

Stanisław WOLFF, Danuta BARON-HANKE,  
Mirosław ŻMUDA, Stefan ROJEK

Instytut Metali Nieżelaznych  
Politechnika Śląska

#### BADANIA NAD OPTIMALIZACJĄ PROCESU ELEKTORAFINACJI OŁOWIU

Streszczenie. Metoda elektrorafinacji Bettsa została zastosowana do rafinacji ołowiu o podwyższonej zawartości zanieczyszczeń. Ołów katodowy otrzymywany z wykorzystaniem tej metody nie odpowiada wymogom normy stawianym tego rodzaju produktom. Wykazuje on stopień zanieczyszczenia wielokrotnie wyższy niż dopuszczają normy. Autorzy podjęli badania nad wprowadzeniem takich zmian niektórych warunków elektrorafinacji (gęstość prądu, usuwanie szlamu anodowego, podwójna rafinacja), aby otrzymywany ołów katodowy swym składem ilościowym odpowiadał ołowiom w gat. Pb0 i Pb1.

#### 1. Wstęp

Światowy przemysł elektrorafinacji ołowiu opiera się głównie na technologii opracowanej w 1901 r. przez Bettsa. Proces ten polega na elektrolitycznym roztwarzaniu anod odlanych z ołowiu surowego i osadzeniu katodowym ołowiu o wysokim stopniu czystości.

Wszystkie zanieczyszczenia nie roztwarzające się w elektrolicie tworzą szlam anodowy [1 - 3].

Elektrolitem w tym procesie jest roztwór fluorokrzemianu ołowiu  $PbSiF_6$  oraz kwas fluorokrzemowy  $H_2SiF_6$  w różnym stosunku ilościowym. Próbowano wprowadzić również inne rodzaje elektrolitów, np. fluoroborany, fenylsulfoniary, nadchlorany itp. Nie znalazły one jednak praktycznego zastosowania ze względu na ich wysokie koszty oraz osiągnięte gorsze wskaźniki technologiczne. Proces elektrorafinacji ołowiu opracowany przez Bettsa był w niewielkim tylko stopniu unowocześniany, przez co stał się metodą mało konkurencyjną w stosunku do rafinacji ogniowej. W 1983 roku odbył się w Hamburgu międzynarodowy kongres poświęcony m.in. problemom elektrorafinacji tego metalu. Ustalono, że w perspektywie proces ten będzie automatyzowany i intensyfikowany. Przewiduje się budowę wanien elektrolitycznych pozwalających na uzyskanie rocznie 500 ton Pb o wysokim stopniu czystości.

Jako przykład zakładu zmodernizowanego podano jeden z zakładów w Japonii, gdzie z jednego elektrolizera o 44 katodach uzyskuje się 520 ton ołowiu rocznie [4].

## 2. Proces elektrorafinacji ołowiu w poszczególnych zakładach na świecie

Proces elektrorafinacji ołowiu w poszczególnych zakładach na świecie jest realizowany w dość różnorodnych warunkach.

Różne są:

- skład ilościowy elektrolitu,
- jego temperatura,
- szybkość cyrkulacji,
- napięcie międzyelektrodowe.

Warunki prowadzenia procesu są uzależnione od składu ilościowego i jakościowego ołowiu anodowego.

Otrzymywany w wyniku elektrorafinacji ołów katodowy w każdym z zakładów na świecie ma stopień czystości 99,99%, a w dwu zakładach w Trail oraz Takehara w Japonii nawet 99,999%. Skład jakościowy i ilościowy ołowiu poddawanego elektrorafinacji rzutuje również w konsekwencji na skład szlamu powstającego na anodach. Szczegółowe dane zostały przedstawione w pracach [5,6]. W kraju metoda elektrorafinacji została wprowadzona dla ołowiu wysokosrebrowego. Przeciętna zawartość srebra w ołowiu anodowym wynosi 1,5%. Jest to ilość nie spotykana w innych zakładach na świecie.

Proces jest prowadzony na zbudowanej w tym celu instalacji pilotowej. W projekcie zakładano, że stosowanie tej metody doprowadzi do:

- wysokiego stopnia odzysku srebra,
- uzyskania Pb-katodowego w gat. Pb0 i Pb1.

W praktyce tylko pierwsze z tych założeń zostało zrealizowane. Stopień odzysku srebra jest bowiem bardzo wysoki; z 1,5% w ołowiu anodowym do rzędu setnych procenta w ołowiu katodowym. Otrzymywany ołów katodowy nie odpowiada wymogom jakościowym stawianym tego rodzaju produktom. Wykazuje on stopień zanieczyszczenia wielokrotnie wyższy niż przewidują normy - i to nie tylko srebrem, ale również innymi metalami. Przeanalizowano skład ilościowy ołowiu katodowego za okres 1985 - 1986 rok. Zawartości ołowiu wahały się w granicach 99,92 - 99,97%, a zawartości poszczególnych zanieczyszczeń w rozpatrywanym okresie wynosiły:

As i Sn	- 0,001%
Sb	- 0,001 - 0,007%
Cu	- 0,003 - 0,0135%

Bi - 0,003 - 0,007%

Ag - 0,016 - 0,03%.

W porównaniu z wymogami PN-60/H-82201 ołów o czystości 99,92 - 99,97% mieści się w gat. Pb2 - Pb4N. Zgodnie z wymienioną normą ołów w gat. Pb0, Pb1 winien mieć następujący skład ilościowy [%].

Pb0: Pb-99,99 Ag,As,Sn,Sb,Cu,Fe,Zn-0,001 Bi-0,005

Pb1: Pb-99,98 Ag,As,Sn,Sb,Cu,Fe,Zn-0,001 Bi-0,01

W przypadku ołowiu z krajowej rafinerii zwraca również uwagę stosunkowo niska w porównaniu z innymi zakładami na świecie wydajność prądu - 91% oraz bardzo wysokie jednostkowe zużycie energii elektrycznej 432 kWh/t. W innych zakładach max 170 kWh/t.

### 3. Badania laboratoryjne

Autorzy pracy podjęli badania nad opracowaniem takich warunków prowadzenia procesu elektorafinacji ołowiu o wysokiej zawartości zanieczyszczeń, aby otrzymywany ołów katodowy odpowiadał wymogom normy dla ołowiu w gat. Pb0 i Pb1.

#### 3.1. Materiały do badań

Anody odlano z ołowiu o bardzo wysokiej zawartości zanieczyszczeń. Jego skład ilościowy wynosił [%].

Pb - 96,9

Ag - 2,34

Sb - 0,36

Cu - 0,25

Bi - 0,08

Elektrolit przemysłowy miał następujący skład [g/dm<sup>3</sup>];

Pb<sup>2+</sup> - 39,6

H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - 57,6

Jako dodatki powierzchniowo-czynne stosowano klej kostny i klutan.

#### 3.2. Metodyka badań

Warunki prowadzenia procesu:

Poj. wanny	1 dm <sup>3</sup>
Liczba katod	2
Liczba anod	1
Powierzchnia czynna katody = powierzchni czynnej anody	0,018 m <sup>2</sup>
Objętość elektrolitu	10 dm <sup>3</sup>

Elektrolit cyrkulował z taką szybkością, aby podobnie jak w warunkach przemysłowych, następowała jego całkowita wymiana w ciągu doby. Raz na dobę korygowano również jego skład ilościowy. Proces prowadzono przez 4 doby w temp. otoczenia. Po zakończonym procesie obliczano jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Katody płukano w strumieniu wody, suszono i przetapiano dla uśrednienia składu. Po przetopieniu naważkę ołowiu rozpuszczano w  $\text{HNO}_3$  1:3 i oznaczano na zawartość Ag, Cu, Bi, Sb metodą absorpcji atomowej na aparacie firmy Perkin - Elmer.

### 3.3. Wpływ gęstości prądu na stopień czystości ołowiu katodowego

Według wielu danych literaturowych [7-12] w przypadku znacznych zawartości zanieczyszczeń w ołowiu anodowym - aby uzyskać ołów katodowy o wysokim stopniu czystości - jego elektrorafinację powinno przeprowadzać się przy możliwie najniższych gęstościach prądu. W kraju proces elektrorafinacji prowadzi się przy gęstości  $160 \text{ A/m}^2$ . W pracy zaproponowano gęstości 110, 130, 150  $\text{A/m}^2$ . Wyniki zestawiono w tabl. 1 i 2.

Obniżenie gęstości prądu do  $130 \text{ A/m}^2$  pociągnęło za sobą również obniżenie poziomu poszczególnych zanieczyszczeń w ołowiu katodowym w porównaniu z danymi przemysłowymi. Najmniej korzystne wyniki uzyskano przy gęstości prądu  $150 \text{ A/m}^2$ . Zaobserwowano zwłaszcza wysoki poziom zawartości Cu i Bi. Jednocześnie przy gęstości prądu  $150 \text{ A/m}^2$  występuje wysokie w porównaniu z gęstościami 110 i  $130 \text{ A/m}^2$  jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Do dalszych badań wytypowano gęstość prądu  $130 \text{ A/m}^2$ .

### 3.4. Wpływ usuwania szlamu anodowego na stopień czystości ołowiu katodowego

Gromadzący się na anodach w trakcie procesu elektrorafinacji ołowiu szlam jest jedną z przyczyn ich polaryzacji. W celu zminimalizowania stopnia polaryzacji anod, a tym samym związanych z tym konsekwencji, w kolejnym etapie pracy zaproponowano przeprowadzenie prób elektrorafinacji z jednoczesnym usuwaniem raz na dobę szlamu anodowego. Proces prowadzono przy gęstościach prądu:

- $130 \text{ A/m}^2$  wytypowanej uprzednio w pracy
- $160 \text{ A/m}^2$  gęstość stosowana w krajowym przemyśle ołowiuwym.

Wyniki zestawiono w tabl. 3 i 4.

W przypadku stosowania gęstości prądu  $130 \text{ A/m}^2$  uzyskano ołów odpowiadający wymogom dla ołowiu w gat Pb0 i Pb1. W przypadku stosowania gęstości prądu  $160 \text{ A/m}^2$  obserwuje się podwyższoną zawartość miedzi. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że poddawany rafinacji ołów anodowy zawierał bardzo duże ilości miedzi 0,25% - niespotykano w praktyce przemysłowej.

Tablica 1

Wpływ gęstości prądu na jednostkowe zużycie energii elektrycznej w procesie rafinacji ołowiu wysokosrebrowego

Nr próby	Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]	Napięcie [V]	Natężenie [A]	Czas [h]	Masy przed procesem [g]		Masy po procesie [g]		Wzrost masy kat. [g]	Ubytek masy anod [g]	Jednostkowe zużycie energii elektrycznej [kWh/kg Pb]	Uwagi
					kat.	anody	kat.	anody				
1	110	0,61	2	96	405	1289	1140	505	735	784	0,159	
2	130	0,64	2,3	96	435	1280	1283	358	849	922	0,166	
3	150	0,84	2,7	96	435	1435	1430	327	995	1108	0,219	

Tablica 2

## Wpływ gęstości prądu na stopień czystości ołowiu katodowego

Nr próby	Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]	Zawartość zanieczyszczeń w anodach [%]				Zawartość zanieczyszczeń w katodach [%]				Uwagi
		Ag	Cu	Sn	Bi	Ag	Cu	Sn	Bi	
1	110	2,34	0,25	0,36	0,08	0,002	0,003	0,002	-	
2	130	2,34	0,25	0,36	0,08	0,003	0,004	0,003	0,0005	
3	150	2,34	0,25	0,36	0,08	0,004	0,012	0,009	0,012	

Tablica 3

Wpływ usuwania szlamu z anod na jednostkowe zużycie energii elektrycznej  
w procesie rafinacji ołowiu wysokosrebrwego

Nr próby	Gęstość [A/m <sup>2</sup> ]	Natężenie [V]	Napięcie [A]	Czas [h]	Masy przed procesem [g]		Masy po procesie [g]		Wzrost masy kat. [g]	Ubytek masy anod. [g]	Jednostkowe zużycie energii elektrycznej [kWh/kg Pb]	Uwagi
					katoda	anoda	katoda	anoda				
4	130	0,5	2,3	96	350	1405	1233	502	883	903	0,125	
5	160	0,54	2,8		352	1446	1293	481	941	963		anoda urwała się przed upływem 4 doby

Tablica 4

Wpływ usuwania szlamu z anod na stopień czystości ołowiu katodowego

Nr próby	Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]	Zawartość zanieczyszczeń w anodzie [%]				Zawartość zanieczyszczeń w katodzie [%]				Uwagi
		Ag	Cu	Sb	Bi	Ag	Cu	Sb	Bi	
4	130	2,34	0,25	0,36	0,08	-	0,001	0,001	0,0004	
5	160	2,34	0,25	0,36	0,08	0,001	0,004	0,001	0,0007	anoda urwała się przed wpływem 4 doby



Tablica 5

Wpływ reelektrorefinacji na jednostkowe zużycie energii elektrycznej w procesie rafinacji ołowiu wysokosrebrowego

Nr próby	Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]	Napięcie [V]	Natężenie [A]	Czas [h]	Masy przed procesem [g]		Masy po procesie [g]		Wzrost masy kat. [g]	Ubytek masy anod. [g]	Jednostkowe zużycie energii elektrycznej [kWh/kg Pb]	Uwagi
					katoda	anoda	katoda	anoda				
6	130	0,55	2,3	96	363	1333	1244	446	881	887	0,139	

Tablica 6

Wpływ reelektrorefinacji na stopień czystości ołowiu katodowego

Nr próby	Gęstość prądu [A/m <sup>2</sup> ]	Zawartość zanieczyszczeń w anodzie [%]				Zawartość zanieczyszczeń w katodzie [%]				Uwagi
		Ag	Cu	Sb	Bi	Ag	Cu	Sb	Bi	
6	130	0,063	0,008	0,0135	0,014	-	0,001	0,001	0,0008	

W tabl. 3 zwraca również uwagę niską wartość napięcia na wannie (próby nr 4 i 5 - 0,5V i 0,54V) oraz niskie jednostkowe zużycie energii elektrycznej (pr. nr 4 - 0,125 kWh/kg Pb). Analogiczne wartości dla prób 2 i 3 (tabl. 1), gdzie nie przeprowadzano usuwania szlamu, wynoszą 0,64 V i 0,84 V oraz 0,166 kWh/kg Pb i 0,219 kWh/kg Pb. Świadczy to o minimalnym stopniu spolaryzowania anod w próbach 4 i 5 (tabl. 3).

### 3.5. Reelektrorefinacja ołowiu katodowego

Jako kolejny sposób na uzyskanie ołowiu katodowego o właściwym stopniu czystości zaproponowano jego podwójną elektrorefinację. Osad katodowy przetopiono i odlano z niego elektrodę, która w ponownym procesie rafinacji stanowiła anodę.

Do procesu pobrano osad katodowy o następujących ilościach poszczególnych zanieczyszczeń (w %):

Ag - 0,063    Cu - 0,00825    Sb - 0,0135    Bi - 0,014

Proces jego elektrorefinacji prowadzono przy gęstości prądu 130 A/m<sup>2</sup>. Wyniki zestawiono w tabl. 5 i 6.

Otrzymany osad katodowy nie zawierał Ag, a ilości Bi, Sb i Cu nie przekraczały dopuszczalnej dla gat. Pb0 i Pb1 normy (tabl. 6). Proces ten nie wymaga również zbyt dużych nakładów energetycznych. Jednostkowe zużycie energii elektrycznej wynosi 0,139 kWh/kg Pb. Jest to efekt niskiego stopnia polaryzacji anody - napięcie na wannie 0,55 V.

## 4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych prób elektrorefinacji ołowiu wysokosrebrowego o następującym składzie ilościowym (w %):

Pb - 96,9    Ag - 2,34    Cu - 0,25    Sb - 0,36    Bi - 0,08    stwierdzono że:

1. Dzięki obniżeniu gęstości prądu ze 160 do 130 A/m<sup>2</sup> uzyskano osad katodowy o następującym poziomie zanieczyszczeń (w %): Ag - 0,003; Cu - 0,004; Sb - 0,003; Bi - 0,0005. Jego skład był bardzo zbliżony do składu ołowiu w gat. Pb1, mimo że ołów anodowy zawierał o ok. 50% zanieczyszczeń więcej niż ołów poddawany elektrorefinacji w warunkach przemysłowych. Przy wyższym stopniu czystości ołowiu anodowego należy spodziewać się, że otrzymywany ołów katodowy będzie odpowiadał wymogom normy.

Prowadzenie procesu elektrorefinacji przy gęstości prądu 130 A/m<sup>2</sup> daje również określone efekty ekonomiczne. Jednostkowe zużycie energii elektrycznej obniża się z 423 do 166 kWh/t Pb.

2. W wyniku prowadzenia prób elektrorefinacji z jednoczesnym usuwaniem raz na dobę szlamu anodowego przy gęstości prądu 130 A/m<sup>2</sup> uzyskano osad katodowy w gat. Pb0. Takie prowadzenie procesu wpływa też na poprawę para-

metrów ekonomicznych w porównaniu z próbami bez usuwania szlamu. Odpowiednie wartości jednostkowego zużycia energii elektrycznej wynoszą 0,166 kWh/kg Pb i 0,125 kWh/kg Pb. (tabl. 1 pr. 2 i tabl. 3 pr. 4).

3. Pozytywne wyniki uzyskano również w przypadku poddawania ołowiu procesowi podwójnej elektrorafinacji. Otrzymywany ołów katodowy nie zawierał srebra, a poziom Cu, Sb i Bi nie przekraczał 0,001%.

Warunki laboratoryjne nie w pełni odpowiadają warunkom przemysłowym. Stąd konieczność sprawdzenia wyników pracy w większej skali.

#### LITERATURA

- [1] Mantell C.L., Elektrochemia przemysłowa, WNT, Warszawa 1965.
- [2] Benninghaff H., "Metal" 1971, t. 30, nr 4, s. 344-346.
- [3] Kozin L.F., Iwaniczenko N.J., "Z. prikl. chem." 1977, 750, nr 5, s. 1052-1057.
- [4] Jakobi J.S., Konferenzmaterialen - Hamburg 20-22.10.1983, s. 11-20.
- [5] Pajek I. i in., "Bjul. sew. nauc.-tech. Sowieta po mietall. tjaż. cwiet. mietallow". 1976, nr 3, s. 21-28.
- [6] Kwarciański M. i in., "Rudy i Metale Nieżelazne". 1984, t.29, nr 6, s. 258-260.
- [7] Tanakia Takiaki, "Met.Trans." 1977, B 8, nr 4, s. 651-660.
- [8] CNJITEL Cwiet. Mietall "Cwietmietinformacyja" TO 5/80 1978. Pat. jap. 51-26265.
- [9] Milentiewa V.J., Sobol N.F., "Cwiet Mietall" NTB 1977, nr 11, s. 34-38.
- [10] Lange H.J., Kappler D., "Freiberg. Forschunge" 1979, B, nr 210, s. 171-183.
- [11] Wencel F., Hein K., "Neue Hutte" 1974, 19, nr 5, s. 263-267.
- [12] Riezniczenko L.J., IVUZ SER "Cwiet Metall" 1977, nr 6, s. 130-131.

Recenzent: Doc. dr inż. Jerzy Krynicki

Wpłynęło do Redakcji 14.03.1988 r.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА  
ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ СВИНЦА

Р е з ю м е

Для рафинирования свинца с повышенным содержанием примесей был применён метод электрорафинирования Беттса. Катодный свинец получен упомянутым методом и не отвечает установленным нормам для такого рода продуктов. Содержит в своём составе многократно больше примесей, чем это допускают нормы. Авторы приступили к испытаниям, вводя изменения некоторых условий электрорафинирования (плотность тока, удаление анодного шлама, двукратное рафинирование), чтобы получить катодный свинец, отвечающий своим количественным составом свинцу сорта Pb0 и Pb1.

STUDIES ON THE OPTIMIZATION  
OF LEAD ELECTROREFINING

S u m m a r y

The Betts method of electrorefining has been applied for lead with increased content of impurities. The cathode lead obtained by means of this method does not correspond with standard requirements laid down in relation to the products of that kind. It contains impurities of the level many times higher than that allowed by standards. The authors have taken up studies on introduction of such changes in some of the conditions (parameters) of electrorefining (current density, anode slime removal, double electrolytic refining) so that the cathode lead obtained is up to the standards of the Pb0 and Pb1 grades with respect to its composition by quantity.