

Otrzymywanie miedzi wysokiej czystości

1. WSTĘP

Światowa produkcja miedzi wysokiej czystości opiera się na procesach rafinacji elektrolitycznej [1]. Surowcem wyjściowym jest zwykle miedź konwertorowa lub cementacyjna, a niekiedy także złom miedziany. Czysta miedź zużywana jest przede wszystkim w przemyśle elektrotechnicznym. Rozwój technologii przetwórstwa miedzi stymuluje rozwój samej technologii rafinacji elektrolitycznej w kierunku uzyskiwania katod o wyższym stopniu czystości i znacznie lepszych właściwościach fizycznych [2]. Wymaga się, aby katody miały idealną powierzchnię, bez dendrytów, zgrubień, a łączna zawartość zanieczyszczeń nie przekraczała 65 ppm (w zaokrąglonych warunkach - nawet 35 ppm).

W Polsce produkowana jest miedź w różnych gatunkach, a najwyższa jej czystość jest określana jako 3N5 i 4N [3]. W ostatnich latach pojawiło się zainteresowanie niektórych instytucji krajowych miedzią o jeszcze wyższej czystości. W tabelicy 1 zestawiono skład chemiczny miedzi o podwyższonym stopniu czystości. W przypadku zastosowań specjalnych, np.: na monokryształy, różnego rodzaju targety do rozpylań katodowych, stopy, wymaga się, aby sumaryczna zawartość zanieczyszczeń kilkunastu pierwiastków była na poziomie nie gorszym niż 10 ppm.

Tab. 1. Wymagany skład chemiczny miedzi wysokiej czystości (w ppm wag.)

Pierwiastek	PN-77/H-82120		Wymagania zgłoszone przez	
	3N5	4N	CN-PP i UE UNITRA DOLAM*	NPCP UNITRA CEMI*
Bi	10	2	< 10	< 10
Pb	40	10	< 10	< 30
Sb	20	4	1	< 5
As	20	3	< 5	< 5
Fe	40	10	< 10	< 5

Pierwiastek	PN-77/H-82120		Wymagania zgłoszone przez	
	3N5	4N	CN-PP i UE UNITRA DOLAM*	NPCP UNITRA CEMI*
Ni	20	6	< 10	< 5
Sn	20	2	-	< 20
Zn	30	8	-	-
S	40	20	< 20	-
Ag			5	-
Al			-	< 10
Na			-	< 1

Uwaga: * do chwili obecnej nie została opracowana norma branżowa ani państwowa na miedź wysokiej czystości (4N5 i powyżej).

Potrzeba otrzymania miedzi o takim stopniu czystości (5N i więcej) zmusza do prowadzenia prac badawczych nad różnymi sposobami - procesami doczyszczania. Najbardziej efektywne z nich, zestawione w kompleks, mogą tworzyć wspólną technologię doczyszczania.

Stosowanie różnych procesów podyktowane jest faktem, iż każdy z nich pozwala efektywnie usunąć z interesującego nas metalu zaledwie część lub tylko niektóre zanieczyszczenia. Stąd też wybór metody oczyszczania metalu związany jest zwykle z charakterystycznymi własnościami oczyszczanego metalu lub też zawartych w nim zanieczyszczeń.

W oparciu o przeprowadzone badania własne stwierdziliśmy, że w naszych warunkach oczyszczanie miedzi poprzez rafinację elektrolityczną, a następnie topienie strefowe, umożliwia uzyskanie wspomnianej już jakości.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Proces rafinacji elektrolitycznej jest szeroko znany i stosowany w wielu krajach w wielkich rafineriach. Wciąż jednak prowadzi się prace badawcze zmierzające do poprawy ekonomiki procesów i uzyskania lepszych jakościowo katod. Badaniom poddawane są takie zjawiska i parametry jak:

- optymalizacja składu elektrolitu [4, 5, 6];
- mechanizm działania i wpływ na efekty elektrorafinacji różnych dodatków modyfikujących proces osadzania miedzi katodowej (np.: tiomocznik, kolagen, barwniki fenazyne, heksametyleno-tetramina, itp. [7, 8, 9, 10, 11];
- wpływ składu anod na przebieg procesu rafinacji i czystość katod (Ni, Sb, Cl, S, O, H, N) [12, 13, 14, 15, 16, 17];
- przyczyny i skutki pasywacji anod [18];
- wpływ rodzaju zastosowanego prądu [19];
- zwiększenie wydajności procesu [20].

W pracach tych autorzy stosowali:

- elektrolit o składzie: Cu^{2+} 30+55 g/l, H_2SO_4 80+180 g/l;
- napięcie na elektrolizerze: 0,17 + 0,46 V (najczęściej 0,2 + 0,25 V);
- gęstość prądu: 22 + 800 A/m² (najczęściej 160 + 190 A/m²);
- temperaturę elektrolitu: 40 + 65°C;
- cyrkulację elektrolitu 12 + 18 l/min;
- dodatki substancji powierzchniowo aktywnych: tiomocznik, kolagen w postaci kleju stolarskiego i in.

Hoisler i współprac. [21] otrzymali miedź wysokiej czystości prowadząc elektorafinację w wannie z tworzywa sztucznego o objętości 80 l. Stosowali elektrolit o składzie: Cu^{2+} 30 g/l (w postaci $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i H_2SO_4 150 g/l, napięcie 0,2 V, gęstość prądu 50 A/m², temperaturę elektrolitu 50-60°C. Otrzymali miedź o następującej zawartości zanieczyszczeń:

Bi	0,4-0,5 ppm	Sb	≤ 3 ppm
Fe	≤ 2 ppm	Sn	≤ 0,4 ppm
Ni	≤ 4 ppm	Zn	≤ 0,5 ppm
Pb	≤ 1 ppm	Ag	≤ 2 ppm

Elektrolit, inny niż kwaśny roztwór siarczanu miedziowego, stosował Sędzimir J. wraz ze współprac. [22]. Polecają oni rafinację w odizolowanym od powietrza amoniakalnym roztworze kompleksów miedziowych, zawierającym w litrze roztworu: Cu 10-40 g, SO_4^{2-} 20-100 g, amoniaku 20-100 g. Stosowali temperaturę elektrolitu 45-65°C i gęstość prądu od 100 do 500 A/m². Zaletą tej metody jest otrzymanie dwukrotnie większej ilości miedzi w tym samym czasie i przy pomocy tego samego prądu w odniesieniu do sposobu tradycyjnego.

Samodziełow A.P. [23] w celu podwyższenia stopnia oczyszczania surowej miedzi od metali kolorowych, a szczególnie od Ag, Au i metali grupy platynowców oraz efektywności procesu, poleca stosować katodową i anodową rafinację w temperaturze 1250°C przy gęstości prądu 1,0-3,0 A/cm² w elektrolicie, który stanowi stopiony chlorek baru i boraks (w stosunku 1 : 1) z dodatkiem Mn, Ti, Al, Si.

Przykładowo z elektrolitu z dodatkiem (w %): Si - 14,32, Mn - 21,64, Ti - 32,84, Al - 31,2 w ilości 10 g na 1 kg Cu metoda ta pozwala na uzyskanie miedzi o następującej zawartości zanieczyszczeń:

Pb	0,0002% wag.	Bi	0,0001% wag.
Fe	0,0001% wag.	Ni	0,0001% wag.
S	0,0001% wag.	Te	0,0001% wag.
As	0,0001% wag.	Se	0,0001% wag.
Mn	0,0009% wag.	Si	0,001% wag.
Al	0,001% wag.	Ag	0,009% wag.
Ti	0,001% wag.	Au	0,004% wag.
Sb	0,0001% wag.		
		Pt i in. 0,001 g/tonę platynowce	

W tradycyjnej praktyce rafinacyjnej najistotniejsze zanieczyszczenia miedzi [1] to: Au, Ag, Se, Te, As, Sb, Pb i Ni. Z grupy tej:

- selen i tellur występują w anodach głównie jako związki ze srebrem i przechodzą do

szlamu w postaci selenku i tellurku srebra. Nadmiar selenu i telluru prowadzi do wzrostu zawartości miedzi w szlamie;

- ołów rozpuszcza się na anodzie i ulega od razu całkowitemu wytrąceniu w postaci siarczanu ołowiowego;
- arsen rozpuszcza się na anodzie, nasycza elektrolit, tworzy zasadowy chlorek lub zasadowy arsenian antymonowy. Przechodzi do szlamu w ilości zależnej od zawartości antymonu w materiale anody;
- nikiel praktycznie w całości przechodzi do elektrolitu. Nikiel i arsen są jedynymi metalami, które rozpuszczają się w elektrolicie w ilościach tak znacznych, że konieczne staje się jego oczyszczanie i regeneracja;
- siarka z anody dostaje się do szlamu w postaci siarczku miedzi.

Hernaes J. ze współprac. [24] badali zachowanie się szeregu zanieczyszczeń metalicznych podczas topienia strefowego miedzi elektrolitycznej. Wlewki o dł. 200 mm i średnicy 8 mm umieszczano w łożce z grafitu wysokiej czystości ułożonej w miedzianej chłodnicy wodnej i następnie całość - w komorze kwarcowej, w której wytwarzano próżnię dynamiczną rzędu 1,33 Pa. Topienie realizowano przez nagrzewanie indukcyjne prądami wysokiej częstotliwości (napięcie 1,5 kW). Strefę roztopionego metalu o szerokości 20 mm przesuwano wzdłuż wlewka z szybkością 20 mm/h. Wykonano 10 przejść strefy. Zachowanie się zanieczyszczeń metalicznych w toku procesu topienia strefowego określano na podstawie analiz chemicznych próbek miedzi pobranych z poszczególnych części wlewka. Analizę próbek wykonano metodą absorpcji atomowej i spektrometrii emisyjnej w plazmie sprzężonej emisyjnie (ICP). Czystość miedzi wyznaczano także na podstawie pomiaru oporności resztkowej w ciekłym azocie. Stwierdzono, że:

- Pb, Sb i Ag przesuwają się na koniec wlewka, a więc zgodnie z kierunkiem ruchu strefy. Poza tym ogólny poziom ich zawartości w miedzi obniża się w miarę zwiększania ilości przejść strefy na skutek procesów oddestylowania tych zanieczyszczeń w warunkach dynamicznej próżni;
- Ni przesuwa się w kierunku przeciwnym do ruchu strefy i gromadzi się na początku wlewka;
- Zn i Fe w tym procesie praktycznie nie są usuwane. Nie przemieszczają się we wlewku. Ich współczynniki rozdziału są bliskie jedności;
- zachowania się Mn, As, Sn i P nie udało się określić z powodu ich niskiej zawartości we wlewku wyjściowym i zbyt małych czułości zastosowanych metod analitycznych.

Na podstawie pomiarów oporności resztkowej w temperaturze ciekłego azotu stwierdzono, że skuteczność oczyszczania strefowego po pięciu przejściach strefy wzrasta już w bardzo małym stopniu.

3. PRACE WŁASNE

3.1. Rafinacja elektrolityczna

Procesy rafinacji elektrolitycznej prowadzono na stanowisku składającym się z pięciu wanień polietylenowych każda o pojemności praktycznej 12 litrów. W wannie umieszczono:

- jedną anodę o masie ok. 9 kg z miedzi handlowej w gatunku MOB.
- dwie katody w postaci folii z miedzi rafinowanej próżniowo o sumarycznej powierzchni 0,03 m².

Przestrzeń między anodą a katodą oddzielono specjalnie dobraną diafragmą. Elektrolit stanowił kwaśny roztwór siarczanu miedzi zawierający Cu²⁺ 35 g/l, SO₄²⁻ 165 g/l, a jako modyfikator stosowano żelatynę. Proces rafinacji prowadzono w temperaturze 55°C przy napięciu 0,4 V.

Zawartość zanieczyszczeń metalicznych w anodach i katodach określano metodą spektrometrii mas; natomiast zawartość zanieczyszczeń w elektrolicie - metodą analizy spektralnej. Wyniki analityczne zestawiono w tablicy 2.

Tab. 2. Zawartość zanieczyszczeń w miedzi i elektrolicie w procesie rafinacji elektrolitycznej (w ppm wag.)

Pierwiastek	Anoda	Katoda		Elektrolit		
		I*	II**	wyśc.	I*	II**
Na	2,1	2,4	1,0			
Mg	0,2	0,04	0,1	0,48	0,54	1,3
Al	0,9	0,2	0,2	<0,1	1,2	1,3
Si	1,3	0,6	0,2	0,24	9,8	13,0
S	7,9	1,0	0,4			
K	5,1	4,2	0,9			
Ca	2,0	4,2	1,7	1,5	14,0	1,4
Cr	0,9	1,0	2,0	<0,1	0,29	0,29
Mn	0,2	0,1	0,2	<0,1	0,8	0,73
Fe	110	1,8	3,9	2,6	>100	>100
Co	0,3	≪0,1	≪0,1			
Ni	16	≪0,1		18,0	7,3	9,7
Zn	17			3,3	15,0	16,0
As	<10	<0,5	<0,1			
Ag	25	3,5	3,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	≪0,2	≪0,2	≪0,2	<0,1	<0,1	<0,1
In	<3,1	0,4	0,4			
Sn	90	2,6	0,2	n.w.	0,36	0,3
Sb	95	0,7	0,4			
Ta	270	21	16			
Au	≤14	≪20	≪7			
Pb	63	5,4	1,2	2,3	4,3	3,9
Bi	3,0	0,9	0,8	n.w.	<0,1	<0,1
P	0,2	0,1	≪0,1			

Uwaga: I* - próbki pobrane z miedzi i elektrolitu po przerobieniu w procesie rafinacji elektrolitycznej 9 kg Cu

II* - próbki pobrane z miedzi i elektrolitu po przerobieniu w procesie rafinacji elektrolitycznej 18 kg Cu

Na ich podstawie można stwierdzić, że w osadzie katodowym w odniesieniu do anod:

- stężenie sodu i potasu obniża się i sukcesywnie maleje w miarę wzrostu masy miedzi, która przeszła przez proces rafinacji;
- stężenie magnezu jest w pierwszym etapie rafinacji niższe o rząd wielkości. W miarę trwania procesu ilość Mg w osadzie katodowym rośnie. Sądzymy, że źródłem zanieczyszczenia miedzi katodowej jest elektrolit, gdyż zawartość magnezu w nim jest znacznie wyższa niż w anodach i zmniejsza się w miarę trwania rafinacji;
- stężenie kobaltu, glinu i indu obniża się odpowiednio o ok. 60, 75 i 80% i utrzymuje się na tym poziomie; w elektrolicie stężenie Al wzrasta, o Co i In - brak danych;
- stężenie krzemu obniża się systematycznie w trakcie procesu, a rośnie w taki sam sposób w elektrolicie. Po rafinacji ok. 18 kg miedzi elektrolit zawiera 28 razy więcej krzemu niż elektrolit wyjściowy;
- stężenie siarki jest 20 razy niższe i w toku procesu wciąż spada. Stwierdzono znaczną jej koncentrację w szlamie anodowym, tj. około 600 ppm;
- stężenie żelaza jest 100 razy niższe. Gromadzi się ono prawie całkowicie w elektrolicie, ale w trakcie rafinacji w coraz większym stopniu zanieczyszcza miedź katodową;
- stężenie niklu obniża się, a następnie wzrost jego zawartości w elektrolicie co zgodne jest z dotychczasowymi obserwacjami innych autorów;
- nie uzyskano danych o ilości cynku w osadzie katodowym. Zaobserwowano natomiast jego 2-3-krotny wzrost w elektrolicie;
- stężenie arsenu i talu jest o rząd wielkości niższe. Brak danych o elektrolicie;
- stężenie cyny, antymonu i ołowiu jest o dwa rzędy wielkości niższe. Cyna pojawia się w elektrolicie w toku procesu, ołów pozostaje w elektrolicie na tym samym poziomie, o antymonie brak danych;
- stężenie srebra jest o rząd wielkości niższe, a w elektrolicie pozostaje na tym samym poziomie;
- stężenie złota i bizmutu obniża się. W elektrolicie bizmut pozostaje na tym samym poziomie, o złocie brak danych;
- stężenie kadmu pozostaje na tym samym poziomie zarówno w osadzie katodowym jak i w elektrolicie.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że w procesie rafinacji elektrolitycznej miedzi w naszych warunkach osiągnięto:

- bardzo dobre oczyszczenie od: Fe, Ni, Sn, Sb, As, S - o co najmniej dwa rzędy wielkości;
- dobre oczyszczenie od: Ag, Ta, Pb - o rząd wielkości;
- obniżenie zawartości: Na, K, Mg, Al, Co, In, Si, Bi co najmniej o połowę.

3.2. Topienie strefowe

Miedź po elektrolizie w ilości 5 kg układano w łódce z grafitu wysokiej czystości, a następnie całość umieszczano w kwarcowej przestrzeni roboczej urządzenia przystosowanego do prowadzenia procesu topienia strefowego. Wsad roztopiano stosując grzanie indukcyjne prądami wysokiej częstotliwości. Proces prowadzono w próżni rzędu 0,13 hPa (1×10^{-5} Tr). Szerokość strefy roztopionego metalu wynosiła ok. 60 mm, a prędkość jej

przemieszczania - 45 mm/h. Po każdym przejściu strefy osłonę kwarcową trawiono usuwając z jej powierzchni naporowaną podczas procesu miedź.

Zawartość zanieczyszczeń w miedzi określano na podstawie analizy próbek wykonanej metodą spektrometrii mas. Przykładową analizę prób z wlewka po pierwszym i dziesiątym przejściu strefy podaje tablica 3.

Tab. 3. Zawartość zanieczyszczeń w miedzi w procesie topienia strefowego (w ppm wag.)

Pierwiastek	Po jednym przejściu strefy			Po dziesięciu przejściach strefy		
	0,25 długości wlewka	0,5 długości wlewka	0,8 długości wlewka	0,25 długości wlewka	0,5 długości wlewka	0,8 długości wlewka
Sn	1,4	1,3	5,1	< 1	< 1	< 1
Sb	0,2	0,4	2,3	0,2	< 0,2	< 0,2
Ag	2,7	1,4	5,3	0,3	< 0,3	< 0,3
Fe	4,7	1,1	6,0	1,8	1,9	1,8
Mn	0,15	0,05	0,7	0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	0,45	0,2	2,4	0,4	0,4	0,4
Ni	0,5	0,6	0,8	0,2	0,4	0,9
Ca	3,9	1,5	3,1	2,5	0,7	0,7
K	13,0	4,2	2,3	1,4	2,2	1,6
Cl	2,3	1,2	0,9	0,6	0,3	0,3
S	6,0	2,4	3,7	1,7	1,7	1,5
P	0,8	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,1
Si	3,1	0,3	1,2	0,7	< 0,2	0,2
Al	-	-	-	0,4	0,2	0,1
Mg	0,05	0,09	0,22	0,07	0,05	< 0,05
Na	20,0	4,0	1,3	0,7	1,0	2,3
F	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,3	0,4

W oparciu o zamieszczone w niej wyniki można stwierdzić, że proces topienia strefowego, jako kolejny etap doczyszczania miedzi, pozwala uzyskać dalsze znaczące obniżenie zawartości zanieczyszczeń, to jest do poziomu obecnie stawianych wymagań jakościowych. Zauważyć należy, że proces topienia strefowego miedzi prowadzony jest w wysokiej temperaturze - ok. 1150°C. Taka temperatura i wysoka próżnia sprzyjają dodatkowo zjawisku oddestylowania bardziej lotnych od miedzi zanieczyszczeń - co tłumaczy ogólne obniżenie stężenia prawie wszystkich analizowanych zanieczyszczeń miedzi wzdłuż wlewka. Tak więc efekty oczyszczania poprzez topienie strefowe i odparowanie zanieczyszczeń nakładają się. Zatem zachowanie się poszczególnych zanieczyszczeń wywołane samym procesem występującym na granicy faz ciało stałe - ciecz a wywołującym migrację zanieczyszczeń wzdłuż wlewka jest w tych warunkach szczególnie trudne do oceny a niekiedy niemożliwe.

LITERATURA

- [1] Mantell C.L.: Elektrochemia Przemysłowa WNT Warszawa 1965, 151-176
- [2] Olszewska B. i współprac.: Zeszyty Naukowe AGH Metalurgia i Odlewnictwo, 1987, 109, (Nr 1138), 223-229
- [3] PN-77/H-82120
- [4] Titarenko A.T., Smirnowa E.N., Smirnow W.N.: Cwietnyje Metały 1978, 9, 27-29
- [5] Golikow W.M. i współprac.: Patent ZSRR 901 363 opubl. 30.01.82 Cl C25C1/12
- [6] Lubman N.J.: Patent ZSRR 765 402 opubl. 23.09.80 Cl C25C1/12
- [7] Kaltenböck F.J., Wöbking H.: Metall (W-Berlin) 40, Nr 11, 1986, 1144-1146
- [8] Pajdowski L., Opryszko W., Krowiec P.: II Sympozjum: Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 1973, 17, Seria: Konferencje Nr 2, 123-147
- [9] Baranek W. i współprac.: Patent PRL 131 026 opubl. 30.11.1985 Cl C25C1/12
- [10] Golikow W.M. i współprac.: Patent ZSRR 829 723 opubl. 18.05.81 Cl C25C1/12
- [11] Bugajewa A.W. i współprac.: Patent ZSRR 907 088 opubl. 23.02.82 Cl C25C1/12
- [12] Titarenko A.G. i współprac.: Cwietnyje Metały 1981, 3, 37-39
- [13] Titarenko A.G. i współprac.: Cwietnyje Metały, 1982, 8, 13-15
- [14] Haraszkiwicz M.: Patent PRL 46 592 opubl. 28.03.1963
- [15] Pajdowski L., Krzewska S.: II Sympozjum Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej
- [16] O'Keefe T.J., Hurst L.R.: Journal of Applied Elektrochemistry, 1978, 8, 109-119
- [17] Gniezdilow U.A., Piersniakow A.A., Karpiniuk A.N.: Cwietnyje Metały 1978, 9, 27-29
- [18] Sędzimir J., Gumowska W.: Rudy i Metale Niezelazne 1986, 31, 10, 383-386
- [19] Orechow M.A. i współprac.: Cwietnyje Metały 1982, 4, 35-39
- [20] Wörz H., Wöbking H.: Rudy i Metale Niezelazne 1986, 31, 3, 89-92
- [21] Hoisler G. i współprac.: Referat wygłoszony na Konferencji "Otrzymywanie i badanie własności czystych metali", Warna, listopad 1977
- [22] Sędzimir J. i współprac.: Patent PRL 124 351 opubl. 30.12.1985 Cl C25C1/12
- [23] Samodielow A.P.: Patent ZSRR 657 091 opubl. 18.04.1979 Cl C25C3/34
- [24] Hernaez J., Blazquez M.L., Moleda F.: Rev. Metal., Madrid, 1986 22 (3), 149-153