

3 września 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C22d 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 7690.

Kl. 40 c 2

1/02

New Metallurgy Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób i urządzenie do elektrolizy soli metali w celu otrzymywania metali i rodników kwasowych oraz cennych składników z rud i materiałów zawierających metale.

Zgłoszono 1 lipca 1926 r.

Udzielono 31 maja 1927 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu i urządzenia do elektrolizy roztopionych soli metalicznych, celem otrzymywania z nich metali i rodników kwasowych. Dotyczy zaś w szczególności elektrolizy chlorków metalicznych, jak np. chlorku cynku lub chlorku ołowiu, w celu otrzymywania z nich metalu i chloru.

Niniejszy sposób i urządzenie można również użyć do traktowania rud metalicznych i innych materiałów, które po traktowaniu chlorem zamieniają się na chlorki metaliczne, przyczem chlorki te po ewentualnem oczyszczeniu poddaje się następnie elektrolizie celem otrzymania metali i chloru.

Wynalazek opisany poniżej zastosowa-

ny jest do elektrolizy chlorku cynku, lecz oczywiście, można go również użyć do rozkładu każdej innej podobnej soli, jak również do wytwarzania stopów z mieszaniny chlorków lub innych soli.

Stosownie do niniejszego wynalazku, elektrolizę roztopionej lub roztopionych soli, przeznaczonych do rozkładu i wydzielania składników metalicznych i innych, wykonywa się w elektrolizatorze wieloogniskowym, składającym się z szeregu blisko siebie umieszczonych elektrod, zanurzonych w tej samej masie roztopionego elektrolitu, zawartego w naczyniu nietopliwym i odpowiednio izolowanem cieplnie, przyczem jedynie pierwsza i ostatnia ze wspomnianych elektrod połączone są z

przewodnikami doprowadzającymi prąd elektryczny. Ścianki wewnętrzne naczyń otaczają lub obejmują krawędzie szeregu elektrod, a zwiększając izolację ich końców zapobiegają przez to zbyt dużym stratom prądu na krawędziach, przyczem zastosowane są kanały odprowadzające oddzielnie metaliczne i gazowe produkty elektrolizy. Elektrody mogą w razie potrzeby być wykonane z jednakowego tworzywa, np. z węgla sprasowanego lub grafitu, i tworzyć dowolną ilość ogniw, przyczem przeciwległe sobie powierzchnie dwóch elektrod oraz odstęp pomiędzy nimi, wypełniony elektrolitem, tworzą tak zwane ogniwo.

Na załączonych rysunkach przedstawione jest, jako przykład, urządzenie służące do wykonywania niniejszego wynalazku.

Fig. 1 przedstawia przekrój pionowy, a fig. 2 — widok z góry (po zdjęciu pokrywki) elektrolizatora, składającego się z jedenastu elektrod w kształcie płytek, tworzących łącznie dziesięć ogniw elektrycznych kształtu prostokątnego, umieszczonych w naczyniu posiadającym również kształt prostokątny. Jak widać na fig. 2, każda elektroda składa się z trzech części, celem uproszczenia konstrukcji.

Naczynie *A* (otoczone izolacją źle przewodzącą ciepło, np. z martwicy krzemionkowej) wykonane jest z tworzywa nietopliwego i nieprzewodzącego elektryczności lub też w kształcie metalowej komory, wyłożonej warstwą nietopliwą i nieprzewodzącą elektryczności. Wewnątrz naczynia *A* znajduje się dziesięć ogniw elektrycznych, utworzonych z elektrod B^1 - B^1 rozmieszczonych pochyło jedna nad drugą, przyczem ponad elektrolitem, wypełniającym naczynie, znajduje się komora *a*, w której gromadzi się chlor, uchodzący następnie rurą *D*. Na spodzie naczynia *A* znajduje się zbiorniczek a^2 , w którym gromadzi się wytworzony roztopiony cynk, usuwany na-

stępnie co pewien czas przez otwór spusztowy a^3 .

Przewodnik dodatni, biegnący z odpowiedniego źródła stałego prądu elektrycznego, przechodzi przez dobrze uszczelniony otwór w pokrywie A^2 i łączy się w dowolny sposób z elektrodą szczytową zapomocą pręta *E*, wykonanego z grafitu lub innego tworzywa, wkręcanego w płytkę, tworzącą wspomnianą elektrodę. Do zbiorniczka a^2 , zawierającego cynk roztopiony, wchodzi pręt grafitowy E^2 , tworząc w ten sposób elektryczne połączenie z elektrodą najniższą, przyczem górny koniec pręta E^2 wychodzi nazewnątrz przez otwór cylindryczny e^2 , utworzony w ścianie naczynia *A* i daje się włączać, u szczytu elektrolizatora, do bieguna ujemnego doprowadzanego prądu elektrycznego. Elektrody wykonane w kształcie płyt z grafitu lub innego materiału i umieszczone pochyło (najlepiej pod znacznym kątem) są rozdzielone płytkami lub podkładkami *b* z krzemionki, wiotrozu, obsydjanu lub innego twardego materiału ogniotrwałego i nieprzewodzącego elektryczności. Podkładki b^1 podtrzymujące płytkę najniższą wykonuje się najodpowiedniej z grafitu. Ścianki wewnętrzne naczyń *A* ściśle przylegają do płytek B^1 - B^1 celem izolowania krawędzi elektrod. Przez otworki b^2 , utworzone w pobliżu końców dolnych elektrod, cynk może spływać do zbiorniczka a^2 , a przez otworki b^3 , utworzone w pobliżu końców górnych elektrod, chlor uchodzi do komory *a*, przyczem jednocześnie odbywa się krążenie elektrolitu *C*.

W pokrywie elektrolizatora utworzony jest otwór zamykany a^4 , który służy do wprowadzania roztopionego chlorku cynku, posiadającego zazwyczaj temperaturę od 350°—400° C., gdyż w ten sposób zapobiega się „dymieniu” tejże roztopionej soli.

Podczas elektrolizy elektrolit utrzymuje się w temperaturze od 420° — 600° C, a najlepiej od 450° — 500° C. Gdyby cho-

dziło o zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, to do chlorku cynku można dodać odpowiednią ilość chlorku potasu, chlorku sodu lub chlorku magnezu. Chlorek cynku rozłożony przez prąd można stale odpowiednio uzupełniać tak, że elektrolizator pracować może bez przerwy przez długi czas. Elektrolit utrzymuje się w stanie roztopionym zapomocą prądu elektrycznego, a ciepło z zewnątrz doprowadzane być może do naczynia w sposób opisany poniżej. Cel powyższy można również osiągnąć, całkowicie lub częściowo, doprowadzając dodatkowy prąd zmienny do pierwszej i ostatniej elektrody danego elektrolizatora, gdyż prąd ten jest znacznie tańszy od prądu stałego potrzebnego do elektrolizy.

Elektroliza wywołuje na górnej powierzchni elektrod wydzielanie się cynku, a jednocześnie na ich powierzchni dolnej wywiązuje się odpowiednia ilość wagowa chloru. Cynk spływa ku dołowi do zbiorniczka α^2 , a chlor uchodzi ku górze do komory α , przyczem ciała te, po rozdzieleniu ich przez prąd, nie stykają się ze sobą zupełnie. Podnoszenie się gazu chlorowego ku górze i spływanie cynku metalicznego ku dołowi wytwarza w stopniu dostatecznym krążenie elektrolitu w elektrolizatorze.

Dzięki zastosowaniu elektrolizatora wieloogniowego powyższego rodzaju, osiąga się przede wszystkim oszczędność w zużyciu energii elektrycznej, możliwość zastosowania dogodniejszego woltażu oraz rozmaite korzyści dotyczące kosztu budowy, pracy i konserwacji elektrolizatora. Celem wyjaśnienia korzyści powyższej, należy rozpatrzyć zasady elektrolizy roztopionych soli metalicznych wogóle, a w szczególności chlorku cynku.

Teoretycznie biorąc, woltaż potrzebny do rozłożenia chlorku cynku będącego w stanie roztopionym wynosi około 1,6 V, a wydajność jednego F na ampero-godzinę— 1,218 g, wobec czego minimalna energia

potrzebna do otrzymania 1 kg cynku wynosi 1,315 Wh, pomijawszy energię potrzebną do utrzymania elektrolitu w stanie roztopionym. Ze względów technicznych najlepiej jest utrzymywać elektrolit w stanie roztopionym zapomocą wewnętrznego ogrzewania elektrycznego, wytworzonego przez dodatkowy woltaż końcówkowy lub dodatkowy prąd zmienny.

Z powyższego wynika, że dobra izolacja cieplna jest ważnym czynnikiem ekonomicznym. W wypadku znanych dotychczas elektrolizatorów jednoogniowych, koniecznym jest stosowanie dużej ilości prądu, wskutek czego straty ciepła przez elektrody są znaczne tak, iż w najlepszym nawet elektrolizatorze jednoogniowym woltaż końcówkowy przypadający na ogniwo jest trzy razy większy od niezbędnego woltażu „chemicznego”, tak że przy wydajności prądu równej 90% wydajność energii nie może się podnieść powyżej 30%. Im mniejsza będzie wówczas ilość prądu użytego w elektrodach, mająca na celu utrzymanie niskiego woltażu końcówkowego, tem bardziej występują w praktyce trudności zachowania ciepła, które to trudności spowodowane są zwiększeniem rozmiarów i niedogodną postacią użytego elektrolizatora. Przekonano się, że zazwyczaj ekonomiczna granica dolna natężenia prądu wynosi od 2,6 — 3,9 A na cm^2 powierzchni elektrody, przyczem można często stosować jeszcze większe natężenie prądu.

W wieloogniowym elektrolizatorze niniejszym można stosować natężenie prądu wynoszące od 1,3 — 0,65 A na cm^2 powierzchni elektrody, a nawet jeszcze mniejsze. Odstęp pomiędzy elektrodami może wynosić tylko 12 mm lub nawet mniej, wskutek czego otrzymuje się niski woltaż końcówkowy przypadający na jedno ogniwo. Niewielkie straty prądu przez otwory oraz podkładki lub podpórki (umieszczone luźno pomiędzy końcami elektrod i w odpowiednich rowkach lub wycięciach) obni-

żają nieco wydajność prądu w stosunku do wydajności otrzymywanej przy użyciu ogniwa pojedynczego, ale za to stracona w ten sposób energia zużytkowana zostaje do podtrzymywania elektrolitu w stanie roztopionym. Stosując elektrolizator powyższy i zużywając jedynie 2 V na jedno ogniwo (t. j. 20 V na cały elektrolizator, składający się z dziesięciu ogniw), osiągnięto wyniki równające się 64% wydajności w stosunku do całkowitej teoretycznej ilości energii, to znaczy wydajność dwa razy większą od wydajności osiągalnej za pomocą sposobów i elektrolizatorów stosowanych dotychczas.

Obok zaoszczędzenia energii elektrycznej otrzymuje się jednocześnie pewne korzyści konstrukcyjne, a mianowicie elektrolizator niniejszy ma nietylko mniejszą objętość i jest prostszy oraz łatwiejszy do wykonania i utrzymywania, lecz jednocześnie daje znaczną korzyść ze względu na stosowanie niskiego napięcia, które powoduje odpowiednie zmniejszenie ilości i rozmiarów połączeń elektrycznych. Jeżeli więc pragnie się wykorzystać energję elektryczną, pochodzącą z danego źródła, doprowadza się do elektrolizatora stosunkowo małe ilości prądu, lecz o wysokim napięciu (zamiast odwrotnie, jak to ma miejsce w wypadku instalacji składającej się z elektrolizatora jednoogniowego), to okoliczność powyższa umożliwia zmniejszenie zarówno ilości użytych elektrolizatorów jak i potrzebnych zewnętrznych połączeń elektrycznych.

Niniejszy elektrolizator wieloogniowy ma jeszcze tę zaletę, że chlor w nim otrzymany jest w stanie bardzo stężonym.

Na fig. 3 przedstawiony jest przekrój pionowy, a na fig. 4 — widok z góry (po zdjęciu pokrywy) elektrolizatora według niniejszego wynalazku, lecz o odmiennej nieco budowie. Elektrolizator ten składa się z naczynia *A* i elektrod B^1 - B^1 o kształcie stożkowym lub lejowatym, pochylonych

ku środkowi, przyczem połączenie ze zbiorniczką na cynk, znajdującym się na spodzie naczynia, wykonane jest za pośrednictwem środkowego pręta grafitowego E^2 przechodzącego przez rurkę krzemionkową e^2 , zaopatrzoną w otwory c^4 . Poszczególne części elektrolizatora na fig. 3 i 4, odpowiadające częściom elektrolizatora przedstawionego na fig. 1 i 2, oznaczone są temi samymi literami.

Na fig. 5 i 6 przedstawiony jest przekrój pionowy i widok z góry (po zdjęciu pokrywy) elektrolizatora w jeszcze innej postaci. Elektrolizator ten zawiera pewną ilość pionowych elektrod siodełkowatych B^1 - B^9 , osadzonych na przegródkach rozdzielowych, wykonanych z materiału niepalnego. Cynk gromadzi się w danym razie w oddzielnych komórkach a^2 , utworzonych w dnie naczynia *A* i można odprowadzać go przez oddzielne wyloty a^3 lub przez kanał wspólny. Wydzielony chlor uchodzi natomiast do komory *a* ponad powierzchnią elektrolitu *C*, a stąd rurą *D* do miejsca przeznaczenia. Elektrody *B* i B^{10} , znajdujące się po obu końcach naczynia, łączą się za pośrednictwem prętów *E* i E^2 , wykonanych z węgla lub innego materiału, z odpowiednimi biegunami źródła elektryczności.

Zamiast elektrod siodełkowych można zastosować płytki grafitowe, rozmieszczane również jedna przy drugiej i osadzone w rowkach, utworzonych w ściankach naczynia *A* lub w warstwie je pokrywającej.

Wynalazek nie ogranicza się, oczywiście, do poszczególnych konstrukcyj elektrolizatorów opisanych powyżej, ani też tylko do pewnej określonej ilości ogniw. Naczynie i elektrody elektrolizatora mogą mieć dowolny kształt i tak np. przeciwległe sobie powierzchnie elektrod można pokryć rowkami lub fałdami skierowanymi w kierunku przepływu metali i gazu. W celu zabezpieczenia naczynia od strat ciepła, można otoczyć je ze wszystkich stron war-

stwą złego przewodnika, np. martwicy krzemionkowej, co zazwyczaj jest zupełnie wystarczające. Ciepło, doprowadzane do naczyń z zewnątrz, można również czerpać nie z energii elektrycznej, lecz z dowolnego tańszego źródła, np. zaopatrując naczynie A w podwójne ścianki, pomiędzy którymi może krążyć przegrzana para wodna, gorące powietrze, olej lub podobny czynnik posiadający zasób ciepła wystarczający do utrzymywania powierzchni zewnętrznej naczyń w temperaturze od 200° — 300° C, przyczem ścianki naczyń muszą posiadać odpowiednią grubość.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób elektrolizy soli metali, szczególnie roztopionego chlorku cynku, ołowiu lub innej soli metalicznej, albo też mieszaniny soli metalicznych, w celu otrzymania metali i rodników kwasowych, znamienny tem, że sól lub sole w stanie roztopionym poddaje się działaniu elektryczności w elektrolizatorze zaopatrzonym w szereg bliskich sobie elektrod, tworzących pewną ilość ogniw elektrycznych, zanurzonych w tym samym elektrolicie, przyczem jedynie pierwsza i ostatnia elektroda wspomnianego szeregu są połączone elektrycznie z obwodem zewnętrznym.

2. Sposób wykonania elektrolizy według zastrz. 1, znamienny tem, że przeprowadza się go w elektrolizatorze wieloogniowym, składającym się z szeregu bliskich sobie elektrod, zanurzonych w tej samej masie roztopionego elektrolitu, zawartego wewnątrz nietopliwego naczyń, izolowanego cieplnie, które obejmuje lub utrzymuje krawędzie zewnętrzne elektrod, przyczem jedynie elektroda pierwsza i ostatnia są połączone z przewodnikami doprowadzającymi elektryczność.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się płaskie, lejowate lub siodełkowe elektrody, wykonane z węgla prasowanego lub grafitu, przyczem

elektrolit utrzymywany jest w temperaturze od 450° — 500° C, a natężenie prądu wynosi 1,3 A lub mniej na jeden cm² powierzchni elektrody.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3 w zastosowaniu do rud metalowych lub innych materiałów zawierających metale, znamienny tem, że wspomniany materiał traktuje się najpierw chlorem w celu otrzymania chlorku lub chlorków metalicznych, które następnie (po oczyszczeniu w razie potrzeby) poddaje się elektrolizie.

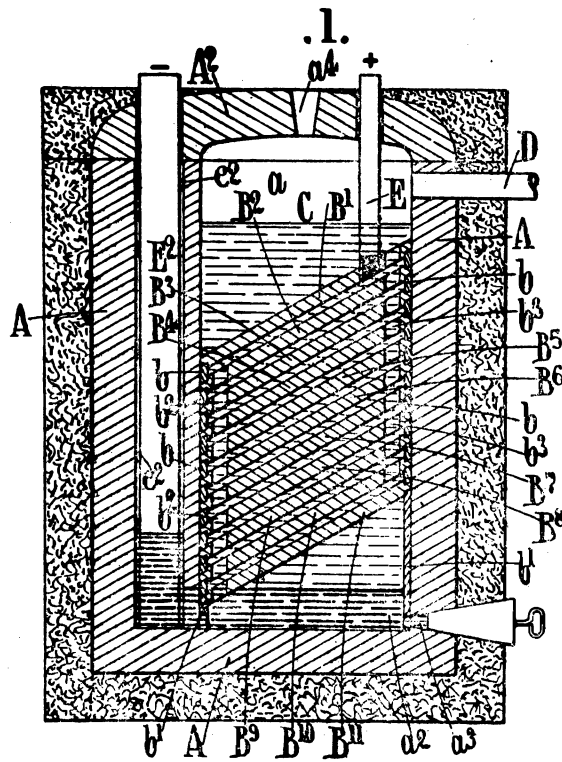
5. Urządzenie do elektrolizy według zastrz. 1 — 4, składające się z elektrolizatora wieloogniowego, znamienny tem, że zawiera nietopliwe naczynie izolowane cieplnie i zaopatrzone w otwory służące do doprowadzania soli metalicznych oraz odciągania otrzymanych produktów roztopionych i gazowych.

6. Elektrolizator wieloogniowy według zastrz. 5, znamienny tem, że jego elektrody posiadają kształt płytek, wykonanych z węgla prasowanego, grafitu lub innego tworzywa, przyczem umieszczone są w elektrolizatorze pochyło pod znacznym kątem, przyczem są jednocześnie zaopatrzone w otwory, przez które krąży elektrolit i przechodzą produkty elektrolizy.

7. Elektrolizator wieloogniowy według zastrz. 5, znamienny tem, że posiada elektrody lejowate wykonane z węgla prasowanego, grafitu lub innego tworzywa, które to elektrody zaopatrzone są w otwory, przez które krąży elektrolit i przechodzą produkty elektrolizy.

8. Elektrolizator wieloogniowy według zastrz. 5, znamienny tem, że posiada pionowe elektrody siodełkowate lub płytkowe, umieszczone ponad wgłębieniami, w których gromadzi się metal wydzielony przez poszczególne ogniw.

New Metallurgy Limited.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.



.2.

