

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

113 050

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.12.77 (P. 203739)

Pierwszeństwo: _____

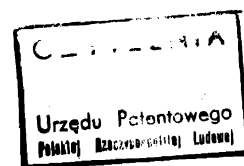
Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.⁸

C25C 3/34

C25C 1/16



Twórcy wynalazku: Adolf Kiswa, Józef Urbanowicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Wrocławski im. Bolesława Bieruta,
Wrocław (Polska)

Sposób oczyszczania kadmu do wysokiej czystości

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kadmu do wysokiej czystości o zawartości kadmu do 99,9999% wagowych z kadmu o czystości 99,91% wagowych.

Znane są sposoby otrzymywania kadmu wysokiej czystości metodą strefowego czyszczenia, metodą destylacji próżniowej, rektyfikacji, czy też metodą elektrorafinacji na stałych lub amalgramatowych elektrodach w roztworach wodnych.

Według opisu patentowego kanadyjskiego nr 798839 kadm oczyszcza się przez elektrolizę w roztworach wodnych. Kadm wysokiej czystości osadzano na katodzie glinowej lub kadmowej. Anodą był kadm surowy zawierający zanieczyszczenia, to jest:

Tl — 0,06—0,14% wagowych

Cu — 0,05—0,1% wagowych

Ni — 0,05—0,14% wagowych

Pb — 0,06—0,14% wagowych

Jako elektrolit stosowano wodny roztwór nadchloranów kadmu oraz pewne dodatki organiczne. Zanieczyszczenia, tj. Pb, Cu, Ni i Tl minimalizowano poprzez cementację proszkiem Zn lub siarczkami Pb lub Cu. Po procesie rafinacji elektrolitycznej katoda kadmowa zawierała:

Tl — 0,02—0,024% wagowych

Cu — 0,001—0,007% wagowych

Ni — 0,000—0,0025% wagowych

Pb — 0,001—0,012% wagowych

W sposobie znanym z opisu patentowego ZSRR nr 136 565 elektrorafinację kadmu prowadzi się w elektrolizerze 4-sekcyjnym z amalgramatowymi elektrodami. W kolejnych sekcjach znajdowały się następujące elektrolity:

I — nadchloran kadmu

II — siarczan kadmu

III — chlorek kadmu

IV — nadchloran kadmu

W charakterze anody w I sekcji znajdował się 7,5% amalgamat kadmu, który przyrządzono z rafinowanego kadmu, w którym suma zanieczyszczeń wynosiła $5,9 \times 10^{-3}\%$ wagowych. Amalgamaty i elektrolity otrzymano elektrolitycznie. Pozostałe amalgamaty posiadały stężenie 5% wagowych kadmu w rtęci. Elektorafinację przeprowadzono w temperaturze 20–30°C. Kadm w IV sekcji wydzielił się w postaci gąbczastego osadu. Osad ten po wyciągnięciu z elektrolizera topiono w kwarcowych tyglach. Analiza spektralna wykazała ilość następujących metali:

Cu $6,8 \times 10^{-6}$

Ag $3,0 \times 10^{-6}$

Bi, Ga, Sn i $\times 10^{-6}$

In 2×10^{-5}

Ti $7,5 \times 10^{-6}$

Znane metody oczyszczania kadmu do wysokiej czystości posiadają szereg niedogodności. Czyszczenie strefowe i destylacja próżniowa wymagają bardzo drogiej i rozbudowanej aparatury. Rafinacja elektrolityczna na stałych elektrodach w roztworach wodnych jest mało efektywna. Metoda amalgamatowej elektorafinacji w wodnych roztworach wymaga ścisłej kontroli przebiegu procesu. W metodzie tej wydzielają się substancje, powodujące korozję metali. Ponadto otrzymany kadm ma postać gąbczastego osadu, który jest bardzo trudny do przetopienia.

Oczyszczanie kadmu do wysokiej czystości metodą elektorafinacji amalgamatowej na bazie rtęci w elektrolizerze teflonowym, sposobem według wynalazku polega na tym, że zanieczyszczony kadm dodaje się do rtęci w ilości 18–20% wagowych i poddaje się elektorafinacji w stopionej mieszaninie chlorowodoru dwumetyloaminy i chlorku kadmu, stosowanej korzystnie w stosunku wagowym 16:9, w temperaturze 100–105°C, po czym z końcowego produktu w znany sposób metodą topienia usuwa się rtęć. W procesie tym, jeśli amalgamat jest anodą do roztworu przechodzi kadm i zanieczyszczenia bardziej elektroujemne od kadmu. Metale bardziej szlachetne od kadmu zostają w ciekłej anodzie.

Gdy amalgamat jest katodą, to do amalgamatu wchodzi kadm uwolniony od zanieczyszczeń bardziej elektroujemnych od kadmu. Zanieczyszczenia te zostają w roztworze. Ponowne wydzielenie się kadmu z anody amalgamatowej i osadzenie na katodzie kadmowej daje bardzo czysty kadm, ale ze sporą zawartością rtęci, którą usuwa się przy topieniu kadmu w tyglach grafitowych. Amalgamat A_2 oraz A_3 sporządza się przed właściwym procesem metodą elektrolitycznego wydzielania kadmu z amalgamatu A_1 do czystej rtęci (A_2 , A_3).

Proces oczyszczania kadmu sposobem według wynalazku jest bardzo prosty w uruchomieniu, eksploatacji i obsłudze. Na katodzie kadmowej otrzymuje się dendryty, które łatwo oddzielają się od podłoża katody. Dendryty te po przemyciu wodą demineralizowaną i wysuszeniu można przetopić. Proces ten jest bardzo efektywny. Elektrolizer teflonowy jest praktycznie niezniszczalny i może być wykorzystany do elektorafinacji innych metali tą metodą. Metal bazowy, czyli rtęć, jest praktycznie niewyczerpalny. Po destylacji rtęć ponownie można użyć w tym procesie. Proces ten nie wymaga kontroli elektrolitów, które są jednakowe we wszystkich sekcjach. Hermeticznosc elektrolizera nie pozwala na dostanie się zanieczyszczeń do elektrolitów z zewnątrz.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania oraz na rysunku, na którym pokazany jest schematyczny przekrój podłużny elektrolizera z zaznaczonymi roztworami i amalgamatami.

P r z y k ł a d. Elektorafinację kadmu przeprowadza się w elektrolizerze czterosekcyjnym zbudowanym z „teflonu”. W sekcjach I, II, III i IV znajdują się roztwory stopionego chlorowodoru dwumetyloaminy i CdCl_2 , o tym samym składzie początkowym. W komorze 1 znajduje się amalgamat wyjściowy A_1 , w komorze 2 amalgamat A_2 , w komorze 3 amalgamat A_3 . Przegroda a_1 oddziela roztwór R_0 od R_1 , przegroda a_2 oddziela roztwór R_1 od roztworu R_2 , przegroda a_3 oddziela roztwory R_2 i R_3 . Przegroda b_1 oddziela amalgamaty A_1 i A_2 , przegroda b_2 oddziela amalgamaty A_2 i A_3 . Kontakt amalgamatów A_1 , A_2 oraz A_3 ze źródłem prądu zapewniają kolejne elektrody grafitowe e_1 , e_2 i e_3 . Elektrody te są szczelnie wciśnięte w przegrody a_1 , a_2 oraz a_3 . Uruchomienie procesu elektorafinacji kadmu przedstawiono poniżej.

Do komór 1, 2 i 3 wprowadzono bardzo czystą rtęć do odpowiedniego poziomu. Następnie do powstałych sekcji I, II, III i IV wlewano stopioną mieszaninę chlorowodoru dwumetyloaminy i chlorku kadmu w stosunku molowym 4:1. Następnie poprzez sekcję I wrzucono kadm, który rozpuszcza się w rtęci do stężenia 18–20% wagowych. Część zanieczyszczeń bardziej elektroujemnych od kadmu przechodzi do roztworu R_0 . Elektrode e_1 połączono z biegunem dodatnim, natomiast elektrodę e_2 z biegunem ujemnym galwanostatu i włączono mieszadło m_1 . Rozpoczyna się proces otrzymywania amalgamatu A_2 . Już w tym etapie następuje proces rafinacji kadmu.

Po osiągnięciu stężenia 10–15% wagowych kadmu w amalgamacie A_2 biegun ujemny połączono z elektrodą grafitową e_3 i włączono mieszadło m_2 . Gdy stężenie kadmu w amalgamacie A_3 osiągnęło stężenie 10–15%

wagowych, biegun ujemny połączono z katodą kadmową K i włączono mieszadło m_3 . Kadm wysokiej czystości wydziela się na katodzie w postaci dendrytów. Powierzchnia katody K powinna mieć powierzchnię dwukrotnie większą od anody amalgamatowej A_3 . Powierzchnia amalgamatowa anodowa A_3 w sekcji IV powinna być nieco większa od pozostałych powierzchni anod i katod amalgamatowych, które są sobie równe. Proces prowadzono w temperaturze 100–105°C, przy gęstości prądowej katodowej i anodowej równej 40 mA/cm². Wydzielanie kadmu z anody amalgamatowej A_3 prowadzono przy gęstości 30 mA/cm². W przestrzeni między roztworami a pokrywami wskazane jest utrzymywanie atmosfery gazu obojętnego (N₂). Gdy stężenie kadmu w amalgamacie A_1 spadło do 8–10% wagowych, otwarto przykrywę P_1 i dodano kadm surowy do amalgamatu A_1 do stężenia 18–20% wagowych bez przerywania procesu. Rafinowany kadm w postaci dendrytów przemyto wodą demineralizowaną, suszono i topiono w tyglu grafitowym pod zmniejszonym ciśnieniem, które eliminuje rtęć. W procesie przetapiania kadmu pod próżnią oddzielono rtęć.

Efekt drugiego i trzeciego stopnia rafinacji przedstawiono w tablicy.

T a b l i c a

Zanieczyszczenia (pierwiastek)	Kadm wyjściowy	Kadm wydzielony w sekcji II	Kadm wydzielony w sekcji III na katodzie kadmowej
Si	2×10^{-3}	2×10^{-4}	3×10^{-5}
Hg	5×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
Pb	2×10^{-2}	1×10^{-3}	—
Mg	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}
Sn	2×10^{-3}	2×10^{-4}	—
Bi	2×10^{-4}	—	—
Al	5×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-5}
Cu	1×10^{-3}	1×10^{-4}	2×10^{-5}
Ag	2×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-5}
Zn	1×10^{-2}	—	—

znak (—) oznacza niewykrywalność metodą analizy spektralnej

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania kadmu do wysokiej czystości metodą elektrorafinacji na amalgamatowych elektrodach w elektrolizerze wielosekcyjnym, z n a m i e n n y t y m, że zanieczyszczony kadm dodaje się do rtęci w ilości 18–20% wagowych i poddaje się elektrorafinacji w stopionej mieszaninie chlorowodoru dwumetyloaminy i chlorku kadmu, stosowanej korzystnie w stosunku wagowym 16:9, w temperaturze 100–105°C, po czym z końcowego produktu w znany sposób metodą topienia usuwa się rtęć.

