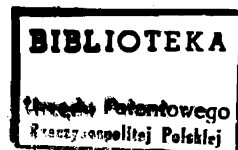


Warszawa, 15 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C22d 3104

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25856.

Kl. 40 c, 6/01

E. I. Du Pont de Nemours et Company, Inc.
(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

3104

Sposób usuwania z metali, zwłaszcza z metali lekkich, zanieczyszczeń o większym ciężarze właściwym.

Zgłoszono 4 października 1935 r.

Udzielono 6 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 4 października 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób usuwania z metali zanieczyszczeń o większym ciężarze właściwym, zwłaszcza przy otrzymywaniu metali lekkich, takich jak sód lub inne metale potasowe, przez elektrolizę stopionych soli lub ich mieszanin.

Ponieważ przy otrzymywaniu metali, np. sodu, przez elektrolizę ciekłego metalu w celu obniżenia punktu topliwości elektrolitu dodaje się mieszaniny jednej lub kilku soli wydzielanego metalu z jedną lub kilkoma solami innego lub innych metali, wobec tego metale otrzymywane w ten spo-

sób zawierają często znaczne ilości obcych metali, wydzielonych z dodawanych soli na katodzie obok metalu otrzymywanego. Sód np., wydzielany elektrolitycznie ze stopionej mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, zawiera w temperaturze elektrolitu na ogół około 3% lub więcej rozpuszczonego wapnia. Wapń ten można co prawda przez ochłodzenie ciekłego metalu do temperatury stosunkowo niewiele wyższej od temperatury topnienia sodu, np. do mniej więcej 100°C, w większej części wydzielić i przez odfiltrowanie oddzielić od ciekłego sodu; sposób taki posiada jed-

nak tę niedogodność, że w pozostałościach po odfiltrowaniu zatrzymują się znaczne ilości sodu metalicznego, których nie można już odzyskać, a których ilość wzrasta również i wskutek tego, że na filtrze pozostaje nie tylko wydzielony wapń, lecz również i znaczne ilości innych zanieczyszczeń, porywanych mechanicznie surowym sodem, takich np. jak części elektrolitu oraz związki, zawierające tlen. „Szlam filtracyjny”, otrzymywany w ten sposób, stanowi już choćby z powodu swej wrażliwości na działanie wilgoci i swej zapalności niepożądany produkt uboczny. Inna niedogodność obecności w elektrolitycznie wydzielanym metalu obcych metali, wydzielających się w temperaturze wyższej od punktu krzepnięcia otrzymywanego metalu, jak również obecność innych zanieczyszczeń, porywanych mechanicznie, polega na tym, że wydzielane zanieczyszczenia często powodują zatkanie tych części urządzenia, przez które przepływa ciekły metal.

Według wynalazku z metali, zwłaszcza z metali lekkich, wydzielanych elektrolitycznie ze stopionych soli, usuwa się zarówno zanieczyszczenia metaliczne, rozpuszczone w ciekłym metalu w temperaturze elektrolizy, jak i zanieczyszczenia, porwane tylko mechanicznie, w ten sposób, że metal, który ma być oczyszczony, przeprowadza się w stanie ciekłym przez rurę lub inny narząd o odpowiednim przekroju z tak ograniczoną szybkością, że zanieczyszczenia, porywane mechanicznie przez metal, jak również i zanieczyszczenia, wydzielające się z metalu, opadają podczas przepływu pod działaniem siły ciężkości w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu metalu, tak iż przez górny koniec rury odprowadza się, np. za pomocą otworu przelewowego, metal praktycznie biorąc w stanie czystym. Aby umożliwić przy tym podczas przepływu metalu w górę wydzielanie się metali obcych, rozpuszczonych w ciekłym metalu, np. wydzielanie się wapnia z ciekłego

sodu surowego, metal poddaje się według wynalazku po drodze ochładzaniu w odpowiednim miejscu i w odpowiednim stopniu; uskutecznia się to np. w ten sposób, że rurę, przez którą przepływa od dołu do góry ciekły metal, zaopatruje się w odpowiednim miejscu lub w kilku miejscach w narządy chłodzące, np. w żebra, ochładzane powietrzem otaczającym lub powietrzem przedmuchiwany, lub też w płaszcz chłodzący, przez który przepływa gaz chłodzący lub ciecz chłodząca.

W zależności od panujących w poszczególnych przypadkach różnych warunków roboczych, jak również od rodzaju metalu poddawanego oczyszczaniu, od rodzaju i ilości wydzielanych zanieczyszczeń, od temperatury elektrolizy i innych warunków, stosuje się chłodzenie za pomocą odpowiednich narządów chłodzących, zarówno na zewnątrz wanny elektrolitycznej jak i wewnątrz niej, ewentualnie poniżej poziomu stopionego elektrolitu lub też jednocześnie w różnych miejscach, ewentualnie stopniowo, w celu wydzielania wielu metali, rozpuszczonych w ciekłym metalu surowym.

Urządzenie może być również wykonane w ten sposób, że wskutek zwiększania się w sposób ciągły lub nieciągły przekroju rury lub innego narządu, przez który przepływa ciekły metal od dołu w górę, szybkość przepływu w tym samym kierunku zmniejsza się co raz bardziej.

Aby zapobiec wydzielaniu się metali, rozpuszczonych w ciekłym metalu, np. wapnia z ciekłego sodu, na ściance rury lub innej części, przez którą przepływa metal, ochładzany powyżej wymienionymi urządzeniami chłodzącymi, korzystnie jest w celu uniknięcia zatkania się przewodu stosować odpowiednie narządy do usuwania takich osadów ze ścian rury, np. mieszadła obrotowe z łopatkami.

Stosując wynalazek niniejszy można np. zmniejszyć ilość wapnia, zawartego w

ciekłym sodzie, wydzielonym elektrolitycznie z mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, z mniej więcej 3% do 0,15% lub jeszcze mniejszej.

Jeszcze dokładniejsze oczyszczenie uzyskuje się w ten sposób, że metal, oczyszczony wstępnie w powyżej opisany sposób, poddaje się w temperaturze nieco wyższej od jego punktu topliwości, np. w przypadku ciekłego sodu w około 100°C, znanemu filtrowaniu, przy czym ilość pozostałości po filtrowaniu jest znacznie mniejsza od ilości szlamu filtracyjnego, otrzymanego przez bezpośrednie filtrowanie surowego metalu w sposób znany.

Wznoszenie się metalu, poddawanego oczyszczaniu według wynalazku, w pionowej rurze lub podobnej części uzyskuje się np. w ten sposób, że z jakiegokolwiek zbiornika, zawierającego ciekły metal i połączonego z wyżej wymienioną rurą, przeprowadza się metal do rury pod takim ciśnieniem, że metal wznosi się stale ku górze aż do otworu wylotowego, np. do otworu przelewowego, znajdującego się w górnym końcu rury.

Sposób niniejszy można stosować z korzyścią do elektrolitycznego wydzielania metali, zwłaszcza metali lekkich, takich jak sód, ze stopionej soli lub stopionych soli, np. soli chlorowcowych tego metalu, zwłaszcza w obecności jednej lub kilku soli, np. soli chlorowcowych innego metalu lub innych metali.

Poniżej opisano dla przykładu sposób postępowania oraz urządzenie, służące do wykonywania tego sposobu, przy czym opis ten dotyczy przypadku wydzielania sodu, zawierającego wapń, ze stopionej mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, jak również oczyszczania otrzymanego w ten sposób surowego sodu w wannie elektrolitycznej, opisanej w amerykańskim patencie nr 1 501 756 i znanej w technice pod nazwą komórki Downsa.

Na rysunku na fig. 1 przedstawiono czę-

ściowy schematyczny przekrój pionowy wanny, zaopatrzonej w urządzenie według wynalazku, a na fig. 2 — w powiększonej skali przekrój urządzenia, służącego do oczyszczania wydzielonego metalu.

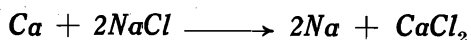
Wanna posiada postać walcowego płaszcza metalowego 1, wyłożonego wewnątrz cegłami ogniotrwałymi 2 i przykrytego pokrywą 15. Wanna jest zaopatrzona w przechodzącą przez jej dno współosiową z nią anodę walcową 3 z grafitu, otoczoną współosiową z nią pierścieniową katodą 4 ze stali, zaopatrzoną w przewodniki 5 doprowadzające prąd. Ponad katodą znajduje się komora 7 w postaci pierścieniowej rynny o otworze skierowanym w dół; w komorze tej zbiera się sód, wznoszący się z katody ku górze. Pomiedzy anodą i katodą znajduje się współosiowa z nimi dziurkowana przegroda metalowa 6. Nad anodą znajduje się hełm 10 z rurą odlotową 11, przymocowany do komory zbiorczej 7 i służący do chwytania uchodzącego z anody chloru. Części, służące do przymocowania komory zbiorczej 7 oraz hełmu zbiorczego 10, nie zostały uwidocznione dla większej jasności rysunku. Do komory zbiorczej 7 wchodzi dolny koniec rury 8, 9, przez którą przepływa w górę sód, zebrany w komorze 7, aż do przelewu, połączonego ze zbiornikiem 12, zaopatrzonym w kurek spustowy 13. Ciekły metal wznosi się w znany sposób w górę dzięki temu, że jego ciężar właściwy jest mniejszy, niż ciężar właściwy stopu soli, przy czym odległość przelewu 14 od powierzchni stopu soli jest dobrana odpowiednio do tego stosunku ciężarów właściwych.

Górna część 9 rury 8, 9, poniżej przelewu (aż do jej końca), jest zaopatrzona w żebra chłodzące 14, np. spawane, przedstawione w powiększonej skali na fig. 2; mogą one oczywiście być skierowane nie tylko poziomo, lecz również i pionowo albo w dowolnym innym kierunku. Zamiast tych żeber chłodzących, których działanie

można spotęgować np. przez przedmuchiwanie zimnego powietrza, można również stosować płaszczy chłodzący lub inne odpowiednie urządzenie chłodzące, przez które przepływa odpowiedni gazowy lub ciepley środek chłodzący.

Na fig. 2 przedstawiono przekrój pionowy rury 8, 9, która w celu zapobieżenia osadzaniu się wydzielonych zanieczyszczeń, np. wapnia metalicznego, z elektrolitycznie wydzielonego metalu surowego jest zaopatrzona w miesządko, przechodzące przez pokrywę 16 rury; miesządko to składa się z wału 17 oraz pewnej liczby łopatek 18, osadzonych w rozmaitych miejscach na wale. Miesządko to posiada niewielką szybkość obrotową, aby nie przeszkadzało opadaniu zanieczyszczeń, wydzielonych z ciekłego metalu, wznoszącego się ku górze.

Przez odpowiednie dobranie średnicy rury 8, 9 w stosunku do ilości metalu, wydzielanego na katodzie w ciągu jednostki czasu i wznoszącego się w stanie ciekłym ku górze, według wynalazku ogranicza się szybkość wznoszenia się metalu tak, że wydzielające się po drodze zanieczyszczenia metaliczne i niemetaliczne opadają w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu metalu, powracają do komory zbiorczej 7, a z niej do elektrolitu, w którym wapń ulega przemianie z chlorkiem sodu według równania:



Chłodzenie górnej części 9 rury należy przy tym regulować tak, aby przepływający metal ochłodził się tylko na tyle, ile potrzeba do wydzielenia obcych metali w pożądanym stopniu.

Przy otrzymywaniu sodu ze stopionej mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia o temperaturze około 600° korzystnie jest ochładzać górną część rury do temperatury od 100 do 250°C, najkorzystniej zaś nie przekraczając 200°C.

Przy zastosowaniu miesządła, przedstawionego dla przykładu na fig. 2, napędza się je z niewielką szybkością w sposób ciągły lub przerywany, np. co pół godziny, przy czym w każdym przypadku należy się dostosować do pozostałych warunków roboczych. Zamiast miesządła, przedstawionego dla przykładu na rysunku, można oczywiście stosować i inne poziome lub pionowe urządzenia odpowiednie, albo też urządzenia, działające w obu kierunkach i mające na celu zapobieganie powstawaniu stałych osadów na wewnętrznej ścianie rury.

Jest rzeczą jasną, że w wannach elektrolitycznych opisanego rodzaju lub innego dowolnego rodzaju zamiast jednej tylko rury (8, 9 na fig. 1), połączonej z komorą zbiorczą do metalu ciekłego, poddawanego oczyszczaniu, można zastosować dwie lub kilka takich rur, których ogólna sprawność byłaby taka sama, poszczególne zaś przekroje byłyby odpowiednio mniejsze.

Przykład. W wannie przedstawionej na fig. 1, w tak zwanej komórce Downsa poddaje się elektrolizie stopioną mieszaninę chlorku sodu i chlorku wapnia, przy czym w celu zmniejszenia szybkości przepływu sodu, wydzielonego w stanie ciekłym, przez rurę 8, 9, zwiększa się według wynalazku przekrój tej rury prawie pięciokrotnie w stosunku do zwykłego przekroju rur, używanych w takich wannach. Górną część rury chłodzi się za pomocą spawanych żeber. Podczas pracy wanny w pewnych okresach czasu stosowano tytułem próby rozmaite płaszczyzny chłodzące lub płaszczyzny promieniujące w górnej części rury, przy czym uzyskiwano w tej części rozmaite temperatury. Temperaturę odprowadzanego metalu mierzono w pobliżu przelewu w zbiorniku 12. Od czasu do czasu badano analitycznie ilość wapnia w sodzie, przepływającym do zbiornika, i obliczono stąd następujące wartości średnie:

Temperatura metalu ciekłego	Ca. w %
210°C	0,21
170°C	0,20
160°C	0,20
135°C	0,15

W porównaniu z dotychczasowym sposobem oczyszczania metali, wydzielanych np. za pomocą elektrolizy soli stopionych, sposób według wynalazku posiada cały szereg zalet. Jest on przede wszystkim korzystny z tego względu, że oczyszczanie może się odbywać wewnątrz samej wanny elektrolitycznej, bez potrzeby usuwania metalu z wanny i dodatkowego traktowania w oddzielnym aparacie, wymagającego ewentualnie ponownego stapiania, powodującego dalsze zużycie ciepła, przy którym nie można uniknąć strat materiału. Sposób według wynalazku pozwala zwłaszcza na uniknięcie strat materiału i innych niedogodności, związanych z tym, że przy oczyszczaniu surowego metalu przez filtrowanie znaczne ilości otrzymywanego metalu pozostawały w szlamowych pozostałościach filtracyjnych w takiej postaci, że nie można było z nich odzyskać zawartego w nich metalu. Skoro jednak metal, oczyszczony według wynalazku, zamierza się przez traktowanie dodatkowe, to jest przez filtrowanie, doprowadzić do szczególnie wysokiego stopnia czystości, wówczas ilość pozostającego po filtrowaniu osadu, a tym samym ilość metalu, zawartego w tym osadzie, jest tak mała, że spowodowane przez to straty nie posiadają znaczenia. Dzięki znacznie mniejszej ilości resztek, pozostających po takim dodatkowym traktowaniu, wzrasta w odpowiednim stopniu sprawność istniejących urządzeń filtracyjnych, a sam proces filtrowania zostaje odpowiednio skrócony i uproszczony.

Przeprowadzanie sposobu oczyszczania według wynalazku w połączeniu z elektrolitycznym otrzymywaniem poddawanego oczyszczaniu metalu np. sodu posiada tę

ważną zaletę, że wskutek nawracania zanieczyszczeń z pierwotnie wydzielonego metalu z powrotem do elektrolitu, nie tylko można wykorzystać wydzielony metal obcy, jak np. wapń w przypadku otrzymywania sodu do otrzymywaniażądanego metalu dzięki reakcji z elektrolitem według powyżej podanego równania, lecz można również spowodować znaczne ułatwienie i potanieenie utrzymywania stałego składu elektrolitu, koniecznego dla przeprowadzenia elektrolizy. W przypadku np. otrzymywania sodu przez elektrolizę mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, należy utrzymywać stałą zawartość chlorku wapnia w odpowiednich granicach, a to w celu utrzymania stałej temperatury topienia się elektrolitu. W tym celu co pewien czas dodaje się do kąpeli świeżą ilość chlorku wapnia dla uzupełnienia strat powstałych podczas elektrolizy. Ponieważ tego chlorku wapnia należy w miarę możliwości dodawać w stanie bezwodnym, więc wymaga to kosztownych procesów odwadniania. Według wynalazku zmniejsza się znacznie dotychczasowe straty wapnia, uzupełniane przez dodawanie świeżego materiału, przez to, że wapń, zawarty początkowo w ciekłym sodzie, odprowadzanym z elektrolitu, wydziela się w rurze pionowej i nawraca do elektrolitu, w którym, w wyniku reakcji z chlorkiem sodu według powyżej przytoczonego równania, ulega ponownie przemianie na chlorek wapnia uwalniając jednocześnie równoważącą ilość sodu metalicznego, co tym samym pozwala na zaoszczędzenie ilości prądu elektrycznego odpowiadającej tej ilości sodu. Wapnia, otrzymanego w znany sposób przez filtrowanie, nie można nawracać do elektrolitu, a to z tego powodu, że nie można uniknąć zwilgotnienia tego szlamu filtracyjnego na powietrzu.

W podobny sposób według wynalazku elektrolit, porwany surowym sodem i wznoszący się w pionowej rurze, nawraca się z

łatwością do wanny unikając przy tym przejściowego działania nań wilgoci lub tlenu powietrza. W ten sposób zmniejsza się stratę soli w metalu, odprowadzanym z wanny, do prawie 0,1 najmniejszej wartości, uzyskiwanej w znanych dotychczas metodach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania z metali, zwłaszcza z metali lekkich, zanieczyszczeń o większym ciężarze właściwym, znamienny tym, że metal w stanie ciekłym przeprowadza się ku górze, np. przez rurę o odpowiednim przekroju, z tak ograniczoną szybkością, że zanieczyszczenia, porwane uprzednio mechanicznie płynącym metalem i wydzielone na drodze przepływu, opadają w dół w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu i w ten sposób są oddzielane od metalu, odprowadzanego np. przez rurę przelewową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że metal ciekły, płynący w górę, ochładza się po drodze do temperatury dostatecznej do wydzielenia całości lub części rozpuszczonych w nim zanieczyszczeń,

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, w zastosowaniu do sodu zawierającego wapń, znamienny tym, że ciekły sól, zawierający wapń, ochładza się na drodze jego przepływu do temperatury od 100 do 250°C, najkorzystniej nie wyższej od 200°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że ciekły metal, płynący w górę, ochładza się za pomocą zimnego gazu, np. powietrza.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, w zastosowaniu do elektrolitycznego oddziela-

nia metalu od jego stopionej soli lub od jego stopionych soli, znamienny tym, że ochładza się metal, wydzielony na katodzie i usuwany z wanny z ograniczoną szybkością przepływu, np. przez zbiorczą komorę lub komory, umieszczone nad katodą i posiadające kształty rynny odwróconej otworem w dół, oraz przez jedną lub kilka rur, przy czym ogranicza się szybkość przepływu metalu w kierunku pionowym wewnątrz, albo na zewnątrz lub też wewnątrz i na zewnątrz stopu soli tak, iż zanieczyszczenia, wydzielające się przy tym (najkorzystniej) w stanie stałym, opadają w dół w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu wznoszącego się w górę metalu i są doprowadzane z powrotem do stopu soli.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że otrzymany metal, uwolniony od większej części zanieczyszczeń, poddaje się znanemu filtrowaniu w temperaturze sprzyjającej wydzielaniu się zawartych jeszcze w nim zanieczyszczeń, np. przy traktowaniu zanieczyszczonego wapniem sodu — filtrowaniu w temperaturze około 100°C.

7. Sposób według zastrz. 5 — 6, znamienny tym, że metal uwolniony od większej części zanieczyszczeń, poddaje się dodatkowemu filtrowaniu w temperaturze, sprzyjającej wydzielaniu się zawartych w nim jeszcze zanieczyszczeń, przy czym pozostałość po filtrowaniu doprowadza się z powrotem do wanny elektrolitycznej.

E. I. Du Pont de Nemours
et Company, Inc.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

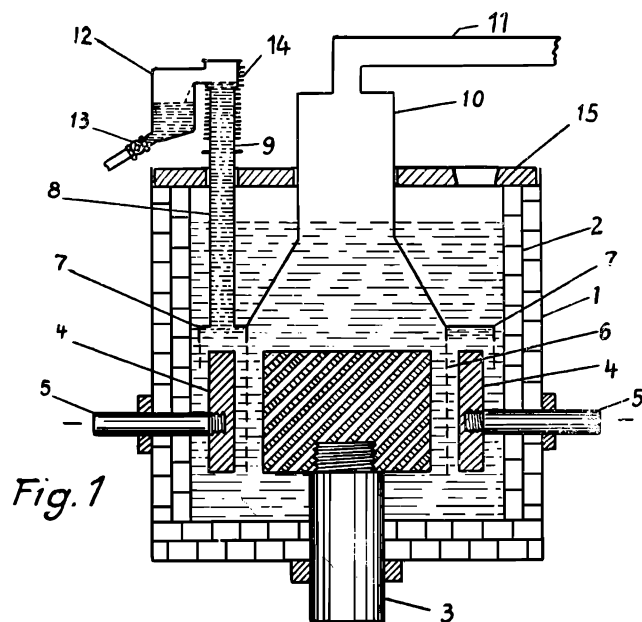


Fig. 1

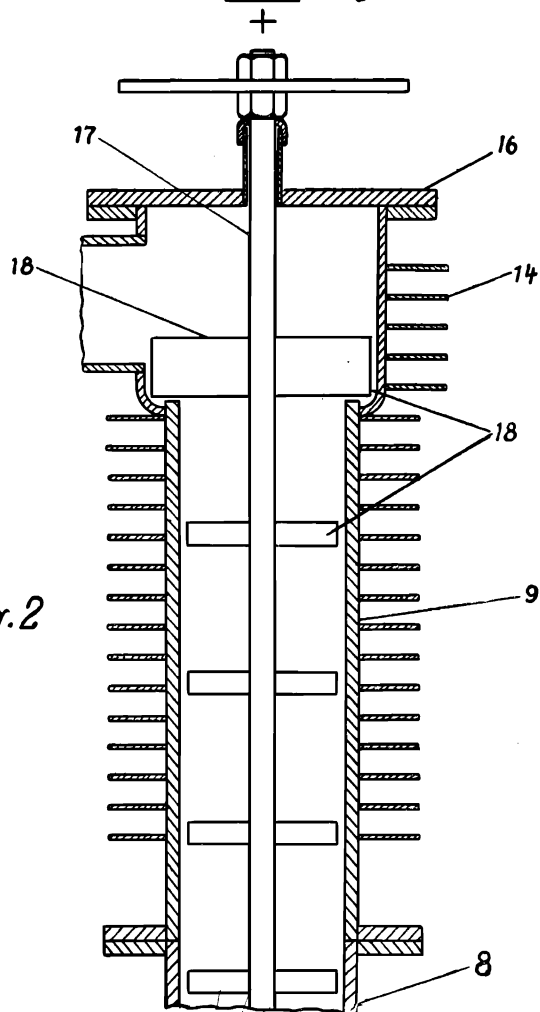


Fig. 2