ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIE 1998
Seria: GÓRNICTWO z. 238 Nr kol. 1399

Tadeusz BIESZCZAD
Uniwersytet Jagielloński, Kraków
Stanisława SANAK - RYDLEWSKA
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

# WSTĘPNE BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM ELEKTROLIZY DO USUWANIA OŁOWIU I MIEDZI Z ROZTWORÓW POTRAWIENNYCH

**Streszczenie.** W artykule zamieszczono wyniki badań laboratoryjnych usuwania jonów miedzi i ołowiu z octanowych roztworów potrawiennych. Eliminację tych form jonowych wykonywano metodą elektrolizy. Podano wyniki elektrolizy roztworów uzyskane w różnych warunkach prowadzenia tego procesu, a mianowicie: przy stałym potencjale, przy stałym prądzie oraz z roztworów amoniakalnych. Elektroliza z roztworów amoniakalnych umożliwia otrzymanie odpadowego roztworu o znacznie obniżonych stężeniach miedzi i ołowiu.

# THE PRELIMINARY INVESTIGATION ON THE USAGE OF ELEKTOLYSIS FOR REMOVAL OF THE LEAD AND COPPER IONS FROM THE POST - LEACHING SOLUTIONS

**Summary.** In this paper the results of the laboratory investigations on the copper and lead ions removal from the acetic post-leaching solutions are presented. For elimination of above ions the electrolysis is proposed. The results of electrolysis carried out at various coditions (at constant potential, constant current, electrolysis from the ammonia solutions enables to obtain the waste solutions containing mach lower concentration of copper and lead.

## Wprowadzenie

Jednym z wielu sposobów służących do wydzielania metali z roztworów otrzymywanych w trakcie hydrometalurgicznej przeróbki surowców metalicznych lub z roztworów odpado-

wych w różnego rodzaju procesach technologicznych (w szczególności w procesach galwanicznych) jest wykorzystanie procesu elektrolizy.

Elektrolityczne wydzielanie metali najczęściej prowadzone jest z roztworów kwaśnych o stosunkowo wysokim stężeniu elektroosadzanego metalu i elektrolitu podstawowego, w obecności innych substancji wpływających na jakość osadzanego na katodzie metalu i wydajność prądową procesu. Typowym przykładem praktycznego wykorzystania procesu elektrolizy w takich układach jest elektrowydzielanie miedzi z roztworów po ługowaniu kwasem siarkowym rud miedzi oraz cynku z roztworów powstałych w hydrometalurgicznej przeróbce rud cynkowych [1, 2]. Przełomem w regeneracji roztworów o bardzo niskiej zawartości metali może być zastosowanie elektrod z tkaniny z włókna węglowego [3].

Znacznie rzadziej stosowane w praktyce jest elektroosadzanie metali (głównie miedzi) z roztworów amoniakalnych. Zagadnieniu temu poświęcono kilka prac [4 - 6], w których badano wpływ gęstości prądu katodowego, stężenia amoniaku, stężenia jonów miedzi, temperatury i warunków hydrodynamicznych na wydajność procesu elektroosadzania i jakość osadu.

O możliwości otrzymania metalu w procesach elektrolizy decyduje jego położenie w szeregu napięciowym, w którym metale są sklasyfikowane według wartości potencjałów normalnych w stosunku do wartości potencjału normalnej elektrody wodorowej. Umownie przyjęto potencjał tej elektrody równy zero. Normalne potencjały elektrodowe $Me/Me^{n+}$ podano w tabeli 1.

Tabela 1

Normalne potencjały elektrodowe niektórych metali względem normalnej elektrody wodorowej w roztworach wodnych w 298 K

| Metal | Potencjał elektrody [V] | Metal | Potencjał elektrody [V] |
|---|---|---|---|
| $Au/Au^{3+}$ | 1,50 | $Ni/Ni^{2+}$ | -0,250 |
| $Pt/Pt^{2+}$ | 1,20 | $Co/Co^{2+}$ | -0,277 |
| $Pd/Pd^{2+}$ | 0,987 | $Cd/Cd^{2+}$ | -0,403 |
| $Ag/Ag^{+}$ | 0,799 | $Fe/Fe^{2+}$ | -0,440 |
| $Cu/Cu^{2+}$ | 0,337 | $Cr/Cr^{3+}$ | -0,740 |
| $H_2/2H^{+}$ | 0,000 | $Zn/Zn^{2+}$ | -0,763 |
| $Pb/Pb^{2+}$ | -0,126 | $Mn/Mn^{2+}$ | -1,180 |
| $Sn/Sn^{2+}$ | -0,136 | | |

Na stałych elektrodach łatwo wydzielają się te metale, których potencjały mają wartości dodatnie, takie jak: srebro, miedź. Przy wydzielaniu metali o ujemnych potencjałach może

następować równoczesne wydzielanie się gazowego wodoru. Czasami można tego uniknąć wykorzystując zjawisko nadnapięcia wydzielania wodoru na elektrodach stałych. Jednym z najmniej szlachetnych metali, jaki można wydzielić elektrolitycznie z roztworów wodnych, jest mangan. Jeszcze mniej szlachetne metale można wydzielać na katodzie rtęciowej w postaci amalgamatów, a dalsze metale można wydzielać z ciekłych stopów solnych.

Proces elektrolizy zależy od szeregu czynników, takich jak: rodzaj elektrolitu, stężenie jonów wydzielanego metalu, pH roztworu, temperatura elektrolitu, obecność substancji wpływających na uziarnienie, kształt kryształów i czystość uzyskiwanego metalu. Wydajność prądowa elektrolizy, definiowana jako stosunek ilości elektryczności potrzebnej w procesie, zgodnie z prawem Faradaya, do ilości faktycznie zużytej, zależy od gęstości prądowej i temperatury. Wraz ze wzrostem gęstości prądowej rośnie uziarnienie osadów katodowych, które w tych warunkach powstają szybciej i mogą tworzyć się w postaci proszku. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie przewodności roztworu, dyfuzji, konwekcji oraz zmianę polaryzacji elektrod. Duża szybkość wydzielania metalu na katodzie powoduje zmniejszenie się jego stężenia w pobliżu tej elektrody. Przy dużych gęstościach prądowych wzmaga się polaryzacja stężeniowa, a to powoduje wzrost zużycia energii na jednostkę produktu. Dodatkowo może wystąpić zwiększone wydzielanie wodoru, co w niektórych przypadkach powoduje większą kruchość otrzymywanego metalu. Polaryzacja czasami jest zjawiskiem korzystnym, np. nieodzowne jest jednoczesne wydzielanie wodoru przy katodowanym otrzymywaniu czystego chromu z jego siarczanowych roztworów.

Nadnapięcie wydzielania wodoru rośnie z gęstością prądową, zmienia się w zależności od materiału katody i charakteru powierzchni. Nadnapięcie wydzielania wodoru rośnie ze wzrostem gładkości powierzchni katody i jest szczególnie duże na metalach o niskiej temperaturze topnienia (Bi, Pb, Hg). Nadnapięcie wydzielania wodoru na elektrodach z różnych materiałów rośnie w szeregu:

$$Pt < Au < Fe < grafit < Ag < Ni < Zn < Al. < Hg < Bi < Pb$$

Dla wydajności prądowej procesów anodowych ważne znaczenie ma nadnapięcie wydzielania tlenu lub innych gazów na anodzie. Nadnapięcie wydzielania tlenu podlega podobnym zależnościom, co wydzielanie wodoru.

Polaryzację procesów elektrodowych można obniżyć m.in. przez: wprowadzenie do roztworów elektrolitów substancji powierzchniowo aktywnych, koloidów, zmiany pH, temperatury, gęstości prądowej itp.

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Do badań elektrochemicznych zastosowano wodne roztwory, jakie otrzymano po trawieniu octanem amonu próbki zawierającej miedź i ołów. Stężenie odczynnika ługującego wynosiło 10% i 40% . Dla czystych roztworów po ługowaniu octanem amonu o stężeniu 40% (próbka 1) i 10% (próbka 2) wykonano katodowe krzywe polaryzacji przy szybkości przemiatania potencjału równej 400 mV/min. Następnie wykonano elektrolizę roztworów przy stałym potencjale, elektrolizę przy stałym natężeniu prądu oraz elektrolizę z roztworów, których skład regulowano amoniakiem. Stabilizowany potencjał lub prąd uzyskiwano przy pomocy zasilacza stabilizowanego typu 5351 (UNITRA UNIMA). Elektrody stanowiły dwie blaszki ze stali nierdzewnej o powierzchni czynnej około 11 $cm^2$.

Celem tych doświadczeń było określenie najkorzystniejszych warunków wydzielania miedzi i ołowiu z roztworów potrawiennych zawierających wspomniane metale oraz określenie możliwości regeneracji czynnika ługującego.

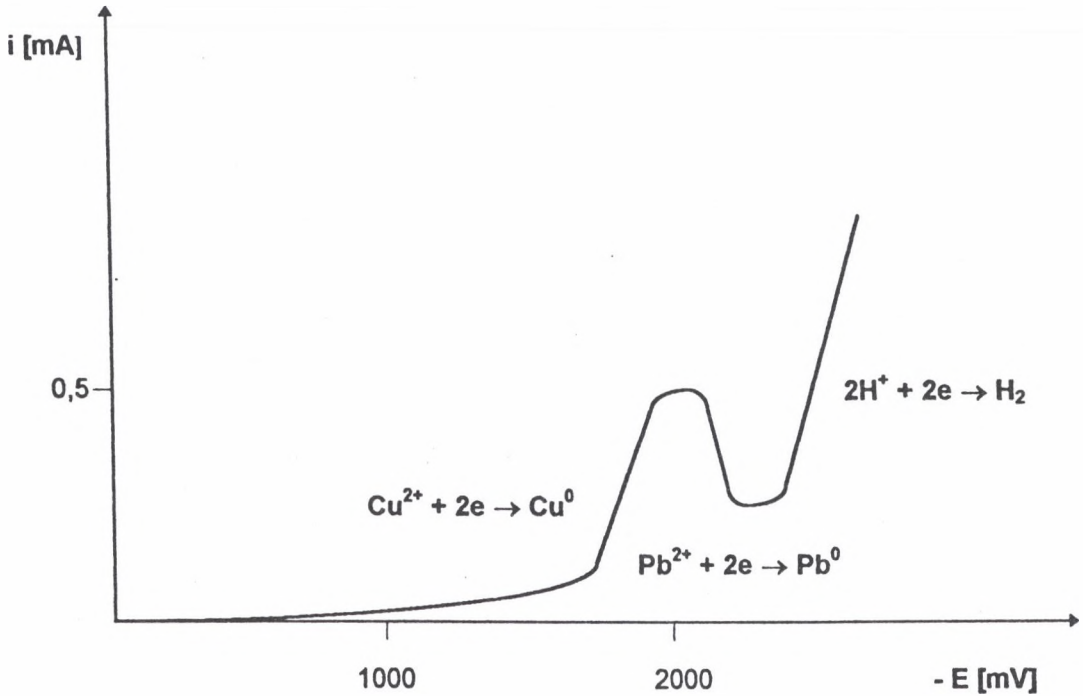
## 3. Omówienie wyników badań

### *3.1. Zastosowanie metod elektrochemicznych do eliminacji miedzi i ołowiu z roztworów po ługowaniu z możliwością regeneracji octanu amonu*

Roztwory po ługowaniu próbek zawierających miedź i ołów octanem amonu zawierają około 0,8 $mg/cm^3$ miedzi i około 0,15 $mg/cm^3$ ołowiu. Stężenia tych jonów są bardzo wysokie, jeśli roztwory po ługowaniu traktować jako wody odpadowe, natomiast są one niskie w stosunku do roztworów, z których elektrolitycznie otrzymuje się te pierwiastki [1, 2, 7-10].

Niniejsze badania mają dać odpowiedź na pytanie, czy możliwe jest elektrochemiczne usuwanie miedzi i ołowiu z roztworów po ługowaniu z równoczesnym odzyskiem substancji ługującej.

Podstawowym celem pracy było takie przeprowadzenie eksperymentów, aby nie wprowadzać do układu żadnych dodatkowych substancji, mogących w dalszych etapach komplikować regenerację roztworów ługujących.




Rys.1. Katodowa krzywa polaryzacji. Roztwór nr 2 po ługowaniu ołowiu, elektrody ze stali nierdzewnej
Fig.1. The cathode polarisation curve. Solution Nr 2 after leaching of lead; electrodes made of stainless steel

W pierwszej kolejności wykonano elektrolizy z czystych roztworów po ługowaniu 40% (próbka 1) i 10% (próbka 2) octanem amonu. Stosowano elektrolizę przy stałym potencjale i przy stałym prądzie.

W celu przybliżonego określenia warunków elektrolizy wykonano katodowe krzywe polaryzacji w roztworach po ługowaniu, oznaczonych numerami 1 i 2. Jako elektrody stosowano blaszki ze stali nierdzewnej. W obu roztworach uzyskano podobne krzywe polaryzacji (rys. 1), na których widać dwa skoki prądu. Pierwszy związany jest z wydzieleniem metalicznej miedzi i prawdopodobnie równoczesnym wydzielaniem ołowiu, natomiast drugi jest związany z wydzielaniem gazowego wodoru. Na krzywej polaryzacji nie uzyskano rozdzielenia fal związanych z oddzielnym wydzielaniem miedzi i ołowiu, chociaż różnica ich potencjałów normalnych jest rzędu 0,46 V. Być może jest to spowodowane dużą różnicą stężeń obu metali, specyficznym składem roztworu i niedostateczną czułością pomiaru. Potencjał rozkładu jonów $Cu^{2+}$, odczytany z wykresu, wynosi około 1,7-1,8 V, natomiast maksymalny prąd dla tego procesu występuje przy około 2,0 V.

### *3.2. Elektroliza roztworów 1 i 2 przy stałym potencjale*

Wszystkie elektrolizy przeprowadzono z roztworów o objętości 50 $cm^3$, stosując elektrody ze stali nierdzewnej, oddalone od siebie o około 2 cm. Powierzchnia czynna elektrod wynosiła około 11 $cm^2$. Elektrolizę prowadzono przy stałej, stabilizowanej różnicy potencjałów równej 2,0 V. Uzyskane wyniki pomiarów zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki elektrolizy roztworu przy stałym potencjale

| Lp. | Roztwór | Czas elektrolizy [min] | $C_{Cu}$ przed elektrolizą [mg/cm$^3$] | $C_{Cu}$ po elektrolizie [mg/cm$^3$] | $C_{Pb}$ przed elektrolizą [mg/cm$^3$] | $C_{Pb}$ po elektrolizie [mg/cm$^3$] | Wymuszony prąd elektrolizy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 270 | 0,87 | 0,23 | 0,16 | 0,04 | ok. 26 mA |
| 2 | 2 | 270 | 0,78 | 0,39 | 0,13 | 0,05 | ok. 5 mA |

W przypadku roztworu nr 2 nie obserwowano widocznego wydzielania się wodoru na katodzie. Stężenie miedzi spada dwukrotnie, a stężenie ołowiu prawie trzykrotnie. W doświadczeniu tym uzyskano najwyższą wydajność prądową, w przeliczeniu na ilość wydzielonej miedzi i ołowiu, bliską 80%.

W przypadku zaś roztworu nr 1 uzyskano czterokrotne spadki stężenia zarówno miedzi, jak i ołowiu, jednak na katodzie zachodziło równoczesne wydzielanie wodoru, co jest niekorzystne dla wydajności prądowych procesu. Wyższy niż w pierwszym przypadku wymuszony prąd elektrolizy jest wynikiem elektrodowej redukcji jonów wodorowych.

### *3.3. Elektroliza roztworów 1 i 2 przy stałym prądzie*

Stosując to samo naczynie elektrolityczne i te same elektrody, prowadzono elektrolizę 50 $cm^3$ roztworu 1 i 2 przy stałym natężeniu prądu, równym 0,2, co odpowiada gęstości prądu około 2,2 $A/dm^2$. Wyboru takiej wartości prądu dokonano opierając się na danych dotyczących przemysłowego elektrochemicznego otrzymywania miedzi. Wyniki pomiarów zebrano w tab. 3.

Tabela 3

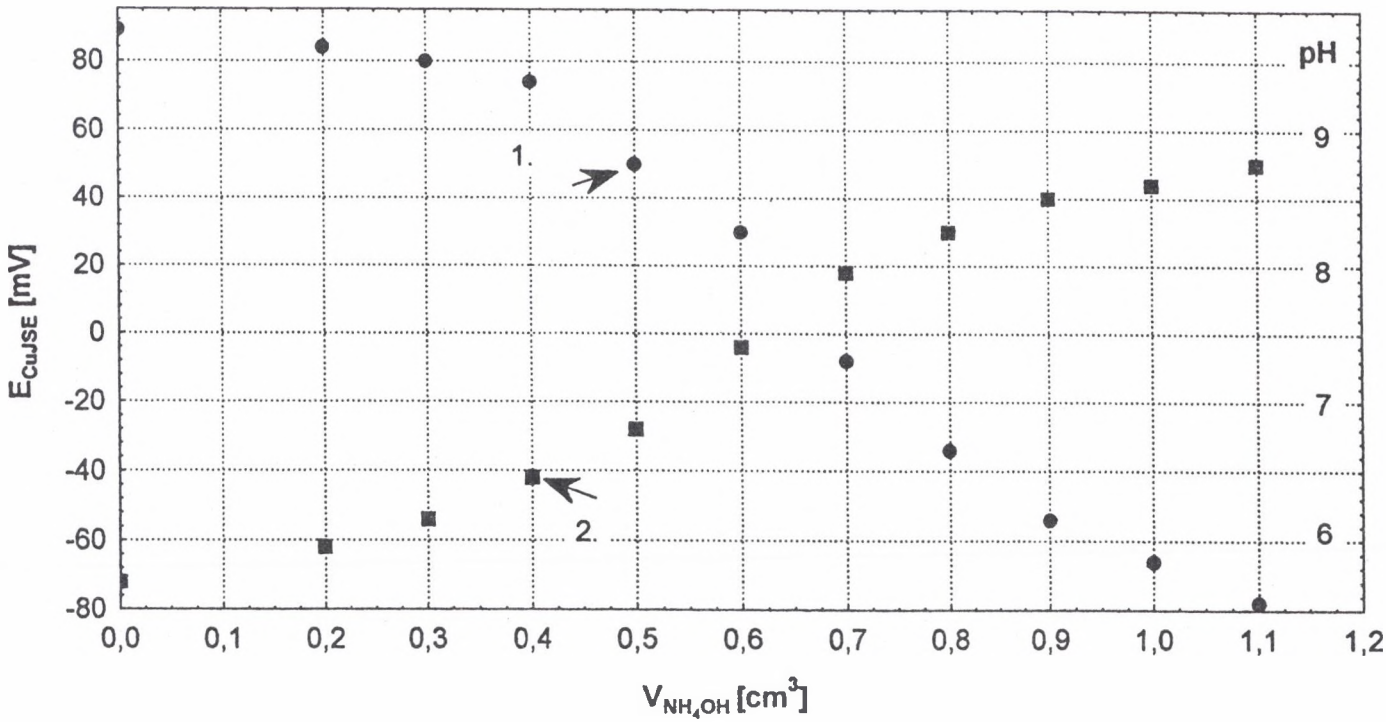
Wyniki elektrolizy roztworu przy stałym prądzie

| Lp. | Roztwór | Czas elektrolizy [min] | $C_{Cu}$ przed elektrolizą [mg/cm$^3$] | $C_{Cu}$ po elektrolizie [mg/cm$^3$] | $C_{Pb}$ przed elektrolizą [mg/cm$^3$] | $C_{Pb}$ po elektrolizie [mg/cm$^3$] | Wymuszony prąd elektrolizy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 120 | 0,87 | 0,11 | 0,16 | 0,02 | ok. 3,0 V |
| 2 | 2 | 75 | 0,78 | 0,16 | 0,13 | 0,03 | ok. 3,4 V |

W obu przypadkach wysoka wartość prądu powoduje szybkie obniżenie stężenia jonów miedzi i ołowiu w roztworze, równocześnie jednak występuje w układzie niekorzystne, zachodzące w znacznym stopniu, współwydzielanie wodoru. Optymalizując warunki elektrolizy przy stałym prądzie, należałoby przede wszystkim zmniejszyć gęstość prądową w układzie tak, aby w dużej części ograniczyć przebieg reakcji redukcji jonów wodorowych.

### *3.4. Elektroliza z roztworów amoniakalnych*

Przedstawione wyżej badania dotyczyły roztworów uzyskanych bezpośrednio po ługowaniu, bez dodatkowego wprowadzania jakichkolwiek innych substancji, czyli roztworów, które do tej pory nie były badane elektrochemicznie. Znany jest natomiast proces wydzielania miedzi z roztworów amoniakalnych. Dlatego też wykonano próby bezpośredniego przeprowadzenia roztworów 1 i 2 w roztwory amoniakalne, które następnie poddawano elektrolizie. Roztwory amoniakalne przygotowywano w ten sposób, że 50 $cm^3$ roztworu 1 lub 2 zadawano




Rys.2. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego 50 cm$^3$ roztworu 2 stężonym amoniakiem
1 – miedziowa elektroda jonoselektywna, 2 – elektroda szklana
Fig.2. The curves of potentiometric titration of 50 cm$^3$ of solution Nr 2 by concentrated ammonias
1 - copper ion selective electrode, 2 - glass electrode

stężonym amoniakiem aż do osiągnięcia ciemnogranatowej barwy, a następnie dopełniano do 100 $cm^3$, po czym roztwór przesączono. Dla roztworu 2 zadawanie amoniakiem przeprowadzono w sposób kontrolowany, mierząc zmiany pH i zmiany potencjału miedziowej elektrody jonoselektywnej. Uzyskane krzywe miareczkowania przedstawiono na rysunku 2. Na krzywych widać tylko jeden punkt przegięcia, będący wynikiem reakcji kompleksowania jonów miedzi (II) zgodnie z reakcją:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = \{Cu(NH_3)_4\}^{2+}$$

Stężenie miedzi w przygotowanych do elektrolizy roztworach amoniakalnych jest dokładnie dwukrotnie niższe niż w roztworach wyjściowych.

Interesujący z praktycznego punktu widzenia jest spadek stężenia ołowiu w roztworach amoniakalnych. Uwzględniając dwukrotne rozcieńczenie roztworów wyjściowych, w roztworze 2 stężenie ołowiu spada z 0,065 mg/$cm^3$ do 0,02 mg/$cm^3$, a w roztworze 1 z 0,08 mg/$cm^3$ do 0,05 mg/$cm^3$. Prawdopodobnie ołów wytrąca się częściowo w postaci $Pb(OH)_2$, a częściowo pozostaje w roztworze w postaci hydroksykompleksów typu $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_{2\ aq}$, $Pb(OH)^{3-}$, $Pb_2(OH)^{3+}$.

50 $cm^3$ amoniakalnego roztworu, otrzymanego z roztworu wyjściowego 2, poddano elektrolizie przy stałym napięciu 2,0 V, przez okres 240 minut (średni wymuszony prąd wynosi około 4 mA). W takich warunkach stężenie miedzi w roztworze spada z 0,38 mg/$cm^3$ do 0,20 mg/$cm^3$, a stężenie ołowiu z 0,02 mg/$cm^3$ do 0,01 mg/$cm^3$.

Bardziej obiecujące wyniki uzyskano prowadząc elektrolizę amoniakalnego roztworu, uzyskanego z roztworu wyjściowego 1, przy stałym natężeniu prądu równym 30 mA w czasie 300 minut. Prąd elektrolityczny dobrano tak, aby proces wydzielania wodoru na katodzie przebiegał w niewielkim stopniu. W takich warunkach stężenie miedzi spada z 0,44 mg/$cm^3$ do 0,06 mg/$cm^3$, natomiast ołowiu z 0,05 mg/$cm^3$ do wartości niższej od 0,001 mg/$cm^3$. Stosowanie roztworów amoniakalnych jest korzystne również ze względu na możliwość łatwego odzysku octanu amonowego drogą odmiareczkowania nadmiaru amoniaku roztworem kwasu octowego oraz możliwość stworzenia zamkniętego obiegu roztworów.

## 4. Podsumowanie

Wykonane badania rozpoznawcze nad możliwością elektrochemicznego wydzielania metali z roztworów potrawiennych wykazały celowość prowadzonych eksperymentów. Świadczą o tym efekty znacznego obniżenia stężenia metali w roztworach po elektrolizie, np. miedzi z 0,44 mg/cm$^3$ do 0,06 mg/cm$^3$; zaś ołowiu z około 0,05 mg/cm$^3$ do 0,001 mg/cm$^3$.

Możliwe jest przeprowadzenie (za pomocą stężonego amoniaku) roztworu po ługowaniu w roztwór amoniakalny, przy dokładnej kontroli tego procesu przez pomiar potencjału miedziowej elektrody jonoselektywnej lub pomiar pH, w wyniku czego znaczna część jonów $Pb^{2+}$ ulega wytrąceniu, a następnie poddanie go elektrolizie.

Na podstawie doświadczeń elektrolizy badanego roztworu przy stałym prądzie widoczny jest optycznie spadek stężenia miedzi (odbarwianie się roztworu), co może być wykorzystane do praktycznej kontroli przebiegu procesu elektrowydzielania miedzi z roztworów amoniakalnych.

Poelektrolityczne roztwory amoniakalne, doprowadzone kwasem octowym do odpowiedniego pH, można ponownie wykorzystać jako roztwory ługujące.

W celu wytypowania optymalnych warunków utylizacji roztworów odpadowych o podanym składzie chemicznym należy wykonać dalsze doświadczenia, uwzględniające zróżnicowanie stężeń miedzi i ołowiu.

## LITERATURA

1. F. Łętowski, B. Kołodziej, S. Michalak, A. Kołek, M. Kuban: Sposób otrzymywania metali, zwłaszcza miedzi i cynku z siarczkowych koncentratów na drodze hydrometalurgicznej, PL. Patent 102407, 1978.
2. B. Kozłowska-Kołodziej: Zastosowanie elektrolizy przeponowej do wydzielania czystej miedzi z roztworów, Rudy, Metale, (1978), 23, 8, str. 392 – 395.
3. J. Przyłuski, A. Darkowski, M. Gabryszewski: Int. Conf. Recycl. Met. Proc., 2 nd 1994, pp. 397 – 402456.
4. N. A. Marczenko: Zh. Prikl. Chim., (1957), v. 30, 248.
5. W. D. Komkin, M. Ł. Piercovskij: Zh. Prikl. Chim., (1960), v. 33, 1215.

6. Z. Goerlich, J. Petlicki: Zeszyty Naukowe U J, Prace Chem., (1972), v. 312 (18), 295.
7. R. K. Paramguru, S. C. Sircar, S. K. Bose: Hydrometallurgy, (1981), p. 8, pp. 353 – 373.
8. H. R. Skwes: Australes. Inst. Min. Met. Proc., (1972), No 224, pp. 35 – 41.
9. P. R. Kruesi, Recovery of metals from sulfide ores through electrolytic dissociations, U. S. Patent 3, 673, 061, 1972.
10. B. Kołodziej: Elektrowydzielanie metali - procesy hydroelektrometalurgiczne, Fizyko-chemiczne Problemy Mineralurgii, (1996), 30, str. 233- 247.

**Abstract**

One of the methods which can be applied to remove metal cations from industrial wastes in electrolysis. This process is most often carried out in acide solutions of relatively high concentrations of the electrolysed metals. Electrolysis in ammonia solutions is applied less frequently, usually in electroplating procedures.

The course of an electrolysis process is influenced by the kind of the electrolyte, the concentration of the deposited metals, the pH of the solution, temperature and presence of substrances which influence the carrent efficiency and the quality of the metal deposition on the cathode.

In this paper we present preliminary results of an experimental study of electrolytic removal of lead and copperfrom acetic post-leaching solutions. The electrolysis was carried out at various conditions i.e. under constant potential, constant current and in ammonia solutions. In the latter case a waste solution of very low lead and copper concentrations was obtained. This solution, after being treated by acetic acid in order to bind free ammonia and achieve an appropriate pH value, may be reused for leaching.