



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

264 318

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 25 C 1/12

(22) Přihlášeno 25 05 84
(21) PV 3941-84

(40) Zveřejněno 16 09 88

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu

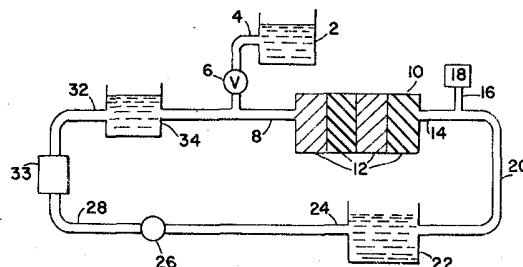
GOFFMAN MARTIN, EDISON, NEW JERSEY, JORDAN THOMAS L., AMARILLO,
TEXAS (US)

(73) Majitel patentu

SARCO INCORPORATED, NEW YORK, New York (US)

(54) Způsob elektrolytické rafinace mědi

(57) Řešení se týká způsobu elektrolytické rafinace mědi, při kterém se rafinační nádrží nebo nádržemi vede v oběhu elektrolyt rafinující měď a sestávající z účinně silného roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého, který obsahuje malá hmotnostní množství přídavných činidel, z nichž jedním je thiomocovina, přičemž se do vstupního proudu k nádrži přidává thiomocovina v takovém množství, které udrží koncentraci thiomocoviny ve výstupním proudu z nádrže alespoň na hodnotě 100 ppb.



Obr. 2

Vynález se týká elektrolytické rafinace mědi a zejména způsobu konstantního udržování účinné koncentrace thiomochoviny v roztoku elektrolytu při elektrolytické rafinaci mědi.

Tradičně byla měď čištěna postupem, u kterého byl elektrický proud přenášen mezi litými anodami z nečisté mědi ke katodám, na kterých byl elektrolyticky nanesen povlak v podstatě čisté mědi, přičemž jak anody tak i katody byly ponořeny do vodného elektrolytu. Elektrolyt, který v příslušném oboru byl univerzálně používán, je vodný roztok síranu měďnatého a kyseliny sírové. Rafinační děj nejdříve rozpustí nečistotou měď anody do roztoku elektrolytu a potom přenáší ionty mědi (Cu^{2+}) k sousední katodě, kde se měď elektrolyticky vyloučí jako prakticky čistý kov. Po určitém časovém období se na katodách uloží měď v žádané tloušťce, načež se katody odstraní a potom roztaví pro obvyklý do různých obvyklých tvarů.

Při tomto ději se vyskytují různé problémy, které tvořily předmět usilovného bádání. Jelikož cena energie stále stoupá, stala se důležitost zvýšení účinnosti proudu při elektrolytické rafinaci středem nejvyšší pozornosti. Změna 1 % v účinnosti proudu ve velké moderní elektrolytické rafinerii mědi může vést ke značnému zvýšení množství mědi, nebo k snížení potřeby elektřiny na jednotku výroby. Kromě toho je žádoucí pracovat při vyšších proudových hustotách v nádržkové hale, aniž by se snížila účinnost proudu. Takové zdokonalení by umožnilo větší a rychlejší získávání mědi, jakož i různých žádoucích vedlejších výrobků, například stříbra, a zmenšilo by také nutnosti práce ve směnách, čímž se sníží náklady na práci.

Různé přísady, jak jsou uvedeny v USA pat. spisech č. 2 660 55 a 3 389 064, přispívají ke zlepšení jakosti mědi usazené na katodách. Zejména přidávek kombinace klišu a thiomochoviny; "thiomochovina" v dalším předpokládá buď čistou nebo obchodní močovinu, jakož i většinu organických sloučenin, které obsahují thiomochovinovou skupinu, jak je uvedeno v USA pat. spisu č. 3 389 064; bylo zjištěno, že tyto látky příznivě podporují vytvoření hladkého, hustého, rovnoměrného, elektrolytického povlaku mědi na katodě. Bez použití takových přísad má měď uložená na katodách sklon vytvářet "nodule", které jsou nepravidelné stromkovité útvary, které často způsobují škodlivé zkratky při postupu. Také velká "proužkování", což jsou drážkovité útvary v katodě, mohou zachycovat nečistoty přítomné v elektrolytu a jsou zvláště nebezpečné, když koncentrace nečistoty, a jak bylo dosud předpokládáno, zejména koncentrace thiomochoviny, vzroste v elektrolytu na nežádoucí úrovně.

Problém vyvolaný použitím přísad pozůstával v nutnosti, určit rychle a přesně optimální pracovní koncentrace v rafinační nádržkové hale, a také zjistit, jak maximalizovat proudovou účinnost při pokovovacím ději. USA pat. spis č. 3 389 064 neudává chemické složení uvedených přísad v elektrolytu, nýbrž spíše předpokládá, že přidaná činidla se spotřebují při elektrolytickém rafinačním ději. Avšak v každém velkém průmyslovém postupu, v to počítaje i rafinaci v nádržkové hale, může úspěšná operace záviset na velkém počtu proměnných, a proto je žádoucí, objevit způsob, jak rychle a přesně měřit kritické parametry v soustavě, aby byla trvale udržována v chodu při maximálních pracovních podmínkách, a aby nebylo třeba se uchýlovat ke staromódním seřizováním na základě pokusů a omylů, a také aby bylo možno určit rozsahy koncentrací přísad, ve kterých má být prováděna rafinace mědi.

Proto je účelem vynálezu vytvořit zlepšený postup, použitelný pro elektrolytickou rafinaci mědi. Dále si vynález klade za úkol navrhnout takový postup, který by zvětšoval proudovou účinnost a tak snižoval pracovní náklady a také požadavky na pracovní síly.

Konečně je úkolem vynálezu zjistit, jak je jakost mědi, elektrolyticky nanesené na katodě, ovlivňována různými koncentracemi mědi v elektrolytu.

Předmětem vynálezu je tedy způsob elektrolytické rafinace mědi, při kterém se rafinační nádrží nebo nádržemi vede v oběhu elektrolyt, rafinující měď a sestávající z účinně silného vodného roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého, který obsahuje malá množství přídavných činidel, z nichž jedním je thiomochovina, vyznačující se tím, že se do vstupního proudu k nádrží přidává thiomochovina v množství, udržujícím koncentraci thiomochoviny ve výstupním proudu z nádrže alespoň na hodnotě 100 ppb.

Koncentrace thiomochoviny ve výstupním proudu se s výhodou pohybuje v rozmezí 100 až 5 000 ppb.

K ověření těchto hodnot se koncentrace thiomochoviny v elektrolytu výstupního proudu periodicky měří.

Výhodou nového postupu ve srovnání s dříve známými postupy je podstatný vzestup účinnosti rafinačního proudu. Mimoto dochází k neočekávanému snížení počtu zkratů.

Výsledek bude vysvětlen na příkladu provedení v souvislosti s výkresy.

Obr. 1 znázorňuje pohled na dvě možná, elektricky paralelní uspořádání anod a katod v elektrolyzáru.

Obr. 2 znázorňuje cirkulační cyklus elektrolytu v případě, že nádržková hala obsahuje jediné oddělení.

Odhaduje se že přibližně 95 % veškeré mědi, dnes vyráběné, se elektrolytickým způsobem rafinuje při jejím postupu od stavu vytěžené mědi jako rudy k hotovému výrobku. Elektrolytická rafinace je postup, spočívající v tom, že se nejprve elektrochemicky rozpustí nečistá měď z anody a pak se selektivně elektrolyticky vylučuje rozpuštěná měď v prakticky čistém stavu na katodě. Tento postup slouží ke dvěma účelům: odstraňuje prakticky všechny nečistoty, které jsou škodlivé pro elektrické a mechanické vlastnosti mědi, a také odděluje od mědi cenné nečistoty, které mohou být buď získávány jako kovy z vedlejší výroby, je-li to hospodárné únosné, nebo lze jimi jinak disponovat.

Elektrolytická rafinace, jak se praktikuje dnes v průmyslových nádržkových halách, se provádí téměř výlučně za použití "vícenásobného" nebo "paralelního" systému, ve kterém všechny anody a katody v každém elektrolyzáru jsou proloženy navzájem v elektricky paralelním uspořádání. Na obr. 1A a 1B jsou znázorněna dvě možná uspořádání spojení anod, katod a elektrolyzáru. U každého provedení všechny anody 2A, 2B v určitém elektrolyzáru jsou připojeny na jedno elektrické napětí, zatímco všechny katody 4A, 4B jsou na druhém nižším napětí. Každá anoda 2A, 2B je umístěna mezi dvěma katodami 4A, 4B, aby všechny anody se rozpouštěly v podstatě stejnou rychlostí.

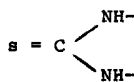
Všechny jednotlivé elektrolyzáry jsou elektricky spojeny do série pro vytvoření jednoho úseku a každý úsek, obvykle vytvořený z asi 20 až 45 elektrolyzáru tvoří oddělenou nezávislou část (modul) rafinační nádržkové haly, který může být elektricky a chemicky izolován od ostatních úseků pro takové zákroky, jako je vkládání a odstraňování elektrod, čištění anodových zbytků ze dna elektrolyzáru a údržbové práce. Jelikož každý sousední elektrolyzáru je sériově spojen s jeho přilehlými členy, jsou katody v každém elektrolyzáru v přímém spojení, tj. na stejném potenciálu stejně jako anody v sousedním elektrolyzáru.

Elektrolyt použitý obvykle dnes pro rafinaci mědi je vodný roztok přibližně 40 až 50 g.l⁻¹ mědi a 175 až 225 g.l⁻¹ kyseliny sírové, společně s malými množstvími nečistot, hlavně niklu, arsenu, železa a antimonu. Parní zahřívání udržují roztok na teplotě přibližně 60 až 65 °C na vstupu rafinačního elektrolyzáru a když elektrolyt cirkuluje v elektrolyzárech za současného zpracovávání mědi, klesne jeho teplota na rozsah přibližně 55 až 60 °C na výstupu. Průtočnost nebo cirkulace elektrolytu do elektrolyzáru a z elektrolyzáru způsobí, že typický velký průmyslový elektrolyzáru recirkuluje jeho elektrolyt jednou za každých 5 až 6 hodin. Taková cirkulace je zásadní z různých důvodů z nichž jeden je dopravovat rozpuštěné nečistoty ven z elektrolyzáru a zajistit rovnoměrně koncentraci iontů mědi na površích elektrody.

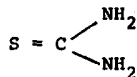
Elektrolyt má několik "přídavných činidel", která se k němu přidávají ve snaze zlepšit výkon. Jestliže tato přídavná činidla by nebyla přimísena do elektrolytu, stala by se hotová

elektrolyticky nanesená měď povlaku buď měkkou nebo hrubě krystalickou. Nárůst "nodulí" mědi na katodách, které často rostou, až se dotknou sousední anody, čímž vyvolávají zkrat, byl by podporován a vyžadoval by přídavné osoby pro jejich odstraňování, a kromě toho by snižoval proudovou účinnost nádržkové haly. Obvyklá přídavná činidla dnes používaná v rafinerii jsou kostní kliš, hydrolyzovaný kasein, sulfonovaná dřevěná vlákna, jako lignin a ropové kapaliny.

Jedno takové přídavné činidlo, o kterém bylo zjištěno, že je mimořádně důležité při optimalizaci rafinačního napětí, je použití thiomočoviny v řízených množstvích. Jak je zde výraz "thiomočovina" používán, míní se tím jakákoliv organická sloučenina obsahující jádro thiomočoviny, totiž



a zejména obchodně čistá močovina nebo technická močovina.



Avšak v důsledku malých množství thiomočoviny, která přicházejí v úvahu, zejména ppm elektrolytu, a zejména v důsledku nesnadnosti měření těchto koncentrací elektrolytu, je chování thiomočoviny v roztocích pro rafinaci mědi v podstatě neznámý. Zejména rychlost nebo rychlosti, jakými se thiomočovina spotřebovává při provozu nádržkové haly, účinek, jaký mají různé úrovně koncentrace thiomočoviny na usazení mědi na katodách a účinek stoupajících úrovní nečistot elektrolytu jsou záležitosti, vzbuzující velký zájem. Tradiční průmysl pracoval velmi nevědecky ve způsobu, jak regulovat nárůst modulí a proužkování, ve zlepšování účinnosti proudu a ohledně jakosti mědi uložené na katodách. V důsledku toho bylo cílem průmyslu dojít k postupu umožňujícím lepší porozumění těmto různým jevům a jejich řízení.

Takový postup byl udán vynálezem a je nejlépe znázorněn ve svém nejobecnějším provedení na obr. 2, což je technologické schéma způsobu rafinace mědi, při kterém rafinerie nádržkové haly sestává z jediného úseku. Směšovací nádrž 2 funguje jako zdroj thiomočoviny pro rafinační děj, jakož i jako zdroj různých jiných přídavných činidel a přídavných solí. Thiomočovina může být přidávána buď plynule nebo periodicky do elektrolytu, což závisí na určitém zvláštním typu použité soustavy. Thiomočovina v nádrži 2 prochází trubkou nebo jiným vhodným průtokovým ústrojím 4 a postupuje kolem regulátoru 6 průtoku, načež se spojuje hlavní cirkulací elektrolytu v trubce 8. Regulováním množství thiomočoviny takto přidávané, je vstupní koncentrace thiomočoviny v trubce 8 typicky udržována mezi asi 800 až 2 500 ppb, nebo nejtýpcištěji kolem 1 500 až 2 000 ppb. Avšak vstupní koncentrace má se měnit tak, aby výstupní koncentrace thiomočoviny z každého úseku nádržkové haly byla přítomna alespoň ve stopových koncentracích, tj. alespoň v měřitelném množství a s výhodou nejméně 100 ppb. Neočekávaně bylo zjištěno, že vyšší úrovně močoviny, než byly považovány za přípustné, mohou být použity na vstupu bez vyvolání škodlivých výsledků. Zejména bylo na vstupu použito koncentrací thiomočoviny řádu 5 000 ppb s uspokojivými výsledky. To je velmi neočekávané, jelikož při těchto vysokých úrovních thiomočoviny bylo předpokládáno, že znečištění, zejména od síry přítomné v thiomočovíně, poškodí měď usazenou na katodách. Avšak z provozu na těchto vysokých úrovních nepřichází žádný ekonomický nebo jiný neprospekch.

Vrátíme-li se k obr. 2, elektrolyt tak vstupuje do úseku nebo bodu 10, který je rozdělen do mnoha elektrolyzérů 12, z nichž každý je konstruován způsobem znázorněným na obr. 1. Avšak u způsobu podle vynálezu lze užít jakékoliv konstrukce elektrolyzérů nebo nádržkové haly a tohoto zvláštního uspořádání nádržkové haly, používající pouze jediného úseku, bylo zde použito pouze pro zjednodušení analýzy. Po cirkulování v úseku 10 a po účasti na elektrorefinaci nečistých anod na katody s čistou mědí opouští roztok elektrolytu výstupní trubkou 14. Výstupní koncentrace thiomočoviny v elektrolytu se vzorkuje na otvoru 16 a vzorek se

pak měří měřicím ústrojím 18, jehož umístění není důležité, pokud správné výstupní koncentrace mohou být rychle a přesně měřeny, takže lze pohotově provést změny v soustavě.

Je výhodné určovat koncentraci thiomochoviny v elektrolytu analytickou technikou, známou jako diferenciální impulsová polarografie.

Použitím analytického zařízení známého jako polarograf (například EG&G-Princeton Applied Research Model 384), jehož funkce je popsána v publikaci EG&G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division Application Note P-2, na kteréžto uveřejnění se zde poukazuje, a upravením přístroje tím, že se vloží odlišná referenční elektroda, to znamená místo použití jejich doporučené elektrody Ag-AgCl se použije místo toho referenční elektroda KNO_3 , lze registrovat koncentrace thiomochoviny řádu 100 ppb. Roztok elektrolytu z nádržkové haly se rozředí na jednu desetinu a analyzuje. Důvod pro rozředění elektrolytu je odstranit jakýkoliv rozdíl v analýze jinými přítomnými nečistotami, zejména chlorem. Polarograf se s výhodou nastaví na pomalou snímací rychlost, asi 2 až 5 mV.s^{-1} výšky impulsů, aby byly nejlépe displejovány odpočty polarografu. Tato technika dává přesné údaje o koncentraci až do asi 100 ppb, což by nemohlo být provedeno doporučenou metodou práce se strojem vzdor tomu, že výrobci tvrdí opak. Avšak jakýkoliv vhodný polarograf může být rychle přizpůsoben pro použití u postupu vynálezu a jakékoliv měřicí ústrojí, které může rychle a přesně generovat koncentrace thiomochoviny v tomto velikostním řádu, je také dokonale vhodné pro způsob podle vynálezu.

Neočekávaně bylo zjištěno, že výstupní koncentrace thiomochoviny je důležitý parametr pro optimalizování účinnosti nádržkové haly. Zejména výtoková koncentrace thiomochoviny na hodnotě alespoň nad stopovými koncentracemi, tj. alespoň na měřitelném množství, a s výhodou nad 100 ppb vede ke zvýšené účinnosti proudu, hladším katodám, menšímu počtu zkratů mezi anodou a katodou a k nižší koncentraci nečistot v katodách.

Poté, když byl roztok elektrolytu vzorkován v místě 16, proudí trubkou 20 a vstupuje do nádrže 22, která funguje jako zdroj čerstvého elektrolytu, tj. CuSO_4 a H_2SO_4 . Po výstupu z nádrže 22 prochází čerstvý roztok elektrolytu trubkou 24 a čerpacím ústrojím 26, až vstoupí do tepelného výměníku 30 a trubky 28, což zvýší teplotu elektrolytu na asi 65 °C, načež kapalina vystupuje trubkou 32 do hlavní nádrže 34 a z této nádrže. Elektrolyt se potom zesílí thiomochovinou a jinými přídavnými činidly, než vstoupí do úseku 10 v cyklu se neustále pokračuje. Při praktikování tohoto postupu je třeba zdůraznit, že mnoha dalších schémat pro recyklování a příslušných přístrojů se týká vynález, jelikož způsob zpracovávání elektrolytu, když byl změřen obsah thiomochoviny ve vytékajícím proudu, až se zesílí žádaným množstvím thiomochoviny ve vstupním proudu, netvoří kritickou část postupu.

Vynález v jeho výhodném provedení záleží v novém zlepšeném způsobu elektrolytické rafinace mědi, který nastává v nádržkové hale nebo nějaké jiné vhodné nádrži, přičemž zdokonalení záleží v tom, že se měří koncentrace thiomochoviny na výstupu elektrolytu vhodným měřicím ústrojím, zejména s výhodou diferenciální impulsovou polarografií, koncentrace thiomochoviny se znovu upraví přidáním účinného množství thiomochoviny ke vstupnímu proudu, takže výstupní koncentrace zůstává uvnitř žadaného rozmezí, které má maximální hodnotu nad kterou nečistoty se vytvářejí v měděných katodách, a minimální koncentraci, která je alespoň měřitelná hodnota a s výhodou přibližně 100 ppb, pod kterou se tvoření nodulí zrychluje, a že se periodicky shora uvedený postup opakuje tak, že měřená výstupní koncentrace thiomochoviny zůstává mezi těmito horními a dolními hodnotami s výhodou asi 100 až 2 500 ppb pro typickou nádržkovou halu pro elektrorafinaci.

I když není žádoucí se vázat na teorii, zdá se, že použití polarografu pro měření koncentrace thiomochoviny v různých bodech nádržkové haly vrhlo světlo na to, jak se thiomochovina spotřebovává. Přesná optimální koncentrace thiomochoviny se mění od úseku k úseku a musí být experimentálně určena pro každou jednotku. Thiomochovina se vyčerpá v určitém časovém období, i když i v nepřítomnosti elektrolýzy, ačkoliv její rychlost spotřebovávání

se zdá být úměrnou hustotě proudu. Nejprekvapivější objev byl však fakt, že monitorování koncentrace thiomochoviny způsobem podle vynálezu vedlo k 3 až 6 % zlepšení v účinnosti proudu stejně tak k o 80 % menšímu počtu zkratů. Při pohledu na tabulku I, jsou tam naneseny účinnosti proudu a počet zkratů v průmyslové rafinerii pro období 4 měsíců, přičemž první měsíc užíval běžných rafinačních technik, včetně přísady thiomochoviny a škrobu k elektrolytu podle běžné praxe, zatímco v dalších 3 měsících bylo užito postupu podle vynálezu. Při počátečních měřeních byla prokázána nepřítomnost thiomochoviny ve vytékající kapalině, avšak v případě, že se přídavky thiomochoviny k elektrolytu zvýšily až k bodu, v němž bylo možno ve vytékající kapalině zjistit měřitelné množství thiomochoviny podle návodu vynálezu, počet zkratů klesl a průměrná proudová účinnost v modulech nádržkové haly vzrostla. V tabulce II je uveden počet zkratů, vznikajících ve dvou modulech nádržkové haly v rozpětí 9 dnů, jak před použitím způsobu podle vynálezu, tak v průběhu jeho použití.

Dramatický vzestup účinnosti rafinačního proudu a také pokles počtu vzniklých zkratů, jak je znázorněno v následujících tabulkách I a II má naprosto neočekávaný vývoj. Bylo dosaženo proudových hustot ve výši $2,139 \text{ A.m}^{-2}$ na rozdíl od běžně dosahovaných 17 A.m^{-2} , aniž by došlo ke snížení proudové účinnosti. Výsledky se mohou měnit v závislosti na specifických vlastnostech nádržkové haly, je však zcela zřejmé, že podstatné ekonomické úspory při provádění postupu, který je v provozu v podstatě stejný jako je popsán, po celé dekádě, je nesmírně překvapivý a neočekávaný výsledek.

V rámci popsaného vynálezu jsou ovšem možné jeho četné obměny a variace. Shora bylo popsáno pouze jedno výhodné provedení, avšak odborník zajistě bude schopen udát celou řadu dalších provedení.

T a b u l k a I

Měsíc	Modul	Počet zkratů	Thiomochovina ve výtoku ^x	Proudová účinnost %
měsíc I	A	679	ne	93,18
	B	749	ne	92,43
	C	759	ne	90,15
	D	465	ne	93,14
	E	491	ne	93,42
měsíc II	A	336	ano	96,32
	B	388	ano	96,11
	C	381	ne/ano ^{xx}	94,79
	D	330	ne	94,38
	E	322	ano	94,58
měsíc III	A	327	ano	96,54
	B	371	ano	96,33
	C	270	ano	95,76
	D	149	ano	96,97
	E	174	ano	96,54
měsíc IV	A	213	ano	97,80
	B	249	ano	96,83
	C	254	ano	96,26
	D	133	ano	97,51
	E	149	ano	97,33

^xMěření thiomochoviny byla prováděna týdně v měsících I a II až do dne 19 měsíce III, načež byla prováděna denně.

^{xx}Úsek C přešel od nulového odečtu k pozitivnímu odečtu močoviny uprostřed měsíce II.

T a b u l k a II

Zkratky za den^x

den	Modul A		Modul B	
	před	po	před	po
1	402	115	415	121
2	433	134	406	195
3	409	92	399	124
4	485	92	389	129
5	410	134	282	86
6	335	66	346	101
7	439	75	421	114
8	557	58	452	123
9	469	61	389	101

^x Odečty byly prováděny v rafinační nádržkové hale fy ASARCO Incorporated s Amarillo.

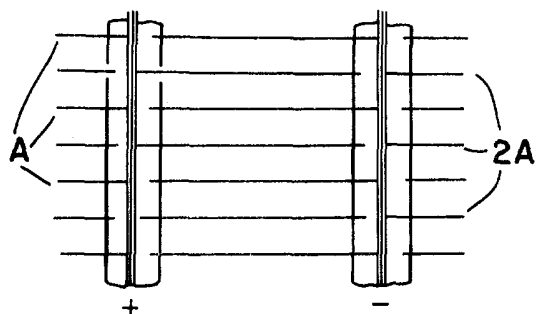
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob elektrolytické rafinace mědi, při kterém se rafinační nádrží nebo nádržemi vede v oběhu elektrolyt rafinující měď a sestávající z účinně silného vodného roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého, který obsahuje malá hmotnostní množství přídavných činidel, z nichž jedno je thiomočovina, vyznačující se tím, že se do vstupního proudu k nádrží přidává thiomočovina v množství udržujícím koncentraci thiomočoviny ve výstupním proudu z nádrže alespoň na hodnotě 100 ppb.

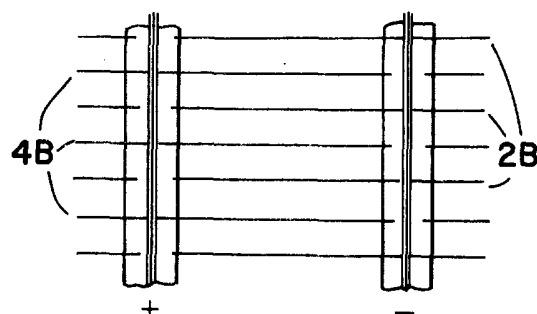
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že koncentrace thiomočoviny v elektrolytu výstupního proudu se periodicky měří.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že koncentrace thiomočoviny ve výstupním proudu jsou v rozmezí 100 až 5 000 ppb.

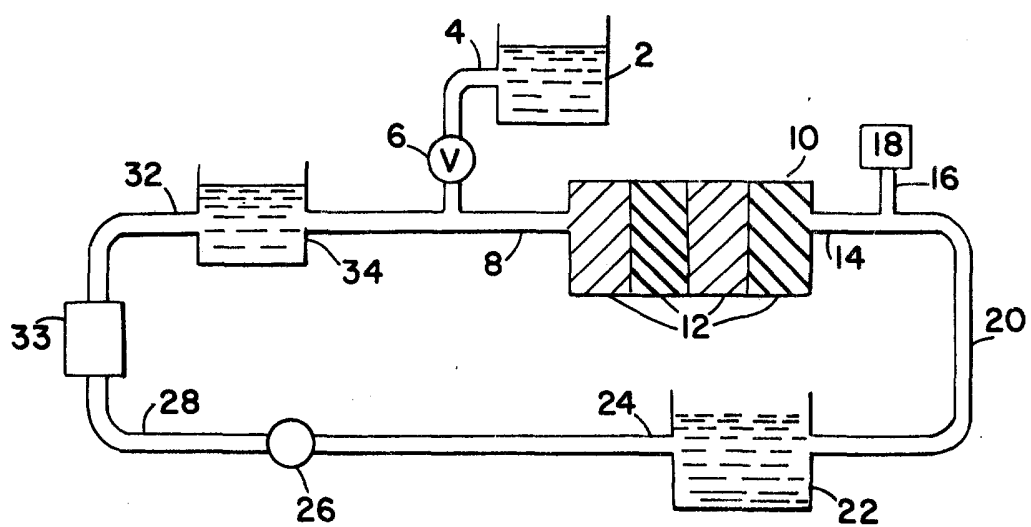
1 výkres



Obr. 1A



Obr. 1B



Obr. 2