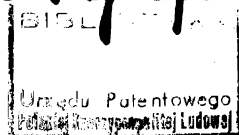


Opublikowano dnia 1 marca 1957 r.



6019 9/08



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38592

Kl. 12 n, 6
12 m, 9/08

Instytut Lotnictwa*)
Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania siarczku cynkowego do produkcji luminoforów

Patent trwa od dnia 10 września 1954 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania czystego siarczku cynkowego, stosowanego do produkcji luminoforów, to jest mas świecących dających fosforescencje. Luminofory jak wiadomo po uprzednim naświetleniu światłem widzialnym, lub ultrafioletowym, bądź uaktywnione pierwiastkami promieniotwórczymi, wydzielającymi cząsteczki α emitują falę świetlną odpowiedniej długości przez pewien okres czasu. Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie produktu spektralnie czystego oraz daje bardzo dobre wydajności. Dotychczasowa literatura podaje wiele sposobów otrzymywania siarczku cynkowego do produkcji luminoforów, niemniej wszystkie opisy są raczej jakościowe i nie podają ilościowej strony zagadnienia. Na przykład jednym z najczęściej spotykanych sposobów otrzymywania siarczku cynkowego jest sposób opracowany przez Schede'go. Według tego sposobu do roztworu siarczanu cynkowego, w celu oczyszczenia go od metali ciężkich, dodaje się amoniaku, a następnie siarkowodoru. Strąca się osad siarczków

metali ciężkich i częściowo cynku, który się odsąca. Strącony osad zawiera siarczki ołowiu, miedzi, żelaza, niklu, kobaltu chromu itd. Przesącz zakwasza się kwasem siarkowym, ogrzewa się do wrzenia w celu odpędzenia siarkowodoru i przeprowadza elektrolizę. Podczas elektrolizy wydzielają się na elektrodach dalsze ilości metali zanieczyszczających siarczan cynkowy. Po elektrolizie dodaje się amoniaku, a następnie siarkowodoru, aż do zupełnego strącenia siarczku cynkowego. Wytrącony osad sączy się.

W opisanym sposobie jako wyjściową sól cynkową stosuje się siarczan, wiadomo jednak, że obecność jonów siarczanowych w dużym stężeniu jest szkodliwa przy wydzielaniu niklu, a następnie przy wypalaniu siarczku cynkowego. Dobre odmycie siarczku cynkowego od jonów siarczanowych jest możliwe w warunkach laboratoryjnych, a nie w technicznych, tym bardziej że do przemysłu używa się wody bardzo czystej (podwójnie destylowanej). Następnie opis nie mówi, jakie ilości trzeba użyć amoniaku i siarkowodoru. Stosując za duże ilości strąci się siarczek cynkowy, tak, że w przesączu używanym do dalszego oczyszczania

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. mgr Henryk Wierzbą.

nia pozostanie mała ilość siarczynu cynkowego. Zmniejsza to końcową wydajność siarczku cynkowego.

Opis sposobu Schede'go podaje również, że roztwór ogrzewa się do wrzenia w celu odpędzenia siarkowodoru. Ogrzewanie jednak można stosować tylko przy pracy w szkło lub kwarcu, a wiadomo, że w technice naczynia do ogrzewania są wykonane z metalu lub tworzywa ceramicznego. Naczynia do otrzymywania siarczku cynkowego muszą być wykonane z tworzyw „obojętnych“ nie zawierających metali np. drewna, tworzyw sztucznych lub kamionki, w naczyniach zaś takich trudno jest prowadzić ogrzewanie do wrzenia. Opis nie podaje również warunków elektrolizy. Proces ten jest bardzo trudny do prowadzenia, wymaga specjalnej aparatury zapewniającej stałość woltażu i amperaży, oraz elektrod o dużej czystości, co jest bardzo trudne do uzyskania w technice.

Opis podaje, że roztwór po elektrolizie podaje się siarkowodorowaniu w roztworze alkalicznym. Nie wiadomo, jak duże ilości amoniaku należy dodać do roztworu.

Siarczek cynkowy strącony w roztworze alkalicznym jest koloidalny i trudno sączący się. Zagadnienie łatwości sączenia ma szczególnie duże znaczenie w technice, gdyż od tego zależy jest aparatura, zużycie mocy oraz jakość produktu.

Wszystkie inne znane metody wytwarzania siarczku cynkowego do luminoforów cechuje również brak przystosowania do produkcji technicznej i brak warunków ilościowych.

Sposób wytwarzania siarczku cynkowego do luminoforów według wynalazku cechuje możliwość zastosowania w technice. Eliminuje on wszystkie operacje w podwyższonych temperaturach, przez co daje możliwości budowy aparatury z tworzyw nie zawierających metali.

Siarczek cynkowy do luminoforów otrzymuje się sposobem według wynalazku następująco:

Do 1 litra 20—40% roztworu chlorku cynkowego, otrzymanego przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości tlenku cynkowego w kwasie solnym, dodaje się 1—1,5 g siarczynu cynkowego, 28—36 g octanu sodowego i 1,0—1,5 g wiórków cynkowych. Roztwór miesza się przez 4—5 godzin. Cynk rozpuszczając się, wypiera metale bardziej elektrododatnie. Z roztworu zostają usunięte: miedź, kadm, kobalt, nikiel, chrom, mangan itd. Po upływie wyżej podanego czasu osad wytrąconych metali odsąca się i

przesącza rozcieńcza się wodą destylowaną. Następnie utrzymując $\text{pH} = 4$ — $6,5$ dodaje się 0,21—1,25 g siarkowodoru, lub wody siarkowodorowej, zawierającej równoważną ilość siarkowodoru. Dodawanie większej ilości siarkowodoru zmniejsza wydajność, nie zwiększając dokładności oczyszczenia roztworu. Wytrącają się siarczki cynku, żelaza i innych metali. Po uprzednim wymieszaniu, roztwór sączy się i do przesącza dodaje cieczy buforowej utrzymującej $\text{pH} = 3$ — 4 przy strącaniu siarkowodorem. Roztwór rozcieńcza się wodą i wprowadza do niego siarkowodor w celu wytrącenia siarczku cynkowego. Po strąceniu roztwór pozostawia się na przeciąg 1/2 — 3 godzin w spokoju i następnie sączy. Odsączony siarczek cynkowy przemywa się wodą podwójnie destylowaną i suszy w temperaturze 60—115°C. Otrzymuje się czysty siarczek cynkowy, bardzo drobno krystaliczny.

Przykład. W 1 litrze wody destylowanej rozpuszcza się 360 g chlorku cynkowego. Do roztworu dodaje się 1,36 g siarczynu cynkowego, 30 g octanu sodowego i 1,5 g wiórków cynkowych. Roztwór miesza się przez 5 godzin i następnie sączy przez bibułę filtracyjną.

Do przesącza dodaje się, przy $\text{pH} = 5$, 0,8 g siarkowodoru zawarte w 80 ml wody siarkowodorowej. Roztwór miesza się i po odstaniu sączy się. Do przesącza dodaje się 5 ml cieczy buforowej, 1/2 l wody destylowanej i zaczyna się strącanie siarkowodorem przy $\text{pH} = 4$. Strącony siarczek pozostawia się na przeciąg 3 godzin w spokoju, a następnie sączy. Osad przemywa się wodą podwójnie destylowaną i suszy w temperaturze 60—115°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania siarczku cynkowego do produkcji luminoforów, znamienny tym, że do 1 litra 20—40% roztworu chlorku cynkowego dodaje się 1—1,5 g siarczynu cynkowego, 28—36 g octanu sodowego, 1,0—1,5 g wiórków cynkowych, po kilku godzinach odsąca osad i po doprowadzeniu wartości pH przesącza do 4—6,5 strąca zanieczyszczenia siarkowodorem, stosowanym w ilości 0,21—1,25g lub wodą siarkowodorową zawierającą równoważną ilość siarkowodoru, po czym po odsączeniu osadu dodaje się do przesącza cieczy buforowej utrzymującej $\text{pH} = 3$ — 4 , i strąca siarkowodorem siarczek cynkowy, który odsąca się, przemywa i suszy.

Instytut Lotnictwa