



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.III.1965 (P 107 973)

Pierwszeństwo: 19.III.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 28.X.1966

Kl. 40 c, 1/16

MKP C 22 d 1/16

UKD 669.337

Twórca wynalazku: dr inż. Klaus Emicke

Właściciel patentu: Norddeutsche Affinerie, Hamburg (Niemiecka Repu-
blika Federalna)



**Sposób elektrolitycznego otrzymywania i rafinacji metali,
zwłaszcza miedzi**

1

Wynalazek dotyczy sposobu elektrolitycznego otrzymywania i rafinacji metali, zwłaszcza metali ciężkich, takich jak na przykład miedź, w kąpielach elektrolitów ciekłych na zimno. Kąpiele tego rodzaju elektrolitów na ogół otrzymuje się w ten sposób, że pomiędzy elektrolizujące płyty anodowe wprowadza się cienkie płyty, blachy lub folie katodowe jako (tak zwane) „blachy rozruchowe” lub „podkładki”. Blachy rozruchowe, które otrzymuje się różnymi metodami, dobiera się z jednej strony według właściwości wydzielanego metalu, z drugiej zaś strony również z punktu widzenia ekonomii. Tak więc na przykład do elektrolizy miedzi stosuje się podkładki miedziane otrzymane również na drodze elektrolitycznej. Do elektrolizy ołowiu okazały się jako użyteczne blachy katodowe odlewane w cienkie płyty z ołowiu, przy elektrolizie złota walcowane folie ze złota. Od rodzaju elektrokryształizacji osadzonego metalu zależy również to, czy wybiera się blachy katodowe tego samego lub odmiennego metalu. Z drugiej strony na przykład okazało się, że srebro łatwo odpada i odłupuje się od podkładek wykonanych ze srebra tak, że stosuje się do tego celu stalowe blachy. Oczywiście, jeszcze inne czynniki oddziałują na rodzaj osadzania, jak na przykład gęstość prądu, skład elektrolitu lub temperatura.

Również grubość blach rozruchowych odgrywa doniosłą rolę zwłaszcza przy kąpielach elektrolitycznych o dużej objętości, ponieważ w jednako-

2

wych warunkach można na każdym zawieszeniu o tyle mniej rafinować im cieńsze mogą być otrzymane elektrody osadzające.

Znany jest sposób elektrolitycznego otrzymywania miedzi z odpadów miedzi, rud i tym podobnych, w którym jako katody stosuje się elektrody osadzające o grubości 0,2 mm. W celu uniknięcia rzucania tych folii wewnątrz kąpeli, ich krawędzie wzdłużne są wprawione w rowki drewnianych listew. Niezależnie od tego, że otrzymywanie tych cienkich folii jest w rzeczywistości pracochłonne i kosztowne, stosowanie ram drewnianych w sposób oczywisty okazało się nieskuteczne tak, że w praktyce stosuje się grubsze blachy metalowe jako elektrody osadzające.

Inne rozwiązanie przewiduje usztywnienie kałód z metalowych arkuszy przez nadanie im postaci pofalowanej. Jeżeli przez to jest rozwiązany problem rzucania tych folii metalowych w kąpeli elektrolitycznej, to otrzymywanie tych folii na drodze elektrolitycznej wymaga specjalnych urządzeń i więcej biegów roboczych a przez to otrzymuje się stosunkowo wysoki wskaźnik kosztów przy elektrorafinacji.

Stosowania katod z blach takiego samego metalu jak elektrolitycznie na nich osadzający się, unika się dotychczas w ten sposób, że stosuje się nośnik elektrody z materiału obojętnego na działanie elektrolitu i osadzającego się metalu, jak na przykład polimer winylowy lub inne organiczne lub nieorga-

niczne tworzywo sztuczne, który przez naniesienie warstwy takiego metalu jak metal powodujący przewodzenie elektryczne i metal osadzany z kąpieli elektrolitycznej, usuwa się następnie z nośnika elektrody aby nośnik na nowo stosować.

Tego rodzaju elektrody osadzające muszą być znacznie grubsze niż używane blachy metalowe względnie folie metalowe. Oprócz tego, odłączenie uzyskanego metalu z materiału nośnika następuje dodatkowej pracy.

Według wynalazku sposób elektrolitycznego otrzymywania lub rafinacji metali zwłaszcza miedzi, znamieny jest tym, że stosuje się do elektrod osadzających (katod) nośnik z papieru lub podobnego elektrycznie nie przewodzącego materiału nie tworzącego zanieczyszczeń przeszkadzających przy dalszej obróbce metalu z katody, który to nośnik staje się przewodzący za pomocą materiału elektrycznie przewodzącego nie przeszkadzającego przy dalszej obróbce katody, jak na przykład grafit metal tego samego rodzaju jak ten, który powinien być osadzony i tym podobne i dalej przerabia się katody razem z tymi elektrodami osadzającymi.

Jako nieprzewodzące nośniki elektrod osadzających mogą mieć zastosowanie rozmaite rodzaje papieru, filce i włókna drzewne i tym podobne, tak że również z tego powodu otrzymywanie elektrod osadzających jest bardzo uproszczone i niekosztowne. Otrzymywanie elektrycznie przewodzącej warstwy również można osiągnąć w sposób prostszy. Obok grafitowania, stosuje się do tego zwłaszcza metalizowanie. To ostatnie można osiągnąć przez napyłanie proszku metalowego lub przez domieszanie go do masy papierowej lub tym podobnie, z której ma być otrzymana folia katodowa. Dalej można metalizowanie warstwy nośnika przewodzącego osiągnąć przez naniesienie na niego cienkiej warstwy metalu za pomocą naparowania w próżni, rozpylenia, metalizacji natryskowej i chemiczne wytrącenie metalu. Samo nanoszenie metalu na papier lub tym podobny materiał przez elektrolityczne osadzenie metalu przed zawieszeniem elektrod osadzających w kąpieli rafinacyjnej przynosi korzyści obok zwykłego otrzymywania folii katodowych, ponieważ przy otrzymywanych według wynalazku elektrodach osadzających nanoszone są tylko cieniutkie warstwy metalu tak, że oszczędza się znacznie na czasie i odpada praca oddzielania tak utworzonej warstwy metalu na nośniku.

Przy praktycznym prowadzeniu elektrolizy według przedłożonego sposobu należy zwrócić uwagę na dwa momenty mianowicie wykonanie podkładek i ich zawieszenie.

Pierwszy moment jest ważny aby zachować dokładne stosunki gęstości prądu a zwłaszcza, aby uniknąć krótkich spięć.

Równoległe usytuowanie podkładek względem sąsiednich anod następuje tym większe trudności im są one cieńsze w tych samych warunkach.

Zwiększenie sztywności metalizowanych papierów względnie folii osiąga się w ten sposób, że nadaje im się postać pofałdowaną, przy czym zagłębieniami ustawia się je korzystnie pionowo, co z jednej strony daje możliwość dogodniejszego regulowania

usztynienia, jak również z drugiej strony nie hamuje to ściekania szlamu.

Niebezpieczeństwo rzucania elektrod z nośnikiem papierowym i tym podobnych w kąpieli elektrolitu pochodzi głównie od strumienia elektrolitu. Można dlatego w celu wyeliminowania falistego ukształtowania elektrod postąpić tak, że pozwala się cyrkulować elektrolitowi dopiero wtedy, gdy niefaliste katody już osiągną pewną grubość i tak unika się ewentualnego poruszania ich przez przepływ strumienia elektrolitu.

W celu zawieszenia papierów elektrycznie przewodzących lub folii, łączy się je w znany sposób na przykład nakładkami lub ściska się pomiędzy blachami, również można te obie metody kombinować ze sobą.

Istotnym jest, żeby elementy będące nośnikiem posiadały odpowiednią wytrzymałość, aby mogły unieść ogólny ciężar stałych katod. Przy tym należy zwrócić uwagę, żeby na początku elektrolizy wytworzyło się stałe połączenie między częściami nośnymi i podkładkami, to daje się najlepiej zrealizować, gdy elektrolityczne osadzanie metalu następuje co najmniej początkowo przy stanie lustra elektrolitu, który pokrywa miejsca połączeń.

Korzyść sposobu według wynalazku polega na tym, że mimo stosowania nośnika nieprzewodzącego do elektrod osadzających, ukształtowanego cienko jak papier, pomieszczenie kąpieli elektrolitycznych może być bardzo dokładnie wykorzystane. Dalsza korzyść wynalazku polega na tym, że do nieprzewodzących nośników katod można stosować możliwie tanie materiały.

Przykład I. Papier z warstwą Cu naparowanej o grubości 1,1 μ zastosowano jako nośnik (podkładkę) katody do elektrorafinacji miedzi prowadzonej w zwykły sposób. Katody miały wielkość 125 mm $\times$ 130 mm. Zawieszono każdą na dwu uchach z blachy miedzianej, które sięgały w głąb elektrolitu a podczas elektrolizy obrastały osadem katodowym. Obiegu elektrolitu nie stosuje się przez pierwsze 6 godzin aby uniknąć silnego rzucania katodami względnie krótkiego spięcia.

Przy gęstości prądu 190 A/m² i około 1200 Ah, wydzielilo się na każdej katodzie około 1415 g miedzi co odpowiada wydajności prądowej bliskiej 100%.

Napięcie spadło z początkowo 200 mV na 130 mV.

Analiza osadu z katody odpowiadała właściwej jakości miedzi elektrolitycznej.

Przykład II. W bardzo podobny sposób jak w przykładzie I pracowano z podkładkami papierowymi jako katodami, których pomiedziowanie osiągnięto przez natrysk płomieniowy miedzią.

Nałożenie miedzi odpowiadało 1,2 kg/m² katody. Katody o wymiarach 15 cm $\times$ 15,5 cm zawieszono w kąpieli w taki sam sposób jak w przykładzie I. Przy gęstości prądu 194 A/m² osadziło się w ciągu 216 godzin na każdej katodzie po 2 270,5 g miedzi, co odpowiada wydajności prądowej 28,5%. Napięcie w kąpieli było przy tym równomierne przy około 200 mV.

Przykład III. Jako podkładki katod przy elektrolizie cynku wstawiono papier, który sposobem wtryskania płomieniowego dwustronnie nałożono cynkiem w ilości 440 g/m².

Katodę papierową zawieszono w kąpeli elektrolitycznej na dwóch uchach z cienkiej blachy cynkowej za pomocą sztaby nośnej pokrytej miedzią. Początkowy elektrolit zawierał 95 g Zn na litr, 40 g H_2SO_4 na litr i 250 mg kleju na litr. Powierzchnia każdej katody wynosiła 3,65 dcm². Przy gęstości prądu około 495 A/m² wydzielili się cynk w postaci zbitej w ciągu 24 godzin 443 g na jedną katodę, co odpowiada wydajności prądowej 84%.

Ucha z blachy cynkowej służące do zawieszania katod były obrośnięte osadem katodowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrolitycznego otrzymywania i rafinacji metali, zwłaszcza miedzi, metodą chłodnej kąpeli przy zastosowaniu do elektrod osadzających nieprzewodzącego nośnika, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody osadzające zawierające nośnik z papieru lub podobnego elektrycznie nieprzewodzącego materiału nie tworzącego zanieczyszczeń przeszkadzających przy dalszej obróbce metalu osadzonego na katodzie, który staje się przewodzący za pomocą materiału elektrycznie przewodzącego nie przeszkadzającego

przy dalszej obróbce metalu osadzonego na katodzie, jak na przykład grafit, metal tego samego rodzaju co metal osadzony i tym podobny i przerabia się razem z metalem wydzielonym na katodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody osadzające w postaci pofalowanej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cyrkulację elektrolitu prowadzi się dopiero wtedy, gdy utworzy się dostatecznie gruba warstwa wydzielonego metalu na katodzie, aby zmniejszyć rzucanie katodami.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że elektrolityczne wydzielanie metalu wewnątrz kąpeli rafinacyjnej prowadzi się przy stanie lustro elektrolizy, przy którym miejsca połączeń elektrod osadzających z jego częścią nośną pokryte są elektrolitem.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że lustro elektrolitu wytrzymuje się tak długo ponad miejscami połączeń elektrod osadzających z ich częściami nośnymi, aż miejsca te staną się dostatecznie mocne aby można było unieść ogólny ciężar katod.