

Andrzej JAROSIŃSKI
Politechnika Krakowska, Kraków

ELEKTROOSADZANIE KOBALTU Z ROZTWORÓW PO ANODOWYM ROZTWARZANIU STOPU Cu–Co–Fe–Pb

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad otrzymywaniem kobaltu z roztworów uzyskanych w procesie anodowego roztwarzania stopu Cu–Co–Fe–Pb. Wyznaczono wydajności prądowe i zużycie energii na jednostkę produktu dla różnych warunków elektrolizy i składu elektrolitu.

ELECTRODEPOSITION OF COBALT FROM SOLUTION AFTER ANODIC DISSOLUTION OF Cu–Co–Fe–Pb ALLOYS

Summary. In the paper the results of the laboratory tests of cobalt winning from solutions obtained in anodic dissolution of Cu–Co–Fe–Pb alloys. The current efficiency and energy consumption for some electrolysis conditions and electrolyte compositions were determined.

1. Wprowadzenie

Krajowe rudy miedzi mają charakter związków polimetalicznych. Z tych też względów pozyskiwanie z nich metali towarzyszących jest zagadnieniem ważnym zarówno z technologiczno-ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia. Zasadniczo składnik polimetaliczne można podzielić na trzy grupy:

- składniki cechujące się dobrą rozpuszczalnością w miedzi, przykładowo Ni, Au, Ag, które w procesie technologicznym przeróbki koncentratów miedziowych przechodzą aż do ostatnich faz procesu otrzymywania miedzi,
- składniki uciążliwe w procesie technologicznym, jak i dla środowiska naturalnego (As, Hg, F itp.),
- składniki, które do chwili obecnej nie są odzyskiwane, np. Co, Mo, a ich wpływ na proces technologiczny jest praktycznie nieznany. Ogólnie panuje pogląd, że składniki te nie zakłócają procesu technologicznego wytwarzania miedzi.

Przykładowo, w roku 1995 z rudami miedzi wydobyto 1430 Mg kobaltu, z czego 35% znalazło się w odpadach poflotacyjnych, około 1% w zużytych elektrolitach, a 64% koncentrowało się w składowanych żużlach konwertorowych. Zawartość kobaltu w powyższych żużlach pochodzących z pierwszego okresu konwertorowania kształtuje się w granicach 0,8 do 1,8% Co, natomiast z drugiego okresu 0,9 – 1,1% Co. Zawartość tego pierwiastka jest wyższa w żużlach konwertorowych niż w surowcach kobaltonosnych. Dlatego też podjęcie prac nad odzyskiwaniem kobaltu znajduje swoje uzasadnienie. Prace doświadczalne nad wydzieleniem kobaltu z żużli prowadzone są w dwóch kierunkach: metalurgia chlorków i redukcyjna metalurgia żużli. Koordynujący te badania Instytut Metali Nieżelaznych traktował oba kierunki równocześnie. Zagadnienia te omówiono w pracach [1,2]. Interesującym kierunkiem badań wydaje się także nasiarczanie żużli z wykorzystaniem do tego celu odpadów węglowych zawierających piryt. Jednym ze sposobów wydzielania składników z powyższych żużli jest ich redukcja za pomocą surówki żelaza. W wyniku tego procesu uzyskuje się stop Cu–Co–Fe–Pb, w którym zawartość kobaltu kształtuje się na poziomie około 10% Co. W pracy [2] przedstawiono wyniki nad anodowym roztwarzaniem powyższego stopu. Celem pracy jest ocena możliwości rozdzielania składników metodami elektrochemicznymi. Praca ta zawiera wycinek własnych badań doświadczalnych. Celem opisanych w tej pracy pomiarów było elektrolityczne wydzielanie kobaltu z roztworów otrzymanych w procesie anodowego roztwarzania stopu Cu – Co – Fe – Pb w roztworach kwasu siarkowego.

2. Warunki elektrochemicznego wydzielania metali

W praktyce przemysłowej często do wydzielania metali z roztworów po hydrometalurgicznej przeróbce surowców, półproduktów i odpadów stosuje się metodę elektrolizy lub cementacji. Wybór metody zależy od szeregu czynników, ale zasadniczym jest stężenie jonów metali w roztworze oraz ich położenie w szeregu napięciowym. Wartości niektórych standardowych potencjałów elektrod Me/Me^{n+} zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1
Potencjały standardowe wybranych metali względem normalnej elektrody wodorowej

Układ Me/Me^{n+}	Potencjał elektrody [V]
Cu/Cu^{2+}	0,337
$H_2/2H^+$	0,000
Pb/Pb^{2+}	- 0,126
Ni/Ni^{2+}	- 0,250
Co/Co^{2+}	- 0,277
Fe/Fe^{2+}	- 0,440
Zn/Zn^{2+}	- 0,763

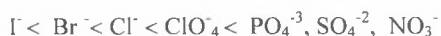
Zaletami powyższych metod w porównaniu z chemicznymi są prostsze rozwiązania technologiczne, lepsze wykorzystanie surowców, otrzymywanie produktów o dużym stopniu czystości czy selektywne wydzielanie metali w kolejności od najbardziej do najmniej szlachetnych. Ujemną stroną procesów elektrolizy jest duże zużycie energii elektrycznej. W związku z tym obserwuje się nowe trendy w procesach elektrowydzielania metali, które zmierzają do obniżenia kosztów kapitałowych i zużycia energii poprzez zmianę konstrukcji elektrolizerów,

modyfikację elektrod itd. [3]. Efektywność procesu cementacji zależy od pH roztworu i rośnie w przypadku, gdy nie wytracają się wodorotlenki lub zasadowe sole cementowanego metalu. Istotnym parametrem jest różnica potencjałów metali względem siebie i elektrody wodorowej. Do regeneracji rozcieńczonych roztworów ciekawym rozwiązaniem jest zastosowanie elektrod z tkaniny z włókna węglowego [4].

Elektroosadzanie metali prowadzi się zasadniczo z roztworów kwaśnych, sporadycznie z roztworów amoniakalnych [5,6]. Do parametrów wpływających na procesy elektrolitycznego wydzielania metali zalicza się: skład chemiczny i pH elektrolitu, stężenie wydzielanego jonu oraz jego postać, gęstość prądową, temperaturę czy obecność substancji aktywnych i koloidalnych, wpływających na wielkość ziaren i ich strukturę. Parametry te rzutują na wskaźniki ekonomiczne, takie jak wydajność prądowa oraz zużycie energii elektrycznej i jakość otrzymanego produktu. Wzrost gęstości prądowej prowadzi do otrzymywania osadów drobnociąnkowych, a w szczególnych przypadkach do wydzielania metalu w postaci proszku. Ze wzrostem temperatury obserwuje się obniżenie oporu elektrolitu, zmianę polaryzacji, konwekcji itp. Na ogół zjawiska polaryzacji są niepożądane, ponieważ powodują wzrost energochłonności procesu, ale w niektórych przypadkach umożliwia ona otrzymywanie określonych produktów, przykładowo otrzymywanie cynku z roztworów kwaśnych czy amalgamatu sodowego. Miarą polaryzacji jest nad napięcie, które dla elektroosadzanych metali jest zwykle niewielkie z wyjątkiem żelazowców. Nad napięcie wydzielania wodoru w istotny sposób zależy od gęstości prądowej, temperatury, rodzaju materiału katody oraz charakteru jej powierzchni. Jest to o tyle ważne, gdyż współwydzielanie wodoru z metalem obniża wydajność prądową. W zależności od rodzaju materiału, z którego wykonana jest katoda, nad napięcie wydzielania wodoru wzrasta zgodnie z następującym szeregiem:



natomiast nad napięcie wydzielania metali na katodzie w zależności od postaci anionowej różnie według przedstawionego poniżej szeregu:



Wydzielanie gazowych produktów na anodzie podlega podobnym zależnościom jak wydzielanie wodoru.

Z powyższych danych wynika, że dobór elektrod jest istotny z punktu widzenia wydajności energetycznej i zużycia energii w procesie elektroosadzania metali.

3. Przedmiot badań i warunki wykonania pomiarów

W naczyniu szklanym o pojemności 500 cm³ z mieszanym mechanicznym przeprowadzono badania nad elektroosadzaniem kobaltu. W elektrolizerze tym umocowano elektrody o powierzchni czynnej około 20 cm². Katoda była wykonana ze stali, natomiast anoda z ołowiu. Układ pomiarowy był termostatowany. Doświadczenia wykonano w temperaturze 25 i 50°C w warunkach potencjostatycznych. Elektrody zasilano prądem stałym z elektrolizera EP-4 o napięciu 4 V. Czas elektrolizy wynosił 60 minut. Po upływie 1 godziny elektrody przemywano wodą i alkoholem etylowym, suszono i ważono.

W badaniach stosowano roztwory o założonym początkowym stężeniu jonów kobaltu, które wynosiło 40 g/dm³, natomiast przeciętne stężenie jonów żelaza Fe(II) wynosiło

3,5 g/dm³. Żądane stężenie roztworu oraz jego pH uzyskiwano na drodze zobojętniania roztworu po anodowym roztwarzaniu stopu Cu–Co–Fe–Pb. Jako czynnika zobojętniającego użyto CoCO₃ i ługu sodowego. Roztwory stosowane w badaniach różniły się pH, które wynosiło od 5,0 do 3,5. Roztwory zawierały miedź w ilości 0,06 g/dm³, którą usuwano metodą cementacji przy użyciu metalicznego kobaltu w postaci zgranulowanej w ilości ponadstochiometrycznej – 1,2 ilości wynikających ze stechiometrii reakcji.

4. Wyniki i ich omówienie

Do usuwania miedzi z roztworów po neutralizacji stosowano kobalt z następujących powodów: nie zanieczyszczano elektrolitu obcym jonem oraz ze względu na dużą wartość stałej równowagi reakcji $\text{Cu}^{2+} + \text{Co} = \text{Cu} + \text{Co}^{2+}$ wynoszącą $1,69 \cdot 10^{21}$. Tak duża wartość wskazuje na praktycznie całkowite usunięcie jonów miedzi z roztworu.

Z potencjałów standardowych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że wraz z elektroosadzaniem kobaltu mogą się rozładowywać na katodzie jony wodorowe.

Do oceny procesu elektrolizy stosowano takie wskaźniki, jak wydajność prądową wyznaczaną z zależności:

$$W_p = m_r / m_t \cdot 100\% = m_r / kIt \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: W_p – wydajność prądowa (%), m_r – rzeczywista masa wydzielonego metalu (g), m_t – teoretyczna ilość wydzielonego kobaltu (g), k – równoważnik elektrochemiczny (g Co/Ah), I – natężenie prądu (A), t – czas elektrolizy (h),

oraz zużycie energii na jednostkę produktu, które określano ze wzoru:

$$Z = UIt / m_r \cdot 100 = U / k W_p \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: Z – zużycie energii na jednostkę produktu (kWh/kg), U – napięcie na elektrolizerze (V), pozostałe symbole jak we wzorze (1).

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wydajności prądowe i zużycie energii na jednostkę produktu dla badanych roztworów

Lp.	Elektrolizowany roztwór	Temperatura °C	Wydajność prądowa (%)	Z (kWh/kg)
1	1	25	74,6	4,878
2	1	50	84,2	4,322
3	2	25	72,5	5,019
4	2	50	78,0	4,665
5	3	25	71,3	5,103
6	3	50	73,8	4,931
7	W	25	85,2	4,271
8	W	50	90,0	4,043

1, 2 i 3 – roztwory o założonym składzie - 40g Co/dm³ i 3,5 g Fe/dm³ i różniące się pH, które wynosiło odpowiednio 5,0, 4,0 i 3,5, W – wzorcowy roztwór elektrolityczny

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że dla wszystkich badanych roztworów wydajności prądowe są wyższe dla roztworów elektrolizowanych w temperaturze 50°C niż w temperaturze 25°C. Wraz ze wzrostem kwasowości roztworów obserwuje się obniżenie wydajności prądowej w wyniku współwydzielania się wodoru na katodzie.

Po elektrolizie w badanych roztworach określano zawartość jonów żelaza. Stwierdzono, że stężenie omawianych jonów nie ulega zmianie w stosunku do ilości zawartej w roztworze przed elektrolizą. Świadczy to o tym, że w warunkach prowadzenia elektrolizy nie ma miejsca współwydzielanie jonów żelaza.

Dla celów porównawczych przeprowadzono elektrolizę roztworu wzorcowego, sporządzonego z odczynnikowego siarczanu kobaltu i zakwaszonego do pH 5 kwasem siarkowym. Wydajności prądowe dla procesu elektroosadzania kobaltu osiągają wartości najwyższe, odpowiednio dla temperatury 25°C – 85, 2%, 50°C – 90%. Powyższe dane wskazują, że obecność zanieczyszczeń w roztworze wpływa niekorzystnie na wskaźniki procesu elektrolizy. Jednostkowe zużycie energii zmienia się w przedziale 4,043 do 5,103 kWh/kg i jest tym niższe, im wyższa wydajność prądowa.

Należy podkreślić, że wszystkie osady otrzymane w przeprowadzonych doświadczeniach były zbliżone do postaci gąbczastej. Im niższa wydajność prądowa, tym luźniej przylegały do katody.

W trakcie procesu anodowego obok wydzielania tlenu przebiega reakcja roztwarzania ołowiu. Świadczą o tym wykonane analizy chemiczne. We wszystkich roztworach po elektrolizie stwierdzono obecność ołowiu na poziomie 3,5 do 5,8 mg/dm³; nieznaczne stężenie powyższego jonu zależy od warunków prowadzenia elektrolizy. Jak wynika z iloczynu rozpuszczalności siarczanu ołowiu w temperaturze 25°C wynosi $1,08 \cdot 10^{-8}$, co odpowiada stężeniu jonów ołowiu Pb(II) 20 mg/dm³. Stężenie jonów Pb(II) w elektrolicie powinno być niższe ze względu na wyższe stężenie jonów siarczanowych. Jest to zjawisko niekorzystne z uwagi na możliwość przechodzenia ołowiu do kobaltu katodowego.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań nad wydzieleniem kobaltu z roztworów po anodowym roztwarzaniu stopu Cu–Co–Fe–Pb stwierdzono, że istnieją realne możliwości otrzymywania kobaltu. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost wydajności prądowej oraz zmniejszenie zużycia energii elektrycznej. Zużycie to wynosiło od 4,043 do 5,103 kWh/kg. Wraz ze zmniejszeniem pH elektrolitu wyjściowego następuje spadek wydajności prądowej. Otrzymane osady katodowe były zbliżone do osadów gąbczastych.

LITERATURA

1. Jarosiński A., Kowalczyk J., Mazanek CZ.: Problem of cobalt recovery from Polish resources. Recyklace Odpadu II, Ostrava – Poruba, 27.11.1998.
2. Jarosiński A., Kowalczyk J., Mazanek Cz.: Wydzielanie kobaltu w toku przetwarzania polskich koncentratów miedzi, Materiały konferencyjne, Metalurgia miedzi – kierunki rozwoju”, Świeradów Zdrój, 20–22. 04. 1998
3. Kołodziej B.: Fizykochem. Probl. Mineral., 30, 233, 1996.

4. Bieszczad T., Sanak-Rydlewska S.: Z. Nauk. Pol. Śl., s. Górnictwo, 238,65, 1998.
5. Komkin W.D., Piercovskij M.L.: Zh. Prikl. Chim., 33, 1215, 1960.
6. Goerlich Z., Petlicki J.: Z. Nauk. UJ, Prace Chem., 18,295. 1972.

Recenzent: Dr Janusz Lekki

Abstract

Copper ores bear many other metallic elements besides copper and thus the recovery of metallic admixtures in them, particularly of nickel or cobalt is a problem of importance. This work contains a narrow fragment of own tests on obtaining the cobalt from Polish waste deriving from processing of copper concentrates. In this paper the results of the laboratory tests of the cobalt electrowinning from solutions obtained in anodic process of dissolution of Cu-Co-Fe-Pb alloys. The electrolyse was carried out at various conditions i.e. under constant potential. The current efficiency and energy consumption were determined.