



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209524
(11) (12)

(51) Int. Cl.³
C 25 C 1/10

(22) Přihlášeno 19 04 78
(21) {PV 2523-78}

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 15 05 84

(72)
Autor vynálezu

GODDARD JOHN BURNHAM, GRANT ISLAND a HANSEN DONALD
JOSEPH, LEWISTON NEW YORK (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Způsob elektrolytického vylučování kovového manganu

1

Vynález se týká způsobu elektrolytického vylučování kovového manganu z elektrolytu obsahujícího mangan, při kterém se do elektrolytu zavádí sloučenina selenu a kyslíčník siřičitý.

Elektrolytické vylučování manganu je dobře známo a je také známo zavádět kyslíčník siřičitý a sloučeniny selenu do elektrolytu a manganovým kovem za účelem zvýšení proudové účinnosti elektrolytického článku, jak je uvedeno v USA pat. spisu č. 3 696 011. Avšak jak je uvedeno v pozdějším USA pat. spisu č. 3 821 096 téhož vynálezce, vede provádění postupu podle USA pat. spisu č. 3 696 011 k nevýhodnému vysrážení amorfního selenu, což vyžaduje doplnění poměrně nákladného selenu a poměrně vysoké potřebné koncentrace selenu vedou k tomu, že manganový výrobek je znečištěn selenem. Autor USA pat. spisu č. 3 821 096 se pokouší odstranit shora uvedené nevýhody použitím zinku společně s menšími množstvími selenu a se sníženou koncentrací manganu v elektrolytu.

Účelem vynálezu je vytvořit způsob elektrolytického vylučování kovového manganu z běžných elektrolytů s manganovým kovem při vysoké proudové účinnosti tak, aby získaný usazený kovový mangan byl pevný

2

a celkem hladký a neměl nadměrně stroměčkování, tj. dendritický nárůst.

Způsob podle vynálezu představuje zdokonalení elektrolytického vylučování kovového manganu z elektrolytu obsahujícího zdroj manganu a záleží v tom, že se do elektrolytu zavede sloučenina selenu v množství, vyvolávajícím koncentraci od 0,002 do 0,02 gramů selenu na litr, a kyslíčník siřičitý v množství vyvolávajícím koncentraci od 0,1 až 1 gram na litr, k elektrolytu se přidá polyakrylamidový polyelektrolyt v množství vedoucím k jeho koncentraci od 0,1 až 2 mg na litr, a potom se provede vyloučení kovového manganu v přítomnosti kyslíčníku siřičitého.

Vynálezem byl vytvořen způsob elektrolytického vylučování kovového manganu z běžných elektrolytů s manganovým kovem při vysoké proudové účinnosti a byl jím získán usazený kovový mangan, který byl pevný, celkem hladký a neměl nadměrně stroměčkování, tj. dendritický nárůst.

Další rysy vynálezu vyplnou z následujícího popisu ve spojitosti s výkresem, kde obr. 1A a 1 znázorňují fotografie při desetinásobném zvětšení horního povrchu, popřípadě pohledu ze strany na výrobek z kovového manganu zhotovený podle vynále-

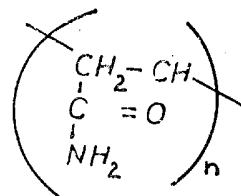
zu, kdežto obr. 2A a 2 znázorňují podobné fotografie při stejném zvětšení pro výrobek z kovového manganu získaný dosavadními technikami.

Při provádění zvláštního provedení vynálezu se běžný výchozí roztok manganového elektrolytu, obsahující síran amonný a síran manganu, s přísadky kysličníku siřičitého, kysličníku seleničitého a polyakrylamidového polyelektrolytu, rozpustného ve vodě, v předem určených poměrech, přidává plynule do katolytového roztoku v obvyklém elektrolytickém membránovém článku, například typu popsaného v USA pat. spisu č. 2 739 116. Průtočná rychlost výchozího roztoku se zvolí podle známých technik, tak, aby umožnila žádané množství vytěsnění, tj. ochuzení, manganu z elektrolytu. Roztok ochuzený manganem prochází z katodového oddělení skrze membránu do anodového oddělení a konečně vychází z elektrolytického článku.

Katody a anody mohou být z jakéhokoliv vhodného materiálu, například titan nebo nerezavějící ocel pro katody a olovo s přísadkou 1 % stříbra pro anody. V důsledku omezení rozpustnosti obsahuje výchozí roztok obvykle přibližně 30 až 35 g Mn.l⁻¹ a tento roztok může být ochuzen při elektrolytickém vylučování, například na obsah 10 až 15 g.l⁻¹. Použije se síranu amonného pro udržení rozpustnosti manganu a tento obsah může být pozměňován uvnitř dosti širokých mezí, avšak příliš malý obsah síranu amonného, tj. méně než asi 100 g.l⁻¹ ve výchozím roztoku vyvolá vysrážení hydroxidu manganu v katolytu v důsledku nepostačujícího pufrového účinku, a příliš velké množství, více než asi 150 g.l⁻¹ ve výchozím roztoku vyvolá pokles proudové účinnosti. Nejvýhodnější množství pro koncentraci manganu 30 až 35 Mn.l⁻¹ je přibližně asi 110 až 150 g (NH₄)₂SO₄.l⁻¹. Množství kysličníku siřičitého v přívodním roztoku je 0,1 až 1,0 g.l⁻¹, s výhodou 0,3 až 1,0 g.l⁻¹. Kysličník siřičitý může být s výhodou přidán jako plynný SO₂ nebo jako sulfitové soli, například Na₂SO₃. Přídavek selenu má být nejméně 0,002 g.l⁻¹ a s výhodou nejméně 0,005 g.l⁻¹. Vyšší přísady selenu, například 0,1 g.l⁻¹ jsou nevýhodné, jelikož selen je nákladná přísada a poměrně vysoký podíl přidaného selenu se při elektrolýze vysráží jako kov a nemůže být snadno uváděn zpět do oběhu v systému. Kromě toho se značný podíl selenu vylučuje společně s manganem, což vede k nevítaně nečistému výrobku s velkou přísadou selenu, jelikož společné vylučování selenu se zvyšuje

je úměrně k jeho koncentraci v elektrolytu. V důsledku toho má být selen přítomen v přiváděném roztoku v množství přibližně 0,002 g.l⁻¹ až přibližně 0,02 g.l⁻¹. Při nejvyšší úrovni selenu neobsahuje výrobek z kovového manganu více než asi 0,10 až 0,13 procenta Se. Selen se s výhodou přidává jako SeO₂, avšak lze užít i jiných sloučenin selenu, například SeO₃, H₂SeO₄, H₂SeO₃ a selenity nebo selenany. Množství ve vodě rozpustného polyakrylamidového polyelektrolytu, které má být přidáno, má být v rozmezí 0,1 až 2,0 mg.l⁻¹, přičemž výhodné rozmezí je přibližně 0,15 až 1,0 mg.l⁻¹. Vyšší množství polyelektrolytu jsou škodlivá pro elektrolytické usazování, jelikož mangan se za takových okolností podrobuje vysokému namáhání a může se v průběhu elektrolýzy od katody předběžně oddělit.

Zde uváděné sloučeniny polyakrylamidového polyelektrolytu jsou ve vodě rozpustné akrylamidové homopolymery se strukturou



nebo ve vodě rozpustné kopolymery akrylamidu s nejvýše 25 mol. % jiných vhodných monomerů, například kyseliny akrylové, vinylchloridu apod. Polymery ve vodném roztoku mohou být neiontové nebo nepatrně aniontové, například z hydrolyzy některých amidových skupin na karboxylové skupiny.

Vynález bude blíže vysvětlen na příkladu provedení.

Příklad

Malý membránový článek obsahující jednu katodu z titanové slitiny a dvě anody z olova a stříbra, jednu po každé straně katody pracoval 48,0 hodin při 18,0 A (36 A/ft² jako počáteční hustota katodového proudu) při teplotě 35 °C. Roztok přiváděný do článku obsahoval 32 až 34 g Mn.l⁻¹ a přibližně 130 g (NH₄)₂SO₄.l⁻¹, pH bylo 7,15. Selen jako SeO₂, kysličník siřičitý jako Na₂SO₃ a polyakrylamidový polyelektrolyt, byly přidány v množstvích zaznamenaných v tabulce I. Průtočné rychlosti byly nastaveny podle potřeby, aby se dosáhlo katolytu přibližně 11 až 14 g Mn.l⁻¹. pH katolytu bylo přibližně 8,8 až 9,0.

TABULKA I

Elektrolytické vylučování manganu
za 48,0 hodin při 36 A/ft², 35 °C

Složení roztoku přiváděného do článku					Vlastnosti kovu
Zkouška	g SO ₂ / . l ⁻¹	g Se/.l ⁻¹	mg polyakryl- amidu . l ⁻¹	Proudová účinnost (%)	
1	0,60	0	0	65,0	dobrý základ, malé stromečky
2	0,60	0	0,88	65,4	silný základ, hladší než u zkoušky 1
3	0,60	0,0080	0	72,2	tenký základ, vysoká stromečkovitost
4	0,60	0,0080	0,88	72,8	dobrý základ, méně stromečků než ve zkoušce 3
5	0,60	0,0080	0,88	72,2	dobrý základ, méně stromečků než ve zkoušce 3
6	0,40	0	0	66,6	dobrý základ, malé stromečky
7	0,40	0	0,88	67,8	silný základ
8	0,40	0,0050	0	68,4	tenký základ
9	0,40	0,0050	0	70,3	tenký základ
10	0,40	0,0050	0,88	69,5	silnější základ než u zkoušek 8 až 9

Kov vyrobený s přísadkou selenu a polyakrylamidu podle vynálezu byl u zkoušek 4, 5 a 10 výrazně méně stromečkovitý než kov vyrobený pouze s přísadou selenu a SO₂, a bylo dosaženo vysokých proudových účinností ve srovnání s ostatními zkouškami. Kov s tenkým základem ze zkoušek 3, 8 a 9 pouze s přísadou selenu byl v podstatě celý stromečkovitý. Tento stav je velmi nepříznivý z hlediska průmyslové praxe ve velkém měřítku; často je tvoření stromečků dokonce intenzivnější v důsledku celkově nerovnoměrného rozdělení proudu na katody a stromečky mají sklon odpadávat a opět se rozpustit v elektrolytu, zejména když se katoda

vytahuje z článku. Velké stromečky mají sklon k rozpouštění v dolní části, když jsou ještě stále připojeny ke katodě. Tyto jevy mohou vést k výraznému poklesu proudové účinnosti, která zase se projevuje zvýšenými náklady na energii na váhu vyrobeného kovu. Obr. 1 a 1A znázorňující fotografie vyrobeného kovového manganu získaného při zkoušce 5 podle vynálezu (SO₂, Se, polyakrylamidové přísady) jeví minimální „stromečkování“ a silný zdravý kovový základ dosažený při provádění vynálezu. Obr. 2 a 2A znázorňují kovový výrobek podle zkoušky 3 (přísada SO₂, Se), který jeví velké stromečkování, praskliny a tenký základ.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrolytického vylučování kovového manganu z elektrolytu obsahujícího mangan, při kterém se do elektrolytu zavádí sloučenina selenu a kyslíčník siřičitý, vyznačující se tím, že se do elektrolytu zavede sloučenina selenu v množství, vyvolávající koncentraci od 0,002 do 0,02 gramů selenu na liter, a kyslíčník siřičitý v množ-

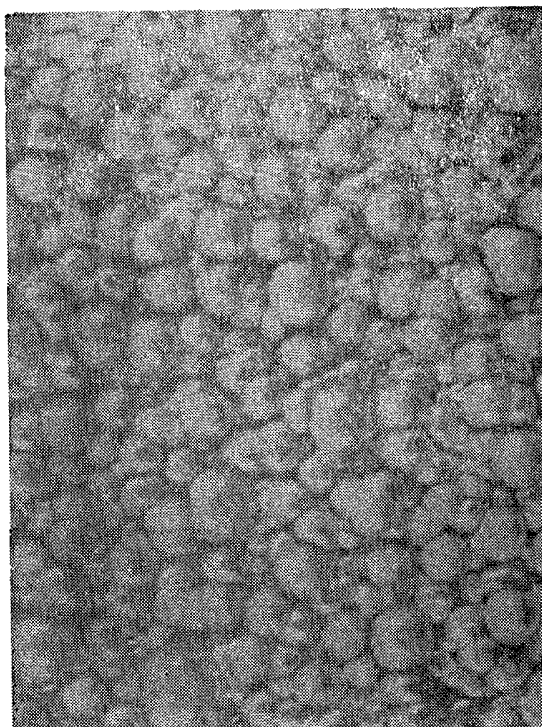
ství vyvolávající koncentraci od 0,1 až 1 gram na liter, k elektrolytu se přidá polyakrylamidový polyelektrolyt v množství vedoucím k jeho koncentraci od 0,1 až 2 mg na liter, a potom se provede vyloučení kovového manganu v přítomnosti sloučeniny selenu a kyslíčníku siřičitého.

1 list výkresů

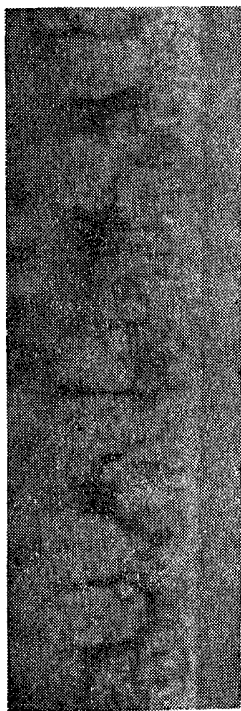
Obr. 1



Obr. 1 a



Obr. 2



Obr. 2 a

