



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

83886

C (11) Patentti -grönt löv
Patent -utläggning 10 00 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 25C 1/12, 7/06

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	872805
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.06.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	24.06.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.12.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

25.06.86 FR 8609409 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Compagnie Generale d'Electrolyse du Palais**, 10, rue du General Foy, Paris, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Savajols, Armand**, 33, rue Pierre Brossolette, Le Palais Sur Vienne, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä elektrolyyttiseen raffinointiin käytettävän laitteiston seisauttamiseen ja uudelleenkäynnistämiseen
Förfarande för stoppande och återstartande av en elektrolytisk raffineringsanläggning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 37880 (C 25B 9/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä kuparin elektrolyyttiseen raffinointiin tarkoitettua allassarjan enemmän tai vähemmän pidennetyksi seisauttamiseksi ja uudelleenkäynnistämiseksi.

Menetelmässä seisautusta valmistellaan alentamalla elektrolyyttiliuoksen Cu^{2+} -pitoisuutta, säätämällä li-säaineiden lisäystä, elektrolyytin pinnan korkeutta ja antamalla CuSO_4 :n kiteytyä hitaasti hyvin hienojakoisiksi kiteiksi; myöhemmin tapahtuvassa uudelleenkäynnistyksessä elektrolyyttiä aletaan taas kierrättää, sitä lämmitetään vähitellen, elektrolyysin sähkövirran voimakkuutta lisätään progressiivisesti ja lisäaineiden lisäys aloitetaan taas.

Keksinnön mukaista menetelmää käyttämällä saadaan puhdistettua kuparin kerrostumia, joiden laatu on kaupallista heti ensimmäisen puhdistuskerran jälkeen.

Föremål för uppfinningen är ett förfarande för genomförande av kortare eller längre driftsavbrott hos och återigångsättning av serier av behållare avsedda för elektrolytisk raffinering av koppar.

Förfarandet innebär att driftsavbrottet förbereds genom minskning av andelen Cu^{2+} -joner i elektrolyten, kontroll av tillsatsmedlen, reglering av elektrolytnivån och långsam utkristallisering av CuSO_4 i form av mycket fina kristaller; påföljande återigångsättning innefattar återupprättande av elektrolytcirkulationen med tilltagande uppvärmning, tilltagande ökning av elektrolysens strömstyrka och återinsättning av tillsatsmedel.

Användning av förfarandet enligt uppfinningen gör det möjligt att erhålla utfällningar av raffinerat koppar av kommersiell kvalitet genast efter första raffineringen.

Menetelmä elektrolyyttiseen raffinointiin käytettävän laitteiston seisauttamiseen ja uudelleenkäynnistämiseen

Keksinnön kohteena on menetelmä kuparin elektrolyyttiseen raffinointiin käytettävän laitteiston pidennettyyn seisauttamiseen ja myöhemmin suoritettavaan uudelleenkäynnistykseen, jossa menetelmässä kuparin puhdistamiseen käytetyissä altaissa saadaan kaupallista laatua olevaa kuparia heti ensimmäisellä puhdistuskerralla uudelleenkäynnistytksen jälkeen.

Suurin osa kuparista, joka on tarkoitettu käytettäväksi sähkö- ja elektroniikkateollisuudessa, raffinoidaan niin, että sen puhtausaste on vähintään 99,90 % (ns. HC-laatu: high conductivity, läh. johtokupari). Tämä jalostus, jonka avulla saadaan poistetuksi tavallisimmat epäpuhtaudet kuten Ag, As, Au, Pb, Ni, Co, Sn, Se, Te, Zn, Bi ja Fe, suoritetaan elektrolyysillä liukenevaa anodia käyttäen elektrolyytissä, jossa on kuparisulfaattia ja rikkihappoa, lämpötila noin 60 °C lisälämmityksen ansiosta ja virran tiheys noin 300 A/m². Osa epäpuhtauksista siirtyy anodiliejuun (Ag, Au, Pb, Sn, Se, Te jne), osa taas, kuten Ni, As ja Co pysyvät liuennaina elektrolyyttiin ja vain kupari kerrostuu katodille kuparin puhtausasteen ollessa jopa 99,95 %. Katodille kerrostuvan kuparin laatu paranee huomattavasti kun elektrolyyttiin saatetaan jatkuvalla syötöllä orgaanisia aineita, erityisesti gelatiinia ja tio-

karbamidia tai klooria (HCl:n muodossa).

Puhdistettava raakakupari saatetaan altaisiin usean senttimetrin paksuisien anodilaattojen muodossa; niiden elinikä voi olla esimerkiksi kolmisen viikkoa.

Puhdistunut kupari asettuu ohuille katodilaatoille (ns. siemenlevyt) paksuna tiiviinä kerrostumana, jonka läpimitä kasvaa jatkuvasti. Kun anodien elinikä on noin puolessa (esimerkiksi 10 päivän kuluttua), katodit nostetaan altaasta ja siemenlevyt uudistetaan. Käytetyt anodit pannaan uudestaan kiertoon valimoon.

Katodilevyt saadaan elektrolyysin erityisissä altaissa (ns. emälevyaltaat) joissa katodit ovat valssattuja kuparilevyjä (emälevyjä), joiden molemmille puolille synnytetään ohut (0,8 mm) kuparikerros.

Noin kahdenkymmenen tunnin altaassaolon jälkeen kerrostuma irrotetaan (ns. strippaus) ja saadaan ohuita levyjä, jotka tasoitetaan ja kiinnitetään niin, että ne voidaan ripustaa altaisiin.

Elektrolyyttiliuosta kierrätetään altaissa. Nesteet tulevat altaisiin etupäästä alhaalta ja poistuvat takapäästä ylhäältä. Lämpötilaa pidetään yllä höyrylämmityksellä, sillä Joule-Thomsonin efekti ei elektrolyysin heikon jännitteen (n. 0,3 voltia) vuoksi riitä pitämään yllä kylvyn

optimaalista lämpötilaa, 50- 60 °C.

Lisäksi varataan käyttöön ns. kuparipoistoaltaita.

Elektrolyysin aikana elektrolyyttiin alkaa kerääntyä liukenevia epäpuhtauksia (Ni, As) ja kuparisulfaatin pitoisuus kasvaa. Jotta elektrolyysi onnistuisi, kylvyn kuparipitoisuuden on pysyttävä tietyllä tasolla (40-45 g/l Cu) eikä epäpuhtauksien pitoisuuskään saa nousta tietyn tason yläpuolelle (10 g/l As ja Ni). Elektrolyyttiliuosta joudutaan siis jatkuvasti puhdistamaan ja säätämään sen Cu-pitoisuutta.

Sen vuoksi elektrolyytin kokonaismäärästä poistetaan joka päivä tietty osa, esimerkiksi 2 %, joka sitten puhdistetaan.

Ensimmäisessä allasryhmässä kupari erotetaan elektrolyysillä liukenematonta anodia käyttäen (lyijyanodi, josta 6 % on antimonia). Se on kuparipoistoa. Saadaan ei-kauvallista laatua olevia katodeita, jotka pannaan uudestaan kiertoon valimoon anodilevyjen aikaansaamiseksi.

Toisissa altaissa suoritetaan arsenikin ja sen jälkeen nikkelin poisto.

Kuparin elektrolyyttiseen raffinointiin tarkoitettu laitteisto toimii keskeytymättömästi. Silloin tällöin tulee kuitenkin seisahduksia, niin suunniteltuja kuin tahatto-

miakin: sähkön syöttö saattaa katketa, tasasuuntaajaan saattaa tulla häiriö tai tapahtuu jokin muu tekninen tai inhimillinen virhe.

On tunnettua, että pitkittyneen täydellisen seisokin jälkeen elektrolyyttiseen raffinointiin käytettävien laitteiden uudellenkäynnistys on hyvin ongelmallista, ja että huolimatta kaikista varotoimenpiteistä ensimmäiseltä katodijaksolta saatava tuote on heikkolaatuista ja joudutaan ilman muuta kierrättämään uudestaan valimoon, mikä tietysti on käyttäjälle huomattava taloudellinen tappio.

Tämän keksinnön kohteena onkin menetelmä elektrolyysilaitteiden pidennettyyn seisautukseen ja myöhemmin suoritettavaan uudelleenkäynnistykseen, jolla menetelmällä saadaan aikaan kauppalaatua olevaa puhdistettua kuparia heti ensimmäisen katodijakson jälkeen kaiken tapahtuessa olosuhteissa, jotka ovat turvalliset sekä työntekijöitä että laitteistoa ajatellen.

Menetelmä on tunnettu seuraavista vaiheista.

A SEISAUTUS

1. Mikäli seisautus on suunniteltu, on parasta laskea hieman jo muutamaa päivää aikaisemmin elektrolyytin kuparipitoisuutta. Normaalin pitoisuuden ollessa esimerkiksi 45 g Cu^{2+} litraa kohden, pitoisuus lasketaan tasolle 40 g/l (joko laimentamalla tai panemalla elektrolyytti altai-

siin, joissa on liukenematon anodi esimerkiksi kovalyijys-
tä), näin erottunut kupari asettuu katodeille, joista se
voidaan kerätä talteen ja lisäksi H_2SO_4 -pitoisuus sääde-
tään noin 180 g:aan per litra. Lisättävien lisäaineitten
(gelatiini, tiokarbamidi, kloori) pitoisuus sen sijaan pi-
detään normaalina aina seisautukseen asti.

2. Elektrolyysivirta, lämmitys ja elektrolyytin kierrätys
pysäytetään kaikki samaan aikaan.

3. Altaista poistetaan imulla elektrolyyttiä niin että
sen taso jokaisessa altaassa sijoittuu hieman katodien
yläreunan alapuolelle. Katodikiskot, joihin altaitten
katodit on kiinnitetty ja joka yhdistää niitä, pestään ve-
dellä. Sen jälkeen kaikki altaat peitetään Nylon^(R) muo-
vikalvolla, joka toimii lämpöeristimenä. Elektrolyytin
annetaan kiteytyä altaisiin.

4. Erilliset kuparinpoistoaltaat irrotetaan virtapiiristä
niin ettei yksikään niistä ole toiminnassa uudelleenikäyn-
nistyshetkellä.

5. Kierrätyspumput huuhdotaan vedellä.

6. Altaat, joissa valmistuu katodiemälevyjä, pysäytetään
kuparikerrostuma emälevyjen pinnalla. Emälevyt saostumi-
neen (niitä ei irroteta) pestään kuumalla vedellä ja säi-
lytetään muualla kuin elektrolyytissä koko seisauksen
ajan.

7. Koko seisauksen ajan tarkkaillaan, että anodit pysyvät upoksissa elektrolyytissä ja kaikki altaat, jossa näin ei ole, oikosuljetaan.

Näin menetellen seisaus voi kestää noin neljästä kuuteen viikkoa ilman pienintäkään vahingon uhkaa laitteistolle.

B UUELLEENKÄYNNISTYS

Uudelleenkäynnistys jakautuu 4-6 päivälle. Toisiaan seuraavat vaiheet ovat järjestyksessä:

1. Elektrolyytti pannaan taas kiertoon, mikä kestää noin 24 tuntia, ilman lämmitystä, ja jonka ansiosta kiteisyys poistuu.
2. Elektrolyytin lämmitys, jossa saavutetaan 50 °C noin 48 tunnissa.
3. Elektrolyytin aineitten pitoisuuden säätäminen sopivaksi analyttisin kokein ja mahdollisin korjauksin.
4. Sähköjännitteen kytkeminen voimakkuutta progressiivisesti nostaen kunnes saavutetaan nimellisvoimakkuus noin 48 tunnin kuluttua. Näitä neljää toisiaan seuraavaa vaihetta suoritettaessa tarvitaan erilaisia teknisiä toimenpiteitä:
 - tiokarbamidin ja kloorin pitoisuudet säädetään norma-

leiksi samaan aikaan kuin lämmitys käynnistetään

- gelatiinin pitoisuus säädetään normaaliksi samaan aikaan kuin sähkövirta kytketään päälle uudestaan

- altaita, joissa anodit eivät ole olleet jatkuvasti elektrolyytissä, ei käynnistetä. Ne otetaan vähitellen käyttöön sen jälkeen kun niissä on saavutettu tasapaino.

- Ennen sähkövirran kytkemistä kaikki sähkön kosketuskohdat pestään kuumalla vedellä kosketuksen aikaansaamiseksi uudestaan

- Sähköjännite kytketään vasta, kun seuraavat ehdot on täytetty samanaikaisesti:

- elektrolyytin koostumus täysin homogeeninen

- elektrolyytin lämpötila 45 °C.

- Sähköön alkuvoimakkuus säädetään alle 10 %:iin, esimerkiksi 5-6 %:iin nimellisvoimakkudesta, eli 500 ampeeriin, jos nimellisvoimakkuus on 9-10 KA

- voimakkutta kasvatetaan lineaarisesti 500 A kerrallaan muutaman tunnin väliajoin

- kuparinhoitoaltaat voidaan tarvittaessa kytkeä takaisin virtapiiriin heti kun tasasuuntaimen jännite sen sallii

- emälevyistä irrotetaan saostumat ja levyt otetaan käyttöön heti kun elektrolyytin ja sähkön ominaisuudet ovat tasapainossa

- koko sähkövoimakkuuden lisäämisen ajan suoritetaan systemaattista saostumien silmämääräistä valvontaa. Joitakin katodeja, joissa saostuma on valkeahkoa, voidaan tarvittaessa pestä.

Näin saadaan 5. päivänä ja viimeistään 6. päivänä uudel-

leenkäynnistyksen jälkeen kaupallista laatua olevia kato-
deita, joita ei ole kierrätetty uudestaan valimossa, kuten
aina tähän asti.

Tätä pitkitetyn seisautuksen ja uudelleenkäynnistyksen me-
netelmää voidaan yksikertaistaa sellaisia seisautuksia
varten, jotka eivät kestä yli kahta viikkoa.

Sellaisessa tapauksessa:

A SEISAUTUKSESSA

Sähkövirta katkaistaan ja elektrolyytin kierrätystä jatke-
taan, elektrolyytin koostumus ja lämpötila pidetään ennal-
laan

- lisääaineita lisätään (tiokarbamidi, kloori, gelatiini)
normaalisti sähkön katkaisemiseen asti, samoin taas sitten
kun sähkövirta kytketään

- seisauksen aikana gelatiinin lisäys lopetetaan ja tio-
karbamidin ja kloorin lisäys alennetaan 2/3:aan normaalis-
ta

- heti seisauksen alussa katodiryhmät nostetaan telineelle
niin että elektrolyytin pinta tulee katodin niittauskohti-
en alapuolelle, siis kohtien, jossa varsinaiset katodile-
vyt kiinnittyvät vaakasuoraan kulkeviin katodikiskoihin,
jotka kannattelevat katodeita ja johtavat niihin sähköä

- altaat, joissa katodiemälevyt valmistetaan, pysäytetään
saostunut kuparikerros levyjen pinnoilla. Emälevyt saos-
tumineen (joita ei ole irrotettu) pestään kuumalla vedellä

ja säilytetään poissa elektrolyytistä koko seisauksen ajan. Kun sähköt taas kytketään, saostumat irrotetaan emälevyistä, jotka otetaan taas käyttöön.

B UUDELLEENKÄYNNISTYKSESSÄ

Sähkövirran voimakkuutta lisätään aina 500 A kerrallaan (kunnes nimellisvoimakkuus on 9-10 KA), lisäysten välillä muutama tunti. Kuparipoistoaltaat neutralisoidaan sähkövoimakkuuden lisäyksen ajaksi.

Koko sähkövoimakkuuden lisäyksen ajan saostumia tarkkailaan systemaattisesti silmämääräisesti. Katodit, joissa saostuma on valkeahkoa, voidaan tarvittaessa pestä.

Tätäkin menetelmää käyttäen saadaan kaupallista laatua olevia katodeita heti ensimmäisen puhdistusjakson jälkeen myös silloin, kun seisaus kestää vain muutaman päivän.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kuparin elektrolyyttiseen raffinointiin käytetyn laitteiston pidennettyyn seisautukseen ja myöhemmin tapahtuvaan uudelleenkäynnistykseen, johon laitteistoon kuuluu raffinoitavia liukenevia kuparianodeita, katodilevyjä, joiden pinnoille puhdistunut kupari kerrostuu, vesiliuoksena oleva kuparisulfaatti- ja rikkihappoperustainen elektrolyytti ja lisäaineita, joiden lämpötila pidetään noin 50-60 °C:ssa ylimääräisen lämmityksen avulla ja joita kierrätetään jatkuvasti; lisäksi laitteistoon luetaan altaat, joissa emälevyistä valmistetaan katodilevyjä, menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että siinä on seuraavanlaiset toisiaan seuraavat vaiheet:

a) seisautuksessa

- elektrolyytin kuparipitoisuutta lasketaan kunnes se on noin 40 g litrassa lisäaineiden, kuten gelatiinin, tiokarbamidin ja kloorin, lisäyksen pysyessä ennallaan.
- elektrolyysivirta, lämmitys ja elektrolyytin kierrätys lopetetaan kaikki yhtäikaa.
- elektrolyytin pintaa alennetaan hieman katodilevyjen yläreunan alapuolelle.
- altaat peitetään lämpöä eristävällä päällysteellä ja elektrolyytin annetaan kiteytyä altaissa, se tapahtuu CuSO_4 -kiteitten muodostumisella.

b) uudelleenkäynnistyksessä:

- elektrolyyttiä aletaan jälleen kierrättää.
- noin 24 tunnin kuluttua aloitetaan elektrolyytin lämmitys ja tiokabamidin ja kloorin lisäykset normaalipitoisuu-

den aikaansaamiseksi.

- noin 48 tunnin kuluttua, kun elektrolyytin lämpötila on vähintään 45 °C, elektrolyyttiliuoksen koostumus ja homogeenisuus tarkistetaan ja tarvittaessa suoritetaan korjaukset;

- elektrolyysivirta kytketään päälle alkuvoimakkuuden ollessa alle 10 % nimellisvoimakkuudesta, mieluiten 5-6 % nimellisvoimakkuudesta ja samaan aikaan aloitetaan gelatiinin lisääminen.

- elektrolyysivirran voimakkuutta lisätään progressiivisesti, asteittain, voimakkuuden lisäysten välillä on muutama tunti, jokaisen lisäyksen ollessa selvästi sama kuin alkuvoimakkuus, niin että nimellisvoimakkuus saavutetaan noin 48 tunnissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä että pidennetyn seisautuksen aikana lähtökato-dilevyjen (emälevyjen) muodostamiseen käytettävät altaat pysäytetään kuparisaostuma emälevyjen pinnalla, emälevyt pestään kuumalla vedellä ja säilytetään poissa elektrolyytistä koko seisautuksen ajan.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seisautuksessa, joka ei kestä kahta viikkoa kauempaa, sähkövirta katkaistaan ja elektrolyytin kierrätystä jatketaan elektrolyytin koostumuksen ja lämpötilan pysyessä ennallaan.

- lisäaineiden (tiokarbamidi + kloori + gelatiini) lisäystä jatketaan normaalisti aina sähkövirran katkaisemiseen

asti ja taas heti uudelleenkäynnistyksen jälkeen

- seisautusvaiheen aikana gelatiinin lisääminen lopetetaan ja tiokarbamidin + kloorin lisäys pidetään 2/3:ssa normaalista.

- heti seisautuksen alussa katodiryhmät nostetaan telineelle niin, että elektrolyytin pinta tulee katodin niitauuskohdan alapuolelle.

- katodilevyjenmuodostusaltat pysäytetään kuparisaostuma levyjen pinnoilla; katodilevyt pestään kuumalla vedellä ja niitä säilytetään poissa elektrolyytistä koko seisautuksen ajan.

- uudelleenkäynnistyksessä sähkövirran voimakkuutta lisätään lineaarisesti asteittain 500 A kerrallaan (kunnes nimellisvoimakkuus on 9-10 KA) lisäysten tapahtuessa muuttaman tunnin väliajoin.

Patentkrav

1. Förfarande för genomförande av längre driftsavbrott och senare återigångsättning av en anordning för elektrolytisk raffinering av koppar, vilken anordning omfattar raffinierbara, lösbara kopparanoder, katodskivor på vars ytor den renade kopparn avsätts, en kopparsulfat- och svavelsyrebaserad elektrolyt i lösning och tillsatsämnen, vars temperatur hålls vid cirka 50-60°C medelst extra uppvärmning och som kontinuerligt återcirkuleras; till anordningen hör dessutom bassänger, i vilka katodskivor framställs från moderskivor, varvid förfarandet k ä n n e t e c k n a s av följande konsekutiva steg:

a) vid driftsavbrottet

- sänks elektrolytens kopparhalt tills den är cirka 40 g per liter medan tillsatsen av tillsatsämnena, såsom gelatin, tiokarbamid och klor hålls konstant,
- elektolysströmmen, uppvärmningen och återcirkulationen av elektrolyten avbryts samtliga på samma gång,
- elektrolytens yta sänks något under katodskivornas övre kant,
- bassängerna täcks med ett värmeisolerande överdrag och elektrolyten får kristallisera i bassängerna, vilket sker under bildning av CuSO_4 -kristaller,

b) vid återigångsättningen:

- påbörjas återcirkulationen av elektrolyten åter,
- efter cirka 24 timmar påbörjas uppvärmning av elektrolyten och tillsatsen av tiokarbamid och klor för åstadkommande av normalhalt,
- efter cirka 48 timmar, då elektrolytens temperatur är minst 45°C, kontrolleras elektrolytlösningens halt och homogenitet och vid behov utförs korrigeringar;
- elektolysströmmen påkopplas med en initialstyrka på under 10 % av den nominella styrkan, lämpligen 5-6 % av nominella styrkan och samtidigt påbörjas tillförandet av gelatinet,
- elektolysströmmens styrka ökas progressivt, stegvis, med några timmars mellanrum mellan ökningen av styrkan, varvid varje ökning är klart densamma som initialstyrkan, så att den nominella styrkan uppnås inom cirka 48 timmar.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att under ett förlängt driftsavbrott hejdas bas-
sängerna för bildning av startkatodskivorna (moderskivorna)
med kopparavlagringen på moderskivorna, moderskivorna tvät-
tas med hett vatten och uppbevaras utanför elektrolyten
under hela driftsavbrottet.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att under driftsavbrottet, som inte tar mer än ett
par veckor i anspråk, avbryts strömmen och recirkulationen
av elektrolyten fortsätts medan elektrolytens komposition
och temperatur hålls oförändrad,
- tillsatsen av tillsatsämnen (tiokarbamid + klor + gela-
tin) fortsätts normalt ända till avbrytningen av strömmen
och igen genast efter återigångsättningen,
- under driftsavbrottsskedet avbryts gelatintillsatsen och
tillsatsen av tiokarbamid + klor hålls vid 2/3 av det norma-
la,
- genast i början av driftsavbrottet lyfts katodgrupperna
på ställningar så, att elektrolytens yta hamnar under kato-
dens nitställe,
- bassängerna för bildande av katodskivorna hejdas med
kopparavlagringen på skivornas ytor; katodskivorna tvättas
med hett vatten och uppbevaras utanför elektrolyten under
hela driftsavbrottet,
- vid återigångsättningen ökas strömmens styrka lineärt,
stegvis 500 A åt gången (tills den nominella styrkan är 9-
10 KA), varvid ökningarna sker med några timmars mellanrum.