



**Politechnika
Śląska**

**Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania nad zastosowaniem dodatków zawierających ciecze jonowe
w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi**

mgr inż. Patrycja WRÓBEL

Nr albumu 4828

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Chemiczna

Szkoła Doktorów

PROMOTOR

prof. dr hab. inż. Wojciech Simka

GLIWICE 2024

Praca doktorska została zrealizowana w ramach IV edycji Programu „Doktorat Wdrożeniowy”
Nr RJO15/SDW/003_322, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



**Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego**



Łukasiewicz

Instytut Metali Nieżelaznych

Praca była również współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego
doktoranta Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych:

- sprawozdanie nr 8040/20, kod pracy 0334222000,
- sprawozdanie nr 8148/21, kod pracy 0334116001,
- sprawozdanie nr 8323/G/2022, kod pracy 0334112002,
- sprawozdanie nr 8441/G/2023, kod pracy 0334130003.

**Opiekun pomocniczy
dr inż. Dorota Kopyto**

Spis treści

Wykaz symboli i oznaczeń	5
Streszczenie	8
Abstract.....	10
1. Wstęp.....	12
1.1. Elektrolityczne wydzielanie miedzi	14
1.2. Mechanizm elektrokryształizacji	21
1.3. Inhibitory procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi	25
1.3.1. Klasyczne przemysłowe inhibitory.....	28
1.3.2. Proponowane nowe inhibitory	39
1.3.3. Ciecze jonowe	42
1.3.4. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne	44
2. Cel pracy	48
3. Metodyka badawcza.....	49
3.1. Przygotowanie materiałów do badań.....	49
Roztwory inhibitorów	49
Elektrolit	54
Anody.....	55
3.2. Badania elektrochemiczne.....	57
3.3. Elektrowydzielanie miedzi	59
3.4. Elektrorefinacja miedzi w małej skali laboratoryjnej.....	61
3.5. Elektrorefinacja miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe	63
3.6. RAMOWY PLAN BADAŃ	67
3.7. Wskaźniki prądowe	69
3.8. Analiza jakościowa otrzymanej miedzi	71
4. Wyniki badań i ich omówienie	73
4.1. Woltamperometria cykliczna.....	73
4.2. Elektrowydzielanie miedzi	80
4.3. Elektrorefinacja miedzi w małej skali laboratoryjnej.....	89
Próba porównawcza	89
Dodatek pojedynczego inhibitora	90
Zestaw dwóch inhibitorów	94
4.4. Elektrorefinacja miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe	102

Próby porównawcze	102
4.4.1. Próby 48-godzinne	104
Dodatek pojedynczego inhibitora	104
Zestaw dwóch inhibitorów	108
Zestaw trzech inhibitorów	119
4.4.2. Próby 96-godzinne	130
5. Założenia do wdrożenia	142
6. Podsumowanie i wnioski	146
7. Bibliografia	149
8. Dorobek naukowy	161

Wykaz symboli i oznaczeń

BR	– typ wzrostu elektroosadu zorientowany na podstawę (ang. <i>Basis Reproduction</i>)
CE	– przeciwelektroda (ang. <i>Counter Electrode</i>)
c_{Me}^{n+}	– stężenie jonów metalu, mol/dm ³
CV	– voltamperometria cykliczna (ang. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DESs	– rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (ang. <i>Deep Eutectic Solvents</i>)
E	– potencjał równowagowy elektrody, V
e ⁻	– elektron
E°	– potencjał standardowy elektrody, V
E° Hg ₂ SO ₄	– potencjał standardowy elektrody Hg Hg ₂ SO ₄ wypełnionej nasyconym roztworem K ₂ SO ₄ , V
E _n	– potencjał nukleacji, V
E _p	– potencjał osadzania, V
EW	– elektrowydzielanie (ang. <i>Electrowinning</i>)
F	– stała Faradaya, 96500 A·s/mol lub 26,8 A·h/mol
FAAS	– technika płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej
FI	– typ wzrostu elektroosadu izolowany zorientowany polowo (ang. <i>field-oriented insolated crystals</i>)
FT	– typ tekstury zorientowanej polowo (ang. <i>field-oriented texture type</i>)
Grade A	– gatunek katod miedzianych A o czystości min. 99,99%
g/t _{Cu}	– dawka dozowania inhibitora w gramach na tonę elektrowydzielonej miedzi
Hg Hg ₂ SO ₄ (sat.K ₂ SO ₄)	– elektroda odniesienia siarczanowa z nasyconym roztworem siarczanu(VI) potasu
ICP-MS	– technika spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICP-OES	– optyczna spektrometrii emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICSG	– International Copper Study Group
k _{Oks}	– stała szybkości reakcji utlenienia, mol/dm ³ ·s

k_{Red}	– stała szybkości reakcji redukcji, mol/dm ³ ·s
LME	– Londyńska Giełda Metali (ang. <i>London Metal Exchange</i>)
i	– gęstość prądu, A/m ²
I	– natężenie prądu, A
i_l	– prąd ograniczający dyfuzję, A
ILs	– ciecze jonowe (ang. <i>Ionic Liquids</i>)
I_p	– prąd pikowy, A
M	– masa molowa, g/mol
Me^{n+} , Me	– stężenia substancji utlenionej i zredukowanej, mol/dm ³
MAX	– maksymalne napięcie zaciskowe prądu, V
m_h	– gramorównoważnik elektrochemiczny miedzi, 1,1856 g/A·h
MIN	– minimalne napięcie zaciskowe prądu, V
M_p	– masa praktyczna miedzi wydzielona w czasie elektrolizy, g
M_t	– masa teoretyczna miedzi, g
n	– liczba elektronów wymieniana w czasie reakcji
N	– osady guzkowe (ang. <i>nodular deposits</i>)
Oks	– reakcja anodowa
PILs	– polimerowe ciecze jonowe (ang. <i>polymeric ionic liquids</i>)
PLS	– roztwór po procesie ługowania (ang. <i>pregnant leach solution</i>)
ppm	– liczba części na milion (ang. <i>parts per million</i>)
R	– stała gazowa 8,314 J/mol·K
R_A	– średnia arytmetyczna odchylenia profilu od średniej, podstawowy parametr chropowatości powierzchni, μm
RE	– elektroda odniesienia (ang. <i>reference electrode</i>)
Red	– reakcja katodowa
RL	– struktury rytmiczne lamelarne (ang. <i>rhythmic lamellar</i>)
R_m	– odległość między dwoma liniami równoległymi, z których jedna przechodzi przez najwyższy wierzchołek, a druga przez najniższy położony punkt wgłębienia, μm
R_z	– odległość średnia pięciu najwyższych położonych wierzchołków od pięciu najniższych położonych punktów wgłębienia na odcinku pomiarowym, μm

Wykaz symboli i oznaczeń

SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
SHFE	– Szanghajska Giełda Metali (ang. <i>Shanghai Futures Exchange</i>)
SX	– ekstrakcja rozpuszczalnikowa (ang. <i>solvent extraction</i>)
SX-EW	– ekstrakcja rozpuszczalnikowa-elektrowydzielanie (ang. <i>solvent extraction-electrowinning</i>)
T	– temperatura, °C lub K
t	– czas elektrolizy, h
Tu	– tiomocznik
U	– napięcie zaciskowe na wannach elektrolitycznych, V
UD	– typ elektroosadu dyspersyjny niezorientowany (ang. <i>unoriented dispersion type</i>)
U _{śr.}	– średnie napięcie zaciskowe na wannach elektrolitycznych, V
v	– szybkość skanowania, V/s
WE	– elektroda pracująca (ang. <i>working electrode</i>)
W _p	– katodowa wydajność prądowa, %
Z _j	– jednostkowe zużycie energii elektrycznej, kWh/kg _{Cu} lub kWh/t _{Cu}
η	– nadnapięcie, V
σ	– odchylenie standardowe
ΔE	– E _n - E _p (potencjał nukleacji - potencjał osadzania), V

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano wyniki badań doboru nowych zestawów inhibitorów do procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi wraz z określeniem ich wpływu na wskaźniki prądowe i jakość finalnego produktu. Powszechnie stosowane dodatki inhibitorów posiadają wady obejmujące m.in. utratę właściwości inhibicyjnych oraz trwałości na skutek hydrolizy w podwyższonej temperaturze i kwaśnym środowisku elektrolitu. Również siarka obecna w cząsteczce tiomocznika, może ulec wbudowaniu w strukturę miedzi, zanieczyszczając ją. W celu wyeliminowania pojawiających się licznych niedogodności i/lub poprawy działania klasycznych inhibitorów, podjęto próby opracowania nowych zestawów dodatków, w skład których wchodzić będą ciecze jonowe. Obecnie w żadnej krajowej, ani światowej elektrorafinerii nie produkuje się miedzi elektrolitycznej z dodatkiem tej grupy związków. Jako kryterium oceny skuteczności nowego zestawu inhibitorów przyjęto poprawę wskaźników prądowych procesu, przy jednoczesnym zachowaniu norm jakościowych dla miedzi elektrolitycznej najwyższej jakości.

Wytypowano szereg substancji organicznych, których właściwości elektrochemiczne zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Przeprowadzono próby elektrowydzielania i elektrorafinacji miedzi z nowymi dodatkami, wraz z określeniem ich zużycia w czasie trwania procesu. Wybrano początkowe stężenia składników zestawów inhibitorów w elektrolicie oraz ustalono wielkość ich dawek dozowania. Sprawdzono również współdziałanie nowych i dotychczas stosowanych przemysłowych inhibitorów na przebieg i rezultaty badanego procesu elektrolizy miedzi. Wytypowane zestawy skierowano do badań z wykorzystaniem modelowej aparatury do prowadzenia procesów elektrolitycznego wydzielania miedzi w skali, odzwierciedlającej warunki przemysłowe. Próby realizowano przy wydłużonym czasie procesu i zastosowaniu przemysłowego elektrolitu oraz przemysłowej miedzi anodowej. W badaniach określono wpływ początkowego stężenia i dawek dozowania nowych zestawów inhibitorów na jakość otrzymywanych osadów katodowych oraz wskaźniki prądowe procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Określono także wpływ nowych inhibitorów na przebieg procesu, w tym głównie na rozdział zanieczyszczeń pomiędzy miedzią katodową i tworzącym się szlamem anodowym.

W ramach badań udowodniono, że możliwe jest zastosowanie nowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi ciecz jonowa, które umożliwiają uzyskanie wysokiej

jakości, drobnokrystalicznego osadu katodowego miedzi, przy korzystnych wartościach wskaźników prądowych procesu i wysokiej katodowej wydajności prądowej. Wykonany zakres badań oraz uzyskane wyniki stworzyły przesłanki do zwiększenia skali procesu, w celu docelowego wykorzystania opracowanych zestawów inhibitorów w warunkach przemysłowych.

Abstract

In the proposed thesis, the results of research on the selection of new sets of inhibitors for the electrolytic copper deposition process and their impact on current indicators and the quality of the final product have been presented. Commonly used additives have disadvantages, including the loss of inhibitory properties and durability due to hydrolysis at elevated temperatures and the acidic environment of the electrolyte or the presence of sulfur in the thiourea molecule, which can be incorporated into the copper structure. To eliminate the numerous inconveniences and improve the performance of classical inhibitors, attempts have been made to develop a new set of additives, including an ionic liquid. No domestic or global electrolytic refinery produces electrolytic copper by adding this group of compounds. The criterion for evaluating the effectiveness of the new set of inhibitors was the improvement of the current process indicators while maintaining quality standards for the highest quality electrolytic copper.

Several organic substances have been selected, and their electrochemical properties have been examined using cyclic voltammetry. Electrolytic deposition and electrorefining tests with new additives have been carried out, and their consumption has been determined during the process. Initial concentrations of the components of the inhibitor sets in the circulating electrolyte have been selected, and the size of their dosing has been determined. The interaction of new and previously used industrial inhibitors on the course and results of the studied process has also been checked. The selected sets have been directed to tests using a model apparatus for conducting electrolytic copper deposition processes on a scale reflecting industrial conditions. The tests have been carried out over time using industrial electrolytes and industrial anode copper. The studies determined the impact of the initial concentration and dosing of new inhibitors on the quality of the obtained cathodic deposits and the current indicators of copper electrorefining. The effect of new inhibitors on the process, including mainly the distribution of impurities between cathodic copper and the forming anode sludge, has also been determined.

The research has been proven that new inhibitors, including an ionic liquid, are possible, enabling high-quality, fine-crystalline copper cathode deposits with favorable process current indicators and high cathodic current efficiency. The scope of the research and the obtained

results have been created the premises for scaling up the process to ultimately use the developed sets of inhibitors under industrial conditions.

1. Wstęp

Jednym z kluczowych surowców, niezbędnych do przeprowadzenia zielonej transformacji, jest miedź. Rozwój technologii magazynowania energii w postaci akumulatorów dla pojazdów elektrycznych, czy wytwarzanie energii ze źródeł odnawialnych, spowoduje w ciągu najbliższych 20 lat, wzrost popytu na miedź nawet o 50% [1]. Przewodność cieplna i elektryczna miedzi, razem z jej stuprocentową przetwarzalnością, sprawiają, że jest ona metalem nie tylko o znaczeniu strategicznym, ale również krytycznym. W 2023 roku miedź znalazła się na liście surowców krytycznych UE i USA [2].

W związku z globalnym wzrostem ilości i różnorodności złomu poddawanego recyklingowi, do procesu produkcji miedzi wprowadzanych jest coraz więcej zanieczyszczeń. Ich obecność w miedzi elektrolitycznej wpływa negatywnie na jej jakość i właściwości, poprzez obniżenie przewodnictwa cieplnego i elektrycznego [3]. Rosnące w świecie wymagania, dotyczące właściwości i jakości miedzi oraz zwiększający się popyt na ten pierwiastek, wymuszają optymalizację dwóch kluczowych technologii elektrolitycznej produkcji miedzi – procesu elektrorafinacji oraz elektrowydzielania. Jednym z krytycznych czynników wpływających na przebieg elektrolitycznego wydzielania miedzi, jakość i czystość finalnego produktu oraz uzyskiwane wskaźniki prądowe, są stosowane inhibitory elektrokrystalizacji miedzi. Są one bardzo ważną częścią praktyki przemysłowej [4]. W elektrorafineriach światowych, w charakterze inhibitorów elektrokrystalizacji, stosowane są głównie: w procesie elektrorafinacji klej kostny, tiomocznik, środek powierzchniowo-czynny na bazie węglowodorów nasyconych (avitone) i nieorganiczne chlorki, a w procesie elektrowydzielania również guma guar [5]. Substancje te, pomimo powszechnego stosowania posiadają szereg wad i niedogodności. Dlatego w świecie wciąż poszukiwane są nowe związki, które mogłyby zastąpić, bądź zminimalizować defekty obecnie stosowanych inhibitorów w światowych elektrorafineriach miedziowych.

Interesującym zamiennikiem inhibitorów mogą być ciecze jonowe i uważane przez niektórych badaczy za podklasę tej grupy związków, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne [6]. Pomimo unikatowych właściwości, m.in.: szerokiego zakresu stabilności elektrochemicznej, dobrej przewodności elektrycznej, wysokiej rozpuszczalności soli metali i wielu innych, ciecze jonowe i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne nie zostały wdrożone jako dodatki w przemyśle elektrorafineryjnym miedzi [7]. Brak implementacji tych związków w charakterze inhibitorów

procesu elektrokryształizacji miedzi wskazuje na potrzebę dalszych badań aplikacyjnych oraz ocenę potencjału ich zastosowania w warunkach przemysłowych, wraz ze zidentyfikowaniem ewentualnych przeszkód i wyzwań związanych z komercjalizacją [8].

Proponowane grupy związków mogą również wpłynąć na stabilizację procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi i poprawę wartości wskaźników prądowych, m.in. napięcia zaciskowego czy jednostkowego zużycia energii elektrycznej, przy utrzymywaniu wysokich katodowych wydajności prądowych i zachowaniu najwyższej jakości produkowanej miedzi elektrolitycznej. Ponadto nowe dodatki wpisują się w zasady „zielonej chemii” (ang. *green chemistry*) i zaliczane są do grupy tzw. zielonych rozpuszczalników [9]. Obecnie w żadnej krajowej, ani światowej elektorafinerii nie produkuje się miedzi elektrolitycznej z zastosowaniem cieczy jonowych, czy rozpuszczalników głęboko eutektycznych w charakterze inhibitorów przemysłowych.

Otrzymane, w ramach przedstawianej rozprawy, wyniki posłużą do opracowania parametrów procesowych, prowadzących do zintensyfikowania procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi z wykorzystaniem nowych zestawów inhibitorów, zawierających cieczy jonowe. Realizacja celu założonego we wdrożeniowej pracy doktorskiej może stanowić rozszerzenie przedmiotu działalności Łukasiewicz – IMN, jak również stać się potencjalnym rozwiązaniem dedykowanym krajowym elektorafineriom należącym do KGHM Polska Miedź S.A., w zakresie niskoenergetycznej produkcji miedzi. Powinno pozwolić to na znaczne obniżenie kosztów procesu poprzez m.in. poprawę wskaźników prądowych. Ponadto podjęte badania nad zastosowaniem nowych dodatków, zawierających cieczy jonowe, miały na celu otrzymanie miedzi elektrolitycznej wysokiej jakości.

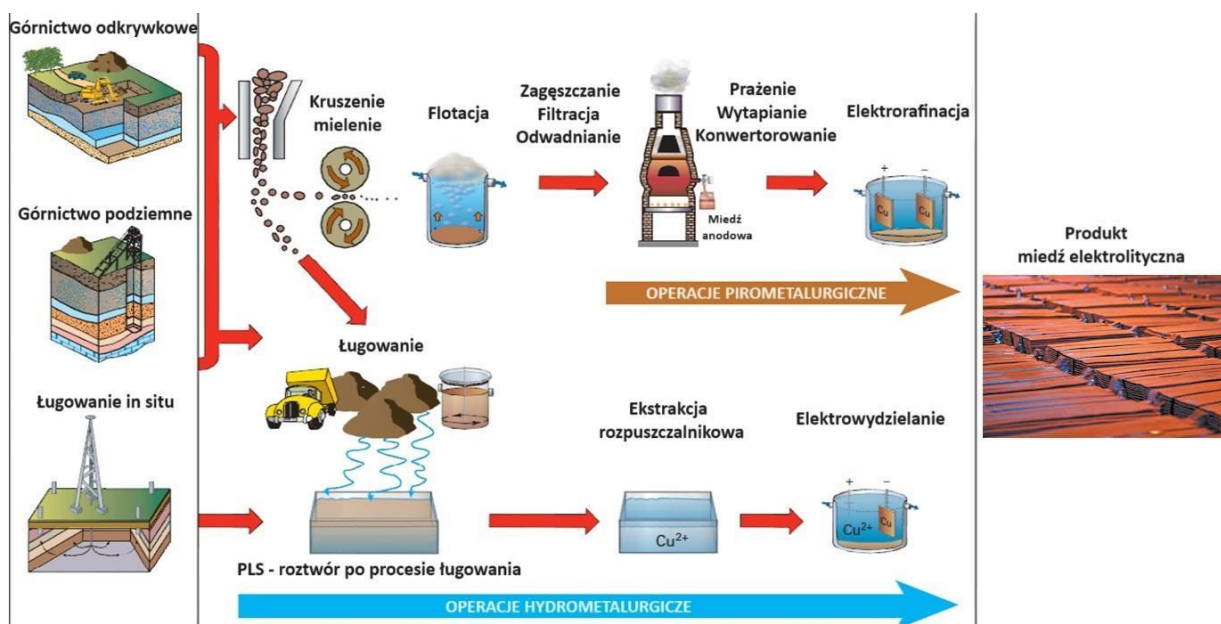
1.1. Elektrolityczne wydzielenie miedzi

Miedź to jeden z trzech najbardziej użytecznych metali w świecie, zaraz po żelazie i aluminium. Spośród wszystkich metali, miedź (zaraz po srebrze) ma najlepszą przewodność elektryczną, jest również bardzo dobrym przewodnikiem cieplnym. Jest odporna na korozję i łatwo tworzy stopy. Gwarantuje długotrwałość użytkowania wykonanych z niej wyrobów. Jest niepalna, odporna na zmiany temperatury i ciśnienia, hamuje rozrost bakterii. Ze względu na swoje unikatowe właściwości, stosowana jest w wielu sektorach gospodarki, m.in.: przemyśle energetycznym, chemicznym, elektrycznym, elektronicznym, okrętowym, motoryzacyjnym, budownictwie, czy architekturze. Przez wzgląd na trwałość i niepowtarzalną barwę wykorzystywana jest również w aranżacji wnętrz [10].

Według danych opublikowanych przez International Copper Study Group (ICSG) światowa produkcja miedzi rafinowanej elektrolitycznie w 2022 roku wyniosła 25,7 mln ton. Czołowymi producentami okazały się Chiny, Chile, Demokratyczna Republika Konga, Japonia, Rosja, Stany Zjednoczone, Korea Południowa, Niemcy, Polska i Indie [11]. W Polsce w 2022 roku wyprodukowano 593 tys. ton miedzi rafinowanej elektrolitycznie [12].

Obecnie w świecie stosowane są dwie wiodące metody produkcji miedzi elektrolitycznej [4,13] (**Rysunek 1.**):

- elektrorafinacja z wykorzystaniem anod rozpuszczalnych. Jest to jeden z najstarszych procesów elektrochemicznych stosowanych w przemyśle, będący końcową operacją oczyszczania miedzi, z towarzyszących jej domieszek, otrzymywanej na drodze ogniowej. W roku 2022 ponad 80% światowej produkcji miedzi rafinowanej elektrolitycznie uzyskano przy użyciu tej właśnie metody;
- ekstrakcja rozpuszczalnikowa-elektrowydzielanie (ang. *Solvent Extraction-Electrowinning* – SX-EW) obejmująca operacje ługowania, ekstrakcji rozpuszczalnikowej i elektrowydzielania z wykorzystaniem anod nierozpuszczalnych. ICSG oszacował, że w roku 2022 produkcja miedzi przy wykorzystaniu technologii SX-EW stanowiła około 20% całkowitej produkcji miedzi elektrolitycznej. Co więcej, produkcja miedzi przy użyciu tej technologii stale rośnie [11].



Rysunek 1. Uproszczony schemat dwóch wiodących metod produkcji miedzi elektrolitycznej w świecie

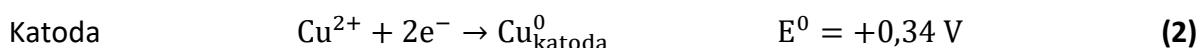
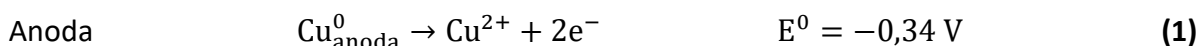
Pierwsza rafineria miedzi w świecie została uruchomiona w maju 1869 roku w Pembrey w Południowej Walii przez Josiaha Masona i Jamesa Balleneya Elkingtona. Brytyjskie patenty z 1865 i 1868 roku wydane Jamesowi Balleneyowi Elkingtonowi, stały się podstawą pierwszej komercyjnej produkcji miedzi elektrolitycznej o wysokiej czystości [14–17].

Podstawowymi wskaźnikami prądowymi kontrolowanymi zarówno podczas elektrorefinacji, jak i elektrowydzielania, jest jednostkowe zużycie energii elektrycznej oraz katodowa wydajność prądowa. Na jednostkowe zużycie energii elektrycznej ma wpływ napięcie zaciskowe na wannach elektrolitycznych, które zależy w dużej mierze od konstrukcji elektrod, składu elektrolitu, materiałów elektrod i zachodzących na nich reakcji. Stosowane natężenie prądu jest zwykle określone na podstawie planowanej wydajności produkcyjnej oraz ograniczeń związanych z mechanizmem procesu (głównie składem anod i elektrolitu). Operatorzy mogą wpływać na zużycie energii i zarządzać nim, wiedząc, jak zmaksymalizować bieżącą wielkość produkcji [18].

Miedź anodowa, kierowana do procesu elektrorefinacji to stop polimetaliczny pochodzący z wytopu hutniczego, zawierający ~98% miedzi. Pozostałymi składnikami (~2%) są zanieczyszczenia, występujące w postaci roztworów stałych z miedzią lub tworzące związki tlenkowe albo międzymetaliczne, kumulujące się na granicach ziaren miedzi. Są nimi głównie: nikiel, ołów, antymon, arsen, bizmut, żelazo, cyna, srebro, złoto, siarka, tlen, selen czy tellur. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń w miedzi anodowej, wyznacza sposób prowadzenia procesu oraz często limituje możliwość produkcji katod najwyższej jakości. Większość zanieczyszczeń miedzi

anodowej obniża jej przewodnictwo elektryczne, dlatego zachodzi konieczność ich usunięcia przy wykorzystaniu technologii rafinacji elektrolitycznej [19].

Proces elektrorafinacji miedzi przebiega w wannach elektrolitycznych, w których naprzemiennie umieszczane są podkładowe katodowe i anody. Podkładowe katodowe wykonane są z blachy miedzianej lub stali kwasoodpornej, a anody z miedzi hutniczej. Wanny elektrolityczne wypełniane są elektrolitem, którego podstawowe składniki to siarczan(VI) miedzi(II) i kwas siarkowy(VI). Stężenie miedzi mieści się w zakresie 40 – 50 g/dm³, a kwasu siarkowego(VI) 150 – 200 g/dm³. Elektrody podłącza się do źródła prądu, a elektroliza prowadzona jest przy katodowej gęstości prądu w zakresie 200 – 400 A/m², utrzymując temperaturę elektrolitu w wannach na poziomie 60 – 67°C. W wyniku przepływu prądu następuje rozpuszczanie anod i równoczesne wydzielanie miedzi elektrolitycznej na podkładkach katodowych [4,20]. Główne reakcje **(1)** i **(2)** zachodzące na elektrodach podczas procesu elektrorafinacji miedzi przedstawiono poniżej:



Elektrorafinacja miedzi jest zatem sumą reakcji **(1)** i **(2)** i można ją zapisać (reakcja **(3)**):



Zachowanie pozostałych zanieczyszczeń, wchodzących w skład rozpuszczanej miedzi anodowej zależy od ich potencjału elektrochemicznego, czyli usytuowania danego zanieczyszczenia w szeregu napięciowym metali. Część z nich rozpuszcza się i przechodzi do elektrolitu w postaci jonów, a część odrywając się od powierzchni anody opada na dno wanien elektrolitycznych, tworząc cenny szlam anodowy. Bizmut, antymon i arsen należą do grupy zanieczyszczeń szczególnie szkodliwych przy wytwarzaniu miedzi elektrolitycznej. Ich potencjały elektrochemiczne, odpowiednio +0,31 V, +0,21 V, + 0,24 V, są zbliżone do potencjału miedzi, przez co zanieczyszczenia te są bardzo trudne do usunięcia w procesie elektrorafinacji miedzi [21–23].

Produktem finalnym procesu elektrorafinacji jest miedź rafinowana elektrolitycznie, w postaci katod miedzianych, o wysokiej czystości >99,99% Cu. Produkowana miedź katodowa musi spełniać wymagania jakościowe i ilościowe, umożliwiające jej sprzedaż. Produkowane osady katodowe powinny charakteryzować się gładką powierzchnią, bez niepożądanych defektów struktury oraz wysoką czystością określoną według norm, gdzie całkowita suma

zanieczyszczeń nie przekracza 0,0065% (65 ppm) [24]. Główne giełdy towarowe m.in. Londyńska Giełda Metali (ang. *London Metal Exchange* – LME) czy giełda w Szanghaju (ang. *Shanghai Futures Exchange* – SHFE) umożliwiają rejestrację katod gatunku A (Grade A), o czystości min. 99,99% Cu według normy BS:EN 1978:2022 - Cu-CATH-1 (**Tabela 1.**) [25].

Tabela 1. Normy LME zgodnie ze standardem BS EN 1978:2022 dla miedzi najwyższej jakości Cu-CATH-1 [25]

Pierwiastek	Skład, % maks.
Cu	-
Ag	0,0025
As	0,0005 ^a
Bi	0,00020 ^b
Cd	- ^a
Co	- ^c
Cr	- ^a
Fe	0,0010 ^c
Mn	- ^a
Ni	- ^c
P	- ^a
Pb	0,0005
S	0,0015 ^d
Sb	0,0004 ^a
Se	0,00020 ^b
Si	- ^c
Sn	- ^c
Te	0,00020 ^b
Zn	- ^c

^a (As + Cd + Cr + Mn + P + Sb) maximum = 0,0015%

^b (Bi + Se + Te) maximum = 0,0003%, w którym (Se + Te) maximum = 0,00030%

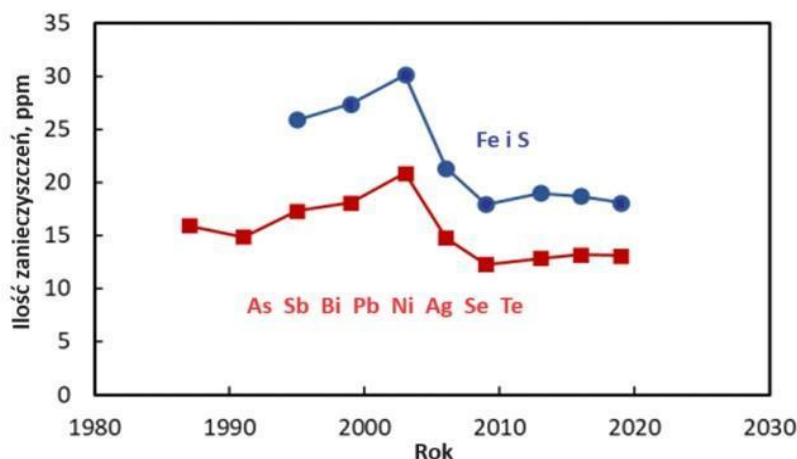
^c (Co + Fe + Ni + Si + Sn + Zn) maximum = 0,0020%

^d zawartość S oznaczona na próbce odlewu

Wyznacznikiem aktualnych cen miedzi na rynku metali są notowania giełdowe, z których najczęściej stosowanym są notowania największej w świecie giełdy metali nieżelaznych LME. Z tego też powodu, istotnym aspektem jest monitorowanie jakości końcowego produktu, co również wpływa na jego cenę.

Prawidłowy przebieg procesu elektorafinacji miedzi, uzyskiwana jakość i czystość miedzi katodowej oraz otrzymane wskaźniki techniczno-ekonomiczne, w znacznym stopniu uzależnione są od rodzaju i aktywności dodatków organicznych, zwanych inhibitorami, wprowadzanymi do elektrolitu w czasie procesu. Jakość katod otrzymywanych w procesie elektorafinacji miedzi mierzona obecnością zanieczyszczeń (As, Sb, Bi, Pb, Ni, Ag, Se, Te, Fe i S), na przestrzeni ostatnich lat została przedstawiona na **Rysunku 2.** Dane operacyjne

pochodzą z okresowych przeglądów [26–33] i były dostarczane przez elektorafinerie miedzi, których produkcja stanowiła około 35% całkowitej światowej produkcji miedzi elektrolitycznej. Elektorafinerie te znajdują się na terenie takich państw jak: Austria, Belgia, Bułgaria, Kanada, Chile, Chiny, Finlandia, Niemcy, Indonezja, Japonia, Meksyk, Peru, Rosja, Hiszpania, Szwecja czy USA [34].



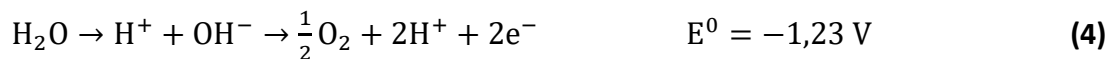
Rysunek 2. Ilość zanieczyszczeń w miedzi katodowej określona na podstawie danych przemysłowych, pochodzących z elektorafinerii odpowiadających za około 35% światowej produkcji miedzi elektrolitycznej [34]

W ostatnich latach obserwowane jest obniżenie ilości zanieczyszczeń w produkowanej miedzi katodowej, co jest wynikiem nie tylko postępów w technologii, rozwoju automatyzacji, kontrolowania procesu czy oprzyrządowania, ale również lepszego zrozumienia podstawowej roli i mechanizmów, związanych z dodatkiem inhibitorów w procesie elektorafinacji miedzi [35].

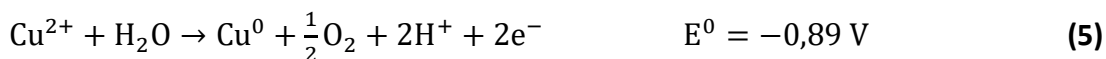
Proces elektrowydzielania (ang. *Electrowinning* – EW) miedzi opiera się na zjawisku elektrolizy i polega na katodowym osadzaniu metalu z roztworu zawierającego jony miedzi, w wyniku przepływu prądu elektrycznego, przy użyciu nieroztworzalnych anod. Proces ten obejmuje:

- zanurzenie metalowych katod i obojętnych (ale przewodzących) anod w elektrolicie zawierającym CuSO_4 i H_2SO_4 ,
- podłączenie elektrod do źródła prądu elektrycznego, umożliwiającego przepływ prądu przez elektrolit pomiędzy katodami i anodami,
- elektrowydzielanie czystej metalicznej miedzi z elektrolitu, przy użyciu energii dostarczanej przez prąd elektryczny do aktywacji redukcji jonów Cu^{2+} do metalu Cu^0 [36].

Reakcja katodowa jest taka sama jak reakcja **(2)** w przypadku elektrorafinacji miedzi. Reakcja anodowa procesu elektrowydzielania jest jednak zupełnie inna. Woda rozkłada się na anodzie, tworząc gazowy tlen (reakcja **(4)**):



Ogólna reakcja EW jest sumą reakcji **(2)** i **(4)** i można ją zapisać (reakcja **(5)**):



Podkładki katodowe są zwykle wykonane ze stali kwasoodpornej, rzadziej z blach miedzi elektrolitycznej lub walcówki miedzianej. Większość światowych zakładów (76%) stosuje tzw. technologię bezpodkładową, w której miedź jest elektrochemicznie osadzana na blachach stalowych. Technologia ta umożliwia stosowanie wyższych wartości gęstości prądu, co zwiększa efektywność procesu. Dodatkowo, osady katodowe miedzi mogą być łatwo usuwane maszynowo. Przed umieszczeniem podkładek katodowych ze stali kwasoodpornej w wannach elektrolitycznych, na ich boki zakładane są plastikowe paski krawędziowe. Paski te zapobiegają elektrowydzielaniu miedzi na krawędziach podkładki, co chroni również przed powstawaniem dendrytów [37]. W świecie dominującym materiałem podkładowym jest stal, a z roku na rok ilość zakładów w świecie stosująca technologię bezpodkładową zwiększa się [4,38].

W procesie elektrowydzielania miedzi stosowane są anody nieroztworzalne, których główną rolą jest stworzenie korzystnych warunków wymiany ładunku na powierzchni [39]. Anody takie powinny dobrze przewodzić prąd, w warunkach procesu, co oznacza, iż powstająca na ich powierzchni, pod wpływem polaryzacji anodowej, warstwa tlenkowa powinna wykazywać wysokie przewodnictwo elektronowe i równocześnie zadowalającą odporność korozyjną [40]. Materiałem anod są najczęściej walcowane arkusze stopu ołowiu modyfikowane dodatkiem zwiększającym ich twardość (często srebrem dozowanym w ilości do 1,0%, cyną, antymonem czy wapniem) [4,36,41].

Obecna wydajność prądowa nowoczesnych instalacji EW waha się od 85–95% [4], co związane jest z:

- redukcją Fe^{3+} lub rozpuszczonego O_2 na katodzie,
- zwarciami anoda-katoda,
- ponownym roztwarzaniem/utlenianiem osadzonego metalu,

- odpadającym z katody osadem metalu, którego nie można zebrać.

Osiągnięcie wysokiej katodowej wydajności prądowej jest ważne, ponieważ korzystnie wpływa na obniżenie jednostkowego zużycia energii elektrycznej [42,43]. Zwarcia anoda-katoda są wykrywane dzięki częstym indywidualnym pomiarom napięcia na celach, przy użyciu podczerwieni czy gausmierz. Zwarcia można również minimalizować kontrolując ułożenie elektrod w wannach, sprawdzając, czy są one proste i pionowe, a ich rozstaw jest równomierny. Należy unikać zginania podkładek katodowych ze stali, podczas zdzierania elektrowydzielonej miedzi. Automatyzacja i zaawansowane oprzyrządowanie w nowoczesnych halach umożliwia utrzymanie odpowiedniego rozmieszczenia elektrod, równomierności dystrybucji prądu i szybkiego wykrywania zwarć [44].

W procesie elektrowydzielania stosowany elektrolit, pochodzący z instalacji SX, zawiera około 45 g/dm^3 Cu i 170 g/dm^3 H_2SO_4 . Wyjściowy elektrolit z SX, zanim trafi do zbiornikowni EW, jest filtrowany i oczyszczany w kolumnach węglowych i komorach flotacyjnych. Etap ten ma na celu usunięcie substancji organicznych, które mogły zostać przeniesione z instalacji ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Ich obecność w elektrolicie EW jest szkodliwa, ponieważ może powodować odbarwienie katod na styku elektrolit-powietrze (tzw. oparzenie organiczne), a to stwarza ryzyko pożaru [4].

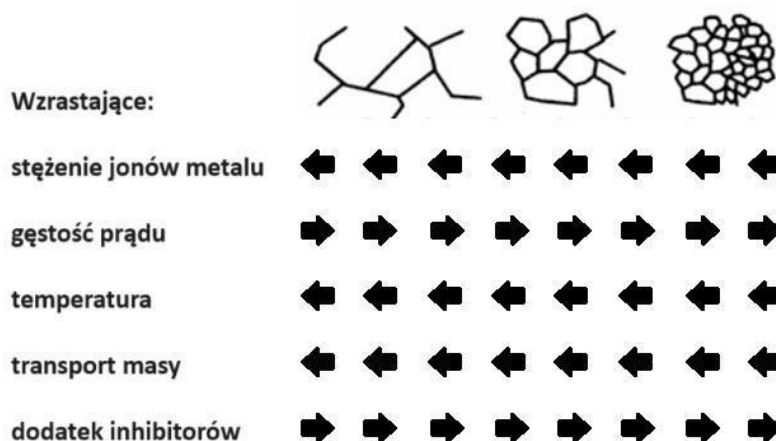
Procesy elektrorafinacji i elektrowydzielania miedzi opierają się na zjawisku elektrokryształizacji. Znajomość tego mechanizmu jest kluczowa dla optymalizacji procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, ponieważ umożliwia kontrolowanie właściwości elektrowydzielanych osadów katodowych.

1.2. Mechanizm elektrokryształizacji

Mechanizm elektrokryształizacji metali jest ściśle powiązany z przepływem ładunku elektrycznego oraz redukcją jonów i polega na tworzeniu zarodków kryształizacji (nukleacja), a następnie ich wzroście i formowaniu kryształów, wraz z narastaniem warstwy metalicznej. Oba etapy elektrokryształizacji, czyli nukleacja i wzrost kryształów, zachodzą z różnymi szybkościami [45].

Formowanie i morfologia elektroosadów zależy od kilku czynników, z których najważniejszym jest względna szybkość nukleacji i wzrostu. Gdy szybkość nukleacji przewyższa szybkość wzrostu kryształów, powstają drobnoziarniste gładkie osady. Gdy gęstość prądu zbliża się do swojej wartości granicznej, wówczas tworzą się osady proszkowe. Z kolei, gdy szybkość wzrostu kryształów jest większa, niż szybkość tworzenia zarodków kryształizacji, formują się zwarte, grubokryształiczne warstwy. Czystość i właściwości, takie jak przewodnictwo elektryczne osadów metalicznych zależą od ich struktury krystalograficznej, tekstury i morfologii powierzchni [46,47].

Z kolei na strukturę krystalograficzną, teksturę i morfologię otrzymywanych osadów, w procesie elektrokryształizacji, wpływa wiele czynników m.in. stężenie jonów metalu, gęstość prądu, temperatura, mieszanie, pH elektrolitu, rodzaj obecnych anionów i kationów oraz obecność inhibitorów. Na **Rysunku 3.** przedstawiono wpływ wybranych parametrów na wielkość elektrowydzielanych kryształitów.

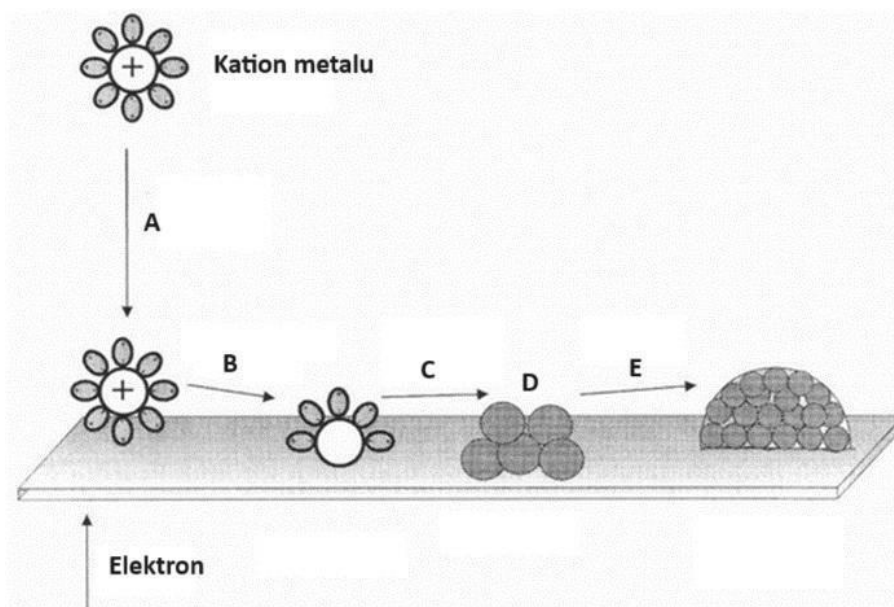


Rysunek 3. Wpływ wybranych parametrów na wielkość elektrowydzielanych kryształitów

Wraz ze wzrostem gęstości prądu średnia wielkość kryształitów tworzących osad maleje, a dobrze uformowane duże kryształy ustępują ostatecznie bardzo drobnym kryształom lub osadom proszkowym. Podobna sytuacja występuje w przypadku dodatku

inhibitorów do elektrolitu. Stosowanie tego typu dodatków prowadzi do powstawania osadów drobnokrystalicznych. Inhibitory, adsorbują się na katodzie i zmniejszają jej powierzchnię aktywną. Oznacza to zablokowanie centrów aktywnych na powierzchni elektrody i zahamowanie wzrostu krystalitów, by w rezultacie jony elektrowydzielanego metalu osadziły się w miejscach mniej aktywnych. Bez dodatku inhibitorów elektrowydzielana miedź miałaby więc budowę grubokrystaliczną. Z jednej strony należy zahamować proces i spowolnić tempo elektroosadzania, a z drugiej strony powinna być możliwa jego reaktywacja. Dostosowując te dwa przeciwstawne regulatory, można w mniejszym lub większym stopniu kontrolować właściwości osadu, takie jak struktura, twardość, plastyczność czy jasność [48–50]. Zmniejszenie stężenia jonów metalu, temperatury elektrolitu lub transportu masy w procesie elektrodowym prowadzi do odwrotnego efektu, w wyniku którego na podłożu powstają duże kryształy [47,51].

Rodríguez-Amaro i Ruiz [52] przedstawili graficznie przebieg procesu elektrokryształizacji metalu na powierzchni elektrody (**Rysunek 4.**).



Rysunek 4. Przebieg procesu elektrokryształizacji metalu na podłożu elektrody, opracowanie na podstawie [52]

Elektrokryształizacja metalu na podłożu elektrody zachodzi w kilku etapach. Każdy kation metalu, obecny w elektrolicie, posiada otoczkę solwatacyjną tworzoną przez cząsteczki wody. Na skutek dyfuzji (A) cząsteczki te transportowane są do powierzchni elektrody. Kolejnym krokiem jest przeniesienie ładunku (B) przez granicę faz elektroda-elektrolit. Na powierzchni katody jony metalu przyłączają elektrony, co prowadzi do ich redukcji. Następnym etapem jest desolvatacja i adsorpcja reagenta (C) na powierzchni elektrody do

miejsca wzrostu. Zredukowane atomy metalu tworzą zarodki krystaliczne na powierzchni elektrody, gdzie następuje dalsza koordynacja w sieci krystalicznej (D) z kolejnymi atomami metalu z elektrolitu. Finalnie rozpoczyna się wzrost sieci krystalicznej (E), przez kolejne etapy przenoszenia i dyfuzji. Co ważne, struktura pierwszej monowarstwy ma wpływ na osadzanie się kolejnych warstw elektrowydzielanego metalu [53].

Procesy zachodzące na granicy faz elektroda-elektrolit można przedstawić jako odwracalną reakcję elektrochemiczną **(6)**, w której zawsze wyróżnia się dwie składowe: reakcję anodową (Oks) i reakcję katodową (Red) [36]:



gdzie: k_{Red} – stała szybkości reakcji redukcji; k_{Oks} – stała szybkości reakcji utlenienia; n – liczba wymienianych elektronów.

W przypadku kiedy przez elektrodę nie płynie żaden prąd z zewnętrznego źródła, a na granicy faz zachodzi tylko jedna odwracalna reakcja potencjałotwórcza, wówczas szybkości procesu anodowego i katodowego są równe, a elektroda jest w stanie równowagi. Wtedy różnica potencjałów pomiędzy metalem a elektrolitem nosi nazwę potencjału równowagowego elektrody. Na podstawie rozważań termodynamicznych można obliczyć potencjał równowagowy elektrody, korzystając z równania Nernsta **(7)** [36,54]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}]} \quad (7)$$

gdzie: E – potencjał równowagowy elektrody [V]; E^0 – potencjał standardowy elektrody [V]; R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/mol·K]; T – temperatura [K]; n – liczba elektronów biorących udział w reakcji zachodzącej na elektrodzie; F – stała Faradaya [96500 A·s/mol]; $[\text{Me}^{n+}]$, $[\text{Me}]$ – stężenia substancji utlenionej i zredukowanej [mol/dm³].

Po przyłożeniu zewnętrznego źródła prądu, układ elektroda-elektrolit jest wytrącany ze stanu równowagi, w związku z czym procesy utleniania i redukcji przebiegają z różną szybkością, a prądy im odpowiadające przestają się równoważyć. W konsekwencji elektroda ulega polaryzacji, czyli jej potencjał zmienia się w stosunku do potencjału równowagowego. Zjawisko zmiany potencjału elektrody w stosunku do potencjału równowagowego nazywa się polaryzacją elektrolityczną, a elektrodę taką, elektrodą spolaryzowaną. Możliwe są dwa rodzaje polaryzacji elektrody:

- katodowa – gdy potencjał elektrody spolaryzowanej jest mniejszy (staje się bardziej ujemny), niż jej potencjał równowagowy,
- anodowa – gdy potencjał elektrody spolaryzowanej jest większy (staje się bardziej dodatni), niż jej potencjał równowagowy.

Miarą wielkości polaryzacji elektrolitycznej jest nadnapięcie η , które jest różnicą między potencjałem elektrody spolaryzowanej, a jej potencjałem równowagowym.

W zależności od rodzaju metalu, składu elektrolitu i warunków elektrolizy, mierzalny wzrost kryształu wymaga odpowiedniego wzrostu potencjału elektrody ponad potencjał standardowy elektrody. Stwierdzono, że im większa wartość polaryzacji, tym mniejsze wymiary zarodka krystalicznego [55,56].

Bockris i Razumney [57] podjęli się zbadania podstawowych aspektów związanych z elektrolitycznym wzrostem metali. Dokonali przeglądu podstawowych mechanizmów osadzania metali w latach 1927-1966. Fischer [58–61] dostarczył istotnych danych i informacji na temat klasyfikacji osadów polikrystalicznych oraz roli inhibitorów w określaniu typu kryształu. Udowodnił, że typ i charakter osadu jest funkcją dwóch czynników kontrolujących: stosunku gęstości prądu do gęstości prądu granicznego i intensywności inhibicji. Przed pracami Fischera [58–61], techniczny rozwój elektroosadzania metali charakteryzował się podejściem empirycznym. Wiele informacji na temat elektrokryształizacji uzyskiwano dzięki bezpośredniej obserwacji osadów wyprodukowanych w środowisku przemysłowym.

W praktyce przemysłowej zarówno proces elektrorafinacji, jak i elektrowydzielania jest dużo bardziej skomplikowany, niż spotykany w literaturze opis teoretyczny. Istnieje wiele czynników, wpływających w decydujący sposób na przebieg elektrolitycznego wydzielania miedzi, czystość i jakość finalnego produktu oraz otrzymane wskaźniki techniczno-ekonomiczne [62,63]. Jednym z nich są dodatki nazywane inhibitorami procesu, stosowane we wszystkich krajowych i zagranicznych elektrorafineriach miedziowych. Jakość i czystość miedzi katodowej otrzymywanej zarówno w procesie elektrorafinacji, jak i elektrowydzielania, w dużym stopniu uzależniona jest od rodzaju ilości i sposobu wprowadzania do elektrolitu substancji organicznych, zwanych inhibitorami [64].

1.3. Inhibitory procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi

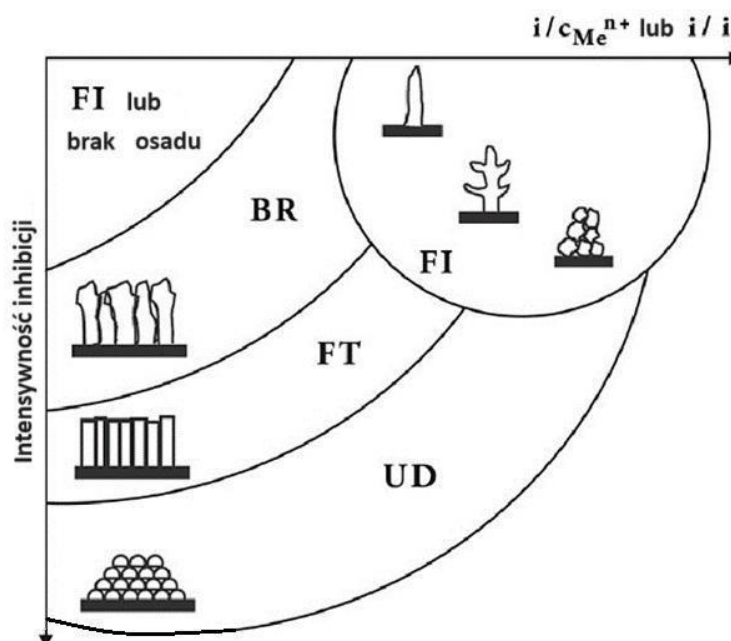
Inhibitory procesu elektrorafinacji miedzi są to substancje organiczne, wprowadzane do elektrolitu obiegowego, w sposób ciągły, w postaci roztworów wodnych, w czasie trwania procesu elektroosadzania miedzi. Wprowadzany zestaw dodatków organicznych, obok wpływu innych parametrów technologicznych jak: skład elektrolitu, jego temperatura, szybkość przepływu przez wanny i inne, winien zabezpieczyć otrzymywanie katod miedzianych o wymaganej czystości, strukturze i gładkości [65]. Głównym zadaniem inhibitorów organicznych jest zatem rozdrobnienie struktury krystalicznej osadu katodowego miedzi, zahamowanie wzrostu i likwidacja narostów dendrytycznych (tzw. dendrytów) na powierzchni i obrzeżach katod, będących miejscem gromadzenia się zanieczyszczeń miedzi katodowej.

Dodatki inhibitorów do elektrolitu nie zostały omówione szczegółowo w patentach Elkingtona [15–17], na bazie których uruchomiono pierwszą rafinerię w świecie. Niemniej jednak, wpływ pewnych substancji nieorganicznych i organicznych na charakter elektrowydzielanych osadów metali był już znany przed powstaniem tych patentów. Wiele wcześniejszych obserwacji, dotyczących wpływu inhibitorów na jakość osadów było wynikiem przypadku, a ich stosowanie opierało się głównie na procedurach empirycznych. Kern [66] był jednym z pierwszych, którzy przeprowadzili systematyczne badania naukowe nad funkcją dodatków do elektrolitów. Dostarczył on doskonałego przeglądu inhibitorów i ich roli w rafinacji metali. Jeśli chodzi o elektrorafinację miedzi, wiele wczesnych instalacji projektowano przy użyciu stosunkowo niskich gęstości prądu, a osady katodowe były z reguły płaskie, gładkie, gęste i spójne. Jednakże, potrzeba optymalizacji procesu i zwiększenia zdolności produkcyjnych wymagała zastosowania wyższych gęstości prądu oraz mniejszych odstępów pomiędzy elektrodami. W związku z tym, zaistniała potrzeba większej kontroli struktury elektrowydzielanego osadu poprzez zastosowanie odpowiednich stężeń i dawek dozowania inhibitorów procesu elektrorafinacji.

W czasie trwania procesu elektroosadzania, miedź wydziela się na katodzie w postaci kryształów, które mają skłonność do przerastania w nieregularne formy w kształcie kulek, szyszek czy grubych narostów. Formy te, posiadają zdolność do wychwytywania szlamów, znajdujących się w postaci zawiesiny w elektrolicie, zanieczyszczając miedź katodową. Co więcej, dendryty są główną przyczyną powstawania zwarcí między elektrodami [67]. Ich narastaniu przeciwdziałają inhibitory, wprowadzane do elektrolitu, w celu nadania

odpowiedniej struktury katod i uzyskania drobnoziarnistych, gładkich osadów [68]. Inhibitory pełnią dwie główne funkcje podczas elektrokryształizacji – działają jako środek wyrównujący oraz rozdrabniający ziarno. Niektóre z nich działają jako aktywatory, a połączenie kilku inhibitorów może wykazywać efekty synergistyczne. Substancje wyrównujące eliminują chropowatość powierzchni, powodując osadzanie się metalu we wgłębieniach, co skutkuje usunięciem nierówności powierzchni. Substancje blaskotwórcze, tzw. rozdrabniacze ziarna, wpływają na orientację kryształów. Na powierzchni elektrody, w jej wgłębieniach, indukowane są nowe zarodki, które mogą stanowić punkt startowy dla wzrostu nowych kryształów [5,69–73].

Winand w swojej publikacji [74] nie skupiał się bezpośrednio na miedzi, ale dostarczył znakomitej, ogólnej dyskusji na temat teorii elektrokryształizacji oraz analizy inhibicji. Jak wyjaśnił Fischer [58,60,75] inhibicja jest spowodowana działaniem jakiegokolwiek substancji (cząsteczki, atomu lub jonu) obecnej na powierzchni elektrody, w warstwie podwójnej lub w warstwie rozmytej „dyfuzyjnej”, która utrudnia katodowe redukcje Me^{n+} . Winand [74,76,77] zastosował klasyfikację Fischera i skonstruował uproszczoną wersję diagramu klasyfikacji osadów polikrystalicznych, wzbogaconą o szczegółowe ilustracje. Przedstawiała ona różne typy mikrostruktur osadów, jako funkcję gęstości prądu i stężenia jonów metalu $i/c_{Me^{n+}}$ lub prądu ograniczającego dyfuzję i/i_l , a także intensywności inhibicji. Diagram ten, określany „Diagramem Winanda” [74,78] przedstawiono na **Rysunku 5**.



Rysunek 5. Uproszczona wersja diagramu Winanda [74,78]

Na diagramie wyróżniono następujące typy wzrostu dla elektroosadów:

- (FI) typ izolowany zorientowany polowo (ang. *field-oriented insolated crystals* – FI) – osady powstające przy niskiej intensywności inhibicji, składające się głównie z włosków, wąsów metalicznych, igieł, dendrytów i proszków;
- (BR) typ reprodukcji zorientowany na podstawę (ang. *basis reproduction* – BR) – osady tego typu tworzą się przy niskiej do umiarkowanej inhibicji i/lub gęstości prądu. Charakteryzują się gęstym osadem z kryształami o dużej średnicy, zorientowanymi równolegle do podłoża i dużą chropowatością powierzchni;
- (FT) typ tekstury zorientowanej polowo (ang. *field-oriented texture type* – FT) – osady powstające przy dwuwymiarowej nukleacji, składające się z kryształów kolumnowych o zwiększonej gęstości i małej chropowatości powierzchni. Tekstury te występują przy stosunkowo wysokiej inhibicji i/lub gęstości prądu;
- (UD) typ dyspersyjny niezorientowany (ang. *unoriented disperssion type* – UD), posiadający postać drobnych, kierunkowo niezorientowanych kryształów o niskiej chropowatości powierzchni; tekstura ta tworzona jest w warunkach przewagi nukleacji trójwymiarowej przy najwyższych poziomach inhibicji.

Istnieją również inne specyficzne typy osadów, które nie zostały uwzględnione na **Rysunku 5**. Jednym z nich są osady guzkowe (ang. *nodular deposits* – N). Osady te tworzą się, gdy drobne cząsteczki o właściwościach przewodzących lub półprzewodzących, zawieszona w elektrolicie, przyczepiają się do powierzchni [75,79–81]. Mogą również powstawać, gdy produkty rozkładu organicznych inhibitorów tworzą lokalny “mostek elektronowy”, który działa jako powierzchnia katody. Innym typem są tzw. struktury rytmiczne lamelarne (ang. *rhythmic lamellar* – RL) [75,80]. Osady typu RL powstają, gdy cząsteczka inhibitora zostaje uwięziona na powierzchni katody lub z nią reaguje [77]. Struktury RL zaobserwowano przy nadmiernych stężeniach tiomocznika. W literaturze pojawia się również informacja o osadach typu Z, uważanych za pośrednie między typami BR i FT. Rozwijają się one przy występowaniu niskich gęstości prądu i wysokiej inhibicji oraz umiarkowanych wartościach gęstości prądu i średnich inhibicji [75,80]. Jako najkorzystniejszą strukturę katod, z uwagi na zwartość i stopień upakowania kryształów, uznano strukturę katod mieszaną, określoną jako FT + UD [74].

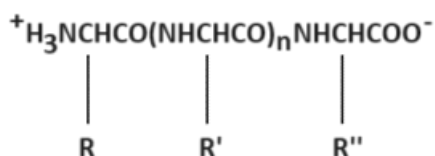
Winand [80] zasugerował podział inhibitorów na następujące typy: kationy nieorganiczne, aniony nieorganiczne, substancje organiczne w roztworze i substancje

organiczne w zawiesinie koloidalnej. Kationy nieorganiczne, które nie są wyładowywane na katodzie, mają niewielki lub żaden wpływ na proces elektrokryształizacji. Wyjątkiem będą jony wodoru, które mogą mieć efekt drugorzędny, nie będący bezpośrednim wynikiem głównego procesu elektrochemicznego, ale mogącym wpływać na ogólny wynik lub efektywność procesu. Aniony nieorganiczne mogą zakłócać strukturę podwójnej warstwy elektrycznej i wpływać na nad napięcie aktywacyjne. Można je podzielić na aniony aktywujące (Cl^- , Br^- , I^-), aniony pośrednie (NO_3^- , SO_4^{2-}) i aniony hamujące (BF_4^- , $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$, ClO_4^{2-}). Efekt substancji organicznych w roztworze zależy od ich powinowactwa do wody i adsorpcji na powierzchni. Dla przykładu substancje organiczne, adsorbowane na powierzchni metalu i bez powinowactwa do wody powodują silną inhibicję, podczas gdy te z pewnym powinowactwem do wody, powodują tylko niewielki efekt hamujący. Zawieszony koloidy organiczne są często adsorbowane na powierzchni metalu, powodując pewne wtórne hamowanie elektrowydziałania osadu.

Do znanych inhibitorów organicznych, stosowanych obecnie w światowym przemyśle produkcyjnym miedzi, należą: klej kostny, tiomocznik, środek powierzchniowo-czynny na bazie węglowodorów nasyconych (avitone), nieorganiczne jony chlorkowe, guma guar. Ilości stosowanych dodatków, określane najczęściej w jednostkach g/t_{Cu} (ilość gramów inhibitora przypadająca na tonę wyprodukowanej miedzi), mieszczą się w szerokich granicach i są ustalane empirycznie dla warunków technologicznych danej elektorafinerii.

1.3.1. Klasyczne przemysłowe inhibitory

Klej kostny (zwierzęcy) to główny inhibitor wyrównujący, otrzymywany z kości zwierzęcych oraz odpadów skórnych. Jest substancją białkową, polipeptydową o budowie łańcuchowej i ogólnym wzorze strukturalnym **(8)**:



(8)

gdzie: R , R' , R'' – łańcuch boczny określonego aminokwasu.

Kleje kostne zbudowane są z łańcuchów peptydowych tzn. aminokwasów, połączonych wiązaniami peptydowymi. Wiązania te powstają w wyniku kondensacji między grupą aminową jednego aminokwasu i karboksylową drugiego. Przyjmuje się, że łańcuch peptydowy o masie

cząstkowej do 10 000 nosi nazwę polipeptydów. Cechą charakterystyczną cząstek białkowych polipeptydowych jest zdolność do ulegania hydrolizie w środowisku wodnym, przy niskim pH roztworu oraz w podwyższonej temperaturze. W takich warunkach łańcuchy białek ulegają rozszczepieniu i przechodzą w roztworze w polipeptydy, dalej peptydy i w końcowej fazie w pojedyncze aminokwasy. W elektrolicie miedziowym istnieje więc mieszanina produktów hydrolizy kleju, o różnej długości łańcuchów peptydowych. Przekształcanie się substancji białkowych zachodzące, zależnie od warunków, z różną prędkością jest jednym z głównych powodów trudności w badaniu ich zachowania w roztworze i ostatecznie oznaczeniu dokładnego stężenia kleju kostnego w elektrolicie [82,83].

Dodatek kleju kostnego do elektrolitu miedziowego powoduje wzrost polaryzacji katody, czyli przesunięcie potencjału w kierunku ujemnym względem elektrody niespolaryzowanej. Polaryzujący efekt obserwowany jest już od momentu wprowadzenia niewielkich ilości kleju w elektrolicie i zwiększa się on wraz ze wzrostem jego stężenia. Polaryzacyjny efekt kleju wpływa na podwyższenie napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych. Z kolei jego nadmiar generuje znaczne starty energetyczne.

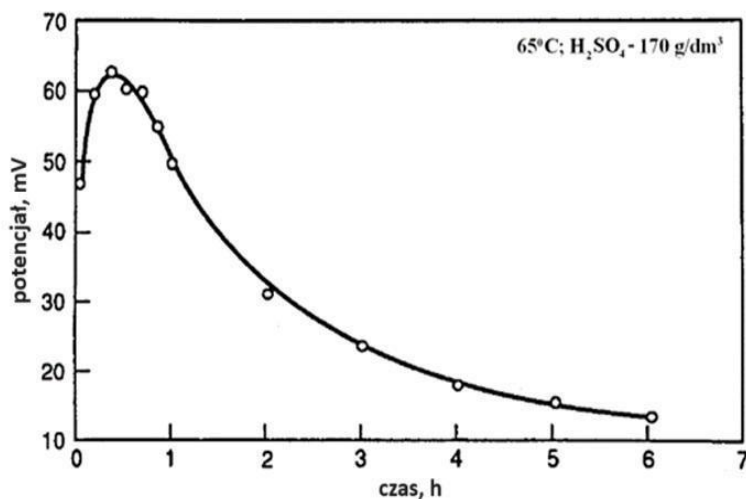
Teoria działania kleju oparta jest na mechanizmie adsorpcyjno-desorpcyjnym przebiegającym na katodzie. Aktywne, dodatnio naładowane cząstki kleju adsorbowane są szczególnie intensywnie na mikrowypukłościach powierzchni tj. krawędziach mikrokryształów, ostrzach, narostach, o lokalnie najwyższej gęstości prądu i potencjale polaryzacji. Adsorpcja cząstek protein powoduje lokalne zwiększenie rezystancji, a więc i zmniejszenie natężenia prądu, co w efekcie prowadzi do wyrównania powierzchni katody. Obrazowo efekt wyrównującego działania kleju przedstawiono na **Rysunku 6**. [4].



Rysunek 6. Schematyczne rozmieszczenie cząstek kleju na powierzchni katody z widocznym zagęszczeniem molekuł kleju na wypukłościach katody [4]

Po wyrównaniu mikrowypukłości, gęstość prądu, a zatem i potencjał polaryzacji w tym miejscu zmniejsza się i następuje desorpcja molekuł inhibitora. Zdesorbowane molekuły mogą migrować na kolejne miejsca powierzchni katody, o podwyższonym potencjale polaryzacji. Proces ten może się powtarzać do momentu, aż molekuły kleju nie ulegną degradacji w wyniku hydrolitycznego rozpadu pod wpływem wysokiej temperatury elektrolitu i kwasowości

roztworu [82]. Degradacja kleju wiąże się również z zanikiem jego wpływu na potencjał polaryzacji katody miedzianej. Kinetykę degradacji kleju wprowadzonego do elektrolitu w warunkach: $t = 65^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 170 \text{ g/dm}^3$, w zależności potencjału polaryzacji elektrody miedzianej od czasu, ilustruje **Rysunek 7**. [84].

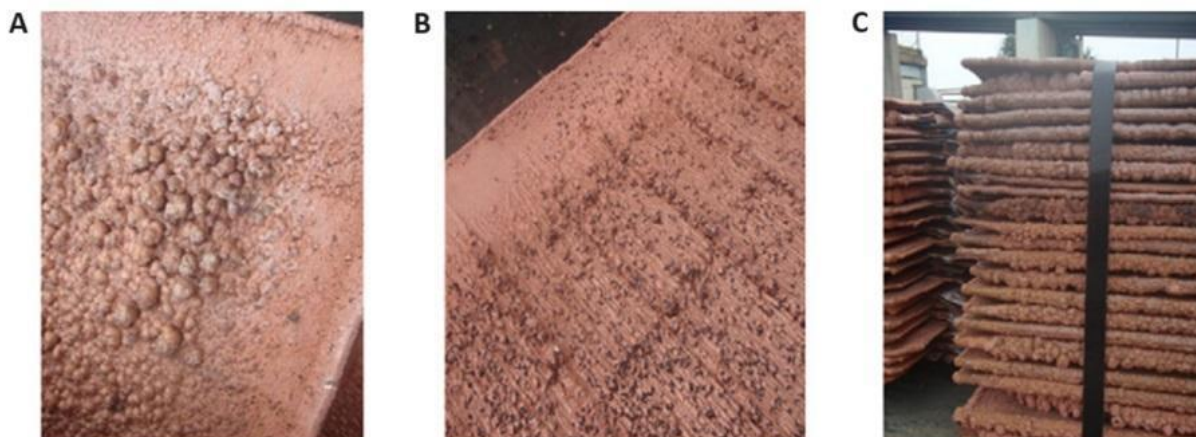


Rysunek 7. Kinetyka degradacji kleju kostnego [84]

Analiza danych przedstawionych na wykresie wykazuje wyraźne podwyższenie potencjału polaryzacji w ciągu pierwszej godziny. Zjawisko to można wyjaśnić relatywnie szybką hydrolizą największych molekuł kleju, w wyniku której powstają mniejsze, lecz nadal aktywne cząstki. Zwiększenie liczby cząstek aktywnych kleju prowadzi do bardziej skutecznego zablokowania powierzchni katody. Dalsza hydroliza to zmniejszenie molekuł kleju, a zatem spadek ich aktywności i zdolności polaryzacyjnej. Zaprezentowany mechanizm inhibitującego działania cząstek kleju prowadzi, do wniosku o konieczności ciągłego wprowadzania kleju do elektrolitu w procesie elektrorafinacji, właśnie z uwagi na postępującą jego hydrolizę [83].

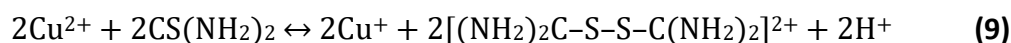
Ilość wprowadzanego kleju powinna zapewnić efektywne blokowanie na katodzie wyłącznie miejsc o lokalnie zwiększonej gęstości prądu i podwyższonym potencjale. Zbyt duża ilość kleju w roztworze może zablokować całą powierzchnię katody, co uniemożliwia opisany przebieg mechanizmu wyrównywania mikrowypukłości. Nadmierne stężenie kleju kostnego prowadzi do szorstkości, prążkowania i łamliwości otrzymywanych katod. Natomiast zbyt niskie stężenie powoduje powstawanie bąbli i nieskutecznie wyrównuje obecne na katodzie nierówności. Optymalne ilości dozowanego kleju, na ogół dobierane są w oparciu o obserwację powierzchni katod i doświadczenie technologa.

Na **Rysunku 8.** przedstawiono defekty miedzi katodowej, powstałe w procesie elektrorafinacji w skali przemysłowej, spowodowane złym doborem stężenia kleju kostnego w procesie elektrorafinacji [85].

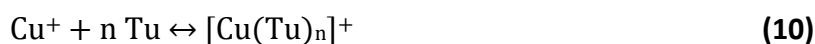


Rysunek 8. Defekty miedzi katodowej: A – bąble na powierzchni katody, B – osad szlamu anodowego wbudowany w strukturę katody, C – dendryty na krawędziach katod [85]

Tiomocznik $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ należy do grupy inhibitorów blaskotwórczych, wpływających na orientację kryształów miedzi. Jest białą substancją krystaliczną. Posiada zdolność kompleksowania jonów miedzi w elektrolicie, która wynika ze specyficznych właściwości do tworzenia form tautomerycznych tiomocznika [86]. Cząsteczki tiomocznika adsorbują się na powierzchni katody i zapobiegają wzrostowi kryształów. Mechanizm działania tiomocznika zachodzi poprzez redukcję jonów Cu^{2+} do jonów Cu^+ na powierzchni katody. Dodatek tiomocznika występuje w roztworze elektrolitu w formie kompleksów, głównie z jonami Cu^{2+} i Cu^+ , a inhibitowanie wzrostu kryształów przypisuje się właśnie związkom kompleksowym tiomocznika, zwłaszcza zaś kompleksom z Cu^+ . Redukcja jonów miedzi i częściowe utlenienie tiomocznika do dwusiarczku formamidyny zachodzi zgodnie z następującą reakcją **(9)** [87]:



Powstające w reakcji jony miedzi jednowartościowej tworzą z tiomocznikiem (Tu) stosunkowo trwałe kompleksy **(10)**:



gdzie: $n = 1-4$, Tu – cząstka tiomocznika [87].

Badania Onstotta i Laitinena [88] potwierdziły, że jon Cu^+ jest skoordynowany z czterema cząsteczkami tiomocznika. Ustalili, że stała trwałości kompleksu wynosi $2,44 \times 10^{15}$,

co wskazuje, że kompleks jest bardzo wytrzymały. Jego formuła uzależniona jest od składu elektrolitu i stężenia jonów Cu^+ . Możliwe jest również tworzenie kompleksów tiomocznika z jonami Cu^{2+} i Cl^- oraz dwusiarczku formamidyny z jonami Cu^{2+} i Cu^+ , posiadających działanie inhibujące wzrost kryształów miedzi w procesie elektrokryształizacji.

Tworzenie kationowych kompleksów tiomocznika z Cu^+ na powierzchni katody, umożliwia produkcję zwartych katod o drobnoziarnistej, gładkiej, gęstej i jednolitej strukturze. Wpływ tiomocznika na potencjał polaryzacji różni się od wpływu kleju kostnego. Jego niskie zawartości w roztworze elektrolitu wpływają depolaryzująco na proces katodowy. Wzrost jego stężenia powoduje polaryzację, czyli wzrost nad napięcia katodowego. W tej sytuacji zanika omówiony wcześniej mechanizm, tworzy się struktura dendrytyczna, a otrzymany osad katodowy jest złej jakości, w wyniku wbudowywania się siarczku miedzi(II) w strukturę katod. Wysokie stężenie tiomocznika oraz podwyższenie temperatury elektrolitu, sprzyja jego degradacji, której końcowymi produktami są cyjanamid oraz siarczek miedzi(II). Produkty te posiadają niewielki wpływ na krystalizację miedzi [89].

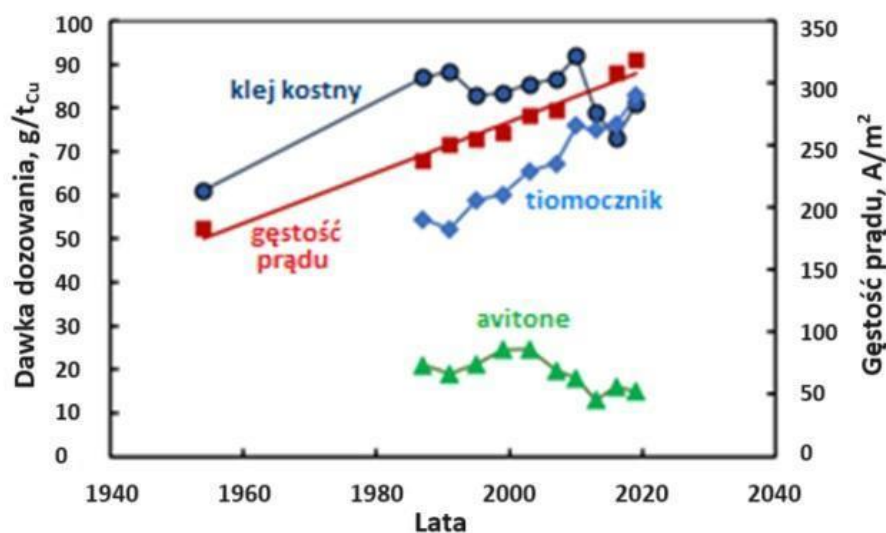
Dodatek tiomocznika do elektrolitu jest jednym ze źródeł zawartości siarki w katodach. Udział siarki w katodach, pochodzącej z tiomocznika, zależy od jego stężenia w elektrolicie. Wraz ze zmniejszeniem stężenia tiomocznika w elektrolicie, jego rola w procesie wprowadzania siarki do katod znacząco maleje, co jest zjawiskiem korzystnym, ponieważ prowadzi do otrzymywania katod miedzianych wysokiej czystości [90].

Rozdrabniająco wpływ tiomocznika i jego kompleksów, na strukturę krystaliczną osadzanej miedzi elektrolitycznej, wiąże się ze zjawiskiem stymulacji procesu nukleacji trójwymiarowej. Oznacza to, że w obecności tiomocznika, w określonym przedziale jego zawartości w elektrolicie i przy niskim potencjale polaryzacji, następuje intensywne tworzenie się cząstek przestrzennych miedzi na elektrodzie, będących zaczątkiem nowych kryształów. Działanie tiomocznika polega na inhibicji wzrostu kryształów miedzi, zwanego przez niektórych autorów zdolnością mikrorozpraszającą [90,91].

Avitone zaliczany jest do grupy inhibitorów blaskotwórczych. Jest zastrzeżonym środkiem powierzchniowo-czynnym, będącym sulfonianem sodu na bazie węglowodorów nasyconych. Stosuje się go w połączeniu z klejem lub tiomocznikiem, w celu uzyskania gęstego, gładkiego osadu na katodzie. Działa również jako detergent, zwilżając tłuste plamy na anodach i katodach. Pierwsze wzmianki o przemysłowym zastosowaniu avitone pochodzą z 1960 roku, kiedy to wprowadzono go, jako dodatek do elektrolitu w skali przemysłowej, w rafinerii

Canadian Copper Refiners – Noranda w Kanadzie. W światowej praktyce elektorafinerijnej zalecane jest stosowanie niskich dawek dozowania tego inhibitora, w ilościach, które nie przekraczają $30 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$. Zbyt małe stężenie avitone wpływa na zanieczyszczenie katody, poprzez wbudowywanie szlamów w jej powierzchnię, które powodują ciemnienie dolnej części powierzchni elektrowydzielanej miedzi [4].

Na podstawie okresowo publikowanych danych przeglądowych przez światowe elektorafinerie miedzi można określić pewne zależności stosowanych inhibitorów w przemyśle [33,34]. Na **Rysunku 9**. przedstawiono dawki dozowania kleju kostnego, tiomocznika, avitone wyrażone w gramach na tonę elektrowydzielonej miedzi (g/t_{Cu}) oraz stosowaną gęstość prądu na przestrzeni lat w światowych elektorafineriach miedzi [34].



Rysunek 9. Dawki dozowania inhibitorów organicznych oraz stosowana gęstość prądu w przemyśle elektorafinerijnym miedzi na przestrzeni lat [34]

Ilość stosowanego dodatku kleju kostnego w przemyśle elektorafinerijnym wzrosła zauważalnie od 1955 do 1985 roku z poziomu około $60 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$ do $85 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$. W latach 1985-2010 poziom dozowania tej substancji utrzymywał się w zakresie $85\text{-}89 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$. W ostatnim czasie jego użycie spadło do wartości około $75 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$. Dozowanie tiomocznika od 1985 roku do chwili obecnej stale wzrasta. W przypadku inhibitora avitone, ilość jego dozowania do elektrolitu w procesie elektorafinacji miedzi utrzymuje się na stosunkowo stałym i zarazem niskim poziomie około $20 \text{ g/t}_{\text{Cu}}$. Co więcej, obserwowany jest również stały wzrost gęstości prądu w procesie elektorafinacji miedzi na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat.

W światowych elektorafineriach miedziowych do elektrolitu, wprowadzane są również substancje nieorganiczne – jony chlorkowe. Według starszych źródeł literaturowych,

jony chlorkowe wprowadzono do procesu, w celu ograniczenia zawartości roztwarzanego srebra w elektrolicie i poprawy czystości miedzi katodowej. Tak strącane jony srebra, w postaci trudnorozpuszczalnego chlorku srebra(I), trafiały do tworzącego się szlamu anodowego, opadającego na dno wanien elektrolitycznych. Obecnie wiadomo, że jony chlorkowe posiadają również istotny wpływ na proces katodowego wydzielania miedzi, dlatego pomimo iż są to substancje nieorganiczne, klasyfikuje się je również, jako inhibitory procesu elektrorafinacji miedzi w światowych elektrorafineriach. Do elektrolitu wprowadza się je w postaci wodnych roztworów NaCl lub HCl [92].

Jony chlorkowe zaliczane są do grupy inhibitorów blaskotwórczych, rozdrabniających ziarno miedzi. W połączeniu z innymi dodatkami organicznymi, m.in. klejem kostnym i tiomocznikiem wpływają na wygładzenie powierzchni elektrowydzielanego osadu, zmniejszenie wymiarów ziaren krystalicznych oraz rozjaśnienie powierzchni miedzi katodowej [93–101]. Pajdowski [102–104] badając mechanizm inhibitującego działania kleju kostnego i tiomocznika, stwierdził, że aktywność tych substancji związana jest z właściwościami kompleksowania Cu^+ , a także właściwościami redokсовymi. Ponadto zauważył, że w procesie osadzania miedzi bierze udział zestaw – klej, tiomocznik, jony chlorkowe, tworzący na powierzchni katody rodzaj odnawiającej się błony półprzepuszczalnej, kontrolującej proces osadzania miedzi. Obecność chlorków w elektrolicie jest niezbędna dla uzyskiwania osadu katodowego o wymaganej gładkości powierzchni i strukturze krystalicznej. Jony chlorkowe posiadają polaryzujące działanie na potencjał polaryzacji katody miedzianej [93,94].

Na podstawie zestawienia Moatsa z 2019 roku [26] porównano średnie ilości dawek dozowania kleju kostnego, tiomocznika, avitone oraz jonów chlorkowych wprowadzanych do elektrolitu w procesie elektrorafinacji w elektrorafineriach światowych w latach 1999-2019 (**Tabela 2.**).

Tabela 2. Średnie ilości inhibitorów dozowanych do procesu elektrorafinacji miedzi w latach 1999-2019 [26]

Inhibitor, g/t _{cu}	Lata						
	1999	2003	2007	2010	2013	2016	2019
klej kostny	85	84	83	92	79	71	81
tiomocznik	63	63	65	76	75	83	83
avitone	29	18	16	18	13	16	15
HCl lub NaCl	nie oznaczono	71	89	99	63	71	71

Z kolei na podstawie opracowania Hiskey z 2019 roku [34] określone zostały zakresy ilości dozowanych inhibitorów stosowane obecnie w światowych elektrorafineriach miedzi.

Dla kleju kostnego jest to zakres 35-350 g/t_{Cu}, tiomocznika 30-140 g/t_{Cu}, avitone 0-60 g/t_{Cu}, jonów chlorkowych (NaCl lub HCl) 60-90 g/t_{Cu}. Natomiast w najnowszej edycji książki *Extractive Metallurgy of Copper* z 2022 roku [4] pojawiła się informacja o wielkościach dawek dozowania inhibitorów: dla kleju kostnego 50-140 g/t_{Cu}, tiomocznika 60-80 g/t_{Cu}, avitone 10-30 g/t_{Cu}, jonów chlorkowych (NaCl lub HCl) 70-100 g/t_{Cu}. Różnice w wielkości stosowanych dawek wynikają z różnego składu przerabianej miedzi anodowej, a także związane są z lokalnymi warunkami i parametrami technologicznymi procesu elektrorafinacji, czy gospodarką roztworami technologicznymi.

W pracy [101] opisano wpływ kleju kostnego, tiomocznika i jonów chlorkowych na strukturę elektrowydzielanego osadu katodowego. W obecności kleju kostnego w elektrolicie mikrostruktura osadu katodowego charakteryzowała się kryształami o stosunkowo dużych rozmiarach. Przyczyną był adsorbujący się klej na powierzchni katody, który ją polaryzował i inhibował proces osadzania miedzi. Częstki protein, posiadające dużą masę molekularną, zaadsorbowane na powierzchni katody, osłaniały ją na tyle efektywnie, że możliwe było utworzenie relatywnie małej liczby zarodków krystalizacji, które następnie wzrastały. Przy niskich stężeniach, tiomocznik działał depolaryzacyjnie na proces osadzania miedzi. Sprzyjał on zwiększeniu zarodkowania na powierzchni katody, a rozmiary ziaren osadu były znacznie mniejsze niż w przypadku kleju kostnego. Tiomocznik efektywniej inhibitował wzrost pojedynczych kryształów. Zauważalny był również efekt depolaryzujący przy niskich nad napięciach, obserwowany jako szybki wzrost gęstości prądowej. Z kolei jony chlorkowe posiadały silną tendencję do zmniejszania rozmiarów ziaren osadu katodowego (w obecności kleju kostnego i tiomocznika). Uzyskana powierzchnia próbki charakteryzowała się także większą gładkością, gdy zastosowano dodatek jonów Cl⁻. Jony chlorkowe tworzyły aktywne kompleksy z tiomocznikiem i jonami Cu⁺/Cu²⁺, które wpływały na zmniejszenie ziarna i wygładzenie powierzchni osadu miedzi.

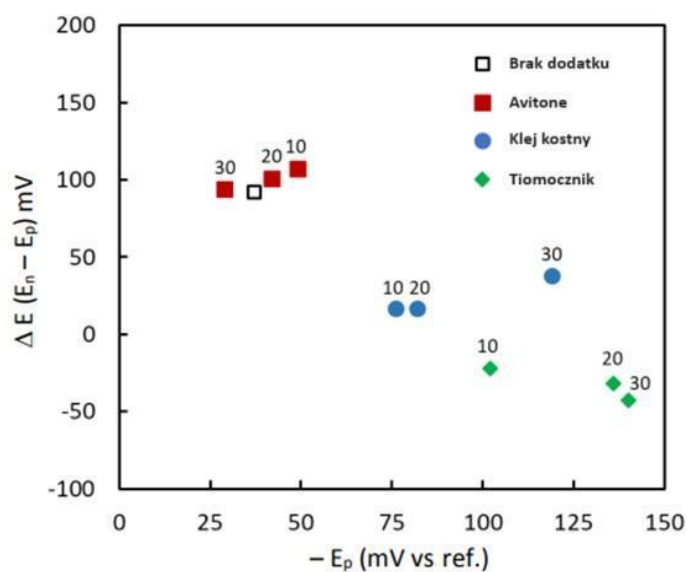
De Maere i Winand [105] badali jak na proces elektrorafinacji i jakość otrzymywanego osadu miedzi wpływają dodatki inhibitujące, dozowane do elektrolitu w tym samym czasie. W badaniach zastosowano elektrolit o składzie: 160 g/dm³ H₂SO₄, 42 g/dm³ Cu²⁺, 12 g/dm³ Ni²⁺, 35 mg/dm³ Cl⁻, 40 g/t_{Cu} tiomocznika, 50 g/t_{Cu} kleju. Struktura otrzymanego osadu miała charakter struktury mieszanej, uwarunkowanej polem elektrycznym oraz anizotropowej. Zarodkowanie zachodziło trójwymiarowo, a większość kryształów była zbliżniona i wykazywała wzrost dwuwymiarowy. Natomiast obniżenie stężenia tiomocznika

(do 20 g/t_{Cu}), przy stałym poziomie reszty dodatków, spowodowało spadek inhibicji. Z biegiem eksperymentu nukleacja trójwymiarowa wyraźnie zanikała, kryształy stawały się coraz większe, dochodziło do ich separacji. Zwiększenie stężenia tiomocznika (do 80 g/t_{Cu}) zapewniło stabilne narastanie osadu. Obniżenie stężenia kleju (do 25 g/t_{Cu}) utrzymało stabilność struktury mieszanej (zorientowanej polem elektrycznym i dyspersyjnej niezorientowanej), natomiast rozmiary kryształów były większe, niż w przypadku próbki odniesienia. Zwiększenie stężenia kleju (do 100 g/t_{Cu}) pozwoliło uzyskać strukturę podobną do wzorcowej. Obniżenie stężenia tiomocznika prowadziło do niestabilnej struktury osadu, mogącej powodować tworzenie izolowanych kryształów. Zmniejszenie stężenia protein nie wykazało aż tak złych tendencji, jednak narastające dwuwymiarowo kryształy były znacznie większe. Na degradację stabilnej mieszanej struktury osadu katodowego, najbardziej wpływało obniżenie stężenia kleju kostnego, bądź podwyższenie ilości jonów chlorkowych. Jako najkorzystniejszą strukturę katod, z uwagi na zwartość i stopień upakowania kryształów, uznano strukturę katod mieszaną, określoną jako FT + UD. Strukturę taką otrzymano przy następujących dawkach: klej – 50 g/t_{Cu}, tiomocznik – 40 g/t_{Cu}, jony chlorkowe – 35 mg/dm³. Autorzy wykazali również, że tiomocznik był bardzo silnym promotorem nukleacji trójwymiarowej, wpływającym na rozdrobnienie struktury. Obniżenie dawki tiomocznika całkowicie degenerowało strukturę – powstawały izolowane kryształy dendrytyczne. Wzrost dawki tiomocznika tłumiał negatywny wpływ zmian zawartości, zarówno kleju jak i jonów chlorkowych. Przeciwnie zaś, podwyższenie dawki kleju nie niwelowało ujemnego skutku obniżenia dawki tiomocznika.

Badania opisane w artykule [106] dowodzą, że zastosowanie trzech dodatków (klej, tiomocznik, jony chlorkowe), doskonale wpływa na poprawę gładkości powierzchni oraz jakości krawędzi miedzi katodowej. Warunkiem był odpowiedni stosunek kleju do tiomocznika, w innym przypadku pojawiały się dendryty i osady guzkowate. W próbach stosowano elektrolit przemysłowy o składzie: 42 g/dm³ Cu²⁺, 160 g/dm³ H₂SO₄, 18 g/dm³ Ni²⁺, 40 mg/dm³ Cl⁻. Po kilku godzinach elektrolizy, struktura narastającego osadu miedzi charakteryzowała się typem mieszanym, zorientowanym polem elektrycznym i niezorientowanym – anizotropowym, gęstym i zwarto ułożonym. Przy zastosowaniu stężenia kleju 100 g/t_{Cu} i w miarę zwiększania stężenia tiomocznika od 20 do 60 g/t_{Cu} struktura miedzi stawała się coraz drobniejsza.

W artykułach [107,108] odnaleźć można informacje na temat techniki wykreślenia diagramu, dotyczącego wpływu dodatków na morfologię i strukturę osadów, przy

wykorzystaniu pomiaru potencjałów nukleacji i osadzania. Diagram przedstawia ΔE na osi rzędnych w stosunku do $-E_p$ na osi odciętych. ΔE jest zdefiniowane jako $E_n - E_p$, gdzie E_n to potencjał nukleacji, a E_p to potencjał osadzania. Moats i Derrick [109] zastosowali technikę wykreślenia diagramu Adcocka [107,108] do zbadania nadnapięcia nukleacji i osadzania w procesie elektrowydzielania miedzi przy zastosowaniu avitone, kleju kostnego i tiomocznika. Stężenia poszczególnych dodatków wprowadzano do elektrolitu w ilości 10, 20 i 30 ppm. Skład elektrolitu był następujący: 40 g/dm³ miedzi, 180 g/dm³ H₂SO₄, 20 ppm Cl⁻. Wykres typu Adcocka dla wyników Moatsa i Derricka [109] przedstawiono na **Rysunku 10**.



Rysunek 10. Wykres typu Adcock dla elektrowydzielania miedzi z elektrolitu, przy zastosowaniu dodatków avitone, klej kostny i tiomocznik w ilości 10, 20 i 30 ppm [109]

Okazuje się, że dodatki avitone o stężeniach 10, 20 i 30 ppm, wprowadzone do elektrolitu, powodują elektrowydzielanie osadów miedzi, w warunkach zbliżonych do otrzymywania osadów, bez użycia dodatków. Według teorii Adcocka, odpowiada to stosunkowo niskiemu potencjałowi nukleacji oraz niskiemu potencjałowi osadzania. Warunki te sprzyjają tworzeniu się osadów typu FI. W przypadku dodatku kleju kostnego, różnica między stężeniem 10 a 20 ppm była niewielka, jednakże wartość $-E_p$ znacząco różniła się przy stężeniu 30 ppm. Z kolei osad miedzi otrzymany przy dodatku 10 ppm tiomocznika, był wyraźnie inny, niż przy dodatku 20 i 30 ppm. Niemniej jednak, klej kostny i tiomocznik w użytych stężeniach, sprzyjały elektrowydzielaniu osadów typu FT. Dodatkowo klej kostny sprzyjał powstawaniu osadów o morfologiach typu FT i UD.

Guma guar to najczęściej wprowadzany inhibitor do procesu elektrowydzielania miedzi przy zastosowaniu technologii SX-EW. Wielkość jej dawki dozowania wynosi w zależności od

elektrorefinerii, 150-700 g/t_{Cu} [44]. Substancja ta jest kompatybilna ze związkami organicznymi, stosowanymi w procesie poprzedzającym elektrowydziałanie, czyli ekstrakcją rozpuszczalnikową [5,44]. Popularnymi inhibitorami procesu elektrowydziałania są także skrobie modyfikowane (polisacharydy) i poliakrylamidy [48,110]. Z kolei produkt oligosacharydowy DXG-F7, szeroko stosowany w Chile, wpływa na zmniejszenie zanieczyszczenia katody siarką [49,111,112]. W procesie elektrowydziałania wykorzystuje się również jony chlorkowe, które są albo naturalnie obecne w elektrolicie (głównie w chilijskich elektrorefineriach), albo są dodawane w postaci NaCl lub HCl. Działają one jak rozdrabniacze ziarna miedzi i sprzyjają wzrostowi gęstych, drobnoziarnistych osadów katodowych, o niskiej zawartości zanieczyszczeń. W przypadku podkładek katodowych ze stali, stężenie jonów chlorkowych musi być utrzymywane poniżej 30 mg/dm³, w celu uniknięcia korozji wżerowej na granicy faz elektrolit-powietrze. Następuje również pewne odejście od produktów naturalnych ze względu na ich zmienny skład i działanie na rzecz wprowadzania substancji syntetycznych, które podlegają bardziej spójnej kontroli jakości [5].

Po wprowadzeniu inhibitorów do elektrolitu, początkowo obserwowany jest wzrost ich aktywności (szybkość tego wzrostu zależy od temperatury, stężenia kwasu, jonów miedzi). Z biegiem czasu elektrolizy, stężenie dodatków i ich aktywność spada. Dzieje się tak, ponieważ zostają one zużyte w czasie procesu, część zostaje wbudowana w osad katodowy, część ulega zaadsorbowaniu na cząsteczkach szlamu anodowego. Inhibitory spełniają najlepiej swoją rolę, gdy są dodawane jednocześnie. Połączony wpływ inhibitorów jest o wiele bardziej efektywny, niż podczas dodatku jednego, a nawet dwóch z nich. Ważny jest również ich odpowiedni poziom w elektrolicie. Zbyt wysokie lub niskie stężenie może doprowadzić do tworzenia się guzków i dendrytów na katodzie. Inhibitory organiczne, wprowadzane do elektrolitu, posiadają istotny wpływ na przebieg procesów elektrodowych, zachodzących na powierzchni zarówno anod, jak i katod. Wpływ ten związany jest m.in. ze zmianą nad napięcia elektrodowego, powstawaniem określonych związków chemicznych, czy połączeń kompleksowych na powierzchni elektrod oraz w elektrolicie [95–101,106,113].

Inhibitory procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi pomimo powszechnego stosowania, posiadają wady i niedogodności. Bardzo istotną sprawą w procesie elektrorefinacji miedzi jest utrzymywanie stężenia inhibitorów na odpowiednim poziomie. Z tego też wynika istotność i zarazem trudność kwestii opracowania metody oznaczania inhibitorów w procesie elektrolitycznego wydzielania miedzi. Problem oznaczania zawartości

inhibitorów organicznych w elektrolicie miedziowym wynika z ich niskiego stężenia (rzędu mg/dm^3), ale przede wszystkim z braku ich stabilności w roztworze. Brak trwałości substancji powoduje zróżnicowanie ich działania w różnych fazach procesu elektrorafinacji, dotyczy to zwłaszcza kleju kostnego, który w wyniku hydrolizy zmienia właściwości inhibicyjne. Trudności w chemicznym zdefiniowaniu kleju kostnego powodują, że dostawy tego inhibitora z różnych źródeł mogą wpływać na późniejsze zmienne oddziaływanie tej substancji w procesie elektrorafinacji. W elektrolicie następuje sukcesywnie postępująca zmiana charakterystyki chemicznej wprowadzanych substancji organicznych, w wyniku procesu hydrolizy, reakcji kompleksowania, redox, przybiegających zarówno w objętości elektrolitu, jak i na powierzchniach elektrod w wyniku przepływu prądu elektrycznego. Brak aktywnej elektrodowo substancji w elektrolicie prowadzi do tworzenia się dendrytów na powierzchni otrzymanej katodowo miedzi, co często może być przyczyną zwarć i zahamowania procesów elektrochemicznych. Pomiary oznaczania inhibitorów przeprowadzane są w laboratoriach przemysłowych, natomiast z uwagi na ich wysoki koszt, częstotliwość ich wykonywania jest niewielka. Poza tym, niektórych składników dodawanych do elektrolitów laboratoria nie są w stanie zmierzyć. Istniejące przyrządy i metody oznaczania inhibitorów w elektrolicie nie znalazły aż tak szerokiego zastosowania w świecie. Najczęściej ich dozowanie odbywa się empirycznie i opiera na doświadczeniu i obserwacji oraz bieżącej korekcie ich ilości, a nie optymalnych dawkach, zgodnych z mechanizmem ich funkcji w procesie elektrorafinacji. Często te rzeczywiste dawki są zawyżone w stosunku do teoretycznej ilości. Kolejnym defektem obecnie stosowanych inhibitorów jest obecność siarki w cząsteczce tiomocznika, która może ulec wbudowywaniu w strukturę miedzi, zwiększając zawartość tego zanieczyszczenia w miedzi elektrolitycznej i pogarszając jej jakość.

Wady obecnie stosowanych inhibitorów skłaniają do poszukiwania nowych inhibitorów do procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, które mogłyby je zastąpić, ograniczyć ich ilość, poprawić działanie lub zminimalizować ich defekty.

1.3.2. Proponowane nowe inhibitory

Podjęmowane są prace nad opracowaniem nowych substancji, pozwalających wyeliminować poszczególne składniki stosowanych przemysłowych zestawów, lub też w przypadku użycia obok dotychczasowych inhibitorów, poprawić ich działanie w kierunku uzyskiwania katod o wymaganej strukturze krystalicznej, jakości powierzchni i czystości.

W danych literaturowych pojawiają się doniesienia dotyczące badań nad aktywnością elektrochemiczną wybranych związków lub grup związków [114]. Są nimi m.in.: glikol polietylenowy [115–127], benzotriazol [98,128–132], dodatek biopolimerowy na bazie ligniny DP 2782 [133], lignosulfoniany Tembind, Orzan [34,87], niejonowy środek powierzchniowoczynny Triton X-100 [134], aminy [135], kwasy poliakrylowe [136], poliakrylamid Magnafloc [137], kwasy sulfonowe i sulfoniany węglowodorów nasyconych [116,118], ciecze jonowe [7,8,138–140], rozpuszczalniki głęboko eutektyczne [141–146], czy połączenie kilku różnych inhibitorów [116,147–161]. Wspólną cechą prowadzonych i opisywanych badań nad aktywnością elektrochemiczną nowych substancji, może być chęć zastąpienia lub istotnego zmniejszenia dawek obecnie stosowanych inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi.

W publikacji [133], w charakterze inhibitorów procesu elektrorafinacji miedzi zaproponowano wprowadzenie zestawu składającego się z dodatku biopolimerowego na bazie ligniny DP 2782 oraz tiomocznika. Wykazano, iż dodatek 2,5 mg/dm³ biopolimeru z 3,5 mg/dm³ tiomocznika umożliwił uzyskanie zwartego, gładkiego osadu katodowego miedzi, porównywalnego do osadu uzyskiwanego przy zastosowaniu klasycznych inhibitorów – kleju kostnego i tiomocznika. Co więcej, przeprowadzone badania kinetyki degradacji biopolimeru DP 2782, udowodniły jego dobrą stabilność termiczną i chemiczną w wysokiej temperaturze i przy niskim pH elektrolitu.

W publikacji [120] przedstawiono zastosowanie dodatku glikolu polietylenowego jako inhibitora procesu elektroosadzania miedzi. Związek ten, cechuje się wyższą stabilnością termiczną, niż klej kostny, i co za tym idzie, również wolniejszym rozkładem chemicznym w zakresie podwyższonej temperatury. Zastosowanie dodatku glikolu polietylenowego umożliwiło otrzymywanie gładzszych osadów katodowych miedzi, o niższych wartościach parametrów chropowatości, niż w przypadku dodatku kleju kostnego.

Innym zestawem inhibitorów procesu elektrorafinacji miedzi, zaproponowanym w polskim opisie patentowym [162], był wodny roztwór co najmniej jednego z barwników fenazynowych lub mieszanina barwników fenazynowych, które wprowadzono w ilości od 10 do 200 gramów suchego barwnika na tonę miedzi katodowej. W badaniach stosowano m.in. Safraninę T, Zieleń Janusową B oraz fenosafraninę. Wytworzona miedź katodowa charakteryzowała się niską zawartością siarki (poniżej 10 ppm) oraz innych zanieczyszczeń

wraz z elektrowydzieloną drobnokrystaliczną strukturą i gładką powierzchnią pozbawioną dendrytów.

W polskim opisie patentowym [163] przedstawiono sposób otrzymywania miedzi elektrolitycznej z dodatkiem, oprócz znanych inhibitorów, również jodków lub bromków metali alkalicznych w zakresie od 10 do 100 gramów bromu lub jodu na tonę miedzi katodowej. Wytworzona w ten sposób miedź katodowa, zawierała poniżej 20 ppm srebra i charakteryzowała się wysoką przewodnością elektryczną oraz niską temperaturą rekrytalizacji. Dzięki tym zaletom, otrzymana miedź stanowiła pełnowartościowy surowiec do produkcji emaliowanego drutu przewodowego. Jednocześnie sposób według tego wynalazku, obniżył znacznie straty srebra, związane z przechodzeniem tego pierwiastka do katod.

Z kolei w polskim opisie patentowym [164] zaproponowano zastosowanie dodatków: od 0,01 do 0,15 g/dm³ benzotriazolu i od 0,05 do 0,10 g/dm³ indolu lub od 0,05 do 0,5 g/dm³ benzotriazolu oraz od 1 do 3 g/dm³ kleju kostnego w charakterze inhibitorów procesu elektrorafinacji miedzi. Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania tego zestawu inhibitorów, była możliwość znacznego podwyższenia gęstości prądu, bez pogarszania jakości otrzymywanej miedzi katodowej.

Innym sposobem otrzymywania miedzi wysokiej czystości był chiński wynalazek [165], gdzie zaproponowano wprowadzenie do procesu elektrorafinacji oprócz kleju kostnego i żelatyny, również nowe substancje, tj. trietanolaminę i azotan(V) sodu. Otrzymana miedź katodowa charakteryzowała się wysoką jakością i czystością – 99,9935% Cu.

Wszystkie wymienione inhibitory, zestawy czy nowe substancje nie zapewniły jednak stabilności działania kleju kostnego, czy tiomocznika, a jedynie częściowo wyeliminowały tę wadę i/lub poprawiły ich działanie. I nawet jeśli zapewniły możliwość całkowitego wyeliminowania jednej z substancji, wchodzących w skład do tej pory stosowanych zestawów inhibitorów, nie wpłynęły na poprawę wartości wskaźników prądowych procesu, a mianowicie napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych i jednostkowego zużycia energii elektrycznej.

Ciekawym zamiennikiem inhibitorów procesu elektrorafinacji miedzi mogą być ciecze jonowe i kategoryzowane jako ich podklasa, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne [6,143,166–168]. Zaproponowane grupy substancji są interesującą i innowacyjną propozycją, z uwagi na swoje unikatowe właściwości, nie tylko proekologiczne, ale przede wszystkim dużą stabilność termiczną czy elektrochemiczną. Konsekwencją tego jest szerokie zastosowanie

tych substancji w różnych dziedzinach nauki i przemysłu: począwszy od chemii organicznej i syntez organicznych, katalizy, elektroniki, aż po chemię nieorganiczną i elektrochemię [169–174]. Obecnie w żadnej krajowej, ani światowej elektrorafinerii nie produkuje się miedzi elektrolitycznej z zastosowaniem cieczy jonowych czy rozpuszczalników głęboko eutektycznych, w charakterze inhibitorów.

1.3.3. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids* – IL) to związki jonowe składające się z kationów organicznych i anionów o charakterze organicznym lub nieorganicznym. Ciecze jonowe w odróżnieniu od soli nieorganicznych charakteryzują się bardziej nieuporządkowaną strukturą sieci krystalicznej, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia temperatury topnienia tych związków [138,139].

Wzrost popularności cieczy jonowych nastąpił pod koniec XX wieku i w dużej mierze podyktowany był zyskującą na znaczeniu koncepcją „zielonej chemii” [100]. Dostrzeżono, iż ciecze jonowe wpisują się w tę koncepcję, ponieważ stanowią alternatywę dla lotnych, łatwopalnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych, stosowanych w przemyśle. Taki charakter cieczy jonowych, w przypadku ich stosowania jako rozpuszczalników, minimalizuje problemy związane z niekorzystnym oddziaływaniem przemysłu chemicznego na środowisko naturalne. Ważna jest również możliwość projektowania ich właściwości fizykochemicznych, poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu oraz podstawników organicznych przy kationie [101]. Ciecze jonowe sklasyfikować można na podstawie rodzaju atomu, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni na: amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe i oksoniowe [175].

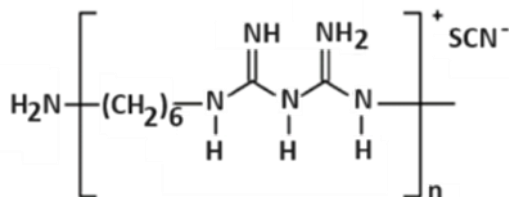
Charakter anionu stanowi kolejne kryterium podziału cieczy jonowych. Wyróżnia się ciecze jonowe o charakterze nieorganicznym lub organicznym. Przykładami anionów nieorganicznych prostych mogą być np. halogenki (Cl^- , Br^- , I^-), a anionów nieorganicznych złożonych, np. tetrafluoroboranowy (BF_4^-) czy heksafluorofosforanowy (PF_6^-). Z kolei aniony organiczne można klasyfikować dodatkowo na podstawie miejsca zlokalizowania ładunku ujemnego, m.in. aniony z ładunkiem zlokalizowanym na grupie karboksylowej, sulfonowej lub azolanowej [176].

Na początku XXI wieku dokonano bardziej uniwersalnej klasyfikacji cieczy jonowych, dzieląc je na generacje w zależności od właściwości, determinowanych obecnością jonów, o konkretnej strukturze. A zatem już na etapie projektowania cieczy jonowej, można

przewidzieć jej finalne właściwości w oparciu o dane na temat właściwości jej składowych, tj. kationu i anionu. Do sterowalnych doбором jonów właściwości fizycznych zalicza się: temperaturę topnienia, gęstość, lepkość, hydrofilowość i hydrofobowość, stabilność termiczną, przewodnictwo, współczynnik załamania światła. Poprzez dobór odpowiedniego kationu i anionu cieczy jonowej, możliwe jest dodatkowo sterowanie parametrami chemicznymi, takimi jak reaktywność, stabilność elektrochemiczna, palność, chiralność, zdolność kompleksowania czy solwatacji, podatność na utlenianie, zdolność blokowania promieniowania UV [33,34]. Wśród interesujących właściwości biologicznych demonstrowanych przez cieczy jonowe można wskazać również działanie bakteriobójcze i grzybobójcze, znieczulające, przeciwzapalne, czy chwastobójcze [8,170].

Odrębną grupą cieczy jonowych są polimerowe cieczy jonowe (ang. *polymeric ionic liquid* – PILs). PILs tworzone są przez polimer posiadający w łańcuchu polimerowym powtarzające się ugrupowania strukturalne zdolne do tworzenia wielu par jonowych. PILs posiadają właściwości cieczy jonowych i wykazują cechy charakterystyczne dla polimeru macierzystego, np. podwyższoną wytrzymałość mechaniczną, trwałość czy zdolność do przetwarzania [139]. W polskim opisie patentowym [177] przedstawiono sposób wytwarzania polimerycznej cieczy jonowej, będącej pochodną rodankową poliheksametylenoguanidyny. Poliheksametylenobiguanidyna jest polimeryczną pochodną biguanidyny i została dopuszczona do stosowania rozporządzeniami wykonawczymi komisji (UE) o numerach 2016/124 oraz 2016/125 z dnia 29 stycznia 2016 r., zatwierdzającymi PHMB jako istniejącą substancję czynną do stosowania w produktach biobójczych należących do grup produktowych 2, 3, 4 i 11 obejmujących środki odkażające powierzchnie mające kontakt z żywnością, środki dezynfekcyjne lub glonobójcze, higienę weterynaryjną i środki do konserwacji płynów chłodzących. W wyniku szeroko podjętych badań nieoczekiwanie okazało się, że polimeryczną cieczą jonową zawierającą kation PHMB, w sposób prosty i powtarzalny, można otrzymać dodając w temperaturze 20–30°C rodanek amonu w postaci krystalicznej do wodnego 20% roztworu PHMB, dostępnego w handlu pod nazwą Vantocil®IB. Uzyskana podczas syntezy rodankowa ciecz jonowa PHMB wydziela się z wody w postaci oddzielnej, oleistej fazy. Zjawisko to zostało wykorzystane do izolowania produktu z mieszaniny poreakcyjnej. Dodatek soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego jako środka kompleksującego pozwala na otrzymanie produktu o barwie słomkowej, wolnego od jonów

żelaza [177]. Wzór nowej polimerycznej cieczy jonowej będącej pochodną rodankową poliheksametylenoguanidyny (PHMB-SCN) przedstawiono poniżej **(11)**:

**(11)**

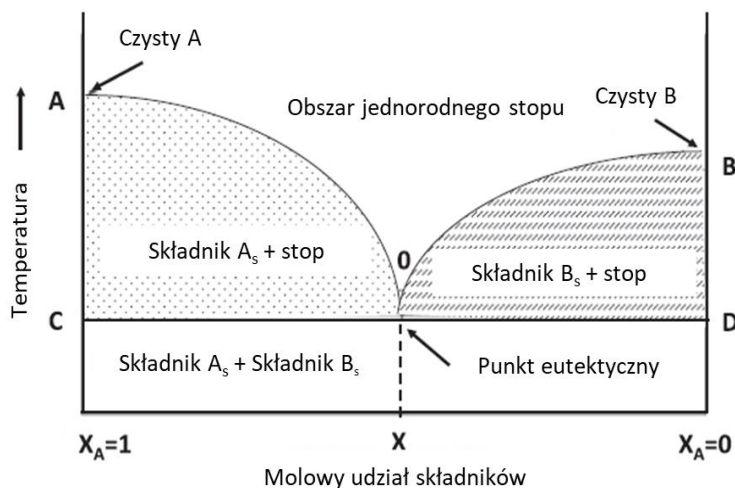
Ciecze jonowe charakteryzują się szerokim zakresem stabilności elektrochemicznej, dobrą przewodnością elektryczną, wysoką rozpuszczalnością soli metali, niską prężnością par, co umożliwia ich stosowanie w procesie elektrowydzielania prowadzonego w szerokim zakresie temperatury. Niskie napięcie powierzchniowe cieczy jonowych może przyczyniać się do poprawy jakości osadzanych powłok, poprzez bardziej równomierne rozprawianie jonów metalu na powierzchni elektrody, co redukuje defekty i nierówności powierzchni. Ciecze jonowe charakteryzują się wysoką przewodnością jonową, co sprzyja efektywnemu transportowi jonów miedzi do katody, zwiększając wydajność procesu elektroosadzania, w tym zwiększoną kontrolą procesu zarodkowania i wzrostu ziaren osadu. Struktura cieczy jonowych może być również łatwo modyfikowana, co pozwala na dostosowanie ich właściwości do specyficznych wymagań procesu elektroosadzania [8,53]. Ze względu na swoje unikalne właściwości, naukowcy podejmowali próby badań elektrolitycznego wydzielania miedzi z dodatkiem cieczy jonowych w charakterze inhibitora tego procesu [178,179].

Ciecze jonowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom, znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym jako rozpuszczalniki w syntezach chemicznych, katalizie oraz biokatalizie; w elektrochemii w bateriach, ogniwach paliwowych oraz komórkach fotoelektrycznych; w przemyśle farmaceutycznym jako rozpuszczalniki w syntezie leków oraz jako nośniki dla substancji aktywnych; w przemyśle tekstylnym; ochronie drewna. Niemniej jednak, pomimo tak szerokiego ich wykorzystania, nie znalazły one zastosowania jako inhibitory w przemyśle rafineryjnym miedzi [169,180].

1.3.4. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne

Alternatywą dla cieczy jonowych mogą być rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (ang. *Deep Eutectic Solvents* – DESs) przez niektórych badaczy uważanych za podklasę cieczy jonowych. Mieszaniny te składają się z dwóch lub więcej składników, które w określonych

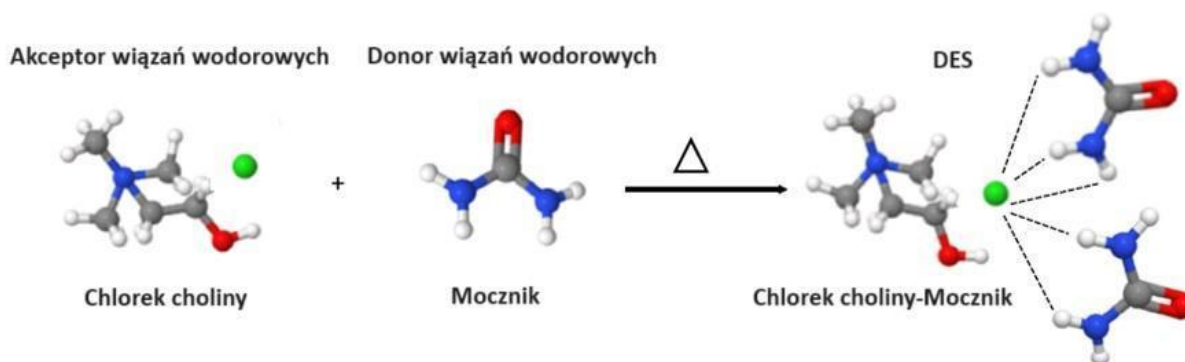
proporcjach mają niższą temperaturę topnienia, niż każdy z tych składników osobno. Są cieczami w temperaturze poniżej 100°C, a większość z nich pozostaje ciekła w temperaturze pokojowej [145]. Wykres fazowy temperatury topnienia dwóch różnych mieszanin przedstawiono na **Rysunku 11**.



Rysunek 11. Wykres fazowy temperatury topnienia różnych mieszanin, opracowanie na podstawie [145]

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne charakteryzują się właściwościami podobnymi do cieczy jonowych, ale są mniej toksyczne, często dużo łatwiej biodegradowalne. Większość DESs jest bardzo lepka w temperaturze pokojowej oraz ma gęstość większą niż woda [146].

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne otrzymywane są poprzez kompleksowanie akceptora oraz donora wiązań wodorowych (**Rysunek 12.**) [146]. Zachodząca delokalizacja ładunku odpowiada za spadek temperatury topnienia mieszaniny, porównując ją do temperatury topnienia poszczególnych pojedynczych substancji [144].

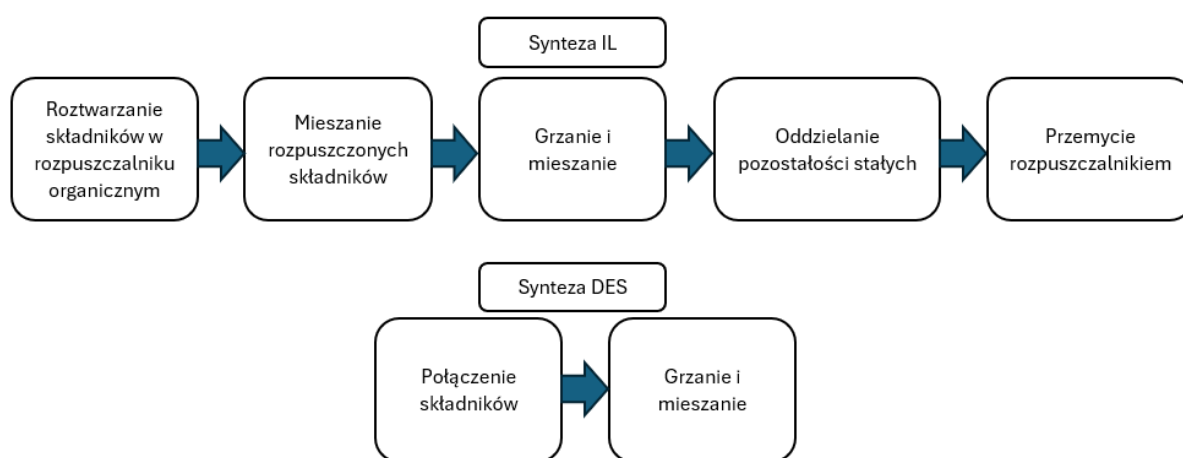


Rysunek 12. Synteza DES na przykładzie chlorku choliny i mocznika [146]

Przykładami akceptorów wiązań wodorowych używanych do syntezy DESs, są chlorek choliny, octan choliny, lizyna, alanina, bromek tetrabutylamoniowy czy chlorek tetrametylamoniowy. Z kolei donory wiązań wodorowych to najczęściej: etanol, propanol,

kwas malonowy, kwas glikolowy, kwas mlekowy, kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, kwas octowy, kwas bursztynowy, benzamid, mocznik i inne [146].

Przewagą rozpuszczalników głęboko eutektycznych nad cieczami jonowymi jest ich prostsza synteza. Otrzymywanie DESs jest mniej skomplikowane, ekologiczne i szybsze, w porównaniu z cieczami jonowymi, które wymagają kilku etapów syntezy chemicznej i oczyszczania. Synteza DESs polega na połączeniu wybranych substancji, w odpowiedniej proporcji, podgrzaniu ich, aż do uzyskania jednorodnej i przezroczystej cieczy. DES można otrzymać ze stałej mieszaniny dwóch komponentów. Porównanie metod syntezy cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych przedstawiono na **Rysunku 13** [6].



Rysunek 13. Porównanie syntezy cieczy jonowej (IL) i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (DES), opracowanie na podstawie [6]

Związki używane do tworzenia DESs, ich proporcje oraz czystość (np. zawartość wody) wpływają nie tylko na temperaturę topnienia, ale również na właściwości fizyczne, takie jak lepkość i przewodność. Dzięki temu można je dostosować do konkretnych zastosowań. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne charakteryzują się uniwersalnością i właściwościami porównywalnymi do cieczy jonowych, jednak ich synteza jest tańsza i mniej szkodliwa dla środowiska (niższa toksyczność, biodegradowalność). Przy odpowiednim doborze składników mogą być znacznie tańsze i konkurencyjne cenowo w porównaniu do obecnie stosowanych inhibitorów. DESs składają się zazwyczaj z dwóch związków, z których wiele pochodzi z naturalnych metabolitów pierwotnych [142].

Najbardziej znane DESs bazują na chlorku choliny, kwasach karboksylowych, alkoholach i amidach. Cykliczne pomiary woltamperometrii i chronoamperometrii przeprowadzone dla DESs na bazie chlorku choliny, wykazały ich szeroki zakres stabilności

elektrochemicznej [141,143,179,181–183]. DESs charakteryzują się właściwościami, podobnymi do powszechnie stosowanych w przemyśle chemicznym, cieczy jonowych [168].

Zarówno ciecze jonowe, jak i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, ze względu na swoje unikatowe właściwości, stanowią interesującą propozycję wykorzystania ich w charakterze inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi [180,184,185]. W związku z tym, przeprowadzono badania opracowania nowych zestawów inhibitorów, zawierających ciecze jonowe w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi. By następnie przeskalać próby do warunków odzwierciedlających te panujące w przemyśle, z wykorzystaniem przemysłowej miedzi anodowej oraz elektrolitu przemysłowego. I wreszcie dokonać końcowej oceny możliwości zastosowania w/w związków i potencjalnego wdrożenia ich w przemyśle elektrorafineryjnym miedzi.

2. Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych zestawów inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, w skład którego wchodziła substancja z grupy cieczy jonowych, wpływająca na poprawę wskaźników prądowych procesu, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej katodowej wydajności prądowej i najkorzystniejszej jakości produkowanej miedzi elektrolitycznej.

Realizacja postawionego celu pracy wymagała przeprowadzenia szeregu prac doświadczalnych, których zakres był następujący:

- wytypowanie zestawu substancji organicznych i skierowanie ich do badań elektrochemicznych,
- badania elektrowydzielania miedzi,
- badania elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej,
- badania elektrorafinacji miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe.

W oparciu o postawiony powyżej cel rozprawy doktorskiej, wraz z etapami prowadzącymi do jego realizacji, sformułowano następującą tezę badawczą:

- dodatek nowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi ciecz jonowa umożliwia uzyskanie wysokiej jakości, drobnokrystalicznego osadu katodowego miedzi, przy korzystnych wartościach wskaźników prądowych procesu i równoczesnym utrzymywaniu wysokiej katodowej wydajności prądowej.

3. Metodyka badawcza

3.1. Przygotowanie materiałów do badań

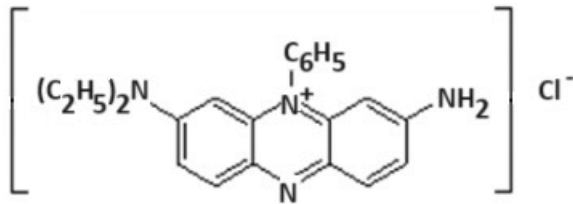
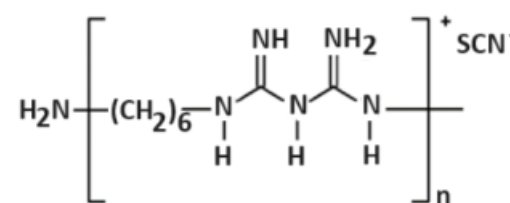
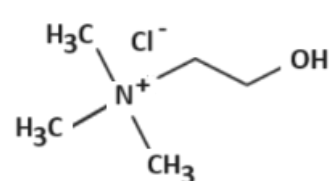
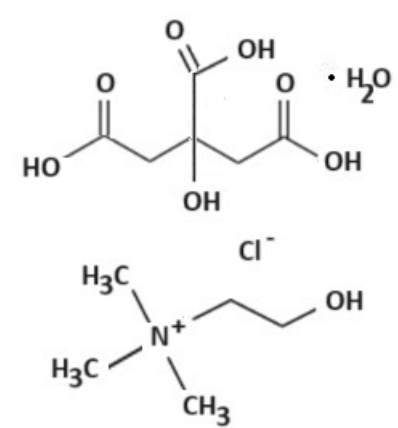
Roztwory inhibitorów

Na podstawie analizy literatury wytypowano 14 substancji organicznych, które poddano badaniom w charakterze inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Wytypowane związki przedstawiono w **Tabeli 3**.

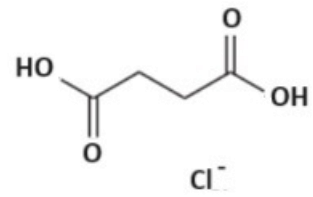
Dietylosafranina, polimer heksametylenoguanidyny i ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny, zostały przygotowane i dostarczone przez Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny (dawniej: Łukasiewicz – Instytut Przemysłu Skórzanego). Zarówno proponowany polimer oraz ciecz jonowa charakteryzowały się obecnością długich łańcuchów i konsystencją kleju, dlatego też zwrócono na nie szczególną uwagę, jako na potencjalne zamienniki, stosowanego w przemyśle elektrorafineryjnym kleju kostnego.

Z uwagi na szeroki zakres stabilności elektrochemicznej kolejną wytypowaną substancją w charakterze inhibitora procesu, był chlorek choliny. Zastosowanie chlorku choliny wydaje się być interesujące z uwagi na fakt, że posiada on w swojej strukturze czwartorzędowy kation amoniowy, który zapewnia unikalne właściwości aktywacji na granicy faz i oddziaływania z powierzchnią, a więc możliwa jest jego aktywność w procesie katodowym [186]. Ponadto chlorek choliny, jako czwartorzędowa sól amoniowa, jest typem substancji zbliżonej do safraniny. Sam chlorek choliny nie należy do grupy cieczy jonowych, ale może być i często jest wykorzystywany do syntezy rozpuszczalników głęboko eutektycznych, w połączeniu z wybranymi kwasami karboksylowymi czy alkoholami [6,166,167]. Ponadto, związki jonowe na bazie chlorku choliny są jednymi z najtańszych i najłatwiej dostępnych substancji z tej grupy, co czyni je atrakcyjnymi i mającymi potencjał wdrożeniowy [187]. Dlatego przeprowadzono próby syntezy rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie chlorku choliny z dodatkiem wybranych kwasów karboksylowych i alkoholi. Rolę akceptora wiązań wodorowych pełnił chlorek choliny, a donora wiązań wodorowych kwas cytrynowy, kwas bursztynowy, kwas askorbinowy, kwas jabłkowy, kwas malonowy, glikol etylenowy oraz glikol propylenowy. Uzyskane rozpuszczalniki głęboko eutektyczne o odpowiednim stosunku molowym użyto w charakterze inhibitorów elektrokryształizacji miedzi (**Tabela 3**).

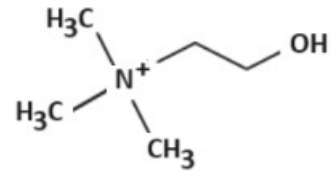
Tabela 3. Proponowane substancje do zastosowania w charakterze nowych inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi

Lp.	Proponowany nowy inhibitor	Wzór strukturalny
1	Dietylosafranina (Safranina B)	
2	Polimer heksametylenoguanidyny	$-[(\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}}]_m - \cdot n \text{H}_2\text{O}$
3	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	
4	Chlorek choliny	
5	Chlorek choliny : Kwas cytrynowy	

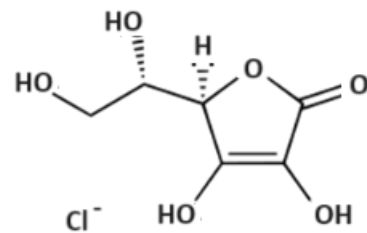
6 Chlorek choliny : Kwas bursztynowy



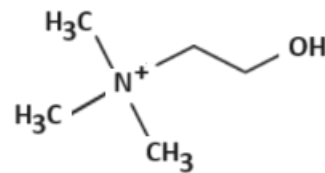
Cl⁻



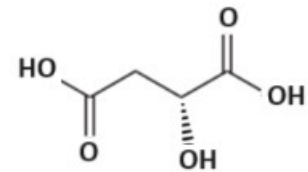
7 Chlorek choliny : Kwas askorbinowy



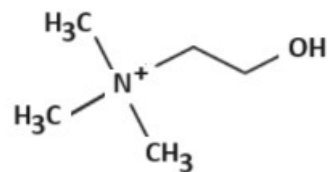
Cl⁻



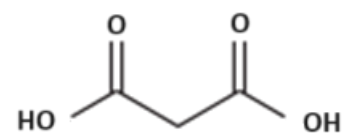
8 Chlorek choliny : Kwas jabłkowy



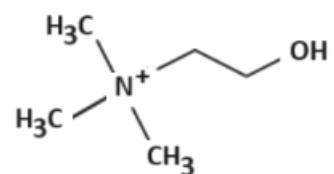
Cl⁻



9 Chlorek choliny : Kwas malonowy



Cl⁻



10	Chlorek choliny : Glikol etylenowy	
11	Chlorek choliny : Glikol propylenowy	
12	Klej kostny	${}^+H_3NCHCO(NHCHCO)_nNHCHCOO^-$ <p style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccc} & & \\ R & R' & R'' \end{array}$ </p>
13	Tiomocznik	
14	Guma guar	

Preparatyka rozpuszczalników głęboko eutektycznych, należących do podklasy cieczy jonowych, polegała na rozpuszczeniu wybranych składników A i B w temperaturze 80°C,

z wykorzystaniem laboratoryjnej łaźni wodnej, w czasie 2 h. Składnikiem A był akceptor wiązań wodorowych – chlorek choliny, natomiast składnikiem B donory wiązań wodorowych – kwas cytrynowy, kwas bursztynowy, kwas askorbinowy, kwas jabłkowy, kwas malonowy, glikol etylenowy oraz glikol propylenowy.

W badaniach wykorzystano również klasyczne inhibitory, stosowane w przemyśle elektrorafineryjnym miedzi. Były to klej kostny, tiomocznik i guma guar. Sprawdzono współdziałanie nowych i dotychczas stosowanych zestawów inhibitorów i ich wpływ na przebieg i rezultaty procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Stanowiło to bardzo ważny element, ewentualnych dalszych badaniach zmierzających do praktycznego wykorzystania opracowanych nowych zestawów inhibitorów. Synergizm działania nowych i istniejących w elektrolicie substancji organicznych ułatwia fazę przejścia do nowych warunków procesu, a także umożliwia częściowe lub całkowite zastąpienie starych substancji nowymi.

Z wytypowanych substancji organicznych (**Tabela 3.**) przygotowano roztwory wodne inhibitorów, stosując metodę rozcieńczeń. Celem było dodanie jak najmniejszej ilości inhibitora do procesu, aby nie zmieniać znacząco objętości elektrolitu oraz zachować wybrane początkowe stężenie badanego inhibitora. Metoda rozcieńczeń polegała na stopniowym rozcieńczaniu wody demineralizowanej roztworu macierzystego inhibitora o początkowym stężeniu 10 g/dm^3 , tak aby uzyskać roztwory o odpowiednich stężeniach w zakresie $0,000001 - 1 \text{ g/dm}^3$. Każdy kolejny roztwór przygotowywano przez dodanie określonej ilości rozpuszczalnika do poprzedniego roztworu, co pozwalało na precyzyjne kontrolowanie stężenia inhibitora w każdej próbce. Dzięki tej metodzie możliwe było uzyskanie serii roztworów o różnych stężeniach, niezbędnych do przeprowadzenia dalszych badań. Tak przygotowane roztwory inhibitorów wprowadzono do elektrolitu w procesie elektrolitycznego wydzielania miedzi. Zakresy stosowanych stężeń początkowych inhibitorów w elektrolicie były szerokie i różne dla poszczególnych związków, a dobierano je w oparciu o obserwowany wpływ na proces elektrorafinacji. Oprócz roztworów nowych inhibitorów, przygotowano również roztwory przemysłowych dodatków, wykorzystywane m.in. w próbach porównawczych. Celem prób porównawczych była ocena, która substancja daje lepsze rezultaty, stosując te same warunki eksperymentalne. Do prób porównawczych przygotowano roztwory kleju kostnego, tiomocznika i gumy guar. Zakresy stężeń początkowych wszystkich stosowanych inhibitorów zaprezentowano w **Tabeli 4.**

Wytypowane inhibitory, w zależności od skali badań, wprowadzano do elektrolitu albo jako dodatek pojedynczej substancji, albo w zestawie dwóch substancji (zestaw dwuskładnikowy), albo trzech (zestaw trójskładnikowy). Szczegółowe ilości i zestawy stosowanych inhibitorów zostały przedstawione w omówieniu wyników, na początku poszczególnych podrozdziałów, w celu ułatwienia czytania rozprawy.

Tabela 4. Zakresy stężeń początkowych inhibitorów stosowanych w badaniach

Lp.	Inhibitor	Zakres stosowanych stężeń początkowych, mg/dm ³
1	Dietylosafranina (Safranina B)	10-50
2	Polimer heksametylenoguanidyny	0,05-0,5
3	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	0,005-50
4	Chlorek choliny	0,5-500
5	Chlorek choliny : Kwas cytrynowy	5-10
6	Chlorek choliny : Kwas bursztynowy	5
7	Chlorek choliny : Kwas askorbinowy	5
8	Chlorek choliny : Kwas jabłkowy	5-10
9	Chlorek choliny : Kwas malonowy	5-10
10	Chlorek choliny : Glikol etylenowy	5-10
11	Chlorek choliny : Glikol propylenowy	5-10
12	Klej kostny	5
13	Tiomocznik	5
14	Guma guar	5

Jako kryterium oceny skuteczności badanych inhibitorów, wprowadzanych do procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, przyjęto poprawę co najmniej jednego ze wskaźników procesu (lub więcej, w zależności od skali badań): morfologii osadu katodowego, katodowej wydajności prądowej, napięcia zaciskowego, jednostkowego zużycia energii elektrycznej, przy zachowaniu norm jakościowych dla miedzi elektrolitycznej najwyższej jakości (**Tabela 1.**).

Elektrolit

W badaniach stosowano dwa rodzaje elektrolitu: syntetyczny oraz przemysłowy. Pierwsze serie prób elektrolitycznego wydzielania miedzi przeprowadzono z wykorzystaniem elektrolitu syntetycznego, pozbawionego substancji organicznych obecnych w elektrolicie przemysłowym. Elektrolit ten przygotowano z odczynników: siarczanu(VI) miedzi(II), stężonego kwasu siarkowego(VI) oraz wody demineralizowanej o przewodnictwie 0,06 $\mu\text{S}/\text{m}$

(HYDROLAB, Polska). Skład elektrolitu syntetycznego był następujący: Cu – 44,48 g/dm³, H₂SO₄ – 157,29 g/dm³. Zastosowanie elektrolitu syntetycznego na początkowym etapie badań, jest kluczowe, ponieważ umożliwia precyzyjne określenie wpływu wprowadzanej dawki badanej substancji inhibitora na proces elektrolitycznego wydzielania miedzi, eliminując ryzyko zakłamania wyników przez obecność innych dodatków, obecnych w elektrolicie przemysłowym.

W badaniach realizowanych w skali większej, odzwierciedlającej warunki przemysłowe, stosowano przemysłowy elektrolit produkcyjny. Elektrolit został pobrany bezpośrednio z przemysłowego obiegu cyrkulacyjnego Hali Wanien Huty Miedzi Głogów II. Skład elektrolitu przedstawiono w **Tabeli 5**. Analizy poszczególnych składników elektrolitu przeprowadzono w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. Do wykonania oznaczeń stosowano techniki płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) i optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz klasyczne analizy miareczkowe.

Tabela 5. Skład elektrolitu przemysłowego stosowanego w badaniach na podstawie przeprowadzonych analiz w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN

Składnik	Zawartość średnia, g/dm ³	Składnik	Zawartość średnia, g/dm ³
Cu ²⁺	52,0	Sb	0,22
H ₂ SO ₄	160,1	Bi	0,0841
Cl ⁻	0,0451	Ca	0,32
Ni	4,41	Zn	0,032
Fe	0,097	Ag	0,00009
As	6,79	Pb	0,008

Anody

W badaniach elektrolitycznego wydzielania miedzi używano dwóch rodzajów anod:

- roztwarzalnych (w procesie elektrorafinacji),
- nieroztwarzalnych (w procesie elektrowydzielania).

W próbach elektrorafinacji stosowano anody wytopione z typowej przemysłowej miedzi anodowej, pochodzącej z Huty Miedzi Głogów II. Przygotowanie anod polegało na stopieniu próbek miedzi anodowej w piecu elektrycznym w Łukasiewicz – IMN, a następnie odlaniu ich do wlewnic, wykonanych ze stali żaroodpornej, smarowanych zawieszoną grafitu.

Otrzymana miedź anodowa poddana została analizie na zawartość poszczególnych zanieczyszczeń, które przedstawiono w **Tabeli 6**. Analizy poszczególnych składników miedzi anodowej przeprowadzono w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. Do wykonania oznaczeń stosowano technikę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS).

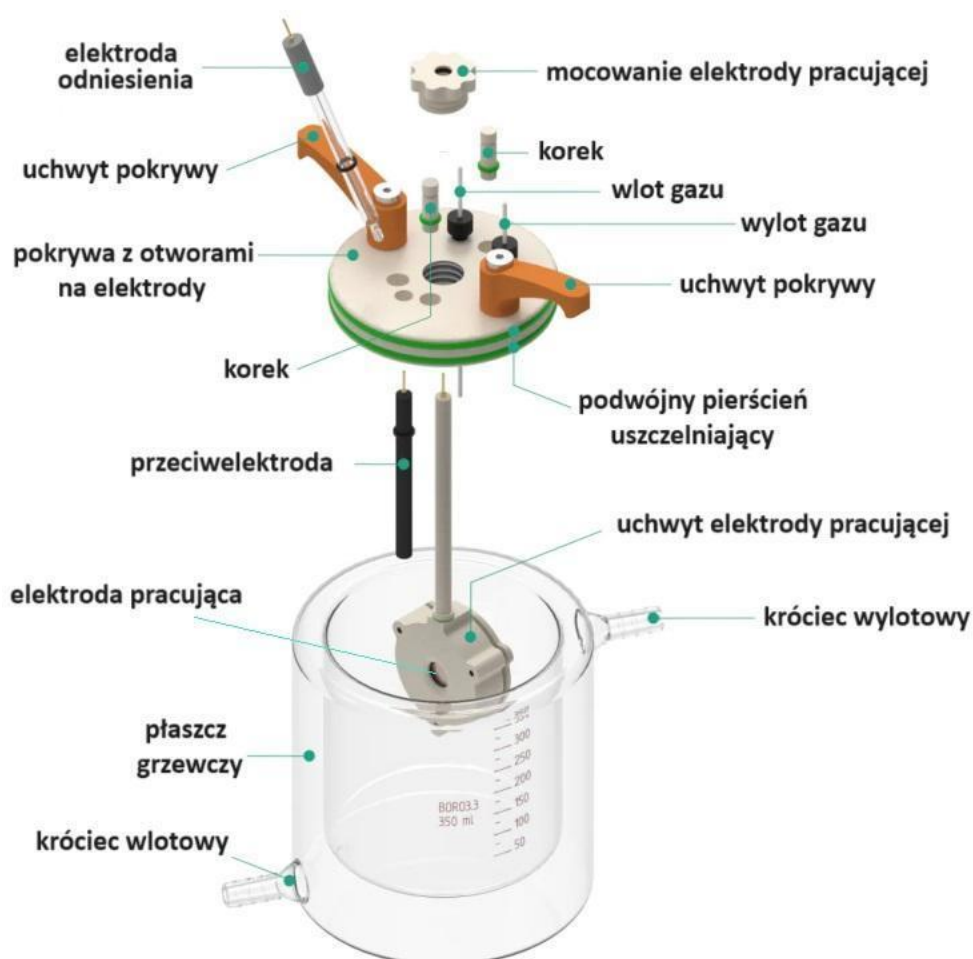
Tabela 6. Skład miedzi anodowej stosowanej w badaniach elektrorafinacji na podstawie przeprowadzonych analiz w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN

Pierwiastek	Zawartość średnia, %	Pierwiastek	Zawartość średnia, %
Sb	0,0148	Ni	0,107
As	0,182	Pb	0,350
Bi	0,0073	Se	0,0235
Sn	0,0013	Ag	0,321
Zn	<0,001	Te	0,0014
Co	0,0003		

W badaniach elektrowydzielania miedzi w charakterze anod zastosowano nieroztworalne anody wykonane ze stopu ołowiu domieszkowanego srebrem (1%).

3.2. Badania elektrochemiczne

Badania elektrochemiczne prowadzono przy użyciu potencjostatu AUTOLAB PGSTAT302N z oprogramowaniem NOVA 2.1 (Methrom, AG, Herisau, Szwajcaria) w układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodę pracującą (ang. *Working Electrode* – WE) stanowiła walcówka miedziana o grubości 0,2 mm i powierzchni próbki 1,0 cm² (pracująca jednostronnie), która mocowana była w uchwycie, przeciwelektrodę (ang. *Counter electrode* – CE) stanowił pręt grafitowy, a elektrodą odniesienia (ang. *Reference Electrode* – RE) była elektroda siarczanowa (Hg|Hg₂SO₄) wypełniona nasyconym roztworem K₂SO₄, o potencjale standardowym wynoszącym w 25°C 0,652 V. Pomiary prowadzono z wykorzystaniem termostatu laboratoryjnego (WSL Sp. z o.o., Świętochłowice, Polska) oraz celki elektrochemicznej (Redoxme AB, Norrköping, Szwecja), wyposażonej w płaszcz grzewczy. Wygląd celki wraz z oprzyrządowaniem przedstawiono na **Rysunku 14**.



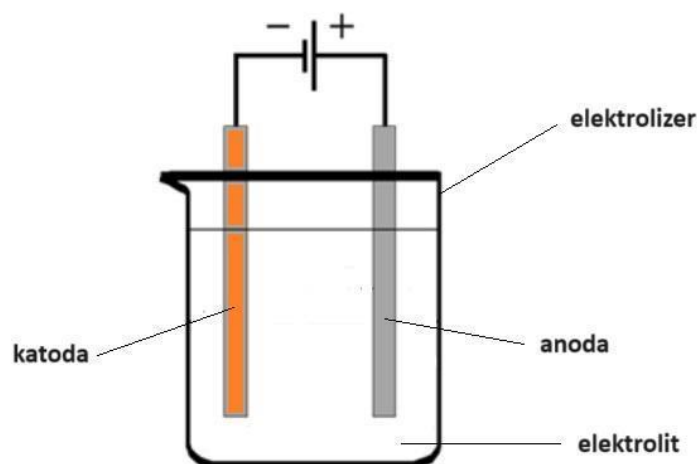
Rysunek 14. Celka elektrochemiczna stosowana w badaniach

Objętość celki elektrochemicznej wynosiła 0,2 dm³. Przeprowadzono badania elektrochemiczne z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, polegającej na pomiarze natężenia prądu przepływającego przez elektrodę w funkcji przykładanego do niej potencjału z szybkością skanu w zakresie 0,005 – 0,1 V/s, w zakresie potencjałów od -0,4 do -1 V vs Hg|Hg₂SO₄(sat. K₂SO₄), zanurzonej w elektrolicie z dodatkiem i bez dodatku nowych inhibitorów.

Badane inhibitory, w tej serii prób, wprowadzono do elektrolitu syntetycznego jako pojedynczy dodatek.

3.3. Elektrowydziałanie miedzi

W skład aparatury stosowanej w procesie elektrowydziałania miedzi wchodził szklany elektrolizer o pojemności 250 cm³, umieszczony na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania (IKA, Warszawa, Polska). Roztwór w elektrolizerze mieszano mieszadłem magnetycznym. Pracowano w układzie dwuelektrodowym, gdzie anodą był stop Pb-Ag o zawartości srebra 1%, a podkładką katodową folia miedziana o grubości 0,2 mm i powierzchni czynnej 25 cm² pracującej jednostronnie. Odległość pomiędzy elektrodami umieszczonymi w elektrolizerze była stała i wynosiła 2,5 cm. Układ elektrod w wannie przedstawiono na **Rysunku 15**. Elektrolizer zasilano prądem z zasilacza laboratoryjnego SPD3303X (Siglent, Warszawa, Polska). W badaniach stosowano elektrolit syntetyczny. Przed rozpoczęciem procesu elektrowydziałania anodę oczyszczano mechanicznie przy użyciu proszku czyszczącego, natomiast katodę odtłuszczano acetonem. W celu doboru podstawowych parametrów procesu, badania rozpoczęto od przeprowadzenia prób elektrowydziałania miedzi w elektrolicie bez dodatku inhibitorów. Eksperymenty elektrowydziałania prowadzono z zastosowaniem wytypowanych warunków procesu: katodowa gęstość prądu – 300 A/m², czas 2,2 h, który umożliwia obniżenie stężenia miedzi w elektrolicie o 10 g/dm³, temperatura elektrolitu 45°C. Badane inhibitory, w tej serii prób, wprowadzano do elektrolitu syntetycznego jako pojedynczy dodatek.



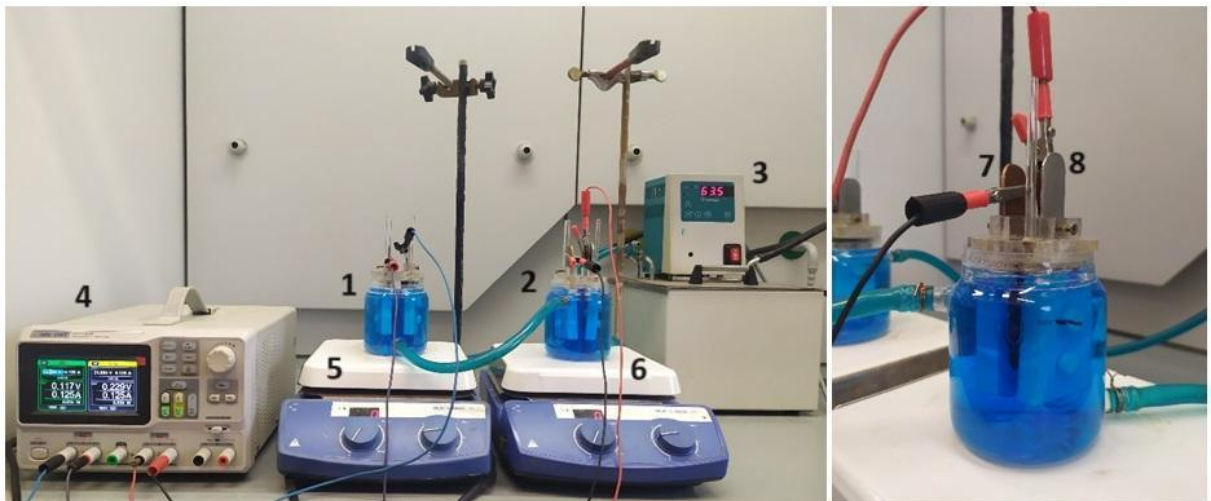
Rysunek 15. Układ elektrod w wannie elektrolitycznej stosowanej w badaniach procesu elektrowydziałania miedzi

Kryterium wyboru inhibitorów do dalszych badań, opierało się na wyglądzie i parametrach chropowatości otrzymanej miedzi katodowej oraz uzyskanych wskaźnikach

prądowych procesu, zarówno przy wykorzystaniu woltamperometrii cyklicznej, jak i prób elektrowydzielania z wykorzystaniem anod nieroztworzalnych.

3.4. Elektrorefinacja miedzi w małej skali laboratoryjnej

Aparatura stosowana w próbach elektrorefinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej została przedstawiona na **Rysunku 16**. Elektrolizy prowadzono w dwóch szklanych elektrolizerach o pojemności czynnej 180 cm³ (każdy), wyposażonych w płaszcz grzewczy, zasilany z ultratermostatu (Funke Medingen, Niemcy). W badaniach stosowano anodę wykonaną z przemysłowej miedzi anodowej (**Tabela 6.**) oraz katodę z folii miedzianej o grubości ok. 0,2 mm. Elektrody mocowane były w uchwytach teflonowych, które ograniczały ich powierzchnię czynną do 5,0 cm² i zapewniały stałą odległość anody od katody wynoszącą 2,5 cm. Elektrolit mieszano mieszadłem magnetycznym. Układ elektrod zasilano prądem z zasilacza laboratoryjnego SPD3303X (Siglent Technologies, Warszawa, Polska).



Rysunek 16. Aparatura stosowana w procesach elektrorefinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej: 1, 2 – szklane elektrolizery, 3 – ultratermostat, 4 – zasilacz prądowy, 5, 6 – mieszadła magnetyczne, 7 – anoda, 8 – katoda

Przed rozpoczęciem procesu elektrorefinacji anodę oczyszczano mechanicznie przy użyciu proszku czyszczącego, natomiast katodę odtłuszczano acetonem. Warunki technologiczne wszystkich prowadzonych prób elektrorefinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej były następujące: temperatura elektrolitu 60°C, katodowa gęstość prądu 250 A/m², natężenie prądu 0,125 A, czas elektrorefinacji 5 h. Badane inhibitory, w tej serii prób, wprowadzano do elektrolitu syntetycznego jako pojedynczy dodatek albo w zestawie dwóch inhibitorów (zestawy dwuskładnikowe).

Badania elektrorefinacji w małej skali laboratoryjnej miały na celu dobór stężeń początkowych wytypowanych inhibitorów wraz z określeniem ich wpływu na wygląd i parametry chropowatości otrzymanych osadów katodowych oraz wskaźniki prądowe procesu. Analiza wyników, uzyskanych w tym cyklu badań, umożliwiła wyselekcjonowanie

inhibitorów wraz z ich stężeniami początkowymi w elektrolicie, by następnie skierować je do kolejnego etapu badań elektrorafinacji, w skali większej, odzwierciedlającej warunki panujące w przemyśle.

3.5. Elektrorefinacja miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe

Weryfikacja prawidłowego wytypowania początkowych stężeń nowych inhibitorów polegała na wykonaniu serii badań w warunkach z obiegiem elektrolitu, w skali większej, przy wydłużonym czasie procesu do 48 i 96 godzin. W próbach 48-godzinnych dobierano dawki dozowania inhibitorów, a w eksperymentach 96-godzinnych weryfikowano, czy wytypowane dawki dozowania były prawidłowe. Tak prowadzone badania i wydłużenie czasu procesu umożliwiły dobór zarówno optymalnego początkowego stężenia, jak i dawki dozowania dodatków, a także określenie ich wpływu na stabilność procesu i czystość oraz wygląd otrzymywanej katodowo miedzi.

Próby elektrorefinacji miedzi w skali większej prowadzono przy wykorzystaniu zautomatyzowanego stanowiska do badań procesów elektrolitycznego wydzielania metali przedstawionego na **Rysunku 17**. Stanowisko składało się z 10 odrębnych obiegów cyrkulacyjnych elektrolitu. Z kolei pojedynczy obieg tworzyła wanna elektrolityczna, zbiornik spływowy z funkcją mieszania roztworu oraz zbiornik naporowy. Stanowisko wyposażone było także w:

- układy cyrkulacji elektrolitu z pompami perystaltycznymi typu Masterflex L/S z nastawami i regulacją natężenia przepływu elektrolitu,
- układy ciągłego dozowania roztworów inhibitorów do zbiorników spływowych, przy użyciu pomp perystaltycznych typu Masterflex L/S,
- układy pomiaru i stabilizacji temperatury elektrolitu w wannach,
- układy ciągłego uzupełniania strat parowania w obiegach wodą destylowaną,
- anody i katody zawieszane na prądowych szynach miedzianych, wspartych na ścianach wanien i stanowiących równocześnie doprowadzenia prądowe do elektrod z zasilaczy, zamontowanych w szafie sterowniczej.

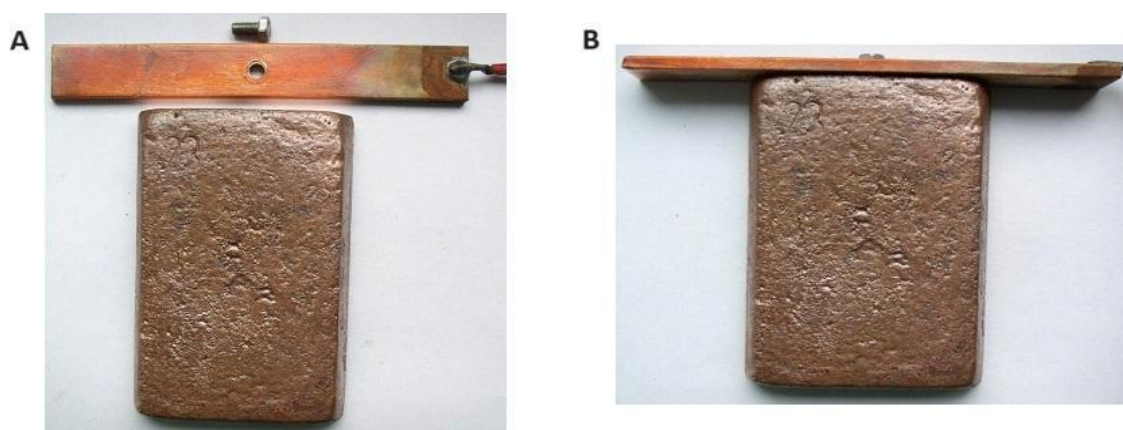
Szafa sterownicza posiadała budowę modułową złożoną z:

- 4 zasilaczy prądowych,
- 10 pulpityw zawierających, dla każdej wanny, układ sterowania pomp cyrkulacyjnych, układ regulacji temperatury i stabilizacji obrotów mieszadeł,
- układu pomiaru i rejestracji temperatury elektrolitu w wannach, natężenia prądu w poszczególnych obwodach wanien, napięcia na wannach.



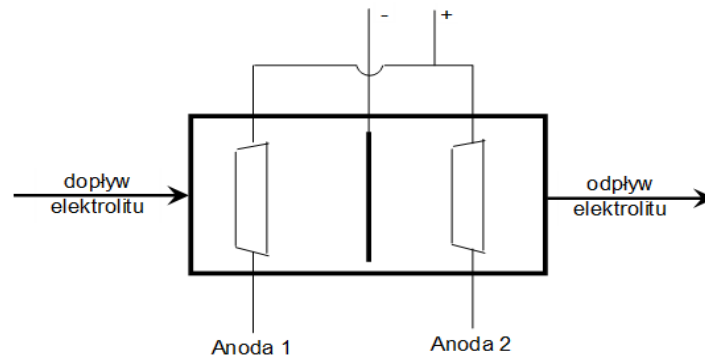
Rysunek 17. Stanowisko do badań procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania metali (1 – szafa sterownicza; 2 – pompy perystaltyczne; 3 – układy obiegów cyrkulacyjnych elektrolitu; 4 – układy dozowania inhibitorów; 5 – układy ciągłego uzupełniania strat parowania; 6 – wanna elektrolityczna; 7 – zbiornik spływowy; 8 – mieszadło; 9 – zbiornik naporowy; 10 – szyny prądowe na których zawieszono są anody; 11 – szyna prądowa, na której zawieszona jest katoda; 12 – układ grzania elektrolitu w wannach elektrolitycznych)

Wymiary anod stosowanych w badaniach wynosiły 105 x 75 x 15±20 mm (wysokość x szerokość x grubość), natomiast masa pojedynczej anody od 0,9 do 1,3 kg. Anody, przed ich umieszczeniem w wannach elektrolitycznych, poddawano obróbce mechanicznej, polegającej na usunięciu nadmiernych nadlewów i wtrąceń niemetalicznych z powierzchni. Dodatkowo w miejscu centralnym sfrezowanego boku anody mocowano, śrubą M5, płaskownik miedziany stanowiący doprowadzenie prądu oraz zawieszenie w wannach elektrolitycznych. Wygląd anody z zawieszeniem w postaci szyny prądowej przed i po jej przymocowaniu zaprezentowano na **Rysunku 18**.



Rysunek 18. Anoda laboratoryjna z zawieszeniem w postaci szyny prądowej przed jej przymocowaniem (A) oraz po jej przymocowaniu (B) stosowane w badaniach prowadzonych w skali większej

W próbach elektrorafinacji miedzi stosowano podkładowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L o grubości 0,2 cm o wymiarach czynnych 8,5 x 10,5 cm i powierzchni roboczej 178,5 cm². Przed procesem podkładowe podtrawiano w mieszaninie kwasu azotowego(V) i wody demineralizowanej w proporcji 1:1 przez 2-3 minuty. Obrzeża boczne podkładowe były osłaniane nakładkami teflonowymi. Układ elektrod w wannie przedstawiono na **Rysunku 19**. W centralnej części elektrolizera umieszczano jedną katodę, a po stronach zewnętrznych dwie anody. Rozstaw równomiernych elektrod wynosił 11,0 cm.



Rysunek 19. Układ elektrod w wannie elektrolitycznej w prowadzonych badaniach laboratoryjnych w skali większej

Warunki technologiczne wszystkich przeprowadzonych prób elektrorafinacji miedzi były następujące: katodowa gęstość prądu 230 A/m^2 , natężenie prądu $4,11 \text{ A}$, temperatura elektrolitu 60°C , natężenie przepływu elektrolitu przez wannę $11,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ (wymiana objętości wanny w ciągu około 3 h), objętość elektrolitu w obiegu $2,7 \text{ dm}^3$, czas prowadzenia procesu elektrorafinacji 48 – 96 godzin. Badane inhibitory, w tej serii prób, wprowadzano do elektrolitu przemysłowego jako pojedynczy dodatek albo w zestawie dwóch inhibitorów (zestawy dwuskładnikowe) lub w zestawie trzech inhibitorów.

Po zakończeniu każdej z prób elektrorafinacji wykonywano dokumentację fotograficzną wyglądu katod (makro i mikrostruktury), ważono katody i anody, zbierano szlam anodowy, który po odfiltrowaniu i przemyciu suszono, ważono oraz analizowano, pobierano próbki elektrolitu, pobierano próbki katod metodą nawiercania wielopunktowego, analizowano zapis zarejestrowanych parametrów elektrorafinacji oraz wykonano pomiar parametrów chropowatości powierzchni katod, jeśli było to możliwe z uwagi na ograniczony zakres pomiarowy profilometru.

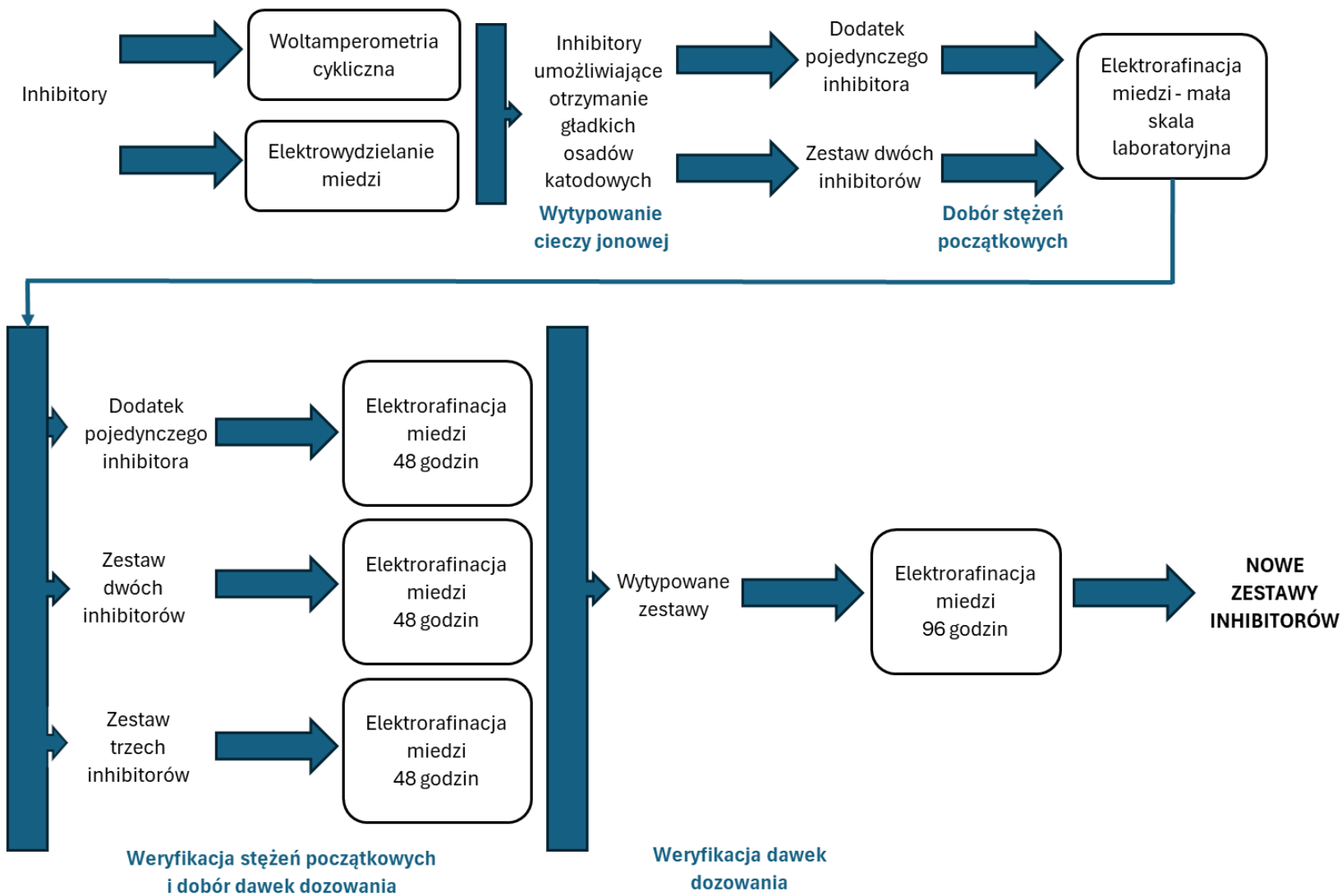
Analizy poszczególnych składników szlamów anodowych przeprowadzono w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. Do wykonania oznaczeń stosowano technikę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Zdjęcia mikrostruktury elektrowydzielonych osadów miedzi wykonywano przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Gemini 1525, wyposażonego w spektrometr rentgenowski Quantax XFlash[®]6 Bruker Nano (EDS SD).

3.6. RAMOWY PLAN BADAŃ

Idea badań i ogólny plan przeprowadzonych prac zostały zobrazowane na poniższym schemacie (**Rysunek 20.**). Wytypowane inhibitory organiczne kierowano do badań elektrowydzielania, wykorzystując technikę woltamperometrii cyklicznej i równolegle prowadzono eksperymenty elektrowydzielania przy użyciu nieroztworzalnych anod. Wszystkie próby realizowano przy użyciu elektrolitu syntetycznego. Ten etap badań umożliwił wytypowanie cieczy jonowej, która korzystnie wpływała na wygląd elektrowydzielonej miedzi, ale również wskaźniki prądowe procesu. Następnie wybrana ciecz jonowa kierowana była, wraz z innymi substancjami organicznymi, do prób elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej, gdzie badano wpływ ich stężeń początkowych na wskaźniki procesu. Na tym etapie badań dodatki wprowadzano do elektrolitu syntetycznego albo jako pojedynczy inhibitor albo jako zestaw składający się z dwóch inhibitorów (zestaw dwuskładnikowy).

Kolejny etap to 48-godzinne próby elektrorafinacji z wykorzystaniem modelowego stanowiska do badań elektrolitycznego wydzielania metali. Badania prowadzono z zastosowaniem rzeczywistych roztworów i przemysłowej miedzi anodowej. Miały one w sposób bardziej wiarygodny odwzorować warunki rzeczywiste, panujące w przemyśle. Inhibitory wprowadzano albo jako pojedynczy inhibitor albo jako zestaw składający się z dwóch inhibitorów (zestawy dwuskładnikowe), lub zestaw składający się z trzech inhibitorów (zestaw trójskładnikowy). Badania tej serii prób miały na celu weryfikację stężeń początkowych i dobór dawek dozowania inhibitorów. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano zestawy, które skierowano do kolejnego etapu, do 96-godzinnych prób elektrorafinacji miedzi. Miały one na celu weryfikację doboru dawek dozowania nowych zestawów inhibitorów, w skład których będzie wchodzić ciecz jonowa, a finalnie wytypowanie nowych zestawów wraz z określeniem ich stężeń początkowych i dawek dozowania, w procesach elektrolitycznego wydzielania miedzi.

Dodatkowo, dla ułatwienia czytania rozprawy doktorskiej, w omówieniu wyników, na początku poszczególnych podrozdziałów, zamieszczono szczegółowy plan eksperymentów.



Rysunek 20. Ramowy plan badań w ramach realizowanego doktoratu wdrożeniowego

3.7. Wskaźniki prądowe

Wszystkie uzyskane wskaźniki prądowe z prób z nowymi inhibitorami były porównywane z wynikami uzyskanymi podczas eksperymentów prowadzonych w tych samych warunkach, ale z wykorzystaniem klasycznego zestawu inhibitorów i ich dawek stosowanych w przemyśle – gumy guar w procesie elektrowydzielania oraz kleju kostnego i tiomocznika w procesie elektrorafinacji.

Podstawowymi wskaźnikami prądowymi, kontrolowanymi podczas realizowania prób elektrowydzielania i elektrorafinacji było napięcie zaciskowe na wannach elektrolitycznych, katodowa wydajność prądowa oraz jednostkowe zużycie energii elektrycznej.

Katodowa wydajność prądowa definiowana była jako stosunek rzeczywistej masy elektrowydzielonej miedzi do jej wartości teoretycznej. Wskaźnik ten wyznaczano za pomocą wzoru (12):

$$W_p = \frac{M_p}{M_t} \cdot 100\% \quad (12)$$

gdzie: W_p – katodowa wydajność prądowa [%]; M_p – masa praktyczna miedzi wydzielana w czasie elektrolizy [g]; M_t – masa teoretyczna miedzi [g].

Masę teoretyczną miedzi, która powinna się wydzielić w procesie elektrolizy obliczano przy wykorzystaniu praw elektrolizy Faradaya [54,188], zgodnie ze wzorem (13):

$$M_t = m_h \cdot I \cdot t \quad (13)$$

gdzie: M_t – masa teoretyczna miedzi wydzielonej podczas elektrolizy [g]; m_h – gramorównoważnik elektrochemiczny miedzi [1,1856 g/A·h]; I – natężenie prądu [A]; t – czas elektrolizy [h].

Z kolei gramorównoważnik elektrochemiczny miedzi obliczano się przy wykorzystaniu wzoru (14):

$$m_h = \frac{M}{n \cdot F} \quad (14)$$

gdzie: m_h – gramorównoważnik elektrochemiczny miedzi [1,1856 g/A·h]; M – masa molowa miedzi [g/mol]; n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej; F – stała Faradaya [26,8 A·h/mol].

Jednostkowe zużycie energii elektrycznej w procesie elektorafinacji miedzi określano na podstawie wartości średniego napięcia zaciskowego i katodowej wydajności prądowej [188], korzystając ze wzoru (15):

$$Z_j = \frac{U_{\text{sr.}} \cdot 1000}{m_h \cdot W_p} \quad (15)$$

gdzie: Z_j – jednostkowe zużycie energii elektrycznej [kWh/t_{Cu}]; $U_{\text{sr.}}$ – średnie napięcie zaciskowe na wannach elektrolitycznych [V]; W_p – katodowa wydajność prądowa w postaci $\left(\frac{M_p}{M_t}\right)$; m_h – gramorównoważnik elektrochemiczny miedzi [1,1856 g/A·h].

W czasie prób realizowanych w skali większej, odzwierciedlającej warunki przemysłowe rejestrowano wskaźniki prądowe na dysku zewnętrznym. Po zakończeniu eksperymentów dane te były przenoszone do pamięci komputera, gdzie następnie obliczano:

- średnie napięcie zaciskowe $U_{\text{sr.}}$ [V],
- maksymalne napięcie zaciskowe prądu – MAX [V],
- minimalne napięcie zaciskowe prądu – MIN [V],
- średnią temperaturę elektrolitu T [°C].

Każdy eksperyment elektrolitycznego wydzielenia miedzi oraz późniejsze wykonywane analizy powtarzano trzykrotnie, w celu zapewnienia wiarygodności i dokładności wyników. Z uzyskanych danych obliczano średnie wartości, co pozwalało na minimalizację wpływu ewentualnych błędów losowych i uzyskanie bardziej reprezentatywnych wyników. Wykonano analizę odchylenia standardowego σ .

3.8. Analiza jakościowa otrzymanej miedzi

Kolejnymi analizowanymi wskaźnikami procesu były parametry chropowatości powierzchni osadów katodowych. Porównywano je z wynikami z prób prowadzonych w tych samych warunkach, ale z wykorzystaniem klasycznych, przemysłowych inhibitorów: gumy guar w procesie elektrowydziałania oraz kleju kostnego i tiomocznika w procesie elektrorafinacji.

Chropowatość osadów katodowych otrzymanych w poszczególnych próbach badano przy użyciu profilometru Hommel Tester – 2000 (Hommelwerke, Niemcy). Przyrząd ten umożliwiał pomiar następujących parametrów chropowatości powierzchni katod:

- R_A – średnia arytmetyczna odchylenia profilu od średniej, podstawowy parametr chropowatości powierzchni, μm ,
- R_z – odległość średnia pięciu najwyżej położonych wierzchołków od pięciu najniżej położonych punktów wgłębień na odcinku pomiarowym, μm ,
- R_m – odległość między dwoma liniami równoległymi, z których jedna przechodzi przez najwyższy wierzchołek, a druga przez najniżej położony punkt wgłębienia, μm .

Pomiary chropowatości prowadzono stosując przesuw igły pomiarowej w trzech strefach badanego osadu katodowego miedzi: górnej, środkowej i dolnej. Testy wykonywano obustronnie w przypadku katod uzyskiwanych w badaniach w skali większej, a jednostronnie w skali małej laboratoryjnej oraz w badaniach elektrowydziałania. Wykonywano po trzy pomiary każdego parametru w każdej z trzech stref, zarówno w kierunku pionowym (kierunek zgodny ze zwisem katod w wannach), jak i poziomym (poprzeczny w stosunku do kierunku zwisu katod w wannach). Wynikiem były uśrednione wartości poszczególnych parametrów oddzielnie poziomo i pionowo. W niektórych próbach w celu łatwiejszej analizy podawano średnią wartość wspólną dla obydwu kierunków. Z uwagi na ograniczony zakres pomiarowy profilometru, pomiar parametrów powierzchni niektórych otrzymanych katod charakteryzujących się dużą nierównością powierzchni był niemożliwy. Z tego względu wprowadzono dodatkową ocenę punktową jakości osadu katodowego. W metodzie tej oceniono, w sposób subiektywny, wygląd powierzchni katod, struktury krystalicznej i występowania prążków pionowych na powierzchniach osadów katodowych miedzi, według przyjętej skali punktowej, zaprezentowanej w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Skala punktowa oceny wyglądu powierzchni i struktury krystalicznej elektrowydzielonej miedzi

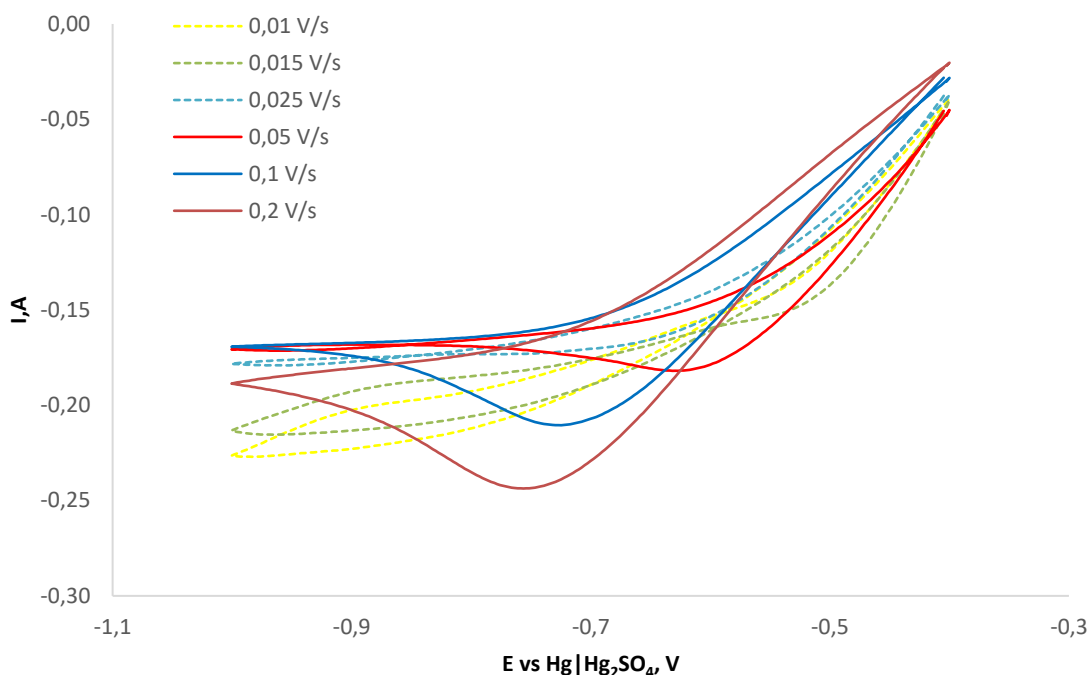
Ilość punktów	Charakterystyka
I. Wygląd powierzchni	
0	gładki, równomierny osad
1	osad szorstki, pojedyncze, niewielkie zauważalne nierówności powierzchni
2	wyraźne nierówności grubości osadu katodowego, narosty na powierzchni
3	osad dendrytyczny, narosty luźno związane z podłożem, odpadające części z powierzchni katody niepokryte osadem miedzi
II. Struktura krystaliczna powierzchni	
0	kryształ bardzo drobny, równomierny, powierzchnia matowa
1	kryształ drobny, zauważalny, często na niewielkim fragmencie powierzchni
2	kryształ wyraźny, średni, powierzchnia błyszcząca
3	osad grubokrystaliczny

Przyjęto zasadę, że im niższa suma punktów uzyskana podczas subiektywnej wizualnej oceny jakości osadów katodowych, tym korzystniejszy wygląd katod. Analogicznie, im wyższa suma punktów, tym gorsza jakość osadu.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Woltamperometria cykliczna

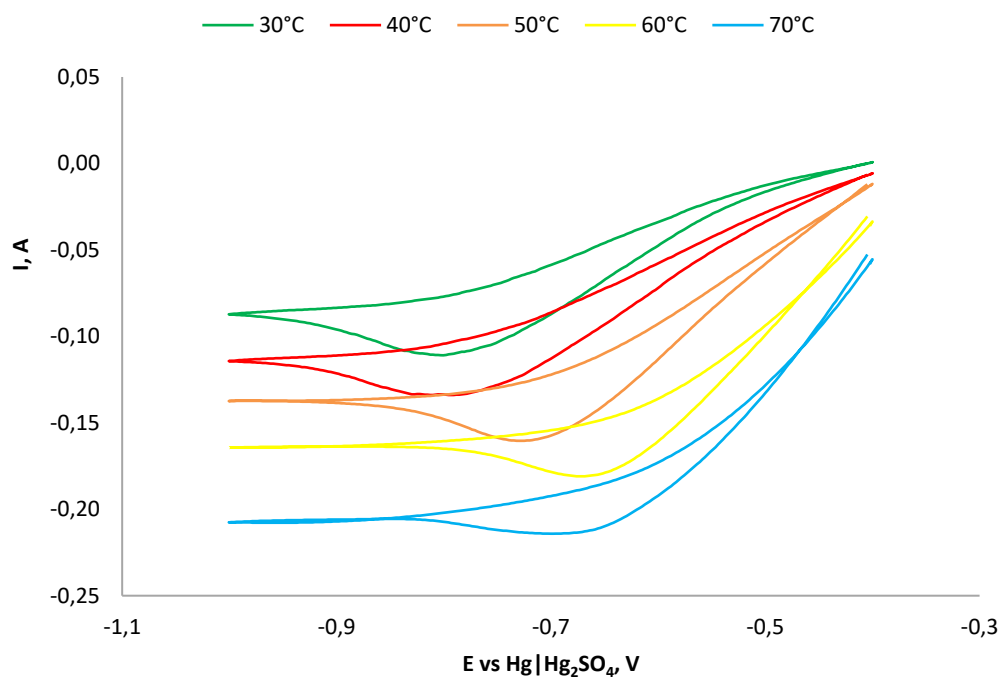
Pierwszym krokiem w badaniach elektrochemicznych był dobór szybkości skanowania, która będzie stosowana w kolejnych próbach dla elektrolitów już z dodatkami inhibitorów. W eksperymentach przetestowano następujące szybkości skanowania: 0,01; 0,015; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 V/s. Próby realizowano w zakresie potencjałów od -0,4 do -1 V vs Hg|Hg₂SO₄ (sat. K₂SO₄) z zastosowaniem elektrolitu syntetycznego bez dodatku inhibitora. Na **Rysunku 21**. przedstawiono otrzymane woltamperogramy zarejestrowane dla wybranych szybkości skanowania: 0,01; 0,015; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 V/s.



Rysunek 21. Woltamperogramy zarejestrowane przy szybkości skanowania: 0,01; 0,015; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 V/s

Zmiana szybkości skanowania spowodowała różnice w otrzymanych krzywych woltamperometrycznych. Piki ulegały przesunięciu w kierunku bardziej dodatnich potencjałów wraz ze wzrostem szybkości skanowania (0,01; 0,015; 0,025; 0,05 V/s), by następnie przy wyższych wartościach (0,1 i 0,2 V/s) krzywe rozciągały się w kierunku osi potencjału. W tych dwóch przypadkach wartości natężenia prądu rosły wraz ze wzrostem szybkości skanowania. Do dalszych badań z dodatkiem nowych inhibitorów wybrano wartość szybkości skanowania 0,05 V/s.

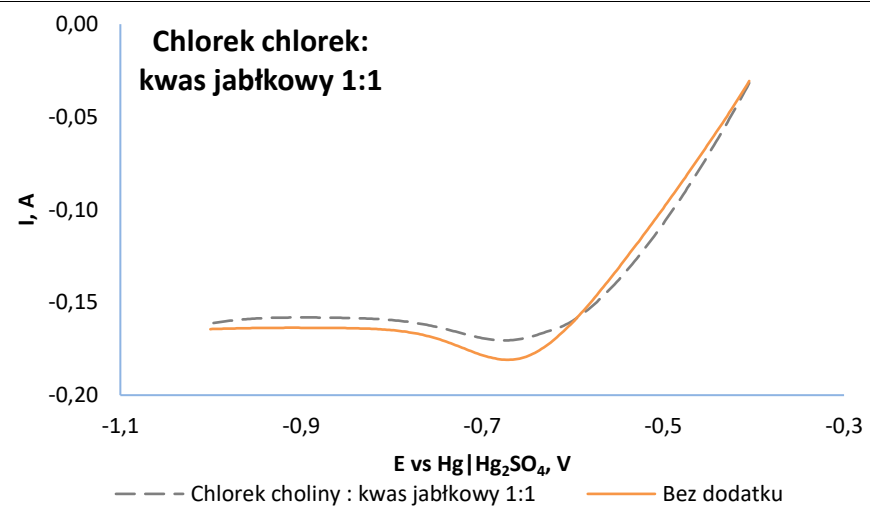
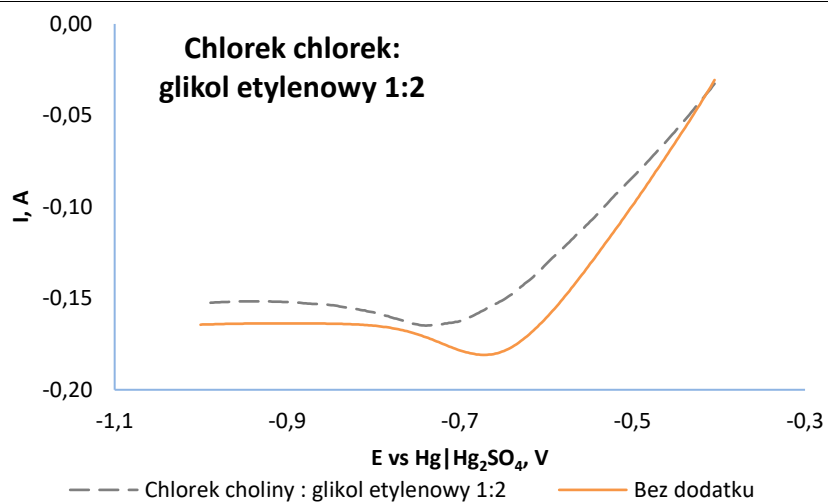
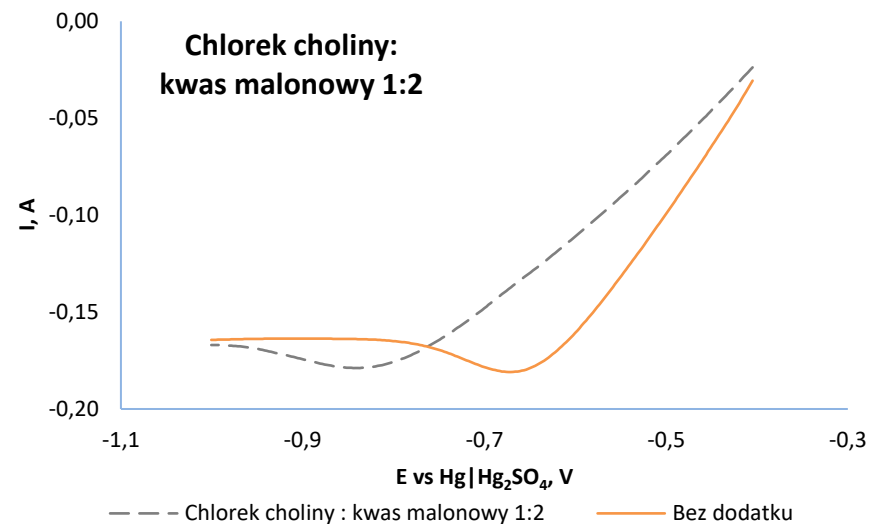
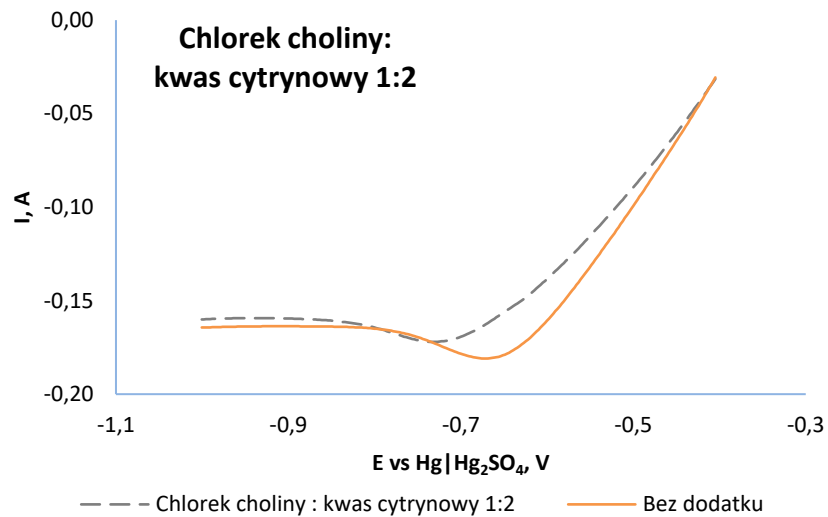
Na **Rysunku 22.** przedstawiono woltamperogramy otrzymane w próbach realizowanych przy wytypowanej szybkości skanowania 0,05 V/s w zakresie potencjałów od -0,4 do -1 V vs Hg|Hg₂SO₄(sat. K₂SO₄) z wykorzystaniem elektrolitu syntetycznego bez dodatku inhibitora przy zastosowaniu temperatury elektrolitu w zakresie 30-70°C.

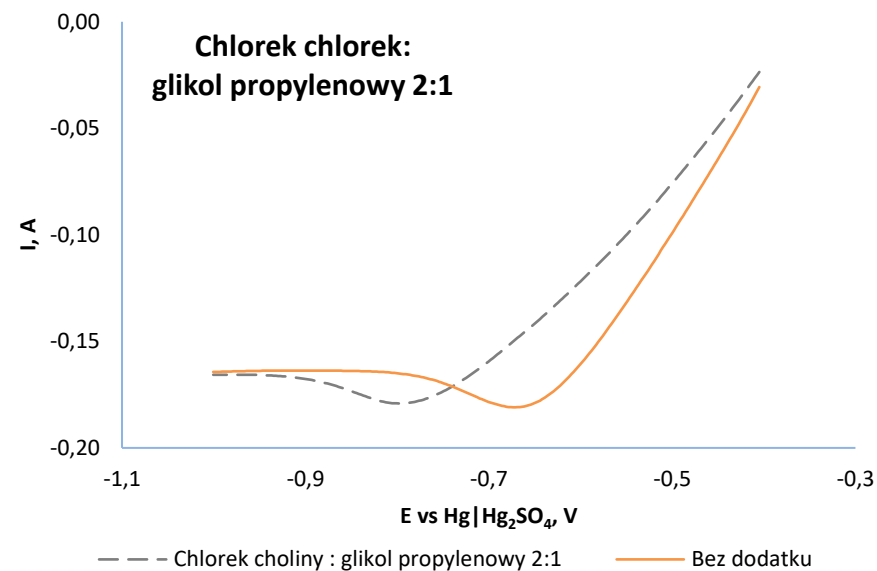
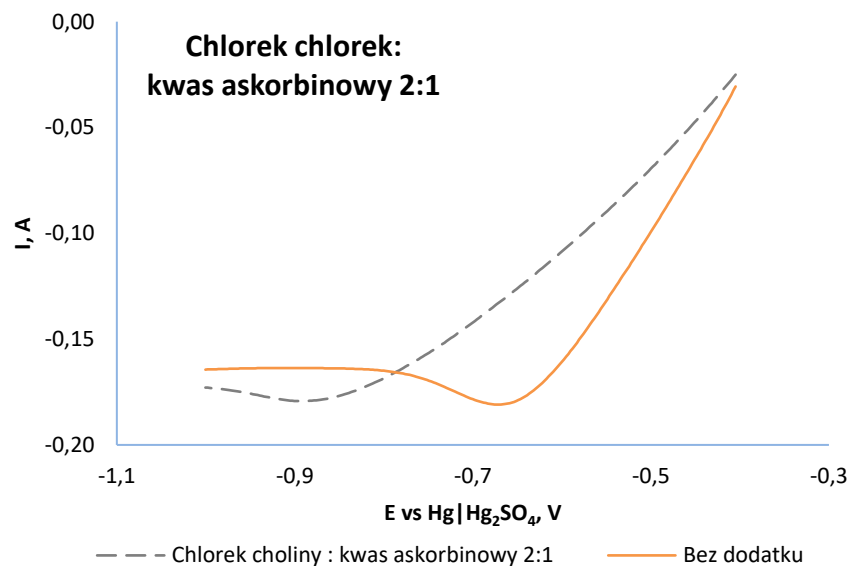


Rysunek 22. Woltamperogramy zarejestrowane przy zastosowaniu temperatury elektrolitu 30, 40, 50, 60, 70°C

Wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu zwiększa się jego przewodnictwo oraz równocześnie wzrasta natężenie prądu. W analizowanych przypadkach wzrost temperatury spowodował liniowe przesunięcie potencjału. Temperatura ma znaczący wpływ na procesy elektrochemiczne zachodzące na elektrodzie. W przypadku badań elektrochemicznych realizowanych w ramach tej rozprawy doktorskiej stosowano temperaturę 60°C. Wartość tego parametru jest zgodna z warunkami przemysłowymi w elektorafineriach miedziowych, gdzie elektrolit procesowy podgrzewany jest powyżej 60°C.

Na **Rysunku 23.** przedstawiono przykładowe woltamperogramy uzyskane z wybranych prób z dodatkiem otrzymanych cieczy na bazie chlorku choliny o różnym stosunku molowym. Początkowe stężenia wszystkich badanych inhibitorów w elektrolicie syntetycznym wynosiły 5 mg/dm³. Próby realizowano w zakresie potencjałów od -0,4 do -1 V vs Hg|Hg₂SO₄(sat. K₂SO₄) przy szybkości skanowania 0,05 V/s, w 60°C. Dodatkowo na wykresach umieszczono krzywą woltamperometryczną otrzymaną w próbie prowadzonej w takich samych warunkach procesu, ale bez dodatku inhibitora.

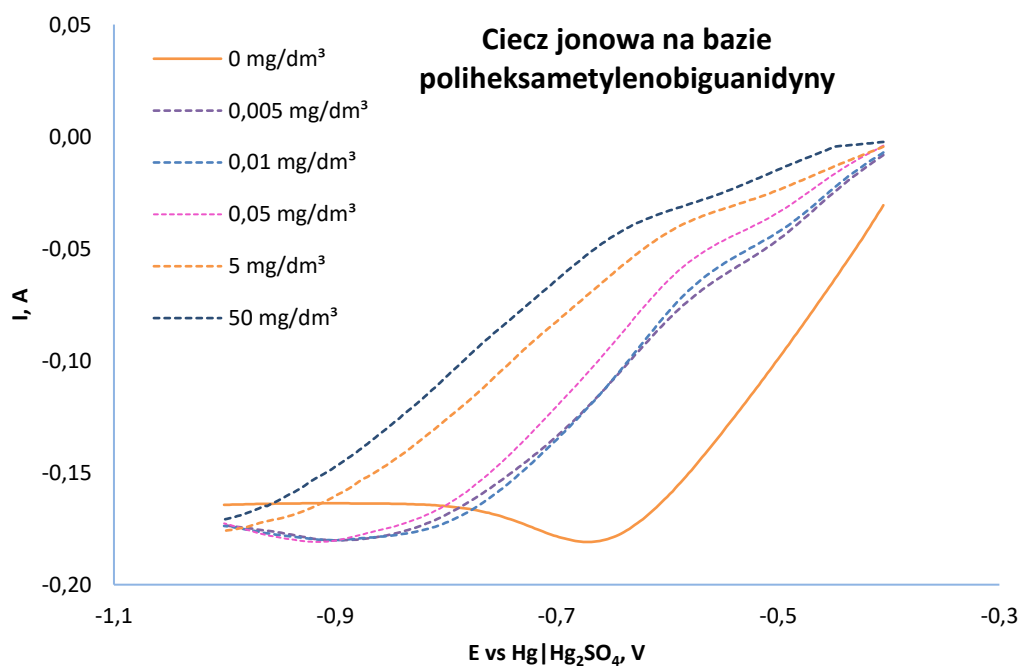




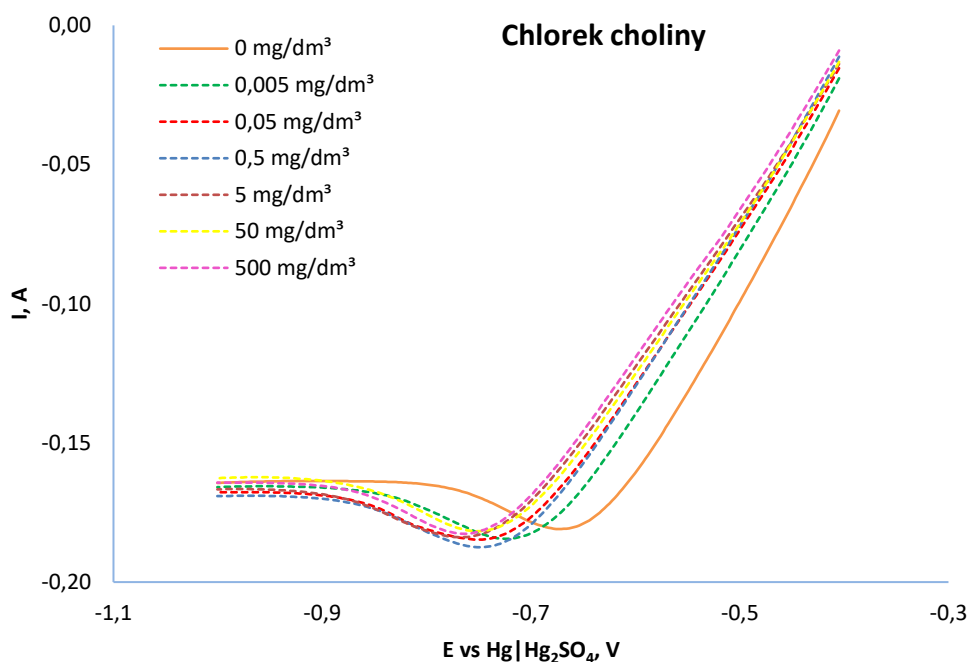
Rysunek 23. Przykładowe voltamperogramy zarejestrowane w wybranych próbach z dodatkiem otrzymanych cieczy na bazie chlorku choliny z: kwasem cytrynowym 1:2, kwasem malonowym 1:2, glikolem etylenowym 1:2, kwasem jabłkowym 1:1, kwasem askorbinowym 2:1, glikolem propylenowym 2:1

Wprowadzone do elektrolitu syntetycznego, nowe dodatki cieczy na bazie chlorku choliny, adsorbując się na powierzchni elektrody pracującej, spowodowały wystąpienie zjawiska inhibicji. Wpłynęło to na zablokowanie powierzchni elektrody z równoczesnym obniżeniem natężenia prądu. Uzyskane piki we wszystkich przedstawionych przypadkach na **Rysunku 23.** były przesunięte w stronę katodową, co wpłynęło na obniżenie natężenia. Analizowane krzywe woltamperometryczne uzyskane z dodatkiem nowych inhibitorów na bazie chlorku choliny, świadczą o wystąpieniu zjawiska inhibicji na powierzchni elektrody, spowodowanego adsorpcją substancji wprowadzanej do elektrolitu, porównując je do krzywej otrzymanej w próbie bez dodatków.

Na **Rysunku 24.** oraz **Rysunku 25.** przedstawiono woltamperogramy uzyskane w próbach z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w zakresie stężeń początkowych 0,005 – 50 mg/dm³ (**Rysunek 24.**) i chlorku choliny w zakresie stężeń początkowych 0,005 – 500 mg/dm³ (**Rysunek 25.**). Próby realizowano w zakresie potencjałów od -0,4 do -1 V vs Hg|Hg₂SO₄(sat. K₂SO₄) przy szybkości skanowania 0,05 V/s oraz z użyciem elektrolitu syntetycznego. Dodatkowo na obydwu wykresach umieszczono krzywą woltamperometryczną otrzymaną w próbie prowadzonej w takich samych warunkach procesu, ale bez dodatku inhibitora.



Rysunek 24. Woltamperogramy zarejestrowane w próbach przy zastosowaniu początkowych stężeń cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w zakresie 0 – 50 mg/dm³



Rysunek 25. Woltamperogramy zarejestrowane w próbach przy zastosowaniu początkowych stężeń chlorku choliny w zakresie 0 – 500 mg/dm³

Zmiana początkowego stężenia cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w elektrolicie spowodowała różnice w uzyskanych przebiegach krzywych woltamperometrycznych. Wzrost początkowego stężenia cieczy jonowej w elektrolicie wpływał na korzystne obniżenie natężenia prądu. Świadczyło to o skutecznym inhibitowaniu powierzchni elektrody pracującej. Już niewielki dodatek cieczy jonowej powodował korzystne obniżenie natężenia prądu. Było to związane z adsorpcją na katodzie cząsteczek badanego inhibitora i blokowaniem centrów aktywnych na powierzchni elektrody.

W przypadku zastosowania chlorku choliny w charakterze inhibitora procesu elektrokryształizacji sytuacja wyglądała inaczej. Zmiana początkowego stężenia tego dodatku, wprowadzanego do elektrolitu, nie wpłynęła na różnice przebiegu w otrzymywanych woltamperogramach. Co więcej, krzywe te, były porównywalne do uzyskanej w próbie bez dodatku inhibitora. Efekt inhibicji był niewielki i obserwowano go jedynie na początku procesu elektrokryształizacji miedzi. Dodatek chlorku choliny nie spowodował obniżenia wartości natężenia prądu i nie wystąpiło tu zjawisko inhibicji, tak jak w przypadku cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny.

Badania elektrochemiczne z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej umożliwiły sprawdzenie jak dodatek chlorku choliny oraz poszczególnych cieczy jonowych do elektrolitu

wpłynął na potencjał elektrody pracującej oraz natężenie prądu. Był to pierwszy etap badań elektrochemicznych, ponieważ w kolejnym sprawdzono jak zastosowane wytypowane inhibitory (chlorek choliny oraz ciecze jonowe) wpływają na morfologię elektrowydzielanego osadu katodowego, parametry chropowatości otrzymywanych powierzchni oraz katodową wydajność prądową, napięcie zaciskowe i jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Badania elektrowydzielania miedzi z wykorzystaniem anod nieroztworzalnych umożliwią następnie wytypowanie cieczy jonowej, która zostanie skierowana do kolejnych testów, zwiększając skalę badań.

4.2. Elektrowydziałanie miedzi

W celu oceny wyników badań nad zastosowaniem nowych dodatków organicznych w procesie elektrowydziałania miedzi, konieczne było ich porównanie ze wskaźnikami, uzyskanymi w procesie, prowadzonym bez dodatku oraz z dodatkiem inhibitora stosowanego obecnie w przemyśle. Wykonano więc próby porównawcze bez dodatku (BD-110) oraz z dodatkiem gumy guar o stężeniu początkowym wprowadzonym do elektrolitu 5 mg/dm^3 (GG-120). Wyniki tych eksperymentów przedstawiono w **Tabeli 8**. Otrzymane osady katodowe oraz wskaźniki prądowe procesu posłużyły jako odniesienie dla kolejnych prób prowadzonych z dodatkiem nowych zestawów inhibitorów.

W tej serii badań, w charakterze inhibitorów w procesie elektrowydziałania, testowano głównie ciecze jonowe: ciecz jonową na bazie poliheksametylenobiguanidyny (symbol próby CJ), ciecze na bazie chlorku choliny (symbol próby CC) oraz ciecze otrzymane przez połączenie chlorku choliny (substancja A) z wytypowanymi związkami organicznymi (substancja B) przy odpowiednich stosunkach molowych (A:B) otrzymując odpowiednio inhibitory chlorku choliny z: kwasem cytrynowym 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, kwasem bursztynowym 2:1, 1:1, kwasem askorbinowym 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, kwasem jabłkowym 2:1, 1:1, 1:2, kwasem malonowym 2:1, 1:1, 1:2, glikolem etylenowym 1:1, 1:2 i glikolem propylenowym 1:1, 1:2. Ciecze na bazie chlorku choliny należą do rozpuszczalników głęboko eutektycznych. W charakterze inhibitora wprowadzono również dodatek pojedynczego chlorku choliny, na bazie którego syntezowano wyżej wymienione badane ciecze. Stosowane początkowe stężenia nowych inhibitorów, wprowadzanych do elektrolitu, mieściły się w zakresie $0,005 - 500 \text{ mg/dm}^3$. Próby prowadzono w układzie dwuelektrodowym, gdzie nieroztwarzalną anodą był stop Pb-Ag o zawartości srebra 1%, a podkładką katodową folia miedziana. W badaniach zastosowano elektrolit syntetyczny.

W **Tabeli 8**, przedstawiono warunki przeprowadzonych prób elektrowydziałania miedzi z nowymi inhibitorami (rodzaj stosowanego inhibitora, jego początkowe stężenie w elektrolicie oraz jego skład- stosunek molowy substancji A:B), jak również uzyskane wskaźniki prądowe.

Tabela 8. Warunki prób elektrowydzielania miedzi z nowymi inhibitorami oraz uzyskane wskaźniki prądowe

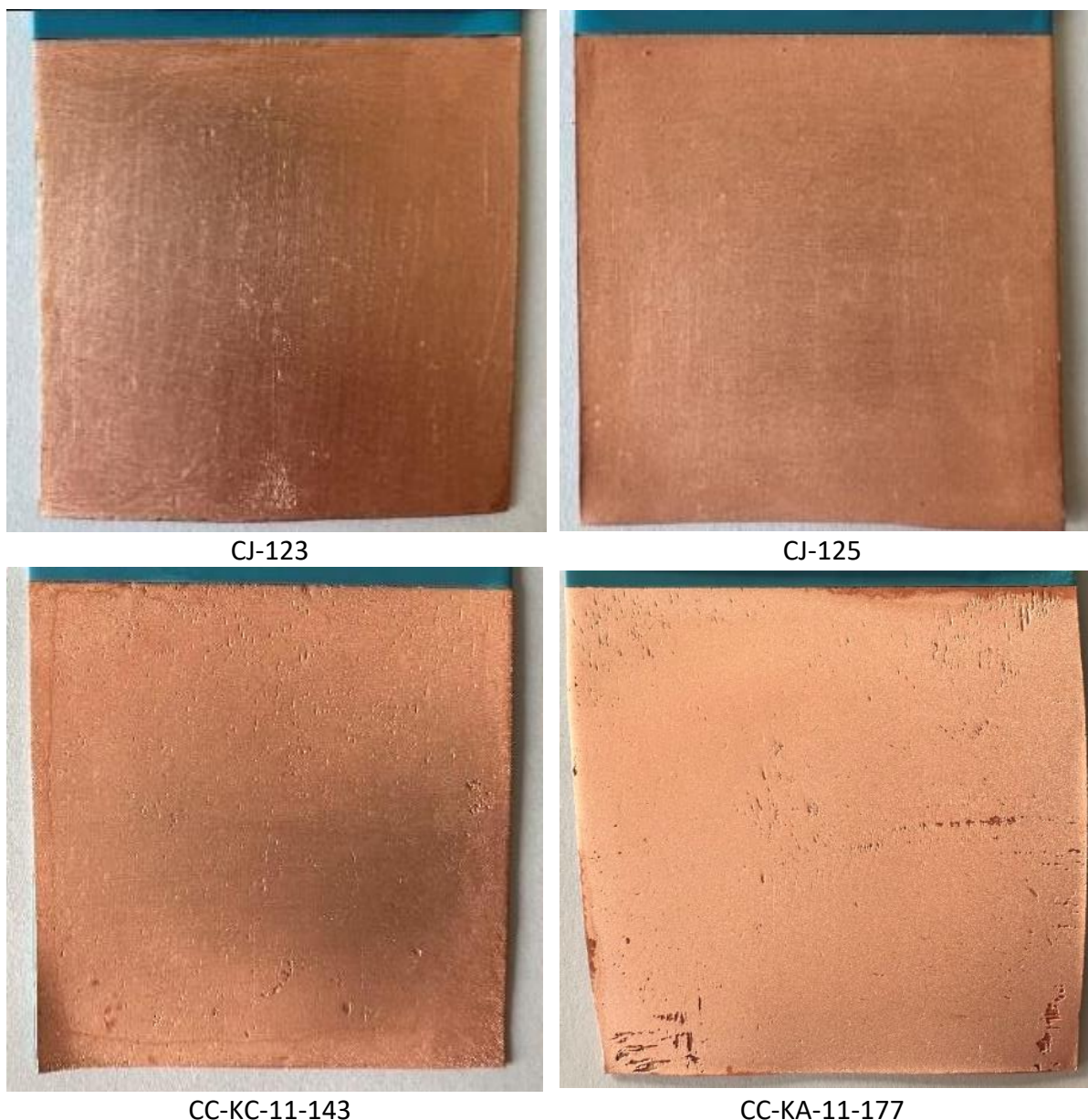
Próba	Wytypowany inhibitor	Początkowe stężenie, mg/dm ³	Stosunek molowy A:B	W _p , %	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/kg _{Cu}
BD-110	Brak dodatku	-	-	97,9	2,15	1,86
GG-120	Guma guar	5	-	98,1	2,21	1,98
CJ-122	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	0,005	-	94,5	1,82	1,63
CJ-123		0,05	-	95,4	2,00	1,77
CJ-125		0,5	-	97,7	2,13	1,84
CJ-126		5	-	98,3	2,42	2,08
CC-134	Chlorek choliny	0,5	-	98,4	1,93	1,65
CC-135		5	-	100,0	2,49	2,07
CC-136		50	-	100,0	2,16	1,78
CC-137		500	-	100,0	1,80	1,52
		A:B		A:B		
CC-KC-31-146	Chlorek choliny: Kwas cytrynowy	5	3:1	98,0	1,80	1,55
CC-KC-21-144		5	2:1	100,0	1,92	1,57
CC-KC-11-143		5	1:1	100,0	1,83	1,49
CC-KC-12-141		5	1:2	99,2	1,83	1,56
CC-KC-12-142		10	1:2	99,7	1,93	1,63
CC-KC-13-145		5	1:3	100,0	1,80	1,52
CC-KB-21-159	Chlorek choliny: Kwas bursztynowy	5	2:1	98,6	1,81	1,55
CC-KB-11-160		5	1:1	97,7	1,82	1,57
CC-KA-31-179	Chlorek choliny: Kwas askorbinowy	5	3:1	97,7	2,01	1,73
CC-KA-21-178		5	2:1	98,0	1,84	1,59
CC-KA-11-177		5	1:1	99,0	1,91	1,63
CC-KA-12-180		5	1:2	98,5	1,96	1,68

Wyniki badań i ich omówienie

CC-KJ-21-212		5	2:1	100,0	1,84	1,55
CC-KJ-11-213	Chlorek choliny: Kwas jabłkowy	5	1:1	97,3	1,82	1,58
CC-KJ-11-214		10	1:1	97,2	1,93	1,68
CC-KJ-12-215		5	1:2	99,0	1,95	1,66
CC-KM-21-240		5	2:1	100,0	1,93	1,56
CC-KM-11-239	Chlorek choliny: Kwas malonowy	5	1:1	100,0	1,81	1,46
CC-KM-12-241		5	1:2	100,0	1,87	1,56
CC-KM-12-242		10	1:2	99,6	2,02	1,71
CC-GE-11-263		5	1:1	98,2	1,84	1,58
CC-GE-11-264	Chlorek choliny: Glikol etylenowy	10	1:1	97,2	1,92	1,67
CC-GE-12-265		5	1:2	100,0	1,85	1,56
CC-GP-11-288		5	1:1	100,0	1,91	1,60
CC-GP-11-289	Chlorek choliny: Glikol propylenowy	10	1:1	100,0	1,90	1,60
CC-GP-12-290		5	1:2	99,2	1,97	1,67

Analizując wskaźniki prądowe procesów elektrowydzielania miedzi z dodatkiem nowych inhibitorów zaobserwowano, że wraz ze wzrostem początkowego stężenia cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w elektrolicie, proporcjonalnie zwiększała się wartość katodowej wydajności prądowej, co jest korzystne dla procesu, przy jednoczesnym niekorzystnym wzroście średniego napięcia zaciskowego oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej. W przypadku użycia chlorku choliny, najkorzystniejsze wskaźniki prądowe uzyskano w próbie CC-134 i CC-137, gdzie zastosowano stężenie początkowe najniższe $0,5 \text{ mg/dm}^3$ i najwyższe 500 mg/dm^3 . Również nowe rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, na bazie chlorku choliny, korzystnie obniżyły średnie wartości napięcia zaciskowego i jednostkowego zużycia energii elektrycznej w czasie procesów elektrowydzielania, porównując wyniki do tych z prób porównawczych.

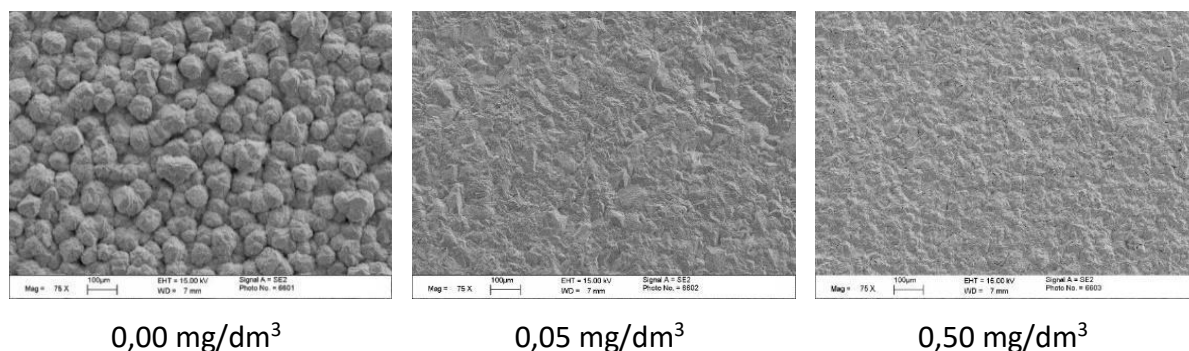
Zaobserwowano również w wielu próbach z dodatkiem rozpuszczalników głęboko eutektycznych oraz z pojedynczym dodatkiem chlorku choliny, wysokie katodowe wydajności prądowe, przekraczające wartość 100%. Świadczy to o występowaniu zjawiska niepożądanego w procesie elektrowydzielania, a mianowicie redukcji chemicznej miedzi. Osiągnięcie stuprocentowych wydajności prądowych można również wytłumaczyć nieodpowiednim przygotowaniem powierzchni katody przed procesem elektrowydzielania. Istnieje również prawdopodobieństwo wbudowywania się w osad katodowy zanieczyszczeń, np. przez okluzję elektrolitu w procesie elektrowydzielania miedzi, natomiast jest to mało prawdopodobne, z uwagi na stosowanie roztworów syntetycznych. Inhibitory organiczne, wprowadzane do elektrolitu posiadają istotny wpływ na przebieg procesów elektrodowych, zachodzących na powierzchni zarówno anod, jak i katod. Wpływ ten związany jest m. in. ze zmianą nadnapięcia elektrodowego, powstawaniem określonych związków chemicznych i połączeń kompleksowych na powierzchni elektrod oraz w elektrolicie. W czasie prób elektrowydzielania miedzi obserwowano silne gazowanie katod, świadczące o wydzielaniu się wodoru. Wygląd wybranych osadów miedzi przedstawiono na **Rysunku 26**.



Rysunek 26. Wygląd wybranych osadów katodowych otrzymanych w próbach elektrowydzielania z dodatkiem: $0,05 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny (próba CJ-123), $0,5 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny (próba CJ-125), 5 mg/dm^3 DES 1:1 chlorek choliny:kwas cytrynowy (próba CC-KC-11-143), 5 mg/dm^3 DES 1:1 chlorek choliny:kwas askorbinowy (próba CC-KA-11-177)

Gazowe pęcherzyki wodoru, tworzące się na powierzchni elektrody w czasie procesu, powodowały powstawanie licznych porów i kraterów w elektroosadzanej warstwie miedzi, co zostało uwidocznione na dołączonych fotografiach. W przeprowadzonych próbach jedynie ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny skutecznie zadziałała jako inhibitor tego procesu, umożliwiając uzyskanie gładkich osadów katodowych miedzi, bez defektów powierzchni. Ta wytypowana substancja spełniła swoją funkcję podczas elektrokryształizacji, działając jako środek wyrównujący, eliminując chropowatość oraz jako środek rozdrabniający ziarno i wpływający na orientację kryształów (obraz SEM), pomimo wydzielających się

gazowych pęcherzyków wodoru na elektrodzie. Na **Rysunku 27**, przedstawiono mikroskopowy obraz powierzchni wybranych próbek miedzi przy powiększeniu 75x, otrzymanych w próbie bez dodatku inhibitora (próba BD-110) oraz przy początkowych stężeniach cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w elektrolicie 0,05 mg/dm³ (próba CJ-123) i 0,5 mg/dm³ (próba CJ-125).



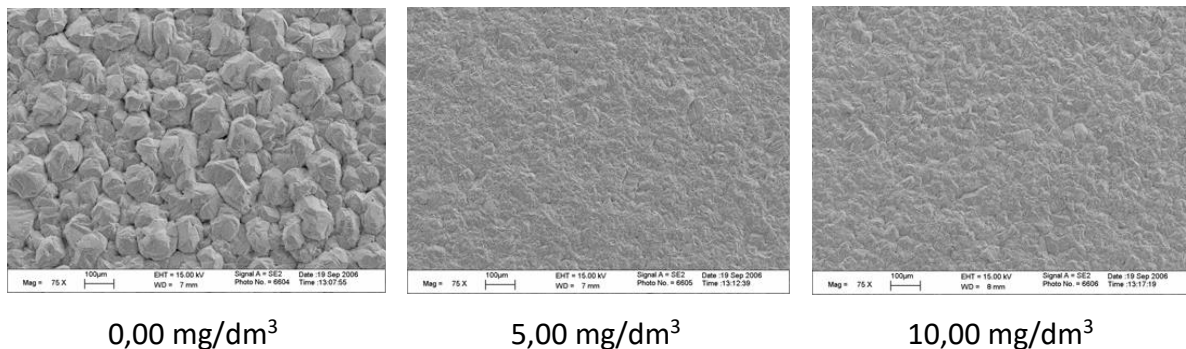
Rysunek 27. Obrazy SEM powierzchni osadu katodowego otrzymanego w procesie elektrowydziałania miedzi przy różnych stężeniach początkowych cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w elektrolicie: 0,05 mg/dm³ (CJ-123); 0,50 mg/dm³ (CJ-125) i bez dodatku inhibitora (próba BD-110) przy powiększeniu 75x.

Analiza otrzymanych wyników dowodzi, że zmiana stężenia cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny dodawanej do elektrolitu w procesie elektrowydziałania miedzi wpływa na jej strukturę krystaliczną. Wraz ze wzrostem początkowego stężenia dodawanej cieczy jonowej w elektrolicie do 0,50 mg/dm³ zaobserwowano wyraźne zmniejszanie się wymiarów kryształów miedzi, przy czym powierzchnia otrzymywanego osadu katodowego stawała się coraz bardziej drobnokrystaliczna i gładka. Dowodzi tego badanie w mikroskali wyglądu powierzchni próbek (**Rysunek 27.**). Wyniki pomiarów parametrów chropowatości powierzchni dla próbek z dodatkiem cieczy jonowej w ilości 0,05 i 0,50 mg/dm³ (CJ-123 i CJ-125) są zbliżone, chociaż nieznacznie wyższe od tych uzyskanych w próbie bez dodatku inhibitora (BD-110). Oznacza to, że wytypowana ciecz jonowa wpłynęła na wygładzenie w mikroskali, ale w makroskali elektrowydzielone powierzchnie charakteryzowały się nieznacznie bardziej chropowatą strukturą (**Tabela 9.**).

Tabela 9. Parametry chropowatości powierzchni osadów katodowych otrzymane w próbach elektrowydziałania miedzi z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny o stężeniu początkowym w elektrolicie: 0,05 mg/dm³ (próba CJ-123), 0,50 mg/dm³ (próba CJ-125) i bez dodatku inhibitora (próba BD-110)

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo			R _A	R _Z	R _m
	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m			
BD-110	3,20	18,87	26,41	2,98	17,20	28,15	3,09	18,04	27,28
CJ-123	3,75	21,81	23,23	3,72	21,46	25,11	3,74	21,64	24,17
CJ-125	3,14	19,75	24,47	3,07	17,84	20,23	3,11	18,80	22,35

Na **Rysunku 28.** przedstawiono mikroskopowy obraz powierzchni wybranych próbek miedzi przy powiększeniu 75x, otrzymanych w próbie bez dodatku inhibitora (BD-110) oraz przy początkowych stężeniach chlorku choliny : kwasu cytrynowego (stosunek molowy 1:2) w elektrolicie 5,00 mg/dm³ (próba CC-KC-12-141) i 10,00 mg/dm³ (próba CC-KC-12-142).



Rysunek 28. Mikroskopowy obraz powierzchni osadu katodowego otrzymanego w procesie elektrowydziałania miedzi przy różnych stężeniach początkowych chlorku choliny:kwasu cytrynowego 1:2 w elektrolicie: 5,00 mg/dm³ (CC-KC-12-141); 10,00 mg/dm³ (CC-KC-12-142) i bez dodatku inhibitora (próba BD-110) przy powiększeniu 75x

Zmiana stężenia chlorku choliny : kwasu cytrynowego (o stosunku molowym 1:2) dodawanego do elektrolitu w procesie elektrowydziałania miedzi wpływa na jej strukturę krystaliczną. Wraz ze wzrostem początkowego stężenia tej substancji w elektrolicie, zaobserwowano wyraźne zmniejszanie się wymiarów ziaren miedzi, przy czym powierzchnia otrzymywanego osadu katodowego stawała się coraz bardziej drobnokrystaliczna. Pomimo tego korzystnego efektu, na uzyskanych powierzchniach katodowych widoczne były gołym okiem liczne nierówności i wgłębienia powierzchni, tak jak przedstawiono na **Rysunku 26.** dla próbki CC-KC-11-143.

Niestety, pozostałe testowane substancje, zarówno chlorek choliny, jak i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne nie spełniły roli inhibitora procesu elektrowydziałania miedzi. Skłonność do przerastania kryształów miedzi, powstawania dendrytów i tworzenia chropowatych powierzchni miedzi w makroskali, zwiększała się wraz ze wzrostem początkowego stężenia chlorku choliny w elektrolicie. Było to szczególnie widoczne w górnej części elektrowydziałanych osadów miedzi. W przypadku miedzi otrzymanej z dodatkiem rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie chlorku choliny, na pierwszy rzut oka, uzyskane osady wyglądały na gładkie, niestety wszystkie powierzchnie pokryte były nierównościami i wgłębieniami struktury, przez co niemożliwe było określenie parametrów chropowatości powierzchni miedzi. Niektóre z osadów miedzi charakteryzowały

się dużo poważniejszymi defektami struktury, takimi jak wżery czy pogrubione krawędzie. Wygląd przykładowych osadów katodowych miedzi z takim rodzajem defektów przedstawiono na **Rysunku 29**.



CC-KC-31-146



CC-KB-21-159

Rysunek 29. Wygląd wybranych osadów katodowych miedzi z dużymi defektami powierzchni otrzymanych w próbach elektrowydzielania z dodatkiem: 5 mg/dm³ DES 3:1 chlorek choliny:kwas cytrynowy (próba CC-KC-31-146), 5 mg/dm³ DES 2:1 chlorek choliny:kwas bursztynowy (próba CC-KB-21-159)

Otrzymane osady katodowe miedzi z zastosowaniem badanych rozpuszczalników głęboko eutektycznych i chlorku choliny charakteryzowały się dużymi defektami powierzchni i nierówną strukturą, z licznymi głębokimi wżerami. Taki wygląd osadów nawet przy uzyskaniu korzystnych wskaźników procesu, eliminuje zastosowanie tego typu substancji, w charakterze inhibitorów procesu elektrowydzielania miedzi.

Seria badań elektrochemicznych, przy wykorzystaniu woltamperometrii cyklicznej oraz badań elektrowydzielania miedzi z użyciem anod nieroztworzalnych umożliwiły sprawdzenie w jaki sposób wytypowany chlorek choliny oraz cieczy jonowe, wpłynęły na morfologię elektrowydzielonych osadów katodowych oraz parametry chropowatości powierzchni. Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, że najkorzystniejsze wyniki i gładkie osady katodowe miedzi otrzymano jedynie z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguandyny. Dodatkową korzyścią było uzyskanie korzystnych wartości wskaźników prądowych: napięcia zaciskowego, katodowej wydajności prądowej oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej.

Pozostałe badane dodatki chlorku choliny i rozpuszczalników głęboko eutektycznych wprowadzane do elektrolitu w charakterze inhibitorów, nie wpłynęły na wygładzenie

makrostruktury otrzymanych osadów – w żadnym z tych przypadków nie udało się zmierzyć parametrów chropowatości powierzchni, a sama powierzchnia posiadała widoczne defekty. Stąd decyzja o skierowaniu do kolejnych prób elektrorafinacji miedzi, prowadzonych w małej skali laboratoryjnej, jedynie cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w charakterze dodatku spełniającego rolę inhibitora.

4.3. Elektrorefinacja miedzi w małej skali laboratoryjnej

Próba porównawcza

W celu oceny wyników badań nad zastosowaniem nowych dodatków organicznych w procesie elektrorefinacji miedzi, konieczne było ich porównanie ze wskaźnikami, uzyskanymi w procesie, prowadzonym bez dodatku oraz z dodatkiem inhibitora stosowanego obecnie w przemyśle. Dlatego przeprowadzono próby porównawcze: bez dodatku (próba E1) oraz z dodatkiem zestawu inhibitorów kleju kostnego i tiomocznika (próba E2), o stężeniach początkowych dodatki jednego i drugiego składnika w ilości po 5 i 5 mg/dm³. Wyniki tych prób stanowiły odniesienie dla kolejnych eksperymentów. W badaniach stosowano anody wykonane z przemysłowej miedzi anodowej (Tabela 6.) oraz katody z folii miedzianej i elektrolit syntetyczny. Wszystkie uzyskane wyniki, z nowymi zestawami inhibitorów, zarówno wskaźniki prądowe procesu, oraz jakość (wygląd i skład) katod były porównywane do rezultatów osiągniętych w próbach porównawczych.

Wskaźniki przeprowadzonych prób elektrorefinacji, ocena punktowa jakości osadu katodowego oraz parametry chropowatości powierzchni otrzymanych katod przedstawiono w Tabeli 10. Wygląd uzyskanej miedzi zaprezentowano na Rysunku 30.

Tabela 10. Wskaźniki prób E1 i E2

Próba	W _p , %	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/t _{Cu}	Ocena punktowa jakości osadu katodowego		
				Wygląd pow. katody	Struktura krystaliczna	Suma punktów
E1	103,0	0,18	147,4	1	2	3
E2	97,4	0,13	109,1	0	0	0

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo					
	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m
E1	5,26	29,30	33,62	4,78	28,03	31,92	5,02	28,67	32,77
E2	0,73	5,40	8,37	0,81	5,73	7,91	0,77	5,57	8,14



E1



E2

Rysunek 30. Wygląd osadów katodowych miedzi uzyskanych w próbach porównawczych E1 i E2

Analiza wartości napięcia zaciskowego, dowodzi, że dodatek kleju kostnego oraz tiomocznika do elektrolitu, działa w kierunku korzystnego obniżenia tego parametru prądowego. Z kolei proces elektrorafinacji prowadzony bez dodatków organicznych charakteryzuje się uzyskaniem wyższego napięcia zaciskowego, wraz ze wzrostem jednostkowego zużycia energii elektrycznej.

Wyniki pomiarów parametrów chropowatości powierzchni osadów katodowych oraz ich wizualna ocena jakości wykazały, że dodatek kleju kostnego oraz tiomocznika umożliwia elektrowydzielanie osadów drobnokrystalicznych, gładkich i matowych. Natomiast brak dodatku inhibitorów prowadzi do wytworzenia pojedynczych nierówności na powierzchni katody, która staje się błyszcząca i wraz z upływem czasu procesu, grubokrystaliczna. Oznacza to, że korzystne jest stosowanie dodatków do elektrolitu w procesie elektrolitycznego wydzielania miedzi.

Dodatek pojedynczego inhibitora

Do badań elektrorafinacji w małej skali laboratoryjnej jako pojedynczy dodatek inhibitora wybrano, obok wytypowanej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, również safraninę i polimer heksametylenoguanidyny. Próby miały na celu dobór stężeń początkowych lub ich zakresów w elektrolicie, by następnie zweryfikować je w dalszych badaniach elektrorafinacji prowadzonych w większej skali. W tej serii badań inhibitory wprowadzano do elektrolitu jako pojedynczy dodatek do każdej próby. Próby elektrorafinacji prowadzono, tak samo jak w przypadku prób porównawczych, z wykorzystaniem anod wykonanych z przemysłowej miedzi anodowej (**Tabela 6.**) oraz katod z folii miedzianej i elektrolitu syntetycznego. W **Tabeli 11.** przedstawiono parametry (rodzaj stosowanego inhibitora, jego początkowe stężenie w elektrolicie), a także uzyskane wskaźniki prądowe z przeprowadzonych prób elektrorafinacji. Z kolei w **Tabeli 12.** przedstawiono parametry chropowatości powierzchni otrzymanych osadów katodowych.

Tabela 11. Parametry i wskaźniki prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z pojedynczym dodatkiem inhibitora do elektrolitu oraz wyniki z próby porównawczej E2

Próba	Inhibitor, mg/dm ³	W _p , %	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/t _{Cu}	Ocena punktowa jakości osadu katodowego		
					Wygląd pow. katody	Struktura krystaliczna	Suma punktów
Klej kostny i tiomocznik							
E2	5 i 5	97,4	0,13	109,1	0	0	0
Safranina							
E3	10	99,9	0,13	107,0	2	1	3
E4	25	98,4	0,12	101,1	2	1	3
E5	50	98,2	0,10	86,7	1	0	1
Polimer heksametylenoguanidyny							
E6	0,05	97,5	0,12	105,5	1	2	3
E7	0,25	99,2	0,16	132,6	1	2	3
E8	0,50	97,1	0,19	161,6	3	1	4
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny							
E16	0,005	97,5	0,14	119,3	0	2	2
E9	0,01	99,2	0,16	133,5	1	0	1
E10	0,05	98,4	0,16	141,4	1	0	1
E11	0,15	99,2	0,15	128,4	0	1	1
E12	0,5	97,7	0,14	122,6	0	1	1
E13	5	99,1	0,15	130,2	2	2	4
E14	50	96,9	0,17	148,8	2	2	4

Tabela 12. Parametry chropowatości powierzchni osadów katodowych z prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z pojedynczym dodatkiem inhibitora do elektrolitu oraz z próby porównawczej E2

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo			R_A	R_Z	R_m
	R_A	R_Z	R_m	R_A	R_Z	R_m			
Klej kostny i tiomocznik									
E2	0,73	5,40	8,37	0,81	5,73	7,91	0,77	5,57	8,14
Safranina									
E3	2,92	17,00	19,18	4,54	25,15	33,37	3,73	21,08	26,28
E4	4,59	27,59	41,53	2,83	19,15	25,27	3,71	23,37	33,40
E5	1,61	10,97	14,29	1,64	11,35	15,54	1,63	11,16	14,92
Polimer heksametylenoguanidyny									
E6	2,76	17,31	18,78	2,68	16,32	20,07	2,72	16,82	19,43
E7	-	-	-	8,56	44,42	51,05	8,56	44,42	51,05
E8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny									
E16	9,34	48,74	59,04	10,26	51,72	59,67	9,80	50,23	59,36
E9	4,12	31,31	51,96	2,57	15,34	20,24	3,35	23,33	36,10
E10	2,75	15,93	19,44	2,96	18,29	22,42	2,86	17,11	20,93
E11	4,17	25,46	45,85	3,52	21,91	27,93	3,85	23,69	36,89
E12	6,73	41,87	51,18	5,65	33,48	39,69	6,19	37,68	45,44
E13	10,75	53,74	62,30	8,95	44,85	59,86	9,85	49,30	61,08
E14	6,54	35,67	46,56	7,61	39,80	49,77	7,08	37,74	48,17

Wygląd przykładowych osadów katodowych otrzymanych w próbach E5, E8, E10 z dodatkiem pojedynczego inhibitora i przy jego początkowym stężeniu, odpowiednio: 50 mg/dm^3 safraniny, $0,5 \text{ mg/dm}^3$ polimeru heksametylenoguanidyny, $0,05 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny zaprezentowano na **Rysunku 31**.



50 mg/dm^3 safraniny (próba E5)



$0,5 \text{ mg/dm}^3$ polimeru heksametylenoguanidyny (próba E8)



$0,05 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny (próba E10)

Rysunek 31. Wygląd przykładowych osadów katodowych miedzi z prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem pojedynczego inhibitora

Wzrost stężenia początkowego safraniny w elektrolicie wpłynął na poprawę wyglądu i postaci otrzymanej miedzi katodowej. Dodatek, największej spośród badanych, dawki 50 mg/dm^3 (próba E5) umożliwił otrzymanie katody o najbardziej gładkiej powierzchni. Z kolei miedź katodowa otrzymana w próbach E3 i E4 charakteryzowała się nierównomiernie elektrowydzielonym osadem. Wartości napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych i jednostkowego zużycia energii elektrycznej, malały wraz ze wzrostem początkowego stężenia safraniny w elektrolicie i były korzystniejsze, niż te wartości uzyskane w próbie porównawczej z dodatkiem kleju kostnego i tiomocznika.

Wzrost stężenia początkowego polimeru heksametylenoguanidyny spowodował pogorszenie wyglądu elektrowydzielanych osadów miedzi oraz wskaźników prądowych procesu, które dla wprowadzonej do elektrolitu dawki $0,25$ i $0,5 \text{ g/dm}^3$ (próby E7 i E8) były gorsze, niż dla próby porównawczej.

Pojedynczy dodatek cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny nie wpłynął znacząco na zmianę wskaźników prądowych procesu, chociaż otrzymano wartości wyższe, niż w przypadku próby porównawczej. Natomiast wizualna ocena jakości osadów katodowych dowiodła, że miedź elektrowydzielona w zakresie początkowych stężeń cieczy jonowej $0,005$ - $0,5 \text{ mg/dm}^3$ (próby E16, E9-E12) charakteryzowała się niską sumą punktów, a zatem i korzystnym wyglądem. Świadczyły o tym również uzyskane parametry chropowatości powierzchni, choć wartości te były wciąż wyższe, niż pochodzące z próby porównawczej.

Ponieważ nie osiągnięto zadowalających wyników z zastosowaniem pojedynczego dodatku nowego inhibitora, zdecydowano się na przeprowadzenie kolejnych prób elektrorafinacji, gdzie wprowadzano do elektrolitu zestawy składające się z dwóch inhibitorów – cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny i kleju, tiomocznika, safraniny lub polimeru heksametylenoguanidyny. Badania obejmowały sprawdzenie współdziałania nowych inhibitorów z dotychczas stosowanym przemysłowym klejem kostnym i tiomocznikiem oraz zbadanie ich wpływu na przebieg i rezultaty procesu elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej. Synergizm działania nowych i stosowanych już przemysłowych substancji organicznych ułatwi opracowanie nowych warunków procesu, a także umożliwi częściowe lub całkowite zastąpienie starych substancji nowymi.

Zestaw dwóch inhibitorów

W kolejnych badaniach elektrorafinacji miedzi, prowadzonej w małej skali laboratoryjnej, zastosowano zestawy składające się z dwóch inhibitorów (zestawy dwuskładnikowe), w skład których wchodziły oprócz cieczy jonowej na bazie polikeksametylenobiguanidyny również safranina, polimer heksametylenoguanidyny, klej kostny lub tiomocznik. Badania miały na celu sprawdzenie współdziałania nowych inhibitorów z dotychczas stosowanym zestawem składającym się z kleju kostnego i tiomocznika wraz z oceną ich wpływu na rezultaty procesu elektrorafinacji. Próby prowadzono z wykorzystaniem anod z przemysłowej miedzi anodowej (**Tabela 6.**) oraz katod z folii miedzianej i przy użyciu elektrolitu syntetycznego. W **Tabeli 13.** Przedstawiono stosowane parametry (skład dwuskładnikowych zestawów inhibitorów i ich początkowe stężenia w elektrolicie), a także wskaźniki prądowe uzyskane w tej serii prób. W **Tabeli 14.** przedstawiono parametry chropowatości powierzchni otrzymanych osadów katodowych.

Tabela 13. Parametry i wskaźniki prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów do elektrolitu oraz wyniki z próby porównawczej E2

Próba	Początkowe stężenia inhibitorów w dwuskładnikowym zestawie, mg/dm ³		W _p , %	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/t _{Cu}	Ocena punktowa jakości osadu katodowego		
						Wygląd pow. katody	Struktura krystaliczna	Suma punktów
E2	Klej kostny 5	Tiomocznik 5	97,4	0,13	109,1	0	0	0
	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny							
		Klej kostny						
E19	0,005	5	99,6	0,16	133,8	0	2	2
E31	0,05	5	98,3	0,17	148,6	0	0	0
E46	0,15	5	98,5	0,18	153,3	0	1	1
E32	0,5	5	98,2	0,16	140,0	0	0	0
E34	5	5	99,9	0,20	167,5	0	1	1
	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny							
		Tiomocznik						
E18	0,005	5	97,2	0,11	98,0	0	0	0
E22	0,05	5	96,9	0,12	101,0	0	0	0
E47	0,15	5	96,1	0,11	99,2	0	0	0
E24	0,5	5	97,4	0,12	102,2	0	0	0
E26	5	5	97,7	0,17	150,3	0	0	0
	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny							
		Safranina						
E44	0,005	50	97,9	0,11	93,1	0	2	2
E45	0,05	50	96,7	0,11	101,2	0	2	2

Wyniki badań i ich omówienie

E60	0,15	50	100,0	0,15	125,6	0	2	2
E61	0,5	50	98,5	0,20	172,1	0	2	2
	Ciecz jonowa na bazie		Polimer					
	poliheksametylenobiguanidyny	heksametylenoguanidyny						
E63	0,005	0,5	98,5	0,23	197,0	3	3	6
E64	0,05	0,5	99,1	0,21	183,1	3	3	6
E66	0,15	0,5	99,2	0,15	124,9	1	2	3
E65	0,5	0,5	98,1	0,16	137,0	1	2	3
E67	5	0,5	98,5	0,30	254,3	1	2	3

Tabela 14. Parametry chropowatości powierzchni osadów katodowych z prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów do elektrolitu oraz wyniki z próby porównawczej E2

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo			R_A	R_z	R_m
	R_A	R_z	R_m	R_A	R_z	R_m			
Klej kostny i tiomocznik									
E2	0,73	5,40	8,37	0,81	5,73	7,91	0,77	5,57	8,14
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny i klej kostny									
E19	8,06	47,26	56,99	7,11	40,68	54,27	7,59	43,97	55,63
E31	2,68	16,50	19,38	2,60	16,62	18,64	2,64	16,56	19,01
E46	3,75	22,61	24,89	3,55	21,09	24,06	3,65	21,85	24,48
E32	3,02	17,91	20,52	2,97	17,67	20,63	3,00	17,79	20,58
E34	3,81	22,46	25,91	3,93	22,95	26,61	3,87	22,71	26,26
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny i tiomocznik									
E18	1,26	8,35	10,87	1,18	8,02	9,80	1,22	8,19	10,34
E22	1,12	7,05	7,86	1,27	8,11	10,60	1,20	7,58	9,23
E47	1,02	7,11	8,54	1,05	6,62	8,00	1,04	6,87	8,27
E24	0,91	5,87	7,23	1,00	6,99	8,96	0,96	6,43	8,10
E26	1,70	11,12	46,96	1,63	10,73	13,79	1,67	10,93	30,38
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny i safranina									
E44	2,16	13,00	15,41	2,34	15,09	17,73	2,25	14,05	16,57
E45	4,86	27,13	28,56	4,86	27,69	31,32	4,86	27,41	29,94
E60	3,64	21,10	24,68	3,64	21,60	28,32	3,64	21,35	26,50
E61	3,94	26,50	30,15	4,06	26,13	32,39	4,00	26,32	31,27
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny i polimer heksametylenoguanidyny									
E63	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E66	4,82	30,33	44,59	4,73	26,67	30,65	4,78	28,50	37,62
E65	5,51	36,41	45,88	5,55	32,26	40,92	5,53	34,34	43,40
E67	4,90	26,47	31,16	4,53	26,48	30,81	4,72	26,48	30,99

Wygląd przykładowych osadów katodowych otrzymanych w próbach E32, E24, E45, E64 z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów o początkowych stężeniach, odpowiednio: $0,5 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej i 5 mg/dm^3 kleju kostnego (próba E32), $0,5 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej i 5 mg/dm^3 tiomocznika (próba E24), $0,05 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej i 50 mg/dm^3 safraniny (próba E45), $0,05 \text{ mg/dm}^3$ cieczy jonowej i $0,5 \text{ mg/dm}^3$ polimeru heksametylenoguanidyny (próba E64) przedstawiono na **Rysunku 32**.



0,5 mg/dm³ ciecz jonowa
5 mg/dm³ klej kostny
(próba E32)



0,5 mg/dm³ ciecz jonowa
5 mg/dm³ tiomocznik
(próba E24)



0,05 mg/dm³ ciecz jonowa
50 mg/dm³ safranina
(próba E45)



0,05 mg/dm³ ciecz jonowa
0,5 mg/dm³ polimer
(próba E64)

Rysunek 32. Wygląd wybranych osadów katodowych miedzi z prób elektrorafinacji prowadzonych w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów do elektrolitu

Pierwszym dwuskładnikowym zestawem inhibitorów, wprowadzonym do elektrolitu było połączenie cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny i kleju kostnego. Otrzymane osady katodowe charakteryzowały się gładką błyszczącą strukturą, pozbawioną nierówności. Wprowadzony zestaw inhibitorów wpłynął na poprawę wyglądu otrzymanej miedzi. Uzyskane wartości wskaźników prądowych były nieco wyższe od wartości z próby porównawczej E2. Natomiast katodowa wydajność prądowa elektrowydzielania miedzi mieściła się w zakresie 98,3-99,6% i była wyższa od tej uzyskanej w próbie porównawczej.

W przypadku zastosowania zestawu składającego się z tej samej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny oraz tiomocznika również uzyskano osady katodowe, charakteryzujące się gładką, równomierną, matową strukturą, bez widocznych defektów czy dendrytów, podobnie jak w przypadku zestawu ciecz jonowa i klej kostny. Co więcej, średnie parametry chropowatości powierzchni tych osadów były porównywalne z wynikami uzyskanymi w próbie porównawczej E2. Natomiast wskaźniki prądowe, zarówno napięcie zaciskowe, jak i jednostkowe zużycie energii elektrycznej, z wyjątkiem próby o najwyższym początkowym stężeniu cieczy jonowej wynoszącej 5 mg/dm³ (próba E26), osiągnęły korzystniejsze, niższe wartości w porównaniu do wartości z klasycznym zestawem inhibitorów

z próby E2. Katodowe wydajności prądowa elektrowydzielania miedzi były porównywalne do tych uzyskanych w próbie porównawczej lub nieznacznie gorsze.

W przypadku zestawu ciecz jonowa i safranina zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem stężenia cieczy jonowej w tym zestawie, liniowo wzrastały wartości napięcia zaciskowego oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej, pomimo wzrostu katodowej wydajności prądowej. Wszystkie uzyskane osady katodowe charakteryzowały się gładką, choć błyszczącą strukturą, bez nierówności struktury i równie satysfakcjonującymi parametrami chropowatości powierzchni.

W przypadku dwuskładnikowego zestawu inhibitorów: ciecz jonowa i polimer heksametylenoguanidyny wskaźniki prądowe osiągnęły podwyższone wartości, w porównaniu do tych z próby porównawczej E2. Na powierzchni miedzi katodowej otrzymanej w próbach E63 i E64 pojawiła się duża ilość narostów, bąbli i nierówności. W przypadku trzech kolejnych prób E66, E65, E67 miedź katodowa charakteryzowała się nieco gładszą powierzchnią, ale jej struktura była błyszcząca, o widocznym wyraźnym kryształach.

Dodatkowo przeprowadzono próby elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej, których celem było sprawdzenie szybkości zużycia nowych inhibitorów w czasie trwania procesu. W tym celu przeprowadzono próby cykliczne dla dwuskładnikowego zestawu inhibitorów cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny z tiomocznikiem i klejem kostnym. W pierwszym cyklu do elektrolitu wprowadzono dwuskładnikowy zestaw inhibitorów, o wytypowanych stężeniach początkowych i zgodnie z ustalonymi warunkami prób elektrorafinacji w małej skali prowadzono eksperyment. Po zakończeniu próby, katodę wymieniano na nową, a przepracowany elektrolit wykorzystywano w kolejnym, drugim procesie elektrorafinacji, ale prowadzonym już bez ponownego wprowadzania inhibitorów do roztworu. W sumie przeprowadzono 3 takie następujące po sobie cykle elektrorafinacji, wykorzystując we wszystkich jeden elektrolit z dodatkiem zestawu inhibitorów, wprowadzonym tylko w pierwszym cyklu procesu. Każdorazowo obserwowano wygląd elektrowydzielonej miedzi. Obserwacje wyglądu miedzi katodowej, po każdym cyklu elektrorafinacji, dostarczały informacji o szybkości zużywania się inhibitorów dodanych do elektrolitu, co pozwoliło na wytypowanie stężeń początkowych inhibitorów lub ich zakresów do dalszych badań prowadzonych w większej skali. Jako przykład prób cyklicznych przedstawiono wyniki z dodatkiem dwuskładnikowego zestawu: cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny i tiomocznika. Do elektrolitu syntetycznego w pierwszym cyklu

wprowadzono zestaw: ciecz jonowa i tiomocznik o stężeniach początkowych, odpowiednio 0,5 mg/dm³ i 5 mg/dm³. Przeprowadzono w sumie 3 cykle elektrowyodróżnienia. W **Tabeli 15.** i **16.** przedstawiono otrzymane wartości napięcia zaciskowego, jednostkowego zużycia energii elektrycznej i parametrów chropowatości powierzchni po każdym przeprowadzonym cyklu.

Tabela 15. Wskaźniki prądowe oraz parametry chropowatości powierzchni uzyskane w cyklicznych próbach elektrowyodróżnienia miedzi w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem dwuskładnikowego zestawu inhibitorów o początkowych stężeniach 0,5 mg/dm³ cieczy jonowej i 5 mg/dm³ tiomocznika

Cykl	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/t _{Cu}	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
			poziomo			pionowo					
			R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m
1	0,12	102,2	0,91	5,87	7,23	1,00	6,99	8,96	0,96	6,43	8,10
2	0,15	123,7	1,49	10,98	14,23	1,82	12,44	18,49	1,66	11,71	16,36
3	0,18	144,9	2,88	18,53	27,04	2,744	16,86	19,05	2,81	17,70	23,05

Tabela 16. Wskaźniki prądowe oraz parametry chropowatości powierzchni uzyskane w cyklicznych próbach elektrowyodróżnienia miedzi w małej skali laboratoryjnej z dodatkiem dwuskładnikowego zestawu inhibitorów o początkowych stężeniach 0,5 mg/dm³ cieczy jonowej i 5 mg/dm³ kleju kostnego

Cykl	U _{śr.} , V	Z _j , kWh/t _{Cu}	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
			poziomo			pionowo					
			R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m
1	0,16	140,0	3,02	17,91	20,52	2,97	17,67	20,63	3,00	17,79	20,58
2	0,19	152,9	3,29	19,87	24,67	3,41	23,24	28,34	3,35	21,55	26,50
3	0,21	173,4	4,42	21,65	26,07	4,49	24,10	29,68	4,45	22,87	27,87

Analiza wartości wskaźników prądowych w cyklicznych próbach 1, 2 i 3, przeprowadzonych zarówno dla zestawu inhibitorów ciecz jonowa : tiomocznik, jak i ciecz jonowa : klej kostny, wykorzystujących ten sam elektrolit, wprowadzonych tylko w pierwszym cyklu, wykazała podwyższenie napięcia zaciskowego i jednostkowego zużycia energii elektrycznej z każdym kolejnym cyklem. Zaobserwowano również wzrost parametrów chropowatości powierzchni uzyskiwanych osadów katodowych.

Eksperymenty cykliczne dostarczyły informacji, że oprócz stężenia początkowego danej substancji w elektrolicie, istotnie jest również dozowanie tej substancji do procesu elektrowyodróżnienia. Dlatego ważny jest dobór wielkości dawek dozowania inhibitorów, które w trakcie trwania procesu uzupełnią ich ubytek, równocześnie umożliwiając zachowanie optymalnych warunków procesu i otrzymanie katod miedzianych wysokiej jakości (**Tabela 1**). Na podstawie przeprowadzonych badań elektrowyodróżnienia miedzi prowadzonej w małej skali laboratoryjnej, zarówno z pojedynczym dodatkiem inhibitora, jak również w zestawie dwóch

inhibitorów (zestawy dwuskładnikowe, wytypowano najkorzystniejsze zakresy początkowych stężeń inhibitorów, które następnie skierowano do prób weryfikujących w skali większej. Początkowe stężenia wybranych inhibitorów kierowanych do prób elektrorafinacji miedzi w skali większej były następujące:

- ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny: 0,005 – 5 mg/dm³ – wprowadzana jako pojedynczy inhibitor lub jako składnik w zestawie inhibitorów,
- safranina: 50 mg/dm³ – wprowadzana w zestawie z cieczą jonową,
- klej kostny: 5 mg/dm³ – wprowadzany w zestawie z cieczą jonową,
- tiomocznik: 5 mg/dm³ – wprowadzany w zestawie z cieczą jonową.

W próbach w skali większej, podobnie jak w badaniach prowadzonych w małej skali laboratoryjnej, wyniki uzyskane dla nowych zestawów inhibitorów porównywano do tych otrzymanych przy dodatku obecnie stosowanych inhibitorów, tj. kleju kostnego i tiomocznika.

Zastosowanie nowych substancji organicznych w charakterze inhibitorów procesu może powodować zmiany w rozdziale zanieczyszczeń z anod, pomiędzy elektrowydzielaną miedź elektrolityczną, jak i tworzący się szlam anodowy. Dlatego w badaniach, w skali większej sprawdzono czy zastosowanie nowych, wytypowanych substancji jako inhibitorów procesu elektrorafinacji, wpłynie na zachowanie i rozkład zanieczyszczeń, pomiędzy tworzące się produkty procesu. Zastosowana kolejna, większa skala badań z zastosowaniem rzeczywistych roztworów i przemysłowej miedzi anodowej miała na celu bardziej wiarygodnie odwzorować warunki rzeczywiste, panujące w przemyśle elektrorafineryjnym miedzi. W tym etapie badań dobrano również dawki dozowania nowych zestawów inhibitorów. Wielkość dawek dozowania przyjęto arbitralnie. Każda próba elektrorafinacji miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe trwała 48 godzin, by następnie w kolejnym etapie, w celu weryfikacji wytypowanych zestawów inhibitorów, ich dawek początkowych i ich dozowania, wydłużyć ten czas do 96 godzin.

4.4. Elektrorefinacja miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe

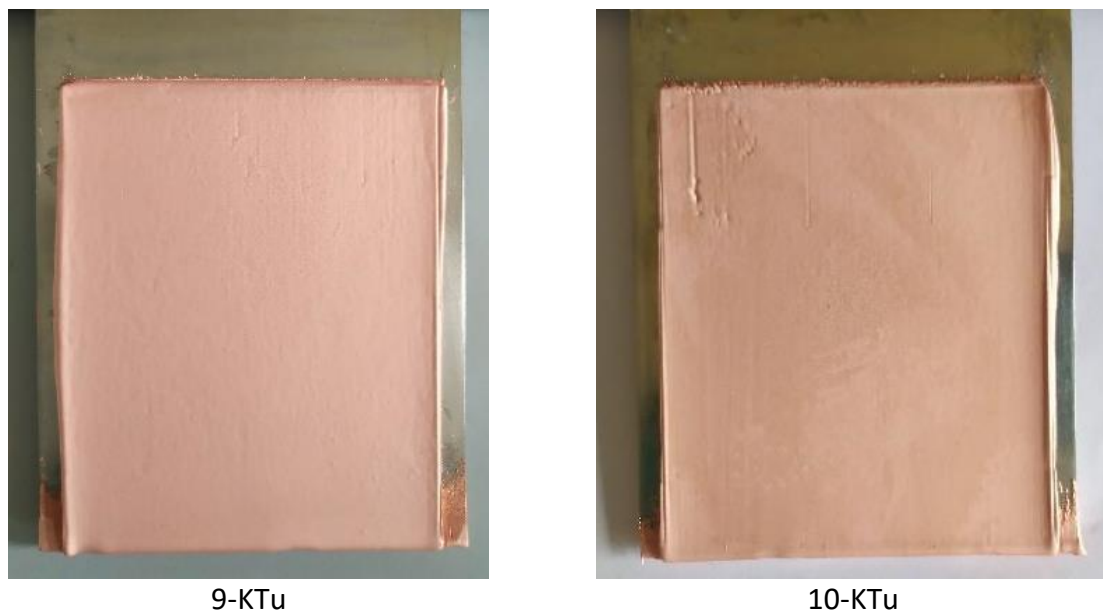
Próby porównawcze

Podobnie jak poprzednio w badaniach prowadzonych w małej skali laboratoryjnej, przeprowadzono próby porównawcze elektrorefinacji miedzi w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe z wykorzystaniem elektrolitu przemysłowego i dodatkiem kleju kostnego oraz tiomocznika, różniące się czasem procesu. Próba 9-KTu trwała 48 godzin, a próba 10-KTu 96 godzin. Dawki dozowania kleju kostnego i tiomocznika do elektrolitu wynosiły odpowiednio 100 g/t_{Cu} i 70 g/t_{Cu}, zarówno w procesie 48-godzinnym, jak i 96-godzinnym. Badania elektrorefinacji miedzi prowadzono z wykorzystaniem stanowiska do badań procesów elektrorefinacji i elektrowydzielania metali (**Rysunek 17.**). W próbach stosowano elektrolit przemysłowy (**Tabela 5.**), miedź anodową (**Tabela 6.**) oraz podkładki katodowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L. Parametry procesu, zarejestrowane przy użyciu szafy sterowniczej, po zakończeniu każdej próby były przenoszone do zewnętrznego komputera, gdzie obliczano: średnie napięcie zaciskowe $U_{\text{sr.}}$ [V], maksymalne napięcie zaciskowe prądu – MAX [V], minimalne napięcie zaciskowe prądu – MIN [V], średnią temperaturę elektrolitu T [°C], odchylenia standardowe – σ . Wszystkie wskaźniki prądowe oraz parametry chropowatości powierzchni otrzymanych osadów katodowych zaprezentowano w **Tabeli 17.**, a wygląd miedzi na **Rysunku 33.** Skład poszczególnych zanieczyszczeń w miedzi katodowej i szlamie anodowym przedstawiono w **Tabeli 18.** Analizy składników zanieczyszczeń w otrzymanych produktach procesu zrealizowano w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN, wykorzystując technikę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS).

Tabela 17. Wskaźniki prób porównawczych 9-KTu i 10-KTu, prowadzonych w powiększonej skali i czasie procesu 48 i 96 h

Próba	T, °C		U, V				W _p , %	Z _j , kWh/t _{Cu}
	T	σ	U _{sr.}	σ	MIN	MAX		
9-KTu	60,98	0,36	0,2866	0,0135	0,2532	0,3045	98,9	239,0
10-KTu	61,07	0,47	0,2680	0,0073	0,2136	0,2797	98,5	222,6

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo			R _A	R _Z	R _m
	R _A	R _Z	R _m	R _A	R _Z	R _m			
9-KTu	1,59	11,64	14,35	2,57	10,48	14,32	2,08	11,06	14,34
10-KTu	2,14	12,54	14,54	2,31	13,48	17,30	2,23	13,01	15,92



Rysunek 33. Wygląd otrzymanych osadów katodowych miedzi z prób porównawczych 9-KTu i 10-KTu prowadzonych w powiększonej skali i czasie procesu 48 i 96 h

Tabela 18. Skład zanieczyszczeń w otrzymanej miedzi katodowej i szlamie anodowym w próbach porównawczych 9-KTu i 10-KTu określony przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)

Próba (czas trwania)	Skład katody miedzianej, ppm												Suma ¹ ppm
	Sb	As	Bi	Ag	Zn	Ni	Pb	Se	S	Sn	Te	Fe	
9-KTu (48)	7,0	2,8	2,9	7,6	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,35
10-KTu (96)	0,8	1,4	0,33	17	<0,5	1,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,58

Próba	Skład szlamu anodowego, %							
	Sb	As	Bi	Ag	Sn	Cu	Ni	Pb
9-KTu (48)	0,52	3,50	0,38	30,1	0,048	13,9	0,060	31,0
10-KTu (96)	0,61	3,17	0,42	30,2	0,039	11,7	0,070	30,3

¹przy obliczaniu sumy pominięto znak <

W **Tabeli 19.** zamieszczono masy roztworzonych anod, powstałych osadów katodowych oraz szlamów anodowych uzyskane w trakcie prób elektrorefinacji miedzi z wykorzystaniem klasycznego zestawu inhibitorów.

Tabela 19. Masy roztworzonych anod oraz osadów katodowych i szlamów anodowych powstałych w próbach porównawczych prowadzonych w powiększonej skali i czasie procesu 48 i 96 h

Symbol próby	Masa, g		
	roztworzonych anod	osadu katodowego	szlamu anodowego
9-KTu	237,9	231,4	2,3252
10-KTu	476,9	461,6	4,6783

Wszystkie uzyskane wyniki w próbach porównawczych, zarówno wskaźniki prądowe procesu, jak i jakość miedzi (wygląd, parametry chropowatości, skład), ilość zanieczyszczeń, masy otrzymanych produktów były odniesieniem dla kolejnych eksperymentów prowadzonych w powiększonej skali i czasie procesu 48 i 96 h.

4.4.1. Próby 48-godzinne

Dodatek pojedynczego inhibitora

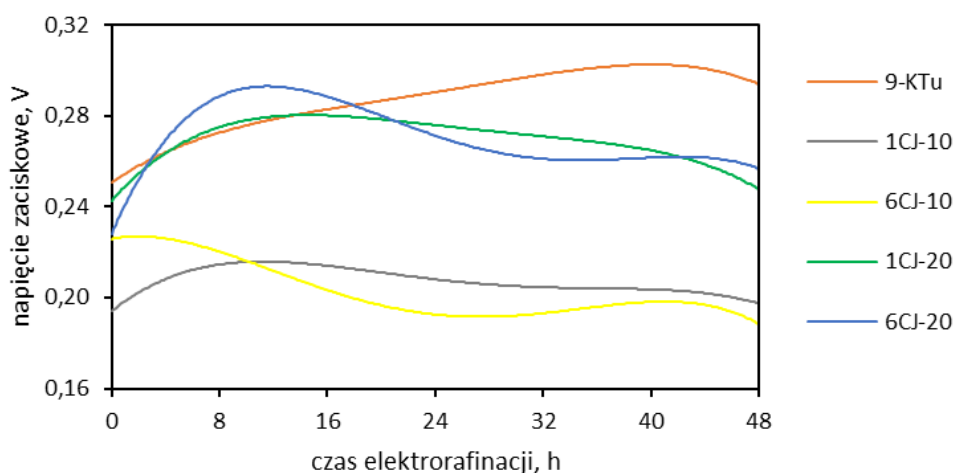
Przeprowadzono próby elektrorafinacji miedzi z dodatkiem wytypowanej nowej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny jako pojedynczego inhibitora. Badania elektrorafinacji miedzi prowadzono z wykorzystaniem stanowiska do badań procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania metali (**Rysunek 17.**), w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe. W próbach stosowano elektrolit przemysłowy (**Tabela 5.**), miedź anodową (**Tabela 6.**) oraz podkładowe katodowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L. Eksperymenty różniły się pomiędzy sobą stężeniem początkowym oraz dawką cieczy jonowej dozowaną do elektrolitu w czasie procesu elektrorafinacji. Zbadano wpływ dwóch początkowych dawek cieczy jonowej do elektrolitu 10 g/t_{Cu} oraz 20 g/t_{Cu}. W próbach przy użyciu dawki dozowania 10 g/t_{Cu} zastosowano następujące stężenia początkowe cieczy jonowej: próba 1CJ-10 – 0,005 mg/dm³, 7CJ-10 – 0,01 mg/dm³, 2CJ-10 – 0,05 mg/dm³, 6CJ-10 – 0,15 mg/dm³, 5CJ-10 – 0,50 mg/dm³, 8CJ-10 – 5,00 mg/dm³. Z kolei w próbach przy użyciu dawki dozowania 20 g/t_{Cu} stężenia początkowe były następujące: próba 1CJ-20 – 0,005 mg/dm³, 7CJ-20 – 0,01 mg/dm³, 2CJ-20 – 0,05 mg/dm³, 6CJ-20 – 0,15 mg/dm³. Każda próba elektrorafinacji trwała 48 h. W **Tabeli 20.** przedstawiono uzyskane wskaźniki przeprowadzonych prób. Dla lepszego porównania zamieszczono również wyniki z próby porównawczej 9-KTu.

Tabela 20. Wskaźniki procesu elektrorafinacji z pojedynczym dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny oraz z dodatkiem kleju kostnego i tiomocznika w 9-KTu uzyskane w próbach prowadzonych w powiększonej skali i czasie procesu 48 h

Próba	T, °C		U, V				W _p , %	Z _j , kWh/t _{Cu}
	T	σ	U _{śr.}	σ	MIN	MAX		
9-KTu	60,98	0,36	0,2866	0,0135	0,2532	0,3045	98,9	239,0
1CJ-10	61,49	0,38	0,2071	0,0060	0,1843	0,2185	98,6	172,3
7CJ-10	61,11	0,51	0,1949	0,0047	0,1860	0,2123	98,2	161,5
2CJ-10	61,40	0,35	0,2347	0,0224	0,1935	0,2863	99,1	196,1
6CJ-10	60,96	0,27	0,2029	0,0140	0,1910	0,2460	98,5	168,6
5CJ-10	61,05	0,55	0,2055	0,0055	0,1977	0,2380	98,7	171,1
8CJ-10	61,08	0,45	0,2488	0,0352	0,2020	0,3103	99,0	207,8
1CJ-20	60,86	0,30	0,2715	0,0135	0,2062	0,3026	98,9	226,4
7CJ-20	60,97	0,29	0,2727	0,0135	0,2258	0,3146	98,6	226,8
2CJ-20	61,03	0,45	0,2469	0,0208	0,2049	0,3083	99,2	206,5
6CJ-20	61,19	0,51	0,2722	0,0172	0,1953	0,3036	98,6	226,3

Dodatek nowej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, w charakterze inhibitora procesu elektrorafinacji, zarówno dla dawki dozowania 10 g/t_{Cu} jak i 20 g/t_{Cu} umożliwił uzyskanie wysokich katodowych wydajności prądowych, bardzo zbliżonych lub wyższych jak w próbie porównawczej 9-KTu. Wszystkie wartości W_p osiągnęły >98%, a jednostkowe zużycie energii elektrycznej mieściło się w dość szerokim zakresie 161,5 – 226,8 kWh/t_{Cu} i co ważne niższym, niż wartość osiągnięta w próbie porównawczej 9-KTu.

W przypadku stosowania dawki cieczy jonowej na poziomie 10 g/t_{Cu} wartość napięcia zaciskowego została obniżona nawet o ~20%. Z kolei dawka dozowania cieczy jonowej na poziomie 20 g/t_{Cu} spowodowała niewielki wzrost napięcia zaciskowego, ale wartości te były wciąż niższe, niż w przypadku próby porównawczej z dodatkiem kleju kostnego i tiomocznika. Różnice w rozkładzie napięcia zaciskowego przedstawione zostały w postaci graficznej na **Rysunku 34.**, gdzie porównano przebieg napięć zaciskowych na wannach elektrolitycznych w próbie porównawczej (9-KTu) oraz w wybranych próbach z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny o dawkach dozowania 10 g/t_{Cu} (1CJ-10, 6CJ-10) i 20 g/t_{Cu} (1CJ-20, 6CJ-20).



Rysunek 34. Rozkład napięć zaciskowych na wannach elektrolitycznych w próbach 48-godzinnych z dodatkiem: kleju kostnego, tiomocznika (9-KTu) oraz cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny o dawkach dozowania 10 g/t_{Cu} (1CJ-10, 6CJ-10) i 20 g/t_{Cu} (1CJ-20, 6CJ-20)

Wartości napięcia zaciskowego w próbach z pojedynczym dodatkiem cieczy jonowej o dawkach dozowania 10 g/t_{Cu} oraz 20 g/t_{Cu} wykazują trend spadkowy w funkcji czasu procesu elektorafinacji. Natomiast w próbie porównawczej 9-KTu obserwowana jest sytuacja odwrotna. Wraz z upływem czasu procesu napięcie zaciskowe stopniowo wzrasta.

W **Tabeli 21.** przedstawiono masy: roztworzonych anod, otrzymanych osadów katodowych i szlamów anodowych uzyskane trakcie prób elektorafinacji miedzi z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny dozowanej w ilości 10 i 20 g/t_{Cu}. Dla lepszego porównania w umieszczono również wyniki z próby porównawczej 9-KTu.

Tabela 21. Masy roztworzonych anod, osadów katodowych i szlamu anodowego powstałych w próbach 48-godzinnych z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w dawkach dozowania 10 i 20 g/t_{Cu} i w próbie 9-KTu

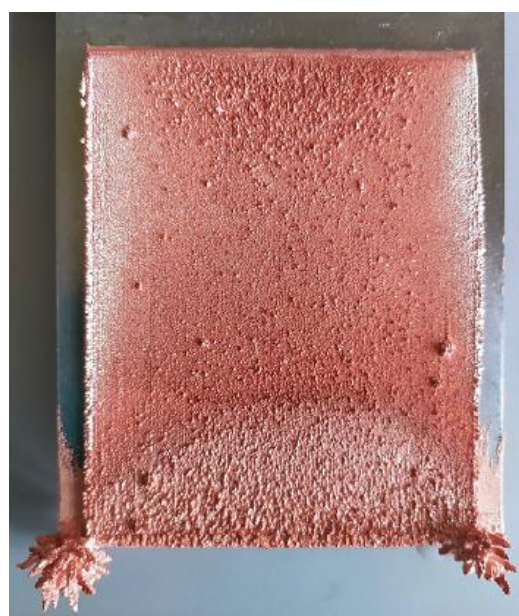
Próba	Masa, g		
	roztworzonych anod	osadu katodowego	szlamu anodowego
9-KTu	237,9	231,4	2,3252
1CJ-10	240,9	232,0	1,8319
7CJ-10	239,6	229,5	1,9142
2CJ-10	241,0	233,1	1,9643
6CJ-10	239,9	230,2	1,9410
5CJ-10	240,5	230,6	1,7312
8CJ-10	239,4	231,3	2,0630
1CJ-20	239,4	231,3	2,0563
7CJ-20	239,6	230,7	2,0571
2CJ-20	239,8	232,0	2,1380
6CJ-20	238,9	230,6	2,1313

Masy elektrowydzielonej miedzi, zarówno w próbie z klasycznym zestawem inhibitorów, jak i z dodatkiem cieczy jonowej są dość zbliżone i oscylują wokół wartości 230 g. Z kolei masy uzyskanych szlamów anodowych charakteryzują się większą zmiennością. Największa ilość szlamu anodowego powstała w próbie porównawczej, dla której również zaobserwowano zmniejszoną wydajność roztwarzania anody w porównaniu do prób z zastosowaniem cieczy jonowej jako inhibitora. Zwiększona masa roztworzonych anod, przy jednocześnie zmniejszonej masie wydzielonego szlamu anodowego, obserwowana w próbach z zestawem nowych inhibitorów, może powodować wbudowywanie się szlamu w strukturę katod. Zjawisko to często powoduje nie tylko zanieczyszczenie katod i pogorszenie ich składu, ale również objawia się w postaci widocznych defektów powierzchni katody i występowania licznych dendrytów, narośli i nierówności.

Wygląd wybranych osadów katodowych otrzymanych w próbach elektrorafinacji miedzi z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny dozowanej w ilości 10 g/t_{Cu} (próba 1CJ-10) i 20 g/t_{Cu} (próba 1CJ-20) przedstawiono na **Rysunku 35**.



1CJ-10



1CJ-20

Rysunek 35. Wygląd wybranych osadów katodowych miedzi otrzymanych w próbach 48-godzinnych z dodatkiem cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny o dawkach dozowania 10 g/t_{Cu} (1CJ-10) i 20 g/t_{Cu} (1CJ-20)

Pomimo uzyskania zadowalających niskich wartości wskaźników procesu (napięcie zaciskowe, jednostkowe zużycie energii elektrycznej) oraz wysokich katodowych wydajności prądowych, pojedynczy dodatek cieczy jonowej nie doprowadził do elektrowydzielenia gładkich, drobnokrystalicznych osadów katodowych miedzi. Osady te charakteryzowały się

grubokrystaliczną nierównomiernie osadzoną strukturą wraz z obecnością dużej ilości dendrytów i niepożądanych narostów szczególnie na krawędziach bocznych. Zastosowanie większej dawki dozowania 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej wprowdzenie wpłynęło na zmniejszenie ilości dendrytów na krawędziach bocznych osadu miedzi, ale zwiększyło wydzielanie dendrytów na narożach katody i pojawienie się pojedynczych grudkowatych narostów na całej powierzchni osadu. Te defekty występujące dla wszystkich katod, otrzymanych w próbach z zastosowaniem cieczy jonowej w charakterze nowego inhibitora, sugerują wbudowywanie się cząsteczek szlamu anodowego w strukturę wydzielanej katodowo miedzi. Ze względu na uzyskane nierówne powierzchnie katod miedzianych i liczne dendryty, nie wykonano pomiarów chropowatości ich powierzchni, jak również nie przekazano próbek do analizy składu zanieczyszczeń.

Ze względu na brak zadowalających wyników, zastosowania w charakterze inhibitora pojedynczego dodatku do elektrolitu samej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, zdecydowano się w kolejnych próbach elektrorafinacji miedzi, prowadzonych w celu sprawdzenia działania tej cieczy jonowej, na zastosowanie jej w zestawie dwuskładnikowym z: tiomocznikiem lub klejem kostnym lub safraniną.

Zestaw dwóch inhibitorów

Przeprowadzono próby elektrorafinacji miedzi z wykorzystaniem nowej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, która była wprowadzana do elektrolitu jako składnik zestawu dwóch inhibitorów. Badaną cieczą jonową dodawano w trzech różnych zestawach: ciecz i tiomocznik, ciecz i klej kostny, ciecz i safranina. W badaniach przetestowano również czwarty zestaw, który nie zawierał badanej cieczy jonowej, składający się z safraniny i tiomocznika. Badania elektrorafinacji miedzi prowadzono z wykorzystaniem stanowiska do badań procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania metali (**Rysunek 17.**), w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe. W próbach stosowano elektrolit przemysłowy (**Tabela 5.**), miedź anodową (**Tabela 6.**) oraz podkładowe katodowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L. W **Tabeli 22.** umieszczono stężenia początkowe oraz dawki dozowania wybranych dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, w przeprowadzonych próbach elektrorafinacji, a w **Tabeli 23.** uzyskane wskaźniki procesu. Dla lepszego porównania znalazły się tam również wyniki z próby porównawczej 9-KTu .

Tabela 22. Warunki prowadzenia 48-godzinnych prób elektrorafinacji z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: cieczy jonowej i tiomocznika, cieczy jonowej i kleju kostnego, cieczy jonowej i safraniny, safraniny i tiomocznika

Próba	Stężenie początkowe inhibitora, mg/dm ³		Dawka dozowania inhibitora, g/t _{Cu}	
	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	Tiomocznik	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	Tiomocznik
10CJ-35Tu	0,5	-	10	35
10CJ-70Tu	0,5	-	10	70
20CJ-35Tu	0,5	-	20	35
20CJ-70Tu	0,5	-	20	70
Próba	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny		Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	
		Klej kostny		Klej kostny
10CJ-50K	0,5	-	10	50
10CJ-100K	0,5	-	10	100
20CJ-50K	0,5	-	20	50
20CJ-100K	0,5	-	20	100
Próba	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny		Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	
		Safranina		Safranina
20CJ-20S	0,5	50	20	20
20CJ-40S	0,5	50	20	40
50CJ-20S	0,5	50	50	20
Próba	Safranina		Safranina	
		Tiomocznik		Tiomocznik
10S-35Tu	50	-	10	35
10S-70Tu	50	-	10	70

Tabela 23. Wskaźniki procesu 48-godzinnych elektrorafinacji z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: cieczy jonowej i tiomocznika, cieczy jonowej i kleju kostnego, cieczy jonowej i safraniny, safraniny i tiomocznika

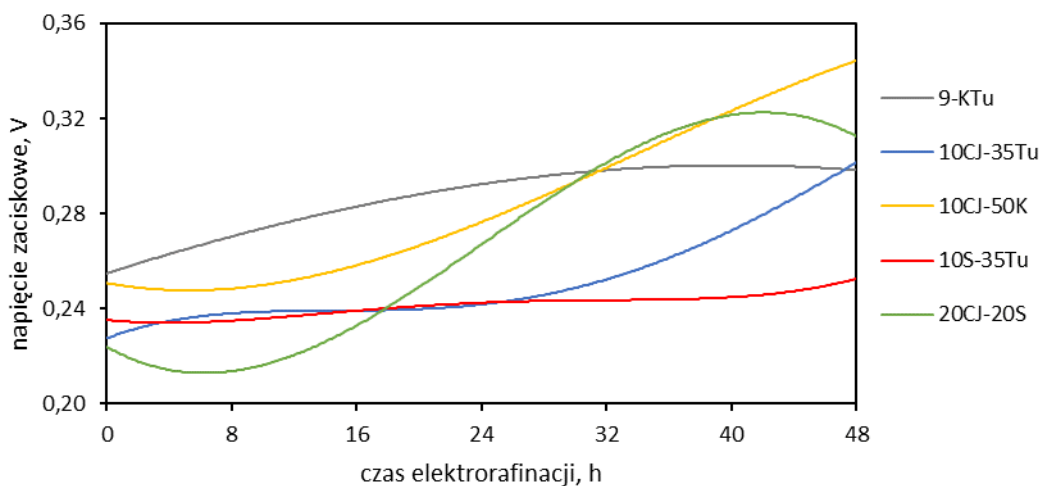
Próba	T, °C		U, V				W _p , %	Z _j , kWh/t _{Cu}
	T	σ	U _{śr.}	σ	MIN	MAX		
9-KTu	60,98	0,36	0,2866	0,0135	0,2532	0,3045	98,9	239,0
10CJ-35Tu	61,09	0,51	0,2504	0,0192	0,2197	0,3014	98,4	207,9
10CJ-70Tu	61,25	0,52	0,2321	0,0120	0,2099	0,2717	98,3	192,4
20CJ-35Tu	61,14	0,51	0,2442	0,0352	0,1988	0,3052	98,4	202,7
20CJ-70Tu	61,21	0,54	0,2368	0,0310	0,1977	0,2907	98,5	196,7
10CJ-50K	60,96	0,41	0,2831	0,0317	0,2410	0,3417	98,8	235,9
10CJ-100K	61,23	0,54	0,2843	0,0292	0,2246	0,3305	98,8	236,8
20CJ-50K	61,16	0,55	0,2782	0,0401	0,2294	0,3481	98,7	231,6
20CJ-100K	61,07	0,40	0,2889	0,0343	0,2252	0,3373	99,2	241,7
20CJ-20S	61,01	0,43	0,2671	0,0427	0,2099	0,3252	98,6	222,3
20CJ-40S	61,27	0,55	0,2793	0,0439	0,2136	0,3427	98,7	232,4
50CJ-20S	61,18	0,44	0,2815	0,0231	0,2196	0,3230	96,6	229,2
10S-35Tu	61,46	0,64	0,2402	0,01	0,2265	0,2595	98,5	199,5
10S-70Tu	61,21	0,59	0,2691	0,01	0,2435	0,2857	98,0	222,5

Zastosowanie zestawu inhibitorów: ciecz jonowa i tiomocznik umożliwiło obniżenie średniego napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych poniżej wartości 0,2504 V oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej poniżej 208 kWh/t_{Cu}. Otrzymane katodowe wydajności prądowe były wysokie i utrzymywały się na poziomie >98%. Dwuskładnikowy zestaw cieczy jonowej i kleju kostnego wpłynął na utrzymywanie wartości średniego napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych na poziomie ~0,28 V, a jednostkowego zużycia energii elektrycznej ~235 kWh/t_{Cu}. Katodowe wydajności prądowe osiągnęły wartość >98%. Sytuacja wyglądała podobnie w przypadku zastosowania zestawu, składającego się z cieczy jonowej i safraniny. Wyjątkiem była próba 50CJ-20S, prowadzona przy największej dawce dozowania cieczy jonowej, w której to odnotowano niewielki spadek katodowej wydajności prądowej do poziomu 96,6%, jednak mimo to był to wciąż wysoki wynik tego wskaźnika. Natomiast wyniki prób elektrorafinacji z dodatkiem zestawu safraniny i tiomocznika były porównywalne do tych, uzyskanych z próbach z zestawem: cieczy jonowej i tiomocznika.

Podsumowując, zastosowanie zestawów: ciecz jonowa i tiomocznik oraz safranina i tiomocznik wpływa na korzystne obniżenie wartości napięcia zaciskowego na wannach

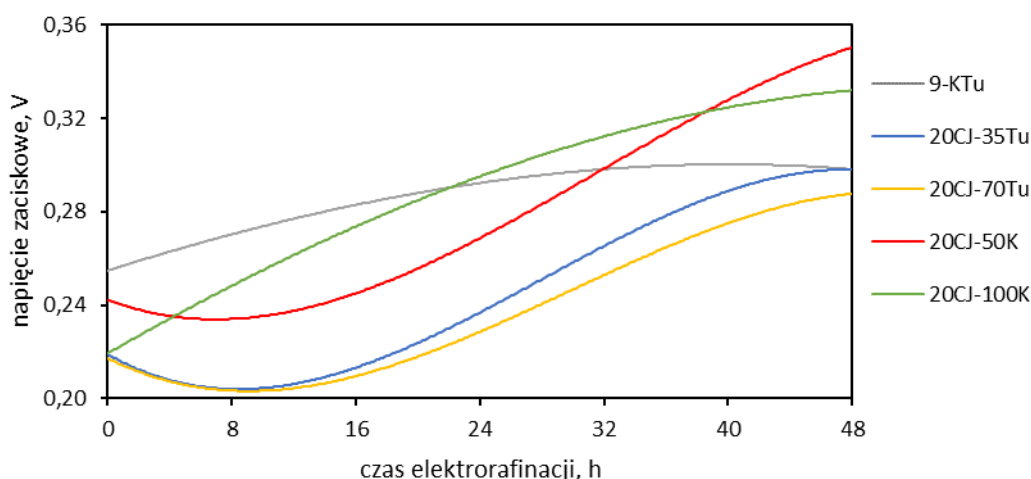
elektrolitycznych i jednostkowego zużycia energii elektrycznej, bez pogorszenia katodowej wydajności prądowej. Z kolei zestawy: ciecz jonowa i klej kostny oraz ciecz jonowa i safranina umożliwiły uzyskanie wskaźników prądowych o wartościach porównywalnych do tych otrzymanych w próbie porównawczej 9-KTu.

Na **Rysunku 36.** porównano przebieg napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych w czasie procesu elektorafinacji w próbie porównawczej 9-KTu oraz w wybranych próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, gdzie wprowadzono najmniejsze wartości dawek dozowania obydwu substancji w zestawie: 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (10CJ-35Tu), 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 50 g/t_{Cu} kleju kostnego (10CJ-50K), 10 g/t_{Cu} safraniny i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (10S-35Tu) oraz 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 20 g/t_{Cu} safraniny (20CJ-20S).



Rysunek 36. Przebieg napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych w próbach 48-godzinnych z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: kleju kostnego, tiomocznika (9-KTu) oraz: 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (10CJ-35Tu), 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 50 g/t_{Cu} kleju kostnego (10CJ-50K), 10 g/t_{Cu} safraniny i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (10S-35Tu), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 20 g/t_{Cu} safraniny (20CJ-20S)

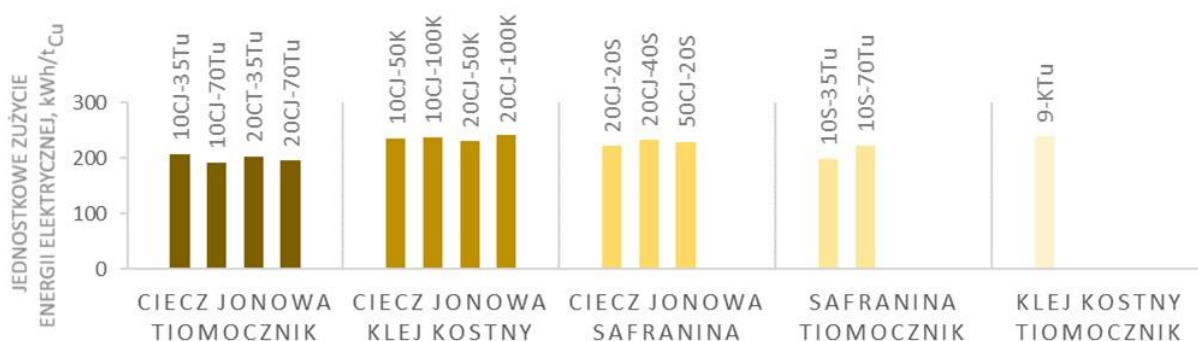
Natomiast na **Rysunku 37.** porównano przebieg napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych w próbie porównawczej 9-KTu oraz w wybranych próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, zawierających ciecz jonową wprowadzaną do elektrolitu jedynie w ilości 20 g/t_{Cu}, z dodatkiem kleju kostnego lub tiomocznika w różnych dawkach: 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (20CJ-35Tu), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 70 g/t_{Cu} tiomocznika (20CJ-70Tu), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 50 g/t_{Cu} kleju kostnego (20CJ-50K), oraz 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 100 g/t_{Cu} kleju kostnego (20CJ-100K).



Rysunek 37. Rozkład napięć zaciskowych na wannach elektrolitycznych w 48-godzinnych próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: kleju kostnego, tiomocznika (9-KTu) oraz 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 35 g/t_{Cu} tiomocznika (20CJ-35Tu), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 70 g/t_{Cu} tiomocznika (20CJ-70Tu), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 50 g/t_{Cu} kleju kostnego (20CJ-50K), oraz 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 100 g/t_{Cu} kleju kostnego (20CJ-100K)

Porównując obydwa wykresy, widać różnice w zmianie wartości napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych, w zależności od ilości dawki dozowania i rodzaju użytego zestawu dwuskładnikowego inhibitorów. Procesy, z dodatkiem cieczy jonowej i kleju kostnego charakteryzują się wyższymi, odnotowanymi wartościami napięcia zaciskowego, niż w przypadku zestawu cieczy jonowej i tiomocznika. Zastosowanie zestawu cieczy jonowej i tiomocznika efektywnie obniża wartość napięcia zaciskowego w czasie procesu elektorafinacji. Dotyczy to procesów, gdzie dawkę dozowania cieczy jonowej wprowadzano w zestawach w ilości zarówno 10 g/t_{Cu}, jak i 20 g/t_{Cu}. Jeśli chodzi o wprowadzany w zestawach tiomocznik i klej kostny to zastosowanie ich obniżonych dawek dozowania, odpowiednio 35 i 50 g/t_{Cu}, spowodowało wzrost napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych w porównaniu do dawek tiomocznika 70 g/t_{Cu} i kleju kostnego 100 g/t_{Cu} (**Rysunek 36.**). Równie interesujące wyniki prezentuje również zastosowanie zestawu bez dodatku cieczy jonowej, a jedynie z dodatkiem safraniny i tiomocznika 10S-35Tu. Obydwa inhibitory efektywnie obniżały wskaźniki prądowe w całym 48-godzinnym cyklu elektorafinacji. Wszystkie wytypowane i zastosowane dwuskładnikowe zestawy inhibitorów umożliwiły otrzymanie korzystnych wskaźników prądowych w stosunku do próby porównawczej 9-KTu.

Na **Rysunku 38.** porównano wartości jednostkowego zużycia energii elektrycznej dla wszystkich przeprowadzonych 48-godzinnych prób elektorafinacji z dodatkiem zestawów dwuskładnikowych - cieczy jonowej i tiomocznika, cieczy jonowej i kleju kostnego, cieczy jonowej i safraniny, safraniny i tiomocznika oraz wyniki z próby porównawczej 9-KTu.



Rysunek 38. Wartości jednostkowego zużycia energii elektrycznej próbek z dodatkiem zestawów dwuskładnikowych – cieczy jonowej i tiomocznika (10CJ-35Tu, 10CJ-70Tu, 20CJ-35Tu, 20CJ-70Tu), cieczy jonowej i kleju kostnego (10CJ-50K, 10CJ-100K, 20CJ-50K, 20CJ-100K), cieczy jonowej i safraniny (20CJ-20S, 20CJ-40S, 50CJ-20S), safraniny i tiomocznika (10S-35Tu, 10S-70Tu) oraz próby porównawczej z dodatkiem kleju kostnego i tiomocznika 9-KTu

Wykres dokładnie obrazuje, iż najniższe wartości jednostkowego zużycia energii elektrycznej otrzymano z wykorzystaniem zestawów dwuskładnikowych, w skład których wchodził tiomocznik zarówno z dodatkiem cieczy jonowej, jak i dodatkiem safraniny. Z kolei zastosowanie cieczy jonowej i kleju kostnego oraz cieczy jonowej i safraniny spowodowało uzyskanie porównywalnych wartości tego wskaźnika, do tej z próby porównawczej 9-KTu.

W Tabeli 24. przedstawiono masy roztworzonych anod, osadów katodowych i szlamów anodowych uzyskane w trakcie prób elektrorafinacji miedzi z dodatkiem wszystkich zestawów dwuskładnikowych. Dla lepszego porównania umieszczono tam również wyniki z próby 9-KTu.

Tabela 24. Masy roztworzonych anod, osadów katodowych i szlamu anodowego powstałych w 48-godzinnych próbach z dodatkiem wszystkich dwuskładnikowych zestawów inhibitorów

Próba	Masa, g		
	roztworzonych anod	osadu katodowego	szlamu anodowego
9-KTu	237,9	231,4	2,3252
10CJ-35Tu	240,4	230,5	2,4841
10CJ-70Tu	240,2	230,1	2,2677
20CJ-35Tu	240,6	230,5	2,2452
20CJ-70Tu	239,9	230,6	2,4217
10CJ-50K	239,6	231,4	2,2885
10CJ-100K	240,2	231,3	2,2437
20CJ-50K	239,5	231,2	2,3470
20CJ-100K	238,7	232,3	2,3195
20CJ-20S	239,1	230,1	2,2998
20CJ-40S	239,6	230,2	2,1819
50CJ-20S	233,0	225,5	2,2641
10S-35Tu	237,3	230,4	2,3246
10S-70Tu	237,6	229,3	2,2626

W większości przeprowadzonych prób elektrorafinacji, z dodatkiem nowych zestawów dwuskładnikowych inhibitorów, uzyskano wyższe masy roztworzonych anod w porównaniu do próby 9-KTu, co sugeruje, że zastosowanie nowych zestawów inhibitorów zwiększa efektywność roztwarzania anod. Masy otrzymanych szlamów anodowych były zróżnicowane, choć w większości prób wartości te były zbliżone do masy uzyskanej w próbie porównawczej.

Oprócz analizy wskaźników prądowych ocenie podlegała również jakość – skład i wygląd elektrowydzielonych osadów katodowych. Wygląd wybranych osadów miedzi otrzymanych z dodatkiem zestawów inhibitorów: 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 70 g/t_{Cu} tiomocznika (10CJ-70Tu), 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 100 g/t_{Cu} kleju kostnego (10CJ-100K), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 40 g/t_{Cu} safraniny (20CJ-40S), oraz 10 g/t_{Cu} safraniny i 35 g/t_{Cu} kleju tiomocznika (10S-35Tu) zaprezentowano na **Rysunku 39**.



10CJ-70Tu



10CJ-100K



20CJ-40S



10S-35Tu

Rysunek 39. Wygląd otrzymanych osadów miedzi katodowej z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 70 g/t_{Cu} tiomocznika (10CJ-70Tu), 10 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 100 g/t_{Cu} kleju kostnego (10CJ-100K), 20 g/t_{Cu} cieczy jonowej i 40 g/t_{Cu} safraniny (20CJ-40S), oraz 10 g/t_{Cu} safraniny i 35 g/t_{Cu} kleju tiomocznika (10S-35Tu)

Dodatek zestawu cieczy jonowej i tiomocznika umożliwił elektrowydzienienie osadów katodowych o powierzchni gładkiej, bez defektów, czy niepożądanych nierówności. Miedź otrzymana przy użyciu dwuskładnikowego zestawu, zawierającego ciecz jonową i klej kostny, charakteryzowała się drobnokrystaliczną, gładką strukturą. Zastosowanie zestawu cieczy jonowej i safraniny sprawiło, że elektrowydzielone osady odznaczały się powierzchnią chropowatą, błyszczącą o wyraźnym kryształach, z pogrubionymi krawędziami bocznymi miedzi. W próbach z dodatkiem safraniny i tiomocznika otrzymano miedź, charakteryzującą się nierówną, chropowatą strukturą z licznymi, widocznymi defektami, głównie były to pionowe wgłębienia na jej powierzchni.

W **Tabeli 25.** przedstawiono parametry chropowatości wszystkich otrzymanych osadów katodowych miedzi w próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 9-KTu.

Tabela 25. Parametry chropowatości otrzymanych osadów katodowych w 48-godzinnych próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 9-KTu

Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
	poziomo			pionowo					
	R_A	R_z	R_m	R_A	R_z	R_m	R_A	R_z	R_m
9-KTu	1,59	11,64	14,35	2,57	10,48	14,32	2,08	11,06	14,34
10CJ-35Tu	11,24	56,02	71,63	9,92	53,09	61,39	10,58	54,56	66,51
10CJ-70Tu	9,01	41,22	46,52	8,01	41,51	47,42	8,51	41,37	46,97
20CJ-35Tu	10,93	54,43	61,08	9,97	54,47	61,55	10,45	54,45	61,32
20CJ-70Tu	9,23	49,95	60,71	11,00	57,28	77,22	10,12	53,62	68,97
10CJ-50K	6,29	36,77	45,92	6,14	36,26	50,01	6,22	36,52	47,97
10CJ-100K	5,07	29,61	35,33	4,45	26,36	32,36	4,76	27,99	33,85
20CJ-50K	6,79	38,21	49,36	6,70	36,91	42,84	6,75	37,56	46,10
20CJ-100K	5,17	28,94	31,82	4,54	28,27	34,20	4,86	28,61	33,01
20CJ-20S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20CJ-40S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50CJ-20S	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10S-35Tu	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10S-70Tu	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Najbardziej gładką powierzchnią charakteryzowały się osady miedzi uzyskane przy użyciu dwuskładnikowych zestawów inhibitorów: ciecz jonowa i klej kostny oraz ciecz jonowa i tiomocznik. Jednak wartości ich parametrów chropowatości nie były aż tak niskie, jak w przypadku próby porównawczej z dodatkiem klasycznego zestawu inhibitorów. Pozostałe zestawy inhibitorów składające się z cieczy jonowej i safraniny oraz safraniny i tiomocznika nie umożliwiły otrzymania gładkich osadów katodowych miedzi, pomimo korzystnych wartości

prądowych procesu. Ze względu na liczne nierówności na powierzchni osadów, pomiar parametrów chropowatości powierzchni elektrowydzielonej miedzi był w tych przypadkach niemożliwy. Dlatego też skorzystano z metody oceny punktowej jakości uzyskanych osadów katodowych miedzi. Wyniki tej oceny przedstawiono w **Tabeli 26**.

Tabela 26. Ocena punktowa jakości elektrowydzielonych osadów katodowych w 48-godzinnych próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 9-KTu

Próba	Ocena punktowa jakości osadu katodowego		
	Wygląd powierzchni katod	Struktura krystaliczna	Suma punktów
9-KTu	1	0	1
10CJ-35Tu	1	1	2
10CJ-70Tu	0	1	1
20CJ-35Tu	1	1	2
20CJ-70Tu	1	1	2
10CJ-50K	2	0	2
10CJ-100K	1	0	1
20CJ-50K	2	0	2
20CJ-100K	2	0	2
20CJ-20S	1	2	3
20CJ-40S	1	2	3
50CJ-20S	2	2	4
10S-35Tu	2	2	4
10S-70Tu	1	2	3

Najkorzystniejszym wyglądem wyróżniała się miedź otrzymana przy wykorzystaniu zestawu: ciecz jonowa i tiomocznik oraz ciecz jonowa i klej kostny, z uwagi na uzyskanie najniższej sumy punktów zgodnie z przyjętą skalą oceny jakości osadu katodowego.

Skład poszczególnych zanieczyszczeń w otrzymanych wytypowanych osadach miedzi katodowej i szlamie anodowym przedstawiono odpowiednio w **Tabeli 27**. i **Tabeli 28**. Analiza zanieczyszczeń miała na celu określenie ich dystrybucji pomiędzy produkty procesu: szlam anodowy oraz miedź katodową, przy zastosowaniu wytypowanego dwuskładnikowego zestawu inhibitorów. Drugim powodem było sprawdzenie, czy rozdział tych zanieczyszczeń znacząco różni się od próby z klasycznymi dodatkami. Mimo, że nie przeprowadzono analizy wszystkich produktów, również ze względu na ich wysokie koszty, wytypowano co najmniej po jednej próbie z wykorzystaniem każdego z czterech rodzajów nowych dwuskładnikowych zestawów inhibitorów.

Tabela 27. Skład zanieczyszczeń w miedzi katodowej powstałej w 48-godzinnych próbach z dodatkiem wybranych dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, określony przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)

Próba	Skład katody miedzianej, ppm												Suma ¹ ppm
	Sb	As	Bi	Ag	Zn	Ni	Pb	Se	S	Sn	Te	Fe	
9-KTu	7,0	2,8	2,9	7,6	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,35
10CJ-35Tu	8,3	6,5	3,4	11	0,7	0,5	0,32	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	37,52
10CJ-70Tu	7,9	4,6	3,1	8,8	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	32,45
20CJ-35Tu	6,3	7,4	3,2	9,0	0,5	0,6	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	34,05
20CJ-70Tu	9,0	7,6	3,3	7,8	0,5	1,0	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	36,25
10CJ-50K	6,7	4,8	2,8	7,4	0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	29,75
20CJ-50K	6,6	3,0	2,7	7,5	0,6	0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	27,95
10S-35Tu	9,0	3,1	3,8	9,1	0,7	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	33,25
20CJ-20S	5,3	9,6	2,3	5,8	<0,5	<0,5	0,35	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	31,15

¹przy obliczaniu sumy pominięto znak <

Osady miedzi uzyskane przy użyciu nowych dwuskładnikowych zestawów inhibitorów w 48-godzinnych próbach charakteryzowały się wyższymi zawartościami zanieczyszczeń, w porównaniu do próby porównawczej 9-KTu. Najwyższy wzrost zanieczyszczeń odnotowano dla próby z dodatkiem cieczy jonowej i tiomocznika 10CJ-35Tu (37,52 ppm), a najniższy z dodatkiem cieczy jonowej i kleju kostnego 20CJ-50K (27,95 ppm). Całkowita sumaryczna zawartość zanieczyszczeń, we wszystkich analizowanych przypadkach, nie przekroczyła wartości 65 ppm, określonej jako dopuszczalna według normy BS EN 1978:2022 dla miedzi najwyższej jakości Cu-CATH-1 (**Tabela 1.**).

Tabela 28. Skład zanieczyszczeń w szlamie anodowym powstałym w 48-godzinnych próbach z dodatkiem wybranych dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, określony przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)

Próba	Skład szlamu anodowego, %							
	Sb	As	Bi	Ag	Sn	Cu	Ni	Pb
9-KTu	0,52	3,50	0,38	30,1	0,048	13,9	0,060	31,0
10CJ-35Tu	0,50	2,96	0,38	30,2	0,052	12,7	0,052	31,8
10CJ-70Tu	0,50	3,35	0,40	29,5	0,048	12,9	0,065	32,0
20CJ-35Tu	0,51	3,45	0,32	30,9	0,051	12,1	0,056	32,3
20CJ-70Tu	0,51	3,31	0,35	29,4	0,042	13,8	0,058	30,6
10CJ-50K	0,45	2,91	0,27	30,0	0,035	15,3	0,056	30,4
20CJ-50K	0,40	2,98	0,23	29,9	0,053	14,3	0,054	30,9
10S-35Tu	0,47	3,60	0,39	30,3	0,049	12,6	0,054	31,5
20CJ-20S	0,52	3,86	0,42	30,4	0,051	14,1	0,060	31,8

Zastosowanie nowych zestawów inhibitorów nie wpłynęło istotnie na charakter rozdziału poszczególnych zanieczyszczeń anod, przechodzącego do tworzącego się szlamu anodowego. Rozdział podstawowych zanieczyszczeń w szlamie anodowym był zbliżony do składu oznaczonego w próbie porównawczej 9-KTu.

Dwuskładnikowy zestaw inhibitorów cieczy jonowej i tiomocznika umożliwił uzyskanie korzystniejszych wartości napięcia zaciskowego oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej, przy jednocześnie wysokiej katodowej wydajności prądowej, w porównaniu do próby 9-KTu. Ze względu na osiągnięte nieco gorsze parametry gładkości i czystości katod, niż w próbie porównawczej, konieczne jest dalsze prowadzenie badań w celu doboru dawek tego nowego zestawu inhibitorów. Natomiast w przypadku zestawu składającego się z cieczy jonowej i kleju kostnego, wprawdzie analizy czystości miedzi wykazywały wyniki porównywalne, a nawet lepsze niż w próbie porównawczej 9-KTu, ale przy osiągnięciu gorszych

wartości wskaźników prądowych. W tym przypadku również wskazane są dodatkowe badania doboru dawek tego zestawu inhibitorów.

Z powodu niezbyt satysfakcjonujących wyników uzyskanych w próbach z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów, zawierających ciecz jonową, podjęto kolejne próby, sprawdzenia tego związku, ale jako składnika zestawu trzech substancji w charakterze inhibitorów, m.in. cieczy jonowej z safraniną i tiomocznikiem oraz cieczy jonowej z safraniną i klejem kostnym.

Zestaw trzech inhibitorów

Przeprowadzono próby elektrorafinacji miedzi z wykorzystaniem nowej cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, która była wprowadzana do elektrolitu jako składnik zestawu trzech inhibitorów. Badaną ciecz dodawano w dwóch różnych zestawach: ciecz jonowa, safranina i tiomocznik oraz ciecz jonowa, safranina i klej kostny. Badania elektrorafinacji miedzi prowadzono z wykorzystaniem stanowiska do badań procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania metali (**Rysunek 17.**), w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe. W próbach stosowano elektrolit przemysłowy (**Tabela 5.**), miedź anodową (**Tabela 6.**) oraz podkładki katodowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L. W **Tabeli 29.** umieszczono stężenia początkowe oraz dawki dozowania wybranych zestawów inhibitorów, w przeprowadzonych próbach elektrorafinacji, a w **Tabeli 30.** uzyskane wskaźniki procesu. Dla lepszego porównania znalazły się tam również wyniki z próby porównawczej 9-KTu.

Tabela 29. Warunki technologiczne 48-godzinnych prób elektrorafinacji z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika oraz cieczy jonowej, safraniny i kleju kostnego

Próba	Stężenie początkowe inhibitora, mg/dm ³		Dawka dozowania inhibitora, g/t _{Cu}		
	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	tiomocznik
20S-20CJ-70Tu	50	0,5	20	20	70
40S-20CJ-70Tu	50	0,5	40	20	70
70S-20CJ-70Tu	50	0,5	70	20	70
70S-20CJ-35Tu	50	0,5	70	20	35
70S-10CJ-35Tu	50	0,5	70	10	35
70S-6CJ-70Tu	50	0,15	70	10	70
70S-2CJ-70Tu	50	0,05	70	10	70
70S-7CJ-70Tu	50	0,01	70	10	70
70S-10CJ-50Tu	50	0,5	70	10	50
20S-50CJ-70Tu	50	0,5	20	50	70
	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	klej kostny
20S-20CJ-50K	50	0,5	20	20	50
20S-20CJ-100K	50	0,5	20	20	100
40S-20CJ-50K	50	0,5	40	20	50
40S-20CJ-100K	50	0,5	40	20	100
70S-20CJ-50K	50	0,5	70	20	50
70S-20CJ-100K	50	0,5	70	20	100
70S-10CJ-50K	50	0,5	70	10	50
70S-10CJ-100K	50	0,5	70	10	100

Wyniki badań i ich omówienie

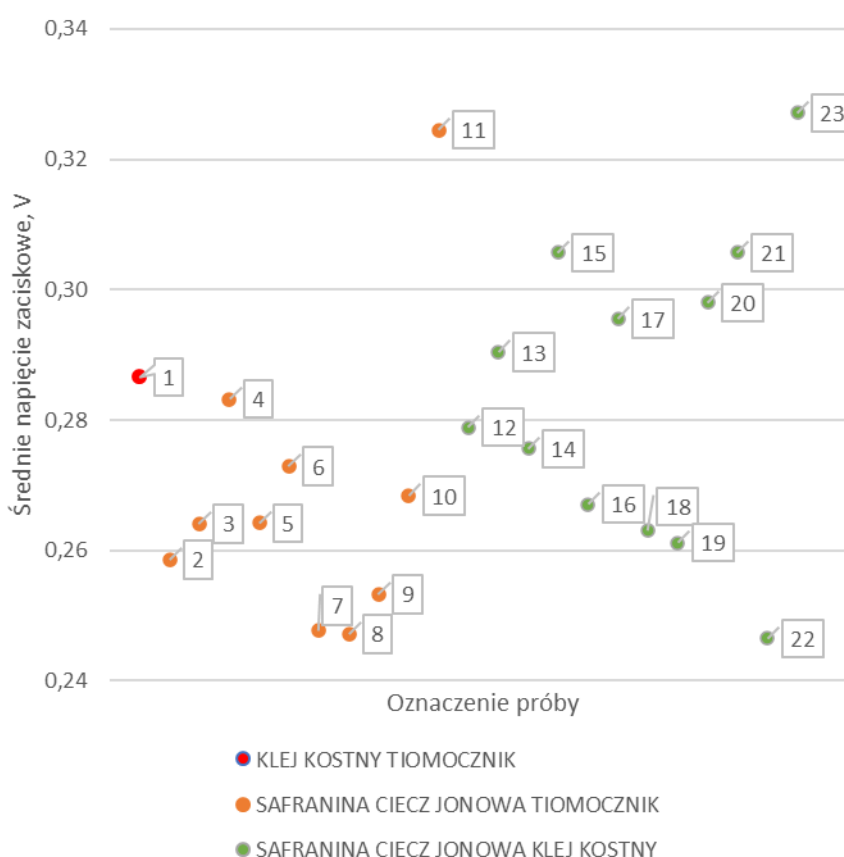
70S-6CJ-100K	50	0,15	70	10	100
70S-2CJ-100K	50	0,05	70	10	100
70S-7CJ-100K	50	0,01	70	10	100
20S-50CJ-100K	50	0,5	20	20	100

Tabela 30. Wskaźniki procesu elektorafinacji z dodatkiem trójskładnikowych zestawów: cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika oraz cieczy jonowej, safraniny i kleju kostnego

Lp.	Próba	T, °C		U, V				W _p , %	Z _j , kWh/t _{Cu}
		T	σ	U _{śr.}	σ	MIN	MAX		
1	9-KTu	60,98	0,36	0,2866	0,0135	0,2532	0,3045	98,9	239,0
2	20S-20CJ-70Tu	61,21	0,57	0,2586	0,0419	0,2006	0,3218	99,4	216,9
3	40S-20CJ-70Tu	61,35	0,61	0,2641	0,0426	0,2069	0,3293	98,9	220,4
4	70S-20CJ-70Tu	61,01	0,35	0,2832	0,0250	0,2220	0,3248	99,0	236,4
5	70S-20CJ-35Tu	61,57	0,72	0,2642	0,0205	0,1995	0,2975	98,8	220,2
6	70S-10CJ-35Tu	61,06	0,30	0,2729	0,0108	0,2473	0,2919	98,5	226,7
7	70S-6CJ-70Tu	61,13	0,48	0,2478	0,0185	0,2062	0,2721	96,0	200,7
8	70S-2CJ-70Tu	61,36	0,50	0,2472	0,0123	0,2160	0,2650	96,0	200,1
9	70S-7CJ-70Tu	61,14	0,46	0,2533	0,0199	0,2190	0,2814	96,4	205,9
10	70S-10CJ-50Tu	61,09	0,43	0,2684	0,0176	0,2264	0,3051	98,6	223,3
11	20S-50CJ-70Tu	61,21	0,50	0,3245	0,0383	0,2252	0,3655	96,4	263,9
12	20S-20CJ-50K	61,10	0,47	0,2789	0,0356	0,2117	0,3191	98,7	232,1
13	20S-20CJ-100K	60,93	0,25	0,2904	0,0341	0,2056	0,3262	98,7	241,7
14	40S-20CJ-50K	61,14	0,52	0,2756	0,0287	0,2025	0,3126	99,0	230,1
15	40S-20CJ-100K	61,25	0,48	0,3057	0,0285	0,2265	0,3373	99,0	255,3
16	70S-20CJ-50K	61,30	0,59	0,2671	0,0347	0,2166	0,3264	97,9	220,5
17	70S-20CJ-100K	61,22	0,39	0,2955	0,0368	0,2246	0,3378	98,0	244,2
18	70S-10CJ-50K	61,12	0,45	0,2630	0,0176	0,2153	0,2942	98,0	217,3
19	70S-10CJ-100K	61,05	0,35	0,2612	0,0280	0,2063	0,2962	98,3	216,5
20	70S-6CJ-100K	61,15	0,51	0,2980	0,0275	0,2081	0,3270	98,7	248,1
21	70S-2CJ-100K	61,16	0,41	0,3057	0,0329	0,2283	0,3489	98,5	253,9
22	70S-7CJ-100K	61,11	0,45	0,2465	0,0184	0,2135	0,2832	98,7	205,3
23	20S-50CJ-100K	61,22	0,34	0,3271	0,0391	0,2234	0,3660	96,5	266,3

Zastosowanie zestawu inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik umożliwiło uzyskanie wskaźników prądowych o wartościach niższych, niż w próbie porównawczej 9-KTu. Zestaw ten umożliwia obniżenie napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej, nie powodując spadku katodowej wydajności prądowej. Z kolei wartości wskaźników prądowych w próbach elektrorafinacji z dodatkiem zestawu: safranina, ciecz jonowa i klej kostny były porównywalne, a w niektórych przypadkach nieznacznie wyższe od wskaźników otrzymanych w eksperymencie 9-KTu.

Na **Rysunku 40.** przedstawiono zestawienie wartości średniego napięcia zaciskowego zarejestrowanego na wannach elektrolitycznych w czasie trwania 48-godzinnych procesów elektrorafinacji z wykorzystaniem nowych trójskładnikowych zestawów inhibitorów.



Rysunek 40. Zestawienie graficzne wartości średniego napięcia zaciskowego, zarejestrowanego w czasie 48-godzinnych procesów elektrorafinacji w warunkach stosowania badanych zestawów nowych inhibitorów trójskładnikowych

Wykres idealnie obrazuje obniżenie wartości średniego napięcia zaciskowego, mierzonego w czasie trwania procesu elektrorafinacji, z wykorzystaniem trójskładnikowego zestawu inhibitorów: safranina, ciecz jonowa, tiomocznik. Wartości te są niższe od tych

uzyskanych w próbie porównawczej 9-KTu, której na wykresie przyporządkowano cyfrę 1. W przypadku zastosowania drugiego zestawu inhibitorów (safranina, ciecz jonowa, klej kostny) średnie napięcie zaciskowe waha się w dość szerokim zakresie zarówno poniżej, jak i powyżej wartości z próby porównawczej 9-KTu. Wynika to z różnic dawek dozowania wszystkich trzech inhibitorów tego zestawu: safraniny, cieczy jonowej oraz kleju kostnego.

W **Tabeli 31.** przedstawiono masy roztworzonych anod, otrzymanych osadów katodowych i szlamów anodowych uzyskane w próbach elektrorafinacji miedzi z dodatkiem wszystkich zestawów trójskładnikowych. Dla lepszego porównania umieszczono tam również wyniki z próby porównawczej.

Tabela 31. Masy roztworzonych anod, osadów katodowych i szlamu anodowego powstałych w próbach z dodatkiem wszystkich zestawów inhibitorów trójskładnikowych i z próby porównawczej 9-KTu

Lp.	Próba	Masa, g		
		roztworzonych anod	osadu katodowego	szlamu anodowego
1	9-KTu	237,9	231,4	2,3252
2	20S-20CJ-70Tu	239,4	231,9	2,2798
3	40S-20CJ-70Tu	238,9	230,8	2,2872
4	70S-20CJ-70Tu	238,1	231,4	2,3031
5	70S-20CJ-35Tu	238,5	231,0	2,3434
6	70S-10CJ-35Tu	237,6	230,3	2,2734
7	70S-6CJ-70Tu	232,8	224,6	2,2154
8	70S-2CJ-70Tu	232,6	224,5	2,2196
9	70S-7CJ-70Tu	232,5	225,4	2,3041
10	70S-10CJ-50Tu	237,9	230,6	2,3771
11	20S-50CJ-70Tu	233,6	225,2	2,3504
12	20S-20CJ-50K	240,0	231,1	2,3710
13	20S-20CJ-100K	239,5	231,2	2,3945
14	40S-20CJ-50K	239,7	231,9	2,4638
15	40S-20CJ-100K	239,6	231,9	2,3112
16	70S-20CJ-50K	238,0	229,3	2,2711
17	70S-20CJ-100K	237,8	229,6	2,2956
18	70S-10CJ-50K	238,4	229,5	2,2928
19	70S-10CJ-100K	237,7	230,2	2,3667
20	70S-6CJ-100K	238,8	231,4	2,3058
21	70S-2CJ-100K	238,7	230,9	2,3737
22	70S-7CJ-100K	239,1	231,5	2,4346
23	20S-50CJ-100K	232,8	225,4	2,1924

Masy roztworzonych anod, uzyskanych osadów katodowych i szlamu anodowego były zbliżone do wartości z próby 9-KTu. Zestaw złożony z trzech inhibitorów nie wpłynął w istotny sposób na różnice w ilościach otrzymanych produktów, ani na masy roztworzonych anod. Oprócz analizy wskaźników prądowych ważna była również ocena jakości elektrowydzielonych osadów katodowych. Wygląd wybranych osadów miedzi otrzymanych z dodatkiem zestawów inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik (70S-7CJ-70Tu, 20S-50CJ-70Tu) oraz safranina, ciecz jonowa i klej kostny (70S-7CJ-100K, 20S-50CJ-100K) zaprezentowano na **Rysunku 41**.



70S-7CJ-70Tu



70S-7CJ-100K



20S-50CJ-70Tu



20S-50CJ-100K

Rysunek 41. Wygląd otrzymanych osadów miedzi katodowej z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik (70S-7CJ-70Tu, 20S-50CJ-70Tu) oraz safranina, ciecz jonowa i klej kostny (70S-7CJ-100K, 20S-50CJ-100K)

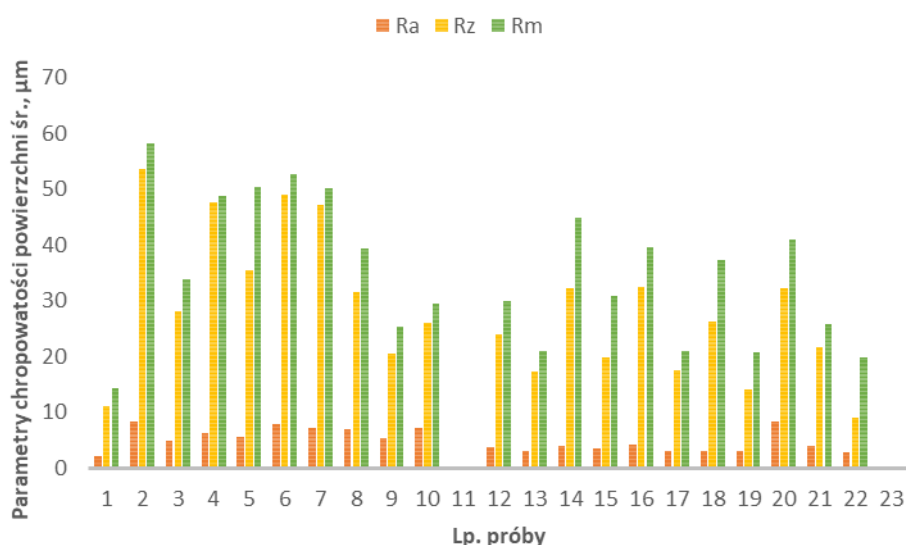
Większość osadów miedzi charakteryzowała się gładką powierzchnią, pozbawioną dendrytów, czy narostów. Dotyczyło to zarówno zestawów trójskładnikowych z tiomocznikiem, jak i z klejem kostnym. Wyjątkiem były osady otrzymane w próbach 20S-50CJ-70Tu i 20S-50CJ-100K, w których stosowano najwyższą dawkę dozowania cieczy jonowej i zwiększono ją do 50 g/t_{Cu}. Na powierzchni katod otrzymanych pojawiły się bąble, struktura w obydwu przypadkach była chropowata, a na krawędziach bocznych szczególnie w przypadku próby z dodatkiem kleju kostnego uwidoczniły się zgrubienia i narosty.

W **Tabeli 32.** przedstawiono parametry chropowatości wszystkich otrzymanych osadów katodowych miedzi w próbach z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 9-KTu.

Tabela 32. Parametry chropowatości otrzymanych osadów katodowych w próbach z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 9-KTu

Lp.	Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
		poziomo			pionowo			RA	Rz	Rm
		RA	Rz	Rm	RA	Rz	Rm	RA	Rz	Rm
1	9-KTu	1,59	11,64	14,35	2,57	10,48	14,32	2,08	11,06	14,34
2	20S-20CJ-70Tu	8,29	56,33	60,98	8,29	50,73	55,21	8,29	53,53	58,10
3	40S-20CJ-70Tu	5,07	29,61	35,33	4,45	26,36	32,36	4,76	27,99	33,85
4	70S-20CJ-70Tu	6,21	44,22	45,67	6,06	51,11	51,72	6,14	47,67	48,70
5	70S-20CJ-35Tu	5,70	31,44	53,71	5,54	39,27	47,21	5,62	35,36	50,46
6	70S-10CJ-35Tu	7,78	45,40	47,36	7,99	52,67	58,12	7,89	49,04	52,74
7	70S-6CJ-70Tu	7,17	48,21	49,65	7,10	46,14	50,53	7,14	47,18	50,09
8	70S-2CJ-70Tu	6,97	33,12	38,87	6,74	30,10	39,64	6,86	31,61	39,26
9	70S-7CJ-70Tu	5,33	22,57	26,38	5,15	18,33	24,24	5,24	20,45	25,31
10	70S-10CJ-50Tu	6,99	24,25	30,68	7,12	27,94	28,32	7,06	26,10	29,50
11	20S-50CJ-70Tu	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	20S-20CJ-50K	3,36	22,14	30,10	3,89	25,70	29,71	3,63	23,92	29,91
13	20S-20CJ-100K	2,94	17,31	20,77	2,87	17,02	20,99	2,91	17,17	20,88
14	40S-20CJ-50K	4,11	34,56	50,11	3,87	29,75	39,38	3,99	32,16	44,75
15	40S-20CJ-100K	3,24	18,93	36,11	3,88	20,67	25,30	3,56	19,80	30,71
16	70S-20CJ-50K	4,02	31,12	38,97	4,34	33,62	40,11	4,18	32,37	39,54
17	70S-20CJ-100K	3,02	16,79	19,86	3,09	18,39	22,12	3,06	17,59	20,99
18	70S-10CJ-50K	2,09	28,49	34,56	3,93	23,75	39,74	3,01	26,12	37,15
19	70S-10CJ-100K	2,14	14,64	19,53	3,85	13,47	21,75	3,00	14,06	20,64
20	70S-6CJ-100K	-	-	-	8,19	32,15	40,99	8,19	32,15	40,99
21	70S-2CJ-100K	3,88	21,36	24,50	3,78	21,78	27,03	3,83	21,57	25,77
22	70S-7CJ-100K	2,86	14,47	21,31	2,59	3,43	18,40	2,73	8,95	19,86
23	20S-50CJ-100K	-	-	-	-	-	-	-	-	-

W celu łatwiejszej analizy uzyskane średnie wartości parametrów chropowatości R_A , R_Z , R_m przedstawiono graficznie w formie wykresu zaprezentowanego na **Rysunku 42**.



Rysunek 42. Wpływ stosowania nowych zestawów trójskładnikowych inhibitorów w próbach 48-godzinnych na parametry chropowatości powierzchni osadów katodowych. Parametry gładkości $R_A(\bar{s}_r)$, $R_Z(\bar{s}_r)$, $R_m(\bar{s}_r)$

Dodatek zestawu składającego się z safraniny, cieczy jonowej i kleju kostnego powoduje obniżenie średnich wartości parametrów R_A , R_Z , R_m , co oznacza, że wpływa na poprawę gładkości osadu katodowego miedzi. Nieco wyższe wartości tych parametrów uzyskano przy wykorzystaniu drugiego badanego zestawu trójskładnikowego, w skład którego wchodziła safranina, ciecz jonowa i tiomocznik. Wyniki parametrów chropowatości powierzchni miedzi i ocena wizualna, wykazały uzyskanie we wszystkich próbach w tej serii badań, osadów drobnokrystalicznych i gładkich. Dodatkowo, uzyskane średnie wartości parametrów R_A , R_Z , R_m w procesach z wykorzystaniem zestawów trójskładnikowych charakteryzowały się wartościami niższymi, niż w przypadku zastosowania nowych zestawów dwuskładnikowych inhibitorów.

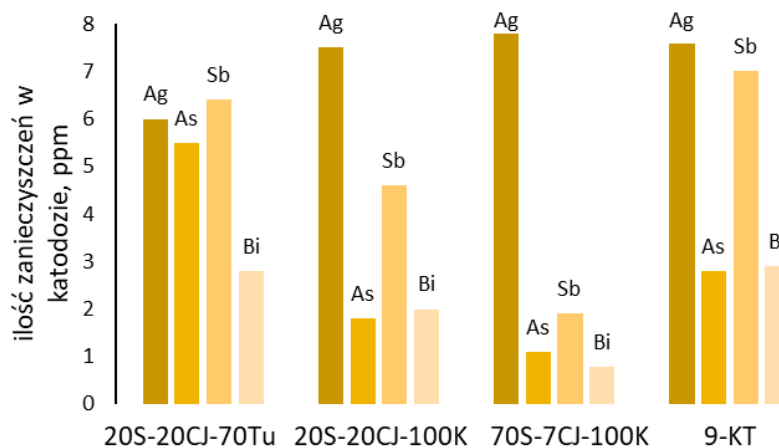
Do analizy skierowano próbki miedzi katodowej otrzymanej w wybranych procesach o przyporządkowanej lp. 2, 13, 22, odpowiednio 20S-20CJ-70Tu, 20S-20CJ-100K oraz 70S-7CJ-100K. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 33**.

Tabela 33. Skład zanieczyszczeń w miedzi katodowej pochodzącej z wybranych 48-godzinnych prób z dodatkiem wybranych trójskładnikowych zestawów inhibitorów, określony przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)

Lp.	Skład katody miedzianej, ppm												Suma ¹ ppm
	Sb	As	Bi	Ag	Zn	Ni	Pb	Se	S	Sn	Te	Fe	
1	7,0	2,8	2,9	7,6	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,35
2	6,4	5,5	2,8	6,0	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,75
13	4,6	1,8	2,0	7,5	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	23,95
22	1,9	1,1	0,78	7,8	<0,5	<0,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	19,63

¹przy obliczaniu sumy pominięto znak <

Na **Rysunku 43.** porównano ilości wytypowanych najważniejszych zanieczyszczeń: srebra, arsenu, antymonu i bizmutu w otrzymanej miedzi katodowej, w próbach z dodatkiem wybranych zestawów: cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika (20S-20CJ-70T) oraz cieczy, safraniny i kleju kostnego (20S-20CJ-100K i 70S-7CJ-100K), jak również klasycznego zestawu inhibitorów (9-KT). Wytypowano te zanieczyszczenia, których potencjał elektrochemiczny jest najbardziej zbliżony do potencjału wydzielania miedzi, co szczególnie sprzyja ich wbudowywaniu w strukturę osadzanej miedzi.



Rysunek 43. Porównanie ilości zanieczyszczeń, w miedzi katodowej, w 48-godzinnych próbach z dodatkiem zestawu trzech inhibitorów – cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika (20S-20CJ-70Tu) oraz cieczy, safraniny i kleju kostnego (20S-20CJ-100K i 70S-7CJ-100K), a także klasycznego zestawu inhibitorów (9-KTu)

W próbach elektorafinacji miedzi z dodatkiem zestawu: cieczy jonowej, safraniny i kleju kostnego udało się uzyskać osady katodowe, charakteryzujące się obniżoną zawartością arsenu, antymonu i bizmutu. Suma zanieczyszczeń w uzyskanych osadach miedzi w próbie 20S-20CJ-100K wynosiła 23,95 ppm, a w próbie 70S-7CJ-100K 19,63 ppm. Oznacza to, że udało się elektrowydzielić osady miedzi z wykorzystaniem nowych zestawów inhibitorów

o sumarycznej ilości zanieczyszczeń niższej, niż w próbie 9-KTu z klasycznym zestawem inhibitorów – klejem kostnym i tiomocznikiem.

Równie korzystnie wyniki uzyskano z zastosowaniem zestawu safraniny, cieczy jonowej i tiomocznika. Sumaryczna ilość zanieczyszczeń w miedzi uzyskanej przy wykorzystaniu tego zestawu wynosiła 28,75 ppm, a więc tylko o 0,4 ppm więcej, niż w próbie porównawczej 9-KTu. Co więcej, że wskaźniki prądowe procesu, z wykorzystaniem tego trójskładnikowego zestawu inhibitorów, charakteryzują się wartościami niższymi, niż w próbie z klasycznymi inhibitorami 9-KTu.

Przeprowadzone 48-godzinne próby elektrorafinacji anod umożliwiły weryfikację poziomu stężeń początkowych stosowanych zestawów inhibitorów wraz z doбором dawek ich dozowania. Tak wytypowane zestawy nowych trójskładnikowych inhibitorów, wraz z warunkami ich dozowania do elektrolitu, zostały skierowane do prób o wydłużonym czasie procesu do 96 godzin. Skala tych prób również odwzorowywała warunki rzeczywiste, panujące w przemyśle, głównie dzięki wydłużonemu czasowi procesu, ale również z uwagi na zastosowanie przemysłowej miedzi anodowej (**Tabela 6.**) i elektrolitu przemysłowego (**Tabela 5.**). Do prób 96-godzinnych wytypowano stężenia początkowe i dozowane dawki inhibitorów, które przedstawiono w **Tabeli 34.**

Tabela 34. Proponowane stężenia początkowe i dawki dozowania inhibitorów skierowanych do prób prowadzonych przy wydłużonym czasie procesu do 96 godzin

Inhibitor	Stężenie początkowe, mg/dm ³	Dawka dozowania, g/t _{Cu}
Safranina	50	20-70
Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	0,01	10-20
Klej kostny	-	50-100
Tiomocznik	-	70

Dawki dozowania dobrane w próbach 48-godzinnych zostaną zweryfikowane w próbach 96-godzinnych.

4.4.2. Próby 96-godzinne

Badania elektrorafinacji miedzi w warunkach dynamicznych, w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe przy wydłużonym czasie procesu do 96 godzin prowadzono z wykorzystaniem stanowiska do badań procesów elektrorafinacji i elektrowydzielania metali (**Rysunek 17.**). W próbach stosowano elektrolit przemysłowy (**Tabela 5.**), miedź anodową

(**Tabela 6.**) oraz podkładowe wykonane ze stali kwasoodpornej gat. 316L. Stosowano zestawy trójskładnikowe inhibitorów, zawierające ciecz jonową na bazie poliheksametylenobiguanidyny z innym składnikiem: klejem kostnym, tiomocznikiem lub safraniną. Stężenie początkowe cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny w elektrolicie w każdej próbie wynosiło 0,01 mg/dm³. Eksperymenty różniły się między sobą dawkami dozowania trójskładnikowych zestawów inhibitorów w trakcie procesu elektrorafinacji.

W **Tabeli 35.** przedstawiono warunki technologiczne przeprowadzonych prób elektrorafinacji (stosowane zestawy inhibitorów, ich stężenia początkowe i dawki dozowania), a w **Tabeli 36.** wskaźniki procesu. Dla lepszego porównania umieszczono również wyniki z 96-godzinnej próby 10-KTu z dodatkiem przemysłowych inhibitorów.

Tabela 35. Warunki technologiczne 96-godzinnych prób elektrorafinacji z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika oraz cieczy jonowej, safraniny i kleju kostnego w próbach 96-godzinnych

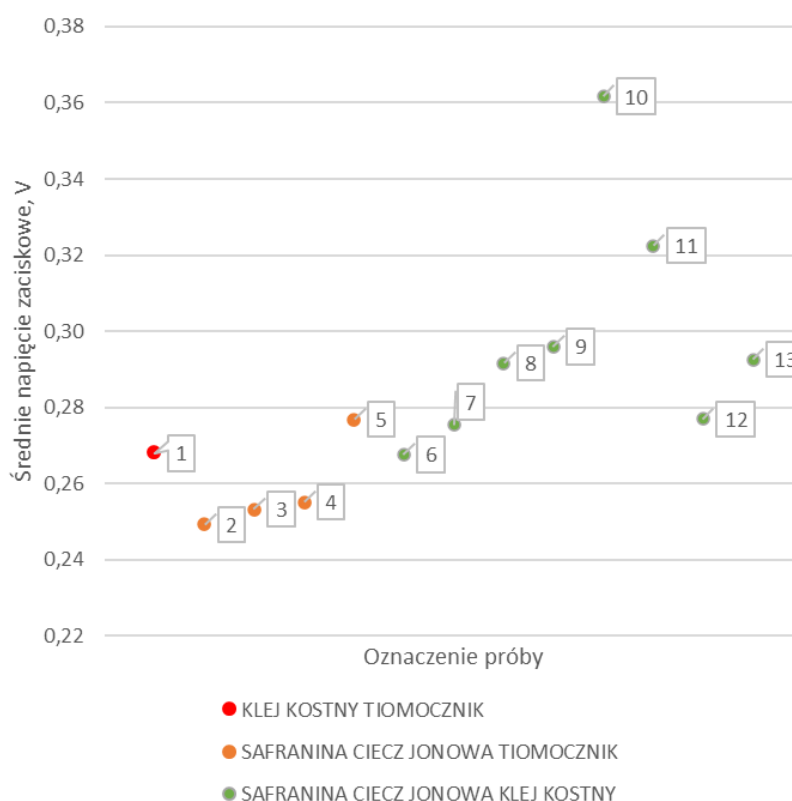
Próba	Stężenie początkowe inhibitora, mg/dm ³		Dawka dozowania inhibitora, g/t _{Cu}		
	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	tiomocznik
P8	50	0,01	70	10	70
P9	50	0,01	20	10	70
P10	50	0,01	70	20	70
P11	50	0,01	20	20	70
	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	safranina	ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	klej kostny
P4	50	0,01	70	10	100
P5	50	0,01	20	10	100
P6	50	0,01	70	20	100
P7	50	0,01	20	20	100
P16	50	0,01	70	10	50
P17	50	0,01	70	20	50
P18	50	0,01	20	10	50
P19	50	0,01	20	20	50

Tabela 36. Wskaźniki procesu elektrorefinacji z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: cieczy jonowej, safraniny i tiomocznika oraz cieczy jonowej, safraniny i kleju kostnego w próbach 96-godzinnych

Lp.	Próba	T, °C		U, V				W _p , %	Z _j , kWh/t _{Cu}
		T	σ	U _{śr.}	σ	MIN	MAX		
1	10-KTu	61,07	0,47	0,2680	0,0073	0,2136	0,2797	98,5	222,6
2	P8	62,23	0,51	0,2493	0,0144	0,2107	0,2639	97,1	204,1
3	P9	61,94	0,36	0,2533	0,0124	0,2196	0,2692	97,0	207,3
4	P10	61,94	0,30	0,2552	0,0134	0,2130	0,2663	96,9	208,5
5	P11	61,71	0,56	0,2769	0,0223	0,2161	0,3010	97,0	226,5
6	P4	62,25	0,54	0,2677	0,0229	0,2150	0,3038	98,4	222,3
7	P5	61,92	0,35	0,2755	0,0244	0,2117	0,3053	98,6	229,1
8	P6	62,08	0,44	0,2917	0,0338	0,2118	0,3263	98,6	242,6
9	P7	62,06	0,72	0,2960	0,0309	0,2064	0,3315	98,7	246,3
10	P16	61,54	0,41	0,3617	0,0671	0,2630	0,5034	99,3	302,8
11	P17	61,84	0,53	0,3225	0,0335	0,2252	0,3703	99,9	271,8
12	P18	61,09	0,47	0,2770	0,0312	0,2098	0,3279	100,0	235,1
13	P19	62,28	0,56	0,2926	0,0304	0,2081	0,3489	99,6	245,7

Podobnie jak w próbach 48-godzinnych, zastosowanie zestawu inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik umożliwiło uzyskanie wskaźników prądowych o wartościach niższych, niż w próbie porównawczej 10-KTu. Zestaw ten korzystnie obniża wartości średniego napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej, nie powodując znacznego spadku katodowej wydajności prądowej. Z kolei wartości wskaźników prądowych prób elektrorafinacji z dodatkiem zestawu: safranina, ciecz jonowa i klej kostny, szczególnie w próbach P4, P5, P6, P7 były porównywalne do tych otrzymanych w eksperymencie 10-KTu. Obniżenie dawki kleju kostnego w tych zestawach, do wartości 50 g/t_{Cu} powodowało wzrost średniego napięcia zaciskowego w procesie elektrorafinacji.

Na **Rysunku 44.** przedstawiono zestawienie wartości średniego napięcia zaciskowego zarejestrowanego na wannach elektrolitycznych w czasie trwania procesu elektrorafinacji z wykorzystaniem nowych trójskładnikowych zestawów inhibitorów w próbach 96-godzinnych.



Rysunek 44. Zestawienie graficzne wartości średniego napięcia zaciskowego, zarejestrowanego w czasie procesu elektrorafinacji w warunkach stosowania badanych zestawów nowych inhibitorów trójskładnikowych w próbach 96-godzinnych oraz w próbie 10-KTu

Wykres wyraźnie pokazuje, że zastosowanie zestawu trójskładnikowego (safranina, ciecz jonowa, tiomocznik) prowadzi do obniżenia wartości średniego napięcia zaciskowego. Te wartości są niższe w porównaniu do próby porównawczej 10-KTu, oznaczonej na wykresie cyfrą 1. W przypadku zestawu inhibitorów (safranina, ciecz jonowa, klej kostny), średnie napięcie zaciskowe jest zbliżone do wartości uzyskanych w próbie 10-KTu lub nieznacznie wyższe.

Masy roztworzonych anod, uzyskanych osadów katodowych i szlamu anodowego z dodatkiem wszystkich badanych zestawów trójskładnikowych w próbach 96-godzinnych były zbliżone do wartości z próby porównawczej 10-KTu. Dlatego w **Tabeli 37**. przedstawiono wyniki tylko z wybranych eksperymentów. Zestaw złożony z trzech inhibitorów w próbach 96-godzinnych nie wpłynął w istotny sposób na różnice w ilościach otrzymanych produktów, ani na masy roztworzonych anod.

Tabela 37. Wybrane masy roztworzonych anod, osadów katodowych i szlamu anodowego powstałych w próbach z dodatkiem wszystkich zestawów inhibitorów trójskładnikowych w próbach 96-godzinnych

Próba	Masa, g		
	roztworzonych anod	osadu katodowego	szlamu anodowego
10-KTu	476,9	461,6	4,6783
P8	471,9	462,0	4,7796
P9	469,5	460,6	4,7795
P4	475,2	460,5	4,6711
P5	475,3	461,1	4,7050

Wygląd wybranych osadów miedzi otrzymanych w próbach 96-godzinnych z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik (próba P8) oraz safranina, ciecz jonowa i klej kostny (próba P4) zaprezentowano na **Rysunku 45**.



P8



P4

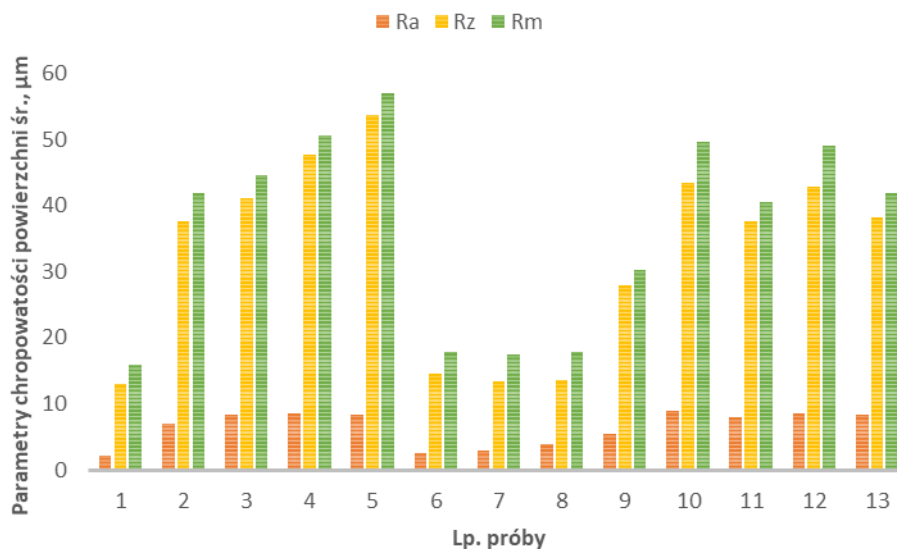
Rysunek 45. Wygląd otrzymanych osadów miedzi katodowej uzyskanych w próbach 96-godzinnych z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów: safranina, ciecz jonowa i tiomocznik (P8) oraz safranina, ciecz jonowa i klej kostny (P4)

Wydłużenie czasu procesu do 96-godzin potwierdziło, że zastosowanie wytypowanych nowych trójskładnikowych zestawów inhibitorów umożliwia elektrowydzielenie miedzi katodowej o gładkiej strukturze i pozbawionej defektów. Potwierdzają to również uzyskane parametry chropowatości, które przedstawiono w **Tabeli 38**.

Tabela 38. Parametry chropowatości otrzymanych osadów katodowych w 96-godzinnych próbach z dodatkiem wszystkich trójskładnikowych zestawów inhibitorów

Lp.	Próba	Parametry chropowatości powierzchni śr., μm						Średnia, μm		
		poziomo			pionowo			R_A	R_z	R_m
		R_A	R_z	R_m	R_A	R_z	R_m	R_A	R_z	R_m
1	10-KTu	2,14	12,54	14,54	2,31	13,48	17,30	2,23	13,01	15,92
2	P8	7,14	36,74	41,22	6,98	38,57	42,39	7,06	37,66	41,81
3	P9	8,07	39,61	45,24	8,50	42,61	44,06	8,29	41,11	44,65
4	P10	8,23	48,99	52,34	8,70	46,37	49,01	8,47	47,68	50,68
5	P11	8,72	59,13	60,11	8,09	48,12	54,03	8,41	53,63	57,07
6	P4	2,36	14,33	17,48	2,67	14,95	18,01	2,52	14,64	17,75
7	P5	2,84	12,21	16,32	3,11	14,37	18,76	2,98	13,29	17,54
8	P6	3,71	13,40	18,32	3,88	13,86	17,17	3,80	13,63	17,75
9	P7	5,37	27,59	29,33	5,60	28,33	31,17	5,49	27,96	30,25
10	P16	8,63	41,23	50,11	9,19	45,75	49,24	8,91	43,49	49,68
11	P17	7,95	36,36	41,17	8,12	38,93	39,70	8,04	37,65	40,44
12	P18	7,99	41,25	47,77	8,92	44,34	50,36	8,46	42,80	49,07
13	P19	9,14	36,27	40,77	7,52	40,08	42,89	8,33	38,18	41,83

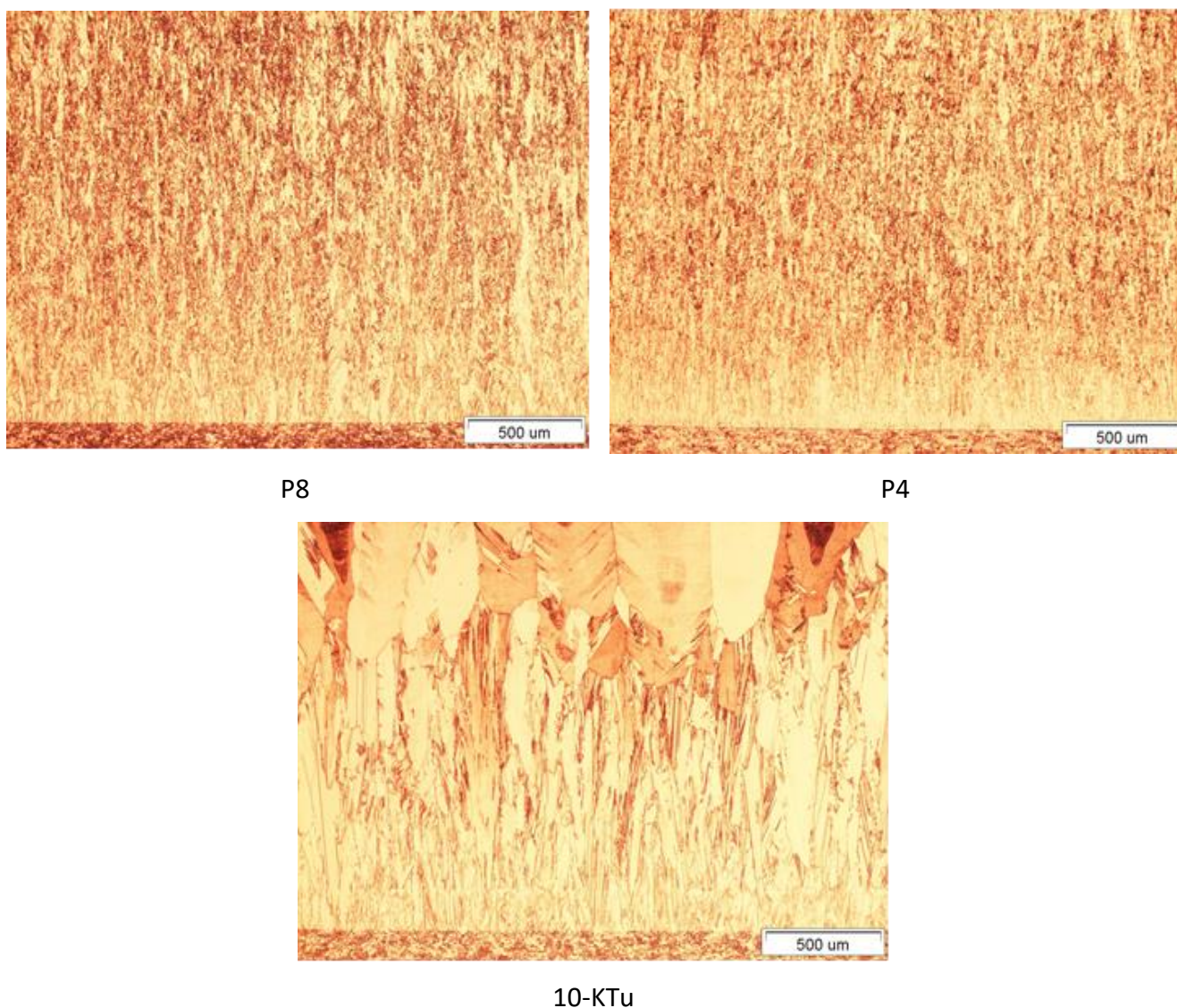
W celu łatwiejszej analizy uzyskane średnie wartości parametrów gładkości R_A , R_z , R_m przedstawiono w formie wykresu zaprezentowanego na **Rysunku 46**.



Rysunek 46. Wpływ zestawów trójskładnikowych w próbach 96-godzinnych na gładkość osadów katodowych. Parametry gładkości $R_{a(śr.)}$, $R_{z(śr.)}$, $R_{m(śr.)}$

Dodatek zestawu zawierającego safraninę, ciecz jonową i klej kostny prowadzi do obniżenia średnich wartości parametrów R_A , R_Z , R_m , co skutkuje poprawą gładkości osadu katodowego miedzi. Z kolei nieco wyższe wartości tych parametrów uzyskano przy zastosowaniu zestawu trójskładnikowego z tiomocznikiem. Wyniki parametrów gładkości powierzchni miedzi oraz ocena wizualna wykazały, że uzyskane osady są drobnokrystaliczne i gładkie.

Na **Rysunku 47.** przedstawiono mikrostrukturę katod uzyskanych w próbach P8 (zestaw safranina, ciecz jonowa i tiomocznik), P4 (zestaw safranina, ciecz jonowa i klej kostny) oraz 10-KTu (klej kostny i tiomocznik).



Rysunek 47. Mikrostruktura katod otrzymanych w 96-godzinnych próbach z użyciem trójskładnikowych zestawów inhibitorów oraz w próbie porównawczej 10-KTu

Zastosowanie nowych zestawów inhibitorów wpływa korzystnie na budowę krystaliczną miedzi katodowej, porównując obraz do mikrostruktury miedzi z próby porównawczej 10-KTu.

Skład poszczególnych zanieczyszczeń w otrzymanych osadach miedzi katodowej oraz szlamie anodowym przedstawiono w **Tabeli 39**.

Tabela 39. Skład zanieczyszczeń w miedzi katodowej i szlamie anodowym pochodzących z prób 96-godzinnych z dodatkiem trójskładnikowych zestawów inhibitorów, określony przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)

Próba	Skład katody miedzianej, ppm												Suma ¹ ppm
	Sb	As	Bi	Ag	Zn	Ni	Pb	Se	S	Sn	Te	Fe	
10-KTu	0,8	1,4	0,33	17	<0,5	1,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,58
P8	0,60	1,50	0,26	18,6	<0,5	3,0	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	31,51
P9	0,37	0,50	0,14	18,3	<0,5	1,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,36
P10	0,99	1,80	0,41	19,0	<0,5	2,7	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	32,45
P11	0,67	1,40	0,25	17,3	<0,5	1,9	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	29,07
P4	0,35	0,2	0,14	17,7	<0,5	1,8	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	27,74
P5	0,42	0,6	0,19	17,5	<0,5	2,1	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	28,36
P6	0,62	2,6	0,26	17,7	<0,5	2,4	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	31,13
P7	0,90	4,3	0,40	16,8	<0,5	4,1	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	34,05
P16	0,70	2,1	0,25	18,8	<0,5	1,9	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	31,30
P17	0,81	1,8	0,34	20,5	<0,5	2,5	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	33,50
P18	0,88	3,2	0,29	20,7	<0,5	3,0	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	35,62
P19	0,80	3,5	0,36	20,6	<0,5	2,8	<0,25	<3	<3	<0,25	<0,05	<0,5	35,61

Próba	Skład szlamu anodowego, %							
	Sb	As	Bi	Ag	Sn	Cu	Ni	Pb
10-KTu	0,61	3,17	0,42	30,2	0,039	11,7	0,070	30,3
P8	0,52	2,86	0,37	29,2	0,044	12,6	0,018	28,9
P9	0,44	2,46	0,33	29,3	0,038	12,1	0,024	29,1
P10	0,39	2,68	0,34	29,5	0,042	12,4	0,0085	30,3
P11	0,51	3,06	0,38	28,9	0,046	12,3	0,0093	29,3
P4	0,54	3,5	0,42	30,7	0,039	11,9	0,035	30,3

Wyniki badań i ich omówienie

P5	0,52	3,25	0,45	30,7	0,029	12,2	0,036	29,9
P6	0,57	2,75	0,40	31,1	0,045	11,2	0,024	30,1
P7	0,61	2,78	0,40	30,7	0,037	12,1	0,027	30,2
P16	0,52	2,55	0,31	30,9	0,041	11,3	0,0077	30,0
P17	0,48	2,49	0,29	30,4	0,042	12,3	0,0052	29,7
P18	0,53	2,71	0,31	30,2	0,036	12,4	0,016	28,6
P19	0,52	2,81	0,29	29,5	0,039	13,5	0,007	29,2

¹przy obliczaniu sumy pominięto znak <

Wszystkie elektrowydzielone osady miedzi spełniały wymogi norm jakościowych dla miedzi najwyższej jakości (**Tabela 1.**). Najniższą sumaryczną zawartość zanieczyszczeń odnotowano w próbach P4, P5 (z dodatkiem trójskładnikowego zestawu safraniny, cieczy jonowej i kleju kostnego) i P9 (z dodatkiem zestawu safraniny, cieczy jonowej i tiomocznika). Wartości te były niższe od wartości z próby porównawczej 10-KTu. Zmniejszenie dawki dozowania kleju kostnego do poziomu 50 g/t_{Cu} w próbach P16, P17, P18 i P19 spowodowało wzrost zawartości Ag w miedzi katodowej. Analizy ilości zanieczyszczeń w szlamach anodowych, po procesie elektrorafinacji, nie wykazały istotnych różnic w stężeniach poszczególnych zanieczyszczeń.

Badania weryfikujące wykazały możliwość uzyskania gładkiej, drobnokrystalicznej miedzi, o wysokiej czystości, przy korzystnych wskaźnikach prądowych z zastosowaniem nowych trójskładnikowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi substancja z grupy cieczy jonowych.

5. Założenia do wdrożenia

Tematyka doktoratu wdrożeniowego jest ściśle powiązana z przedmiotem działalności Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, określonym zgodnie z Polską Klasyfikacją Działalności, w którym mowa jest m. in. o produkcji i odzysku miedzi, produkcji stopów, półproduktów, drutów i folii z miedzi. Instytut w czasie swojej działalności wdrożył wiele technologii produkcji katod miedzianych m. in. w firmie KGHM Polska Miedź S.A. Praca doktorska ma na celu wdrożenie opracowanych wyników badań zastosowania nowych inhibitorów w przemyśle produkcyjnym miedzi. Opracowany zestaw dodatków i warunki ich stosowania stanowią potencjalne rozwiązanie dla przemysłu w zakresie niskoenergetycznej produkcji miedzi. Pozwoli to na obniżenie kosztów oraz poprawę wskaźników technicznych procesu, m.in.: utrzymanie wysokiej jakości produktu i wydajności procesu, polepszenie wyglądu miedzi, obniżenie napięcia zaciskowego, co w konsekwencji wpłynie na zmniejszenie wartości jednostkowego zużycia energii elektrycznej. Ponadto, realizacja pracy i wykorzystanie jej wyników w praktyce przemysłowej, może przyczynić się do stworzenia uwarunkowań sprzyjających wzrostowi konkurencyjności polskiej gospodarki, przy wykorzystaniu wartości dodanej, wynikającej ze ścisłej współpracy polskiej nauki i przemysłu. Wdrożenie takiego rozwiązania będzie miało charakter innowacyjny i będzie korzystnie kreowało wartość przedsiębiorstwa Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych.

Rozwiązanie przedstawione w niniejszej pracy polega na zastosowaniu w procesie elektrorafinacji miedzi, nowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny. Nowe dodatki zapewniają stabilizację procesu elektrorafinacji i osiągnięcie korzystnych wskaźników technologicznych procesu, głównie poprzez zmniejszenie wartości napięcia zaciskowego na wannach elektrolitycznych i jednostkowego zużycia energii elektrycznej procesu, przy równoczesnym utrzymywaniu wysokich katodowych wydajności prądowych i zachowaniu najwyższej jakości produkowanej miedzi elektrolitycznej (**Tabela 1.**).

Wykonany zakres badań oraz uzyskane wyniki stworzyły przesłanki do zwiększenia skali prób, w celu możliwości wykorzystania opracowanych zestawów nowych inhibitorów i wprowadzenia ich do zastosowania w warunkach przemysłowych. Należy jednak zwrócić uwagę, że zmiana rodzaju dodatku do elektrolitu stosowanego w celu otrzymywania katod miedzianych wymaganej jakości, jest technologicznie zmianą niezwykle istotną, mogącą mieć,

z uwagi na skalę produkcji katod, znaczne skutki ekonomiczne, technologiczne i techniczne. Z tego powodu praktyczne zastosowanie nowych inhibitorów musi być poprzedzone odpowiednimi badaniami, prowadzonymi w skali przemysłowej w rzeczywistych warunkach na Hali Wanien na Wydziale Elektorafineryjnym Miedzi.

Dobrano parametry procesu elektorafinacji miedzi wraz z określeniem metodologii działania i aparatury, podczas realizacji badań w skali odzwierciedlającej, warunki panujące w przemyśle. Badania prowadzono z zastosowaniem rzeczywistych roztworów i przemysłowej miedzi anodowej. Próby elektorafinacji realizowano z wykorzystaniem zautomatyzowanego stanowiska do badań procesów elektrolitycznego wydzielania metali, w którego skład wchodziło 10 odrębnych obiegów cyrkulacyjnych elektrolitu. Każdy obieg natomiast posiadał wannę elektrolityczną, zbiornik spływowy oraz naporowy. Dodatkowo stanowisko wyposażone było w układy cyrkulacji elektrolitu z pompami perystaltycznymi, układy ciągłego dozowania roztworów inhibitorów do zbiorników spływowych, układy pomiaru i stabilizacji temperatury elektrolitu w wannach, układy ciągłego uzupełniania strat parowania w obiegach, anody i katody zawieszane na prądowych szynach miedzianych, stanowiących doprowadzenia prądowe do elektrod z zasilaczy, zamontowanych w szafie sterowniczej. W badaniach stosowano 3 elektrody: dwie anody wykonane z przemysłowej miedzi anodowej oraz jedną podkładkę katodową ze stali kwasoodpornej. Przed rozpoczęciem procesu elektorafinacji anodę oczyszczano mechanicznie przy użyciu proszku czyszczącego, natomiast podkładkę katodową podtrawiano w rozcieńczonym kwasie azotowym(V). Elektrody ważono przed i po procesie elektorafinacji. Wanny elektrolityczne wypełniano elektrolitem przemysłowym. Opracowane parametry i warunki procesów elektorafinacji miedzi, realizowanych w skali odzwierciedlającej warunki panujące w przemyśle przedstawiono w **Tabeli 40**.

Tabela 40. Opracowane parametry i warunki procesu elektrowydzielniczej rafinacji miedzi realizowanych w skali odzwierciedlającej warunki panujące w przemyśle

Parametr	Wartość
Gęstość prądu	230 A/m ²
Natężenie prądu	4,11 A
Czas procesu	96 h
Temperatura elektrolitu	60 °C
Ilość elektrod w wannie	3
Odległość między elektrodami różnoimiennymi	11,5 cm
Rodzaj katody początkowej	stal kwasoodporna
Powierzchnia robocza katody	0,01785 m ²
Rodzaj anod	przemysłowe (Tabela 6.)
Elektrolit	przemysłowy (Tabela 5.)
Objętość elektrolitu w obiegu	2,7 dm ³

Wytypowane nowe zestawy inhibitorów o najkorzystniejszym działaniu w procesie elektrowydzielniczej rafinacji miedzi katodowej, przedstawiono w **Tabeli 41.** W zestawieniu wyszczególniono zakresy stężeń początkowych i dozowanych dawek składników poszczególnych zestawów w czasie trwania procesu elektrowydzielniczej rafinacji.

Tabela 41. Wytypowane najkorzystniejsze zestawy inhibitorów procesu elektrowydzielniczej rafinacji miedzi zawierające ciecz jonową

Zestaw	Stężenie początkowe, mg/dm ³ (Dawka dozowania, g/t _{Cu})			
	Safranina	Ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny	Klej kostny	Tiomocznik
1	50 (20-70)	0,01 – 0,5 (10-20)	5 (100)	-
3	50 (20-70)	0,01 – 0,5 (10-20)	-	5 (70)

W skład wytypowanych zestawów wchodzi nowa substancja, z grupy dotychczas nietestowanych w elektrowydzielniczych rafineriach krajowych i zagranicznych, mianowicie ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny. Pierwszy zestaw umożliwia całkowite wyeliminowanie tiomocznika, który obecnie jest stosowany w przemyśle. Dzięki temu eliminowana jest wada związana z obecnością siarki, która wbudowuje się w strukturę miedzi, zwiększając zawartość tego zanieczyszczenia i pogarszając jej jakość. Drugi zestaw umożliwia całkowitą eliminację

kleju kostnego oraz jednej z jego wad, związanej ze spadkiem jego aktywności na skutek hydrolizy w podwyższonej temperaturze i kwaśnym środowisku elektrolitu.

Roztwory inhibitorów przygotowano metodą rozcieńczeń, a następnie odpowiednie ich ilości dodawano do zbiornika inhibitorów. W przypadku roztworu kleju kostnego jego przygotowanie polegało na rozтворzeniu naważki jednodobowej w niewielkiej ilości wody (ok. 100 cm³), podgrzewając na łaźni wodnej i mieszając do całkowitego rozтворzenia grudek kleju. W przypadku stosowania kleju kostnego w zestawie inhibitorów, roztwór tego składnika należało przygotowywać codziennie, tuż przed wprowadzeniem do zbiornika inhibitorów. Następnie obliczone dobowe dawki wytypowanych zestawów inhibitorów wprowadzano do zbiorników inhibitorów, które uzupełniano wodą do objętości 800 cm³. Tak przygotowane roztwory inhibitorów kierowano do elektrolitu w procesie elektrolitycznego wydzielania miedzi przez 24 godziny przy wykorzystaniu pompy perystaltycznej. Po upływie tego czasu, do zbiornika inhibitorów wprowadzano kolejną dobową dawkę inhibitorów. Czynność tę powtarzano co 24 godziny.

Końcowym etapem przeprowadzonych prób było opracowanie uzyskanych wyników. Obliczano wskaźniki prądowe procesu elektrorafinacji: katodową wydajność prądową i jednostkowe zużycie energii elektrycznej. Mierzono parametry chropowatości uzyskanych osadów katodowych otrzymanych w poszczególnych próbach oraz analizowano skład elektrowydzielonej miedzi elektrolitycznej, zwracając szczególną uwagę na zachowanie norm jakościowych dla miedzi elektrolitycznej najwyższej jakości.

Dzięki tak opracowanym parametrom procesu elektrorafinacji miedzi wraz z określeniem metodologii działania możliwe będzie przeprowadzenie dalszych badań w skali przemysłowej i wdrożenie tego rozwiązania, a mianowicie nowych zestawów inhibitorów, zawierających ciecz jonową, do praktyki przemysłowej.

6. Podsumowanie i wnioski

W ramach doktoratu wdrożeniowego przeprowadzono próby elektrolitycznego wydzielania miedzi, o różnej skali, obejmujące zarówno technologię elektrowydzielania z wykorzystaniem anod nieroztwarzalnych, jak również elektrorafinacji przy użyciu anod roztwarzalnych. Badania obejmowały dobór nowych zestawów inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi. Jako kryterium oceny skuteczności nowego zestawu inhibitorów, przyjęto poprawę wskaźników prądowych procesu, przy równoczesnym zachowaniu norm jakościowych (składu i morfologii) dla miedzi elektrolitycznej najwyższej jakości.

Wytypowano szereg substancji organicznych, których właściwości elektrochemiczne zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej, a ich obecność w elektrolicie wykazywała działanie inhibujące wzrost kryształów elektrowydzielanej miedzi. Były to m.in.: safranina, polimer heksametylenoguanidyny, chlorek choliny, czy ciecze jonowe na bazie chlorku choliny. Wybrane substancje organiczne kierowano, w charakterze inhibitorów, do prób elektrowydzielania i elektrorafinacji miedzi, by finalnie przeprowadzić długotrwałe testy, w skali odzwierciedlającej warunki przemysłowe, z wykorzystaniem anod z przemysłowej miedzi anodowej oraz elektrolitu przemysłowego.

Na podstawie wyników badań elektrowydzielania miedzi, z wykorzystaniem anod nieroztwarzalnych, stwierdzono, że ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny skutecznie spełnia rolę inhibitora tego procesu. Dzięki jej zastosowaniu otrzymywano gładkie, drobnokrystaliczne katodowe osady miedzi, pozbawione defektów powierzchni. Ciecz jonowa działała jako środek wyrównujący, który zmniejszał chropowatość powierzchni oraz jako środek rozdrabniający ziarno i wpływający na orientację kryształów. Co istotne, efektywność cieczy jonowej utrzymywała się pomimo wydzielania gazowych pęcherzyków wodoru na elektrodzie.

W tym samym procesie elektrowydzielania miedzi, z wykorzystaniem anod nieroztwarzalnych, zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie chlorku choliny z wybranymi kwasami karboksylowymi i alkoholami wpłynęło na obniżenie wartości średniego napięcia prądu oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej. Niestety substancje te nie umożliwiły uzyskania gładkich osadów katodowych, a struktura

elektrowydzielonej miedzi cechowała się licznymi wgłębieniami i nierównościami, które uniemożliwiały również pomiar parametrów chropowatości powierzchni.

W próbach elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej, użycie pojedynczego dodatku – safraniny, polimeru czy cieczy jonowej na bazie poliheksametylenobiguanidyny, nie umożliwiło poprawy wartości wskaźników procesu elektrorafinacji, ani wyglądu otrzymanych osadów katodowych. Dlatego podjęto próby elektrorafinacji z dodatkiem dwuskładnikowych zestawów inhibitorów. Badania obejmowały również sprawdzenie współdziałania nowych inhibitorów z dotychczas stosowanym przemysłowo klejem kostnym i tiomocznikiem oraz ich wpływ na przebieg i rezultaty badanego procesu elektrorafinacji. Próby elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej umożliwiły wyznaczenie zakresów stężeń początkowych nowych inhibitorów, zastosowanych w kolejnych próbach, o większej skali. Wytypowane stężenia początkowe inhibitorów były następujące: ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny 0,005 – 5 mg/dm³, safranina 50 mg/dm³, klej kostny 5 mg/dm³, tiomocznik 5 mg/dm³.

Eksperymenty cykliczne elektrorafinacji miedzi w małej skali laboratoryjnej, z wydłużonym czasem procesu do 15-20 godzin, dostarczyły informacji, że oprócz stężenia początkowego danej substancji w elektrolicie, istotnie jest również jej ciągłe wprowadzanie do elektrolitu w czasie procesu elektrorafinacji. Dlatego koniecznością jest ustalenie wielkości dawek dozowania inhibitorów, które w trakcie trwania procesu uzupełnią ich zużycie, równocześnie umożliwiając zachowanie optymalnych warunków procesu i otrzymania katod miedzianych wysokiej jakości.

Procesy o największej skali, odwzorowujące warunki rzeczywiste, stosowane w przemyśle elektrorafineryjnym miedzi, realizowano z wykorzystaniem zautomatyzowanego stanowiska do wydzielania metali, przy użyciu anod z przemysłowej miedzi anodowej oraz elektrolitu, pochodzących z Wydziału Elektrorafinacji Huty Miedzi Głogów II. Wytypowane zestawy inhibitorów trójskładnikowych (safranina, ciecz jonowa i klej kostny oraz safranina, ciecz jonowa i tiomocznik) skierowano do badań, w warunkach dynamicznych, przy wydłużonym 96-godzinnym czasie procesu. Zastosowanie nowych zestawów inhibitorów nie wpłynęło na istotne różnice w rozdziale zanieczyszczeń, pomiędzy szlam anodowy i miedź katodową, porównując wyniki do tych z próby porównawczej. Dodatkowo, uzyskane średnie wartości parametrów R_A , R_Z , R_m w procesach z wykorzystaniem zestawów trójskładnikowych

charakteryzowały się wartościami niższymi, niż w przypadku zastosowania zestawów dwuskładnikowych.

W kontekście założonych celów badawczych, uzyskane wyniki potwierdzają, że dodatek nowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi ciecz jonowa, umożliwia uzyskanie wysokiej jakości, drobnokrystalicznego osadu katodowego miedzi, przy korzystnych wartościach wskaźników prądowych procesu i równoczesnym utrzymywaniu wysokiej katodowej wydajności prądu, porównując uzyskane wyniki do prób, z klasycznym zestawem inhibitorów stosowanych w przemyśle elektorafineryjnym. Nowe zestawy spełniły swoją funkcję podczas elektrokryształizacji miedzi działając jako środki wyrównujące, eliminując chropowatość oraz rozdrabiając ziarno. Nowa ciecz jonowa na bazie poliheksametylenobiguanidyny może być zastosowana w procesie elektorafinacji w charakterze inhibitora, ale tylko w zestawie z innymi dodatkami – safraniną i z klejem kostnym lub z tiomocznikiem.

Wykonany zakres badań oraz uzyskane wyniki stworzyły przesłanki do zwiększenia skali prób, w celu końcowego wykorzystania opracowanych zestawów w warunkach przemysłowych. Należy jednak zwrócić uwagę, że zmiana rodzaju dodatku do elektrolitu stosowanego w celu otrzymywania katod miedzianych wymaganej jakości, jest zmianą technologicznie niezwykle istotną, mogącą mieć, z uwagi na skalę produkcji katod, znaczne skutki ekonomiczne, technologiczne i techniczne. Z tego powodu praktyczne zastosowanie nowych inhibitorów musi być poprzedzone odpowiednimi badaniami prowadzonymi w skali przemysłowej, na Wydziale Elektorafineryjnym Miedzi.

Przeprowadzone badania opracowania nowych zestawów inhibitorów, w skład których wchodzi ciecz jonowa, wnoszą istotny wkład w dziedzinę związaną z zastosowaniem inhibitorów procesu elektrolitycznego wydzielania miedzi, ponieważ obecnie w żadnej krajowej, ani światowej elektorafinerii nie produkuje się miedzi elektrolitycznej z zastosowaniem cieczy jonowych. Wyniki te mogą mieć istotne znaczenie dla przemysłu produkcji miedzi, oferując potencjalne rozwiązanie dla niskoenergetycznej produkcji miedzi elektrolitycznej. Pozwoli to na znaczne obniżenie kosztów procesu oraz poprawę wskaźników prądowych przy zachowaniu wysokiej jakości miedzi zgodnej z obowiązującymi normami dla miedzi najwyższej jakości, ale koniecznie wymaga testów w skali przemysłowej.

7. Bibliografia

1. *The Future of Copper Will the Looming Supply Gap Short-Circuit the Energy Transition?*; S&P Global, 2022;
2. *Critical Materials Assessment*; U.S. Department of Energy, 2023;
3. Liu, W.; Ma, B.; Zhou, Z.; Zuo, Y.; Wang, L.; Chen, Y.; Wang, C. Efficient Separation of Impurities in Scrap Copper by Sulfurization-Vacuum Distillation. *Vacuum* **2022**, *202*, 111145, doi:10.1016/j.vacuum.2022.111145.
4. Schlesinger, M.E.; Sole, K.C.; Davenport, W.G.; Alvear Flores, G.R. *Extractive Metallurgy of Copper*; Sixth Edition.; Elsevier: Netherlands, United Kingdom, United States, 2022; ISBN 978-0-12-821875-4.
5. Moats, M.S.; Luyima, A.; Cui, W. Examination of Copper Electrowinning Smoothing Agents. Part I: A Review. *Miner. Metall. Process.* **2016**, *33*, 7–13, doi:10.19150/mmp.6462.
6. Płotka-Wasyłka, J.; De La Guardia, M.; Andruch, V.; Vilková, M. Deep Eutectic Solvents vs Ionic Liquids: Similarities and Differences. *Microchem. J.* **2020**, *159*, 105539, doi:10.1016/j.microc.2020.105539.
7. Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A. *Electrodeposition from Ionic Liquids*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008; ISBN 978-3-527-31565-9.
8. Abbott, A.P.; McKenzie, K.J. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals. *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8*, 4265–4279.
9. Bystrzanowska, M.; Tobiszewski, M. Zielone rozpuszczalniki w analityce chemicznej. *Anal. Nauka Prakt.* **2020**, *2*, 40–45.
10. Kucharski, M. *Recykling Metali Nieżelaznych*; Wydawnictwa AGH: Kraków, 2010; ISBN 978-83-7464-323-8.
11. Rodriguez, J. *The World Copper Factbook 2023*; International Copper Study Group, 2023;
12. KGHM Polska Miedź S.A. *Raport Zintegrowany*; 2022;
13. Moreno-Leiva, S.; Haas, J.; Junne, T.; Valencia, F.; Godin, H.; Kracht, W.; Nowak, W.; Eltrop, L. Renewable Energy in Copper Production: A Review on Systems Design and Methodological Approaches. *J. Clean. Prod.* **2020**, *246*, 118978, doi:10.1016/j.jclepro.2019.118978.
14. Aromaa, J. Electrorefining in Sustainable Metals Production. *Metals* **2022**, *12*, 372, doi:10.3390/met12030372.
15. Elkington, J.B. Improvements in the Manufacture of Copper from Copper Ore; Patent 2838; 1865.
16. Elkington, J.B. Manufacture of Copper and Separating Other Metals Therefrom; Patent 3120; 1869.
17. Elkington, J.B. Improvement in the Manufacture of Copper and in Separating Other Metals Therefrom; Patent 100131; 1870.
18. Abbas, H.M.; Najim, S.T. Experimental Study for the Influence of Operating Parameters on Copper Electrorefining Process. *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.* **2018**, *19*, 21–27, doi:10.31699/IJCPE.2018.1.3.

19. Wenzl, C.; Filzwieser, I.; Mori, G.; Pesl, J. Investigations on Anode Quality in Copper Electrorefining. *BHM Berg- Hüttenmänn. Monatshefte* **2008**, *153*, 91–96, doi:10.1007/s00501-008-0356-7.
20. Schlesinger, M.E. Electrolytic Refining. In *Extractive Metallurgy of Copper*; Elsevier: Netherlands, United Kingdom, United States, 2011; pp. 251–280.
21. Ostanin, N.I.; Rudoy, V.M.; Demin, I.P.; Ostanina, T.N.; Nikitin, V.S. Statistical Analysis of the Distribution of Impurities during Copper Electrorefining. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2021**, *62*, 501–507, doi:10.3103/S1067821221050102.
22. Shojaei, M.R.; Khayati, G.R.; Assadat Yaghubi, N.; Bagheri Sharebabaki, F.; Khorasani, S.M.J. Removing of Sb and As from Electrolyte in Copper Electrorefining Process: A Green Approach. *Int. J. Eng.* **2021**, *34*, doi:10.5829/ije.2021.34.03c.14.
23. https://Chem.Libretexts.Org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element; (Dostęp 25.09.24).
24. *London Metal Exchange Rules and Regulations; 2024*;
25. *Special Contract Rules for Copper Grade A*; The London Metal Exchange;
26. Moats, M.S.; Filzwieser, A.; Wang, S.; Davenport, W.G.; Siegmund, A.; Robinson, T. Global Survey of Copper Electrorefining: 2019 World Tankhouse Operating Data.; Canada, August 18 2019; p. 594940.
27. Schloen, J.H. Electrolytic Copper Refining – Tank Room Data. In *The Electrorefining and Winning of Copper*; Hoffman, J.E., Bautista, R.G., Ettel, V.A., Kudryk, V., Wesely, R.J., Eds.; The Metallurgical Society: Warrendale, Pennsylvania, 1987; pp. 3–18.
28. Schloen, J.H. Electrolytic Copper Refining - Tank Room Data. In *Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper*; Copper, W.C., Kemp, D.J., Lagos, G.E., Tan, K.G., Eds.; Pergamon Press, 1991; Vol. Copper 91 Cobre 91 Vol III, pp. 491–507.
29. Schloen, J.H.; Davenport, W.G. Electrolytic Copper Refining – World Tank House Operating Data. In *Proceedings of the Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper*; 1995; Vol. III, pp. 3–25.
30. Davenport, W.G.; Jenkins, W.G.; Kennedy, B.; Robinson, T. Electrolytic Copper Refining – 1999 World Tank House Operating Data. In *Proceedings of the Electrorefining and Electrowinning of Copper*; 1999; Vol. III, pp. 3–76.
31. Robinson, T.; Davenport, W.G.; Quinn, J.; Karcas, J. Electrolytic Copper Refining – 2003 World Tankhouse Operating Data. In *Proceedings of the Copper Electrorefining and Electrowinning*; 2003; Vol. V, pp. 3–65.
32. Moats, M.S.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G.; Karcas, G.; Demetrio, S. Electrolytic Copper Refining 2007 World Tankhouse Operating Data. In *Proceedings of the Copper Electrorefining and Electrowinning*; 2007; Vol. V, pp. 195–242.
33. Moats, M.S. A Review of Copper Electrorefining Operating Data – 1987 to 2013. Bill Davenport Symposium COM, 2014.
34. Hiskey, J.B. The Historical Development of Electrolyte Additives and Their Specific Role and Influence on Cathode Quality.; Canada, August 18 2019; p. 599392.

35. De Visscher, Y.; Vandeveld, M.; Jerroudi, R.; Coletti, B.; Goris, J.D.; Geenen, C. Improvement in Copper Electrorefining; Patent WO 2019/219821 2019.
36. Beukes, N.T.; Badenhorst, J. Copper Electrowinning: Theoretical and Practical Design.; Johannesburg, 2009; pp. 213–240.
37. Robinson, T.; Davenport, W.; Moats, M.; Karcas, G.; Demetrio, S. Electrolytic Copper Electrowinning - 2007 World Tankhouse Operating Data.; Montreal, 2007; Vol. V, pp. 375–423.
38. Armstrong, W. The Isa Process and Its Contribution to Electrolytic Copper.; Scotland, UK, 1999.
39. Prengaman, R.D.; Siegmund, A. Improved Copper Electrowinning Operations Using Wrought Pb-Ca-Sn Anodes.; Dutrizac, J.E., Ji, J., Ramachandran, V., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, USA, 1999; Vol. III, pp. 561–573.
40. Nikolosi, A.N.; Nicol, M.J. Effect of Cobalt Ions on the Performance of Lead Anodes Used for the Electrowinning of Copper—a Literature Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2008**, *29*, 143–172.
41. Felder, A.; Prengaman, R.D. Lead Alloys for Permanent Anodes in the Nonferrous Metals Industry. *JOM* **2006**, *58*, 28–31.
42. Joy, S.; Staley, A.; Moats, M.S.; Perkins, C.; Uhrie, J.; Robinson, T. Understanding and Improvement of Electrowinning Current Efficiency at FMI Bagdad.; GDMB: Germany, 2010; Vol. IV Electrowinning and Refining, pp. 1379–1392.
43. Moats, M.S. How to Evaluate Current Efficiency in Copper Electrowinning. Colorado, 2010.
44. Sole, K.C.; Moats, M.S.; Sandoval, S.; Robinson, T.G.; Davenport, William G. Copper Electrowinning: 2018 Global Survey of Tankhouse Operating Practice and Performance.; August 18-21, 2019, August 18 2019; p. 581092.
45. Głowacka, M.; Zieliński, A. *Podstawy Materiałoznawstwa*; Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2014; ISBN 978-83-7348-536-5.
46. Landolt, D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, S9, doi:10.1149/1.1469028.
47. Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W.J. *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1996; ISBN 978-3-527-29422-0.
48. Coetzee, C.; Tadie, M.; Dorfling, C. Evaluating the Effect of Molecular Properties of Polyacrylamide Reagents on Deposit Growth in Copper Electrowinning. *Hydrometallurgy* **2020**, *195*, 105407, doi:10.1016/j.hydromet.2020.105407.
49. Coetzee, Ch. Characterizing the Role of Polyacrylamide Additives in Copper Electrowinning. Praca magisterska, Stellenbosch University: Stellenbosch, South Africa, 2018.
50. Reza Shojaei, M.; Reza Khayati, G.; Mohammad Javad Korasani, S.; Kafi Harnashki, R. Investigating the Nodulation Mechanism of Copper Cathode Based on Microscopic Approach: As a Punch Failure Factor. *Eng. Fail. Anal.* **2022**, *133*, 105970, doi:10.1016/j.engfailanal.2021.105970.

51. Dela Pena, E.M.B. Electrodeposition of Copper Using Additive-Containing Low Metal Ion Concentration Electrolytes for EnFACE Applications. Rozprawa Doktorska, University of Strathclyde: Glasgow, UK, 2017.
52. Rodríguez-Amaro, R.; Ruiz, J.J. Chapter 12 - Study of Two-Dimensional Phases on Electrodes. In *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*; Elsevier, 2001; Vol. I, pp. 649–684 ISBN 978-0-12-513910-6.
53. Costa, J.G. d. R. d.; Costa, J.M.; Almeida Neto, A.F. d. Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes. *Metals* **2022**, *12*, 2095.
54. Grimnes, S.; Martinsen, G. Electrodes. In *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*; Elsevier, 2015; pp. 179–254 ISBN 978-0-12-411470-8.
55. Kisza, A.; Buchowski, H. *Elektrochemia. 2, Elektrodyka*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 2001; ISBN 978-83-204-2545-1.
56. Grujicic, D.; Pesic, B. Electrodeposition of Copper: The Nucleation Mechanisms. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 2901–2912, doi:10.1016/S0013-4686(02)00161-5.
57. Bockris, J.O.; Razumney, G.A. *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*; Plenum Press, 1967;
58. Fischer, H. Wirkungen Der Inhibitoren Bei Der Elektrokristallisation. *Electrochimica Acta* **1960**, *2*, 50–96.
59. Fischer, H. Electrocrystallization of Metals under Ideal and Real Conditions. *Angew Chem Engl* **1969**, *8*, 108–119.
60. Fischer, H. Aspects of Inhibition in Electrodeposition of Compact Metals I. Effects of Electrochemical Inhibition. *Electrodepos. Surf. Treat.* **1972**, *1*, 239–250.
61. Fischer, H. Aspects of Inhibition in Electrodeposition of Compact Metals II. Effects of Morphological Interface Inhibition. *Electrodepos. Surf. Treat.* **1972**, *1*, 319–335.
62. Khayatzadeh, H.; Tahmasebi, K. Optimizing Electrolyte Conditions for the Elimination of Nodules in Copper Electrorefining Process. *JOM* **2024**, *76*, 452–463, doi:10.1007/s11837-023-06227-1.
63. Filzwieser, I. The Analysis and Mathematical Modelling of the Parameters Influencing Cathodic Deposits in Copper Refining Electrolysis, Montanuniversität Leoben: Leoben, Austria, 2005.
64. Stelter, M.; Bombach, H. Process Optimization in Copper Electrorefining. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 558–562, doi:10.1002/adem.200400403.
65. Piret, N.L. Tools for Optimizing Cu Electrodeposition: Modeling and Reagent Addition Monitoring. *JOM* **2002**, *54*, 17–18, doi:10.1007/BF02701650.
66. Kern, E.F. The Function of Addition-Agents in Electrolytes. *Trans Amer Electrochem Soc.* **1909**, *15*, 441–476.
67. Miyamoto, M.; Ishikawa, Y.; Fukami, K.; Murase, K. Surface Roughening and Growth-Promoting Effects of Nickel and Antimony on Nodules in Copper Electrorefining. *Metall. Mater. Trans. B* **2023**, *54*, 3579–3590, doi:10.1007/s11663-023-02940-z.

68. Mirkova, L.; Petkova, N.; Popova, I.; Rashkov, St. The Effect of Some Surface Active Additives upon the Quality of Cathodic Copper Deposits during the Electro-Refining Process. *Hydrometallurgy* **1994**, *36*, 201–213, doi:10.1016/0304-386X(94)90006-X.
69. Ahmadi, A.; Sheibani, S.; Mokmeli, M.; Khorasani, S.M.J.; Yaghoobi, N.S. Factors Affecting the Cathode Edge Nodulation in Copper Electrorefining Process. *Int. J. Eng.* **2022**, *35*, 2370–2376, doi:10.5829/IJE.2022.35.12C.13.
70. Zeng, T.-W.; Yen, S.-C. Effects of Additives in an Electrodeposition Bath on the Surface Morphologic Evolution of Electrodeposited Copper. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2021**, *16*, 210245, doi:10.20964/2021.02.40.
71. Plieth W. Additives in the Electrocrystallization Process. *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 2115–2121.
72. Reid, J. Copper Electrodeposition: Principles and Recent Progress. *Jpn J Appl Phys* **2001**, *40*, 2650–2657.
73. Bonou, L.; Eyraud, M.; Denoyel, R.; Massiani, Y. Influence of Additives on Cu Electrodeposition Mechanisms in Acid Solution: Direct Current Study Supported by Non-Electrochemical Measurements. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 4139–4148, doi:10.1016/S0013-4686(02)00356-0.
74. Winand, R. Electrocrystallization - Theory and Applications. *Hydrometallurgy* **1992**, *29*, 567–598, doi:10.1016/0304-386X(92)90033-V.
75. Fischer, H. The Nucleation Dependent Growth Layer: A Structure Element in Electrocrystallization. *Plating* **1968**, *56*, 1229–1233.
76. Winand, R. Contribution a l'étude de l'électrocrystallisation En Sels Fondus et Des Phenomenes Connexes – Application Au Cas Du Zirconium. Doctoral Dissertation, University of Brussels, 1960.
77. Winand, R. Electrocrystallization of Copper. *Trans Inst Min Met. C* **1975**, *84*, 67–75.
78. Winand, R. Electrocrystallization: Fundamental Considerations and Application to High Current Density Continuous Steel Sheet Plating. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 377–385, doi:10.1007/BF01024572.
79. Anderson, T.N.; Pitt, C.H.; Livingston, L.S. Nodulation of Electrodeposited Copper Due to Suspended Particulate. *J Appl Electrochem.* **1983**, *3*, 429–438.
80. Winand, R. Electrocrystallization. In *Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition*; Warren, I.H., Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1984; pp. 47–83.
81. Pauwels, L. Contribution a l'étude de l'électrodeposition Du Cuiver. *Rozprawa Doktorska*, University of Louvain, 1966.
82. Saban, M.D.; Scott, J.D.; Cassidy, R.M. Collagen Proteins in Electrorefining – Rate Constants for Glue Hydrolysis and Effects of Molar Mass on Glue Activity. *Met. Mater Trans B – Process Met.* **1992**, *23*, 125–133.
83. Stantke, P. Using CollaMat to Measure Glue in Copper Electrolyte. *JOM* **2002**, *54*, 19–22, doi:10.1007/BF02701651.

84. Blechta, V.; Wang, Z.; Krueger, D. Glue Analysis and Behavior in Copper Electrolyte. *Metall. Trans B* **1993**, *24*, 277–287.
85. Muhlare, T.A.; Groot, D.R. The Effect of Electrolyte Additives on Cathode Surface Quality during Copper Electrorefining. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **2011**, *111*, 371–378.
86. Zheng, Z. Fundamental Studies of the Anodic Behavior of Thiourea in Copper Electrorefining. Doctoral Dissertation, The University of British Columbia: Canada, 2001.
87. Hiskey, J.B.; Cheng, X. Fundamental Studies of Copper Anode Passivation during Electrorefining: Part III. The Effect of Thiourea. *Metall. Mater. Trans. B* **1998**, *29*, 53–58, doi:10.1007/s11663-998-0006-1.
88. Onstott, E.I.; Laitinen, H.A. Polarography of Copper Complexes. II. Dipyriddy, Orthophenanthroline and Thiourea Complexes a Double Complex System. *J Am Chem Soc* **1950**, *72*, 4724–4728.
89. Stankovi, Z.D.; Vukovic, M. The Influence of the Thiourea on Kinetic Parameters on the Cathodic and Anodic Reaction at Different Metal in H₂SO₄ Solution. *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 2529–2535.
90. Alodan, M.; Smyrl, W. Effect of Thiourea on Copper Dissolution and Deposition. *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 299–309.
91. Fabricius, G.; Kontturi, K.; Sundholm, G. Influence of Thiourea on the Nucleation of Copper from Acid Sulphate Solutions. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2353–2357, doi:10.1016/0013-4686(94)00207-X.
92. Nkuna, E.H.; Popoola, A.P.I. Effect of Chloride Electrolyte Additive on the Quality of Electrorefined Copper Cathode. *Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 789–794, doi:10.1016/j.promfg.2019.06.024.
93. Ibrahim, S.A.U. Study of Additives Used in a Copper via Filling Chemistry. Praca magisterska, University of New Hampshire: Durham, USA, 2009.
94. Jhothiraman, J.K.; Balachandran, R. Electroplating: Applications in the Semiconductor Industry. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2019**, *09*, 239–261, doi:10.4236/aces.2019.92018.
95. Ntengwe, F.W.; Mazana, N.; Samadi, F. The Effect of Impurities and Other Factors on the Current Density in Electro-Chemical Reactors. *Int. J. ChemTech Res.* **2010**, *2*, 1289–1300.
96. Sun, M.; O’Keefe, T.J. The Effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathodes. *Metall. Trans. B* **1992**, *23*, 591–599, doi:10.1007/BF02649719.
97. Wang, C. The Influence of Additives and Their Interactions on Copper Electrorefining. Rozprawa Doktorska, Missouri University of Science and Technology: Rolla, Missouri, 1983.
98. Tantavichet, N.; Damronglerd, S.; Chailapakul, O. Influence of the Interaction between Chloride and Thiourea on Copper Electrodeposition. *Electrochimica Acta* **2009**, *55*, 240–249, doi:10.1016/j.electacta.2009.08.045.
99. Lafront, A.-M.; Veilleux, B.; Ghali, E. Galvanostatic and Microscopic Studies of Nodulation during Copper Electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 329–337.
100. Suarez, D.F.; Olson, F.A. Nodulation of Electrodeposited Copper in the Presence of Thiourea. *J Appl Electrochem* **1992**, *22*, 1002–1010, doi:10.1007/BF01029577.

101. Knuutila, K.; Forsen, O.; Pehkonen, A. Effect of Organic Additives on the Electrocrystallization of Copper. In *The Electrorefining and Winning of Copper*; Metallurgical Society, 1987; pp. 129–143.
102. Ratajczak, H.M.; Pajdowski, L.; Ostern, M. Polagraphic Studies on Aqueous Copper(II) Solutions with Thiourea-II. *Electrochimica Acta* **1975**, *20*.
103. Pajdowski, L. Cykl Prac Pt. Mechanizm Procesu Elektrorafinacji Miedzi 1972.
104. Podsiadly J.; Pajdowski L. Investigation of the Mechanism of Inhibitor Action in Copper Electrorefining. Phenomenon of Slow Rhythmic Oscillation of Cathode Potential. *Electrochimica Acta* **1977**, *22*, 1307–1311.
105. De Maere, Ch.; Winand, R. Study of the Influence of Additives in Copper Electrorefining, Simulating Industrial Conditions.; 1995; Vol. III, pp. 267–286.
106. Veilleux, B.; Lafront, A.-M.; Ghali, E. Effect of Thiourea on Nodulation during Copper Electrorefining Using Scaled Industrial Cells. *Can. Metall. Q.* **2001**, *40*, 343–354.
107. Adcock, P.A.; Adeloju, S.B.; Newman, O.M.G. Measurement of Polarization Parameters Impacting on Electrodeposit Morphology I: Theory and Development of Technique. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1101–1107.
108. Adcock, P.A.; Quillinan, A.; Clark, B.; Newman, O.M.G.; Adeloju, S.B. Measurement of Polarization Parameters Impacting on Electrodeposit Morphology. II: Conventional Zinc Electrowinning Solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 771–780, doi:10.1023/B:JACH.0000035604.53451.25.
109. Moats, M.S.; Derrick, A. Investigation of Nucleation and Plating Overpotentials during Copper Electrowinning Using the Galvanostatic Staircase Method. In *Electrometallurgy*; TMS, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2012; pp. 125–137.
110. Fabian, C.P.; Ridd, M.J.; Sheehan, M.E. Assessment of Activated Polyacrylamide and Guar as Organic Additives in Copper Electrodeposition. *Hydrometallurgy* **2007**, *86*, 44–55, doi:10.1016/j.hydromet.2006.11.002.
111. Cifuentes, R.; Bravo, R.; Schwarz, N. Effective Grain Modification in Copper Electrowinning with DXG-F7.; Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa, 2015; pp. 389–395.
112. Luyima, A.; Moats, M.S.; Cui, W.; Heckman, C. Examination of Copper Electrowinning Smoothing Agents. Part II: Fundamental Electrochemical Examination of DXG-F7. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2016**, *33*, 8–16.
113. Ilgar, E. Copper Electrocrystallization in Electrorefining and Electrowinning Systems. Doctoral Dissertation, Missouri University of Science and Technology: Rolla, Missouri, 1993.
114. Yu, R.; Liu, Q.; Qiu, G.; Fang, Z.; Tan, J.; Yang, P. Inhibition Behavior of Some New Mixed Additives upon Copper Electrowinning. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2008**, *18*, 1280–1284, doi:10.1016/S1003-6326(08)60217-4.
115. Kelly, J.J.; West, A.C. Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol: I. Quartz Crystal Microbalance Study. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3472–3476, doi:10.1149/1.1838829.

116. Pasquale, M.A.; Barkey, D.P.; Arvia, A.J. Influence of Additives on the Growth Velocity and Morphology of Branching Copper Electrodeposits. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C149, doi:10.1149/1.1860514.
117. Stelter, M.; Bombach, H.; Nesterov, N. Using Polyethylene Glycols as Alternative Inhibitors in Copper Electrorefining. *JOM* **2002**, *54*, 32–36, doi:10.1007/BF02701654.
118. Hasegawa, M.; Okinaka, Y.; Shacham-Diamand, Y.; Osaka, T. Void-Free Trench-Filling by Electroless Copper Deposition Using the Combination of Accelerating and Inhibiting Additives. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, C138, doi:10.1149/1.2206008.
119. Huerta Garrido, M.E.; Pritzker, M.D. Voltammetric Study of the Inhibition Effect of Polyethylene Glycol and Chloride Ions on Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D332, doi:10.1149/1.2837874.
120. Arratia, R.S.; Meneses, H.A.; Guzman, R.S.; Jara, C.C. Use of Polyethylene Glycol as Organic Additive in Copper Electrodeposition over Stainless Steel Cathodes. *Lat. Am. Appl. Res.* **2012**.
121. Ko, S.-L.; Lin, J.-Y.; Wang, Y.-Y.; Wan, C.-C. Effect of the Molecular Weight of Polyethylene Glycol as Single Additive in Copper Deposition for Interconnect Metallization. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5046–5051, doi:10.1016/j.tsf.2008.02.040.
122. Lai, Z.; Wang, C.; Huang, Y.; Chen, Y.; Wang, S.; Hong, Y.; Zhou, G.; He, W.; Su, X.; Sun, Y.; et al. Temperature-Dependent Inhibition of PEG in Acid Copper Plating: Theoretical Analysis and Experiment Evidence. *Mater. Today Commun.* **2020**, *24*, 100973, doi:10.1016/j.mtcomm.2020.100973.
123. Jin, Y.; Sun, M.; Mu, D.; Ren, X.; Wang, Q.; Wen, L. Investigation of PEG Adsorption on Copper in Cu²⁺-Free Solution by SERS and AFM. *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 459–465, doi:10.1016/j.electacta.2012.06.039.
124. Hebert, K.R.; Adhikari, S.; Houser, J.E. Chemical Mechanism of Suppression of Copper Electrodeposition by Poly(Ethylene Glycol). *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C324–C329.
125. Dow, W.-P.; Yen, M.-Y.; Lin, W.-B.; Ho, S.-W. Influence of Molecular Weight of Polyethylene Glycol on Microvia Filling by Copper Electroplating. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C769, doi:10.1149/1.2052019.
126. Gu, M.; Huang, L.; Yang, F.-Z.; Yao, S.-B.; Zhou, S.-M. Influence of Chloride and PEG on Electrochemical Nucleation of Copper. *Trans. IMF* **2002**, *80*, 183–186, doi:10.1080/00202967.2002.11871464.
127. Chen, H.-M.; Parulekar, S.J.; Zdunek, A. Interactions of Chloride and Polyethylene Glycol in Acidic Copper Sulfate Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D341, doi:10.1149/1.2844391.
128. Leung, T.Y.B.; Kang, M.; Corry, B.F.; Gewirth, A.A. Benzotriazole as an Additive for Copper Electrodeposition Influence of Triazole Ring Substitution. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3326, doi:10.1149/1.1393902.
129. Ashour, E.A.; Hegazy, H.S.; Ateya, B.G. Effect of Blends of Benzotriazole and Thiourea on the Anodic Dissolution of Copper. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2002**, *20*, 485–494, doi:10.1260/026361702320644761.

130. Chang, T.; Leygraf, C.; Wallinder, I.O.; Jin, Y. Understanding the Barrier Layer Formed via Adding BTAH in Copper Film Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D10–D20, doi:10.1149/2.0041902jes.
131. Kim, J.J.; Kim, S.-K.; Bae, J.-U. Investigation of Copper Deposition in the Presence of Benzotriazole. *Thin Solid Films* **2002**, *415*, 101–107, doi:10.1016/S0040-6090(02)00529-1.
132. Tantavichet, N.; Pritzker, M. Copper Electrodeposition in Sulphate Solutions in the Presence of Benzotriazole. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 49–61.
133. Mubarok, M.Z.; Lauten, R.A.; Ellis, R.; Ramdani, D.; Syaifudin, M. Study of Electrochemical Behaviour and Surface Morphology of Copper Electrodeposit from Electrowinning with Lignin-Based Biopolymer and Thiourea as Additives. In *Extraction 2018*; Davis, B.R., Moats, M.S., Wang, S., Eds.; The Minerals, Metals & Materials Series; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 1509–1520 ISBN 978-3-319-95021-1.
134. Kang, J.; Kim, C.M.; Yu, D.Y.; Ham, Y.S.; Cho, S.K.; Kim, J.J. Octylphenol Ethoxylate Surfactant as a Suppressor in Copper Electrodeposition. *Trans. IMF* **2019**, *97*, 22–27, doi:10.1080/00202967.2019.1551276.
135. Văduva, C.C.; Vaszilcsin, N.; Kellenberger, A.; Medeleanu, M. Inhibition Effect of Some Aromatic Amines on Copper Electrodeposition from Acidic Baths. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 217–224, doi:10.1007/s10800-012-0385-5.
136. Martin, S.; Nebeker, N. Polyacrylic Acid Additives for Copper Electrowinning and Electrowinning; Patent 5733429; 1998.
137. Jacobs, J.C.; Groot, D.R. Improving Cathode Morphology at a Copper Electrowinning Plant by Optimizing Magnafloc 333 and Chloride Concentrations. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **2019**, *119*, doi:10.17159/2411-9717/686/2019.
138. Hu, Y.L. Recent Advances in Electrocatalytic Applications of Ionic Liquids. In *Progress and Developments in Ionic Liquids*; Handy, S., Ed.; InTech, 2017 ISBN 978-953-51-2901-1.
139. Amarasekara A.S. Acidic Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 133–6183, doi:10.1021/acs.chemrev.5b00763.
140. Tian, G.C.; Jian, L.I.; Hua, Y.X. Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy of Nonferrous Metals. *Trans Nonferrous Met Soc China* **2010**, *20*, 513–520.
141. Bernasconi, R.; Panzeri, G.; Accogli, A.; Liberale, F.; Nobili, L.; Magagnin, L. Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents. In *Progress and Developments in Ionic Liquids*; Handy, S., Ed.; InTech, 2017 ISBN 978-953-51-2901-1.
142. Smith, E.L.; Abbott, A.P.; Ryder, K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060–11082, doi:10.1021/cr300162p.
143. Tomé, L.I.N.; Baião, V.; Da Silva, W.; Brett, C.M.A. Deep Eutectic Solvents for the Production and Application of New Materials. *Appl. Mater. Today* **2018**, *10*, 30–50, doi:10.1016/j.apmt.2017.11.005.
144. Taghizadeh, M.; Taghizadeh, A.; Vatanpour, V.; Ganjali, M.R.; Saeb, M.R. Deep Eutectic Solvents in Membrane Science and Technology: Fundamental, Preparation, Application, and Future Perspective. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *258*, 118015, doi:10.1016/j.seppur.2020.118015.

145. Paiva, A.; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R.L.; Duarte, A.R.C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustain. Chem Eng* **2014**, *2*, 1063–1071, doi:10.1021/sc500096j.
146. Martín, M.I.; García-Díaz, I.; López, F.A. Properties and Perspective of Using Deep Eutectic Solvents for Hydrometallurgy Metal Recovery. *Miner. Eng.* **2023**, *203*, doi:10.1016/j.mineng.2023.108306.
147. Muresan, L.; Varvara, S.; Maurin, G.; Dorneanu, S. The Effect of Some Organic Additives upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes. *Hydrometallurgy* **2000**, *54*, 161–169, doi:10.1016/S0304-386X(99)00063-8.
148. Emekli, U.; West, A.C. Effect of Additives and Pulse Plating on Copper Nucleation onto Ru. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1177–1183, doi:10.1016/j.electacta.2008.08.065.
149. Tan, M.; Guymon, C.; Wheeler, D.R.; Harb, J.N. The Role of SPS, MPSA, and Chloride in Additive Systems for Copper Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D78, doi:10.1149/1.2401057.
150. Chang, T.; Jin, Y.; Wen, L.; Zhang, C.; Leygraf, C.; Wallinder, I.O.; Zhang, J. Synergistic Effects of Gelatin and Convection on Copper Foil Electrodeposition. *Electrochimica Acta* **2016**, *211*, 245–254, doi:10.1016/j.electacta.2016.06.051.
151. Wang, X.; Wang, K.; Xu, J.; Li, J.; Lv, J.; Zhao, M.; Wang, L. Quinacridone Skeleton as a Promising Efficient Leveler for Smooth and Conformal Copper Electrodeposition. *Dyes Pigments* **2020**, *181*, 108594, doi:10.1016/j.dyepig.2020.108594.
152. Gu, M.; Li, Q.; Fu, B.-H.; Xian, X.-H. Role of SPS in Chloride Ions and PEG Additive System for Copper Electrocrystallisation. *Trans. IMF* **2010**, *88*, 144–148, doi:10.1179/174591910X12692576434572.
153. Kondo, K.; Matsumoto, T.; Watanabe, K. Role of Additives for Copper Damascene Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C250, doi:10.1149/1.1649235.
154. Gu, M.; Zhong, Q. Copper Electrocrystallization from Acidic Sulfate Electrolyte Containing MPS Additive. *J Appl Electrochem* **2011**, *41*, 765–771.
155. Pasquale, M.A.; Gassa, L.M.; Arvia, A.J. Copper Electrodeposition from an Acidic Plating Bath Containing Accelerating and Inhibiting Organic Additives. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5891–5904.
156. Willey, M.J.; West, A.C. SPS Adsorption and Desorption during Copper Electrodeposition and Its Impact on PEG Adsorption. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D156, doi:10.1149/1.2431320.
157. Portela, A.L.; Lacconi, G.I.; Teijelo, M.L. Nicotinic Acid as Brightener Agent in Copper Electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 169–172, doi:10.1016/S0022-0728(00)00412-5.
158. Ehsani, A.; Yazici, E.Y.; Deveci, H. Influence of Polyoxometallates as Additive on Electro-Winning of Copper. *Hydrometallurgy* **2016**, *162*, 79–85, doi:10.1016/j.hydromet.2016.03.002.

159. Manu, R.; Jayakrishnan, S. Influence of Polymer Additive Molecular Weight on Surface and Microstructural Characteristics of Electrodeposited Copper. *Bull. Mater. Sci.* **2011**, *34*, 347–356, doi:10.1007/s12034-011-0083-7.
160. Oguro, R. Method for Producing Electrolytic Copper Foil; Patent EP3798336; 2021.
161. Kondo, K.; Yamakawa, N.; Tanaka, Z.; Hayashi, K. Copper Damascene Electrodeposition and Additives. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *559*, 137–142, doi:10.1016/S0022-0728(03)00110-4.
162. Baranek, W.; Krynicki, J.; Sobierajski, S.; Dałek, M.; Zaremba, Z.; Cwynar, J.; Rapacz, A.; Kaczor, T.; Kochan, S.; Kościelniak, A.; et al. Sposób wytwarzania miedzi katodowej; Patent 131026; 1985.
163. Baranek, W.; Hanus, D. Sposób wytwarzania miedzi katodowej z anod o wysokiej zawartości srebra; Patent 74496; 1975.
164. Kubicki, J.; Kuczkowska, S.; Biedugniś, K. Sposób elektrorafinacji miedzi; Patent 123158; 1983.
165. Hang, L. Continuous Electrolytic Refining Process for High-Purity Copper; Patent CN113774432; 2021.
166. Binnemans, K.; Jones, P.T. Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability. *J. Sustain. Metall.* **2023**, *9*, 423–438, doi:10.1007/s40831-023-00681-6.
167. Popescu, A.-M.J.; Constantin, V.; Olteanu, M.; Demidenko, O.; Yanushkevich, K. Obtaining and Structural Characterization of the Electrodeposited Metallic Copper from Ionic Liquids. *REV CHIM* **2011**.
168. De Vreese, P.; Brooks, N.R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Matthijs, E.; Binnemans, K.; Van Deun, R. Speciation of Copper(II) Complexes in an Ionic Liquid Based on Choline Chloride and in Choline Chloride/Water Mixtures. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4972–4981, doi:10.1021/ic202341m.
169. AliAkbari, R.; Marfavi, Y.; Kowsari, E.; Ramakrishna, S. Recent Studies on Ionic Liquids in Metal Recovery from E-Waste and Secondary Sources by Liquid-Liquid Extraction and Electrodeposition: A Review. *Mater. Circ. Econ.* **2020**, *2*, 10, doi:10.1007/s42824-020-00010-2.
170. Martinez-Palou, R.; Luque, R. Applications of Ionic Liquids in the Removal of Contaminants from Refinery Feedstocks: An Industrial Perspective. *Energy Env. Sci* **2014**, *7*, 2414–2447, doi:10.1039/c3ee43837f.
171. Barteczko, N. Rozpuszczalniki Głęboko Eutektyczne: Właściwości, Zastosowania i Perspektywy.; Gliwice-Ustroń, 2021; pp. 1–17.
172. Liu, F.; Deng, Y.; Han, X.; Hu, W.; Zhong, C. Electrodeposition of Metals and Alloys from Ionic Liquids. *J. Alloys Compd.* **2016**, *654*, 163–170, doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.137.
173. Simka, W.; Puszczczyk, D.; Nawrat, G. Electrodeposition of Metals from Non-Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5307–5319, doi:10.1016/j.electacta.2009.04.028.

174. Kohli, R. Applications of Ionic Liquids in Removal of Surface Contaminants. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*; Elsevier, 2019; pp. 619–680 ISBN 978-0-12-815577-6.
175. Pernak, J.; Rzemieniecki, T.; Materna, K.; Poznańska, P. O cieczach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój). *Chemik* **2016**, *70*, 471–480.
176. Schaeffer, N.; Passos, H.; Billard, I.; Papaiconomou, N.; Coutinho, J.A.P. Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Using Unconventional Solvents Based on Ionic Liquids. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *48*, 859–922, doi:10.1080/10643389.2018.1477417.
177. Wyrębska, Ł.; Szuster, L.; Stawska, H.; Krępska, M.; Ławińska, K. Nowa Polimeryczna Ciecz Jonowa i Sposób Jej Wytwarzania 2021.
178. Qibo, Z.; Yixin, H. Ionic Liquids as Electrodeposition Additives and Corrosion Inhibitors. In *Progress and Developments in Ionic Liquids*; IntechOpen, 2017; pp. 135–156.
179. De Vreese, P. Electrochemical Depositions in Ionic Liquids. Rozprawa Doktorska, KU Leuven, Science, Engineering & Technology: Leuven, 2013.
180. *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals*; Torriero, A.A.J., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015; ISBN 978-3-319-13484-0.
181. Sebastián, P.; Vallés, E.; Gómez, E. First Stages of Silver Electrodeposition in a Deep Eutectic Solvent. Comparative Behavior in Aqueous Medium. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 149–158, doi:10.1016/j.electacta.2013.08.144.
182. Ispas, A.; Bund, A. Electrodeposition in Ionic Liquids. *Electrochem. Soc. Interface* **2014**, *23*.
183. Valverde, P.E.; Green, T.A.; Roy, S. Effect of Water on the Electrodeposition of Copper from a Deep Eutectic Solvent. *J. Appl. Electrochem.* **2020**, *50*, 699–712, doi:10.1007/s10800-020-01408-1.
184. Guo-cai, T.; Jian, L.; Yi-xin, H. Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy of Nonferrous Metals. *Trans Nonferrous Met Soc China* **2010**, *20*, 513–520, doi:10.1016/S1003-6326(09)60171-0.
185. Xing, S.; Zanella, C.; Deflorian, F. Effect of Pulse Current on the Electrodeposition of Copper from Choline Chloride-Ethylene Glycol. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 1657–1663, doi:10.1007/s10008-014-2400-8.
186. *Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations - Choline Chloride*; UNEP Publications, 2017;
187. Ghosh, S.; Roy, S. Electrochemical Copper Deposition from an Ethaline-CuCl₂·2H₂O DES. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *238*, 165–173, doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.069.
188. Abbas, H.M.; Najim, S.T. Monitoring the Effect of Additive Agents and Other Parameters on Copper Deposition by Electro Refining Process. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* **2017**, *6*, 270–284, doi:10.20546/ijcmas.2017.602.033.

8. Dorobek naukowy

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej

- 1) P. Kowalik, D. Kopyto, K. Leszczyńska-Sejda, W. Simka; Novel Additives in Copper Electrorefining—Small Laboratory Scale; *Materials*; 2024; 17; 1262; pkt MEiN 140; IF: 3,4.
- 2) P. Kowalik, D. Kopyto, M. Ciszewski, M. Drzazga, K. Leszczyńska-Sejda; Purification of Industrial Copper Electrolyte from Bismuth Impurity; *Minerals*; 2022; 12; 36; pkt MEiN 100; IF: 2,5.
- 3) M. Ciszewski, S. Orda, M. Drzazga, P. Kowalik, Ł. Hawełek, W. Malec, K. Leszczyńska-Sejda; Lead Electrodeposition from Triethylenetetramine Solution Containing Inhibitors; *Metals*; 2021; 11; 1330; pkt MEiN 70; IF: 2,7.

Pozostałe publikacje naukowe

- 1) P. Kowalik, D. Kopyto, G. Benke, M. Ciszewski, A. Grzybek, J. Malarz, K. Pianowska, K. Goc, S. Orda, D. Babilas, P. Dydo, K. Leszczyńska-Sejda; Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid; *Separations*; 2024; 11; 253; pkt MEiN: 20; IF: 2,5.
- 2) M. Ciszewski, M. Drzazga, P. Kowalik, S. Orda, Ł. Hawełek; Lead electrodeposition from aliphatic polyamines solutions, *SN Applied Sciences*; 2022; 4; 130; pkt MEiN 20; IF: 2,7.
- 3) K. Pianowska, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, P. Kowalik, K. Leszczyńska-Sejda, D. Kopyto; Production of Perrhenic Acid by Solvent Extraction; *Separations*; 2024; 11; 224; pkt MEiN: 20; IF: 2,5.
- 4) D. Kopyto, M. Ciszewski, S. Orda, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, P. Kowalik, K. Pianowska, K. Goc, G. Benke, A. Grzybek, D. Babilas, P. Dydo; A Comparison of Production Methods of High-Purity Perrhenic Acid from Secondary Resources; *Separations*; 2024; 11; 225; pkt MEiN: 20; IF: 2,5.
- 5) K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, D. Kopyto, K. Goc, A. Grzybek, P. Kowalik, S. Orda, K. Pianowska, A. Turczyńska, G. Benke; Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium(VII) and Cobalt(II) from Waste; *Crystals*; 2024; 14; 783; pkt MEiN: 70; IF: 2,4.
- 6) M. Drzazga, G. Benke, M. Ciszewski, M. Knapik, A. Radoń, S. Kozłowicz, K. Goc, P. Kowalik, K. Leszczyńska-Sejda; Recovery of Germanium from Sulphate Solutions Containing Indium and Tin Using Cementation with Zinc Powder; *Minerals*; 2020; 10; 358; pkt MEiN 100; IF: 2,6.
- 7) M. Drzazga, A. Chmielarz, G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, M. Knapik, P. Kowalik, M. Ciszewski; Precipitation of Germanium from Sulphate Solutions Containing Tin and Indium Using Tannic Acid; *Applied Sciences*; 2019; 9; 966; pkt MEiN 70; IF: 2,5.
- 8) K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, D. Kopyto, J. Piątek, M. Drzazga, P. Kowalik, K. Zemlak, B. Kula; Rhenium(VII) Compounds as Inorganic Precursors for the

Synthesis of Organic Reaction Catalysts; Molecules; 2019; 24; 1451 pkt MEiN 100; IF: 3,3.

Osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej związane z rozprawą doktorską

- 1) P. Kowalik, D. Kopyto, K. Leszczyńska-Sejda, S. Orda, M. Ciszewski, J. Sztandera, I. Masłowska-Lipowicz, Ł. Wyrębska, K. Ławińska, A. Słubik; „Sposób wytwarzania wysokiej czystości miedzi elektrolitycznej”; 2022; zgłoszenie patentowe numer: P.442164.

Pozostałe osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej

- 1) M. Poręba, J. Sieniawski, S. Dudek, T. Gancarczyk, D. Kopyto, P. Kowalik, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Niedbała, M. Richert, I. Nejman; „Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa oraz sposób wytwarzania tej dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej”; 2023; zgłoszenie patentowe numer: P.443822.
- 2) M. Ochmański, D. Kopyto, A. Grzybek, K. Leszczyńska-Sejda, A. Palmowski, G. Benke, K. Goc, J. Malarz, P. Kowalik; „Sposób otrzymywania renianu(VII) miedzi(II) z wykorzystaniem materiałów odpadowych”; 2024; zgłoszenie patentowe numer: P.449060.
- 3) K. Leszczyńska-Sejda, L. Mulawa, G. Benke, P. Kowalik, D. Kopyto, A. Grzybek, K. Goc, J. Malarz, M. Ciszewski, K. Pianowska, S. Orda, P. Dydo; „Sposób otrzymywania kwasu renowego(VII) wysokiej czystości z wykorzystaniem procesu elektrodializy i membran bipolarnych”; 2024; zgłoszenie patentowe numer: P.449117.

Udział w pracach zleconych z przemysłu tematycznie związanych z rozprawą doktorską

- 1) „Optymalizacja procesu produkcji miedzi katodowej przy zwiększonym udziale wsadów obcych”; praca zlecona przez KGHM Polska Miedź S.A. Oddział Huta Miedzi „Legnica”, 2024.
- 2) „Modernizacja procesu produkcji miedzi katodowej z miedzi anodowej o obniżonej zawartości As w HM Legnica”; praca zlecona przez KGHM Polska Miedź S.A. Oddział Huta Miedzi „Legnica”, 2022.
- 3) „Określenie wpływu obniżonej zawartości As w miedzi anodowej na proces elektrorafinacji Cu w HM Legnica” praca zlecona przez KGHM Polska Miedź S.A. Oddział Huta Miedzi „Legnica” 2021-2022.
- 4) „Budowa instalacji pilotażowej do przerobu koncentratu Pb-Zn z PE”, praca zlecona przez KGHM Polska Miedź S.A. Oddział Huta Miedzi „Głogów”; 2021.
- 5) „Wykonanie badań elektrorafinacji miedzi z dostarczonych anod”; praca zlecona przez Uniwersytet Jagielloński; 2019.
- 6) „Opracowanie technologii pozyskiwania proszków oraz nanoproszków miedzi z pyłów wytwarzanych w procesie odzysku miedzi z kabli i przewodów miedzianych”; praca zlecona przez Perge Sp. z o.o.; 2019.

- 7) „Pilot scale tests related to production of nickel(II) sulphate solution of the determined parameters. Testy w skali pilotowej związane z produkcją roztworu siarczanu(VI) niklu(II) o określonych parametrach”; praca zlecona przez Northvolt; 2019.
- 8) „Further pilot scale tests related to production of nickel(II) sulphate solution of the determined parameters. Kontynuacja testów w skali pilotowej związanych z produkcją roztworu siarczanu(VI) niklu(II) o określonych parametrach”; praca zlecona przez Northvolt; 2019.
- 9) „Opracowanie technologii odzysku selenu ze ścieku przemysłowego kwaśnego - część II”; praca zlecona przez KGHM Polska Miedź S.A.; 2018-2019.
- 10) „Opracowanie sposobów obniżania poziomu talu w produktach renowych wytwarzanych w HML i KGHM Metraco - II część”; praca zlecona przez KGHM Metraco i KGHM Polska Miedź S.A. Oddział w Legnicy; 2018.
- 11) „Opracowanie sposobów obniżenia poziomu talu w produktach renowych wytwarzanych w HML i KGHM Metraco”; praca zlecona przez KGHM Metraco i KGHM Polska Miedź S.A. Oddział w Legnicy; 2018.

Wystąpienia konferencyjne związane z tematyką rozprawy doktorskiej

- 1) P. Kowalik, D. Kopyto, W. Simka; Research on the application of a new ionic liquid in copper electrorefining processes; 2nd World Congress on Materials Science and Engineering; 20-21.05.2024; Londyn – komunikat ustny.
- 2) P. Kowalik, W. Simka, D. Kopyto, K. Leszczyńska-Sejda; Inhibitory stosowane w światowych elektrorafineriach miedzi; X Kongres Technologii Chemicznej; 11-14.05.2022; Wrocław – komunikat ustny.
- 3) P. Kowalik, D. Kopyto, A. Chmielarz, K. Leszczyńska-Sejda; Bismuth Influence on the Quality of Copper Cathode in Electrorefining Process; EMC 2021 European Metallurgical Conference; 27-30.06.2021; Salzburg/online – komunikat ustny.
- 4) P. Kowalik, D. Kopyto, W. Simka, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, S. Orda; Metodyka i technika badań procesu elektrorafinacji miedzi stosowane w Łukasiewicz-IMN; IX Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna EUREKA; 10.06.2021; online – komunikat ustny.
- 5) P. Kowalik, W. Simka, D. Kopyto; Deep Eutectic Solvents as inhibitors of copper electrodeposition; Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Zrozumieć Naukę” V edycja; 25.09.2021; online – poster.
- 6) P. Kowalik, D. Kopyto, W. Simka; Technologia procesu elektrorafinacji miedzi; XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 24-27.03.2022; online – komunikat ustny.
- 7) P. Kowalik, D. Kopyto, S. Orda; Wpływ zawartości bizmutu w anodach i elektrolicie na proces elektrorafinacji miedzi; XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 25-28.03.2021; online – komunikat ustny.
- 8) P. Kowalik, D. Kopyto, S. Orda, M. Ciszewski, K. Leszczyńska-Sejda; Badania zastosowania nowej cieczy jonowej w procesach elektrorafinacji miedzi;

XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 23-26.03.2023; Lublin/online – komunikat ustny.

- 9) P. Kowalik, D. Kopyto, W. Simka; Optymalizacja procesu elektorafinacji miedzi poprzez zastosowanie nowych zestawów inhibitorów; XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2024 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 21-24.03.2024; Lublin/online – komunikat ustny.
- 10) P. Kowalik, J. Charasińska, D. Kopyto, J. Piątek, G. Benke, G. Pietek; Próby obniżania stężenia bizmutu w elektrolicie miedziowym; 199 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna SITMN, Jubileusz 65-lecia Huty Miedzi "Legnica"; 22-24.06.2019; Karpacz – poster.

Pozostałe wystąpienia konferencyjne

- 1) P. Kowalik, L. Mulawa, M. Ochmański, G. Benke, D. Kopyto, M. Ciszewski, S. Orda, J. Sztandera, K. Pianowska, K. Goc, A. Palmowski, J. Malarz, K. Leszczyńska-Sejda; Badania otrzymywania kwasu renowego(VII) z zastosowaniem elektrodializy; Międzynarodowa Konferencja „Nowe materiały i technologie przetwórstwa metali nieżelaznych; 17-19.04.2023; Kraków – poster.
- 2) P. Kowalik, D. Kopyto, J. Malarz, K. Goc, M. Ciszewski, M. Drzazga, S. Orda, G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda; Badania elektrowydzielania dwuskładnikowych nanoproszków stopowych Ni-Re, Co-Re z roztworów odpadowych; 206 Kwartalna Konferencja Naukowo – Techniczna SITMN; 5-6.06.2023; Wisła – poster.
- 3) P. Kowalik, D. Kopyto, J. Malarz, K. Goc, M. Ciszewski, M. Drzazga, S. Orda, G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda; Badania elektrowydzielania proszków stopowych Ni-Re, Co-Re i Ni-Co-Re z roztworów odpadowych; 207 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna, Jubileusz 70-lecia Huty Miedzi; 27-29.09.2023; Karpacz – poster.
- 4) P. Kowalik, L. Mulawa, M. Ochmański, G. Benke, D. Kopyto, M. Ciszewski, S. Orda, K. Pianowska, K. Goc, A. Palmowski, J. Malarz, K. Leszczyńska-Sejda; Badania otrzymywania związków renu przy wykorzystaniu metody elektrodializy; 207 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna, Jubileusz 70-lecia Huty Miedzi; 27-29.09.2023; Karpacz – poster.
- 5) M. Drzazga, M. Ciszewski, S. Kozłowicz, S. Kulawik, A. Radoń, I. Maj, S. Kasierot, P. Kowalik, K. Goc, K. Klejnowska, W. Mikołajczak; Management of zinc production wastes for recovery of germanium; 1st International Circular Hydrometallurgy Symposium; 9-11.09.2024; Belgia – poster.
- 6) M. Drzazga, M. Ciszewski, S. Kozłowicz, A. Radoń, P. Kowalik, K. Goc, I. Maj, J. Kostrzewa, S. Kulawik, K. Klejnowska, K. Rajczykowski, W. Mikołajczak, K. Leszczyńska-Sejda; Overview of Possibilities for Germanium Recovery from Polish Sources Using Hydrometallurgical Methods; 13th International Conference on Process Hydrometallurgy, Hydroprocess 2021; 4-6.08.2021; online – komunikat ustny.
- 7) K. Leszczyńska-Sejda, P. Kowalik, K. Goc, K. Pianowska, J. Malarz, M. Ciszewski, A. Palmowski, M. Ochmański, M. Babiński, D. Kopyto, G. Benke; Innowacyjne,

hydrometalurgiczne technologie produkcji związków renu z odpadów z recyklingu dedykowane dla przemysłu katalitycznego, elektromobilnego, lotniczego i obronnego; Międzynarodowa Konferencja „Nowe materiały i technologie przetwórstwa metali nieżelaznych; 17-19.04.2023; Kraków – poster.

- 8) S. Orda, M. Drzazga, G. Benke, P. Kowalik, D. Kopyto, M. Ciszewski, K. Leszczyńska-Sejda; Analiza wpływu soli amonowych na krystalizację renianu(VII) amonu miedzi; XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 23-26.03.2023; Lublin/online – komunikat ustny.
- 9) J. Malarz, K. Goc, M. Babiński, G. Benke, D. Kopyto, K. Pianowska, P. Kowalik, M. Ciszewski, M. Drzazga, K. Leszczyńska-Sejda; Otrzymywanie nanorenianu(VII) amonu z odpadów pochodzących z recyklingu; XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; 23-26.03.2023; Lublin/online – komunikat ustny.
- 10) S. Kozłowicz, M. Drzazga, I. Maj, J. Kostrzewa, M. Ciszewski, P. Kowalik, K. Goc, S. Kulawik, K. Klejnowska, K. Rajczykowski, W. Mikołajczak, A. Radoń; Oznaczanie germanu w materiałach odpadowych pochodzących z polskich hut cynku; Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, 06-07.09.2021, Białystok – komunikat ustny.