



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C25C 1/12

Zgłoszono: 01.12.81 (P. 234063)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.09.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984



Twórcy wynalazku: Jan Kamiński, Stanisław Szczepaniak, Czesław Mazanek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób elektrorafinacji miedzi hutniczej

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrorafinacji miedzi hutniczej zapewniający otrzymanie miedzi o znacznie zmniejszonej zawartości siarki przy zwiększonej gęstości prądu nawet do 600 A/m².

Powszechnie znane i stosowane w procesach elektrorafinacji miedzi, elektrolity oparte są na roztworze wodnym siarczanu miedzi i kwasu siarkowego, zawierają jako dodatki zestaw inhibitorów złożony z tiomocznika, kolagenu w postaci kleju stolarskiego i jonów chlorkowych pochodzących głównie z chlorku sodu. Elektrolit ten pozwala na prowadzenie procesu elektrorafinacji przy gęstości prądu tylko do 280 A/m². Ponadto tiomocznik zawierający siarkę powoduje zanieczyszczenie nią miedzi katodowej.

Inny znany elektrolit, oprócz składników podstawowych, zawiera jako dodatki, łącznie co najmniej dwie grupy inhibitorów. Pierwszą grupę stanowią klej stolarski, benzotriazol, indol. Drugą grupę stanowią polialkohol winylowy i jony chlorkowe. Wspólne działanie tych dodatków w elektrolizie umożliwia uzyskanie dobrych jakościowo osadów, ale tylko w zakresie gęstości prądu od 250 do 400 A/m². Ponadto niektóre składniki, takie jak polialkohol winylowy, benzotriazol, indol są trudno dostępne.

Wynalazek dotyczy sposobu elektrorafinacji w elektrolizie składającym się z siarczanu miedzi, kwasu siarkowego, jonów chlorkowych oraz dodatków wybłyszczających.

Istota wynalazku polega na tym, że jako dodatki wybłyszczające stosuje się jednocześnie zespół co najmniej trzech grup związków chemicznych, z których pierwszą grupę w ilości od 0,001 do 1 kg/m³ stanowią związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 1, na którym R oznacza alkil o 2–8 atomach węgla, benzyl, glikol i/lub poliglikol, n jest liczbą całkowitą od 10 do 1000; drugą grupę, w ilości od 0,001 do 1 kg/m³, stanowią związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 2, na którym R₁ i R₂ oznaczają atom wodoru, grupę nitrową, rodnik alkilowy albo alkoksylowy od 1–10 atomach węgla, Ar oznacza resztę benzenową, naftalenową, dwufenylową, n oznacza liczbę całkowitą od 6 do 50, trzecią grupę związków, w ilości od 0,00001 do 0,1 kg/m³, stanowią produkty kondensacji epihalogenohydryny z benzylopoliaminą o ogólnym wzorze Ar NHC₂H₄nNH₂, gdzie Ar oznacza benzyl, n jest liczbą całkowitą od 1 do 6.

Elektrorafinację miedzi prowadzi się w typowych elektrolizerach np. typu skrzyniowego, w przedziale temperatur od 300 do 340 K, korzystnie 330 ± 5 K.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania elektrolitu według wynalazku jest osadzanie miedzi plastycznej, zwartej, o minimalnej zawartości siarki i to przy dużej gęstości prądu. Stosowane zaś dodatki wybłyszczające są stabilne i komponowane z łatwo dostępnych składników. Ich obecność w elektrolicie zwiększa wydajność miedzi z wanny elektrolitycznej nawet o 100%.

Przedmiot wynalazku ilustrują przykładowe składniki elektrolitów do elektrorafinacji miedzi.

Przykład I.

Siarczan miedziowy pięciowodny	100 kg/m ³
Kwas siarkowy stężony	100 kg/m ³
Chlorek sodu	35 kg/m ³
Żywica mocznikowo-formaldehidowa eteryfikowana alkoholem izobutylovym	70 g/m ³
Nonylofenol oksyetylowany 10 molami tlenu etylenu	20 g/m ³
Produkt reakcji N-benzylodwuetylenotrójaminy z epichlorohydryną w stosunku molowym 1 : 1	10 g/m ³

Przygotowany w ten sposób elektrolit wprowadzono do elektrolizera z ciągłą cyrkulacją elektrolitu i prowadzono proces elektrorafinacji przy gęstości prądu 500 A/m² w temperaturze 330–335 K. Otrzymana elektrorafinowana miedź charakteryzuje się podwyższoną czystością, drobnoziarnistą strukturą, równą powierzchnią i minimalną zawartością siarki.

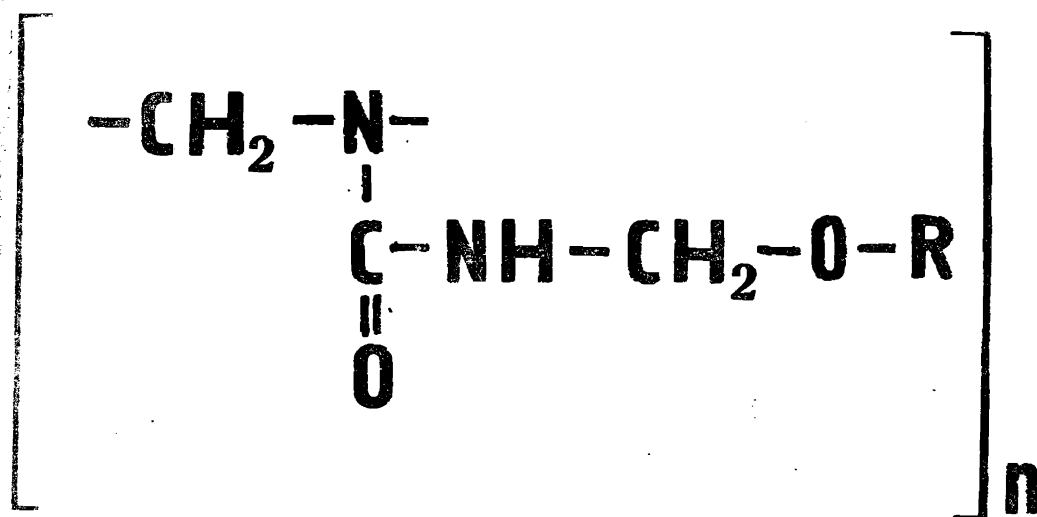
Przykład II.

Siarczan miedziowy pięciowodny	200 kg/m ³
Kwas siarkowy stężony	200 kg/m ³
Chlorek sodu	170 g/m ³
Żywica mocznikowo-formaldehidowa eteryfikowana alkoholem benzylovym	50 g/m ³
β-naftol oksyetylowany 6 molami tlenu etylenu	100 g/m ³
Produkt reakcji N-benzylodwuetylenodwuaminy z epibromohydryną w stosunku molowym 2 : 3	20 g/m ³

Elektrolit został przetestowany jak w przykładzie I przy gęstości prądu 600 A/m². Uzyskano zwartą plastyczną, o dobrej czystości miedź elektrolityczną, która doskonale nadaje się do nowej technologii walcowania miedzi bezwlewkowej. Szybkość osadzania miedzi w przykładach I i II jest dwukrotnie większa niż w dotychczasowych elektrolitach przemysłowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób elektrorafinacji miedzi hutniczej w elektrolicie zawierającym siarczan miedzi, kwas siarkowy, jony chlorkowe oraz substancje wybłyszczające, **znamienny tym**, że jako substancje wybłyszczające stosuje się jednocześnie zespół co najmniej trzech grup związków chemicznych, z których pierwszą grupę, w ilości od 0,001 do 1 kg/m³, stanowią związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 1, na którym R oznacza alkil o 2–8 atomach węgla, benzyl, glikol i/lub poliglikol, n jest liczbą całkowitą od 10 do 1000; drugą grupę, w ilości od 0,001 do 1 kg/m³, stanowią związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 2, na którym R₁ i R₂ oznaczają atom wodoru, grupę nitrową, rodnik alilowy albo alkoksylowy o od 1 do 10 atomach węgla, Ar oznacza resztę benzenową, naftalenową, dwufenylovą, n oznacza liczbę całkowitą od 6 do 50; trzecią grupę w ilości od 0,00001 do 0,1 kg/m³, stanowią produkty kondensacji epihalogenohydryny z benzylopoliaminą o ogólnym wzorze Ar(NHC₂H₄)_nNH₂, gdzie Ar oznacza benzyl, n jest liczbą całkowitą od 1 do 6.



Wzór 1



Wzór 2