

Barbara KOŁODZIEJ*

ELEKTROWYDZIELANIE METALI – PROCESY HYDROELEKTROMETALURGICZNE

Omówiono podstawowe zagadnienia związane z teorią i praktyką elektrowydzielania metali z roztworów wodnych. Przedstawiono: 1) konwencjonalne procesy elektrolizy miedzi, cynku i złota na tle hydrometalurgicznych sposobów otrzymywania tych metali; 2) nowe tendencje w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali; 3) możliwości wykorzystania procesów elektrochemicznych do wspomagania hydrometalurgicznych metod przeróbki rud i koncentratów metali. Specjalną uwagę zwrócono na najnowsze metody wydzielania miedzi i ołowiu z roztworów chlorkowych

WSTĘP

Wydzielanie metali z roztworów wodnych jest praktycznie końcową operacją w procesach hydrometalurgicznej przeróbki wybranych surowców metalonośnych. Wiele metali można wydzielić z roztworów wodnych bezpośrednio w postaci metalicznej metodą elektrolizy. O możliwości otrzymywania metali w taki sposób decyduje położenie ich w szeregu napięciowym. W szeregu napięciowym metale są uporządkowane według wartości potencjałów normalnych, przy czym potencjał normalnej elektrody wodorowej przyjęto umownie za równy zero. Wartości normalnych potencjałów niektórych metali przedstawiono w tabeli 1. Praktycznie wszystkie metale przedstawione w tej tabeli można wydzielić elektrolitycznie na stałych katodach. Najłatwiej uzyskuje się te metale, których potencjały mają wartości dodatnie, np. miedź, srebro czy złoto. Trudniej otrzymuje się metale o ujemnych potencjałach, z uwagi na możliwość równoczesnego wydzielania się, wraz z metalem, gazowego wodoru. W niektórych przypadkach można uniknąć wydzielania się wodoru, wykorzystując zjawisko nadnapięcia wydzielania tego pierwiastka na elektrodach stałych. Znany procesem wykorzystującym to zjawisko jest proces elektrolizy cynku. Praktycznie, najmniej szlachetnym metalem, jaki można wydzielić z roztworów wodnych na drodze elektrolizy, jest mangan. Niektóre, jeszcze mniej szlachetne od manganu, metale mogą być otrzymywane w postaci amalgamatów na katodzie rtęciowej, pozostałe zaś wydzielają się elektrolitycznie wyłącznie z ciekłych stopów solnych.

* Zakład Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

WPŁYW WARUNKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH NA PROCES ELEKTROWYDZIELANIA METALI

Do ważnych czynników fizykochemicznych wpływających na proces elektrowydziałania metali należą: skład chemiczny i pH elektrolitu, stężenie wydzielanego metalu, postać jonowa, obecność substancji wpływających na wielkość ziarn, strukturę i czystość uzyskiwanego metalu. Wydajność prądowa elektrowydziałania zależy głównie od gęstości prądowej i temperatury. Wydajność prądowa jest to stosunek ilości elektryczności faktycznie zużytej do ilości potrzebnej w procesie zgodnie z prawem Faradaya.

Tabela 1. Normalne potencjały elektrodowe Me/Me^{n+}
(względem elektrody wodorowej) w wodnych roztworach w temperaturze 25°C.

Metal	Potencjał elektrody V	Metal	Potencjał elektrody V	Metal	Potencjał elektrody V
Au/Au ⁺³	1,50	Pb/Pb ⁺²	-0,126	Cd/Cd ⁺²	-0,403
Pt/Pt ⁺²	1,2	Sn/Sn ⁺²	-0,136	Fe/Fe ⁺²	-0,44
Pd/Pd ⁺²	0,987	Ni/Ni ⁺²	-0,250	Ga/Ga ⁺³	-0,53
Ag/Ag ⁺	0,799	Co/Co ⁺²	-0,277	Cr/Cr ⁺³	-0,74
Cu/Cu ⁺²	0,337	Tl/Tl ⁺	-0,338	Zn/Zn ⁺²	-0,763
H ₂ /2H ⁺	0,000	In/In ⁺³	-0,342	Mn/Mn ⁺²	-1,18

Ze wzrostem gęstości prądowej rośnie drobnoziarnistość osadów katodowych, które w tych warunkach powstają szybciej i mogą wydzielać się w postaci proszku. Ze wzrostem temperatury zwiększa się przewodność roztworu, dyfuzja i konwekcja, zmienia się polaryzacja elektrod. Zwiększenie szybkości elektrowydziałania metalu powoduje szybkie zmniejszenie stężenia jego jonów w pobliżu katody. Przy dużych gęstościach prądowych wzmacnia się polaryzacja stężeniowa, a skutkiem tego rośnie zużycie energii na jednostkę produktu i łatwiej występują uboczne procesy elektrodowe. Przykładem szkodliwego wpływu zwiększania gęstości katodowej jest elektrolityczne otrzymywanie niklu, gdzie w wyniku wzrostu potencjału katody zwiększa się wydzielanie wodoru, co powoduje nadmierną kruchość wydzielanego metalu. W celu obniżenia ujemnych skutków wydzielania się wodoru można użyć utleniacza hamującego jego powstawanie. W niektórych przypadkach polaryzacja może być wykorzystana dla określonego celu. Jednoczesne wydzielanie się chromu i wodoru, na przykład, jest nieodzowne do katodowego osadzenia czystego chromu z roztworu siarczaków.

Nad napięcie wydzielania wodoru jest tym większe, im większa jest gęstość prądowa; zmienia się ono także wraz z materiałem katody i charakterem powierzchni. Nad napięcie wydzielania wodoru rośnie ze wzrostem gładkości powierzchni katody,

jest duże na metalach o niskiej temperaturze topnienia (Bi, Pb, Hg i inne). Nadnapięcie wydzielania wodoru na elektrodach z różnych materiałów rośnie w szeregu



Dla wydajności prądowej procesów anodowych istotne znaczenie ma nadnapięcie wydzielania tlenu lub innych produktów gazowych na anodzie. Nadnapięcie wydzielania tlenu podlega podobnym zależnościom, jak i wydzielanie wodoru, lecz może zmieniać się nieco inaczej z rodzajem materiału anody. Nadnapięcie anodowe wydzielania tlenu wzrasta w następującym szeregu:



W praktyce stosuje się wiele sposobów obniżania polaryzacji procesów elektrowydzielniczych, na przykład: dodawanie do elektrolitu koloidów lub substancji powierzchniowo czynnych, zmiany pH, temperatury, gęstości prądowej, nakładanie na napięcie stałe napięcia zmiennego.

KLASYCZNE METODY ELEKTROWYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESACH HYDROMETALURGICZNYCH

Elektrowydzielanie miedzi

Elektrowydzielanie miedzi jest zwykle końcową operacją jednostkową w hydrometalurgicznej metodzie otrzymywania tego metalu z rud tlenkowych, polegającej na ługowaniu ich roztworami kwasu siarkowego. Roztwory po ługowaniu, zawierające nie mniej niż 20 g/dm³ miedzi, można wprost poddawać procesowi elektrolizy. Uzyskana z takiego roztworu miedź nie ma wysokiej jakości. Spowodowane jest to zarówno niskim stężeniem tego pierwiastka, jak i zanieczyszczeniami zawartymi w elektrolizowanym roztworze. Wysokiej jakości miedź otrzymuje się wówczas, gdy roztwór po ługowaniu podda się operacji oczyszczania, np. na drodze ekstrakcji lub zastosuje się proces elektrolizy przeponowej.

W skali przemysłowej metoda ługowanie–elektrowydzielanie w odniesieniu do miedzi stosowana jest w następujących firmach: Inspiration Consolidated Copper Co. Arizona; Chile Exploration Co., Chile; Gecomin, Congo-Kinshasa oraz Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd., Zambia (Kuhn 1971).

We wszystkich firmach parametry procesu elektrolizy są podobne. Elektrolit podawany do elektrolizerów zawiera od 20 do 70 g/dm³ Cu i podobne ilości kwasu siarkowego. Napięcie na wannach jest 2,2 V, typowa gęstość prądu wynosi 100 A/m², temperatura 30–35 °C. Anody są wykonane ze stopu ołów–antymon (6–15%)–srebro (0–1%). Ołów charakteryzuje się dużą odpornością korozyjną i niskim nadnapięciem tlenu w roztworach kwasu siarkowego, antymon polepsza właściwości mechaniczne anod. Miedź osadza się na katodach miedzianych. Wydajność prądowa procesu wyno-

si 80–90%, zużycie energii 2,2 kWh/kg miedzi. Czystość otrzymywanej miedzi wynosi 99,5%.

Do roku 2000 światowe górnictwo miedzi zostanie zasilone nowymi mocami wydobywczymi o łącznej wielkości 3,4 mln ton. Niemal połowa nowego potencjału zostanie uruchomiona w Chile (Oceny Międzynarodowej Grupy Studiów Miedzi 1995). Z szacunków australijskiej firmy AME (Australian Minerals Economics) wynika, że ponad 40% nowego potencjału wytwórczego, który do końca wieku wejdzie do eksploatacji, zostanie oparte na taniej technologii bezpośredniej ekstrakcji miedzi ze złóż (z pominięciem tradycyjnego procesu hutniczego), tzw. solvent extraction-electrowinning (SX-EW). Według już zgłoszonych projektów potencjał bazujący na taniej technologii dojdzie do 1,9 mln ton rudy rocznie, wobec 860 tys. ton w 1993 r. Może się też okazać, jak utrzymują eksperci AME, że zostaną uruchomione inne, nie zapowiedziane jeszcze projekty lub nastąpi dalsza ewolucja technologii SX-EW, pozwalająca na eksploatację miedzi ze złóż siarczkowych, a nie tylko, jak dotychczas, ze złóż tlenkowych. W takim przypadku globalne moce zachodniego przemysłu oparte na tej technologii mogłyby dojść w 2000 roku nawet do 2,5 mln ton miedzi (Rzechowska 1995). Eksperci PAH (Pincock, Allen i Holt) oceniają średnie ważone koszty produkcji miedzi w zakładach produkujących metodą SX-EW na 0,37 dolara za funt miedzi w porównaniu z 0,60 dolara za funt przy metodach konwencjonalnych (Suttill 1993).

Elektrowydzielanie cynku

Technologia otrzymywania cynku jest typową, klasyczną metodą hydrometalurgiczną. Koncentrat siarczkowy poddaje się wstępnemu prażeniu utleniającemu, w którego wyniku ZnS przechodzi w ZnO oraz częściowo w $ZnSO_4$. Wyprażony koncentrat ługuje się kwasem siarkowym, uzyskując roztwór siarczanu cynku. Roztwór bogaty w siarczan cynkowy zawiera pewne ilości siarczanów $Fe(II)$, Cu , Cd , Ni , a także związki arsenu, antymonu i inne zanieczyszczenia. Roztwór siarczanu cynku przed procesem elektrolizy poddaje się gruntownemu i dokładnemu oczyszczeniu. Oczyszczanie roztworu, a szczególnie usuwanie z niego związków metali bardziej szlachetnych od cynku, jest niezbędne dla otrzymania cynku elektrolitycznego o odpowiedniej czystości 99,95% i uzyskania zadowalającej wydajności prądowej procesu.

Wpływ zanieczyszczeń na proces elektrowydzielania cynku z roztworów siarczanów przedstawiono w tabeli 3 (Gupta 1990). Elektrolizowany roztwór powinien być także wolny od zanieczyszczeń anionowych typu Cl^- i F^- , ponieważ reagują one z anodą ołowiową i katodą glinową. Pozostałe dwa parametry, zdecydowanie wpływające na proces elektrowydzielania cynku, to temperatura i gęstość prądu. Optymalna temperatura dla procesu elektrolizy cynku wynosi 30–40 °C. Przy wyższej temperaturze elektrolitu zachodzi obniżenie nad napięcia wydzielania wodoru, co nie tylko obniża wydajność prądową procesu, lecz także powoduje zanieczyszczenie katod cynkowych ołowiem. Elektrolizę cynku prowadzi się w wannach wyłożonych ołowiem.

Anody są wykonane z ołowiu, a katody z aluminium. Stosowana gęstość prądu to 300 A/m². Stężenie cynku w elektrolicie wynosi od 100 do 220 g/dm³, stężenie kwasu siarkowego od 100 do 200 g/dm³. Spadek napięcia na pojedynczej wannie wynosi 3,5V, wydajność prądowa około 90% a zużycie energii 3,6 kWh/kg Zn.

Cynk otrzymywany metodą elektrolityczną stanowi około 53% ogólnej ilości cynku produkowanego w świecie. W Polsce cynk elektrolityczny produkują Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukowni oraz Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice” (Płoskonka 1994). Zakłady „Bolesław” produkują trzy razy więcej cynku niż HMN „Szopienice”. Hala Wanien w „Bolesławie” składa się z 528 elektrolizatorów. Stosowana technologia, oparta na rozwiązaniach z lat trzydziestych, polegająca na kaskadowym przepływie elektrolitu przez grupę elektrolizatorów, jest obiektem przestarzałym, stwarzającym znaczną uciążliwość dla otoczenia. Jego modernizacja mogłaby polegać jedynie na budowie nowoczesnej hali wanien z całkowicie zmienionym systemem dozowania i chłodzenia elektrolitu. Wymaga to jednak wysokich nakładów finansowych. Mimo takiej sytuacji, Polska jest tradycyjnym producentem i eksporterem cynku, jej udział w światowej produkcji wynosi 2,7% (14. miejsce).

Tabela 2. Wpływ zanieczyszczeń na proces elektrowydzielania cynku z roztworów siarczanowych

Klasa	Charakterystyka	Pierwiastek	Efekt
I	E rozkładu > E rozkładu ZnSO ₄	Na, K, Mg, Al, Mn	Nie wydzielają się razem z Zn na katodzie. Mn osadza się na anodzie jako MnO ₂
II	Nadnapięcie H ₂ > 0,65 V E rozkładu > E rozkładu ZnSO ₄	Cd, Pb	Wydzielają się razem z Zn. Jeżeli Cd < 0,15 g/l, to nie ma wpływu na wydajność prądową
III	Nadnapięcie H ₂ < 0,65 V E rozkładu > E rozkładu H ₂ SO ₄	Fe, Co, Ni	Nie wydzielają się z Zn. Obniżają nadnapięcie H ₂ na Zn, obniżają wydajność prądową.
IV	Nadnapięcie H ₂ < 0,65 V E rozkładu < E rozkładu H ₂ SO ₄	Cu, As, Sb, Ge, Te	Wydzielają się razem z Zn. Obniżają nadnapięcie H ₂ na Zn, obniżają wydajność prądową.

Elektrowydzielanie złota

Zastosowanie metod CIP (carbon-in-pulp) oraz RIP (resin-in-pulp) w technologiach otrzymywania metali szlachetnych przyczyniło się do tego, że elektrolityczny proces wydzielania złota z roztworów cyjankowych stał się konkurencyjny w porównaniu do tradycyjnie stosowanej metody – cementacji złota cynkiem metalicznym.

Do elektrowydzielania złota są stosowane dwa typy elektrolizerów o specjalnej konstrukcji. Pierwszy typ – to elektrolizery zaprojektowane przez U.S. Bureau of Mines i stosowane w Homestake Mine. Są to elektrolizery cylindryczne. Katodę stanowi wata stalowa znajdująca się w perforowanym koszyku polipropylenowym, anodę zaś siatka stalowa otaczająca koszyk. W wersji zmodyfikowanej stosowanej przez Anglo-American Research Laboratory w Afryce Południowej przestrzenie katodowe są oddzielone od przestrzeni anodowych membranami jonowymiennymi. Drugi rodzaj elektrolizerów to zbiorniki prostokątne o żądanej liczbie przestrzeni katodowych i anodowych zawierających stalowe anody i katody z waty stalowej w których roztwór cyjankowy przepływa równolegle do kierunku prądu zasilającego elektrolizer. Takie elektrolizery są stosowane przez Council for Mineral Technology (Mintek) w Afryce Południowej.

NOWE TENDENCJE W PROCESACH HYDROELEKTROMETALURGICZNYCH

W ostatnim dwudziestolecu nastąpił ogromny postęp nie tylko w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali z roztworów, lecz także w zastosowaniu procesów elektrochemicznych do wspomagania hydrometalurgicznych metod przetwarzania surowców pierwotnych i wtórnych zawierających cenne metale.

Procesy elektrowydzielania metali z roztworów, mimo niezaprzeczalnych korzyści, takich jak:

- możliwość otrzymania czystych metali w postaci litej,
- możliwość otrzymywania stopów metali o zadanym składzie,
- selektywne katodowe wydzielanie metali w kolejności od najbardziej do najmniej szlachetnych,

– otrzymywanie metali w postaci proszku do bezpośredniego przetwórstwa metodami metalurgii proszkowej,

mają podstawową wadę – są najdroższymi operacjami jednostkowymi w technologiach hydrometalurgicznych. Stąd dążenie do obniżenia kosztów kapitałowych i zużycia energii poprzez zmiany konstrukcji elektrolizerów, umożliwiające prowadzenie procesu przy wysokich gęstościach prądowych, modyfikacja reakcji elektrodowych i pełne wykorzystanie procesu anodowego, stosowanie nowych materiałów anodowych i modyfikacja tradycyjnie stosowanych anod ołowiowych, elektrowydzielanie metali z roztworów rozcieńczonych, wydzielanie metali z roztworów chlorkowych zamiast z tradycyjnie stosowanych roztworów siarczanowych.

Wzrost zainteresowania roztworami chlorkowymi wynika z tego, że kwaśne roztwory chlorków oraz roztwory chlorkowe utleniające są znacznie bardziej reaktywne w stosunku do surowców metalonośnych niż odpowiednie roztwory siarczanów. W procesie elektrolitycznego wydzielania metali z roztworów chlorkowych należy uwzględnić fakt, że równocześnie z nim przebiega proces anodowy polegający na wydzielaniu chloru. I tu ujawniają się ogromne możliwości wykorzystania procesów anodowych do wspomagania procesów ługowania. Wydzielający się chlor może być wykorzystywany w procesach tzw. „chlorowania w roztworach wodnych” siarczkowych minerałów miedzi, ołowiu, cynku, siarczkowych koncentratów miedziowo-niklowych, kamienia niklowego, stopów niklowo-kobaltowych. Siarczkowe koncentraty miedzi, zawierające chalkozyn, chalkopiryt, bornit, bardzo łatwo rozpuszczają się w kwaśnych roztworach chloru już w temperaturze otoczenia. Wprowadzenie do roztworu chlorków soli bromkowych i poddanie go anodowemu utlenianiu prowadzi do tworzenia się bardzo reaktywnych połączeń chlorkowo-bromkowych typu BrCl_2^- o tak wysokim potencjale utleniającym, że zdolne są roztworzać metale szlachetne rozproszone w koncentratkach siarczkowych miedzi.

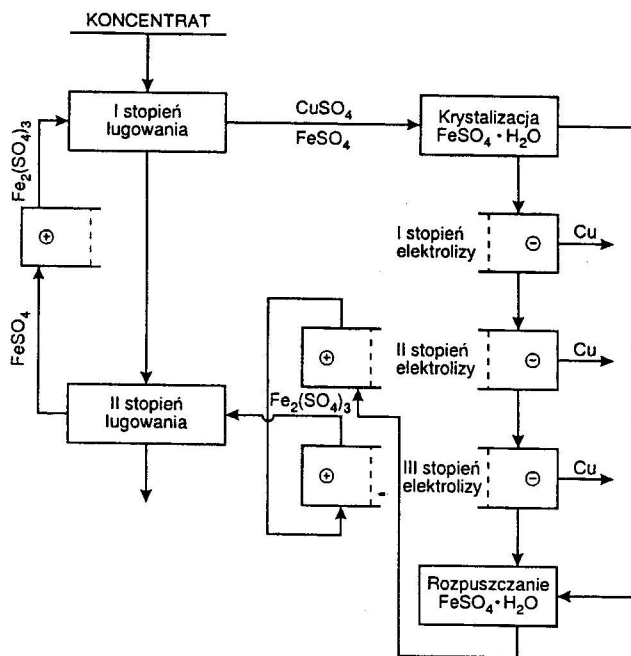
Wykorzystanie procesów anodowych podczas elektrowydzielania metali jest możliwe tylko w elektrolizerach specjalnej konstrukcji. Nadmienić należy także, że metody elektrochemiczne są ostatnio postrzegane jako przyjazne dla środowiska, szczególnie w odniesieniu do surowców wtórnych i półproduktów zawierających pierwiastki, które w procesach ogniowych tworzą związki lotne (ołów, kadm, cyna).

Zastosowanie elektrolizy przeponowej do otrzymywania czystej miedzi z roztworów po hydrometalurgicznej przeróbce koncentratów miedziowych (metoda Politechniki Wrocławskiej)

Proces elektrowydzielania miedzi z roztworów po ługowaniu koncentratów miedziowych siarczanem żelazowym wraz z projektem konstrukcji elektrolizerów przeponowych zastosowanych w tym procesie opracowany został w Zakładzie Hydrometalurgii Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Elektrolizery wykonano w ówczesnym Zakładzie Doświadczalnym Politechniki Wrocławskiej w Kowarach (duże, do pracy w skali półtechnicznej, i małe, do prób wielkolaboratoryjnych) (Łętowski 1976; Kozłowska-Kołodziej 1978).

Schemat ideowy procesu przedstawiono na rysunku 2. Elektrolizie przeponowej poddawano roztwór po ługowaniu I stopnia i po usunięciu z niego na drodze krystalizacji wysokotemperaturowej około 70% siarczanu żelazowego. Elektrolityczne wydzielanie miedzi z takiego roztworu prowadzono w układzie trójstopniowym. Układ ten charakteryzował się zróżnicowaną gęstością prądową na każdym ze stopni. Na pierwszym stopniu elektrolizy, gdzie wydzielano miedź z roztworu najbardziej obciążonego siarczanem miedzi, stosowano gęstość prądową 450–500 A/m². Na II i III stopniu elektrolizy, wskutek zmniejszania się stężenia siarczanu miedzi w katodzie, zmniejszano gęstość prądu do 250 i 100 A/m².

Równocześnie z procesem katodowego wydzielania miedzi, w przestrzeniach anodowych elektrolizerów przeponowych zachodził proces regeneracji zużytego czynnika ługującego. Regeneracja czynnika ługującego polegała na anodowym utlenieniu siarczany żelazowego do żelazowego (Fe(II) do Fe(III)). Do przestrzeni anodowych pierwszego stopnia elektrolizy wpływa roztwór po II stopniu ługowania, który po utlenieniu jest kierowany na I stopień ługowania. Powtórne, anodowe utlenianie zużytego w pierwszym stopniu czynnika ługującego prowadzi się w przestrzeniach anodowych III i II stopnia elektrolizy. Dzięki zastosowaniu dwukrotnej regeneracji czynnika ługującego, stężenie siarczany żelazowego potrzebnego do wydzielania miedzi jest około dwukrotnie mniejsze od ilości stechiometrycznej, wynikającej z reakcji ługowania.



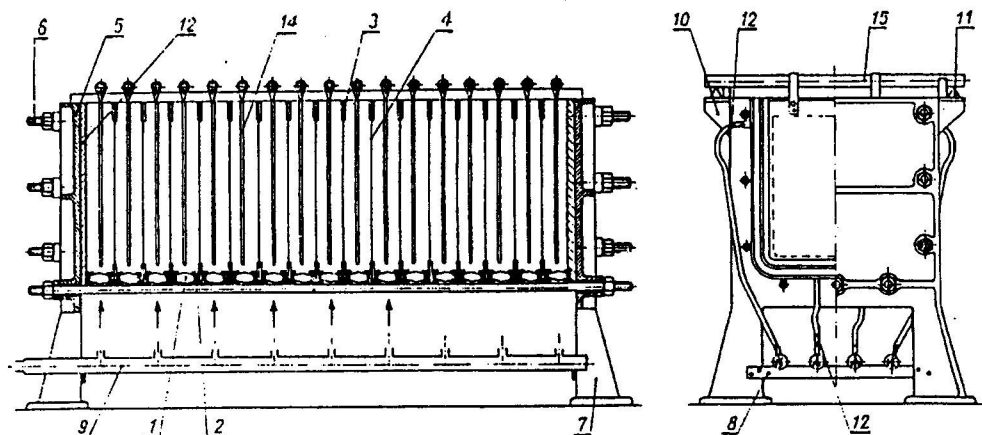
Rys. 1. Schemat ideowy trójstopniowej elektrolizy przeponowej

Schemat konstrukcji elektrolizera przeponowego przedstawiono na rysunku 2. Podstawową cechą konstrukcji elektrolizera jest jego budowa segmentowa, co sprawia, że montaż staje się łatwy i szybki, a także istnieje możliwość regulacji, stosownie do potrzeb, liczby komór katodowych i anodowych. Segmentami tworzącymi wannę elektrolizera są profilowane kształtki gumowe. Segmenty z gumy twardej stanowią zasadniczy szkielet wanny elektrolizera. W segmentach tych są zamontowane wykonane ze stali kwasoodpornej króćce doprowadzające (u spodu segmentu) i odprowadzające elektrolit (z boku segmentu). Króćce doprowadzające elektrolit są ze sobą połączone odpowiednim kolektorem katolitu bądź anolitu, podobnie jak króćce od-

przewodzące elektrolit. Średnia szybkość przepływu elektrolitu wynosiła w warunkach pracy około 0,1 cm/s.

Jako przepony zastosowano prasowany bezciśnieniowo PCV, charakteryzujący się odpornością na kwaśne roztwory elektrolitów, korzystną porowatością, a co za tym idzie – niewielką przepuszczalnością przy jednoczesnym małym spadku napięcia na przeponie.

Połączenia elektryczne rozwiązano w sposób typowy. Katody wykonano z podkładek miedzianych, nierozpuszczalne anody – z ołowiu.



Rys. 2. Schemat konstrukcji elektrolizera przeponowego, stosowanego w skali półtechnicznej:

- 1 – segment z gumy twardej, 2 – segment z gumy miękkiej, 3 – ramka z przeponą,
4 – przepona z PCV, 5 – płyta stalowa, 6 – śruba ściągająca, 7 – noga stalowa elektrolizera,
8 – wspornik kolektorów, 9 – kolektor, 10 – wspornik szyn prądowych, 11 – szyna prądowa,
12 – przewody gumowe, 13 – płyta winidurowa, 14 – elektroda, 15 – pręt do zawieszania elektrod

W celu intensyfikacji procesu wydzielania miedzi wprowadzono elektrolizę trójstopniową. Dzięki temu w katodzie opuszczającym elektrolizer uzyskiwano możliwie najniższe stężenie miedzi, przy czym na każdym ze stopni elektrolizy otrzymywano miedź charakteryzującą się litą i zwartą strukturą i czystością wyższą od 99,95%. Stosowanie zróżnicowanych gęstości prądowych od 500 do 100 A/m² pozwoliło na maksymalną intensyfikację procesu. Wydajność prądowa i maksymalne zużycie energii na każdym ze stopni było następujące:

Stopień elektrolizy	Wydajność prądowa	Zużycie energii
I	94%	3,5 kWh/kg Cu
II	96%	2,5 kWh/kg Cu
III	85%	2,8 kWh/kg Cu

Zawartość podstawowych zanieczyszczeń w miedzi otrzymywanej na każdym ze stopni elektrolizy przedstawiono w tabeli 3.

Proces elektrolizy przebiegający w elektrolizerach, w których przestrzenie katodowe są oddzielone od przestrzeni anodowych przeponami ograniczającymi mieszanie się katolitu i anolitu, otwiera nowe możliwości w dziedzinie elektrolitycznego otrzymywania miedzi. Proces elektrolizy przeponowej umożliwia:

- uzyskanie miedzi elektrolitycznej nie wymagającej elektrorafinacji z takich roztworów i przy takich parametrach, przy których w procesach elektrolizy tradycyjnej otrzymywano by produkt zanieczyszczony, często w postaci proszku, a wydajność prądowa procesu byłaby stosunkowo niewielka,
- pełne wykorzystanie przebiegającego równolegle z procesem katodowym procesu anodowego do regeneracji zużytego czynnika ługującego, np. soli żelazowych, chlorku miedziowego, chromianów i innych,
- połączenie procesu anodowego roztwarzania związków miedzi czy surowców wtórnych miedzi, z równoczesnym elektrolitycznym wydzielaniem jej w przestrzeniach katodowych elektrolizerów.

Tabela 3. Zawartość zanieczyszczeń w miedzi katodowej otrzymywanej na każdym ze stopni elektrolizy

Stopień elektrolizy	Zawartość zanieczyszczeń w miedzi, ppm							
	Bi	Pb	Sb	As	Fe	Ni	Ag	S
I	0,8	2–8	0,5–1	1,0	0,5–43	0,5–4	9,0	33–38
II	0,8	3–6	0,5–1	1,0	0,5–43	0,5–4	7,0	24–40
III	0,8	1–4	0,5–1	1,0	0,5–24	0,5–4	0,9	27–31

Elektrowydzielanie miedzi z roztworów chlorkowych

Wprawdzie elektrowydzielanie i rafinacja miedzi na skalę przemysłową są prowadzone jedynie z roztworów siarczanów, to istnieją racjonalne przesłanki do rozszerzenia zakresu zainteresowań na procesy elektrochemiczne przebiegające w roztworach chlorkowych. Faktów za tym przemawiających jest wiele. Pierwszy: roztwory chlorkowe wykorzystujące chlor, chlorek żelaza i chlorek miedzi są niezwykle skuteczne w procesach ługowania ubogich surowców siarczkowych miedzi. Drugi: chlorki są solami zwykle bardzo dobrze rozpuszczalnymi, dzięki czemu elektrolizę można prowadzić z roztworów stężonych. Roztwory chlorków wykazują znacznie wyższe przewodnictwo niż odpowiednie roztwory siarczanowe, dlatego zużycie energii jest relatywnie mniejsze. W końcu, z uwagi na to, że miedź w roztworach chlorkowych występuje w postaci jonów jednowartościowych, wydzielenie tego metalu wymaga praktycznie dwa razy mniejszej ilości energii niż wydzielenie miedzi z roztworów siarczanów.

Niedogodności związane z roztworami chlorkowymi poddawanych elektrolizie polegają jedynie na tym, że należy stosować elektrolizery przeponowe, a miedź elektrolityczna wydziela się w postaci drobnokrystalicznego proszku. Dobrym przykładem technologii wykorzystującej roztwory chlorkowe jest nowy proces hydroelektrome-

talurgiczny opracowany przez firmy BHP Minerals i BHP Engineering, a nazwany Intec Copper Process (Everett 1992).

Intec Copper Process

Ocena ekonomiczna Intec Copper Process wykazała, że koszty kapitałowe i ruchowe procesu przy produkcji 50 000 t Cu/rok są o połowę mniejsze niż koszty procesu ogniowego (w obliczeniach nie uwzględniono siarki jako produktu ubocznego). Tak niskie koszty uzyskano dzięki:

- wyeliminowaniu kosztów utylizacji SO_2 ,
- elektrowydzielaniu miedzi z roztworów, w których występuje ona na pierwszym stopniu utlenienia,
- skróceniu czasu elektrolizy, dzięki stosowaniu wysokiej gęstości prądowej,
- wyeliminowaniu procesu wymiany katod, miedź bowiem jest otrzymywana w postaci proszkowej,
- używaniu dostępnych i tanich materiałów konstrukcyjnych, takich jak polipropylen i włókno szklane.

Oszczędności wynikają też stąd, że technologia INTEC wykorzystuje energię procesu anodowego do przeprowadzania miedzi z siarczków miedzi, tj. przeprowadzania jej z fazy stałej do roztworu, a także do utlenienia siarki siarczkowej do elementarnej przy użyciu stężonego roztworu chlorku sodu oraz generowanego w przestrzeniach anodowych utleniacza. Utleniaczem jest halogenowy kompleks BrCl_2^- o nazwie firmowej HALEX. Produktami końcowymi procesu są wysokiej czystości miedź, srebro i złoto.

Proces elektrowydzielania miedzi jest prowadzony z roztworu chlorku miedziawego oczyszczonego ze srebra i rtęci (pierwszy etap oczyszczania) oraz z arsenu, antymonu i bizmutu (drugi etap oczyszczania). Dzięki dokładnemu oczyszczeniu roztworu elektrolizę prowadzi się przy wysokich gęstościach prądu. Elektrolit opuszczający elektrolizer ma stężenie $30 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$, a wchodzący do elektrolizera $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$. Zużyty katolit jest kierowany do przestrzeni anodowych elektrolizerów.

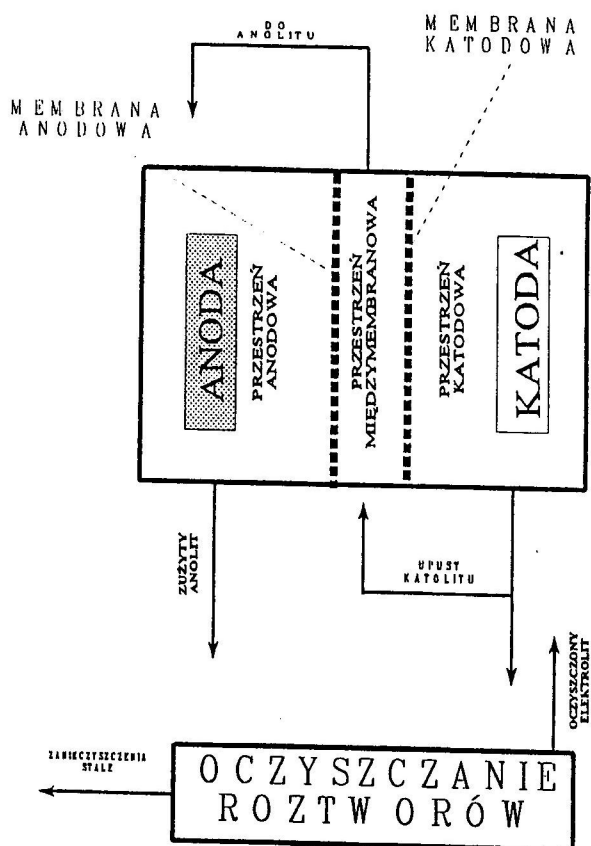
Elektrolizer stanowią panele utworzone z 17 anod i 18 katod oddzielonych przeponami. Panele są umieszczane w wannach wykonanych z włókna szklanego. Dno wanień jest koniczne i tam gromadzi się otrzymywana miedź. Przez elektrolizer przepływa prąd 50 000 A przy spadku napięcia 2,5 V. Katody są formowane z blachy miedzianej pokrytej gumą w ten sposób, że na ich powierzchni pozostają tzw. centra wzrostu. W ten sposób generuje się 500 000 aktywnych miejsc, w których miedź wydziela się w postaci dendrytów. Miedź z powierzchni katody jest periodicznie usuwana za pomocą noża czyszczącego i spada do konicznego dna wanny, skąd wyprowadzana jest w postaci pulpy. Produkt jest przemylany i suszony w warunkach zabezpieczających przed powietrzem. Anody są wykonane z siatki platynowej, pokrytej rutenem lub tlenkiem irydu. Membrany zapobiegające mieszaniu się katolitu i anolitu zastosowano takie, jak w przemyśle otrzymywania chloru.

Otrzymywanie kobaltu i niklu o wysokiej czystości ze złomów ich stopu przy zastosowaniu elektrolizera z podwójną membraną DMEC

US Bureau of Mines przedstawiło proces otrzymywania kobaltu i niklu o wysokiej czystości ze złomów „superalloy scrap” (SAS) (Redden 1992). W proponowanej metodzie zastosowano proces pirometalurgiczny w celu stopienia, nawęglenia i odlania z SAS anod. Następnie anody poddano przeróbce hydrometalurgicznej z zastosowaniem roztworów chlorkowych, stosując następujące operacje jednostkowe:

- elektroroztwarzanie anod w komorze anodowej elektrolizera,
- oczyszczania roztworu,
- elektroosadzanie kobaltu i niklu w przestrzeni katodowej elektrolizera DMEC.

Istotą proponowanego procesu jest zastosowanie elektrolizera z dwiema przepornami. Schemat elektrolizera DMEC przedstawiono na rysunku 3. Komory katodowa od anodowej są oddzielone ogólnie dostępnymi anionowymi membranami. Membrany tworzą trzecią komorę, tzw. membranową. Dzięki takiej konstrukcji elektrolizera zanieczyszczony anolit jest oddzielony od czystego roztworu katolitu.



Rys. 3. Schemat ideowy procesu DMEC z uwzględnieniem elektrolizera trójkomorowego

Zadaniem komory membranowej jest zbieranie zanieczyszczeń, które przenikają przez membranę od strony anolitu. W ustabilizowanych warunkach pracy elektrolizera gradient stężenia zanieczyszczeń na membranie od strony anolitu jest znaczny. Konsekwencją tego jest stosunkowo wysokie przenikanie zanieczyszczeń do komory membranowej. Zanieczyszczenia z komory membranowej są wyprowadzane przez strumień przepływającego przez nią zużytego katolitu. Ten prosty zabieg powoduje, że zanieczyszczenia nie docierają do membrany oddzielającej komorę kotodową i dzięki temu katolit jest utrzymywany w stanie czystym.

Istotą procesu przebiegającego w DMEC jest także jego energooszczędność. Ta sama energia elektryczna, która jest zużywana na osadzanie metalu na katodzie, pozwala na roztwarzanie anody z „superalloy scrap” (proces anodowego elektroługowania).

Elektrowydziałanie kobaltu prowadzono na katodach stalowych z roztworu po reekstrakcji kobaltu. Katodowa gęstość prądu wynosiła 430 A/m^2 , spadek napięcia na elektrolizerze 4,6 V, a stężenie kobaltu w katolicie $56 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$. Osiągnięto 94% atomową wydajność prądową przy zużyciu energii 4,4 kWh/kg wyprodukowanego metalicznego kobaltu.

Elektrowydziałanie ołowiu z roztworów chlorkowych

If the winning of lead from aqueous lead chloride-containing electrolytes could be adequately developed, the ferric chloride route for lead hydrometallurgy may be a very satisfying process from the point of view of environmental impact and workplace hygiene, as well as economic viability. Autorem tego stwierdzenia, wygłoszonego na 22nd Annual Hydrometallurgical Meeting of the Metallurgical Society of the CIM, jest Ernest Peters, autorytet w dziedzinie hydrometalurgii, profesor na Uniwersytecie British Columbia (Peters 1992).

Rozwiązanie problemu zarówno odzysku, jak i utylizacji ołowiu zawartego w surowcach naturalnych, półproduktach czy odpadach, będzie wyzwaniem dla technologów przełomu wieku. Zastąpienie metod hutniczych przerobu surowców ołowionośnych metodami hydrometalurgicznymi uwolni środowisko naturalne od skażenia związkami ołowiu, tak groźnymi dla zdrowia człowieka.

O ile wylugowanie ołowiu zawartego w jego naturalnych i wtórnych surowcach nie sprawia zasadniczych problemów (Lee 1986; Gonzalez-Dominguez 1991), o tyle opracowanie skutecznej metody wydzielenia go z roztworu w postaci użytecznej jest ciągle sprawą otwartą.

Jednym ze sposobów wydzielenia ołowiu z roztworu chlorkowego jest metoda elektrolizy (Demarthe 1980) z zastosowaniem elektrolizera przeponowego. W elektrolizerze na katodach tytanowych, przy gęstości prądu 600 A/m^2 , wydzielą się zanieczyszczony proszek ołowiu (anody wykonane z grafitu). Z powodu niskiej rozpuszczalności chlorku ołowiu do uzyskania ołowiu w postaci litej nie można stosować gęstości prądu wyższej niż 100 A/m^2 . Elektrolizę przy wyższych gęstościach prądu

można prowadzić w obecności czynników kompleksujących, zwiększających rozpuszczalność $PbCl_2$.

Odzysk ołowiu ze zużytych akumulatorów i innych surowców wtórnych ołowiu, w których jest on zawarty jako $PbSO_4$, PbO_2 , PbO , Pb , może przebiegać na drodze hydroelektrometalurgicznej, na co wskazuje znaczna liczba powstałych instalacji pilotowych. Proces elektrowydzielania ołowiu jest prowadzony z roztworów kwasu fluorokrzemianowego lub fluoroboranowego w obecności pewnych substancji chemicznych obniżających nad napięcie wydzielania tlenu. Stosowane są także metody, w których do rozpuszczania ołowiu i jego związków używa się roztworów amoniaku i siarczanu amonowego, z których ołów wydzielą się elektrolitycznie w postaci gąbki (Prengaman 1995).

PODSUMOWANIE

Dokonany przegląd metod hydroelektrometalurgicznych wskazuje na ogromny postęp, jaki dokonał się w ostatnim dwudziestolecu w doskonaleniu procesów elektrowydzielania metali z roztworów po hydrometalurgicznej przeróbce cennych metalonośnych surowców, półproduktów i odpadów. Powyższe źródła metali, z uwagi zarówno na specyficzne właściwości, jak i możliwość degradacji środowiska naturalnego, nie powinny być, a wręcz nie mogą być, przerabiane tradycyjnymi metodami hutniczymi. Jednostkowe operacje hydrometalurgiczne przebiegające z udziałem prądu powinny być stosowane do:

- elektrowydzielania metali z roztworów chlorkowych; roztwory chlorkowe są skutecznym czynnikiem roztwarzającym wiele surowców, półproduktów i odpadów zawierających cenne metale, od tych nieszlachetnych, np. nikiel, kobalt, ołów, po miedź, złoto i platynowce,

- elektroroztwarzania surowców metalonośnych w przestrzeniach anodowych elektrolizerów przeponowych, równocześnie z procesem katodowego wydzielania tych metali z roztworów potrawiennych; pozwala to na wykorzystanie energii procesu anodowego, niejednokrotnie bezpowrotnie traconej (np. odzysk niklu i kobaltu ze stopów).

Metody elektrochemiczne powinny być wykorzystane do utylizacji odpadów zawierających szczególnie toksyczne metale, takie jak: ołów, arsen, kadm. Pierwiastki te towarzyszą krajowym rudom miedzi, cynku i tym surowcom, w których są spodziewane opłacalne zawartości metali szlachetnych (złota i platynowców).

Stosowanie nowoczesnych procesów elektrochemicznych przebiegających w elektrolizerach o niekonwencjonalnej konstrukcji, w celu odzysku cennych metali lub unicestwiania związków metali toksycznych, powinno być wyzwaniem dla badaczy i decydentów w najbliższych latach prowadzących do XXI wieku.

LITERATURA

- DEMARTHE J. M., GORGEAUX A. (1980), *Hydrometallurgical treatment of lead concentrates*, w: J. M. Cigan, T. S. Mackey and T. J. O'Keefe (eds) *Lead-Tin-Zinc '80*, AIME Symposium Volume, Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pa, 1980, s. 426–454.
- EVERETT P. K., MOYES A. J. (1992), *The Intec copper process, Extractive metallurgy of gold and base metals*, Kalgoorlie, 26–28 October.
- GONZALEZ-DOMINGUEZ J. A., PETERS E., DRESINGER D. B. (1991), *The refining of lead by the Betts process*, J. Appl. Electrochem, 21, s. 189.
- GUPTA C. K., MUKHERJEE T. K. (1990), *Hydrometallurgy in extraction processes*, CRC Press, Vol. II, s. 185.
- KOZŁOWSKA-KOŁODZIEJ B. (1978), *Zastosowanie elektrolizy przeponowej do wydzielania czystej miedzi z roztworów*, Rudy Metale, (23), 8, s. 392.
- KUHN A. T. (1971), *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, Amsterdam.
- LEE A. Y., WETHINGTON A. M., COLE Jr. E. R. (1986), *Hydrometallurgical process for producing lead and elemental sulfur from galena concentrates*, US Bur. Mines, R. I. 9055.
- ŁĘTOWSKI F., KOŁODZIEJ B., CZERNECKI M., JĘDRZAK A., ADAMSKI Z. (1976), *New hydrometallurgical processing of the copper concentrate*, Hydrometallurgy, 29, s. 36.
- Oceny Międzynarodowej Grupy Studiów Miedzi, Rynki Zagraniczne, 1995, 33, s. 4.
- PŁOSKONKA A., WŁOCH J., ŚWIĆ E. (1994), „Bolesław” – Zakłady Górniczo-Hutnicze, Przedsiębiorstwo Państwowe, Rudy Metale, (39) 6, s. 169.
- PETERS E. (1992), *Hydrometallurgical process innovation*, Hydrometallurgy, 29, s. 431.
- PRENGAMAN R. D. (1995), *Recovering lead from batteries*, JOM, January, s. 31.
- REDDEN L. D., GREAVES J. N. (1992), *The technical and economic aspects of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy scrap utilizing a double-membrane electrolytic cell*, Hydrometallurgy, 29, s. 547.
- RZETCHOWSKA A. (1995), *Za dużo miedzi*, Rynki Zagraniczne, 58, s. 4.
- SUTTIL K. R. (1993), *SX Copper Burns Bright*, Eng. Min. J., (194) 12, s. 24.

Kołodziej B., Electrowinning of metals – hydroelectrometallurgical processes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 233–247, (Polish text)

The principles of the theory and practice of electrowinning of metals from aqueous solutions have been discussed. The following problems are presented: 1) the conventional processes of electrolysis of copper, zinc and gold (hydrometallurgical methods); 2) new trends in the improvements of electrowinning of metals; 3) the possibilities of using the hydrometallurgical methods for processing of ores and concentrates. Special attention was paid to the new methods of the winning of copper and lead from the chloride solutions.