

(19)



(10)

LT 4298 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4298**

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 5/395**
C25C 1/20

(21) Paraiškos numeris: **96-114**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 07 25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 12 29**

(45) Patent paskelbimo data: **1998 02 25**

(72) Išradėjas:

Romas Ragauskas, LT

Arvydas Dikčius, LT

Albinas Pigaga, LT

Marija Ilkevič, LT

(73) Patent savininkas:

Chemijos institutas, A. Goštauto g. 9, 2600 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Virgina Adolfina Draugelienė, 8, UAB "TARPINĖ",

A.P.Kavoliuko g. 24-152, 2050 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas ir elektrolizeris

(57) Referatas:

Aprašytas elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas ir elektrolizeris, kai sidabras elektrolizės būdu iš elektrolitinio tirpalo, jam tekant pro plokščią katodą ant jo nusėda, katodą supančioje aplinkoje, kur vyksta sidabro nusodinimas, sukuria pastovų turbulentinį - sūkurinį tirpalo srautą, o elektrolizės metu augantį ant katodo sidabro sluoksnį mechaniškai prilaiko, dėl to padidėja sidabro regeneravimo efektyvumas ir elektrolizerio naudojimo patogumas.

Išradimas priklauso elektrolitiniam metalo regeneravimo būdui ir šio būdo realizavimo įrenginiui, būtent, sidabro regeneravimo iš panaudotų fotografinių tirpalų būdui ir elektrolizeriui, naudojamam šio būdo realizavimui.

Yra žinomas elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas, kai sidabras elektrolizės būdu iš elektrolitinio tirpalo, jam pratekant pro tūrinį katodą ant jo nusėda.

Yra žinomas šio būdo realizavimo elektrolizeris, turintis vonią su elektrolitinio tirpalo įleidžiamuoju ir nutekamuoju atvamzdžiais, sujungtais su elektrolitinio tirpalo rezervuaru, vonioje patalpintus tūrinius katodą ir anodą, tarp kurių yra pusiau pralaidi membrana, o tūrinius elektrodus sudaro paketas iš vienas prie kito suglaustų nerūdijančio plieno smulkių akučių tinklelių (žiūrėti Prancūzijos patentą Nr.2573221, G 03 C 5/395; C 25 C 1/20).

Žinomo elektrolitinio sidabro regeneravimo būdo ir elektrolizerio, jam realizuoti, trūkumai yra šie:

- tūriniai katodai gali užsikimšti, suaugus gretimų sluoksnių sidabro dangoms, todėl nepertraukiamas eksploatacijos laikas yra ribotas, neišnaudojamas potencialus sidabro išgavimui katodinio paketo tūris;
- sunku nuimti sidabrą, nepažeidus smulkių nerūdijančio plieno katodinio paketo tinklelių (sidabras valomas šepetiu).

Artimiausias pagal techninį sprendimą yra žinomas elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas, kai sidabras elektrolizės būdu iš elektrolitinio tirpalo, jam pratekant pro plokščią katodą ant jo nusėda.

Yra žinomas šio būdo realizavimo elektrolizeris, turintis vonią su elektrolitinio tirpalo įleidžiamuoju ir nutekamuoju atvamzdžiais, sujungtais su elektrolitinio tirpalo rezervuaru, vonioje patalpintus plokščius anodus, tarp kurių yra plokščias katodas, atskirtas nuo anodų pusiau pralaidžia membrana, išsidėsčiusia atitinkamai iš abiejų katodo darbinių pusių ir priemonę, užtikrinančią elektrolitinio tirpalo judėjimą katodą supančioje aplinkoje (žiūrėti Vokietijos pat. Nr.2534920, G03 C 11/24).

Žinomo elektrolitinio sidabro regeneravimo būdo ir elektrolizerio, jam realizuoti, trūkumai yra šie:

- negalima ilgalaikė nepertraukiama eksploatacija, kadangi ant plokščio katodo nusėdęs sidabras yra birių nuosėdų pavidalu, sidabro sluoksniui augant jis krenta nuo katodo ir palaipsniui, susikaupus elektrolizerio apačioje didesniame jo kiekiui, stabdo ar net visai užblokuoja tirpalo cirkuliaciją. Tokiu būdu, sidabras šios konstrukcijos elektrolizeryje turi būti dažnai išvalomas, tai reikalauja elektrolizerio išmontavimo ir sumontavimo, t. y. daug kruopštaus darbo, todėl jo eksploatacija nepatogi ir brangi;
- dėl nepakankamai intensyvaus tirpalo maišymo katodo darbinio paviršiaus aplinkoje sidabro regeneravimo greitis yra nedidelis ir negalima pasiekti mažų liekamųjų sidabro koncentracijų elektrolitiniame tirpale.

Išradimo uždavinys yra sukurti patogiai eksploatuojamą ir nebrangų elektrolitinį sidabro regeneravimo būdą ir įrenginį, leidžiantį nusodinti sidabrą iš panaudotų fotografinių tirpalų, gaunant nebirų, storą, lengvai nuimamą nuo plokščio katodo sidabro sluoksnį ir padidinti sidabro nusodinimo greitį, užtikrinant mažą sidabro liekamąją koncentraciją tirpale po regeneravimo.

Išradimo esmė yra ta, kad elektrolitiniame sidabro regeneravimo būde, kai sidabras elektrolizės būdu iš elektrolitinio tirpalo, jam tekant pro plokščią katodą ant jo nusėda, sukuria pastovų turbulentinį sukūrinį tirpalo srautą katodą supančioje aplinkoje, kur vyksta sidabro nusodinimas, o augantį ant katodo sidabro sluoksnį elektrolizės metu mechaniškai prilaiko.

Pastovaus turbulentinio-sūkurinio tirpalo srauto sukūrimas sąlygoja intensyvių elektrolito maišymą katodą supančioje aplinkoje, kur vyksta sidabro nusodinimas, o tuo pačiu žymiai padidina sidabro regeneravimo efektyvumą, užtikrinant mažą sidabro liekamąją koncentraciją tirpale po regeneravimo. Augančio ant katodo sidabro sluoksnio mechaniškas prilaikymas elektrolizės metu, palengvina elektrolizerio eksploatavimą, nes ant katodo formuojasi nebirus storas sidabro sluoksnis, kurio nereikia dažnai nuimti, o nuėmimas taip pat yra paprastas, nereikalaujantis tam sudėtingos įrangos, tuo pačiu nebrangus.

Tokiu būdu pagal išradimą pasiūlytu elektrolitiniu sidabro regeneravimo būdu galima:

- gauti nebirų, kompaktišką 0,6 - 0,9 cm storio, 5 - 7 kg. masės (ant vieno katodinio bloko) $\geq 99\%$ grynumo sidabro dangą
- gauti liekamąją sidabro koncentraciją tirpale ≤ 10 mg/l (nenaudojant didelio darbo paviršiaus tūrinių katodų).

Siekiant išspręsti minėtą uždavinį siūlomame elektrolizeryje, turinčiame vonią su elektrolitinio tirpalo įleidžiamuoju ir nutekamuoju atvamzdžiais, sujungtais su elektrolitinio tirpalo rezervuaru, vonioje patalpintus mažiausiai du anodus, tarp kurių yra plokščias katodas, atskirtas nuo anodų pusiau pralaidžia membrana, išsidėsčiusia atitinkamai iš abiejų katodo darbinių pusių ir priemone, užtikrinančią tirpalo judėjimą katodą supančioje aplinkoje, katodas yra patalpintas katodiniame bloke, kurį sudaro pusiau pralaidžios pirmoji ir antroji membranos, skiriančios

katodą nuo anodo ir įtvirtintos izoliacinės medžiagos rėme, sudarant atitinkamai iš abiejų katodo pusių uždaras pirmąją ir antrąją katodines ertmes, kiekvienoje kurių yra patalpintas turbulizatorius, sukuriantis prie katodo darbinio paviršiaus turbulentinį sūkurinį tirpalo srautą, ir prispaudimo priemonę, mechanškai prilaikanti prispaudžiant sidabro sluoksnį, augantį elektrolizės metu ant katodo darbinio paviršiaus, viename katodinio bloko gale pirmoji ir antroji katodinės ertmės tarp savęs susisiečia, o kitame bloko gale rėmas turi angas elektrolitinio tirpalo tiekimui atitinkamai į pirmąją katodinę ertmę ir jo išleidimui iš antrosios katodinės ertmės.

Sidabro regeneravimo proceso pagerinimui, sukuriant turbulentinį - sūkurinį tirpalo srautą, o taip pat nebirių, kompaktiškų sidabro nuosėdų augimo užtikrinimui minėtą turbulizatorių, patalpintą kiekvienoje katodinėje ertmėje, sudaro lankstus gofruotas su kiaurymėmis plastmasinis lakštas, įtvirtintas atitinkamuose rėmo galuose taip, kad dengtų visą katodo darbinį paviršių, kontaktuojant gofrų viršūnėmis su sidabro sluoksniu, augančiu ant šio paviršiaus elektrolizės metu ir sąveikotų su prispaudimo priemone, užtikrinančia gofrų viršūnių kontaktą su sidabro sluoksniu elektrolizerio darbo metu.

Prispaudimo priemonę sudaro poringa, galinti grįžtamai susispausti, plastmasinė tarpinė, pirmoje katodinėje ertmėje užpildanti katodinę ertmę tarp turbulizatoriaus ir papildomos pusiau pralaidžios membranos, įtvirtintos rėme lygiagrečiai pirmajai membranai, paliekant tarp jų tarpą tiekiamam elektrolitui judėti link katodinių ertmių susisiekimui, o antroje katodinėje ertmėje tarpinė užpildo ertmę tarp joje esančio turbulizatoriaus ir antrosios membranos, paliekant tik nedidelę neužpildytą ertmę ties išėjimo anga.

Sidabro regeneravimo elektrolizeryje efektyvumo padidinimui elektrolizerio vonia per tirpalo įleidžiamąjį ir nutekamąjį atvamzdžius, o katodinis blokas per tirpalo tiekimo ir išleidimo angas, sujungti su skirtingais elektrolitinio tirpalo rezervuarais.

Išradimas detaliau aiškinamas brėžiniais, kuriuose schemiškai pavaizduotas elektrolizeris ir jo dalys.

Fig.1 - scheminis elektrolizerio vaizdas;

Fig.2 - katodinio bloko išilginio pjūvio vaizdas;

Fig.3 - katodinio bloko pagal Fig.2 - vaizdas iš šono;

Fig.4 - katodinio bloko pagal Fig.2 - vaizdas iš viršaus;

Fig.5 - turbulizatoriaus plokštelės segmento vaizdas.

Pasiūlytas elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas turi šią operacijų seką: elektrolitinį tirpalą, šiuo atveju panaudotą fotografinį tirpalą, praleidžia pro elektrolizerio vonią, kurioje vyksta elektrolitinis sidabro nusodinamas ant vonioje esančio plokščio katodo, o tekant tirpalui pro plokščią katodą, jį supančioje aplinkoje sukuria pastovų turbulentinį - sūkurinį tirpalo srautą, o elektrolizės metu augantį ant katodo sidabro sluoksnį mechaniškai prilaiko.

Elektrolizeris, realizuojantis pateiktą sidabro regeneravimo būdą, schemiškai pavaizduotas Fig.1. Elektrolizeris turi vonią 1, kurioje patalpinti anodai 2, išsidėstę lygiagrečiai per tam tikrą atstumą, tarp kurių yra katodiniai blokai 3. Katodinis blokas 3, kurio išilginis pjūvis pavaizduotas Fig.2, turi plokščią katodą 4, įtvirtintą izoliacinės medžiagos rėme 5 tarp dviejų pusiau pralaidžių membranų 6 ir 7, įtvirtintų rėme 5, sudarant uždaras pirmąją katodinę ertmę 8 ir antrąją katodinę ertmę 9. Kiekvienoje katodinėje ertmėje 8 ir 9 atitinkamai patalpinti turbulizatoriai 10 ir 11. Turbulizatorius, kurio segmentas pavaizduotas Fig.5, yra lankstus, gofruotas su kiaurymėmis plastmasinis lakštas. Turbulizatoriai 10 ir 11 patalpinti atitinkamose katodinėse ertmėse 8 ir 9 taip, kad kiekvienas iš jų dengtų atitinkamą katodo 4 darbinį paviršių, kontaktuojant su juo savo gofrų viršūnėmis. Pirmojoje katodinėje ertmėje 8, patalpinta poringa, elastinga plastmasinė tarpinė

12, užpildanti katodinę ertmę tarp turbulizatoriaus 10 ir papildomos pusiau pralaidžios membranos 13, įtvirtintos rėme 5 lygiagrečiai pirmajai šoninei membranai 6, paliekant tarp jų tarpą 14, skirtą tiekiamam elektrolitui judėti link katodinių ertmių 8 ir 9 susisiekimo per katode 4 padarytą išpjovą 15. Antrojoje katodinėje ertmėje 9 patalpinta tarpinė 16 užpildo ertmę tarp turbulizatoriaus 11 ir šoninės antrosios membranos 7, paliekant tik nedidelę neužpildytą ertmę 17 ties išėjimo anga. Visi anodai ir katodai sujungti su atitinkamais nuolatinės srovės įvadais (brėžinyje neparodyti). Viršutinėje katodinio bloko 3 dalyje, rėmo 5 tiekimo ir išleidimo angose įtvirtinti atitinkami tiekimo atvamzdžiai 18, skirti elektrolitiniam tirpalui tiekti į pirmąją katodinę ertmę 8, ir išleidžiamieji atvamzdžiai 19, elektrolitui išleisti iš antrosios katodinės ertmės 9. Elektrolitinio tirpalo 20, šiuo atveju panaudoto fotografinio tirpalo, rezervuaras 21, sandariai uždengtas dangteliu 22, per siurbį 23, rotometrą 24 hidrauliškai sujungtas su kolektoriumi 25, kuris atitinkamais lanksčiais plastmasiniais vamzdeliais 26 hermetiškai sujungtas su kiekvieno katodinio bloko 3 tiekimo atvamzdžiais 18. Kiekvieno katodinio bloko 3 išleidžiamieji atvamzdžiai 19 lanksčiais vamzdeliais 27 hermetiškai sujungti su kolektoriumi 28, kurio išėjimas per čiaupą 29 hermetiškai sujungtas su rezervuaru 21, išsidėsčiusiu žemiau vonios 1 lygio. Be to, kolektorius 28 per čiaupą 30 hidrauliškai sujungtas su anolito 31 rezervuaru 32, sandariai uždengtu dangteliu 33. Rezervuaro 32, išsidėsčiusio aukščiau vonios 1 lygio, išėjimas per čiaupą 34 sujungtas su vonios 1 tiekimo atvamzdžiu 35. Vonios 1 išėjimo atvamzdis 36 per cementatoriaus koloną 37 sujungtas su nutekamųjų vandenų kanalizacija 38.

Pateikto pagal išradimą elektrolizerio veikimas. Įjungiamas elektrolizerio elektrinis maitinimas (brėžinyje neparodytas). Elektrolizerio vonioje 1, esančiuose katodiniuose blokuose 3 vyksta elektrolitinis sidabro nusodinimas, panaudojant anodus 2 ir anolitą (regeneruotą panaudotą fotografinį fiksažinį ir balinimo tirpalų mišinį) 31, kuris atsukus čiaupą 34 per tiekimo atvamzdį 35 teka į vonią 1. Regeneruojamasis elektrolitinis tirpalas 20, šiuo atveju panaudotas fotografinis tirpalas, (pavyzdžiui, fiksažinis tirpalas arba fiksažinio ir balinimo tirpalo mišinys) iš rezervuaro 21 siurbliu 23 per rotometrą 24 tiekiamas į kolektorių 25, iš kurio lanksčiais plastmasiniais vamzdeliais 26 per tiekimo atvamzdžius 18 patenka į

katodinių blokų 3 pirmąsias katodines ertmes 8. Elektrolitinis tirpalas 20, patekęs į katodinio bloko 3 pirmąją katodinę ertmę 8, ją pripildo ir juda žemyn link susisiekiimo su antrąja katodine ertme 9 per esančią katode 4 išpjovą 15, pro kurią tirpalas patenka į antrąją katodinę ertmę 9 ir kyla ja į viršų. Regeneruojamam tirpalui 20 tekant per gofruotus su kiaurynėmis turbulizatorius 10 ir 11 prie katodo 4 darbinių paviršių sukuriama pastovus turbulentinis-sūkurinis tirpalo srautas, t. y. tirpalas intensyviai maišomas. Sukurtas tirpalo turbulentinis-sūkurinis srautas intensyvina sidabro regeneravimo proceso greitį, kuris nusėda ant katodo 4 darbinių paviršių. Pirmoje katodinėje ertmėje 8 tarp pusiau pralaidžių membranų 6 ir 13 susidaręs slėgis spaudžia membraną 13, kuri per poringą tarpinę 12 (pavyzdžiui, poroloną) pastoviai spaudžia turbulizatorių 10 prie katodo 4. Tokiu būdu, elektrolizerio darbo metu tarpinės 12 spaudžiamas turbulizatorius 10 gofrų viršūnėmis kontaktuoja su sidabro sluoksniu, augančiu ant katodo 4 darbinio paviršiaus, ir jį prilauko. Antroje katodinėje ertmėje 9 elektrolitinis tirpalas 20 siurbiamas aukštyn susisiekiiančių indų principu, kadangi rezervuaras 21, į kurį teka iš katodinio bloko 3 tirpalas 20, yra žemiau vonios 1 lygio. Susisiekiiančių indų principu veikianti siurbimo jėga traukia elektrolitinį tirpalą 20 iš antrosios katodinės ertmės 9 per išleidžiamuosius atvamzdžius 19, lanksčius plastmasinius vamzdelius 27, kolektorių 28 esant užsuktam čiaupui 30, per čiaupą 29 atgal į rezervuarą 21. Šios traukos jėgos veikiamas lanksti pusiau pralaidi membrana 7 per poringą tarpinę 16 spaudžia turbulizatorių 11 gofrų viršūnėmis prie katodo darbinio paviršiaus, ant kurio auga nusodinamo sidabro sluoksnis. Ant katodo 4 augantis sidabro sluoksnis pastumia turbulizatorius 10 ir 11, kurie liečiasi su danga gofrų viršūnėmis į naują padėtį. Elastingos, minkštos poringos tarpinės 12 ir 16, spaudžiamos turbulizatorių 10 ir 11, atitinkamai pasislenka nuo katodo 4 paviršiaus. Tokiu būdu tarpas tarp katodo 4 paviršiaus ir turbulizatoriaus viso proceso metu išlieka vienodas. Poringos tarpinės 12 ir 16 neleidžia tirpalui tekėti tarp membranų 7 ir 13 ir turbulizatorių 11 ir 10 atsitiktinai, t. y. sąlygoja tirpalo tekėjimą tik tarp katodo 4 ir turbulizatorių 10 ir 11, kurių įtakoje tirpalas intensyviai maišomas. Regeneravus sidabrą užsukami čiaupai 29 ir 34, atsukamas čiaupas 30 ir tirpalas iš rezervuaro 21 perpumpuojamas į rezervuarą 32, kuriame jis laikomas jau kaip anolitas 31. Po to atsukami čiaupai 29 ir 34,

užsukamas čiaupas 30, rezervuaras 21 pripildomas nauju regeneravimui skirtu panaudotu fotografiniu tirpalu ir regeneravimo ciklas vėl kartojamas. Anolitas 31 elektrolizės metu nuolat atnaujinamas, išleidžiant jį tam tikru srautu iš rezervuaro 32. Panaudoto anolito perteklius per išleidimo atvamzdį 36 nuteka į cementacijos koloną 37, iš kurios, galutinai išgavus sidabrą, išleidžiamas į kanalizaciją 38.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Elektrolitinis sidabro regeneravimo būdas, kai sidabras elektrolizės būdu iš elektrolitinio tirpalo, jam tekant pro plokščią katodą ant jo nusėda, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katodą supančioje aplinkoje, kur vyksta sidabro nusodinimas, sukuria pastovų turbulentinį - sūkurinį tirpalo srautą, o elektrolizės metu augantį ant katodo sidabro sluoksnį mechaniškai prilaiko.

2. Elektrolizeris, turintis vonią su elektrolitinio tirpalo įleidžiamuoju ir nutekamuoju atvamzdžiais, sujungtais su elektrolitinio tirpalo rezervuaru, vonioje patalpintus mažiausiai du anodus, tarp kurių yra plokščias katodas, atskirtas nuo anodų pusiau pralaidžia membrana, išsidėsčiusia atitinkamai iš abiejų katodo darbinių pusių, ir priemonę, užtikrinančią tirpalo judėjimą katodą supančioje aplinkoje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katodas yra patalpintas katodiniame bloke, kurį sudaro pusiau pralaidžios pirmoji ir antroji membranos, skiriančios katodą nuo anodo ir įtvirtintos izoliacinės medžiagos rėme, sudarant atitinkamai iš abiejų katodo pusių uždaras pirmąją ir antrąją katodines ertmes, kiekvienoje kurių yra patalpintas turbulizatorius, sukuriantis prie katodo darbinio paviršiaus turbulentinį - sūkurinį tirpalo srautą, ir prispaudimo priemonę, mechaniškai prilaikanti prispaudžiant sidabro sluoksnį, augantį elektrolizės metu ant katodo darbinio paviršiaus, viename katodinio bloko gale pirmoji ir antroji katodinės ertmės tarp savęs susisiečia, o kitame bloko gale rėmas turi angas atitinkamai elektrolitinio tirpalo tiekimui į pirmąją katodinę ertmę ir jo išleidimui iš antrosios katodinės ertmės.

3. Elektrolizeris pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad turbulizatorių sudaro lankstus gofruotas su kiaurymėmis plastmasinis lakštas, katodinėje ertmėje patalpintas taip, kad dengtų visą katodo darbinį paviršių, kontaktuojant gofrų viršūnėmis su sidabro sluoksniu, augančiu ant šio paviršiaus elektrolizės metu ir, sąveikotų su prispaudimo priemone, užtikrinančia minėtą gofrų viršūnių kontaktą su sidabro sluoksniu elektrolizerio darbo metu.

4. Elektrolizeris pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prispaudimo priemonę sudaro poringa, elastinga plastmasinė tarpinė, pirmoje katodinėje ertmėje užpildanti katodinę ertmę tarp turbulizatoriaus ir papildomos pusiau pralaidžios membranos, įtvirtintos rėme lygiagrečiai pirmajai membranai, paliekant tarp jų tarpą, skirtą tiekiamam elektrolitui judėti link minėtų ertmių susisiekiimo, o antroje katodinėje ertmėje minėta tarpinė užpildo ertmę tarp joje esančio turbulizatoriaus ir antrosios membranos, paliekant tik nedidelę neužpildytą ertmę ties išėjimo anga.

5. Elektrolizeris pagal 2 - 4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrolizerio vonia per tirpalo įleidžiamąjį ir nutekamąjį atvamzdžius ir katodinis blokas per tirpalo tiekimo ir išleidimo angas sujungti su skirtingais elektrolitinio tirpalo rezervuarais.

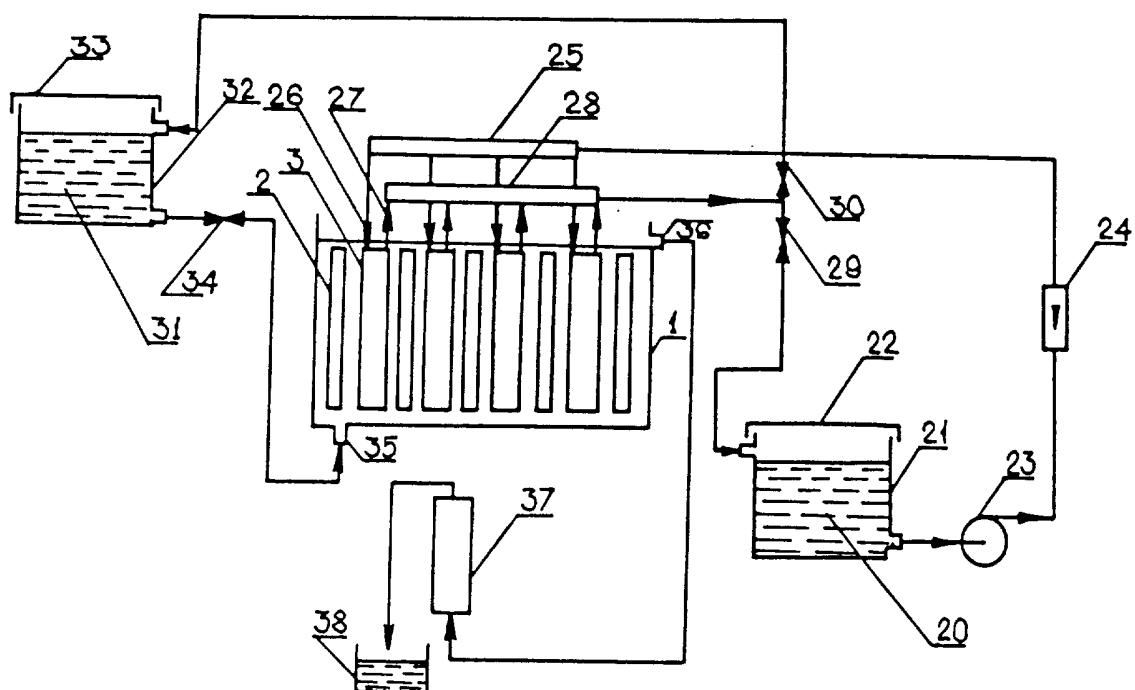


FIG. 1

