	-	25	139
20	-	-	-	25	139
50	-	-	-	25	143
16	-	-	1	1	172
16	-	-	1	10	164

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Dai risultati riportati in tabella si può vedere che la colla agisce quale agente di polarizzazione, che il rame, lo zinco e l'antimonio agiscono quali agenti di depolarizzazione e che il nichel è sostanzialmente inattivo. Così quantità crescenti di colla hanno l'effetto di aumentare i valori del sovrappotenziale di attivazione mentre rame, zinco ed antimonio hanno l'effetto opposto. I risultati indicano anche che i livelli di colla ottimali in elettrolito depurato da 8 a 16 mg/L portano a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito fra 174 e 183 mV, e che la quantità di colla deve essere aumentata quando agenti di depolarizzazione (impurità) sono presenti in piccole concentrazioni per ritornare a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito desiderato fra 174 e 183. Quando sono presenti concentrazioni di impurità più elevate di alcuni mg/L, il processo per la depurazione dell'elettrolito dovrebbe essere aumentato. In questo contesto si deduce anche dai risultati di prova che l'efficacia del processo di depurazione può essere controllata vantaggiosamente anche tramite la misurazione del sovrappotenziale di attivazione dell'elettrolito.

Esempio 3

Questo esempio illustra come le misurazioni del

sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di nichel. I valori del sovrapotenziale di attivazione vennero misurati a 55°C usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1 mA/cm^2 . Il catodo era un filo di rame di 1,19 mm con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in 0,98 cm/h. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto di catodo ad un ritmo di 160 cm/h. L'anodo era un anodo di piombo con 0,75% di argento.

La temperatura dell'elettrolito era di 55°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 mL/min. I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito conteneva 50 g/L di nichel come solfato di nichel, 40 g/L di acido solforico, 90 g/L di cloruro di sodio e 16 g/L di acido borico come pure quantità variabili di colla o lauril solfato di sodio. Il lauril solfato di sodio è un agente di addizione nella estrazione elettrolitica di nichel per impedire che si formino caverne nel nichel depositato e la colla viene aggiunta nell'elettroplaccatura di nichel quale agente di livellazione. I risultati sono indicati nella Tabella III.

TABELLA III

Aggiunte all'elettrolito in mg/L		Sovrapotenziale di
Sodio	Colla	attivazione in mV
lauril solfato		
0	-	70
5	-	50
20	-	44
-	0	70
-	5	84
-	50	93

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Si può vedere dai risultati che il lauril solfato di sodio agisce quale agente di depolarizzazione e, se presente in quantità crescenti, abbassa i valori del sovrappotenziale di attivazione, e che la colla agisce quale agente di polarizzazione e, se presente in quantità crescenti, aumenta i valori del sovrappotenziale di attivazione. I valori del sovrappotenziale di attivazione possono essere mantenuti a valori desiderati regolando la concentrazione dell'agente di addizione che cambia la polarizzazione.

Esempio 4

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di piombo. I valori del sovrappotenziale di attivazione vennero misu-

rati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di rame di un diametro di $1,19 \text{ mm}$ con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato in $13,8 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto di catodo ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento.

La temperatura dell'elettrolito era di 40°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 mL/min . E valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di fluosilicato di piombo conteneva 75 g/L di piombo quale fluosilicato di piombo, 90 g/L di acido fluosilicico come pure quantità variabili di ECA (estratto di Aloe), sulfonato di lignina e tiosolfato di sodio. Elettrolisi venne effettuata per 24 ore a 200 A/m^2 ed a 40°C usando elettrodi a lingotti di piombo per ottenere un deposito di piombo. La qualità del deposito di piombo venne determinata.

Le aggiunte all'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione e la natura del deposito di piombo per ogni prova sono indicati nella Tabella IV.

TABELLA IV

Aggiunta all'Elettrolito			Sovrapotenziale	Natura del
ECA	Sulfonato	Tiosolfato	di Attivazione	Deposito
mg/L	di lignina	di sodio		
	mg/L	mg/L	mV	
0	0	0	16	ruvido
0	4	0	35	ruvido
0,5	4	0	40	ruvido
1,0	4	0	43	ruvido
1,5	4	0	46	liscio
2,0	4	0	52	liscio
3,0	4	0	58	ruvido
3,0	4	50	18	ruvido

Dai risultati nella Tabella IV si può vedere che sia l'ECA che il sulfonato di lignina agiscono quali agenti di polarizzazione ed il tiosolfato di sodio agisce quale agente di depolarizzazione. Nell'elettrodeposizione di piombo, la quantità di sulfonato di lignina viene normalmente mantenuta essenzialmente costante, mentre la quantità di ECA viene regolata per mantenere il sovrappotenziale di attivazione nell'ambito desiderato fra 45 e 55 mV, per ottenere un deposito di piombo liscio ed uniforme cioè livellato. Quando i valori desiderati del sovrappotenziale di attivazione vengono superati, può essere aggiunto tiosolfato di sodio per ritornare ai valori del sovrappotenziale di

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

attivazione entro l'ambito desiderato.

Questi esempi si riferiscono alla estrazione elettrolitica di zinco. Il catodo mobile era un filo di diametro 1,19 mm di lega di alluminio N°4043, con un rapporto fra lunghezza e superficie di 2,51 cm/cm².

L'anodo era una lega di piombo-argento contenente 0,75% di argento. Il ritmo minimo per il movimento del catodo venne calcolato in 1,05 cm/h.

Esempio 5

Questo esempio illustra gli effetti di variazioni nei valori della corrente applicata, espressa quale densità di corrente, della velocità del filo catodico, della temperatura dell'elettrolito e della velocità di flusso dell'elettrolito. Una certa quantità di elettrolito dell'impianto venne analizzata e regolata a 55 g/L di Zn e 150 g/L ^{di} H₂SO₄. L'elettrolito regolato conteneva anche 0,01 mg/L di Sb, 0,03 mg/L di Cu, 0,1 mg/L di Co, 0,1 mg/L di Ni, 0,005 mg/L di Ge, 0,5 mg/L di Cd, 30 mg/L di Cl e 2 mg/L di F. L'elettrolito regolato venne fatto passare continuamente attraverso la cella di prova ed il sovrapotenziale di attivazione venne misurato e registrato come descritto. I risultati sono riportati nella tabella IV A.

TABELLA IVA

<u>Prova No.</u>	<u>Densità di corrente mA/cm²</u>	<u>Velocità catodo mobile cm/hr</u>	<u>Temperatu- ra elettro- lito °C</u>	<u>Ritmo di flusso elettrolito mL/min</u>	<u>Sovrapoten- ziale di Attivazione mV</u>
55	0,1	60	30	668	10
56	1,0	60	30	668	75
57	1,0	180	30	668	82
58	1,0	300	30	668	90
59	1,0	60	21	/ 668	83
60	1,0	60	35	668	55
61	1,0	60	60	668	20
62	1,0	60	30	668	70
63	0,4	60	30	668	35
64	2,0	60	30	668	75
65	4,0	60	30	668	115

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

I risultati indicano chiaramente l'effetto delle variabili nel metodo e la necessità di usare condizioni normalizzate per l'impiego pratico.

Esempio 6

Questo esempio illustra gli effetti di quantità variabili di antimonio, germanio, cobalto e colla aggiunti, per regolare l'elettrolito con la composizione come nell'esempio 5. Il sovrappotenziale di attivazione venne misurato usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1,0 mA/cm², una re-

locità del catodo di 160 cm/hr, una temperatura dell'elettrolito di 35°C ed una velocità di flusso dell'elettrolito di 660 mL/min. I valori del sovrappotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore x-y. I risultati sono riportati nella Tabella V. Nella Tabella, i valori del sovrappotenziale rappresentano il valore medio registrato.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

TABELLA V

Prova No.	Aggiunte, in mg/L				Sovrapotenziale di Attivazione mV
	Colla	Sb	Ge	Co	
66	0	0	0	0	80
67	10	0	0	0	98
68	20	0	0	0	110
69	30	0	0	0	120
70	0	0,02	0	0	58
71	10	0,02	0	0	89
72	20	0,02	0	0	106
73	30	0,02	0	0	109
74	0	0,04	0	0	53
75	10	0,04	0	0	90
76	30	0,04	0	0	96
77	5	0,06	0	0	76
78	0	0,08	0	0	50
79	10	0,08	0	0	78
80	30	0,08	0	0	83
81	0	0	0,04	0	70
82	30	0	0,04	0	116
83	0	0,04	0	2,0	55
84	30	0,04	0	2,0	105

I risultati indicano che concentrazioni crescenti di colla aumentano il sovrappotenziale di attivazione e che concentrazioni crescenti di impurità diminui-

sceno il sovrapotenziale di attivazione di zinco.

Esempio 7

Questo esempio illustra che concentrazioni crescenti di colla sono richieste per dare un buon rendimento di corrente quando sono presenti concentrazioni di impurità crescenti nell'elettrolito e che esistono ambiti ottimali per concentrazioni di colla in relazione alle concentrazioni di impurità per dare rendimenti in corrente più elevati. Campioni di elettrolito dell'impianto regolati come usati nell'esempio 6, ai quali vennero aggiunte quantità variabili di colla e di antimonio e/o cobalto, vennero aggiunti come tartrato di potassio antimonio e solfato di cobalto, rispettivamente, vennero assoggettati all'elettrolisi in una cella ad una densità di corrente di 400 A/m^2 a 35°C per 24 ore. L'efficacia in corrente per la deposizione di zinco venne determinata determinando il rapporto fra il peso dello zinco depositato ed il peso calcolato basato sulla quantità totale di corrente fatta passare attraverso la cella per la deposizione di zinco. I risultati sono indicati nella Tabella VI.

TABELLA VI

Prova	Colla aggiunta in mg/L		0	10	15	20	25	30	40	45	50
No.	Sb aggiun to in mg/L	Co aggiun to in mg/L	Rendimenti di corrente in %								
85	0,01	0	88	92	91	90	89	88	87	87	85
86	0,03	0	79	90	92	93	92	91	89	88	87
87	0,05	0	56	86	90	92	93	93	92	91	88
88	0,07	0	43	72	81	85	89	92	93	92	89
89	0,01	0,05	89	92	92	91	90	89	88	87	85
90	0,01	2	88	92	92	92	92	91	91	90	89
91	0,01	5	65	87	92	92	92	92	92	92	91
92	0,01	5 ^{ss}	-	43	74	82	82	81	79	77	75
93	0,03	0,05	80	90	92	93	93	91	90	88	86
94	0,03	1	40	74	85	92	94	93	92	91	89
95	0,03	5	-	58	74	87	92	94	94	93	90
96	0,03	5 ^{ss}	-	-	-	40	72	82	83	83	78

^{ss} deposito di 48 ore

Dai risultati riportati in Tabella è evidente che per ogni concentrazione di antimonio era richiesto un ambito ristretto corrispondente di concentrazioni di colla per dare i rendimenti più elevati possibili di corrente. I rendimenti di corrente diminuivano per concentrazioni troppo basse e troppo elevate di colla. Perciò esiste un ambito di concentrazioni di colla ottimali per ogni concentrazione di anti-

monio. In modo simile, quando sono presenti antimonio e cobalto, sono richieste aggiunte di colla per agire contro gli effetti dannosi di queste impurità ed esistono concentrazioni di colla ottimali per ogni concentrazione di antimonio e cobalto. Le concentrazioni ottimali di colla erano le stesse per depositi di 48 ore come per quelli di 24 ore, ma i rendimenti di corrente erano diminuiti.

Esempio 8

Valori del sovrapotenziale di attivazione per concentrazioni di colla ed impurità ottenuti nelle prove come illustrato negli esempi 5 e 6 e nelle Tabelle IVA e V vennero combinati con le gamme di rendimenti massimi di corrente per combinazioni di concentrazioni di colla ed impurità ottenute nelle prove, come illustrato nell'esempio 7 e Tabella VI. Perciò le seguenti gamme di valori per rendimento di corrente ottimale vennero ottenute in relazione ai rapporti fra colla ed impurità come indicato dai valori del sovrapotenziale di attivazione. Queste gamme di valori sono indicate nella Tabella VII.

TABELLA VII

Sovrapotenziale di
attivazione in mV

Gamma di rendimento
di corrente in %

75	75-83
80	79-86
85	83-89
90	86-91
95	88-93
100	90-94
105	90-94
110	89-93
115	87-92
120	86-89
125	83-87

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Dalle cifre nella Tabella si può vedere che gli
ambiti di rendimenti più elevati di corrente vengono
ottenuti quando il sovrappotenziale di attivazione vie-
ne mantenuto nell'ambito fra 90 e 115 mV, misurato a
35°C.

Esempio 9

Questo esempio mostra che le misurazioni del so-
vrappotenziale di attivazione possono essere usate per
determinare se nell'elettrolito esiste la giusta con-
centrazione di cella rispetto alla concentrazione di
impurità e quali cambiamenti sono richiesti nella con-

concentrazione di colla per rendere ottimale il processo di estrazione elettrolitica di zinco. Usando lo stesso elettrolito come usato negli esempi precedenti, le prove descritte nell'esempio 6 vennero ripetute, i rendimenti di corrente vennero determinati come nell'esempio 7 ed i risultati combinati come illustrato nell'esempio 8. Usando i risultati delle prove secondo questo esempio, venne determinato il cambiamento richiesto nella concentrazione di colla in mg/L ai valori misurati per il sovrapotenziale di attivazione, per ottenere il valore ottimale per il rendimento di corrente nel processo elettrolitico. I dati presentati nella Tabella VIII mostrano il programma per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco, apportando cambiamenti specifici nella concentrazione di colla nell'elettrolito di zinco.

TABELLA VIII

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV a 35°C

Cambiamento richiesto nella concentrazione di colla in mg/L per rendimento di corrente ottimale

75	aumento 9
80	aumento 7
85	aumento 5
90	aumento 3
95	aumento 1
100	/nessun cambiamento
105	nessun cambiamento
110	riduzione 1
115	riduzione 3
120	riduzione 5
125	riduzione 7
130	riduzione 9

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Esempio 10

Questo esempio mostra che antimonio può essere usato in relazione ai valori misurati del sovrappotenziale di attivazione per controllare il processo di estrazione elettrolitica di zinco ad un rendimento di corrente ottimale.

In una serie di celle di separazione elettrolitica, usando un elettrolito di solfato di zinco acido, presentante la composizione regolata come data nell'e-

sempio 5, vengono aggiunti sia colla che antimonio.

La colla viene aggiunta all'elettrolito ad un ritmo costante di 20 mg/L, mentre l'antimonio viene aggiunto normalmente ad un ritmo di 0,04 mg/L.

Usando l'elettrolito e le aggiunte indicate sopra di colla ed antimonio, i sovrapotenziali di attivazione ed i rendimenti di corrente vennero determinati come nell'esempio 9. Valori ottimali per rendimenti di corrente vennero raggiunti con sovrapotenziali di attivazione di 100 a 105 mV. Usando i risultati di queste determinazioni, i cambiamenti richiesti nelle concentrazioni di antimonio nell'elettrolito in mg/L vennero determinati in valori misurati per il sovrapotenziale di attivazione per ottenere il valore ottimale per il rendimento di corrente nel processo elettrolitico. Il programma di controllo è dato nella Tabella IX.

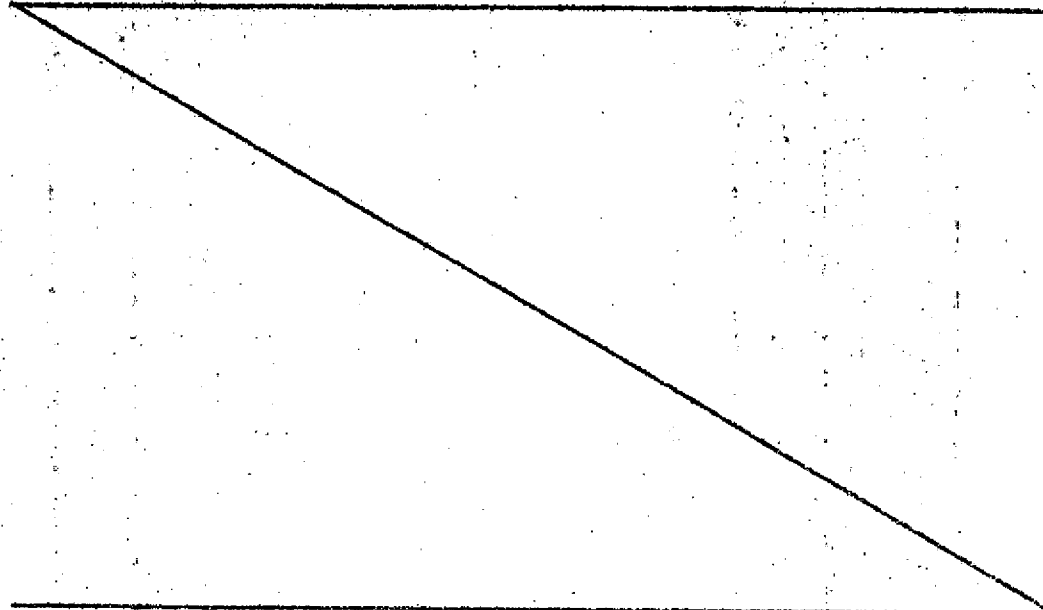


TABELLA IX

Sovrapotenziale di
attivazione misur
to in mV

Cambiamento richiesto
nella concentrazione
di antimonio in mg/L
per rendimento di cor
rente ottimale

85

riduzione 0,03

90

riduzione 0,02

95

riduzione 0,01

100

nessun cambiamento

105

nessun cambiamento

110

aumento 0,01

115

aumento 0,02

120

aumento 0,03

Esempio 11

Questo esempio mostra che l'asportazione cioè la eliminazione di impurità da un elettrolito neutro di zinco per cementazione con polvere di zinco può essere controllata tramite misurazioni di sovrappotenziale di attivazione. Un elettrolito di impianto non puro venne assoggettato alla depurazione con varie quantità di polvere di zinco aggiunte all'elettrolito contenente antimonio aggiunto precedentemente quale tartrato di potassio antimonio in quantità variabili. La cementazione venne effettuata a 50°C con agitazione ed usando un periodo di ritenzione di 1 ora. Un flusso di elettrolito depurato venne filtrato e raffreddato a 35°C.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Il flusso venne poi fatto passare attraverso la cella di prova per la misurazione del sovrapotenziale di attivazione. L'elettrolito depurato venne analizzato per determinare le concentrazioni di impurità. I risultati sono riportati nella Tabella X.

TABELLA X

Sb aggiunto in mg/L	Polvere di zinco aggiunta in g/L	Sovrapoten- ziale di attivazione in mV	Impurità nell'elettrolito depurato in mg/L				
			Cd	Cu	Co	Ni	Sb
0,75	0	34	200	3,5	1,6	1,8	0,75
0,75	0,5	48	21	4,1	0,3	0,9	0,09
0,75	1,0	64	12	3,4	0,3	0,5	0,05
0,75	1,5	74	3,9	1,3	0,2	0,6	0,04
0,75	2,0	76	1,9	1,0	0,2	0,4	0,03
0,75	2,5	88	0,4	0,8	0,3	0,3	0,03
0,75	3,0	94	0,3	0,6	0,2	0,2	0,02
0,25	2,0	70	2,2	0,5	0,2	0,1	0,07
0,50	2,0	74	2,2	0,6	0,1	0,1	0,03
1,00	2,0	85	0,6	0,6	0,1	0,1	0,02

Esempio 12

Questo esempio mostra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione come quelle date nell'Esempio 11, possono essere usate per determinare quali correzioni devono essere apportate al processo per controllare le variabili come addizioni di polve-

re di zinco e di antimonio, per rendere ottimale la depurazione della polvere di zinco nell'elettrolito. I dati presentati nella Tabella XI mostrano il programma per controllare il processo di depurazione della polvere di zinco apportando cambiamenti specifici nelle addizioni di polvere di zinco o di sale di antimonio all'elettrolito di zinco durante la depurazione, se il sovrappotenziale di attivazione misurato indica che la depurazione non si è svolta completamente.

TABELLA XI

Sovrapotenziale di attivazione misurato in mV per elettrolito neutro	Aggiunte richieste di	
	polvere di zinco (g/L)	Sb (mg/L)
80	0	0
75	0	0
70	0,3	0,1
65	0,6	0,2
60	0,9	0,3
55	1,2	0,4
50	1,5	0,5
45	1,8	0,5
40	2,1	0,5

CIO' CHE RIVENDICO COME MIA INVENZIONE E':

1. Un metodo per controllare un processo per la elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto meto-

do comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, una soluzione di elettrolito, un catodo mobile cioè che avanza, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una corrente bassa agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo mettendo in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo definito quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

2. Un metodo per controllare un processo per la elettrodeposizione di metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influenza la polarizzazione, detto metodo comprendendo

le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati con detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo; di porre in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e di regolare la concentrazione di detto agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito, per ottenere un rendimento ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

3. Un metodo per controllare un processo per la

metodi odoposizioni ne un metallo. ...
to contenente concentrazioni di impurità ed alla
un agente che influenza la polarizzazione, detto me-
todo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito
elettrolitico di prova comprendente una cella di pro-
va, un campione di elettrolito, un catodo mobile pre-
sentante una zona esposta a detto elettrolito, un an-
odo ed un elettrodo di riferimento, detto elettrodo
essendo immerso in detto campione, una sorgente di
corrente costante e mezzi di misurazione elettricame-
te collegati a detti elettrodi; di applicare una bas-
sa corrente agli elettrodi in detta cella di prova,
detta corrente essendo sufficiente per causare una
deposizione iniziale di detto metallo su detto cat-
odo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al
punto di deposizione iniziale di detto metallo; di
mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazi-
one misurato rispetto al rapporto di concentrazione
fra impurità e detto almeno un agente che influenza
la polarizzazione in detto campione; e di regolare
il titolo della concentrazione nell'elettrolito per
ottenere un rendimento ottimale e depositi di metal-
lo uniformi nel processo di elettrodeposizione; con
il termine deposizione iniziale intendendosi la depo-
sizione di metallo che è appena iniziata ed è di tipo

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

ta ad una copertura parziale con metallo della superficie di catodo mobile.

4. Un metodo come definito nella rivendicazione 2 o 3, in cui la concentrazione degli agenti che influenzano la polarizzazione viene regolata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche di influenza della polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influisce la polarizzazione già presente.

5. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di impurità nell'elettrolito.

6. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito.

7. Un metodo come definito nella rivendicazione 6, in cui la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione viene cambiata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche influenzanti la polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influenza la polarizzazione

già presente.

8. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad un valore di densità di corrente corrispondente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 mA/cm², riferito alla zona esposta del catodo mobile.

9. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detta corrente bassa presenta un valore costante.

10. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuativamente.

11. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il sovrapotenziale di attivazione viene misurato in modo intermittente.

12. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto campione di elettrolito viene mantenuto in movimento.

13. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto campione di elettrolito viene mantenuto in moto facendo passare continuamente un flusso di elettrolito attraverso detta cella di prova.

14. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il valore di detta corrente che è sufficiente per provocare la deposizione iniziale di

metallo, è sufficiente per causare la copertura con metallo depositato di non più del 10 al 30% della zona di superficie del catodo mobile esposta all'elettrolito.

15. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare ad un ritmo sostanzialmente costante.

16. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente.

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare in modo intermittente.

18. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo essenzialmente costante, detto ritmo essenzialmente costante essendo almeno uguale ad un ritmo minimo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene depositato, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta con metallo;

y rappresenta il peso del metallo depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

19. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo essendo nell'ambito fra 10 e 500 volte il ritmo minimo, detto ritmo minimo essendo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza e superficie di catodo, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta

di metallo;

y rappresenta il peso del metallo depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

20. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito nella cella di prova viene tenuto ad una temperatura sostanzialmente costante ed in cui la temperatura costante scelta è compresa fra $20^{\circ}C$ e $75^{\circ}C$.

21. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito a base di solfato ed in cui il catodo mobile nella cella di prova è un filo di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio adatte.

22. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito a base di solfato ed in cui il catodo mobile nella cella di prova è un nastro o striscia di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio adatte.

23. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui gli elettrodi sono posizionati nella cella in relazione fissa l'uno rispetto all'altro.

24. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui la misurazione del sovrapotenziale di attivazione viene effettuata registrando valori di detto sovrapotenziale di attivazione quale funzione

di tempo.

25. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto metallo è scelto fra zinco, rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio e platino.

26. Un metodo come rivendicato nella rivendicazione 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra zinco, rame, manganese o nichel, e l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale.

27. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra piombo e nichel, ed il catodo mobile è un filo di rame.

28. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo è scelto fra zinco, rame e manganese e detto catodo mobile è un filo di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio.

29. Un metodo come definito nella rivendicazione 5, nel quale il metallo che viene fatto depositare è zinco e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di antimonio nell'elettrolito.

30. Un metodo come definito nella rivendicazione

6, nel quale il metallo che viene fatto depositare è zinco e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione efficace di agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito.

31. Un metodo come definito nella rivendicazione 30, nel quale l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale.

32. Un metodo secondo la rivendicazione 31, nel quale il titolo di concentrazione viene regolato agguistando la concentrazione di colla ad un valore al quale il sovrapotenziale di attivazione, misurato ad una temperatura fra 25°C e 40°C , si trova nell'ambito fra 70 e 150 millivolt, e nel quale il sovrapotenziale di attivazione viene misurato ad un basso valore di corrente continua, che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra 0,01 e $4,0 \text{ A/cm}^2$, rispetto alla zona esposta del catodo mobile.

33. Un metodo secondo la rivendicazione 32, nel quale il valore della densità di corrente corrispondente è nell'ambito fra 0,1 e $0,4 \text{ A/cm}^2$.

34. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, nel quale il titolo di concentrazione nell'elettrolito viene regolato cambiando simultaneamente la concentrazione delle impurità e la concentrazione di deg

to almeno un agente che influenza la polarizzazione.

35. Un metodo come definito nella rivendicazione 32 o 33, nel quale la concentrazione di colla viene aumentata quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione scende sotto all'incirca 70 mV, e nel quale la concentrazione di colla viene diminuita quando il valore misurato del sovrappotenziale di attivazione sale sopra i 150 mV.

36. Un metodo come definito nella rivendicazione 5, nel quale il metallo che viene depositato è zinco, l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale, e l'impurità è antimonio sciolto, e nel quale il titolo di concentrazione viene regolato regolando la concentrazione di antimonio ad un valore al quale il sovrappotenziale di attivazione, misurato ad una temperatura fra 25°C e 40°C, si trova nell'ambito fra 70 e 150 millivolt, e nel quale il sovrappotenziale di attivazione viene misurato ad un basso valore di corrente continua corrispondente ad una densità di corrente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 A/cm², rispetto alla zona esposta del catodo mobile.

37. Un metodo come definito nella rivendicazione 36, nel quale il valore della densità di corrente corrispondente è nell'ambito fra 0,1 e 0,4 A/cm².

38. Un metodo come definito nella rivendicazione

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

potenziale di attivazione sale al di sopra di 150 mV.
viene diminuita quando il valore misurato del sovra-
ca 70 mV, e nel quale la concentrazione di antimonio
potenziale di attivazione scende al di sotto di cir-
viene aumentata quando il valore misurato del sovra-
ne 32 o 33, nel quale la concentrazione di antimonio

DICHIARAZIONE, PROCURA E DOMANDA

Io, Robert C. Kerby, dichiaro di essere cittadino del Canada e di avere il seguente indirizzo postale completo: P.O. Box 1401, Rossland, British Columbia, Canada. Dichiaro altresì che ritengo in piena fede di essere l'originale, primo ed unico inventore dell'invenzione in METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELLA QUALITA' DEGLI ELETTROLITI, descritto e rivendicato nell'annessa descrizione; di comprendere il contenuto della descrizione annessa; di ignorare e di non ritenere che questa invenzione sia mai stata conosciuta od usata negli Stati Uniti d'America prima della mia invenzione o scoperta in merito, o brevettata o descritta in pubblicazioni stampate in qualsiasi paese prima della mia invenzione o scoperta relativa od in precedenza a più di un anno dalla data di questa domanda, o di pubblico uso od in vendita negli Stati Uniti d'America da più di un anno prima di questa domanda; che questa invenzione o scoperta non è stata brevettata od ha fatto oggetto di un certificato d'inventore emesso prima della data di questa domanda in qualsiasi paese straniero rispetto agli Stati Uniti d'America su domanda depositata da me o dai miei legali rappresentanti o cessionari più di dodici mesi prima di questa domanda; che riconosco mio dovere fornire informazioni a me no-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

te che costituiscono materiale di esame di questa domanda e che non è stata depositata alcuna domanda di brevetto o di certificato di inventore per questa invenzione o scoperta, nè da parte mia nè da parte dei miei rappresentanti o cessionari in alcun paese straniero rispetto agli Stati Uniti d'America, eccetto quanto segue:

(a) tutte le eventuali domande straniere di brevetto o certificato di inventore depositate più di dodici mesi prima della presente:

(b) precedente domanda(e) straniera(e) di brevetto o di certificato di inventore depositata(e) meno di dodici mesi prima della presente (pertanto si rivendica la priorità delle seguenti domande straniere secondo il 35 U.S.C. 119):

Nomino pertanto Russel S. Smart, Reg. N°15948; John J. Ellis, Reg. N°16630; Robert A. Wilkes, Reg. N°28170 e Ian Brameld, Reg. N°21170, miei rappresentanti con pieni poteri di sostituzione e revoca, per proseguire questa domanda e trattare presso l'Ufficio Brevetti tutte le questioni ad esse connesse. Si prega di indirizzare tutta la corrispondenza che riguarda questa domanda a Smart & Biggar, P.O. Box 2999, Station D, Ottawa, Ontario, Canada, K1P 5Y6.

Chiedo quindi che mi venga rilasciato l'attesta-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

to di brevetto per questa invenzione descritta e rivendicata nella descrizione e rivendicazioni annesse, e mi sottoscrivo alla annessa descrizione e rivendicazioni, domanda e dichiarazioni e procura.

Io sottoscritto Robert C. Kerby, richiedente, dichiaro inoltre che tutte le dichiarazioni fatte per mia conoscenza sono vere e che tutte le dichiarazioni fatte su informazione e in fede sono ritenute vere; ed inoltre che dette dichiarazioni sono state fatte nella consapevolezza che dichiarazioni intenzionalmente false sono punibili con multa o detenzione o con entrambe a norma della sezione 1001 del Titolo 18 del Codice degli Stati Uniti e che tali dichiarazioni intenzionalmente false possono pregiudicare la validità della domanda o di qualsiasi brevetto per essa rilasciato.

Firmato questo giorno 19 Giugno 1980

INVENTORE

Robert C. Kerby

ROBERT C. KERBY

Indirizzo

P.O. Box 1401

Postale

Rossland, British Columbia

Completo

Canada.

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele traduzione dell'annessa Copia Autentica.-

Traduzione di un documento estero di Priorità relativo alla domanda di Brevetto di Invenzione Industriale di COMINCO Ltd. di nazionalità canadese, a VANCOUVER, British Columbia (Canada); depositata il 25 Luglio 1980 N° 9502.

CONSUMO E AFFARI CORPORATIVI

UFFICIO BREVETTI

CERTIFICAZIONE

Si certifica che i documenti qui acclusi e sottoindicati sono copie autentiche dei documenti depositati presso l'Ufficio Brevetti del Canada.

Descrizione, come originariamente depositata, con domanda di brevetto N° di serie 353.993 del 13 giugno 1980 di Robert C. Kerby, per "METODO ED APPARECCHIO PER IL CONTROLLO DELL'ELETTRODEPOSIZIONE DI METALLI".

In fede di ciò ho firmato e fatto apporre il sigillo dell'Ufficio Brevetti a Hull, Canada, 29/7/80.

(Sigillo)

F.to A. Pigeon

Funzionario per le autenticazioni

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

RIASSUNTO DELLA SCOPERTA

Vengono descritti un metodo ed un apparecchio per il controllo di un procedimento per l'elettrodeposizione di metalli escluso lo zinco usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed agenti additivi che influenzano la polarizzazione. Il metodo e l'apparecchio includono un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo ed un elettrodo di riferimento immerso in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elettricamente agli elettrodi. Agli elettrodi nella cella di prova viene applicata una bassa corrente controllata, per misurare il sovrapotenziale di attivazione fra il catodo e l'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato al punto di deposizione incipiente del metallo e viene messo in relazione alla concentrazione di impurità ed agli agenti che influenzano la polarizzazione nel campione. I procedimenti per la depurazione dell'elettrolito e per l'elettrodeposizione di metalli vengono sus

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

trolito, possono essere impiegati procedimenti di depurazione prima dell'elettrolisi. Oltre alla depurazione, possono essere aggiunti all'elettrolito uno o più additivi di polarizzazione, per aiutare a fornire depositi lisci e livellati, come pure per ridurre gli effetti di impurità residua.

Questi additivi di polarizzazione agiscono per cambiare la polarizzazione. La polarizzazione può essere cambiata aumentando oppure diminuendo la concentrazione di un agente causante la polarizzazione. La polarizzazione può anche essere cambiata diminuendo od aumentando la concentrazione di un agente causante la depolarizzazione. Questi agenti, sia di polarizzazione sia di depolarizzazione, possono essere presenti nell'elettrolito quando esso arriva alle celle dall'impianto di depurazione, oppure possono essere sostanze, come colla animale, che vengono aggiunte all'elettrolito per effettuare il controllo del processo di elettrodeposizione. Dovrà perciò essere chiaramente compreso che il termine "agenti che influenzano la polarizzazione" include agenti sia del tipo di quelli che causano la polarizzazione sia del tipo di quelli che causano la depolarizzazione. E' anche pertinente notare che una data sostanza non agirà sempre nello stesso modo in diversi processi. Così una sostanza

può agire quale agente di polarizzazione in un processo, come agente di depolarizzazione in un altro processo che tratta un metallo differente, oppure potrà essere inattiva in un terzo processo. Inoltre è noto che impurità possono "catalizzare" gli effetti di agenti che influenzano la polarizzazione. Così è ben noto che alcuni esperimenti possono essere necessari per decidere quali agenti che influenzano la polarizzazione sono adatti per un dato processo.

Le procedure attualmente utilizzate per determinare la purezza dell'elettrolito si basano su analisi chimiche e su determinazioni di rendimenti di corrente, come la misura del contenuto di impurità, mentre quelle usate per l'aggiunta di adatti agenti che influenzano la polarizzazione si basano semplicemente sul mantenimento di una concentrazione costante di agenti nell'elettrolito, nonostante variazioni nella qualità dell'elettrolito. Questi procedimenti portano a variazioni nella qualità del metallo depositato e nell'efficienza del processo di elettrodeposizione.

La tecnica precedente contiene un certo numero di riferimenti che si riferiscono a metodi per determinare gli effetti di impurità e ad agenti additivi in processi di elettrodeposizione per metalli, e per determinare la purezza di soluzioni di un elettrolito.

seguentemente adattati in relazione al valore misurato del sovrapotenziale di attivazione, per ottenere una deposizione di metallo ottimale.

La presente invenzione si riferisce ad un metodo e ad un apparecchio per determinare in modo continuo l'elettrodeposizione di metalli, escluso lo zinco, e, più particolarmente, ad un metodo per misurare il sovrapotenziale di attivazione di deposizione di metallo e per controllare la depurazione di elettrolito ed i procedimenti di elettrodeposizione, in responso a deviazioni di valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati, e ad un apparecchio per effettuare tale metodo.

In processi per l'elettrodeposizione di metalli come l'estrazione per elettrolisi, l'elettrorefinazione e la galvanostegia, vengono utilizzati elettroliti che contengono impurità le quali, se presenti al di sopra di un certo limite critico di concentrazione, possono depositarsi elettroliticamente con il metallo e con ciò contaminare o causare un ritorno in soluzione del deposito con una corrispondente diminuzione dell'efficacia del processo di deposizione del metallo. Per ridurre la concentrazione di impurità nell'elet-

11

Nel brevetto statunitense N° 3,925,168 (L.P. Costas) del 9 Dicembre 1975, vengono descritti un metodo ed un apparecchio per determinare il contenuto di materiale colloidale, di colla o di agente di irruvidimento attivo in un bagno di placcatura di rame, tramite la determinazione delle relazioni fra densità di corrente e sovrapotenziale in soluzioni presentanti un contenuto in reagente variabile noto ed il confronto dei risultati con quello di una soluzione presentante un comportamento di placcatura ed un contenuto di agente di irruvidimento noti. Nel brevetto canadese N° 988.879 (C.J. Krauss etc) dell'11 Maggio 1976, viene esposto un metodo per determinare e controllare la tensione di polarizzazione al catodo in relazione alla densità di corrente di un elettrolito di raffinaria per piombo, in cui la pendenza della curva fra densità di corrente e tensione di polarizzazione è una misura della quantità degli agenti di addizione, ed in cui l'efficacia di agenti di addizione viene cambiata quando il voltaggio di polarizzazione al catodo raggiunge valori al di fuori del campo di valori predeterminati.

Nella letteratura pubblicata vengono citati alcuni studi che si riferiscono a metodi simili. C.L. Mantell ed altri (Trans. Met. Soc. of AIME, 236, 718-725, Maggio 1966) hanno determinato la possibilità

di esecuzione di curve corrente-potenziale quale mezzo analitico per determinare soluzioni di estrazione per elettrolisi di manganese rispetto ad impurità metalliche. Curve di polarizzazione poste in relazione allo sviluppo di idrogeno sono risultate sensibili ad impurità metalliche che influiscono sulla superficie del catodo, con ciò cambiando il sovravoltaggio dell'idrogeno. H.S. Jennings ed altri (Metallurgical Transactions, 4, 921-926, Aprile 1973) descrivono un metodo per misurare le curve di polarizzazione catodica di soluzioni di solfato di rame contenenti quantità variabili di agenti di addizione, variando una tensione applicata e registrando la relazione fra il voltaggio e la densità di corrente. O. Vennesland ed altri (Acta Chem. Scand., 27, 3, 846-850, 1973) hanno studiato gli effetti di concentrazioni di antimonio, cobalto e beta-naftolo nell'elettrolita di solfato di zinco sulla curva corrente-potenziale cambiando il potenziale del catodo ad un ritmo programmato, registrando le curve e comparando le curve con uno standard. T.W. Anderson ed altri (Metallurgical Transaction B., 7B, 333-338, settembre 1976) trattano un metodo per misurare la concentrazione di colla in un elettrolito di raffinazione di rame, determinando le curve di scansione di polarizzazione, le quali per confron-

to forniscono una misura della concentrazione di colla. Secondo il brevetto statunitense N° 4,146,437 del 27 marzo 1979 (T.J. O'Keefe), viene esposto l'uso di una misurazione di voltaggio ciclica per la valutazione di elettroliti di solfato di zinco. Diagram

mi di voltaggio ciclici, che includono sia deposizione catodica sia dissoluzione anodica in porzioni nelle relazioni fra corrente e potenziale e curve di polarizzazione, vengono registrati quale mezzo per determinare approssimativamente le quantità di impurità e degli agenti additivi in elettroliti di solfato di zinco.

Questo primo gruppo di riferimenti espone metodi, nei quali il metallo viene depositato su di un elettrodo e nei quali le curve di corrente o di densità di corrente rispetto al potenziale rappresentano potenziali di polarizzazione al catodo in relazione a correnti e/o densità di correnti variabili.

T.R. Ingraham et al (Can. Met. Quarterly, 11, 2, 451-454, 1972) descrivono una misura per misurare la qualità di elettroliti di zinco per misurazione della quantità di idrogeno catodico liberato durante l'elettrodeposizione di zinco e l'indicazione dell'efficacia di corrente tramite confronto del peso dello zinco depositato con la quantità di zinco previsto e con

il ritmo dell'evoluzione, cioè dello sviluppo di idrogeno. Nel brevetto statunitense N° 4,013,412, (Satoshi Mukae), del 22 marzo 1977, viene esposto un metodo per giudicare la purezza di una soluzione di solfato di zinco depurata sottoponendo un campione della soluzione all'elettrolisi, effettuando la combustione di gas generati e misurando la pressione interna nella camera di combustione, che è una misura indiretta del rendimento in corrente. M. Maja et al (J. Electrochem. Soc., 118, 9, 1538-1540, 1971) e P. Benvenuti ed altri (La Metallurgia Italiana, 60, 5, 417-423, 1968) descrivono metodi per la rilevazione di impurità e la misurazione della purezza di soluzioni di solfato di zinco, facendo depositare zinco e poi sciogliendo lo zinco depositato elettroliticamente e ponendo in relazione il rendimento in corrente calcolato con il contenuto di impurità.

Questo secondo gruppo di riferimenti riguarda metodi ed apparecchi per la determinazione della purezza dell'elettrolito, nei quali l'elettrolisi di soluzioni viene usata per determinare il rendimento in corrente, il quale viene susseguentemente posto in relazione con la purezza dell'elettrolito.

Nella mia copendente domanda di brevetto canadese 306.805 depositata il 5 Luglio 1978 viene esposto un metodo per controllare un processo per il re-

cupero di zinco da una soluzione di solfato di zinco per l'estrazione per via elettrolitica, che comprende la diminuzione di un potenziale che viene applicato fra elettrodi in una cella di prova contenente un campione della soluzione, ad un ritmo costante ad una corrente sostanzialmente di zero, la misurazione del potenziale di diminuzione, la terminazione della diminuzione del potenziale ad un valore corrispondente al punto al quale lo zinco inizia a depositarsi, la determinazione del sovrapotenziale di attivazione, la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità e l'adattamento del processo per ottenere un recupero ottimale di zinco.

Nonostante che il metodo di cui sopra risolve la necessità di determinare per soluzioni di elettrolisi l'efficacia di corrente o per misurare potenziali di polarizzazione in relazione a correnti o densità di correnti variabili, esistono ancora alcuni vantaggi. Il metodo non è continuo ed è necessario determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione per ogni campione, diminuendo il potenziale applicato ogni volta fino a quando viene raggiunto il valore al quale lo zinco inizia a depositarsi e la densità di corrente aumenta dal suo valore sostanzialmente zero per un'ulteriore piccola diminuzione in potenziale.

E' stato trovato che non è necessario diminuire il potenziale applicato per determinare il valore del sovrapotenziale di attivazione. Così è stato trovato che il sovrapotenziale di attivazione può essere misurato quale funzione di tempo ad una bassa corrente controllata, e che i processi di depurazione e di elettrodeposizione possono essere controllati correggendo le quantità di reagenti in responso a deviazioni dei valori registrati del sovrapotenziale dai valori desiderati per ritornare ai valori ottimali desiderati.

Il metodo e l'apparecchio della presente invenzione si riferiscono a processi di elettrodeposizione di metalli impieganti elettroliti, che sono preparati per la galvanostegia o elettroplaccatura di metalli, che vengono utilizzati in processi per il recupero di metalli tramite estrazione elettrolitica, o che vengono usati in processi per la raffinazione elettrolitica di metalli. In molti casi i processi di elettrodeposizione includono un processo di depurazione. Il metodo e l'apparecchio dell'invenzione possono essere usati nei processi di elettrodeposizione per metalli come zinco, rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio e platino.

Quando una soluzione contenente ioni di metallo ed un elettrolito viene assoggettata ad una bassa corrente controllata applicata ad elettrodi posti in una cella di prova contenente elettrolito, e la corrente presenta un valore che è sufficiente per causare la deposizione iniziale di metallo su di un catodo adatto fatto di un materiale differente dal metallo che viene fatto depositare, il valore del potenziale risultante rappresenta il sovrapotenziale di attivazione per la deposizione del metallo sul catodo adatto. Quando il catodo è un catodo mobile, i valori del sovrapotenziale di attivazione possono essere misurati e registrati ed il processo di elettrodeposizione del metallo può essere controllato in responso ai valori misurati e registrati del sovrapotenziale di attivazione. La deposizione iniziale viene definita, per lo scopo della presente invenzione, quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata alla copertura parziale della superficie del catodo mobile con metallo. I valori misurati del sovrapotenziale di attivazione possono essere usati quale misura diretta della concentrazione di impurità, (cioè dell'efficacia di un processo di depurazione), della concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione, e della concentrazione dell'agente che influenza la po-

larizzazione in relazione alla concentrazione di impurità nell'elettrolito in un processo per l'elettrodeposizione di metallo che implica un processo di depurazione. In responso ai valori misurati del sovrapotenziale di attivazione, diversi cambiamenti sono possibili, sia da soli sia in combinazione: il processo di depurazione può essere regolato; la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata; oppure la concentrazione dell'agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito può essere regolata rispetto alla concentrazione di impurità; e la concentrazione di impurità può essere regolata, di modo che si ottengano efficacia ottimale e depositi di metallo livellati nel processo di elettrodeposizione.

Perciò viene fornito un metodo per controllare un processo per l'elettrodeposizione di metallo all'infuori dello zinco usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione collegati elet

tricamente a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi di detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione nel punto della deposizione iniziale di detto metallo; di porre in relazione detto sovrapotenziale di attivazione con la concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione del metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una seconda realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo all'infuori dello zinco usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influisce sulla polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con la concentrazione di detto almeno un agente che influisce sulla polarizzazione in detto campione; e la regolazione della concentrazione di detto agente che influisce sulla polarizzazione

nell'elettrolito per ottenere un'efficacia ottimale e depositi di metallo livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

In una terza realizzazione, il metodo include: il controllo di un processo per l'elettrodeposizione di un metallo all'infuori dello zinco usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed almeno un agente che influenza la polarizzazione; la misurazione del sovrapotenziale di attivazione secondo detto metodo; la messa in relazione del sovrapotenziale di attivazione misurato con il titolo di concentrazione fra impurità e detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e la regolazione del titolo di concentrazione nell'elettrolito per ottenere efficacia ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; il termine deposizione iniziale essendo inteso come definente la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

L'invenzione verrà ora descritta più in dettaglio. L'apparecchio usato nel metodo per misurare il sovra-

potenziale di attivazione di un metallo consiste di un circuito di prova che comprende una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile, un anodo, un elettrodo di riferimento, mezzi per fornire una corrente continua e mezzi per misurare il sovrappotenziale di attivazione. La cella di prova è un piccolo contenitore di sezione trasversale circolare, quadrata o rettangolare, fatto di un materiale adatto, che è preferibilmente resistente alla corrosione dall'elettrolito e sufficientemente grande per contenere un campione adatto di elettrolito. Se desiderato, la cella può essere ventilata per asportare il gas sviluppato. Sono forniti mezzi nella cella per rendere possibile l'aggiunta continua dell'elettrolito e per scaricare l'elettrolito dalla cella di prova. I tre elettrodi vengono immersi nel campione di elettrolito e sono posizionati in modo asportabile nella cella a distanze costanti fra loro.

Il catodo mobile è fatto di un materiale conduttore elettrico differente dal metallo da far depositare e cioè un materiale atto ad essere usato nel processo di elettrodeposizione del metallo che viene fatto depositare e che sia compatibile con l'elettrolito usato nel processo. Il materiale del catodo mobile può essere fatto dello stesso materiale di quello che vie-

ne usato per il ed i catodi nel processo di elettrodeposizione, premesso che il materiale è differente dal metallo che viene fatto depositare. Ad esempio, nel controllo di processi di elettrodeposizione che usano un elettrolito a base di solfato, come per esempio nei processi per la deposizione di rame, manganese, nichel, cobalto, ferro e cadmio, il catodo mobile è preferibilmente fatto di alluminio o di una lega adatta di alluminio. Se desiderato, un catodo mobile (che si muove) di altri materiali adatti, come per esempio titanio, ferro, acciaio, acciaio inossidabile, nichel, piombo, rame e simile, può essere usato in un processo di elettrodeposizione. Potrebbe essere anche usato un elettrodo mobile flessibile di un adatto materiale elettroconduttore plastico.

Il catodo mobile cioè che si muove presenta una zona costante della sua superficie in contatto con l'elettrolito nella cella. E' stato determinato che una zona di superficie in contatto con l'elettrolito della cella nell'ambito di circa $0,1$ ad 1 cm^2 dà ottimi risultati. Il catodo mobile è preferibilmente un filo o striscia o listello che è contenuto e si sposta attraverso un supporto di catodo. Il supporto circonda il catodo mobile ad eccezione della zona di superficie costante che è in contatto con l'elettrolito.

pio in un elettrolito di solito un materiale adatto
mette l'eccitazione cioè lo sviluppo di gas. Ad esem-
piando è in un materiale adatto mentre che per-
manenza di gas è improponibile.
sentano caratteristiche elettriche che producono
non è dovuta attraverso il supporto di catodo, e pro-
l'elettrolito, sono sufficientemente difficili per sa-
anche l'uso di resistenze contro la corrosione nel-
linea elettrolitica, l'uso di palli, possono caratteri-
ne di filo o nastro, sono utilizzabili, purché presen-
catodi adatti, convenientemente disponibili nelle for-
teinte o continue. Le maggiori cause dei materiali per
attinto e perciò permette un funzionamento inintermit-
no di produzione. Il catodo mobile non deve essere so-
spensibile e conto basso ed il risultato di prova so-
catodo, filo o l'istello (nastro) sono prontamente dis-
ste alcune operazioni speciali della superficie del
un certo numero di vantaggi. Normalmente non è richiesta
ve), fatto di filo o l'istello cioè nastro presenta
il suo uso. L'uso di un catodo mobile (che si può
spostanti per spostare il catodo continuamente ed un
trollito. Preferibilmente, questi mezzi includono di-
di catodo e, di conseguenza, in contatto con l'elet-
modo intermittente o continuo attraverso il supporto
sono forniti mezzi per spostare il catodo mobile in

di anodo può essere una lega di piombo-argento. È stato trovato che, per elettroliti di solfato, anodi in una lega di piombo-argento contenenti lo 0,75% di argento sono soddisfacenti e che per elettroliti contenenti cloruro, all'infuori di quelli che contengono acido cloridrico concentrato, il platino è soddisfacente. Altri materiali inerti adatti per l'anodo includono carbonio e grafite. L'elettrodo di riferimento può essere uno qualsiasi di un certo numero di elettrodi di riferimento adatti, come per esempio un elettrodo al calomelano standard (SCE).

I tre elettrodi sono elettricamente collegati ad una sorgente di corrente costante ed a mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione. La sorgente di corrente continua è collegata all'anodo ed al catodo mobile (che si muove). I mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione misurano il sovrapotenziale sul catodo mobile rispetto all'elettrodo di riferimento. Il sovrapotenziale di attivazione misurato può, ad esempio, essere registrato su di uno strumento di misurazione o contatore od altro strumento di indicazione adatto, o può essere alternativamente registrato nella forma di una linea o traccia in funzione del tempo. Gli elettrodi sono posizionati in modo asportabile nella cella in relazione fissa

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

l'uno rispetto all'altro. E' stato trovato che buoni risultati si ottengono se la zona di superficie del catodo mobile, che è in contatto con l'elettrolito, viene tenuta ad una distanza fissa di circa 4 cm dalla superficie dell'anodo e se l'elettrodo di riferimento viene posizionato fra il catodo e l'anodo, in modo tale per cui la punta dell'elettrodo di riferimento sia posta rigidamente ad una distanza di circa 1 cm dalla zona di superficie del catodo mobile in contatto con l'elettrolito, pur senza coprirlo. Se desiderato, un diaframma o membrana semipermeabile può essere posizionato nella cella di prova fra l'anodo ed il catodo, per fornire scompartimenti separati anodico e catodico; l'elettrodo di riferimento viene poi posto nello scompartimento catodico.

Possono essere forniti mezzi adatti per mantenere l'elettrolito nella cella ad una temperatura costante adatta. Tali mezzi possono comprendere mezzi di riscaldamento e raffreddamento controllati per l'elettrolito, prima che l'elettrolito entri nella cella, oppure una serpentina di riscaldamento e raffreddamento posta nella cella di prova, oppure un bagno a temperatura costante o simili.

le.

Nel metodo dell'invenzione, un campione di elettrolito, che potrà essere basico, neutro od acido e che potrà contenere agenti additivi, e che potrà essere ricavato sia da un processo di depurazione di elettrolito sia da un processo di elettrodeposizione di metallo, viene aggiunto alla cella di prova. Per assicurare risultati riproducibili, il campione viene tenuto in moto in maniera adatta, per esempio tramite agitazione o circolazione. Preferibilmente il campione viene tenuto in movimento facendo passare continuamente un piccolo flusso di elettrolito attraverso la cella di prova. Secondo questa realizzazione preferita, un campione di elettrolito viene continuamente ritirato dal processo di depurazione o di elettrodeposizione, fatto passare attraverso la cella di prova e susseguentemente riportato al rispettivo processo. L'elettrolito aggiunto alla cella può essere regolato a certe concentrazioni di componenti dell'elettrolito, come per esempio contenuto di metallo e di acido, per ridurre al minimo ogni variazione nel me

todo di prova che potrebbe essere causata da variazioni nelle concentrazioni di componenti nell'elettrolito.

Quando viene usato un flusso continuo di campione, l'eccesso di elettrolito viene scaricato dalla cella, ad esempio a mezzo di un troppo-pieno.

Il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il supporto del catodo in modo intermittente o continuo ad un ritmo sufficiente per permettere la deposizione iniziale di metallo. Preferibilmente il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente ad un ritmo costante. Il ritmo dipende dal rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie del catodo, dal valore della densità di corrente per deposizione iniziale, dalla zona di superficie del catodo esposta all'elettrolito, dalla frazione della zona del catodo esposta coperta con metallo depositato, e dal peso del metallo depositato. Il ritmo dipende anche un poco dal grado di movimento dell'elettrolito nella cella.

Così il ritmo al quale il catodo viene fatto spostare attraverso il supporto del catodo e, di conseguenza, attraverso l'elettrolito, può variare in un certo campo di valori. A ritmi sotto il ritmo minimo, il sovrappotenziale misurato sarà quello di metallo su quel

metallo e non sarà il sovrapotenziale di attivazione di metallo sul catodo mobile. A ritmi diverse volte più elevati del ritmo minimo, come ad esempio mille volte più elevato, la quantità di metallo depositato può essere insufficiente per ottenere valori attendibili e riproducibili per il sovrapotenziale di attivazione. Preferibilmente il ritmo al quale il catodo viene fatto muovere è circa dieci a cinquecento volte il ritmo minimo. Il ritmo minimo può essere calcolato usando la formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

- a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e zona di superficie, in cm/cm^2 ;
- b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;
- c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;
- d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;
- x rappresenta la frazione della zona esposta del catodo coperta di metallo; e
- y rappresenta il peso del metallo depositato per unità della zona di superficie del catodo, in g/cm^2 .

Quando il catodo viene spostato in modo intermittente, il ritmo medio di movimento dovrebbe essere al

meno uguale al ritmo minimo per movimento continuo, mentre i periodi di tempo nei quali il catodo è stazionario non dovrebbero eccedere il periodo di tempo che provoca più che una deposizione iniziale.

Una corrente bassa viene applicata all'anodo ed al catodo mobile per causare una deposizione iniziale di metallo sul catodo. Preferibilmente la bassa corrente viene controllata ad un valore costante. La corrente dovrebbe essere limitata a valori bassi che causano soltanto la deposizione iniziale. Ciò è necessario per evitare la deposizione di metallo su metallo previamente depositato, per cui si ottengono valori del sovrappotenziale di una deposizione di metallo su quel metallo e non valori del sovrappotenziale di attivazione desiderato della deposizione di metallo sul materiale del catodo mobile. Così la deposizione di troppo metallo dovrebbe essere evitata. Preferibilmente non più di circa da 10 a 30% della superficie catodica in contatto con l'elettrolita dovrebbe venire coperta con metallo depositato in qualsiasi momento. Correnti, espresse quale densità di corrente, che causano una deposizione iniziale sul catodo che si muove con ritmi come definiti sopra, dovrebbero essere almeno $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Densità di corrente con riferimento al catodo che si muove come indicato qui di seguito,

La temperatura dell'elettrolito che viene misurata può essere mantenuta costante. Comunque in caso-

e per il manganese di circa 0,17 cm/h.
bo è di circa 0,65 cm/h, per lo zinco di circa 0,21 cm/h
di valori per i barometri, il primo minimo per il plom-
le di cui sopra è di circa 0,20 cm/h. Usando gli stes-
postato, il primo minimo calcolato secondo la formu-
postato e sulla quale 7×10^{-3} g rame/cm² viene de-
di 0,25 cm², della quale il 20% è coperto con rame de-
chezza e zona di superficie di 2,4, una zona esposta
mobile di alluminio, che presenta un rapporto fra l'un-
na densità di corrente di 0,4 mA/cm² su di un catodo
ad esempio, per la deposizione insieme di rame ed al-
sta di corrente, sono nell'ambito fra 0,1 e 0,4 mA/cm²
contingente i valori di corrente, espressi quale den-
sità, impossibili per lo spostamento del catodo. Pre-
te equivalente a 4,0 mA/cm² richiederebbero ritmi ele-
lori di corrente più elevata della densità di corren-
dovrebbe essere nell'ambito fra 0,01 e 4,0 mA/cm². Va-
che la corrente, espressa quale densità di corrente,
ottenere misurazioni attendibili. Per ragioni prati-
potrebbero essere richieste precauzioni speciali per
rente, espresso quale densità di corrente, di 0,01 mA/cm²
zona esposta del catodo mobile. Dopo un valore di cor-
dovrebbero essere considerate come riferimenti alla

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

peratura influenzano il sovrapotenziale di attivazione misurato, ad esempio una temperatura in diminuzione aumenta il sovrapotenziale misurato. Se desiderato, la cella ed il suo contenuto sono aggiustati e mantenuti ad una temperatura adatta, controllata, costante che può essere fra 0 e 100°C, preferibilmente fra 20° e 75°C. Se desiderato, la temperatura costante può essere approssimativamente la stessa della temperatura dell'elettrolito nel processo di elettrodeposizione e/o nel processo di depurazione, a seconda dei casi. Se la temperatura non viene mantenuta costante, il valore del sovrapotenziale di attivazione dovrebbe essere corretto per le variazioni della temperatura, di modo che i risultati delle prove sono comparabili.

Il sovrapotenziale di attivazione viene misurato continuamente ed intermittenemente e viene registrato al punto della deposizione iniziale di metallo sul catodo mobile. Per l'impiego pratico del metodo di questa invenzione, il sovrapotenziale di attivazione viene espresso come valore del sovrapotenziale misurato ad una corrente che corrisponde ad una densità di corrente nell'ambito fra circa 0,1 e 4,0 mA/cm² della zona di catodo esposta, preferibilmente nell'ambito da circa 0,1 a 0,4 mA/cm². Il sovrapotenziale di

attivazione viene registrato su di uno strumento di lettura adatto, oppure alternativamente, registrato quale funzione del tempo. I valori registrati del sovrappotenziale vengono mantenuti in un ambito preferito. Questo si ottiene effettuando delle regolazioni ai processi di depurazione e di elettrodeposizione, quando i valori del sovrappotenziale deviano dall'ambito di valori preferito.

Il sovrappotenziale di attivazione presenta valori specifici per ogni metallo a seconda della composizione dell'elettrolito. Poiché ogni composizione di elettrolito può essere depurata fino ad un livello ottimale, presenta un ambito ottimale nel contenuto degli agenti che influenzano la polarizzazione e presenta un ambito ottimale del contenuto in agente od in agenti che influenzano la polarizzazione in relazione al suo contenuto in impurità, il sovrappotenziale di attivazione presenterà in modo simile un ambito di valori che è richiesto per dare i risultati ottimali desiderati. Uno qualsiasi di un certo numero di agenti adatti che influenzano la polarizzazione, noti nella tecnica, possono essere usati nel processo di elettrodeposizione di ogni metallo. Uno degli agenti che influenzano la polarizzazione più comunemente usato è la colla animale. Si è determinato che concentra-

zioni crescenti di impurità possono causare una diminuzione nel sovrapotenziale di attivazione, mentre crescenti concentrazioni di agente di polarizzazione aumentano il sovrapotenziale e concentrazioni crescenti di agente di depolarizzazione diminuiscono il sovrapotenziale. Se il valore del sovrapotenziale di attivazione misurato nella depurazione dell'elettrolito è troppo basso, la concentrazione di impurità è troppo elevata per un recupero ottimale di metallo nel processo di elettrodeposizione. Perciò, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di depurazione, e deviazioni da un funzionamento ottimale possono essere corrette regolando il processo di depurazione in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione, per cui la concentrazione di impurità viene abbassata. Un elettrolito insufficientemente depurato può essere ulteriormente depurato in una fase addizionale di depurazione o tramite la ricircolazione nel processo di depurazione.

Se il sovrapotenziale di attivazione misurato per l'elettrolito nel processo di elettrodeposizione è troppo basso, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito è insufficiente per controllare la deposizione di metallo catodico adeguatamente, oppure la concentrazione di impurità è troppo elevata rispetto alla concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione. D'altra parte, se il valore è troppo elevato, la concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione è troppo elevata e si verificano come risultato una perdita in efficacia ed un deposito più ruvido del metallo. Così, a seconda della composizione dell'elettrolito, il sovrapotenziale di attivazione è un indicatore per l'efficacia del processo di elettrodeposizione, e deviazioni dal funzionamento ottimale possono essere corrette cambiando la concentrazione od il carattere del o degli agenti che influenzano la polarizzazione, oppure cambiando il rapporto di concentrazione fra l'agente o gli agenti che influenzano la polarizzazione e le impurità nell'elettrolito, come richie-

sto in relazione a valori del sovrapotenziale di attivazione. Un cambiamento nella concentrazione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione può essere effettuato in un modo adatto, come per esempio aumentando o diminuendo il ritmo di addizione del o degli agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito. Una diminuzione nella concentrazione di impurità può essere ottenuta a mezzo di una depurazione più efficace dell'elettrolito prima del processo di elettrodeposizione. Nel caso della presenza di una concentrazione troppo elevata di agente od agenti che influenzano la polarizzazione, può essere adottato un provvedimento correttivo anche aggiungendo all'elettrolito un agente di caratteristiche opposte di influenza sulla polarizzazione, in modo controllato, per portare il titolo di concentrazione delle impurità e degli agenti che influenzano la polarizzazione al valore corretto. L'aggiunta di un agente di depolarizzazione, se necessario, può essere convenientemente effettuata tramite l'aggiunta controllata di un sale di metallo che agisce come agente di depolarizzazione,

la quale aggiunta serve per correggere il titolo della concentrazione impurità/ agente di polarizzazione.

Il metodo dell'invenzione presenta un certo numero di applicazioni in processi per l'elettrodeposizione di metalli. Così questo metodo può essere usato prima, durante e dopo la depurazione di un elettrolito e prima, durante e dopo l'elettrodeposizione di metallo dall'elettrolito.

Nel processo di elettrodeposizione, il metodo può essere usato vantaggiosamente per determinare la quantità richiesta di agente o di agenti che influenzano la polarizzazione da soli ed in relazione alla concentrazione di impurità, la quantità richiesta di impurità in relazione alla concentrazione di agente o di agenti, che influenzano la polarizzazione, la necessità di regolazioni nell'alimentazione di elettrolito, od all'elettrolito nel processo e la qualità dell'elettrolito rimesso in ciclo.

L'invenzione verrà ora descritta alla scorta dei seguenti esempi non limitativi.

Nei seguenti esempi, valori del sovrapotenziale di attivazione sono stati misurati u-

sando una cella di prova presentante un volume campione di 500 ml. Un volume di elettrolito venne fatto passare attraverso la cella. Immersi nell'elettrolito nella cella erano un catodo mobile consistente di un filo contenuto in e fatto avanzare attraverso un supporto di catodo stazionario posizionato in modo fisso nella cella permettendo che $0,25 \text{ cm}^2$ del catodo rimanessero esposti all'elettrolito, un anodo ed un SCE posizionato fra il catodo e l'anodo. La superficie della zona esposta del catodo mobile era distante 4 cm dalla superficie dell'anodo e la punta dell'SCE era distante 1 cm dal catodo, in modo che la punta non era in linea retta fra l'anodo e la zona esposta del catodo. La temperatura dell'elettrolito che scorreva attraverso la cella di prova veniva controllata al valore desiderato. L'anodo ed il catodo mobile erano collegati ad una sorgente di corrente costante ed il SCE ed il catodo erano collegati ai mezzi di misurazione per il sovrapotenziale di attivazione usando un voltmetro con indicazione digitale ed un registratore. Una corrente continua veniva applicata per causare la deposizione iniziale di metallo sul catodo mobile ed i valori del sovrapotenziale di attivazione sono stati misurati e registrati. La frazione della zona di superficie del

catodo esposta coperta di metallo era 0,1.

Esempio 1

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di rame. Valori del sovrapotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di $1,19 \text{ mm}$ di diametro in lega di alluminio N° 1100 con un rapporto fra lunghezza ed area di superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$.

Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato essere $1,09 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto del catodo a 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 ml/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di rame conteneva 20 g/L di rame e 150 g/L di acido solforico come pure quantità aggiunte variabili di colla, cloruro e antimonio.

Il processo di elettrodeposizione venne effettuato ad una densità di corrente di 400 A/m^2 per un periodo di 24 ore. Dopo il tempo di deposizione di 24

ore, il deposito venne analizzato per quanto riguardava la qualità di superficie e la sua duttilità. La duttilità venne giudicata a mezzo del numero di volte che si poteva piegare di 180° il deposito prima che esso mostrasse incrinature. La quantità di additivi nell'elettrolito, la media dei valori registrati del sovrapotenziale di attivazione per ogni composizione di elettrolito, e le qualità del rame elettrodepositato sono indicate nella Tabella 1.

[illegible]

1. VITREVO

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

ne sono circa 180 mV ed il sistema può essere controllato
lo sistema, i valori del sovrapotenziale di attivazione
sono a questi, in presenza di antimonio. In un ta-
di ritorno come pure di 5 mV/L di colla da depositare
tutti delle prove 19-24, la presenza di circa 10 mV/L
presente anche ritorno, come si può vedere nei risul-
ti questo comportamento irregolare, dovrebbe essere
to diventano irregolari cioè variabili. Per corregge-
no, ne i risultati delle prove di duttilità del deposi-
scanti di colla, i valori del sovrapotenziale aumentan-
do un elettrolito contiene antimonio e quantità cre-
I risultati nelle prove 14-18 mostrano che, quan-
tontano anche meno duttili.
viti, i quali con l'addizionale presenza di colla di-
senza di ritorno nell'elettrolito porta a depositi in
I risultati delle prove 7-13 mostrano che la pre-
si di fuori di questo ambito.
urato del sovrapotenziale di attivazione si trova
troito dovrebbe essere regolata quando il valore in-
circa 130 e 140 mV e la quantità di colla nell'elet-
tivazione dovrebbe essere controllata nell'ambito di
tenere un deposito fisso, il sovrapotenziale di at-
quantità crescenti di colla nell'elettrolito. Per ot-
ni per il sovrapotenziale di attivazione aumentano con
I risultati delle prove 1-6 mostrano che il valo-

lato all'incirca a questo valore effettuando con giudizio regolazioni alle concentrazioni sia di colla o di cloruro o di ambedue.

Esempio 2

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare la elettrodeposizione di manganese. I valori di sovrapotenziale di attivazione vennero misurati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $1,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di $1,19 \text{ mm}$ di diametro di una lega di alluminio N° 1100, presentante un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in $0,92 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 50°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 ml/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di solfato di manganese conteneva 45 g/L di solfato di manganese, 135 g/L di solfato di ammonio e $0,1 \text{ g/L}$ di anidride solforosa come pure quantità variabili aggiunte di colla, rame, nichel, zinco ed antimonio. Il pH dell'elettrolito era $7,0$. L'elettrode-

posizione di manganese ad una densità di corrente di 400 A/m² richiede la presenza di 8 a 16 mg di colla per litro di elettrolito depurato, per ottenere l'efficacia ottimale di corrente e depositi lisci. I valori del sovrapotenziale di attivazione per l'elettrolito con aggiunte specifiche sono indicati nella Tabella II.

TABELLA II

Aggiunte all'elettrolito in mg/L
colla Cu Ni Zn Sb

Sovrapotenziale di
 Attivazione in mV

0	-	-	-	-	166
4	-	-	-	-	172
8	-	-	-	-	174
12	-	-	-	-	179
16	-	-	-	-	183
20	-	-	-	-	190
24	-	-	-	-	196
0	5	-	-	-	155
0	10	-	-	-	151
16	10	-	-	-	151
0	-	1	-	-	168
0	-	2	-	-	166
16	-	2	-	-	183
16	10	2	-	-	158
0	-	-	0,5	-	168
0	-	-	1	-	164
16	-	-	1	-	178
0	-	-	-	1	166
0	-	-	-	10	160
0	-	-	-	25	137
8	-	-	-	25	139
20	-	-	-	25	139
50	-	-	-	25	143
16	-	-	1	1	172
16	-	-	1	10	164

Dai risultati riportati in tabella si può vedere che la colla agisce quale agente di polarizzazione, che il rame, lo zinco e l'antimonio agiscono quali agenti di depolarizzazione e che il nichel è sostanzialmente inattivo. Così quantità crescenti di colla hanno l'effetto di aumentare i valori del sovrappotenziale di attivazione mentre rame, zinco ed antimonio hanno l'effetto opposto. I risultati indicano anche che i livelli di colla ottimali in elettrolito depurato da 8 a 16 mg/L portano a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito fra 174 e 183 mV, e che la quantità di colla deve essere aumentata quando agenti di depolarizzazione (impurità) sono presenti in piccole concentrazioni per ritornare a valori del sovrappotenziale di attivazione nell'ambito desiderato fra 174 e 183. Quando sono presenti concentrazioni di impurità più elevate di alcuni mg/L, il processo per la depurazione dell'elettrolito dovrebbe essere aumentato. In questo contesto si deduce anche dai risultati di prova che l'efficacia del processo di depurazione può essere controllata vantaggiosamente anche tramite la misurazione del sovrappotenziale di attivazione dell'elettrolito.

Esempio 3

Questo esempio illustra come le misurazioni del

Bella III.

sovrapotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di nichel. I valori del sovrapotenziale di attivazione vennero misurati a 55°C usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di 1 mA/cm^2 . Il catodo era un filo di rame di $1,19 \text{ mm}$ con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito venne calcolato in $0,98 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto al catodo ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento. La temperatura dell'elettrolito era di 55°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era di 660 ml/min . I valori del sovrapotenziale di attivazione misurati vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito conteneva 50 g/L di nichel come solfato di nichel, 40 g/L di acido solforico, 90 g/L di cloruro di sodio e 16 g/L di acido borico come pure quantità variabili di colla o lauril solfato di sodio. Il lauril solfato di sodio è un agente di addizione nelle estrazioni elettrolitiche di nichel per impedire che si formi un caverne nel nichel depositato e la colla viene aggiunta nell'elettrolita come agente di lubrificazione. I risultati sono indicati nella Tabella III.

TABELLA III

Aggiunte all'elettrolito in mg/L		Sovrapotenziale di
Sodio	Colla	attivazione in mV
lauril solfato		
0	-	70
5	-	50
20	-	44
-	0	70
-	5	84
-	50	93

Si può vedere dai risultati che il lauril solfato di sodio agisce quale agente di depolarizzazione e, se presente in quantità crescenti, abbassa i valori del sovrappotenziale di attivazione, e che la colla agisce quale agente di polarizzazione e, se presente in quantità crescenti, aumenta i valori del sovrappotenziale di attivazione. I valori del sovrappotenziale di attivazione possono essere mantenuti a valori desiderati regolando la concentrazione dell'agente di addizione che cambia la polarizzazione.

Esempio 4

Questo esempio illustra come le misurazioni del sovrappotenziale di attivazione possono essere usate per controllare l'elettrodeposizione di piombo. I valori del sovrappotenziale di attivazione vennero misu-

rati usando una corrente corrispondente ad una densità di corrente di $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Il catodo era un filo di rame di un diametro di $1,19 \text{ mm}$ con un rapporto fra lunghezza e superficie di $2,51 \text{ cm/cm}^2$. Il ritmo minimo di movimento del catodo attraverso l'elettrolito era stato calcolato in $13,8 \text{ cm/h}$. Il catodo venne fatto avanzare attraverso il supporto di catodo ad un ritmo di 160 cm/h . L'anodo era un anodo di piombo con $0,75\%$ di argento.

La temperatura dell'elettrolito era di 40°C e la velocità di flusso dell'elettrolito era 660 mL/min . E valori del sovrappotenziale di attivazione misurato vennero registrati su di un registratore. L'elettrolito di fluosilicato di piombo conteneva 75 g/L di piombo quale fluosilicato di piombo, 90 g/L di acido fluosilicico come pure quantità variabili di ECA (estratto di Aloe), sulfonato di lignina e tiosolfato di sodio. Elettrolisi venne effettuata per 24 ore a 200 A/m^2 ed a 40°C usando elettrodi a lingotti di piombo per ottenere un deposito di piombo. La qualità del deposito di piombo venne determinata.

Le aggiunte all'elettrolito, il sovrappotenziale di attivazione e la natura del deposito di piombo per ogni prova sono indicati nella Tabella IV.

attivazione entro l'ambito desiderato.

sodio per ritornare ai valori del sovrapotenziale di
vengono sorpassati, può essere aggiunto il sodio di
valori desiderati del sovrapotenziale di attivazione
piombo lasciato ed uniforme cioè lavellato. Quando
siderato tra 45 e 55 mV, per ottenere un deposito di
re il sovrapotenziale di attivazione nell'ambito de-
mentre la quantità di ECA viene regolata per mante-
viene normalmente mantenuta essenzialmente costante,
zione di piombo, la quantità di solfonato di lignina
quale agente di depolarizzazione. Nell'elettrodeposi-
ti di depolarizzazione ed il trisolfato di sodio agisce
l'ECA che il solfonato di lignina agiscono quali agen-

Dai risultati nella Tabella IV si può vedere che sia

Sovrapotenziale Naturale del Deposito	mV	mg/l di lignina di sodio		mg/l di ECA	
		0	1	2	3
0	16	0	0	0	0
0	35	0	0	0	0
0	40	0	0	0	0
0	43	0	0	0	0
0	46	0	0	0	0
0	52	0	0	0	0
0	58	0	0	0	0
0	18	0	0	0	0

TABELLA IV

Le realizzazioni dell'invenzione in cui una proprietà è privilegio esclusivo e' definito come segue:

1) Un metodo per controllare un processo per la elettrodeposizione di un metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile cioè che avanza, presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una corrente bassa agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo eccetto lo zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo escluso lo zinco; di mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di impurità in detto campione; e di regolare il processo per il recupero di metallo per ottenere una deposizione ottimale di metallo; il termine deposizione iniziale essendo definito quale deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

2. Un metodo per controllare un processo per la elet

trodeposizione di metallo usando un elettrolito contenente concentrazioni di almeno un agente che influenza la polarizzazione, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detti elettrodi essendo immersi in detto campione, una sorgente di corrente continua e mezzi di misurazione elettricamente collegati con detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare la deposizione iniziale di detto metallo escluso lo zinco su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto della deposizione iniziale di detto metallo; di porre in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto alla concentrazione di detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e di regolare la concentrazione di detto agente che influenza la polarizzazione nell'elettrolito, per ottenere un rendimento ottimale e depositi di metallo uniformi cioè livellati nel processo di elettrodeposizione; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata ad una copertura parziale con metallo della superficie del catodo mobile.

3. Un metodo per controllare un processo per la elet-

trodeposizione di un metallo escluso lo zinco usando un elettrolito contenente concentrazioni di impurità ed almeno un agente che influenza la polarizzazione, detto metodo comprendendo le fasi: di stabilire un circuito elettrolitico di prova comprendente una cella di prova, un campione di elettrolito, un catodo mobile presentante una zona esposta a detto elettrolito, un anodo ed un elettrodo di riferimento, detto elettrodo essendo immerso in detto campione, una sorgente di corrente costante e mezzi di misurazione elettricamente collegati a detti elettrodi; di applicare una bassa corrente agli elettrodi in detta cella di prova, detta corrente essendo sufficiente per causare una deposizione iniziale di detto metallo su detto catodo; di misurare il sovrapotenziale di attivazione al punto di deposizione iniziale di detto metallo; di mettere in relazione il sovrapotenziale di attivazione misurato rispetto al rapporto di concentrazione fra impurità e detto almeno un agente che influenza la polarizzazione in detto campione; e di regolare il titolo della concentrazione nell'elettrolito per ottenere un rendimento ottimale e depositi di metallo uniformi nel processo di elettrodeposizione; con il termine deposizione iniziale intendendosi la deposizione di metallo che è appena iniziata ed è limitata

ta ad una copertura parziale con metallo della superficie di catodo mobile.

4. Un metodo come definito nella rivendicazione 2 o 3, in cui la concentrazione degli agenti che influenzano la polarizzazione viene regolata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche di influenza della polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influisce la polarizzazione già presente.

5. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di impurità nell'elettrolito.

6. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, in cui il titolo di concentrazione viene regolato cambiando la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione nell'elettrolito.

7. Un metodo come definito nella rivendicazione 6, in cui la concentrazione di agenti che influenzano la polarizzazione viene cambiata sia aumentando la quantità di agente già presente sia aggiungendo un secondo agente che influenza la polarizzazione di caratteristiche influenzanti la polarizzazione opposte a quelle dell'agente che influenza la polarizzazione

sufliciente per provocare la deposizione iniziale di

1, 2 e 3, in cui il valore di detta corrente che è

14. Un metodo come definito nella rivendicazione

flusso di elettrolito attraverso detta cella di prova.

mantenuto in moto facendo passare continuamente un

1, 2 e 3, in cui detto campione di elettrolito viene

13. Un metodo come definito nella rivendicazione

mantenuto in movimento.

1, 2 e 3, in cui detto campione di elettrolito viene

12. Un metodo come definito nella rivendicazione

ne viene misurato in modo intermittente.

ne 1, 2 e 3, in cui il sovrapotenziale di attivazio-

11. Un metodo come definito nella rivendicazione

viene misurato continuamente.

1, 2 e 3, in cui il sovrapotenziale di attivazione

10. Un metodo come definito nella rivendicazione

lore costante.

1, 2 e 3, in cui detta corrente passa presenta un va-

9. Un metodo come definito nella rivendicazione

la zona esposta del catodo mobile.

dente nell'ambito fra 0,01 e 4,0 mA/cm², riferito al-

sponde ad un valore di densità di corrente corrispon-

1, 2 e 3, in cui il valore di detta corrente corri-

8. Un metodo come definito nella rivendicazione

già presente.

metallo, è sufficiente per causare la copertura con metallo depositato di non più del 10 al 30% della zona di superficie del catodo mobile esposta all'elettrolito.

15. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare ad un ritmo sostanzialmente costante.

16. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare continuamente.

17. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare in modo intermittente.

18. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo essenzialmente costante, detto ritmo essenzialmente costante essendo almeno uguale ad un ritmo minimo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

a rappresenta il rapporto fra lunghezza del catodo e superficie, in cm/cm^2 ;

c rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene depositato, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta con metallo;

y rappresenta il peso del metallo depositato per unità di superficie catodica, in g/cm^2 .

19. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui il catodo mobile viene fatto avanzare attraverso il campione di elettrolito ad un ritmo sostanzialmente costante, detto ritmo essendo nell'ambito fra 10 e 500 volte il ritmo minimo, detto ritmo minimo essendo definito dalla formula seguente:

$$R_{\min} = \frac{abcd}{xy}, \text{ cm/h,}$$

dove:

a rappresenta i rapporti fra lunghezza e superficie di catodo, in cm/cm^2 ;

b rappresenta la densità di corrente, in A/cm^2 ;

c rappresenta la zona esposta del catodo, in cm^2 ;

d rappresenta l'equivalente elettrochimico per il metallo che viene fatto depositare, in g/Ah ;

x rappresenta la frazione del catodo coperta

detto sovrapotenziale di attivazione quella tensione

di attivazione viene attivata registrando valori di

1, 2 o 3, in cui la misurazione del sovrapotenziale

24. Un metodo come definito nella rivendicazione

la cella in relazione fissata, uno rispetto all'altro.

1, 2 o 3, in cui gli elettrodi sono posti uno nel-

23. Un metodo come definito nella rivendicazione

scelta tra alluminio e leghe di alluminio adatte.

cella di prova è un nastro o striscia di un materiale

a base di solfato ed in cui il catodo mobile nella

ne 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito

22. Un metodo come definito nella rivendicazione

no e leghe di alluminio adatte.

di prova è un filo di un materiale scelto tra allumi-

se di solfato ed in cui il catodo mobile nella cella

1, 2 o 3, in cui l'elettrolito è un elettrolito a ba-

21. Un metodo come definito nella rivendicazione

presa tra 20°C e 75°C.

stando ed in cui la temperatura costante scelta è com-

va viene tenuto ad una temperatura sostanzialmente co-

ne 1, 2 o 3, in cui l'elettrolito nella cella di pro-

20. Un metodo come definito nella rivendicazione

per unità di superficie catodica, in g/cm²

2 rappresenta il peso del metallo depositato

di metallo;

di tempo.

25. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detto metallo è scelto fra rame, piombo, ferro, cobalto, nichel, manganese, cromo, stagno, cadmio, bismuto, indio, argento, oro, rodio, e platino.

26. Un metodo come rivendicato nella rivendicazione 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra rame, manganese o nichel, e l'agente che influenza la polarizzazione è colla animale.

27. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo che viene fatto elettrodepositare è scelto fra piombo e nichel, ed il catodo mobile è un filo di rame.

28. Un metodo come definito nella rivendicazione 1, 2 o 3, nel quale il metallo è scelto fra rame e manganese e detto catodo mobile è un filo di un materiale scelto fra alluminio e leghe di alluminio.

29. Un metodo come definito nella rivendicazione 3, nel quale il rapporto di concentrazione nell'elettrolito è regolato cambiando simultaneamente la concentrazione delle impurità e la concentrazione di almeno uno di detti agenti che influenzano la polarizzazione.

30. Un metodo come definito nella rivendicazione 1,2 o 3, in cui il valore di detta corrente corrisponde ad una corrispondente densità di corrente nell'ambito fra 0,1 e 0,4 mA/cm², rispetto alla zona esposta del catodo mobile.

SMART & BIGGAR

OTTAWA, CANADA

AGENTE BREVETTI

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele traduzione dell'annessa copia autentica.

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

