



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54773

Patent dodatkowy
do patentu

KL. 40 c, 1/22

Zgłoszono: 27.V.1966 (P 114 770)

Pierwszeństwo:



MKP C 22 d

Opublikowano: 20.III.1968

UKD 669.537

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Włodzimierz Woźniczko, inż. Jan Ku-
bas, inż. Zbigniew Jeliczko, inż. Tadeusz Łą-
czek, mgr inż. Władysław Lis, inż. Paweł Fi-
cek, inż. Zbigniew Grabowski, mgr inż. Zyg-
munt Syryczyński

Właściciel patentu: Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” Przedsię-
biorstwo Państwowe, Bukowno (Polska)

Sposób otrzymywania cynku elektrolitycznego o zawartości Zn minimum 99,99% wagowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metodą elektrolityczną metalicznego cynku o czystości minimum 99,995% wagowych Zn, złożony z procesu ługowania tlenku cynku, oczyszczania wodnych roztworów siarczanu cynkowego od zanieczyszczeń grupy żelaza oraz innych zanieczyszczeń przez cementację, przygotowania anod przed procesem elektrolizy oraz procesu elektrolizy w wannach elektrolitycznych z dodatkiem do elektrolitu węglanu barowego i węglanu strontowego.

Dotychczas spiekany tlenek cynku oraz prażoną blendę cynkową poddaje się ługowaniu w temperaturze do 70°C w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie zwrotnym z wanien elektrolizy cynku. Elektrolit zwrotny zawiera od 100 do 130 g/l H_2SO_4 w zależności od stosowanej metody elektrolizy. Oddzielenie osadów pozostałych po ługowaniu tlenków cynku i prażonek od roztworu siarczanu cynkowego dokonuje się drogą sedimentacji w odstojukach i przez filtrację na filtrach. Usuwanie zanieczyszczeń grupy żelaza z roztworu siarczanu cynkowego dokonuje się podczas zubożenia gęstw wskutek przebiegu hydrolizy siarczanu żelazowego oraz adsorpcji takich zanieczyszczeń jak: arsen, antymon i german na powstałym wodorotlenku żelaza. W celu pełnego usunięcia żelaza stosuje się utlenianie żelaza Fe_2^+ do Fe_3^+ przed końcowym zubożeniem gęstwy. Utleniania Fe_2^+ prowadzi się przeważnie dwutlenkiem manganu (piroluzytem) odpowiednio rozdrobnionym w roztworze o kwasowości wy-

2

żej od 5 do 6 g/l H_2SO_4 . Roztwory siarczanu cynkowego z ługowania spiekanego tlenku cynku oraz prażonej blendy cynkowej po sedimentacji i odfiltrowaniu części nierozpuszczalnych łączy się razem a następnie kieruje się do wstępnej filtracji na prasach. Roztwór po wstępnej filtracji na prasach pozbawiony resztek zawiesiny kierowany jest kolejno do kilku zbiorników w których dokonuje się usuwania zanieczyszczeń grupy kadmu drogą cementacji przez dodanie do roztworu pyłu cynkowego. Każdy zbiornik w którym dokonuje się cementacji jest zaopatrzony w mechaniczne mieszadło. Z chwilą napełnienia zbiorników roztworem siarczanu cynkowego dosypuje się do zbiorników pierwszą porcję pyłu cynkowego a następnie po 30 minutach mieszania do zbiorników kieruje się kolejne porcje pyłu cynkowego. Po 40 minutach cementacyjnego wytrącania pyłem cynkowym miedzi i kadmu pobiera się próbkę roztworu ze zbiornika i określa zawartość kadmu. W zależności od zawartości kadmu w roztworze siarczanu cynkowego prowadzi się dalej proces cementacji lub roztwór siarczanu cynkowego kieruje się do filtracji na prasach. Odfiltrowany roztwór siarczanu cynkowego kieruje się poprzez chłodnię i zbiorniki naporo-

we do wanien elektrolitycznych. Proces elektrolizy cynku w wannach elektrolitycznych prowadzi się przy gęstościach prądu średnio od około 300 do 450 A/m² oraz napięciu na wannach od 3,2 do 3,7 V. Anody stosuje się ze stopu ołowiu-srebrnego o zawartości 1% wagowych Ag a ka-

tody aluminiowe. Otrzymany cynk na katodach jest stapiany w piecach płomiennych lub w indukcyjnych piecach elektrycznych.

Powyższy sposób otrzymywania cynku metodą elektrolityczną nie pozwala na wytwarzanie w sposób zamierzony metalicznego cynku o czystości 99,99% wagowych Zn tylko przeważnie cynk o zawartości 99,95% wagowych Zn. Powodem tego stanu była stosunkowo znaczna zawartość kadmu w oczyszczonym roztworze siarczanu cynkowego (elektrolicie) oraz głównie osadzenie się na katodach ołowiu.

Dotychczas także znany sposób podwyższenia czystości cynku w procesie elektrolizy cynku 99,99% wagowych Zn polega na obniżeniu zawartości ołowiu w cynku elektrolitycznym przez dozowanie do wanień elektrolitycznych wodnego roztworu nadmanganianu potasu. Przy kaskadowym systemie usytuowania wanień proces otrzymywania cynku o wysokiej czystości prowadzi się na wannach wyposażonych w anody ołowiane z dodatkiem 1% wagowego srebra, natomiast dolny rząd wanień wyposażony w anody ołowiane bez dodatku srebra wyłącza się z tego procesu. Otrzymywanie cynku o czystości 99,99% wagowych Zn wymaga przestrzegania i spełniania podstawowych parametrów technologicznych obowiązujących w procesie elektrolizy cynku takich, jak: utrzymywanie odpowiedniej czystości wodnego roztworu siarczanu cynkowego, utrzymanie temperatury elektrolitu w wannach poniżej 45°C, czyszczenie wanień i anod ze szlamu anodowego co dwa miesiące oraz prowadzenie procesu elektrolitycznego przy stężeniu H_2SO_4 od 9% wagowych w górnych do 11,5% wagowych w dolnych wannach. Dozowanie do wanień elektrolitycznych $KMnO_4$, uprzednio rozpuszczonego w wodzie do stężenia 40 g/litr odbywa się sposobem ciągłym lub okresowym. Dobre wyniki osiąga się przy użyciu $KMnO_4$ w ilości od 2 do 3 kg na tonę cynku katodowego. Przygotowany jak podano powyżej roztwór $KMnO_4$ dozuje się przy sposobie okresowym porcjami od 1 do 1 1/2 litrowymi co dwie godziny, natomiast przy sposobie ciągłym dodaje się roztwór pięciokrotnie rozcieńczony wodą.

Stosowanie dodatku nadmanganianu potasu pozwala skutecznie obniżyć zawartość ołowiu do przeciętnie 0,004% wagowych Pb w cynku katodowym, poprawić strukturę i jakość powierzchni cynku katodowego przy jednoczesnym wykorzystaniu dodatniego wpływu domieszki manganu na proces elektrolizy cynku.

Wadą tego sposobu podwyższania czystości cynku elektrolitycznego jest jednak brak możliwości uzyskania cynku w procesie elektrolizy cynku o czystości minimum 99,995% wagowych Zn. Głównym zanieczyszczeniem cynku elektrolitycznego jest ołów.

Ołów przechodzi do cynku katodowego w postaci dwuwartościowych jonów tego metalu. Można w pewnym stopniu zmniejszyć zawartość ołowiu w cynku zmieniając warunki pracy elektrolizy (gęstość prądu, temperaturę elektrolitu). Zwiększenie gęstości prądu i zawartości cynku w elektrolicie zwrotnym oraz obniżenie temperatury elektrolitu sprzyja zmniejszeniu zawartości ołowiu w cynku a niekiedy pozwala otrzymać cynk zawierający poniżej 0,005% wagowych Pb. Obniżenie na przykład temperatury elektrolitu z 35 do 25°C pozwala na obniżenie zawar-

tości ołowiu z 0,006 do 0,004% wagowych. Obniżenie temperatury prowadzi jednak do zwiększenia napięcia na wannach i zwiększenia zużycia energii elektrycznej. Spada również wydajność prądu o 5% przy obniżeniu temperatury elektrolitu z 40 do 25°C.

Z drugiej strony uzyskanie takiej temperatury jest na większą skalę niemożliwe do zrealizowania. Podwyższenie gęstości prądu do 1000 A/m² przy anodzie ze stopu Pb — Ag pozwala uzyskać cynk katodowy o zawartości ołowiu około 0,008% wagowych.

Głównym źródłem ołowiu w elektrolizie jest anoda ołowiowa. Badania zachowania się anod podczas elektrolizy wykazało, że przejście do roztworu jonów Pb_2^+ jest intensywne w pierwszym okresie, zaraz po zanurzeniu, przy czym stężenie ich w elektrolicie jest wyższe od aktualnej ich rozpuszczalności i dochodzi do 20 mg/l. W miarę upływu czasu wskutek tworzenia się na anodach błonki PbO_2 intensywność przechodzenia jonów Pb_2^+ do roztworu maleje. Mimo zmian parametrów elektrolizy nie udaje się obniżyć Pb_2^+ w elektrolicie poniżej 1 mg/l to jest do granicy zapewniającej uzyskanie cynku o zawartości ołowiu niższej od 0,005% wagowych, przy temperaturze elektrolitu 35°C i gęstości prądu 400 A/m². Błonna PbO_2 na anodach ze stopu Pb — Ag nie jest wystarczającą przeszkodą do przechodzenia jonów Pb_2^+ do elektrolitu prawdopodobnie wskutek jej porowatości. Odizolowanie tej warstewki od elektrolitu za pomocą MnO_2 powstałego przez utlenianie jonów Mn_2^+ sprzyja znacznie zmniejszeniu przechodzenia jonów Pb_2^+ do elektrolitu. Zawartość Mn_2^+ w elektrolicie powyżej 2 g/l zwiększa zarówno ilość szlamu na anodzie jak i zużycie energii elektrycznej nie zmniejszając wyrażnie ilości ołowiu przechodzącego do elektrolitu. Duża ilość jonów Mn_2^+ w elektrolicie powoduje gwałtowne osadzenie się na anodzie szlamu MnO_2 w postaci grubej i porowatej warstwy, która po pewnym czasie odlatuje i odślania anodę.

Obecność manganu w elektrolicie nie zmniejsza w nim zawartości ołowiu w pierwszych dniach po oczyszczeniu anod. Maksymalna ilość jonów Pb_2^+ w elektrolicie występuje w pierwszym dniu a następnie maleje, aby po 5 do 10 dniach osiągnąć minimum, po czym ponownie wzrasta. Korzystając z tej zależności można w warunkach przemysłowych otrzymać cynk znacznej czystości, przetapiając oddzielnie katody z wanień pracujących od 5 do 10 dni. Próbowano oczyścić elektrolit z jonów ołowiu przez dodatek do niego węglanu strontowego. Sposób ten polega na wyzyskaniu krystalizacji siarczanów ołowiowych i strontowych w siatce krystalograficznej o zbliżonych parametrach. Można tym sposobem doprowadzić do powstawania mieszanych kryształów siarczanu strontowego i ołowiowego. Jednak w praktyce przemysłowej uzyskano jedynie zmniejszenie ołowiu w cynku katodowym do 0,004% wagowych.

Obniżenie zawartości ołowiu w cynku katodowym napotyka w praktyce przemysłowej na znaczne trudności z tego powodu, że cynk elektrolityczny o czystości minimum 99,995% wagowych Zn otrzymuje się przez elektrorafinację cynku elektrolitycznego. Zgodnie z tym sposobem cynk wysokiej czystości otrzymuje się przez elektrolizę z rozpuszczalnymi anodami z cynku elektrolitycznego w wannach winidurowych. Stosowane gęstości prądowe wynoszą od 800 do 1000

A/m² a temperatura elektrolitu od 35 do 40°C. Ciężar anod odlanych z cynku elektrolitycznego wynosi od 30 do 35 kg a ich skład chemiczny w zależności od gatunku używanego do elektrorafinacji cynku zawiera 0,014% Cu wagowych do 0,0041% wagowych Cd, do 0,0068% wagowych Pb oraz do 0,0037% wagowych Fe. Katody aluminiowe oddzielone są od przetrzeni anodowej diafragmą (przesłoną) z tkaniny kapronowej.

Powierzchnia czynna jednej katody wynosi 0,25 m². W winiduruwej wannie o pojemności 250 litrów znajduje się 5 anod i 4 katody. Elektrolit początkowy otrzymywany jest przez rozpuszczenie cynku elektrolitycznego w chemicznie czystym kwasie siarkowym. Roztwór siarczanu cynkowego oczyszczony jest w dwóch stadiach. W pierwszym stadium dokonuje się cementacji zanieczyszczeń pyłem cynkowym przy silnym mieszaniu przy temperaturze pokojowej przez 30 minut. Zużycie pyłu cynkowego wynosi 250 g na 100 litrów roztworu. W drugim stadium dokonuje się oczyszczenia przez dodatek do elektrolitu dwumetylo-glioksydu sodu i dwuetylo-dwutio-karbamatu sodu. Związki te tworzą z Ni, Co, Cd, Cu, Pb i innymi metalami trudno rozpuszczalne sole kompleksowe. Sole kompleksowe usuwa się z roztworu przez adsorpcję na węglu aktywnym. Zużycie powyższych odczynników na 100 litrów roztworu wynosi: dwumetylo-glioksydu sodu 10 g, dwuetylo-dwutio-karbamatu sodu od 18 do 20 g oraz węgla aktywnego od 15 do 20 g.

Odczynniki organiczne wyprowadza się do roztworów w postaci proszków lub roztworów. W celu uniknięcia nagromadzenia się zanieczyszczeń roztwór dwumetylo-glioksydu wprowadza się co 5 lub 6 cykli oczyszczania. Regeneracja węgla aktywnego następuje przez przemycie go wodą destylowaną. W elektrolicie o pH = 4,3 można otrzymać cynk katodowy o odpowiedniej strukturze. Wymiana anod następuje co 6 dni. Przetapianie otrzymanych katod odbywa się w rurze kwarcowej o pojemności 20 kg. Czystość otrzymanego cynku jest wysoka i średnio zawiera od 99,998 do 99,999% wagowych Zn.

Wadą tego sposobu otrzymywania cynku o wysokiej czystości metodą elektrolityczną jest głównie konieczność elektrorafinacji cynku elektrolitycznego otrzymanego z roztworu siarczanu cynkowego w procesie elektrolizy z nierozpuszczalnymi anodami.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności przy otrzymywaniu cynku elektrolitycznego, które dotychczas uniemożliwiają produkcję cynku, zwłaszcza o niskiej zawartości ołowiu, aby w efekcie otrzymać cynk o czystości minimum 99,995% wagowych Zn.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że spiekany tlenek cynku oraz prażoną blendę cynkową łąguje się w znany sposób w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie z wanien elektrolitycznych cynku, po czym po oddzieleniu roztworu siarczanu cynkowego od nierozpuszczalnych części materiałów poddawanych łągowaniu usuwa się zanieczyszczania grupy żelaza przez zobojętnienie łągowanej gęstwy, przy czym przed końcowym zobojętnieniem przeważnie dokonuje się utlenienia żelaza

Fe²⁺ do Fe³⁺ zwykle przy pomocy dwutlenku manganu i z kolei odfiltruje się części nierozpuszczalne. Otrzymany roztwór siarczanu cynkowego następnie oczyszcza się metodą dwustopniowej cementacji zwłaszcza z kadmu i miedzi przez kierowanie do roztworu w pierwszym stopniu szlamu cynkowo-kadmowego otrzymanego z odfiltrowania po ostatecznym oczyszczeniu roztworu siarczanu cynkowego z kadmu i miedzi, po czym wstępnie oczyszczony roztwór odfiltruje się i oczyszcza za pomocą pyłu cynkowego kierowanego do roztworu siarczanu cynkowego w zawiesinie wodnej a po ukończeniu tej operacji roztwór filtruje się na prasach. Dla usunięcia pozostałego żelaza oraz innych zanieczyszczeń dodaje się do roztworu siarczanu cynkowego nadmanganian potasu i utlenia się Fe²⁺ do Fe³⁺, Ni²⁺ do Ni³⁺, As₃⁺ do As₅⁺, Sb₃⁺ do Sb₅⁺ i Sn₂⁺ do Sn₄⁺, po czym roztwór ochładza się i usuwa z niego powstałe osady przez sedymentację w zbiornikach usytuowanych kaskadowo. Do tych zbiorników laminarnie wlewa się roztwór siarczanu cynkowego. Na dnie tych zbiorników osadzają się nierozpuszczalne związki powstałe po dodaniu KMnO₄ a roztwór górny przelewem przepływa do następnego zbiornika gdzie dokonuje się dalszy proces chłodzenia i wytrącenia wykrystalizowanych związków zanieczyszczających roztwór siarczanu cynkowego. Proces chłodzenia roztworu siarczanu cynkowego i sedymentacji nierozpuszczalnych związków dokonuje się w zbiornikach do których wprowadza się od góry nieoczyszczony roztwór i odbiera przelewem usytuowanym naprzeciw dopływu wierzchnią warstwę roztworu. Nierozpuszczalne związki zbierają się na dnie zbiorników i są odprowadzane przewodami usytuowanymi w pobliżu dna zbiorników.

Anody ze stopu ołowiowo-srebrowego o zawartości 1% wagowego Ag i sumy zanieczyszczeń nie przekraczającej 0,01% wagowych poddaje się przed pierwszym użyciem oraz po comiesięcznym użyciu procesowi pasywacji przez zanurzenie ich w ciągu 48 godzin w roztworze nadmanganianu potasu w kwasie siarkowym. Mechanizm pasywacji przebiega w ten sposób, że najpierw stężonym kwasem siarkowym wytrawia się anodę z zanieczyszczeń po dodaniu do kwasu siarkowego KMnO₄ i utlenia się na powierzchni Pb do PbO₂ a następnie powierzchnię anod pokrywa się cienką warstwą szlamu MnO₂. Proces pasywacji anod w ciągu pierwszych do 24 godzin prowadzi się zwykle pod prądem aż do osadzenia się koloidalnego szlamu w cienkiej warstwie na anodzie. Anody wyjmowane z elektrolizerów oczyszcza się dokładnie przed procesem pasywacji z trzymającego się osadu w postaci szlamu anodowego.

Proces elektrolizy prowadzi się w znany sposób i w celu zmniejszenia stężenia jonów ołowiu w kwaśnym elektrolicie, które częściowo przechodzą z anod i wyłożenia wanien dodaje się do elektrolitu w wannach mieszaninę węglanu barowego i węglanu strontowego w ilości sumarycznej około 2 kg na jedną tonę otrzymywanego cynku katodowego. Temperaturę elektrolitu w wannach utrzymuje się w wysokości do 38°C. Czyszczenie wanien elektrolitycznych ze szlamu anodowego przeprowadza się co najmniej raz na dwa miesiące.

Zaletą sposobu otrzymywania cynku elektrolitycz-

nego według wynalazku jest możliwość produkcji cynku o czystości minimum 99,995% wagowych Zn bezpośrednio z roztworu siarczanu cynkowego otrzymywanego przez ługowanie spiekanego tlenku cynku oraz prażonej blendy cynkowej. Zawartość ołowiu w otrzymywanym cynku sposobem według wynalazku wynosi średnio 0,002% wagowych Pb lub poniżej tej granicy a zawartość kadmu około do 0,0005% wagowych.

Sposób otrzymywania cynku elektrolitycznego o zawartości minimum 99,995 wagowych Zn polega na tym, że spiekany tlenek cynku oraz prażoną blendę cynkową ługuje się w temperaturze do 70°C w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie zwrotnym z wanien elektrolitycznych cynku o stężeniu około 110 g/l H_2SO_4 . Oddzielenie osadów pozostałych po ługowaniu tlenkowych związków cynku dokonuje się drogą sedymentacji w odstojnikach i następnie przez filtrację na filtrach. Roztwór siarczanu cynkowego z kolei oczyszcza się z zanieczyszczeń grupy żelaza dodając do roztworu odpowiednią porcję spiekanego tlenku cynku lub prażonej blendy cynkowej. Przeważnie w celu pełniejszego usunięcia żelaza i innych zanieczyszczeń przed końcowym zobojętnieniem gęstwy dodaje się do roztworu dwutlenku manganu lub szlamu manganowego (piroluzytu) i utlenia zwłaszcza Fe_2^+ do Fe_3^+ , które jest potem łatwiej usunąć z roztworu. Roztwory oczyszczone z zanieczyszczeń grupy żelaza poddaje się sedymentacji, po czym filtruje się je na prasach. Roztwór siarczanu cynkowego pozbawiony resztek zawiesiny poddaje się dwustopniowej cementacji pyłem cynkowym. W pierwszym stopniu w sposób ciągły kieruje się do zbiornika (oczyszczacza) roztwór siarczanu cynkowego i jednocześnie szlam cynkowo-kadmowy uzyskany na prasach filtracyjnych po końcowym oczyszczeniu roztworu siarczanu cynkowego z kadmu i miedzi. Wypływający z oczyszczacza roztwór siarczanu cynkowego odfiltrowuje się i kieruje się w sposób ciągły do drugiego stopnia oczyszczania. W drugim stopniu oczyszczania jako cementator stosuje się pył cynkowy w zawiesinie wodnej. Po ukończeniu tej operacji roztwór filtruje się na prasach. Dla usunięcia pozostałego żelaza oraz innych zanieczyszczeń dodaje się do roztworu siarczanu cynkowego nadmanganian potasu, utlenia się Fe_2^+ do Fe_3^+ , Ni_2^+ do Ni_3^+ , As_3^+ do As_5^+ , Sb_3^+ do Sb_5^+ i Sn_2^+ do Sn_4^+ i następnie roztwór ochładza się.

Proces chłodzenia do temperatury około 32°C i usuwania z roztworu przez sedymentację powstałych nierozpuszczalnych związków oraz ich krystalizacji dokonuje się w zbiornikach usytuowanych kaskadowo. Oczyszczony roztwór siarczanu cynkowego kieruje się poprzez zbiorniki naporowe do wanien elektrolitycznych. Proces elektrolizy cynku w wannach elektrolitycznych prowadzi się przy gęstościach prądu średnio od około 400 do 420 A/m² oraz napięciu na wannach od 3,3 do 3,6 V stosując odległość między anodą a katodą do 38 mm.

Kierowany do wanien elektrolitycznych roztwór siarczanu cynkowego zawiera maksymalne ilości zanieczyszczeń Cd do 0,0004 g/l Fe do 0,0003 g/l, Cu do 0,0001 g/l, Ni do 0,002 g/l, Pb, As i Sb maksimum po 0,00005 g/l, Cl do 0,0050 g/l i śladowe ilości Ge. zawartość kobaltu w roztworze utrzymuje się w wy-

sokości od 0,006 do 0,008 g/l a manganu od 1 do 18 g/l.

Temperaturę elektrolitu w wannach utrzymuje się w wysokości do maksimum 38°C. Do elektrolitu dodaje się mieszaninę węglanu barowego i węglanu strontowego w postaci rozdrobnionej w ilości sumarycznej około 2 kg na jedną tonę otrzymywanego cynku katodowego. Dodatek mieszaniny siarczanu barowego i strontowego powoduje powstawanie izomorficznych kryształów siarczanu strontowego, siarczanu barowego i siarczanu ołowiowego, które osadzają się na dnie wanny elektrolitycznej i gromadzą się wraz ze szlamem manganowym. Anody stosuje się ze stopu ołowiowo-srebrnego o zawartości 1% wagowego Ag i sumy zanieczyszczeń nieprzekraczającej 0,01% wagowych. Anody te poddaje się przed pierwszym użyciem oraz do comiesięcznym użyciu procesowi pasywacji przez zanurzenie ich w ciągu 48 godzin w roztworze nadmanganianu potasu w kwasie siarkowym. Procesu pasywacji dokonuje się w ten sposób, że najpierw wytrawia się anodę z zanieczyszczeń w stężonym kwasie siarkowym w temperaturze 80°C i po dodaniu do kwasu siarkowego $KMnO_4$ utlenia się powierzchnię Pb do PbO_2 , a następnie powierzchnie anod pokrywa się cienką warstwą szlamu MnO_2 . Pasywację anod w ciągu pierwszych 24 godzin prowadzi się zwykle pod prądem o natężeniu około 400 A/m² i napięciu 3,6V aż do osadzenia się koloidalnego szlamu w cienkiej warstwie na anodzie. Anody wyciągane z wanien elektrolitycznych oczyszcza się dokładnie przed procesem pasywacji z trzymającego się ich osadu. Natomiast czyszczenie wanien elektrolitycznych ze szlamu manganowego przeprowadza się nie rzadziej niż co dwa miesiące.

Otrzymany cynk katodowy stapia się w znanym piecu na przykład indukcyjnym lub płomiennym przy czym narzędzia metalowe zwłaszcza służące do odlewania pokrywa się powłoką która powoduje oddzielenie płynnego cynku od żelaza.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania cynku elektrolitycznego o zawartości Zn minimum 99,995% wagowych złożony z procesu ługowania spiekanego tlenku cynku oraz prażonej blendy cynkowej w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie zwrotnym, oddzielania nierozpuszczalnej zawiesiny przez sedymentację i filtrację, oczyszczania wodnych roztworów siarczanu cynkowego z zanieczyszczeń grupy żelaza oraz innych zanieczyszczeń, chłodzenia oczyszczonego roztworu, oraz elektrolizy w wannach elektrolitycznych i stapiania katod cynkowych, **znamienny** tym, że roztwór siarczanu cynkowego oczyszcza się dwustopniowo z kadmu i miedzi, przy czym w pierwszym stopniu proces cementacji prowadzi się za pomocą szlamu cynkowo-kadmowego uzyskiwanego na prasach filtracyjnych po końcowym oczyszczeniu roztworu z kadmu i miedzi a następnie po odfiltrowaniu roztworu kieruje się do niego pył cynkowy w zawiesinie wodnej i oczyszcza z kadmu i miedzi, po czym roztwór, filtruje się na prasach i z kolei usuwa się z roztworu pozostałe zanie-

- czyszczenia przez ich utlenianie nadmanganianem potasu oraz przez sedymentację otrzymanych szlamów i krystalizację soli z równoczesnym ochładzaniem roztworu w zbiornikach usytuowanych kaskadowo aż do osiągnięcia w roztworze zawartości kobaltu w ilości do 0,006 do 0,008 g/l, przy czym oczyszczony i ochłodzony roztwór siarczynu cynkowego kieruje się do wanien elektrolitycznych, które zaopatrzone są w pasywowane przed zanurzeniem w elektrolicie anody i dokonuje się procesu elektrolizy z tym, że utrzymuje się temperaturę elektrolitu do 38°C oraz dodaje się do elektrolitu mieszaninę węglanu barowego i węglanu strontowego o łącznej ilości około 2 kg na jedną tönę cynku katodowego.
2. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że anody ze stopu ołowiu-srebrnego o zawartości 1% wagowy Ag oraz sumie zanieczyszczeń nie przekraczającej 0,01% wagowych przed pierwszym użyciem oraz po comiesięcznej pracy poddaje się

- procesowi pasywacji przez zanurzenie anod w ciągu 48 godzin do roztworu nadmanganianu potasu w kwasie siarkowym, przy czym najpierw stężonym kwasem siarkowym wytrawia się anody z zanieczyszczeń w temperaturze około 80°C i po dodaniu KMnO_4 utlenia się na powierzchni Pb do PbO_2 a następnie powierzchnię anod pokrywa się cienką warstwą szlamu MnO_2 , z tym, że najkorzystniej jest proces pasywacji w ciągu pierwszych 24 godzin prowadzić pod prądem aż do osadzenia się koloidalnego szlamu w cienkiej warstwie na anodzie.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że oczyszczony roztwór siarczynu cynkowego z kadmu i miedzi kieruje się do zbiorników usytuowanych kaskadowo do których roztwór laminarnie wlewa się od góry, dodaje nadmanganianu potasu i odbiera się tylko wierzchnią warstwę roztworu górnym przelewem usytuowanym naprzeciw dopływu.



Dokonano dwóch poprawek