

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110 286

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.08.76 (P. 191724)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.² C25C 3/34

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Państwa Republiki Polskiej

Twórcy wynalazku: Adolf Kiswa, Kazimierz Gatner, Józef Urbanowicz,
Jerzy Łoński, Jerzy Kaźmierczak

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

Sposób otrzymywania indu wysokiej czystości

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania indu wysokiej czystości o zawartości indu 99,9994% do 99,9999 wagowych, z indu o czystości 95–99,9% wagowych.

Znany jest sposób otrzymywania indu wysokiej czystości metodą strefowego czyszczenia, metodą destylacji próżniowej, czy też metodą wielostopniowej elektrorafinacji amalgamatowej. Według opisu patentowego W. Brytanii Nr 800153 ind oczyszcza się od zanieczyszczeń bardziej elektrododatnich od indu, stosując w charakterze elektrolitów roztwory alkoholu metylowego i etylowego z dodatkiem kwasu octowego, jodków i cyjanów potasu w celu oddzielenia talu i miedzi. W opisie patentowym Szwajcarii Nr 331696 przedstawiono oczyszczanie indu na drodze elektrolizy jednostopniowej w elektrolicie złożonym z 2 Kmol/m³ chlorku indu, 5 Kmol/m³ kwasu solnego i 1 Kmol/m³ kwasu octowego, otrzymuje ind o czystości 99,99% wagowych. W opisie patentowym ZSRR Nr 136565 stosuje się elektrolizer czterosekcyjny, a amalgamaty są umieszczone kaskadowo w komorach z hydraulicznymi zaworami. Mieszadło o specjalnej konstrukcji, zapewniają dobre mieszanie amalgamatów i roztworów. W I sekcji stosuje się amalgamat z indu wyjściowego (60% wagowych indu w Hg), a w pozostałych z indu rafinowanego (20% wagowych indu w Hg), przy czym w ostatniej sekcji otrzymuje się ind wysokiej czystości. W pierwszych dwóch sekcjach stosuje się elektrolity nadchloranowe, w dwóch ostatnich zaś chlorkowe z dodatkiem jonów jodkowych. Proces prowadzi się przy niskich gęstościach prądowych, a do utworzenia elektrolitu stosuje się dodatkowe elektrody punktowe z platyny.

W polskim opisie patentowym Nr 65539 przedstawiony jest elektrochemiczny sposób otrzymywania indu wysokiej czystości, który polega na tym, że wsad indowy w postaci indu technicznego, koncentratu indowego lub stopów indowych, rozpuszcza się w kwasie solnym, a otrzymany roztwór po zdekantowaniu, zobojętnia się amoniakiem, a następnie dwukrotnie cementuje indem wysokiej czystości, po czym z oczyszczonego roztworu otrzymuje się przez elektrolizę ind metaliczny, który wygrzewa się w próżni w temperaturze powyżej 1000°C.

Znane sposoby otrzymywania indu wysokiej czystości posiadają szereg wad i niedogodności.

Czyszczenie strefowe i destylacja próżniowa wymagają bardzo drogiej i rozbudowanej aparatury oraz dużego nakładu energii. Metody amalgamatowe oczyszczania indu są wprawdzie tańsze i bardziej skuteczne, ale

wydzielający się szlam anodowy w czasie procesu, zmienia potencjał anody, co wpływa niekorzystnie na sam proces oczyszczania. Amalgamaty i roztwory szybko gromadzą w sobie zanieczyszczenia, co stwarza konieczność ich regeneracji w dodatkowych komorach, a konieczność stosowania dość stężonych amalgamatów związana jest z większym zużyciem rtęci i indu oraz z większymi rozmiarami elektrolizera.

Otrzymywanie indu wysokiej czystości metodą elektrorafinacji amalgamatowej w elektrolizerze wielosekcyjnym sposobem według wynalazku polega na tym, że przygotowany 20% amalgamat zanieczyszczonego indu doczyszczają się wstępnie roztworem złożonym z 10% wagowych silnego utleniacza, korzystnie wody utlenionej lub nadmanganianu potasu, 10% wagowych kwasu octowego i chlorku potasu dodanego do stanu nasycenia.

Roztwór czyszczący o składzie podanym wyżej wymienia się co najmniej trzy razy na świeży. Silny utleniacz utlenia zawarte w amalgamacie metale do postaci jonowej lub tlenkowej, powodując powstanie rozpuszczonych soli tych metali oraz nierozpuszczalnych tlenków. Doczyszczony wstępnie amalgamat indu umieszcza się jako anodę w pierwszej sekcji elektrolizera. Do pozostałych sekcji jako elektrod biopolarnych wlewa się czystą rtęć. Powstałe w ten sposób zbiorniki II, III i IV napełnia się elektrolitem o takim samym składzie, zawierającym najkorzystniej 5% roztworów kwasu solnego.

W pierwszej fazie podłącza się dodatni biegun prądu do doczyszczanego amalgamatu indu, a ujemny do rtęci w sąsiedniej sekcji. Na rtęci wydzielają się wodór, a elektrolit nad anodą wzbogaca się w InCl_3 . Przy zawartości około 2% wagowych InCl_3 wodór przestaje się wydzielać, a zaczyna się wydzielać ind rozpuszczając się w rtęci. Po uzyskaniu stężenia indu w rtęci około 5% wagowych, ujemny biegun prądu przełączamy do rtęci w następnej sekcji. Po otrzymaniu w ten sposób kolejno wszystkich amalgamatów, w sekcjach A_2 i A_3 oraz roztworów R_2 i R_3 w ostatnim zbiorniku IV zawierającym najkorzystniej 5% roztworów kwasu solnego, umieszcza się katodę najkorzystniej z czystego indu lub platyny i podłącza ją do ujemnego bieguna prądu. Po wzbogaceniu się końcowego elektrolitu w InCl_3 do około 2% wagowych, podobnie jak w poprzednich zbiornikach elektrolizera, zaczyna wydzielać się na katodzie w ostatnim zbiorniku ind wysokiej czystości.

Zaletą otrzymywania indu sposobem według wynalazku jest brak wydzielania się szlamu anodowego na elektrodach biopolarnych, co świadczy o dużej czystości indu już po doczyszczaniu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest poniżej w przykładzie wykonania oraz na rysunku, który uwidacznia przekrój podłużny elektrolizera z zaznaczonymi roztworami i amalgamatami.

Rafinację indu przeprowadza się w elektrolizerze 3-sekcyjnym. W poszczególnych sekcjach znajdują się odpowiednie amalgamaty A_1 , A_2 i A_3 . Sekcje oddzielone są od siebie przegrodami a_1 i a_2 , natomiast przegrody b_1 , b_2 i b_3 oddzielają od siebie roztwór czyszczący R_1 i roztwory elektrolitów R_2 , R_3 i R_4 . Aby zapewnić kontakt wszystkich amalgamatów ze źródłem prądu stałego na dnie sekcji w boczne ściany wtopione są platynowe elektrody K_1 , K_2 i K_3 . Amalgamaty i roztwory mieszane są mieszałkami m_1 , m_2 , m_3 .

P r z y k ł a d. Do komory I wprowadza się zanieczyszczony ind do stężenia 20% wagowych w rtęci i uruchamia mieszało m_1 . Gdy ind rozpuści się całkowicie w rtęci, wlewa się do komory I wodny roztwór czyszczący R_1 o składzie: woda utleniona 10% wagowych, kwas octowy 10% wagowych i chlorek potasowy do stanu nasycenia. Roztwór R_1 w stosunku objętościowym 1 : 1 wymienia się kilkakrotnie na świeży o tym samym składzie, mieszając amalgamat a następnie usuwa się zużyty roztwór z komory I.

Po procesie doczyszczania do sekcji A_2 i A_3 wlewa się rtęć cz.d.a, a do powstałych w ten sposób zbiorników II, III, IV wlewa się wodny roztwór kwasu solnego o stężeniu 5% wagowych i łączy biegun dodatni z elektrodą K_1 a biegun ujemny z elektrodą K_2 do galwanostatu i prowadzi proces otrzymywania elektrolitu w zbiorniku II. W wyniku anodowego rozpuszczania indu z amalgamatu A_1 , stężenie indu w roztworze wodnym wzrasta przy równoczesnym wydzielaniu się wodoru na rtęci w sekcji A_2 . Proces otrzymywania elektrolitu R_2 w zbiorniku II kończy się z chwilą gdy wodór przestaje się wydzielać, a zaczyna wydzielać się ind, dając amalgamat A_2 i elektrolit R_2 o zawartości InCl_3 około 2% wagowych. Gdy amalgamat A_2 uzyska stężenie 5% wagowych indu w rtęci, łączy się biegun ujemny z elektrodą K_3 i podobnie uzyskuje elektrolit R_2 i amalgamat A_3 .

Właściwy proces elektrorafinacji zaczyna się gdy biegun ujemny zostaje podłączony z katodą z czystego indu lub platyny, znajdującą się w zbiorniku IV.

Proces prowadzi się przy gęstości prądowej anodowej 10 mA/cm^2 . Początkowo na katodzie wydzielają się wodór aż do utworzenia się elektrolitu R_4 w składzie takim jak: w roztworach R_2 i R_3 , po czym zaczyna wydzielać się ind wysokiej czystości. Gdy stężenie indu w amalgamacie wyjściowym A_1 spadnie poniżej 10% wagowych, wyłącza się proces elektrorafinacji. W tym czasie uzupełnia się zanieczyszczonym indem do 20% wagowych w amalgamacie A_1 i oczyszcza roztworem czyszczącym jak na początku oraz prowadzi ponownie elektrorafinację. Gdy po pewnym czasie wskutek zużycia elektrolitów i amalgamatów nastąpi wzrost zanieczyszczeń w uzyskiwanym indzie, prowadzi się procesy regeneracji elektrolitów R_4 , R_3 , R_2 i amalgamatów A_3 , A_2 , A_1 poprzez zmianę kierunku przepływu prądu. W tym celu elektrodę K_3 łączy się z biegunem dodatnim, a K_1 z ujemnym i elektrolizuje ind przy wysokich gęstościach prądowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania indu wysokiej czystości metodą elektrorafinacji amalgamatowej, z n a m i e n n y t y m, że ind rozpuszczony w rtęci do stężenia 20% wagowych oczyszcza się wstępnie kilkakrotnie roztworem złożonym z 10% wagowych silnego utleniacza, korzystnie wody utlenionej lub nadmanganianu potasu, 10% wagowych kwasu octowego i chlorku potasowego dodanego do stanu nasycenia, po czym wstępnie oczyszczony amalgamat indu poddaje się anodowemu rozpuszczaniu w kwasie solnym, najkorzystnie o stężeniu 5% wagowych do chwili zaprzestania wydzielania się wodoru na katodzie rtęciowej i utworzeniu elektrolitu o stężeniu około 2% wagowych InCl_3 , następnie utworzeniu się amalgamatu indu o stężeniu 5% wagowych w następnej sekcji po czym ujemny biegun prądu podłącza się kolejno do następnej sekcji z rtęcią do chwili utworzenia się następnego elektrolitu o składzie około 2% wagowych InCl_3 oraz amalgamatu o składzie 5% wagowych indu w rtęci, po czym w ostatnim zbiorniku ujemny biegun prądu podłącza się do katody, najkorzystniej z czystego indu lub platyny, na której wydziela się ind wysokiej czystości.

