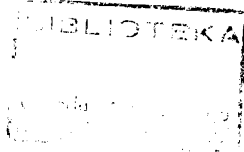


Warszawa, 9 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 22d 3/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25541.

Kl. 40 c, ^{3/04}~~6/01~~

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

C 22d 3/04

Sposób użytkowywania metali, znajdujących się w mieszaninach materiałów zawierających metale lekkie.

Zgłoszono 29 października 1935 r.

Udzielono 24 września 1937 r.

Pierwszeństwo: 29 października 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób użytkowywania metali, znajdujących się w mieszaninach materiałów, zawierających metale lekkie, np. sód lub inne metale potasowcowe, zwłaszcza zaś w takich mieszaninach, które powstają przy procesie otrzymywania metali lekkich za pomocą elektrolizy stopionych soli i mieszanin soli podczas filtrowania surowego metalu, wydzielonego na katodzie, w celu usunięcia z niego zanieczyszczeń.

Metal, wydzielony na katodzie przy elektrolizie topnej mieszanin soli, jest zanieczyszczony nie tylko cząstkami elektrolitu oraz składnikami tlenowymi, lecz w przypadku użycia jako elektrolitu miesza-

nin jednej lub kilku soli danego metalu lekkiego, w połączeniu z jedną lub kilkoma solami innego lub innych metali, metal, wydzielony na katodzie, zawiera jeszcze pewną ilość obcych metali. Sód np. otrzymywany przez elektrolizę topną mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, dodawanego w zwykły sposób w celu obniżenia temperatury topienia kąpieli, jest zawsze zanieczyszczony pewną ilością wapnia, wydzielonego na katodzie jednocześnie z sodem i rozpuszczonego w nim. Jednoczesne wydzielanie się na katodzie obcego lub obcych metali, np. wapnia, z soli metali, dodawanych do elektrolitu, nie tylko powoduje zanieczyszczenie otrzymywanego metalu

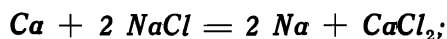
lekkiego, np. sodu, lecz również jest i tym niedogodne, że powoduje zmniejszenie się w odpowiedniej mierze ilości soli obcego metalu lub obcych metali, zawartych w elektrolicie. Aby utrzymać w kąpeli stałą zawartość jednej lub kilku soli obcych metali, niezbędną do osiągnięcia żądanej temperatury topienia kąpeli, należy ten ubytek od czasu do czasu uzupełniać dodatkiem świeżej soli, np. chlorku wapnia w przypadku elektrolizy chlorku sodu. Ponieważ jednak sól tę należy wprowadzić do stopionego elektrolitu w możliwie bezwodnym stanie, więc trzeba ją przed tym, np. przy dodawaniu chlorku wapnia, odwodnić.

W celu usunięcia wymienionych zanieczyszczeń, zwłaszcza obcego metalu, który przechodzi z metalu surowego, otrzymywanego elektrolitycznie, metal obcy, po usunięciu go z wanny i po ochłodzeniu do temperatury, w której następuje wydzielenie pobranego lub pobranych obcych metali filtruje się. Tak np. z sodu, wydzielonego w zwykły sposób elektrolitycznie ze stopionej mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia i zanieczyszczonego w temperaturze elektrolizy rozpuszczonym w nim wapniem, można prawie całkowicie usunąć pobrany wapń przez ochłodzenie do temperatury niewiele wyższej od temperatury topienia sodu, ponieważ w tej temperaturze wapń rozpuszcza się w sodzie bardzo nieznacznie. Przy filtrowaniu surowego sodu, ochłodzonego do takiej temperatury, otrzymuje się półstałą pozostałość filtracyjną, zawierającą np. 65 — 72% metalicznego Na, 18 — 27% metalicznego Ca, 2 — 10% CaO lub Na₂O albo też CaO i Na₂O oraz do około 3% soli elektrolitowej. Zawartość składników tlenowych zależy przy tym od ilości tlenu, znajdującego się pierwotnie w elektrolicie, oraz od mniej lub bardziej starannego traktowania surowego metalu podczas usuwania go z komórki i podczas procesu filtrowania.

Otrzymywane pozostałości filtracyjne stanowiły dotychczas nadzwyczaj niepożądany produkt uboczny, zwłaszcza wobec ich dużej higroskopijności i dużej łatwości utleniania się, związanej z niebezpieczeństwem samozapalania się, oraz wobec niemożliwości wydzielenia zawartych w nich metali.

Według wynalazku metal, zawarty w takich pozostałościach filtracyjnych i podobnych mieszaninach materiałów, zawierających metal lekki, można zużytkować, najkorzystniej w stanie znacznego rozdrobnienia, w ten sposób, że mieszaniny te wprowadza się do stopionego elektrolitu w wannie elektrolitycznej, służącej do otrzymywania lekkiego metalu, zawartego w pozostałości filtracyjnej.

Zawarty przy tym w pozostałościach filtracyjnych obcy metal, jak np. wapń w przypadku elektrolizy mieszaniny chlorku sodu i chlorku wapnia, reaguje z solą lekkiego metalu, zawartą w stopie soli, tworząc równoważną ilość lekkiego metalu, np. według równania:



w ten sposób zużytkowuje się obcy metal, zawarty w pozostałości filtracyjnej, w celu otrzymaniażądanego metalu bez dodatkowego zużycia prądu, przy czym tworzy się z powrotem niezbędna w elektrolicie sól obcego metalu, podczas gdy zawarte w pozostałości filtracyjnej resztki soli i związki tlenowe rozpuszczają się w stopie soli i w ten sposób mogą być również zużytkowane ponownie.

W celu wyjaśnienia wynalazku poniżej opisano przebieg sposobu według wynalazku w zastosowaniu do otrzymywania metalicznego sodu w wannie elektrolitycznej według patentu amerykańskiego nr 1 501 756, przedstawionej dla przykładu na rysunku i znanej w technice pod nazwą wanny Downsa. Wanna elektrolityczna, przedstawiona na rysunku, jest utworzona

z żelaznego płaszcza 1, wyłożonego cegłami 2; przez środek dna płaszcza 1 wprowadzona jest do wanny grafitowa lub węglowa anoda 3. Anodę 3 otacza pierścieniowa stalowa katoda 4, do której prąd dopływa przez przewody 12 doprowadzające prąd i przeprowadzone przez ściany wanny. Bezpośrednio nad tą katodą znajduje się komora zbiorcza do metalu, wydzielanego na katodzie; komora zbiorcza 5 posiada kształt pierścieniowej rynny, skierowanej otworem w dół, przy czym na wewnętrznej krawędzi tej rynny zawieszona jest cylindryczna dziurkowana przegroda 13, otaczająca pierścieniowo anodę 3 i umieszczona pomiędzy anodą 3 i katodą 4. Nad anodą znajduje się hełm zbiorczy 9, w którym zbiera się wydzielany na anodzie gaz, np. chlor; hełm 9 jest zaopatrzony w rurę 10, przez którą usuwa się gaz; w postaci wykonania, przedstawionej na rysunku, hełm jest przymocowany do górnej części komory zbiorczej 5.

Cechą znamioną tej wanny elektrolitycznej jest również, jak to widać na rysunku, górna jej część, która stanowi komorę topną do stapiania soli względnie mieszaniny soli, poddawanych elektrolizie, przy czym jest ona wykonana w ten sposób, że stopiona sól nie stykając się z anodowymi i katodowymi produktami elektrolizy jest doprowadzana do strefy elektrolizy, znajdującej się poniżej komory topnej, przy czym elektrolizę należy prowadzić tak, aby proces stapiania zakończył się, zanim sól dostanie się w strefę między anodą i katodą. W przedstawionej na rysunku postaci wykonania komora topna jest ograniczona od wewnątrz ścianą osadzonego pośrodku zbiorczego hełmu 9 do produktów anodowych, np. wydzielonego na anodzie chloru. Od dołu komora ta jest oddzielona ścianą komory zbiorczej 5 do produktów katodowych, odpowiednio głęboko zanurzonej swą powierzchnią w stopie, a od zewnątrz, — ścianą 1 wanny.

Cyfrą 6 oznaczono rurę, która wchodzi do górnej części komory zbiorczej 5 i wychodzi z boku wanny, np. ponad stopem soli, następnie prowadzi do zbiornika 7, zaopatrzonego w zawór 8. W innym miejscu, najkorzystniej po przeciwległej stronie komory zbiorczej 5, umieszczona jest rura pionowa 11, która swym wygiętym dolnym końcem prowadzi, np. jak przedstawiono na rysunku, do dolnego otworu komory zbiorczej 5, przy czym u góry jest zaopatrzona np. w lej do napełniania.

Jeżeli w wannie opisanego rodzaju podaje się elektrolizie np. stopioną mieszaninę chlorku sodu i chlorku wapnia, wówczas metal, wydzielony na katodzie i zbierający się w zbiorczej komorze 5, dzięki unoszeniu się poprzez elektrolit wznosi się przez rurę 6 ku górze i przechodzi w ten sposób do zbiornika 7, znajdującego się na zewnątrz wanny. Surowy metal, zawierający oprócz sodu pewną ilość wapnia, rozpuszczonego w temperaturze elektrolizy, oraz składniki stopu soli i zanieczyszczenia tlenowe, ochładza się po usunięciu go ze zbiornika 7 do temperatury, np. nieco wyższej od punktu topienia soli, po czym filtruje, przy czym jako przesącz otrzymuje się, praktycznie biorąc, czysty sól, a jako pozostałość filtracyjną — wydzielony wapń oraz resztki sodu i sole oraz tlenowe związki wymienionych metali.

Tę pozostałość filtracyjną wprowadza się według wynalazku do wanny elektrolitycznej, a mianowicie najkorzystniej do przestrzeni katodowej, np. przez rurę 11, przedstawioną na rysunku. Pozostałość wprowadza się do wanny bądź w stanie półstałym, w jakim się ją otrzymuje przy filtrowaniu, bądź też po uprzednim ochłodzeniu, np. w postaci stałych kawałków o odpowiedniej wielkości. Pozostałość można wprowadzać w dowolnych miejscach wanny względnie elektrolitu i w odpowiedni dowolny sposób, najkorzystniej jednak w takim miejscu, aby metal, z któ-

rego wydzielono już pozostałości filtracyjne zgodnie z przebiegiem reakcji według powyżej wskazanego równania, dostawał się bezpośrednio do komory zbiorczej, w której zbiera się metal, wydzielany na katodzie wanny, przedstawionej dla przykładu na rysunku, a więc do komory zbiorczej 5. Pozostałość filtracyjną można również wprowadzać w jakimkolwiek innym odpowiednim miejscu wanny elektrolitycznej, przy czym urządzenie może być zaopatrzone w oddzielną komorę zbiorczą do metalu, wydzielanego z pozostałości filtracyjnej, wprowadzanej do stopu soli. W innej postaci wykonania wynalazku pozostałość filtracyjną wprowadza się do lekkiego metalu, zebranego w komorze zbiorczej, np. w komorze zbiorczej 5 wanny przedstawionej na rysunku, i to np. w najwyższym punkcie tej komory zbiorczej. W tym przypadku przy zmieszaniu ze stopionym metalem, znajdującym się w komorze zbiorczej, następuje podział wprowadzonej pozostałości filtracyjnej na składniki solne i tlenowe, które następnie opadają w elektrolicie, oraz na składniki metaliczne, rozpuszczające się w metalu, znajdującym się już w komorze zbiorczej, przy czym metal ten wzbogaca się w metal obcy, np. wapń, znajdujący się obokżądanego lekkiego metalu, aż do chwili nasycenia się nim, po czym przy dalszym doprowadzaniu obcego metalu metal ten wydzielą się z metalu, znajdującego się w komorze zbiorczej, i reaguje według przytoczonego powyżej równania z solą lekkiego metalu elektrolitu wydzielając równoważną ilość lekkiego metalu.

Składniki tlenowe, które się dostają do stopu soli z pozostałości filtracyjnej, rozdzielają się w kąpieli i, ewentualnie pod działaniem chloru uchodzącego z anody, ulegają przemianie na odpowiednie chlorki.

Jeżeli według wynalazku stosuje się kilka wanien do prowadzenia procesu,

wówczas pozostałości filtracyjne z poszczególnych wanien można bądź przerabiać w tych samych wannach, bądź też pozostałości filtracyjne ze wszystkich wanien można wprowadzać tylko do jednej z nich, a gdy wskutek tego zawartość chlorku wapnia lub innej soli obcego metalu w tej wannie będzie zbyt wielka, wówczas część tego stopu soli wprowadza się do innych wanien w celu uzupełnienia zawartych w nich ilości chlorku wapnia, a pobraną ilość soli z tej wanny zastępuje się w niej chlorem sodu lub inną solą lekkiego metalu lub też mieszaniną soli, która ma być poddana elektrolizie.

We wszystkich przypadkach obcy metal, np. wapń, usunięty początkowo z wanny wraz z otrzymywanym lekkim metalem, jest następnie ponownie doprowadzony do wanny w postaci jego soli, niezbędnej do elektrolizy, tak iż należy uzupełnić tylko niewielkie straty soli obcego metalu, powstające wskutek innych przyczyn lub spowodowane niewielką zawartością resztek obcego metalu w poddawanym filtrowaniu metalu lekkim.

Wynalazek można stosować nie tylko do otrzymywania sodu za pomocą wanny Downsa, uwidocznionej na rysunku tylko dla przykładu, lecz również do otrzymywania dowolnych innych metali lekkich za pomocą wanien elektrolitycznych o dowolnej budowie. Zamiast jednego tylko obcego metalu, który przechodzi do surowego metalu lekkiego, można również przy jednoczesnym zastosowaniu soli kilku obcych metali w stopionym elektrolicie usuwać całkowicie, częściowo lub stopniowo kilka obcych metali z oddzielonego surowego metalu lekkiego w opisany sposób przez filtrowanie i ponownie wprowadzać je do wanny w postaci pozostałości filtracyjnych.

Niezależnie od tego, że wynalazek umożliwia zużytkowywanie w sposób najprostszy i najtańszy całej ilości metali, za-

wartych w pozostałościach filtracyjnych lub innej mieszaninie materiałów zawierającej metale przy elektrolitycznym otrzymywaniu danego lekkiego metalu, i że przy tym obcy metal, który przeszedł do pozostałości filtracyjnej, można zużytkować do otrzymywania równoważnej ilości lekkiego metalu zaoszczędzając odpowiednią ilość prądu, sposób pracy według wynalazku zaoszczędza znaczne ilości soli obcych metali, które w dotychczasowym sposobie pracy trzeba było stale doprowadzać do wanny elektrolitycznej w stanie odwodnionym w celu zastąpienia obcego metalu, usuniętego z wanny wraz z surowym metalem lekkim.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zużytkowywania metali, znajdujących się w mieszaninach materiałów, zawierających lekki metal, zwłaszcza w mieszaninach, które oprócz metalu lekkiego i soli oraz składników tlenowych zawierają np. inny metal lub inne metale w mieszaninach w rodzaju np. pozostałości filtracyjnych, powstających przy filtrowaniu surowego metalu lekkiego, otrzymywanego przez elektrolizę stopionych soli, np. soli chlorowcowych metalu lekkiego lub mieszanin tych soli z solami innych metali, znamienny tym, że mieszaninę materiałów, zawierającą lekki metal, wprowadza się do stopionego elektrolitu w wannie elektrolitycznej, służącej do elektrolitycznego oddzielania tego metalu lekkiego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaninę materiałów, zawierającą metal lekki, wprowadza się do przestrzeni katodowej wanny, służącej do elektrolitycznego otrzymywania metalu lekkiego ze stopu soli, najkorzystniej w miej-

scu, położonym poniżej znajdującej się w elektrolicie komory zbiorczej do metalu, wydzielanego na katodzie, np. poniżej pierścieniowej komory zbiorczej w wannie elektrolitycznej Downsa.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że zanieczyszczony sól, wydzielony na katodzie podczas elektrolizy stopu, zawierającego sól lub sole sodu, np. NaCl , oraz sól lub sole wapnia, np. CaCl_2 , po uprzednim oddzieleniu zawartego w nim wapnia przez ochłodzenie, np. do temperatury nieco wyższej od punktu topienia sodu, filtruje się, po czym pozostałość filtracyjną wprowadza do tej samej lub do innej wanny, służącej do otrzymywania sodu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że pozostałości, powstające przy filtrowaniu elektrolitycznie otrzymywanego surowego metalu, najkorzystniej po uprzednim ochłodzeniu przed wprowadzeniem do wanny elektrolitycznej, przerabia się nadając im postać stałych kawałków.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że pozostałość filtracyjną, powstającą po filtrowaniu najkorzystniej uprzednio ochłodzonego surowego metalu lekkiego, z kilku wanien urządzenia do elektrolitycznego otrzymywania metalu lekkiego, np. sodu, wprowadza się tylko do jednej wanny, przy czym od czasu do czasu część stopu soli z tej wanny przeprowadza do innych wanien w celu zastąpienia w nich strat soli obcego metalu, wydzielonego wraz z metalem lekkim.

E. I. Du Pont de Nemours
& Company, Inc.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

