

НАЦИОНАЛЬНОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО ПРИ КАБИНЕТЕ МИНИСТРОВ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАНОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ

1

- (24) 28.01.93.
(60) 30.01.91., №4927240/02(SU)
(46) 15.06.94, Бюл. № 2
(72) С.С. Стерлин, Ю.М. Усольцев.
(73) АО " Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат ".
(56) Авторское свидетельство СССР № 1245617, кл. C05C 7/02, 1984.
(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АРМИРОВАННОГО СВИНЦА АНОДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА.
(57) Способ изготовления армированного свинца

2

анода для электролитического получения цинка, включающий покрытие титанового листа защитной оболочкой из свинцово-серебряного сплава, отличающийся тем, что, с целью снижения эксплуатационных и материальных затрат, на титановый лист дополнительно наносят подслои из свинцово-цинкового сплава с содержанием цинка 2,5-3,5% путем вращения листа в расплаве при температуре 450-480°C в течение 4-5 минут, а свинцово-серебряный сплав защитной оболочки дополнительно вводят магний в количестве 0,05-0,08% от массы оболочки.

Изобретение относится к получению металлов

электролитическим способом и может быть использовано для изготовления анодов цинкового производства.

Известен способ изготовления армированного свинцового анода для электролитического получения цинка, включающий покрытие титанового листа защитной оболочкой из свинцово-серебряного сплава. На титановом листе просверливают отверстия \varnothing 6мм и расстоянием между осями 10мм. Затем титановый лист покрывают с обеих сторон свинцово-серебряным (0,25-1,0 процента серебра) листом толщиной 2,36мм, нагревают до 200°C и прокатывают при этой температуре между валками прокатного става. Полученное армированное анодное полотно имеет невысокое начальное переходное сопротивление $12-15 \cdot 10^{-5}$ Ом, которое при эксплуатации из-за отсутствия структурного соединения между титановой арматурой и защитным слоем свинца, увеличивается до $6-8 \cdot 10^{-2}$ Ом. Операции сверления отверстий в титановом листе \varnothing 6мм с расстоянием между осями 10мм, изготовления свинцово-серебряного листа толщиной 2,85мм и покрытия им титанового листа с обеих сторон, нагрев до

200°C и прокатка при этой температуре между валками прокатного става, обрубка наплывов свинца после прокатки и заварка боковых сторон свинцовой оболочки трудоемки и требуют больших материальных затрат. В большом количестве расходуется дефицитное серебро.

Недостатками известного способа изготовления армированного свинцового анода являются большие эксплуатационные и материальные затраты.

Целью изобретения являются снижение эксплуатационных и материальных затрат.

Поставленная цель достигается тем, что в способе изготовления армированного свинцового анода для электролитического получения цинка, включающем покрытие титанового листа защитной оболочкой из свинцово-серебряного сплава, по изобретению на титановый лист дополнительно наносят подслои из свинцово-цинкового сплава с содержанием цинка 2,5-3,5 процента путем вращения листа в расплаве при температуре 450-480°C в течение 4-5 минут, а свинцово-серебряный сплав защитной оболочки вводят дополнительно магний в количестве 0,05-0,08% от массы оболочки.

Способ осуществляется следующим образом:

В емкости расплавляли свинец, затем загружали 2,5-3,5 процента цинка от веса свинца и перемешивали при 450°C в течение 5 минут. Титановые листы закрепляли в специальной кассетнице, которую погружали в расплав и соединяли с приводом. Затем включали привод и в течение 4-5 минут, при температуре 450-480°C, при вращении кассетницы с титановыми листами вмешивали часть цинка, находящегося на поверхности свинца и наносили подслоем на титановые листы. После остановки привода титановый лист, покрытый подслоем свинца на 98-100% поверхности вынимался из кассетницы, выдерживался 30 секунд над емкостью для стекания капель расплава и устанавливался в подогретую изложницу. Для формирования защитной оболочки и сварки ее с подслоем свинца из емкости в изложницу дозатором заливался свинцово-серебряный сплав, содержащий 0,05-0,08% магния. Полученное армированное полотно имело переходное сопротивление $18-20 \cdot 10^{-6}$ Ом, которое увеличивалось при эксплуатации до $5-8 \cdot 10^{-6}$ Ом.

Пример № 1 (по прототипу).

В трех титановых листах габаритами 930x600x2 мм просверливали отверстия \varnothing 6 мм с расстоянием между осями 10 мм (5000 шт. на каждом листе). На титановый лист с обеих сторон накладывали предварительно приготовленные свинцово-серебряные (0,7% серебра) листы, толщиной 3,5 мм, нагретые до 200°C и пропускали через валки прокатного стана. Толщина полученных армированных анодных полотен составляла 7,4 мм, вес 58 кг, после обрубки боковых наплывов свинца и заварки боковых сторон. Количество основных операций - 6, вспомогательных - 23. Габарит армированного анодного полотна составил 1000x620x7,4 мм. Вес свинцово-серебряной оболочки 52,7 кг. Переходное сопротивление в полученных армированных анодных полотнах $11-15 \cdot 10^{-3}$ Ом.

Полученные армированные анодные полотна приваривались к анодным станкам и проводились укрупненно-лабораторные испытания. Испытания проводились при плотности тока 550-650 а/м², температуре электролита 38-42°C. Электролит содержал цинка 46-55 г/л, серной кислоты 135-150 г/л, кобальта 1-2 мг/л, меди 0,1-0,2 мг/л, сурьмы 0,1 мг/л, хлора 200-300 мг/л, фтора 70-100 мг/л, марганца 4-6 г/л. Расход постоянного тока за одни сутки определялся по счетчику СА-3670-М. Взвешивание осадка цинка с 2-х катодов, установленных между тремя анодами, проводилось на весах РП-150-Ц с точностью до $\pm 0,1$ кг. Переходное электрическое сопротивление замерялось с помощью мегомметра Ф-145.

Через 3 месяца испытаний переходное сопротивление в армированных анодах выросло до $6-8 \cdot 10^{-2}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1т катодного цинка составил 3182 квт. часа. Содержание свинца в катодном цинке составило 0,0078%.

Пример 2.

В емкости расплавлялось 10т свинца и загружалось 3% цинка от веса свинца (300кг), производилось

перемешивание в течение 5 минут. Три титановых листа габаритами, описанными в примере № 1, закреплялись при полном погружении в расплав в специальной кассетнице, находящейся в расплаве и соединенной с приводом. Затем включался привод и в течение 4,5 минут, при температуре расплава 470°C вмешиванием избытка цинка с поверхности в расплав наносится подслоем свинца на титановые листы. После остановки привода из кассетницы вынимался при температуре 450°C один титановый лист, выдерживался 30 сек над емкостью для стекания капель расплава. Титановые листы были покрыты подслоем свинца на 99-100% поверхности. Глубина проникновения свинцово-цинкового расплава в титан составила 0,06-0,1 мм. Для формирования защитной оболочки слоя свинца горячий титановый лист устанавливался в подогретую разъемную изложницу. После сжатия изложницы в нее заливался свинцовый расплав, содержащий 0,03% серебра и 0,07% магния, который предварительно приготавливался в котле загрузкой 1т чушкового свинца, 0,03% (0,3 кг) серебра и 0,07% (0,7 кг) магния.

Количество основных операций - 2, вспо-могательных - 8. Армированные анодные полотна имели габариты 1000x620x7,4 мм, вес 55,0 кг, из которых 49,7 кг вес защитной оболочки. Переходное сопротивление составило $18-19 \cdot 10^{-6}$ Ом. Через 3 месяца испытаний, проведенных в условиях примера № 1, переходное сопротивление в армированных полотнах анода выросло до $6-9 \cdot 10^{-5}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1т катодного цинка, полученного с катодов, установленных между армированными анодами, составило 3174 квт. час. Содержание свинца в катодном цинке 0,0073 процента.

Пример 3.

В емкость, содержащую 10т свинца, при температуре 450°C, загружали 3,5% цинка (350 кг) и производили перемешивание в течение 5 минут. Три титановых листа, габаритами, описанными в примере № 1, закрепляли при помощи погружения в расплав в специальной кассетнице. Затем включали привод и в течение 5 минут при темп. расплава 480°C производили вмешивание избытка цинка, находящегося на поверхности в расплаве и нанесение подслоя свинца на титановые листы. После остановки привода из кассетницы вынимали при температура 470°C, один титановый лист, выдерживали 30 сек над емкостью для стекания капель расплава и затем устанавливали в изложницу для формирования защитной оболочки. Титановые листы были покрыты подслоем свинца на 99-100% поверхности. Глубина проникновения свинцово-цинкового расплава в титан составила 0,05-0,1 мм. После сжатия изложницы в нее с помощью дозатора заливался свинцовый расплав, содержащий 0,04 и 0,08% серебра и магния; расплав приготавливался в котле загрузкой 1т чушкового свинца, 0,04% (0,4 кг) серебра и 0,08% (0,8 кг) магния. Полученные армированные анодные полотна имели габариты 1000x620x7,4 мм, вес 55 кг, вес защитной оболочки 49,7 кг, переходное сопротивление $19-20 \cdot 10^{-6}$ Ом. через 3 месяца испытаний, проведенных

в условиях примера № 1, переходное сопротивление в армированных полотнах анодов выросло до $7-10 \cdot 10^{-5}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1 т катодного цинка, полученного с катодов, установленных между армированными анодами составил 3171 квт.час. Содержание свинца в катодном цинке, 0,0072%.

Пример 4.

Содержание цинка в расплаве, после выполнения примера № 3 снижалось до 2,5%. Три титановых листа габаритами, описанными в примере 1, закрепляли в специальной кассетнице. Затем включали привод и в течение 4 минут при температуре расплава 450°C производили вмешивание избытка цинка, находящегося на поверхности в расплаве и нанесение подслоя на титановые листы. После остановки привода из кассетницы вынимали, при температуре $420-430^{\circ}\text{C}$, один титановый лист, выдерживали 30 сек над емкостью для стекания капель расплава и затем устанавливали в изложницу для формирования защитной оболочки. Титановые листы были покрыты подслоем свинца на 98-99% поверхности. Глубина проникновения свинцово-цинкового расплава в титан составила 0,03-0,07 мм. После сжатия изложницы в нее заливали свинцовый расплав, содержащий 0,02 процента серебра и 0,05 процента магния. Расплав приготовлен в котле, загрузкой 1 т чушкового свинца, 0,02 процента (0,2 кг) серебра и 0,05 (0,5 кг) магния. Переходное сопротивление в полученных армированных анодных полотнах составило $18-19 \cdot 10^{-6}$ Ом. Через 3 месяца испытаний, проведенных в условиях примера № 1, переходное сопротивление в армированных анодных полотнах выросло до $5-8 \cdot 10^{-5}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1 т катодного цинка, полученного с катодов установленных между армированными анодами, составило 3168 квт.час. Содержание свинца в катодном цинке 0,007 процента.

Пример 5.

Содержание свинца в расплаве после выполнения примера № 4, снизилось до 2 процентов. Три титановых листа габаритами, описанными в примере № 1, закрепляли в специальной кассетнице. Затем включали привод и в течение 3 минут, при температуре расплава 420°C производили вмешивание небольшого избытка цинка, находящегося на поверхности в расплаве и нанесение подслоя на титановые листы. После остановки привода из кассетницы вынимали при температуре 420°C один титановый лист, выдерживали 20 сек над емкостью для стекания капель расплава и затем устанавливали в изложницу для формирования защитной оболочки. Титановые листы были покрыты подслоем свинца на 80-90 процентов поверхности. Глубина проникновения свинцово-цинкового расплава в титан составила 0,01-0,03 мм. После сжатия изложницы в нее заливали свинцовый расплав, содержащий 0,01 процент (0,1 кг) серебра в 0,04 процента (0,4 кг) магния. Переходное сопротивление в полученных армированных анодных полотнах составило $14-16 \cdot 10^{-4}$ Ом. Через 3 месяца испытаний, проведенных в условиях примера № 1, переходное сопротивление возросло до $8-12 \cdot 10^{-2}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1 тонну катодного

цинка составил 3240 квт.час. Содержание свинца в катодном цинке составило 0,0093 процента, из-за наличия коротких замыканий осадка цинка на катоде с вздутиями свинцовой оболочки армированного анода в местах отсутствия структурного соединения защитной оболочки с подслоем свинца, нанесенного на титановый лист.

Пример 6.

Содержание цинка в расплаве после проведения примера № 5, было увеличено до 4,0 процентов. Три титановых листа, габаритами, описанными в примере № 1, закрепляли в специальной кассетнице. Затем включали привод и в течение 6 минут при температуре расплава 520°C производили вмешивание избытка цинка, находящегося на поверхности в расплаве и нанесение подслоя на титановые листы. Вмешать весь цинк в расплав не удавалось, избыток цинка при повышенной температуре интенсивно окислялся, что приводило к образованию дроссов. Для нагрева до 620°C и поддержания этой температуры требовался большой расход электроэнергии. После остановки привода из кассетницы вынимали один лист, при температуре 470°C , выдерживали 30 сек над емкостью для стекания капель расплава и затем устанавливали в изложницу для формирования защитной оболочки. При охлаждении расплава с 520°C до 470°C с поверхности расплава пришлось снимать образовавшийся дросс. Титановые листы были покрыты подслоем свинцово-цинкового расплава на 99-100 процентов.

Глубина проникновения свинцово-цинкового расплава в титан составила 0,05-0,01 мм. После сжатия изложницы в нее заливали свинцовый расплав, содержащий 0,05 процента (0,5 кг/т) серебра и 0,1 процент (1 кг/т) магния. Переходное сопротивление в полученных армированных анодных полотнах составило $18-20 \cdot 10^{-6}$ Ом. Через 3 месяца работа в условиях примера № 1, переходное сопротивление возросло до $3-9 \cdot 10^{-6}$ Ом. Средний расход постоянного тока на 1 т катодного цинка составил 3186 квт.час. Содержание свинца в катодном цинке составило 0,0076 процента.

Полученные данные приведены в табл. № 1.

Как видно из таблицы № 1, предложенный способ изготовления армированных анодных полотен упрощен на 4 операции в сравнении с прототипом, за счет сокращения трудоемких технологических операций сверления отверстий в титановых листах, прокатки свинцово-серебряных листов, их нагрева до 200°C , прокатки титана с наложенными на него свинцово-серебряными листами, обработки напльвов, заварки торцевых сторон для герметичности. В предложенном способе изготовления армированных анодных полотен операция нанесения подслоя свинца на титановые листы и последующей заливки их защитной оболочкой технологичны и нетрудоемки.

Таблица 1.

Способ изготовления армированного анодного полотна	Кол-во основных технолог. опер., шт	Уд. электрич. сопротивление Ом		Расход постоянного тока на 1т катод. цинка	Содержание свинца в катодном цинка, %
		Новые	Через 3 месяца работы		
По прототипу:					
пример №1	6	12-15*10	6-8*10	3182	0.0076
По предлагаемому способу:					
пример №2	2	18-19*10	6-9*10	3174	0.0073
пример №3	2	19-20*10	7-10*10	3171	0.0071
пример №4	2	18-19*10	5-8*10	3168	0.0074
пример №5	2	14-16*10	8-12*10	3240	0.0093
пример №6	2	18-20*10	3-9*10	3186	0.0076