

Z tradycji hutniczych na ziemi kieleckiej. Metoda Łaszczyńskiego otrzymywania miedzi drogą elektrolizy

Wprowadzenie

W historii ludzkości po epoce kamienia nastąpiła trwająca do chwili obecnej era metali, w której wyróżnia się:

- wiek miedzi (3500 lat p.n.e.),
- wiek brązu (Babilon 3000 lat p.n.e., Egipt 1750 lat p.n.e.),
- wiek żelaza (1200 lat p.n.e. – trwający do dzisiaj).

Miedź (cuprum), która zapoczątkowała erę metali w/g Pliniusza, przyjęła nazwę od wyspy Cypr, na której złoża rud miedzi znane już były za czasów Homera. Jest metalem plastycznym, o barwie czerwono-różowej w stanie stałym, natomiast w fazie ciekłej, powyżej temperatury topnienia 1083 °C (1356 K), przyjmuje kolor seledynowo-zielony, charakteryzuje się też doskonałym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym. Jest podstawowym składnikiem wielu stopów (brązy, mosiądze, spiże, nikielina, konstantan), niezbędnych w różnych dziedzinach techniki. Stanowi podstawę rozwoju cywilizacyjnego i gospodarczego współczesnego świata.

Ze względu na łatwość tworzenia stopów alchemicy nadali miedzi przydomek „veneris”. Interesujący jest w tym przypadku cytat z pierwszych wykładów z metalurgii prof. Jaśkiewicza (1783-1787): „... *Miedź jest to metal doskonały, koloru czerwonego, ułyskującego się, któremu alchemicy nadali nazwisko yeneris z przyczyny iż łatwo się jednoczyć daje z wielu innymi metalami ...*”.

Hutnictwo miedzi na ziemiach polskich związane było ze złożami w Tatrach, Górach Świętokrzyskich, Kaczawskich i Łomnickich. W Tatrach eksploatowano rudy w Dolinie Kościeliskiej (do początku XIX w.) i Ornaku (wzmianki pochodzą z XV w.).

Również w Mogile k. Krakowa działała w okresie 1468-1496 huta miedzi, opierając się o dużą aktywność hutniczą zakonu Cystersów. W późniejszym czasie produkcja miedzi rozwijała się tam za czasów panowania Stefana Batorego (lata 1576-1586). Miedź wytwarzano wówczas z siarczkowych rud sprowadzanych z Węgier.

Z kolei tradycja hutnictwa miedzi na Dolnym Śląsku wiąże się z dwoma rejonami występowania rud miedzi: Miedzianką (od XIV w. do XVIII w.) i Złotoryją (od XV w.), gdzie nadal eksploatowane są złoża rud miedzi.

Początki działalności hutnictwa miedzi w Górach Świętokrzyskich sięgają XI w. Produkcja oparta była na rudach miedzi wydobywanych w Miedzianej Górze i Miedziance (Huty w Białogonie i Niewachlowie). W XIX w. produkowano tam około 50 ton (Mg) miedzi hutniczej rocznie.

Interesującą jest wzmianka z 1645 r., przywołana w monografii Jana Pazdura o Zakładach Metalowych w Białogonie: „Największe znaczenie dla górnictwa i hutnictwa metali nieżelaznych koło Kielc w owym czasie miało przybycie z Chęcín gwardków konieckich, którzy kosztem wielkim zbudowali na starwie białogońskim hutę ołowiu i miedzi, mogącą uchodzić za nowoczesną z punktu widzenia ówczesnej techniki (posiadała 3 piece, w których topiono i oczyszczano rudy ołowiu i miedzi)”.

Za czasów Stanisława Staszica przeprowadzono modernizację huty i stosowanych w niej procesów pirometalurgicznych.

Wśród faktów historycznych, związanych z górnictwem i hutnictwem w naszym kraju, wymienić należy ważny reskrypt króla Stanisława Augusta Poniatowskiego z 1792 r. powołujący Komisję Kruszcową, uważaną za pierwsze ministerstwo przemysłu górniczego i hutniczego w Europie. Dokument ten świadczy o tendencjach rozwojowych i organizacyjnych górnictwa i hutnictwa w Polsce i ich perspektywicznym efekcie gospodarczym dla państwa.

W okresie Królestwa Polskiego, za czasów działalności Stanisława Staszica (lata 1816–1828), podjęto dalszą eksploatację rud miedzi w Miedzianej Górze, którą przerabiano w hucie Aleksandra w Białogonie. Wyprodukowano w tym czasie ponad 300 ton (Mg) miedzi.

Na początku XX w. Łaszczyński uruchomił w Miedziance k. Chęcín zakład elektrolizy do przerobu rud miedzi według opracowanej przez siebie technologii.

Z kolei w okresie międzywojennym w 1919 r. w dzielnicy Poznania Rudnicze uruchomiono hutę miedzi (Wielkopolska Huta Miedzi), w której przerabiano drogą ogniową miedzionośne półprodukty. Huta posiadała następujące oddziały produkcyjne: piec szybowy, konwertory, piec rafinacyjny i elektrolityczną rafinację. Miesięczna produkcja wyniosła około 90 ton (Mg) miedzi elektrolitycznej. Produkcję zatrzymano w 1925 r.

W okresie powojennym nastąpił dynamiczny rozwój hutnictwa miedzi dzięki odkryciu w 1957 r. przez Jana Wyżykowskiego bogatych złóż rud miedzi w rejonie Lubińskiego-Głogowskim. Miedz stała się jednym z bogactw narodowych. Jeszcze przed odkryciem złóż miedzi w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM) uruchomiono w 1949 r. w Zakładach Cynkowych w Szopienicach wydział elektrolitycznej rafinacji miedzi (roczna produkcja około 10 000 ton (Mg), natomiast w Zakładach Hutniczo-Przetwórczych Metali Nieżelaznych „Hutmen” we Wrocławiu przerób miedzionośnych złomów (1959 r.).

W 1951 r. wybudowano pilotowy zakład miedzi „Huta Ogniowa Miedzi” (HOM) przy Zakładach Cynkowych „Trzebinia” w Trzebinii, będący kuźnią kadr hutników miedzi, uruchamiających w 1959 r. Hutę Miedzi w Legnicy.

Proces technologiczny w Hucie Miedzi składał się z trzech etapów:

- brykietowania koncentratów miedzi,
- wytapiania kamienia miedziowego w piecu szybowym,
- konwertorowania (świeżenia) kamienia miedziowego (4-y konwertory).

Miedzionośny wsad stanowił koncentrat miedzi z rud z kopalni: „Lena”, „Konrad”, „Nowy Kościół”.

Punktem zwrotnym w dziejach polskiego przemysłu miedziowego było odkrycie nowych złóż. Nastąpiła rozbudowa Huty Miedzi w Legnicy, budowa Huty Miedzi „Głogów I” (uruchomienie w 1971 r.), Huty Miedzi „Głogów II” (proces zawiesinowy, 1978 r.) i Huty „Cedynia” w Orsku (1979 r. – produkcja miedzianej walcówki).

Aktualnie roczna produkcja miedzi w Polsce kształtuje się na poziomie 500 000 t (Mg). Dzięki złóżom rud miedzi (zawierającym też srebro) w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM) nasz kraj jest jednym z głównych producentów miedzi i srebra w Europie i na świecie.

Metoda Łaszczyńskiego

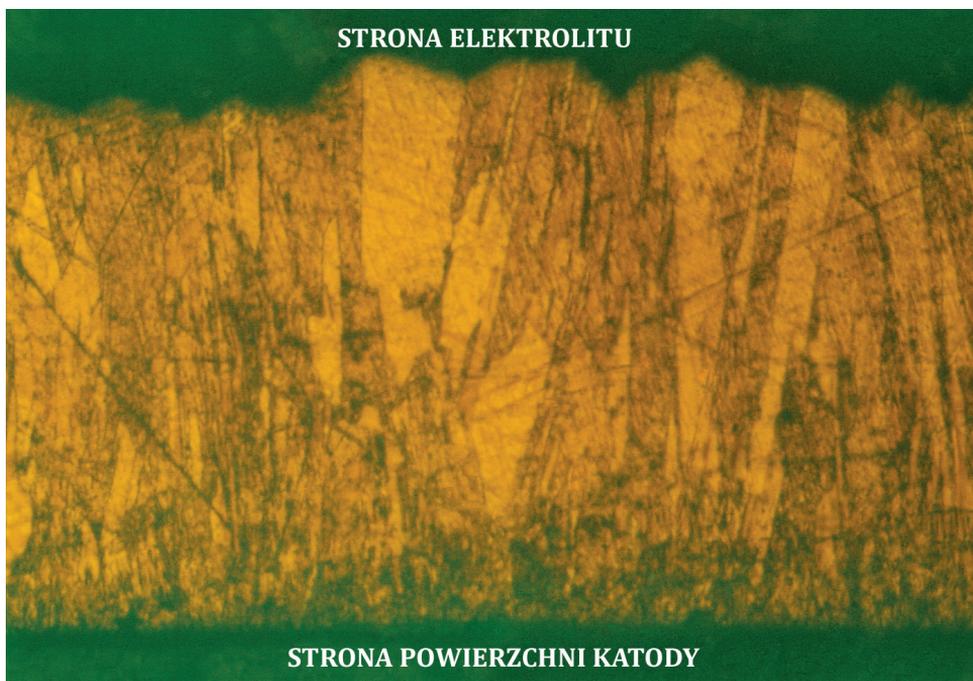
Wybitny wynalazca Stanisław Ignacy Łaszczyński studiował chemię na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie, jak również na Uniwersytecie Humboldta w Berlinie, gdzie uzyskał tytuł doktora filozofii. Po studiach pracował w Wiedniu w firmie Siemens-Halske, a następnie wspólnie z bratem Bolesławem Pawłem (chemikiem, posiadającym tytuł doktora Uniwersytetu Ludwika Maksymiliana w Monachium, autora opracowania o złożu rud miedzi (1898 r.) w Miedziance k. Chęciny), podjął działania związane z przemysłową eksploatacją miedziotlenkowych rud w Miedziance. Z bratem Bolesławem założył Towarzystwo Akcyjne „Zofia”, które zajęło się produkcją miedzi.

Złoża rud miedzi w Miedziance posiadały charakter polimetaliczny. Poza głównym składnikiem - miedzią występowały w nich domieszki innych metali, m.in. ołów, cynk, nikiel, żelazo i srebro.

Jeszcze w okresie I wojny światowej wydobywano tutaj trzy rodzaje rud, a mianowicie:

- rudy krasowe-szczelinowe o zawartości 30+60% miedzi,
- rudy ziarniste zawierające 15+50% miedzi,
- rudy w formie żył w wapieniach o wysokiej zawartości miedzi.

W znacznych ilościach występują w nich barwne uwodnione węglany miedzi - malachit i azuryt. W Miedziance wydobywano kawały rudy, ważące po kilkadziesiąt funtów, zawierające około 70% miedzi.



Ryc. 1. Mikrofotografia barwna przekroju poprzecznego warstwy osadu katodowego miedzi. Obserwacja przy powiększeniu 63x.

Uzyskanie patentu w 1906 r. na Uniwersytecie Humboldta w Berlinie, dotyczące metody elektrolitycznego otrzymywania metali pt. „Sposób elektrolitycznego otrzymywania metali szczególnie miedzi i cynku z ich rud za pomocą anod nierozpuszczalnych”, Łaszczyński poprzedził badaniami przeprowadzonymi w uruchomionym zakładzie elektrolizy w Papierni, do przerobu rud miedzi z kopalni w Miedziance (kopalnia w Miedziance i zakład elektrolizy w Papierni nosiły nazwę Zakładu Bolesławieckiego). W zakładzie elektrolizy pracowały 4-y elektrolizery o pojemności 1m³, z umieszczonymi 9 anodami z blachy ołowiowej i 8 katodami w postaci cienkich podkładek miedzianych (lub z blachy ze stali kwasoodpornej).

Opatentowana metoda otrzymywania miedzi drogą elektrolizy obejmowało dwa etapy technologiczne:

1) ługowanie rozdrobnionej rudy tlenowej (zawierającej miedzionośny minerał malachit) wodnym roztworem kwasu siarkowego (w praktyce wykorzystuje się zużyty elektrolit z procesu elektrolizy),

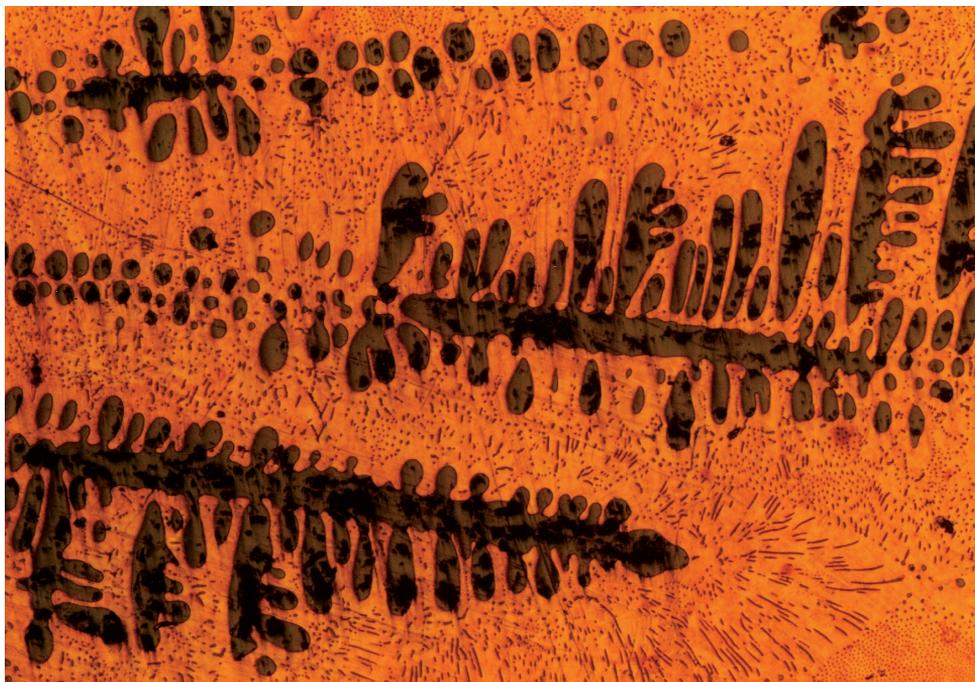
2) elektrolizy otrzymanego po ługowaniu roztworu, zawierającego CuSO₄, przeprowadzonej przy zastosowaniu nierozpuszczalnych anod ołowianych.

Skład wyjściowego elektrolitu przedstawiał się następująco:

40-60 g CuSO₄/l

30-50 g H₂SO₄/l

Przebieg procesu elektrolizy ilustruje następująca reakcja:



Ryc. 2. Mikrofotografia barwna wysoko utlenionej miedzi o zawartości powyżej 0,39% tlenu (z procesu ogniowej rafinacji). Widoczne charakterystyczne dendryty Cu₂O. Obserwacja przy powiększeniu 250x.

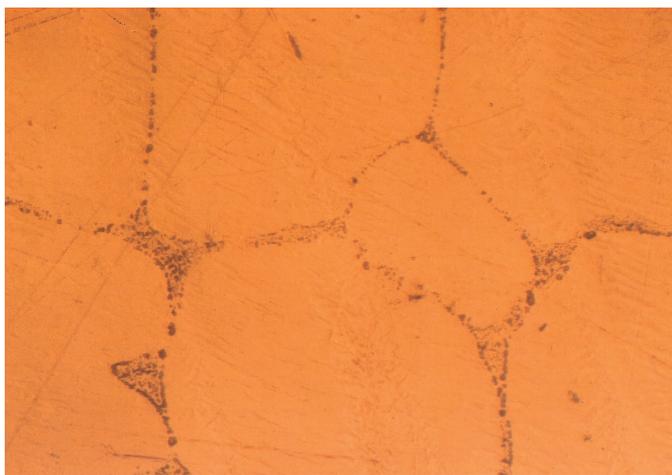


Ryc. 3. Mikrofotografia barwna miedzi anodowej (po procesie ogniowej rafinacji) o zawartości około 0,2% tlenu. Widoczne krystality miedzi. Obserwacja przy powiększeniu 500x.

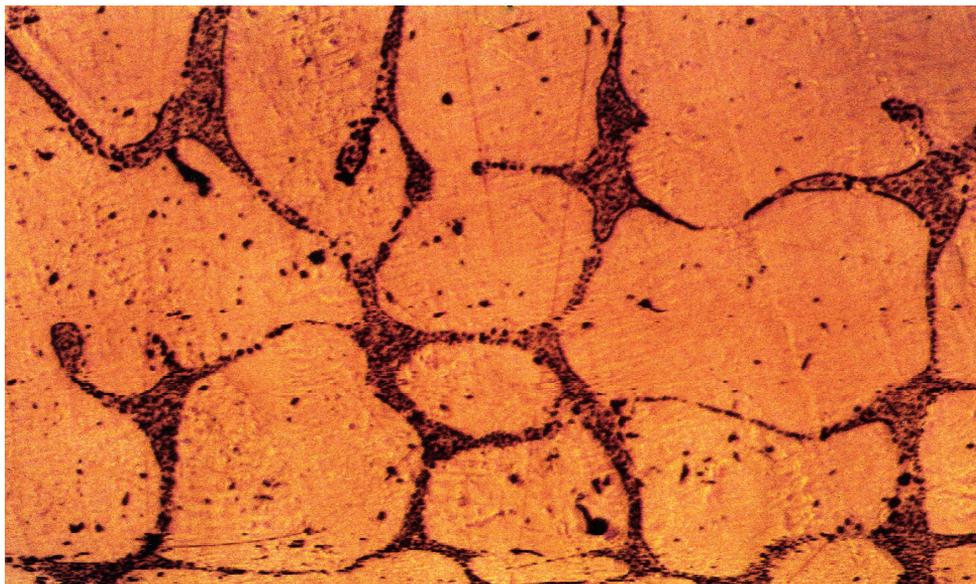
Na katodzie wydzie-
la się metaliczna miedź, na
anodzie tlen, a zakwasze-
nie elektrolitu (roztworu)
w miarę wydzielania miedzi
systematycznie rośnie,
natomiast koncentracja miedzi
maleje.

Wydzieloną na katodzie
miedź (w postaci osadu
katodowego) przetapia się
różnymi sposobami w celu
otrzymania metalu o okre-
ślonej jakości, w postaci
wlewka, w zależności od
wymagań technologicz-
nych. Na Ryc. 1 przedsta-
wiono strukturę przekroju

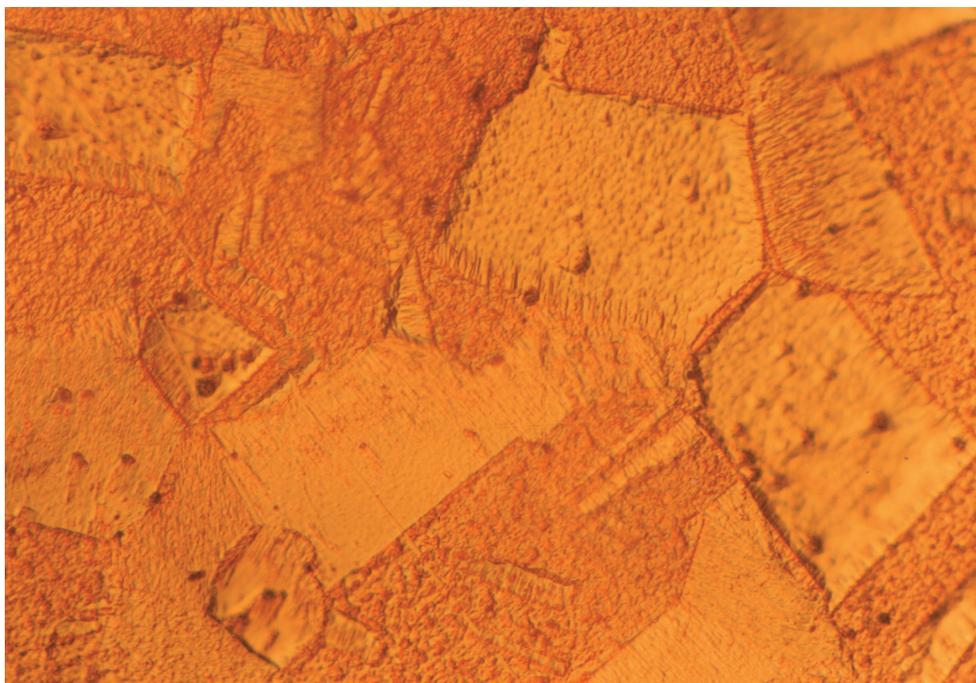
poprzącznego osadu katodowego miedzi. Natomiast na Ryc. 2-6 barwne mikrofotografie
zmieniającej się struktury, spowodowanej różną zawartością tlenu oraz strukturę miedzi
beztlenowej topionej w próżni.



Ryc. 4. Mikrofotografia barwna miedzi po przetopieniu osadu katodowego (katod) o zawartości około 0,01% tlenu. Na granicach krystalitów miedzi występuje eutektyka Cu - Cu₂O. Obserwacja przy powiększeniu 500x.



Ryc. 5. Mikrofotografia barwna miedzi po przetopieniu katod zawierająca około 0,02% tlenu. Na granicach krystalitów miedzi występuje eutektyka Cu – Cu₂O. Obserwacja przy powiększeniu 250x.



Ryc. 6. Mikrofotografia barwna miedzi beztlenowej (topionej w próżni). Obserwacja przy powiększeniu 250x.

Ponadto w Zał. nr 1 przedstawiono nazwiska wybitnych ludzi związanych z historią rozwoju hutnictwa na ziemiach polskich.

Konkluzja

Aktualnie około 16% światowej produkcji miedzi wytwarza się metodą elektrolizy opracowaną przez Stanisława Łaszczyńskiego. Spełniła się również wybiegająca w przyszłość, wyrażona przez Stanisława Staszica, wizja rozbudowy gospodarczej kraju, dzięki dynamicznemu rozwojowi przemysłu miedziowego w Polsce, zgodnie z symboliczną treścią napisu na Medalu „Huty Aleksandra” w Białogonie:

„I kruszcom Polski zajaśniało słońce”.

Bibliografia

Hutnictwo na ziemiach polskich, SITPH, Katowice 1992.

J. JAŚKIEWICZ, *Metalurgia, Wykłady 1783-1787*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1969.

W. RÓŻAŃSKI, Z. WÓJCIK, *Protokoły Posiedzeń Komisji Kruszcowej 1782-1787*, Kraków-Kielce 1987.

J. PAZDUR, *Zakłady metalowe w Białogonie 1614-1914*, Ossolineum 1957.

Monografia KGHM Polska Miedź SA, cz. VI, *Hutnictwo*, Lubin 1996.

T. KARWAN, *HOM (Huta Ogniowa Miedzi) – 1951-1960, Zakład pilotowy krajowego hutnictwa miedzi*, (opracowanie niepublikowane), Kraków-Szczyrk 2010.

Z. WÓJCIK, *Studia z dziejów rozpoznania bogactw mineralnych regionu świętokrzyskiego*, Kielce 1997.

A. REMBALSKI, *Tradycje kruszcowe ziemi kieleckiej. Dr Stanisław Łaszczyński autor patentu otrzymywania miedzi metodą elektrolityczną (1906 r.)*, folder, Kielce 2010.

Załącznik 1

Wybitni ludzie związani z historią rozwoju hutnictwa na ziemiach polskich

GEORGIUS AGRICOLA (1494-1555)

Autor dzieła *De re metallica, zawierającego opis „polskiego sposobu wytapiania ołowiu”*.

WALENTY ROŹDZIĘŃSKI (1560-1622)

Autor dzieła *Officina ferraria abo Huta y warstat z kuźniami szlachetnego dzieła żelaznego*.

JAN DOMINIK PIOTR JAŚKIEWICZ (1749-1809)

Przyrodnik, lekarz, mineralog, prof. UJ. Autor oryginalnych wykładów z metalurgii (1783-1787) w Szkole Głównej Koronnej i Uniwersytecie Jagiellońskim.

JAN CHRISTIAN RUBERG (1751-1807)

Twórca górnośląskiego przemysłu cynkowego.

STANISŁAW STASZIC (1755-1826)

Wszechstronnie wykształcony, ksiądz, geolog, górnik, hutnik, wybitny organizator przemysłu górniczego-hutniczego na ziemiach polskich, naukowiec, społecznik. Napisał dzieło

O ziemiordztwie Karpatów i innych gór i równin Polski (zawierające pierwszą mapę geologiczną Polski).

STANISŁAW IGNACY ŁASZCZYŃSKI (1872-1939)

Twórca metody otrzymywania miedzi drogą elektrolizy.

MIECZYŚLAW RADWAN (1889-1968)

Wybitny historyk hutnictwa na ziemiach polskich, inicjator badań procesu wytapiania żelaza w dymarkach.

From the smelting tradition in the Kielce region. Łaszczyński's method of obtaining copper by way of electrolysis

Summary

The article presents the development of smelting on Polish grounds in the scope of metallurgy of copper with particular consideration of the area of the Świętokrzyskie Mountains. The meaning of Komisja Kruszcowa [Metals Commission] appointed by the king Stanisław II August Poniatowski (1792), considered as the first ministry of mining and smelting in Europe, was emphasized. In turn, in the years 1816-1828, in the time of the Kingdom of Poland, the activity of the genius Stanisław Staszic was highlighted, in the scope of economic development of the country, especially in the areas of mining and smelting. At the beginning of XX century, an outstanding inventor, an inhabitant of Kielce, Stanisław Łaszczyński, patented in 1906 at the Humboldt University in Berlin the method of obtaining metals under the title: "The way of electrolytic obtaining of metals, particularly copper and zinc from their ores by means of insoluble anodes", as a result of the conducted research on the processing of copper from Miedzianki near Chęciny in the electrolysis plant in paper mill ("Bolesławiecki Plant"). It must be emphasized that at present approx. 16% of the world production of copper is made by Łaszczyński's method. An important fact was also mentioned that after war, thanks to Jan Wyżykowski's discovery in 1957 of the rich copper deposits in the region of Legnica-Głogów Copper District (LGOM), there appeared a dynamic growth of the copper industry in Poland, that became one of the leading producers of that precious metal in Europe and in the world.