

Jenni Taipalmaa

# HULL-KENNON KÄYTTÖ KUPARIELEKTROLYYSISSÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto

2009



# HULL-KENNON KÄYTTÖ KUPARIELEKTROLYYSISSÄ

Taipalmaa, Jenni

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Tekniikka Pori

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kesäkuu 2009

Työn ohjaaja: lehtori Timo Hannelius, SAMK

Työn valvojat: TkT Ville Nieminen, Outotec Research Oy, prosessi-insinööri  
Petri Latostenmaa, Boliden Harjavalta Oy

UDK: 669.3

Sivumäärä: 56

Asiasanat: Hull-kenno, lisäaineet, kuparielektrolyysi, virrantiheys

## TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli selvittää, voidaanko Hull-kennoa käyttää apuna todellisessa kuparin raffinoointiprosessissa säädettäessä lisäaineiden optimaalista määrää.

Teoriaosuudessa käsiteltiin Hull-kennoa, lisäaineiden tasoitus- ja rakenteenparannusmekanismeja ja lisäaineiden annostelua kuparielektrolyysissä. Lisäksi tutkittiin lisäaineiden vaikutuksia Hull-kennolla, polarisaatiomittauksilla, galvanostaattisilla elektrolyyseillä ja käyttäen syklistä voltammografiaa. Edelleen selvitettiin pulssitetun virran vaikutusta virran hyötysuhteeseen ja katodipotentialiin sekä virranjakaumaa Hull-kennossa. Lisäksi tarkasteltiin virrantiheyden ja sähköjohtavuuden vaikutuksia elektrolyysissä.

Kokeellisessa osuudessa tutkittiin eri lisäainemäärien vaikutusta saostetun kuparipinnan laatuun Hull-kennossa. Lisäaineina käytettiin luuliimaa ja tioureaa eri suhteissa, sekä osassa kokeita guaria. Kokeissa tarkkailtiin erityisesti myös virrantiheyden muutosten vaikutusta saostettuun kuparipintaan. Kokeiden kesto ja virran suuruus pysyivät vakioina lukuun ottamatta muutamaa ensimmäistä koetta, joiden avulla kokeisiin parhaiten soveltuvaa ajon kestoa ja virran suuruutta haettiin. Lämpötila ja elektrolyytin koostumus pidettiin myös samoina kaikissa kokeissa.

Kokeiden perusteella todettiin, että ajoaikaa pidentämällä katodisaostuman vahvuus kasvoi, jolloin syntyneestä saostumasta oli helpommin nähtävissä eri virrantiheysalueiden vaihtumiskohdat ja eri lisäainemäärien määrän vaikutus katodin pinnan laatuun. Lisäämällä lisäaineita elektrolyyttiin saatiin aikaiseksi selvästi sileämpi pinta kuin ilman lisäaineita. Lisäaineiden eri määrillä ja suhteilla oli myös merkittävä vaikutus katodisaostuman pinnan laatuun. Verrattaessa kokeita toisiinsa havaittiin myös saostumisen nopeutuvan virrantiheyden kasvaessa. Teollisella elektrolyytillä saostettu pinta erosi kokeita varten valmistetulla elektrolyytillä saostetusta pinnasta, ja useita päiviä vanhalla elektrolyytillä (johon lisätyt lisäaineet olivat jo hajonneet ja menettäneet vaikutuksensa) saatu pinta oli epätasaisempi kuin tuoreella elektrolyytillä saostettu.

## UTILIZATION OF HULL CELL IN COPPER ELECTROLYSIS

Taipalmaa, Jenni

Satakunta University of Applied Sciences

Technology Pori

Degree Program in Chemical Engineering

June 2009

Supervisor: lecturer Timo Hannelius, Satakunta University

Supervisor: DTech Ville Nieminen, Outotec Research Oy, Process Engineer Petri Latostenmaa, Boliden Harjavalta Oy

UDC: 669.3

56 pages

Keywords: Hull Cell, addition agents, copper electrolysis, current density

### ABSTRACT

Purpose of this thesis was to study application of Hull-cell in laboratory scale electrorefining process of copper. Also influence of different commercial organic additives on to the quality of electrodeposition was examined.

Theory part consists on the structure description and operational principles of Hull-cell as well as levelling and grain-refining mechanisms of the additives. Also additive addition conditions were studied. Influences of additives were tested by polarization, galvanostatic electrolysis and cyclic voltammetry measurements. Effect of pulsed current on to the current efficiency and cathode potential were also studied. Basic electrochemical concepts such as conductivity, mobility and electric field density were discussed.

In the empirical part the effects of different additives on the quality of precipitated copper surface were studied. Used additives were bone glue, thiourea and guar. At the same time the effects of current density changes on the precipitated copper surface were being examined. Electrolysis time, current density as well as temperature and composition of electrolyte solution were kept constant.

According to the experimental results thickness of cathode deposit increased with increase of electrolysis time. Effects of current density and concentration of additives were clearly seen on the surface of the cathode deposit. Organic additives improved significantly the quality of the electrode surface. Also type of the additive and concentration had effect on the surface properties. Increased current density led to increase of deposit velocity, which is in accordance with the theory. Much better electrode surface smoothness could be received by using fresh electrolyte solution compared to old one, which included at least partly decomposed additive fragments.

## **ALKUSANAT**

Tämä opinnäytetyö on tehty Outotec Research Oy:lle Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysin tilauksesta.

Suuret kiitokset työtäni valvoneelle Outotec Research Oy:n TkT Ville Niemiselle, joka on auttanut minua paljon työni ulkoasun ja työssä käytettyjen kuvien muokkaamisessa, ja jonka lukuisten neuvojen avulla sain työni valmiiksi. Haluan kiittää myös prosessi-insinööri Petri Latostenmaata, joka valvoi työtäni Porin kuparielektrolyysin puolesta sekä opettajaani lehtori Timo Hanneliusta, joka toimi koulun puolesta valvojanani. Kiitokset lisäksi Outotec Research Oy:n kehityspäällikö Henri Virtaselle, joka on myös auttanut työhöni liittyvissä asioissa.

Työni kokeellisen osuuden onnistumisesta haluan kiittää Tapania, Annea ja Jormaa, sekä muita Outotec Research Oy:n laboratoriossa minua auttaneita henkilöitä.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2 YLEISTÄ BOLIDEN HARJAVALTA OY:STÄ</b>	
2.1 Harjavallan sulatto	1
2.2 Porin kuparielektrolyysi	2
2.3 Kuparin elektrolyyttinen puhdistus	3
2.4 Elektrolyysin tuotantomäärät	4
<b>3 ELEKTROLYYSIIN LIITTYVÄÄ TEORIAA</b>	
3.1 Faradayn lait	
3.2 Stokesin laki	
3.3 Ionien kulku sähköstaattisessa kentässä	5
<b>4 HULL-KENNO</b>	<b>6</b>
<b>5 LISÄAINEET</b>	
5.1 Lisäaineiden teoria	7
5.2 Tasoitus- ja rakenteenparannusmekanismit	9
5.3 Lisäaineiden säätely kuparielektrolyysissä	9
<b>6 KUPARIN SÄHKÖSAOSTUS</b>	
6.1 Kuparin sähkösaostus ja lisäaineet	10
6.2 Pulssitettu kuparielektrolyysi	15
6.3 Kuparin sähkösaostus	16
6.4 Virranjakauma Hull-kennossa	19
6.5 Lisäaineiden vaikutus sähkösaostuman rakenteeseen	20
<b>7 YHTEENVETO KIRJALLISUUSTUTKIMUKSESTA</b>	
<b>8 KOKEELLINEN OSA</b>	<b>23</b>
<b>9 KOETULOKSET</b>	<b>28</b>
<b>10 YHTEENVETO KOETULOKSISTA</b>	
<b>11 VIRHEARVIOINTI</b>	<b>30</b>
<b>12 LÄHTEET</b>	
<b>LIITE 1 Kaaviokuva kuparielektrolyysistä</b>	
<b>LIITE 2 Kamerakuvat (kokeet 1-27)</b>	
<b>LIITE 3 Mikroskooppikuvat (kokeet 1-27)</b>	

## **1 JOHDANTO**

Työn tarkoituksena oli selvittää, voidaanko Hull-kennoa apuna käyttäen määrittää todellisessa kuparin raffinointielektrolyysissä tarvittavien lisäaineiden optimaalinen määrä. Hull-kennolla tehtiin kokeita käyttäen lisäaineina luuliimaa ja tioureaa sekä joissakin kokeissa guaria. Kennon etuna on, että sillä pystytään yhdellä kokeella saamaan aikaiseksi kuparisaostumia, jotka on valmistettu eri virrantiheyksillä. Kokeissa tarkkailtiin myös näiden eri virrantiheyksillä saostettujen katodipintojen laatua. Vakioina kokeissa pidettiin virran suuruus, kokeiden kesto, lämpötila ja elektrolyytin koostumus, lukuun ottamatta muutamaa ensimmäistä koetta, joissa vasta etsittiin sopivaa virran suuruutta ja kokeiden kestoja, sekä neljää koetta, jotka tehtiin käyttäen Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysistä haettua teollista elektrolyyttiä.

## **2 YLEISTÄ BOLIDEN HARJAVALTA OY:STÄ**

Boliden Harjavalta Oy tuottaa katodikuparia. Yhtiöllä on kaksi tuotantolaitosta – Harjavallan sulatto, jossa valmistetaan kuparianodeja, ja Porin kuparielektrolyysi, jossa kuparianodit jatkojalostetaan kuparikatodeiksi. Boliden Harjavalta Oy:n henkilöstömäärä on runsaat 400, josta Porin kuparielektrolyysissä työskentelee noin 80 työntekijää. /1/

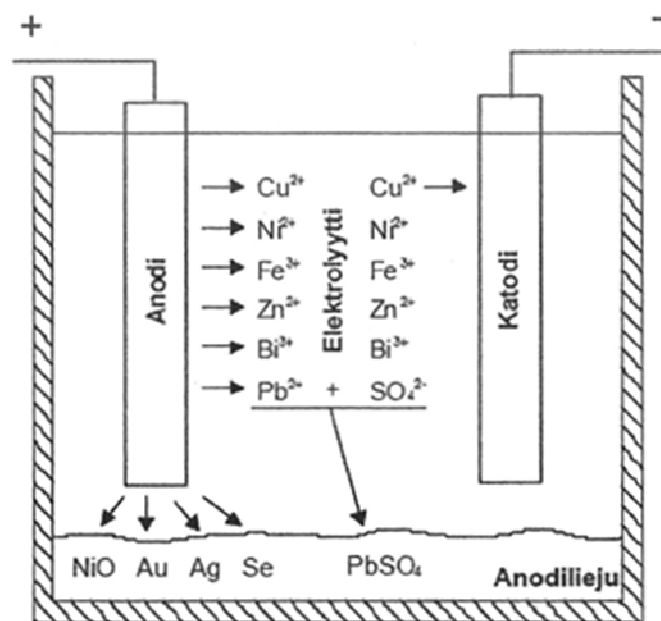
### **2.1 Harjavallan sulatto**

Tehtaan nimelliskapasiteetti on 210 000 tonnia anodikuparia vuodessa. Anodikupari (Cu>99,3%) jatkojalostetaan Porin kuparielektrolyysissä puhtaiksi kuparikatodeiksi (Cu>99,998%). Poistokaasujen sisältämä rikki otetaan talteen ja valmistetaan rikkituotteiksi (riikkihapoksi ja nestemäiseksi rikkidioksidiksi).

Boliden Harjavalta tuottaa kuparin lisäksi myös asiakastarpeiden mukaista nikkelikiveä.

## 2.2 Porin kuparielektrolyysi

Kuparianodit kuljetetaan rautateitse Harjavallasta Poriin kuparielektrolyysiin, jossa ne jatkojalostetaan katodeiksi. Anodit (massa noin 400 kg) sijoitetaan katodien kanssa vuorotellen elektrolyysin tuotantoaltaisiin nosturilla. Kestokatodit ovat haponkestävästä teräksestä valmistettuja levyjä joiden päälle elektrolyysiprosessin aikana saostetaan kuparia ja saadaan lopputuotteena kuparikatodi. Yhdessä altaassa on 35 anodia ja 34 katodia. Kuparielektrolyysin vuotuinen nimelliskapasiteetti on 155 000 tonnia. Katodikuparin lisäksi kuparielektrolyysi tuottaa myös jalometallitehtaalla kultaa, hopeaa, platina-palladium-rikastetta, seleeniä ja kuparitelluuria, sekä liuospuhdistamossa kupari- ja nikkelisulfaattia.



Elektrolyysissä tapahtuvat pääreaktiot:



Kuva1. Elektrolyysisysteemi, jossa anodin kupari ja kuparia epäjalommat alkuaineet liukenevat sähkövirran avulla elektrolyyttiliuokseen josta puhdas kupari saostuu kestopatodin pinnalle /2/

### 2.3 Kuparin elektrolyyttinen puhdistus

Elektrolyyttinen puhdistus on tärkeä osa kuparintuotantoprosessia. Kuparianodit, joiden puhtausaste on 99,3 % jalostetaan kuparikatodeiksi, joiden kuparipitoisuus on noin 99,998 %. Porin kuparielektrolyysissä käytetään raffinoitimenetelmää, jossa epäpuhtaat kuparianodit liuotetaan sähköisesti ja liuotettu kupari saostetaan puhtaana katodikuparina. Tätä menetelmää käyttäen saadaan myös arvokkaat epäpuhtaudet, kuten kulta, hopea ja platinametallit talteen. /1/

Kuparia epäjalommat alkuaineet ja yhdisteet liukenevat elektrolyyttiin, kuten esim. nikkeli, arseeni ja antimoni. Kuparia jalommat alkuaineet ja yhdisteet, kuten esim. telluuri, kulta ja platinaryhmän metallit jäävät liukenematta, muodostaen anodiliejun. Elektrolyyttiin liuenneiden epäpuhtauksien pitoisuutta (lähinnä arseeni ja nikkeli) kontrolloidaan poistamalla elektrolyyttiä liuospuhdistamoon, jossa nämä epäpuhtaudet poistetaan eri prosessivaiheissa.

Käytettäessä tasavirtaa (DC) elektrolyytin kuparipitoisuus raffinoitielektrolyysissä on yleisesti tasoa 40-50 g/l, kun taas Porissa on kuparipitoisuuden tavoitearvona pidetty 58-62 g/l ja rikkihappopitoisuutena noin 150 g/l. Porin kuparielektrolyysissä virrantiheytenä käytetään 320-330 A/m<sup>2</sup>.

Katodien valmistuksessa on käytössä 776 allasta, jotka on jaettu 28:een allasryhmään. Optimilämpötila elektrolyysialtaissa on 65-70 °C. Katodien kasvuaika on 6-8 vuorokautta ja anodit vaihdetaan 21 vuorokauden eli kolmen kasvujakson välein. Katodikupari irrotetaan kestopatodeista strippaamalla ja kestopatodit palautetaan uudelleen käyttöön. Katodijakson jälkeen katodeille määritellään laatuluokka, ne punnitaan ja toimitetaan asiakkaille. Käytetyt anodit pakataan nipuiksi tai nostetaan junavaunuihin. Junavaunuihin siirretyt anodit palautetaan kuparisulatoon ja niputetut käytetyt anodit kuljetetaan Rönnskärin sulatolle. Boliden Harjavallan valmistama katodikupari täyttää LME:n (London Metal Exchange) tiukat Grade A -laatuvaatimukset.



## 2.4 Elektrolyysin tuotantomäärät

Kuparielektrolyysin päätuote on katodikupari, mutta sen lisäksi liuospuhdistamolla ja jalometallitehtaalla valmistetaan useita muita tuotteita. Alla olevassa taulukossa on esitetty tuotantomääriä vuodelta 2007.

Taulukko 1. Kuparielektrolyysin tuotantomääriä vuonna 2007

Katodikupari	101 000 t
Kulta	2,8 t
Hopea	33,2 t
Seleeni	52 t
Kuparitelluridi	23,7 t
Pt/Pd-rikaste	0,5 t
CuSO <sub>4</sub>	2300 t
NiSO <sub>4</sub>	1250 t
Puunkyllästysaine	266 t

### 3 ELEKTROLYYSIIN LIITTYVÄÄ TEORIAA

Michael Faraday (1791–1867) oli englantilainen fyysikko ja kemisti, joka edisti sähkömagnetismin ja sähkökemian tutkimusta. Faraday kehitti merkittäväällä tavalla sähkökemiallista tiedettä. /15/

#### 3.1 Faradayn lait

$$\Delta Q = I \Delta t \quad (1)$$

$$\Delta Q = n z F \quad (2)$$

, jossa

$\Delta Q$ = sähkövaraus, C

I= virta, A

$\Delta t$ = aika, s

n= ainemäärä, mol

z= atomin järjestysluku

F= Faradayn vakio= 96500 As/mol

Sir George Gabriel Stokes (1819-1903), oli irlantilainen matemaatikko ja fyysikko joka kehitti Stokesin lain 1840-luvulla. /16/ /17/

#### 3.2 Stokesin laki

$$f = 6 \pi \eta r v \quad (3)$$

, jossa

f= kitkakerroin, -

$\eta$ = viskositeetti, Pas

r= partikkelin säde, m

v= partikkelin nopeus, m/s

## 3.3 Ionien kulku sähköstaattisessa kentässä (Kuva 1)

$$\mathbf{F} = q \mathbf{E} \quad (4)$$

, jossa

$F$  = voima, N

$q$  = ionin sähkövaraus, C

$E$  = sähkökentän voimakkuus, N/C

$$f v = q \mathbf{E} \quad (5)$$

$$\mathbf{E} = - \frac{\Delta U}{\Delta X} \quad (6)$$

, jossa

$\Delta U$  = jännite, V

$\Delta X$  = partikkelin kulkema matka, m

$$\mathbf{F} = q \frac{|\Delta U|}{\Delta X} \quad (7)$$

$$\mathbf{J} = \kappa \mathbf{E} \quad (8)$$

, jossa

$J$  = virrantiheys, A/m<sup>2</sup>

$\kappa$  = johtokyky, S/m

$E$  = sähkökentän voimakkuus, N/C

Yhtälöistä (6) ja (8) nähdään, että virrantiheys on kääntäen verrannollinen anodin ja katodin väliseen etäisyyteen. /13/

$$U = \frac{v}{E} \quad (9)$$

Ioni joutuu kiihtyvään liikkeeseen sähkökentässä, kunnes sähköinen voima ja kitkavoima yhtenevät. Tällöin ioni liikkuu tasaisella nopeudella elektrodien välillä. Elektrodia käännettäessä  $\Delta X$  muuttuu, mistä seuraa että myös nopeus muuttuu.

Ionin mobiliteetti ( $v_i$ ) äärettömässä laimennuksessa määritellään seuraavasti:

$$v_i^\infty = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_i} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta X} \quad (10)$$

, jossa

$z_i$  = ionin  $i$  varaus, -

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C

$\Delta U$  = jännite-ero, V

$\eta$  = liuoksen viskositeetti, kg/ms

$r$  = ionin  $i$  säde ( $\approx \text{\AA}$ )

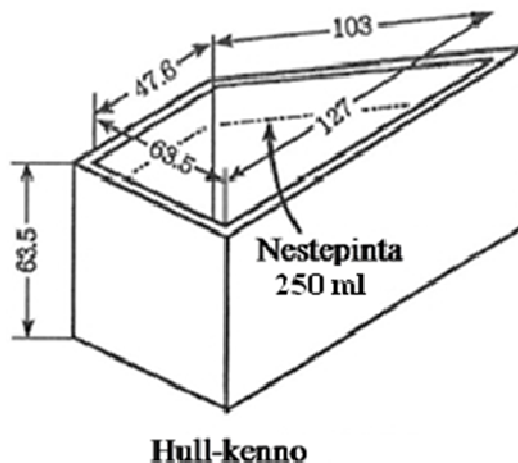
$\Delta X$  = elektrodien välinen etäisyys, m

Kaavasta (10) nähdään, että ionin liikkuvuus sähkökentässä paranee, kun viskositeetti alenee ja ionikoko pienentyy. /13/

#### 4 HULL-KENNO

Hull-kennon on keksinyt amerikkalainen Robert Hull, joka suunnitteli kennon apuvälineeksi pinnoitustekniikkaan. /3/ Hull-kenno on useimmiten valmistettu PMMA:sta (polymetyylimetakrylaatti) ja PVC:stä (polyvinyylidikloridi). Anodista, jota käytetään vastaelektrodina, voi liueta liuokseen ioneja, tai anodi voi olla inertti. Työelektrodina toimiva katodi on yleensä messinkiä tai terästä.

Näissä kokeissa Hull-kennoa käytettiin määrittettäessä sopivaa virran tiheyttä ja optimaalista lisäainemäärää mahdollisimman hyvälaatuisen kuparisaostuman aikaansaamiseksi teräskatodin pinnalle. Kokeissa yritettiin luoda mahdollisimman samanlaiset olosuhteet kuin mitkä vallitsevat todellisessakin raffinoitiprosessissa.



Kuva 2. Hull-kenno (kennon mitat ilmoitettu millimetreinä)

Kenno on suunniteltu siten, että kennossa katodi on  $45^\circ$  kulmassa anodiin nähden, jolloin eri kohtiin katodia muodostuu erilaiset virrantiheydet. Mitä lähempänä anodi ja katodi ovat toisiaan, sitä suurempi virrantiheys on. Näin pystytään selvittämään eri virrantiheyksien vaikutusta katodin pinnan laatuun. Anodi sijoitettiin kennon 63,5 mm leveälle sivulle ja katodi sitä vastaan 103,0 mm leveälle sivulle. Tyypillisesti kokeissa käytettiin 2 A:n virtaa, jolloin virrantiheydet katodin eri kohdissa on annettu taulukossa 2:

Taulukko 2. Virrantiheydet eri etäisyyksillä katodin vasemmasta reunasta /14/

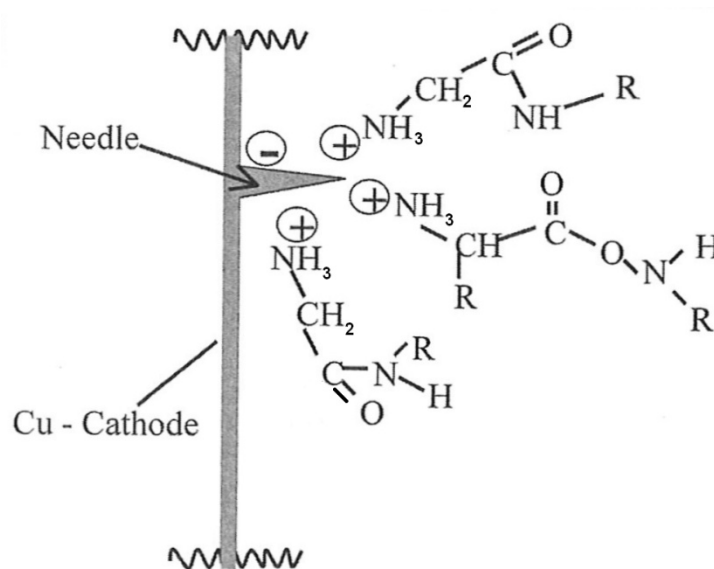
Etäisyys katodin reunasta (cm)	1,5	3	5	7
Virrantiheys ( $A/m^2$ )	840	520	290	130

## 5 LISÄAINEET

### 5.1 Lisäaineiden teoria

Tasaisen, tiiviin ja puhtaan kuparinsaostuman muodostumista voidaan edistää lisäämällä lisäaineita elektrolyyttiin. Ilman lisäainelisäystä taas katodisaostumasta saattaa tulla dendriittinen ja pehmeä. /7/

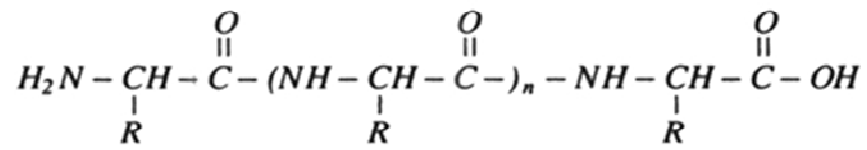
Tärkein pintaa tasoittava lisäaine on luuliimaksi kutsuttu proteiinikolloidi, joka koostuu isoista proteiinimolekyyleistä (molekyyli­massa 10 000-30 000), jotka muodostavat isoja kationeja elektrolyyttiin.



Kuva 3. Luuliiman kiinnittyminen

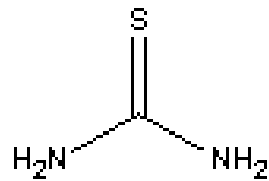
Kuparin raffinoinnissa käytettävän luuliiman määrä on 0,05-0,12 kg tuotettua katodikupariton­nia kohden, eli 50-120 g/t kuparia.

Luuliima:



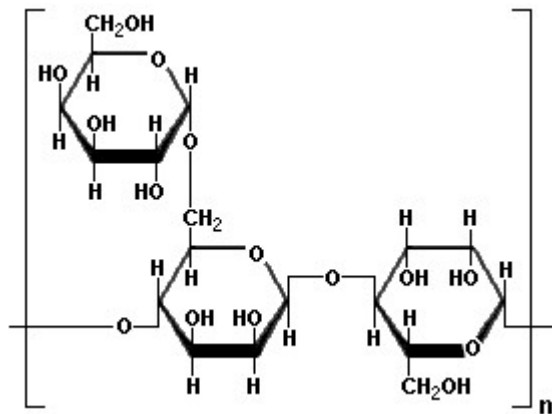
Luuliiman lisäksi käytetään tioureaa (0,03-0,15 kg/t Cu) ja kloridia (0,02-0,05 kg/m<sup>3</sup>, lisättynä HCl:n tai NaCl:n muodossa) niiden kuparisaostuman rakennetta parantavan vaikutuksen vuoksi.

Tiourea:



Guarkumia saadaan palkokasveihin kuuluvasta intialaista alkuperää olevasta guar-kasvin *Cyamopsis tetragonoloba* siemenistä. /4/ Guarkumi on kylmään veteen liukeneva polysakkaridi. Guaria on tyypillisesti käytetty kirkastusaineena talteenottoelektrolyysissä. Haittapuoli käytettäessä tätä lisäainetta on, että sitä on vaikea liuottaa liuoksiin ja sähkösaostumasta tulee helposti epätasainen. /5/

Guar:



## 5.2 Tasoitus- ja rakenteenparannusmekanismit

Liiman tasoittava vaikutus johtuu isojen proteiinimolekyylien sähkösaostumisesta nopeasti kasvavien kuparikiteiden kärkiin. /7/ Tämä saostuma luo sähköisen vastuksen ulostyöntyvien kiteiden kärkiin suosien sivusuuntaista kasvua.

Kloridi-ionien ja tioureaan vaikutusta kuparin kasvuun ei ole tyhjentävästi selitetty. Ne saattavat muodostaa Cu-Cl-tiourea kationeja, jotka sähkösaostuvat katodipinnalle, missä ne muodostavat kidealkioiden muodostumispaikkoja uusille kuparikelteille.



### 5.3 Lisäaineiden säätely kuparielektrolyysissä

Lisäaineet liuotetaan veteen ja lisätään elektrolyytin syöttösäiliöihin vasta ennen elektrolyytin ajamista raffinointialtaisiin. Usein raffinoinnissa säädetään automaattisesti saostuskemikaalin lisäysnopeutta perustuen raffinointialtaan ulostulovirtauksesta mitattuihin liima- ja tioureakonsentraatioihin.

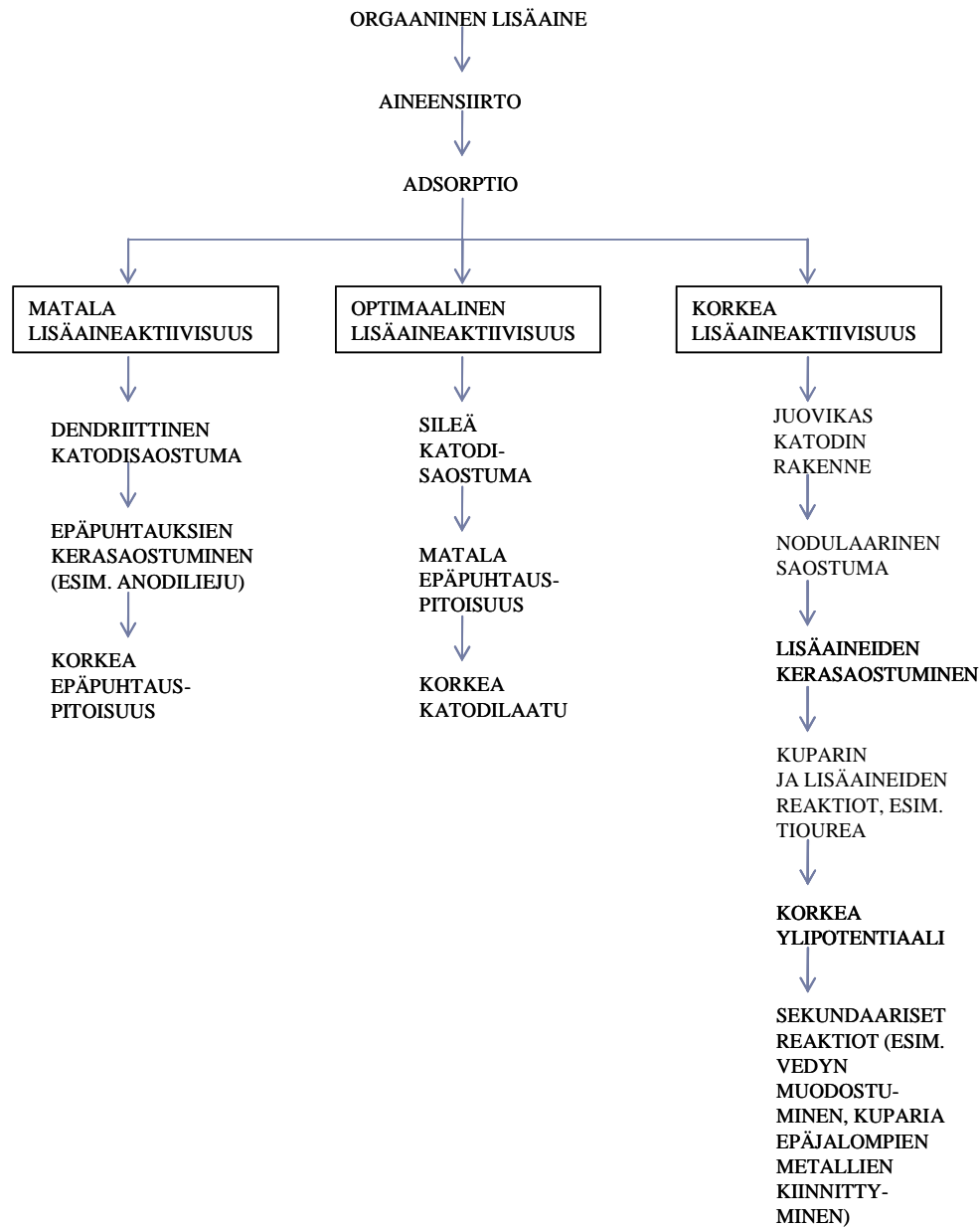
Altaan ulostulovirtauksen elektrolyytin pitäisi sisältää riittävästi lisäaineita antaa erinomaisen kuparisaostuman. Tämä takaa erittäin puhtaan saostuman altaan kaikille katodeille.

## 6 KUPARIN SÄHKÖSAOSTUS

### 6.1 Kuparin sähkösaostus ja lisäaineet

Knuutila, Forsen ja Pehkonen /8/ ovat polarisaatiomittauksilla käyttäen paikallaan pysyviä elektrodeja, pitkäaikaisilla galvanostaattisilla elektrolyyseillä ja Hull-kennokokeilla tutkineet tioureaa, luuliimaa ja kloridi-ioneja kuparielektrolyysissä. Paikallaan pysyvillä kuparielektrodeilla saadut polarisaatiokäyrät osoittivat, että luuliimalla on polarisoiva vaikutus saostuspotentiaaliin ja että pienet tioureapitoisuudet vaikuttavat depolarisoivasti, kun taas suuret tioureapitoisuudet hidastavat kuparin saostumista.

Pitkäaikaisella (24 tuntia) galvanostaattisella elektrolyysillä saostetun kuparin mikrorakenteesta oli nähtävissä, että luuliiman vaikutuksesta johtuen syntyi saostumaan pohjasuuntainen (basis oriented) rakenne. Tioureaa käytettäessä muodostui aluesuuntautunut (field oriented) rakenne. Emälevyn raerakenteen havaittiin myös vaikuttavan paljon saostettuun rakenteeseen. Hull-kennokokeista kävi ilmi, että kloridi-ionikonsentraatiolla oli merkittävä vaikutus saostetun kuparin kidekoon, sillä kloridi-ionit madalsivat kiteitä ja saostumasta tuli sileämpi.



Kuva 4. Kaavio lisäaineiden vaikutuksesta kuparikatodin laatuun



Kuva 5. Juovikas katodisaostuma /6/



Kuva 6. Juovikas ja nodulaarinen (marjaisa) katodisaostuma /6/



Kuva 7. Sileähkö nodulaarinen (marjaisa) katodisaostuma /6/



Kuva 8. Karkea nodulaarinen (marjaisa) katodisaostuma /6/

Hull-kennokokeissa elektrolyysiajan vaikutusta tutkittiin vaihdellen aikaa 6 tunnista 24 tuntiin. /8/

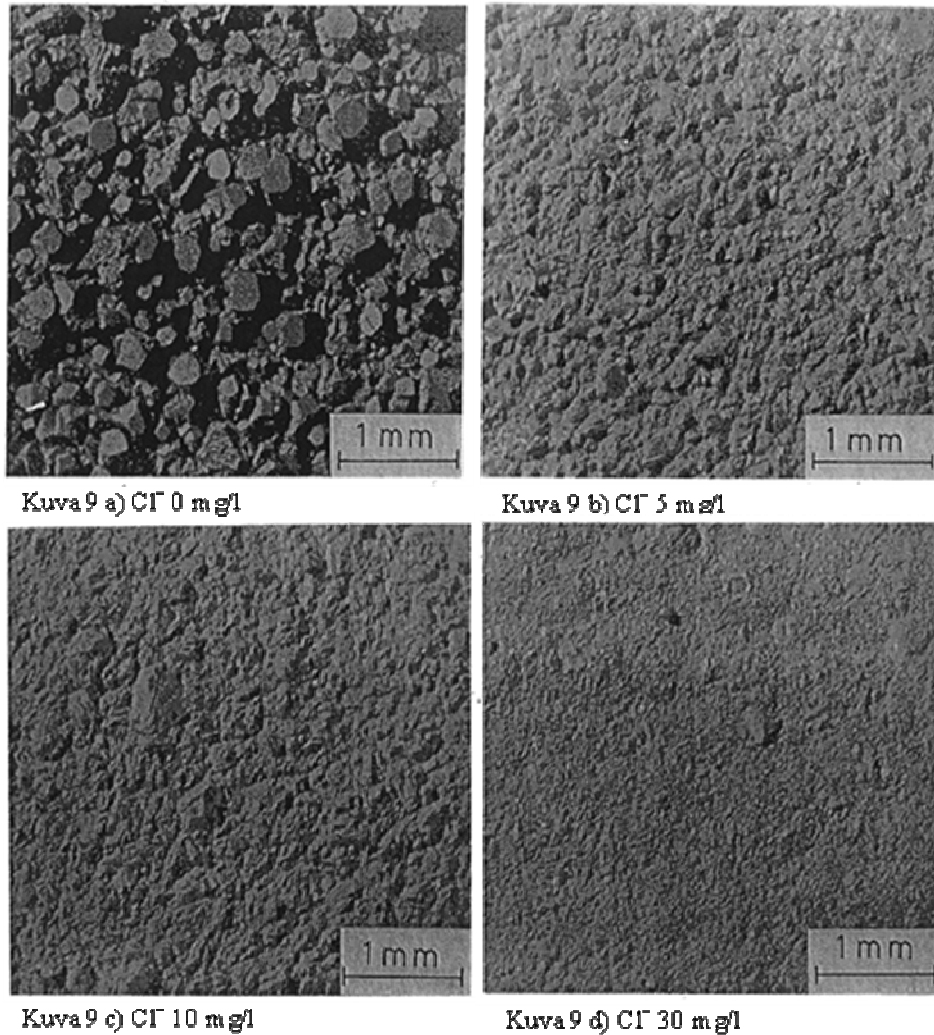
Lisäaineiden vaikutuksen ja erilaisten virrantiheyksien lisäksi oli tarkoitus tarkkailla myös mahdollisia dendriittejä (havumaisia kiteitä), noduleita (kyhmyjä) ja kuitukidemuodostelmia (whisker formation). Erityisesti tutkittiin virrantiheysaluetta  $350 \text{ A/m}^2$ . Tältä alueelta otettua palaa tarkasteltiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), jolla määritettiin saostuman raerakennetta ja rakeiden muotoa. Valitsemalla tarkastelupiste, joka oli vakio, oli mahdollista vertailla, miten erilaiset lisäainekonsentraatiot vaikuttivat katodiin.

Hull- kennokokeet tehtiin käyttäen erilaisia kloridi-ionikonsentraatioita. Kuvasta 9 on nähtävissä saostetun pinnan rakenne. Elektrolyytti sisälsi vakiomäärät tioureaa (2 mg/l) ja luuliimaa (2 mg/l). Kloridi-ionin määrä vaihteli välillä 0-30 mg/l.

Kuvassa 9 a on esitetty ilman kloridi-ionilisäystä saostetun kuparin pinta, jossa on nähtävissä yksittäisten kiteiden pohjasuuntainen (basis orientated) rakenne.

Kuvassa 9 b on esitetty kuinka kiteet ovat madaltuneet kloridi-ionilisäyksen (5 mg/l) jälkeen ja kidekoko on tullut pienemmäksi.

Kloridi-ionikonsentraation kasvaessa raekoko pienenee, pinta tulee sileämmäksi ja näkyy ainoastaan satunnaisia noduleita. Kloridi-ionipitoisuuden ylittäessä 30 mg/l sillä ei ollut enää merkittävää vaikutusta pintarakenteeseen.



Kuva 9. SEM-kuvia kuparikatodien pinnoista eri kloridi-ionipitoisuuksilla

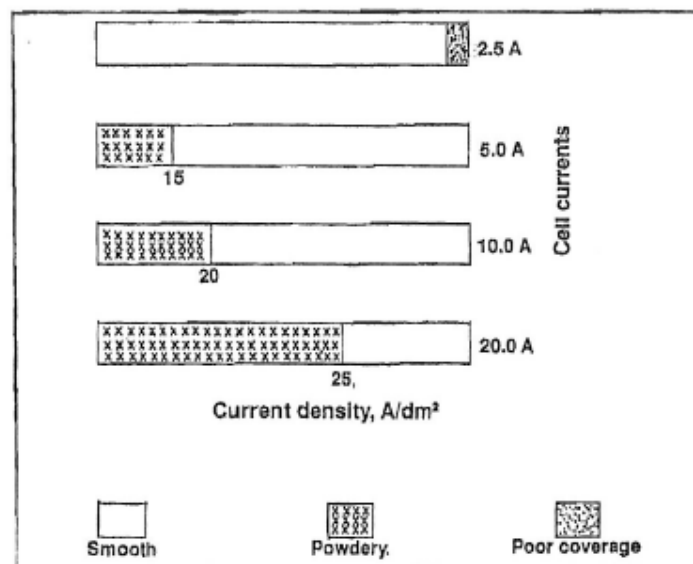
Kuvasta 9 on nähtävissä kloridi-ionien vaikutus kuparisaostuman pintakerroksen rakenteeseen Hull-kennokokeissa. SEM mikrokuvat on otettu  $350 \text{ A/m}^2$  virrantiheydalueelta. Tiourea- ja luuliimakonsentraatiot 2 mg/l, kloridi-ionikonsentraatio a) 0 mg/l b) 5 mg/l c) 10 mg/l d) 30 mg/l.

Kokeiden perusteella kloridi-ioneilla on voimakas taipumus raekoon pienentämiseen elektrolyytin sisältäessä tioureaa ja liimaa. Saostetusta pinnasta tulee myös sileämpi kloridi-ioneja lisättäessä.

## 6.2 Pulssitettu kuparielektrolyysi

G. Devaraj ja S.K. Seshadri tutkivat pulssitettua kuparielektrolyysiä saostamalla kuparia sähkökemiallisella saostuksella kuparisulfaattikylvystä. /9/ Pulssitetun virran vaikutusta virran hyötysuhteeseen, katodipotentiaaliin ja saostuksen ominaisuuksiin, kuten kovuuteen ja huokoisuuteen tutkittiin vertaamalla pulssitetun kuparielektrolyysin ominaisuuksia tavanomaisen tasavirtapinnoituksen ominaisuuksiin.

Pulssiajosyklejä (pulse duty cycles) ajettiin arvoilla 5-80 %, taajuudella 10-100 Hz ja virrantiheysarvolla 2,5-7,5 A/dm<sup>2</sup>. Hull-kenno kokeet tehtiin tavanomaisessa 267 ml Hull-kennossa. Pulssipinnoitus tehtiin 35°C lämpötilassa käyttäen yhtä litraa elektrolyyttiä sekä valssattua elektrolyyttistä kuparianodia.



Kuva 10. Hull-kennon levyt päällystettyinä kuparilla käyttäen erilaisia kennovirtoja (tasavirta)

Kuvassa 10 on esitetty saostetun kuparin pinnanlaadun riippuvuus kennovirrasta (tasavirta). Pienellä 2,5 A:n virralla saostettu kuparikerros oli ohut varsinkin matalalla virrantiheysalueella.

Virroilla 5-20 A saostuma oli hyvä, vaikka pulverimaista saostumaa muodostui levyn korkean virrantiheyden alueella. Koe osoitti, että kyseisestä elektrolyytistä kupari saostuu hyvin  $2500 \text{ A/m}^2$  saakka.

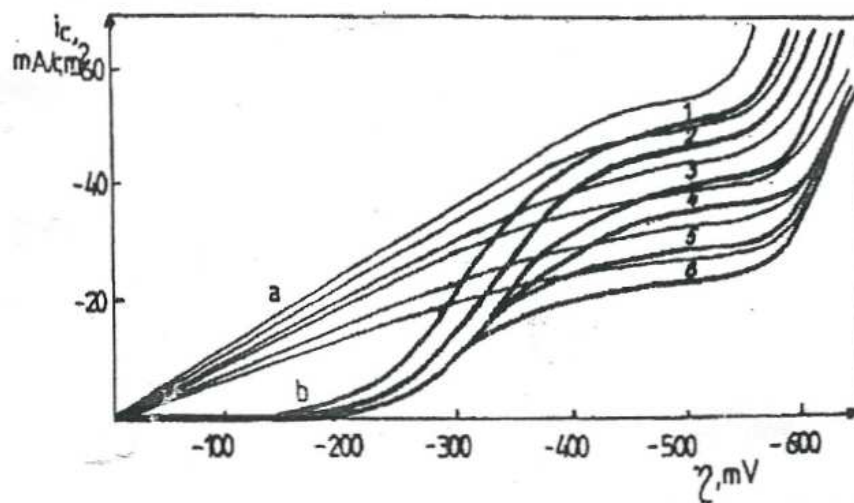
Virtahyötysuhteen havaittiin laskevan virrantiheyden kasvaessa. Negatiivisempia katodipotentiaaleja mitattiin kun virrantiheys kasvoi, mikä havaittiin virran kasvavana katodipolarisaationa. Kuparisaostuman huokoisuus vähentyi virrantiheyden kasvaessa. Tämä taas johti tiiviin saostuman muodostumiseen, jolla on suurempi kovuus.

### 6.3 Kuparin sähkösaostus

Cecilia Vass ja Ilie G. Murgulescu tutkivat orgaanisten lisäaineiden vaikutusta kuparin sähkösaostuksessa. /10/ Tutkittavia aineita olivat värit (fusiini, metyyli-violetti, ftalosyaniini), typpiyhdisteet, pinta-aktiiviset aineet ja *p*-tolueenisulfonihappoa kuparisulfaattiliuoksesta. Hull-kennolla tehdyillä mittauksilla määritettiin optimaalinen virrantiheys, joka antaa kirkkaan saostuman.

Prosessissa käytettävien yhdisteiden vaikutuksia tutkittiin tekemällä polarisaatiomittauksia tasoelektrodeilla ja pyörivillä levyelektrodeilla (kuva 11) sekä käyttämällä syklistä voltammografiaa levyelektrodeilla. Tulokset vastasivat Hull-kennolla saatuja mittaustuloksia sekä katodin pinnan peittävyystietoja.

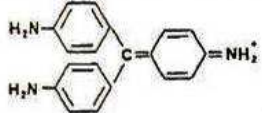
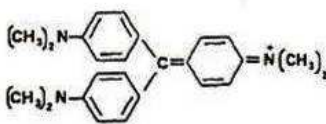
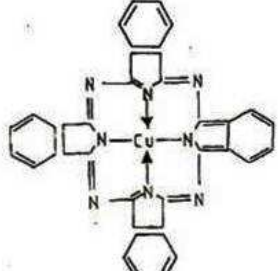
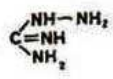
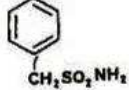
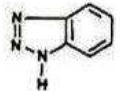
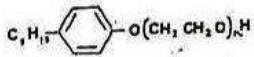
Kennoa käytettiin kolmella elektrodilla. Katodina käytettiin joko kuparinauhaa ( $1 \text{ cm}^2$  alue liuoksessa) tai platinaista pyörivää levyelektrodia ( $1,25 \text{ cm}^2$ ), joka oli ennestään pinnoitettu kuparilla 15 minuutin ajan, vastaelektrodina toimi platinakaistale ja vertailuelektrodina kyllästetty kalomelielektrodi. Liuoksen koostumus oli:  $220 \text{ g/l CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  ja  $60 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ , eli samanlainen kuin teollisuuskylvyt. Sähkökemiallinen saostaminen suoritettiin rajavirtaa pienemmillä virran arvoilla. Virrantiheyden ollessa rajavirtaa korkeampi saostumasta tuli himmeä ja jopa karhea.



Kuva 11. Katodipolarisaatiokäyrät a)  $0,1 \text{ mol/l CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  ja b) sama liuos  $10^{-3} \text{ mol/l}$  aminoguanidiini-lisäyksellä, käyttäen pyörivää levyelektroodia (200-1400 kierrosta minuutissa). Numerot 1-8 viittaavat lisäainepitoisuuksiin.



Optimaaliset virrantiheysalueet jokaiselle käytetylle lisäaineelle kirkkaan metallisaostuman löytämiseksi on määritetty kuvassa 12.

No.	Additive	Structural Formulae	$I_c$ mA/cm <sup>2</sup>
1.	Fuchsine -F		28.6-70.4
2.	Methyl violet-MV		27-75
3.	Phthalocyanine-PC		25-78
4.	Amino-guanidine-AG		21-70
5.	p-Toluene sulfonic-acid-PTSA		28.6-70.4
6.	Benztiazole-BTA		20-75
7.	Nonylphenol ethoxylate-NPE		20-80.6

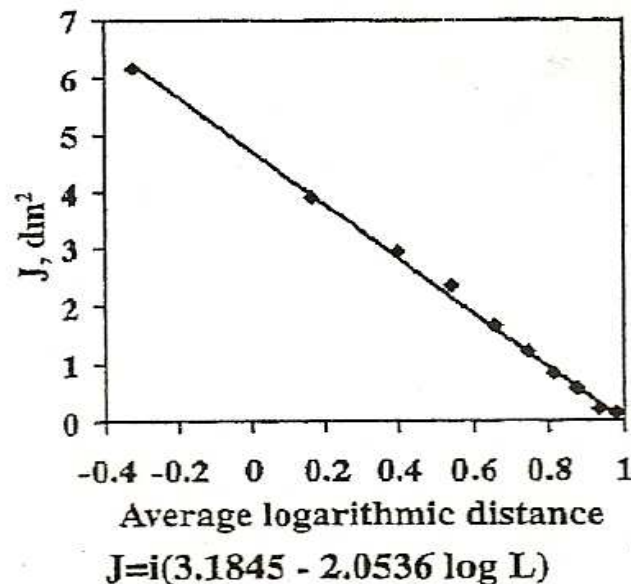
Kuva 12. Kirkkaan metallisaostuman löytämiseksi tehtyjen Hull-kennokokeiden tulokset

#### 6.4 Virranjakauma Hull-kennossa

M. Ghorbani, Sh.A. Sharifabani ja M.N. Zahed /11/ tutkivat virranjakaumaa muuntelemalla kontrolloidusti elektrolyytin johtavuutta käyttäen 267 ml:n Hull-kennoa. Virranjakaumamittaukset tehtiin käyttäen osiin jaettua elektrodia. Virrantiheys laskettiin joka osiolle mittaamalla osion saavuttama paino pinnoituksen aikana ja soveltamalla Faradayn lakia. Hapan kupariliuos sisälsi 200 g/l kuparisulfaattia, mutta rikkihappomäärää vaihdeltiin.

Tutkittavia liuoksia oli kolme: hapan kuparisulfaatti, kokonaiskloridi (allchloride)-nikkeli ja kokonaiskloridisinkki. Happamassa kuparisulfaattiliuoksessa rikkihappomäärää vaihdeltiin 40-70 ml/l välillä, virran suuruus oli 1 A, lämpötila 20°C ja pinnoitusaika 5 min.

Huomattiin, että liuoksen johtavuus vaikuttaa virranjakaumaan. Johtavuuden kasvaessa virranjakauman regressioviivan jyrkkyys kasvaa ja täten virranjakaumasta tulee hajanainen, kuten kuvasta 13 on nähtävissä.



Kuva 13. Virrantiheyden jakaumakäyrä

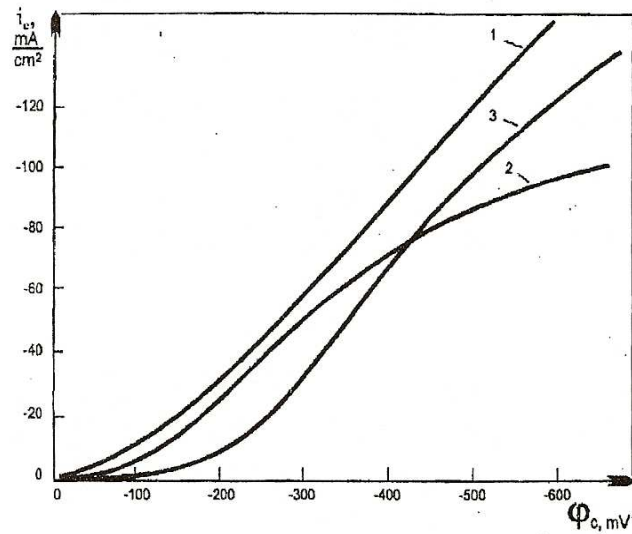
Kokonaisvirrantiheydellä on selkeä yhteys elektrodin polarisaatiokäyttäytymiseen. Johtavuuden kasvun vuoksi kasvava virrantiheys voi johtaa polarisaation kasvuun katodialueilla lähimpänä anodia ja ehkäistä edempänä virrantiheyden kasvua.

Tietyissä kohdissa Hull-kennon katodia polarisaatiokäyrän jyrkkyys ja ominainen sähkönjohtavuus määrittävät virranjakaumaa. Virranjakauman samanlaisuus vähenee johtavuuden kasvaessa ja enemmän virtaa kuluu katodialueella lähimpänä anodia. Matalammilla virrantiheysalueilla kauimpana anodista laskelmat osoittivat että peittokyvyn puute oli mahdollista käytettäessä kokonaiskloridi-nikkeliliuosta.

### **6.5 Lisäaineiden vaikutus sähkösaostuman rakenteeseen**

Cecilia Vass ja Gheorghe Kovacs /12/ tutkivat lisäaineiden, kuten COP (etyleenioksidin ja propyleenioksidin kopolymeeri), rikkiyhdisteet (mm. tiourea) ja väriaineiden (safraniini) vaikutusta happamasta kuparisulfaattielektrolyytistä sähkösaostetun kuparin rakenteeseen. Sähkösaostuman muotooppia (morfologiaa) tutkittiin katodipolarisaation avulla, pinnankarkeusmittauksilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Mittaukset Hull-kennolla vastasivat katodipinnan peittävyystietoja. Lisäaineiden ominaisuuksilla oli suuri merkitys sähkösaostuksessa muodostuvan pinnan rakenteeseen.

Happamalla kuparipinnoituselektrolyytillä saadun kuparisaostuman rakennetta ilman kirkastus- tai tasoitusaineita tai niiden kanssa tutkittiin kattavasti. Lisäaineiden kuten polymeeristen tuotteiden (COP), rikkiyhdisteet (L-kysteini, CS; tiourea, TU ja diguanidium disulfiitti, DGDS) ja värien (safraniini, S) vaikutusta kuparin sähkösaostumaan tutkittiin, koska haluttiin valita sopivat lisäaineet galvanointikylpyihin. Optimaalinen lisäainekonsentraatio oli  $10^{-3}$  mol/l. Matalampi konsentraatio ( $10^{-4}$  mol/l) ei ilmeisesti vaikuttanut tuloksiin, kun taas korkeampi ( $10^{-2}$  mol/l) konsentraatio alkoi selvästi hidastaa prosessia. Rajavirta määritettiin katodisella polarisaatiolla, jotta voitiin välttää himmeän tai karhean pinnan muodostuminen.



Kuva 14. Katodipolarisaatiokäyrät 0-700 mV alueella, käyttäen liuosta joka sisältää  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  220 g/l +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/l. Käyrä 1, sekoituksella ilman lisäaineita. Käyrä 2, ilman sekoitusta ja lisäaineita. Käyrä 3, lisäaineena käytetty  $10^{-3}$  mol/l etyleenioksidi-propyleenioksidi-kopolymeeriä.

Kuvasta 14 on nähtävissä, että sekoitetussa liuoksessa virta on rajavirtaa pienempi polarisaatiopotentiaalin kasvaessa, mikä todistaa sähkösaostumisen nopeuden olevan suuri.

Kaikki potentiostaattiset mittaukset suoritettiin ainoastaan sekoittaen galvanointikylpyä. Katodisen virran mitattu (resulted) lasku orgaanisten lisäaineiden (COP) lisäämisen jälkeen merkitsi, että saostuminen hidastui. Tämä ilmiö huomattiin kaikkia orgaanisia lisäaineita käytettäessä. Tioureaan lisääminen johti hienompaan kiteytymiseen (granulation) ja kirkkaampaan kuparisaostumaan.

## 7 YHTEENVETO KIRJALLISUUSTUTKIMUKSESTA

Kirjallisuustutkimuksessa käytetyissä lähteissä oli tutkittu lisäaineita (mm. luuliimaa, tioureaa ja kloridi-ioneja) käyttäen Hull-kennoa, polarisaatiomittauksia, galvanostaattisia elektrolyysejä ja syklistä voltammografiaa. Sähkösaostuman muotooppia tutkittiin katodipolarisaation avulla, pinnankarkeusmittauksilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Luuliimalla on polarisoiva vaikutus saostuspotentiaaliin ja että pienet tioureaipitoisuudet vaikuttivat depolarisoivasti, kun taas suuret tioureaipitoisuudet hidastavat kuparin saostumista. Kloridi-ioneilla havaittiin olevan voimakas taipumus raekoon pienentämiseen elektrolyytin sisältäessä luuliimaa ja tioureaa. Tioureaan lisääminen johti hienompaan kiteytymiseen (granulation) ja kirkkaampaan kuparisaostumaan.

Pulssitetun virran vaikutusta virran hyötysuhteeseen, katodipotentialiin ja saostuksen ominaisuuksiin tutkittiin vertaamalla pulssitetun kuparielektrolyysin ominaisuuksia tavanomaisen tasavirtapinnoituksen ominaisuuksiin. Virranjakaumaa tutkittiin käyttäen Hull-kennoa ja huomattiin, että liuoksen johtavuus vaikuttaa virranjakaumaan. Johtavuuden kasvaessa virranjakaumasta tulee hajanainen ja virtaa kuluu enemmän katodialueella lähimpänä anodia.

Virtahyötysuhteen havaittiin laskevan virrantiheyden kasvaessa. Virrantiheyden ollessa lähellä rajavirrantiheyttä tai sen ylittäessä rajavirrantiheyden saostumasta muodostui himmeä, erittäin paikallinen ja jopa dendriittinen. Kokonaisvirrantiheydellä havaittiin olevan selkeä yhteys elektrodin polarisaatiokäyttäytymiseen, sillä johtavuuden kasvaessa myös virrantiheys kasvaa ja tällöin kasvava virrantiheys voi johtaa polarisaation kasvuun katodialueilla lähimpänä anodia ja ehkäistä edempänä virrantiheyden kasvua.

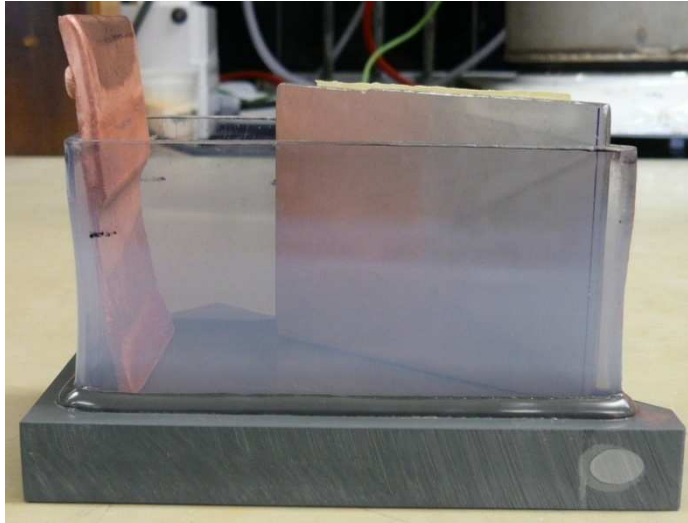
Johtavuuden kasvun vuoksi kasvava virrantiheys voi johtaa polarisaation kasvuun katodialueilla lähimpänä anodia ja ehkäistä edempänä virrantiheyden kasvua. Virrantiheydellä on suora vaikutus katodin saostusnopeuteen. Katodivirran laskeminen lisättäessä orgaanisia lisäaineita aiheutti saostumisen hidastumisen. Virranjakauman samanlaisuus väheni johtavuuden kasvaessa ja enemmän virtaa kului katodialueella lähimpänä anodia.

## 8 KOKEELLINEN OSA

Kokeellisessa osassa tutkittiin eri lisäainemäärien vaikutusta saostetun kuparipinnan laatuun. Hull-kennolla tehtiin yhteensä 27 koetta, joissa muuttujina oli mm.

lisäaineiden pitoisuudet.

Kokeet tehtiin käyttäen 275 ml:n Hull-kennoa, joka täytettiin 250 ml:lla elektrolyyttiä. Kennossa elektrodeina toimivat yksi anodi ja yksi katodi. Anodimateriaalina käytettiin Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysistä saatua katodikuparia, ja katodimateriaalina toimi haponkestävä teräslevy AISI 316 L 2B special-pinnalla. Katodit, joita oli kaksi kappaletta, leikattiin sopivan kokoisiksi paloiksi isosta teräslevystä. Anodeja kului kokeiden aikana 14 kappaletta ja myös ne jouduttiin leikkaamaan isommasta kuparilevystä. Elektrodit mitoitettiin viitteestä (14) löytyneiden mittojen mukaan. Anodien leveys oli täten 64 mm ja vahvuus noin 5 mm. Katodien leveys oli 102 mm ja vahvuus 2 mm. Elektrodeja jouduttiin kuitenkin kaventamaan kokeiden jatkuessa sillä kennon seinät pääsivät taipumaan hieman, ilmeisesti melko korkeasta lämpötilasta (65°C) johtuen.



Kuva 15. Hull-kenno, jossa on vasemmalla kuparinen anodi ja oikealla teräksinen katodi

Kokeissa käytettiin synteettistä elektrolyyttiä joka sisälsi: 55 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  (lisättyinä muodossa  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) ja 150 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sekä 30 mg/l  $\text{Cl}^-$ , joka lisättiin HCl:n muodossa. Kokeessa 26 kloridi-ionilisäystä ei ollut, mutta muuten elektrolyytin koostumus oli sama kuin muissakin kokeissa. Elektrodit käsiteltiin ennen käyttöä pesemällä ne astianpesuaineella ja huuhtelemalla ionivaihdetulla vedellä sekä kuivaamalla asetonilla. Kennon lämpötila säädettiin vesihauteen avulla. Lisäksi kokeissa käytettyyn laitteistoon kuului virtalähde.

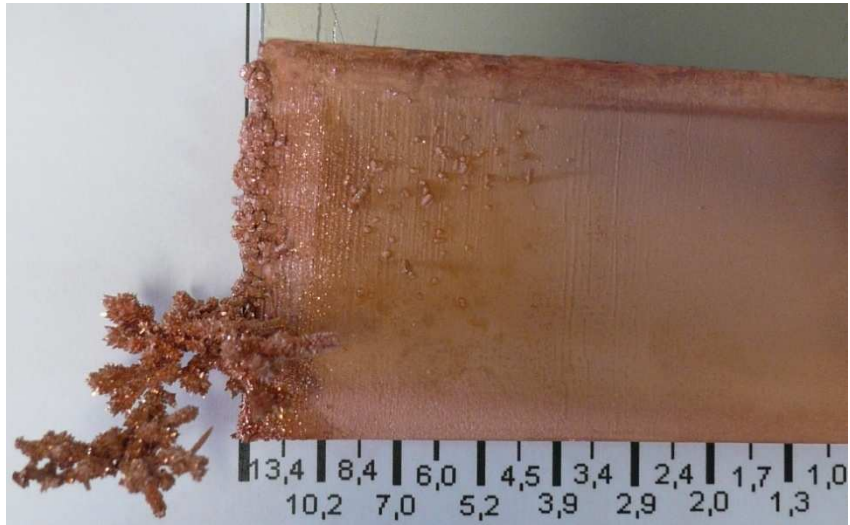
Kokeet 1-7 tehtiin ilman lisäainelisäyksiä, sillä aluksi haluttiin määrittää käytettävä virta sekä sopiva ajon kesto ja vasta niiden löydyttyä alettiin kokeilla erilaisia lisäainemääriä. Lisäaineina käytettiin luuliimaa 0,2-10,0 mg/l ja tioureaa eri suhteissa sekä guaria. Guarua käytettiin kokeissa 21-26, joista kahdessa ensimmäisessä kokeessa ongelmana oli, että guaria yritettiin liuottaa lämpimään veteen, johon se ei kuitenkaan kunnolla liuennut. Seuraavissa guar-kokeissa liuotus tehtiin kylmään veteen, jolloin guar saatiin liukenemaan lähes täydellisesti. Kokeet 18-20 tehtiin käyttäen Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysin teollista elektrolyyttiä. Koe 19 (jossa tapahtui oikosulku) ja koe 20 olivat kokeen 18 toistokokeita. Viimeinen koe (koe 27) tehtiin kuparielektrolyysistä haetulla elektrolyytillä, jonka oli annettu seistä viisi päivää. Vanhentuneessa elektrolyytissä ei ollut Porin

kuparielektrolyysin käyttöanalyysin perusteella tioureaa ja oletettavasti aktiivisen luuliiman olisi pitänyt viidessä päivässä hajota kokonaan.

Kokeen jälkeen katodit kuvattiin (Liitteet 2-3) sekä mikroskoopilla että digitaalikameralla. Mikroskooppikuvat otettiin neljästä eri kohtaa katodia, yleensä 1,5 cm, 3 cm, 5 cm ja 7 cm etäisyydeltä vasemmasta reunasta, vastaten virrantiheyksiä 840, 520, 290 ja 130 A/m<sup>2</sup> virralla 2 A. Kuvaamiseen käytettiin stereomikroskooppia, jolla kuvat otettiin 45- ja 110- kertaisella suurennoksella. Kameralla otetuista kuvista pystyttiin havaitsemaan selvästi eroja eri lisäainelisäysten välillä. Kameralla kuvaaminen mahdollisti myös katodin sivuprofiilin kuvaamisen tarvittaessa. Sivuprofiileista otettiin kuvia silloin, kun ajon aikana oli syntynyt dendriittejä, joita tässä tekstissä on kutsuttu ”koralleiksi”. Katodeja kuvattaessa niiden taustalle asetettiin virrantiheysasteikko, joka helpotti hahmottamaan eri virrantiheysalueet katodin eri kohdissa.

Aluksi käytettiin teräväreunaisia katodeja, jolloin joidenkin pidempikestoisten kokeiden aikana, muodostui suuria ”koralleja” suurimmalle virrantiheysalueelle. Tämä sekoitti virrantiheysjakaumaa ja aiheutti epätarkkuutta virrantiheysasteikkoon. Koe 11 toistettiin, koska siinä ”koralli” kasvoi niin suureksi, että syntyi oikosulku. Näin ollen koe 14 oli kokeen 11 toisto. Oikosulun aiheuttaa anodin ja katodin yhteen kasvaminen. Kun katodien reunat kokeesta 20 alkaen pyöristettiin, ei enää muodostunut isoja ”koralleja”, ja virranjakauma-asteikko saatiin pysymään tarkkana. Kupari kasvaa helposti teräviin ja epätasaisiin kohtiin, mikä vaikuttaa myös virrantiheysjakaumaan, koska tällaisiin kohtiin kasvavien ”korallien” kohdalla on suurempi virrantiheys. Näin ollen ennen ja jälkeen katodin reunojen pyöristystä tehdyt kokeet eivät ole täysin verrattavissa toisiinsa.





Kuva 16. Kokeen 13 aikana muodostunut ”koralli”

Taulukko 3. Kokeet 1-7 ilman lisäainelisäystä

Koe	Ajon kesto (h)	Virran suuruus (A)
1	5,0	1
2	2,5	1
3	16,0	1
4	4,5	1,5
5	17,0	1,5
6	16,0	2
7	17,0	2

Taulukko 4. Kokeiden 8-27 olosuhteet käyttäen lisäaineita. Kaikissa näissä kokeissa käytettiin 2 A:n virtaa ja lisäainepitoisuudet on mitattu ennen kokeen alkua

Koe	Ajon kesto (h)	Tiourea (mg/l)	Luuliima (mg/l)	Guar (mg/l)
8	17,0	0,6	1,0	
9	15,0	6,0	10,0	
10	16,0	0,1	0,2	
11	17,5	3,0	5,0	
12	16,0	1,0	5,0	
13	16,5	5,0	5,0	
14	17,0	3,0	5,0	
15	16,5	2,0	10,0	
16	16,0	8,0	10,0	
17	16,0	10,0	10,0	
18	16,0	elektrolyytti <sup>(1)</sup>		
19	17,0	elektrolyytti <sup>(1)</sup>		
20	14,0	elektrolyytti <sup>(1)</sup>		
21	16,5			10,0
22	16,0			10,0
23	16,5			2,0
24	17,0			10,0
25	16,5			5,0
26	17,5			5,0
27	16,5	elektrolyytti <sup>(1)</sup>		

<sup>(1)</sup> BOHA:n elektrolyytti

Kokeen jälkeen kuparikasvu irrotettiin katodista mekaanisesti, loput teräslevyyn kiinni jääneestä kuparista irrotettiin liuottamalla. Liuotuksessa käytettiin rikkihapoa ( $H_2SO_4$ ) 300 g/l ja vetyperoksidia ( $H_2O_2$ ) 30 % lämpötilan ollessa noin 60-70°C.

## 9 KOETULOKSET

Ajoaikaa vaihdeltiin 2,5 tunnista 17,5 tuntiin. Jo 2,5 tunnin ja 4,5 tunnin ajoilla saatiin aikaiseksi ohut kuparisaostuma. Eroja eri virrantiheysalueiden välillä ei näin lyhyillä ajoajoilla pystytty havaitsemaan. Lisäksi näin ohuen kuparikerroksen läpi olisi saattanut näkyä kuparikatodin irrottamisesta aiheutuneet naarmut, mikä olisi vaikeuttanut pinnanlaadun arviointia. Pinnanlaadun tutkimisen kannalta paksumpaa kerrosta oli myös helpompi tarkastella. Kokeiden perusteella sopivaksi ajaksi määritettiin 15-17 tuntia pitkä ajoaika.

Kokeissa käytettiin 2 A virtaa, koska tällöin kiinnostavin virrantiheysalue 350 A/m<sup>2</sup> ja 500 A/m<sup>2</sup> väliltä sijoittui keskelle katodia.

Kokeessa 27, joka oli tehty Porin kuparielektrolyysistä haetulla elektrolyytillä, jonka annettiin pilaantua lisäaineiden hajottamiseksi, havaittiin selkeästi lisäainepuuttuminen verrattaessa sitä vastaavilla, mutta lisäaineita sisältävillä elektrolyyteillä tehtyihin kokeisiin. Kokeen 27 saostettu pinta oli epätasaisempi kuin lisäaineita sisältävillä todellisilla sekä synteettisillä elektrolyyteillä saostettu, ja huonolaatuisen saostuman alue jatkui pidemmälle kohti pienempää virrantiheysaluetta. Kokeissa 9 (tioureaa 6,0 mg/l, luuliimaa 10,0 mg/l) ja 13 (tioureaa 5,0 mg/l, luuliimaa 5,0 mg/l) käytetyillä lisäainemäärillä saatiin aikaiseksi tasainen ja kaunis katodisaostuma. Kokeessa 8 käytetyllä melko vähäisellä lisäainemäärällä (tioureaa 0,6 mg/l, luuliimaa 1,0 mg/l) saostettu pinta sen sijaan oli erittäin epätasainen. Kokeiden perusteella tultiin siihen tulokseen, että tioureaan määrällä, ja varsinkin sen liian vähäisellä määrällä on negatiivinen vaikutus saostetun katodipinnan laatuun (Liitteet 2 ja 3).

Hull-kennolla tehtävillä kokeilla voidaan määrittää todellisessa prosessissa käytettävien lisäaineiden (luuliima ja tiourea) suhdetta ja määrää. Oletettavasti parempiin tuloksiin päästäisiin kuitenkin käyttämällä Hull-kennoa, jossa olisi sekoitus tai jos elektrolyyttiä kierrätetään. Tärkeää olisi myös saada lisättyä lisäaineet jatkuvana syöttönä, jolloin lisäaineita lisättäisiin elektrolyyttiin vähitellen koko kokeen ajan ja lisäainemäärä saataisiin näin pysymään tasaisena. Luuliiman hajoaminen olisi näin estettävissä ajan myötä.

## **10 YHTEENVETO KOETULOKSISTA**

Lisäämällä lisäaineita elektrolyyttiin saatiin aikaiseksi selkeästi sileämpi pinta kuin jos lisäaineita ei olisi lisätty ollenkaan. Lisäaineiden eri määrillä ja suhteilla on myös selkeästi vaikutusta katodisaostuman pinnan laatuun. Havaittiin myös, että mitä suurempi virta (eli samalla myös virrantiheys), sitä nopeampaa saostuminen oli. Ajoaikaa pidentämällä myös katodisaostuman vahvuus kasvoi, jolloin syntyneestä saostumasta oli helpommin nähtävissä eri virrantiheysalueiden vaihtumiskohdat ja eri lisäainemäärien määrän vaikutus katodin pinnan laatuun. Kokeiden minimikesto valittiin näin ollen saostetun pinnan vahvuuden ja ulkonäön perusteella. Havaittiin myös, että teollisella elektrolyytillä saostettu pinta erosi kokeita varten valmistetulla elektrolyytillä saostetusta pinnasta.

## 11 VIRHEARVIOINTI

Etenkin kokeissa 9-19 merkittävin virhelähde oli, että kokeiden aikana katodin vasempaan reunaan muodostui suuri ”koralli”. Katodien reunat pyöristettiin kokeesta 20 alkaen, jonka jälkeen suuria ”koralleja” ei enää muodostunut. ”Korallien” muodostuminen johtui siitä, että katodin vasemmassa reunassa anodi ja katodi ovat lähimpänä toisiaan ja virrantiheys myös suurin. Syntyneet ”korallit” sekoittivat virrantiheysjakaumaa, sillä niiden kohdalla virrantiheys oli suurempi. On myös huomattava, että ensimmäinen koe, joka tehtiin reunoista pyöristetyllä katoilla, oli koe 20, eli kokeen 18 toistokoe.

Kokeet, jotka tehtiin käyttäen lisäaineina luuliimaa ja tioureaa, olisivat vaatineet jatkuvan lisäainesyötön, sillä etenkin luuliima hajoaa nopeasti. Kokeiden kestäessä noin 15 tuntia, ei kokeiden päättyessä elektrolyytissä luultavasti ollut enää yhtään aktiivista luuliimaa jäljellä. Kokeet ilman jatkuvaa lisäainesyöttöä ja elektrolyytin kierrätystä eivät siis ole täysin verrattavissa todelliseen raffinoointiprosessiin.

Tehtäessä kokeita guarilla virhettä aiheutti sen huono liukeneminen. Varsinkin kokeissa 21 ja 22 guar liukeni erityisen huonosti lämpimään veteen. Lopuissa guar-kokeissa, joissa guar liuotettiin kylmään veteen, liuottaminen onnistui paremmin, mutta ei silti aivan täydellisesti.

Myös kennon muodon muuttuminen, kennon valmistusmateriaalin pehmetessä ilmeisesti melko korkeasta lämpötilasta johtuen, saattoi vaikuttaa lopputulokseen. Kennon seinien sisääntaipumisen takia katodeja jouduttiin kokeiden aikana kaventamaan.

## 12 LÄHTEET

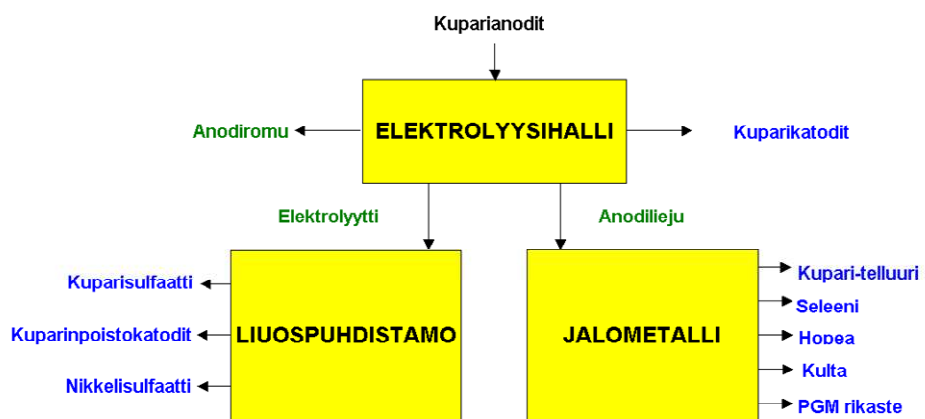
1. Boliden Harjavalta Oy:n internetsivut [viitattu 31.10.2007 ja 14.1.2009]. Saatavissa: <http://www.boliden.com>
2. Forsén, M. ja Österman, P., Boliden Harjavalta Oy:n tuotantoprosessit, osa 3, elektrolyysi. Pori: Outokumpu Technology Research Center, 2006. 24 p.
3. Järvenpää, R., Prosessivesien puhdistaminen kuparista elektrolyytisesti [verkodokumentti]. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu, 2007 [viitattu 19.2.2009]. Saatavissa: <https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/5613/J%C3%A4rvenp%C3%A4%C3%A4.Riikka.pdf?sequence=1>
4. Wikipedia: vapaa tietosanakirja [viitattu 18.1.2009]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Guarkumi>
5. US, 5,733,429. Enthone-OMI, Inc. Warren. Mitch. 31.03.1998.
6. Latostenmaa, P., Kirjallinen tiedonanto, Boliden Harjavalta Oy, Pori 3.2.2009.
7. Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M. and Biswas, A.K., Extractive Metallurgy of Copper. 4th ed. USA. p. 273-284.
8. Knuutila, K., Forsen, O. ja Pehkonen, A., The Effect of Organic Additives on the Electrocrystallization of Copper. The Electrorefining and Winning of Copper. p. 129-143. ISBN 0-87339-0580-X.
9. Devaraj, G. and Seshadri, S.K., Pulsed Electrodeposition of Copper. In: Plating & Surface Finishing, 1992. p. 72-78.
10. Vass, C. and Murgulescu, I.G., The Effect of Organic Additives on Electrododposition of Copper in Acid Media. In: Revue Roumaine de Chimie, 1996. Vol. 41, no. 11-12, p. 891-898.
11. Ghorbani, M., Sharifabani, Sh.A. and Zahed, M.N., The Effect of Conductivity on Current Distribution in the Hull Cell. In: Plating and Surface Finishing, 2002. p. 50-52.
12. Vass, C. and Kovacs, G., The Influence of Additive on the Morphology of Copper Electrododeposits. In: Revue Roumaine de Chimie, 1997. Vol 42, no. 1, p. 45-49.
13. Levine, I.N., Physical Chemistry. McGraw-Hill, 1978. p.452-472.
14. Andrle, C., Jelinek, T.W. und Mitautoren, Hull-Zelle, zur Untersuchung von galvanischen Elektrolyten, 2007. ISBN 3-87480-224-8.

15. Wikipedia: vapaa tietosanakirja [viitattu 9.6.2009]. Saatavissa:  
[http://fi.wikipedia.org/wiki/Michael\\_Faraday](http://fi.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday)

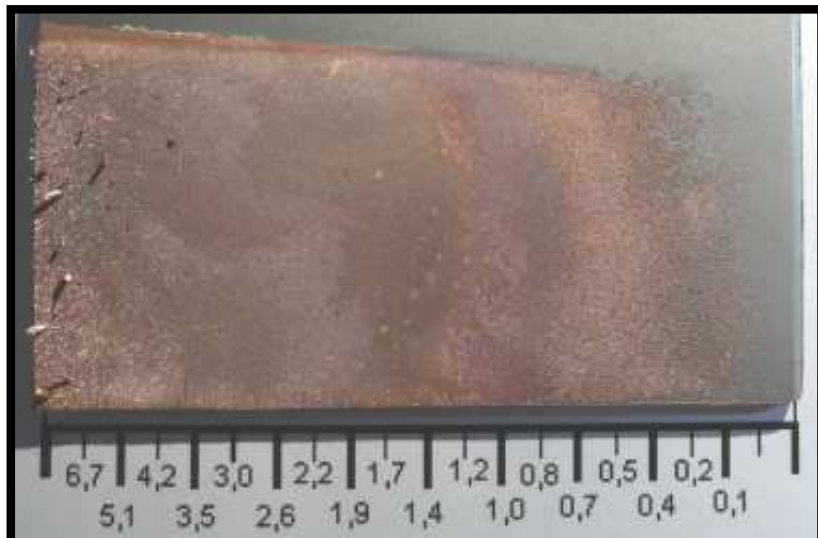
16. Wikipedia: vapaa tietosanakirja [viitattu 9.6.2009]. Saatavissa:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/George\\_Gabriel\\_Stokes](http://en.wikipedia.org/wiki/George_Gabriel_Stokes)

17. [viitattu 9.6.2009]. Saatavissa:  
[http://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/Stokes\\_Law.htm](http://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/Stokes_Law.htm)

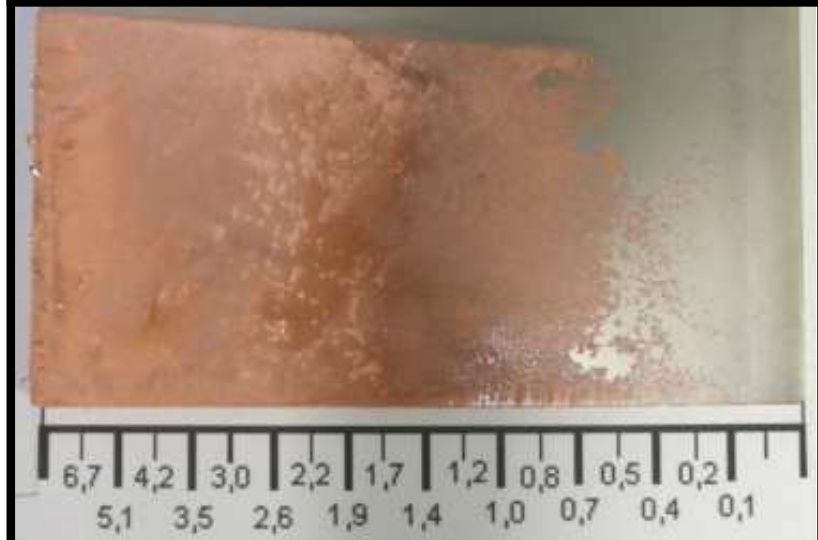
# Kuparielektrolyysi



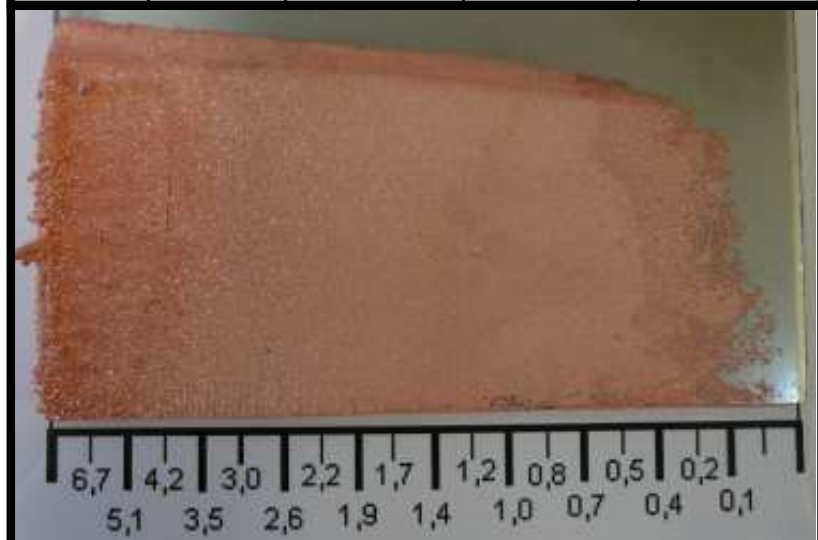




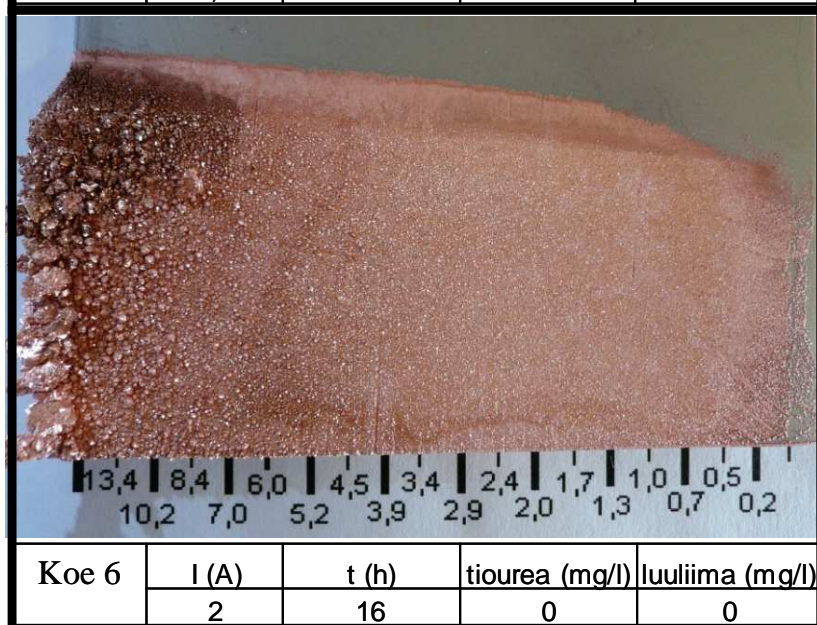
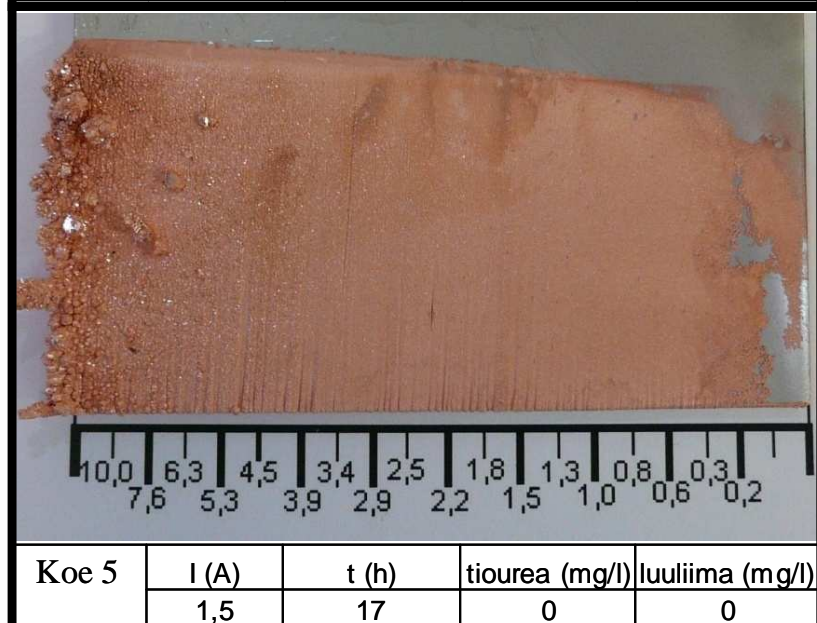
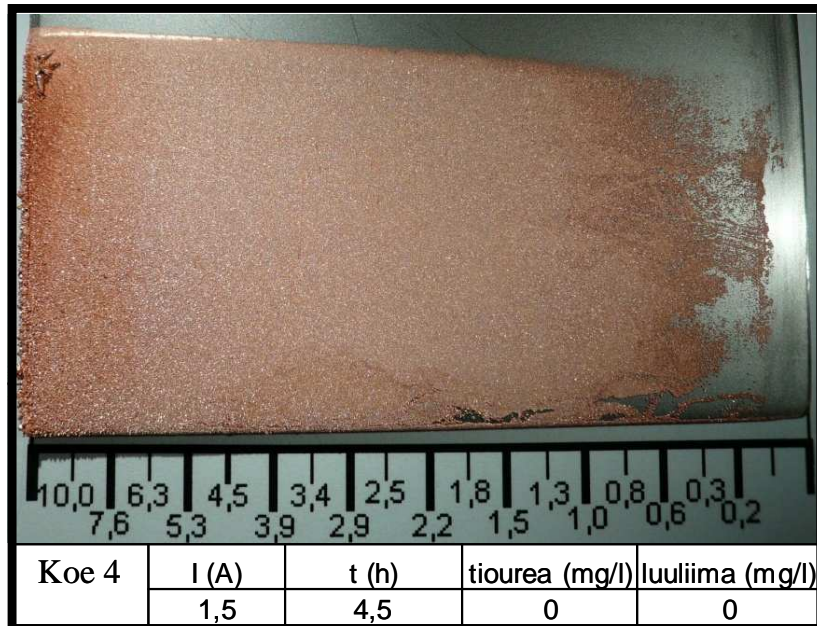
Koe 1	l (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
(toisto)	1	5	0	0

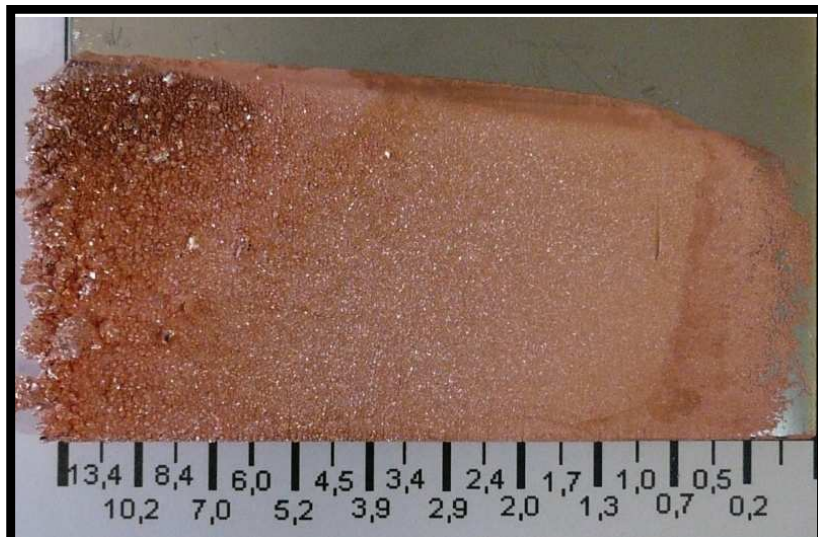


Koe 2	l (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	1	2,5	0	0

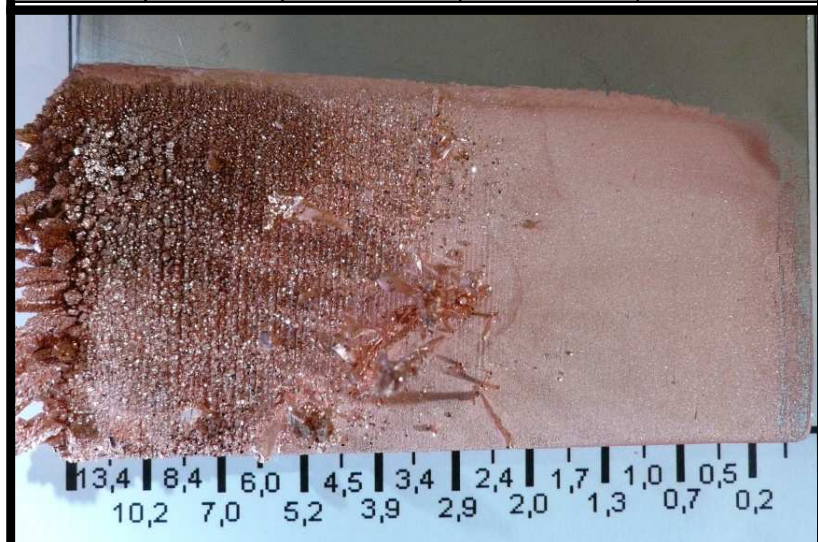


Koe 3	l (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	1	16	0	0

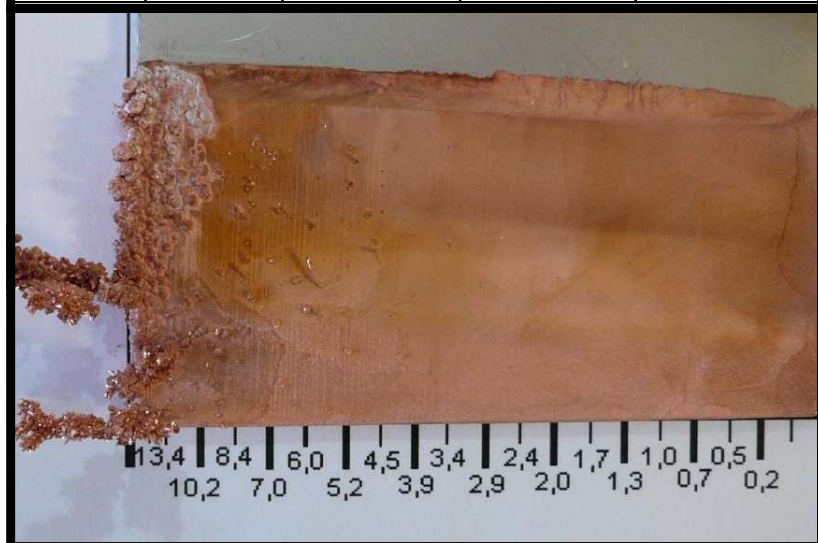




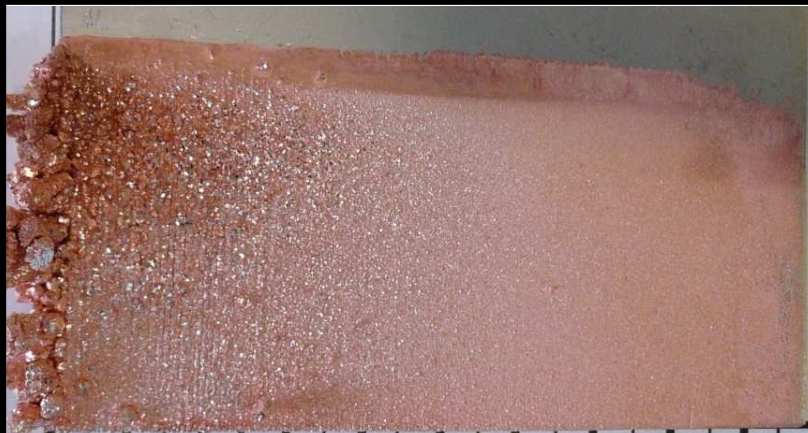
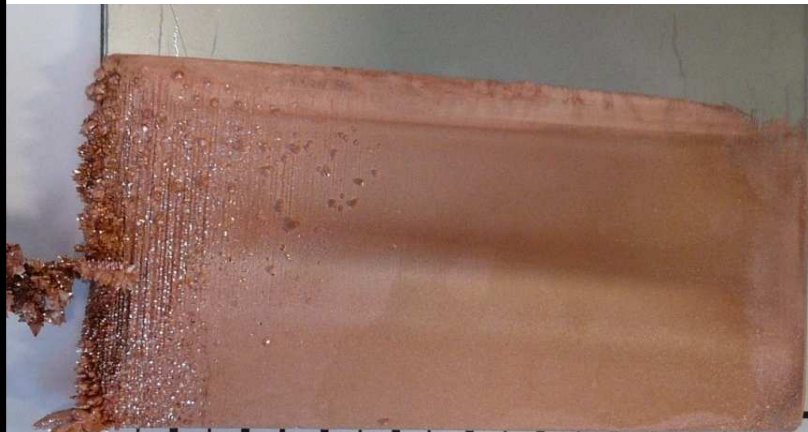
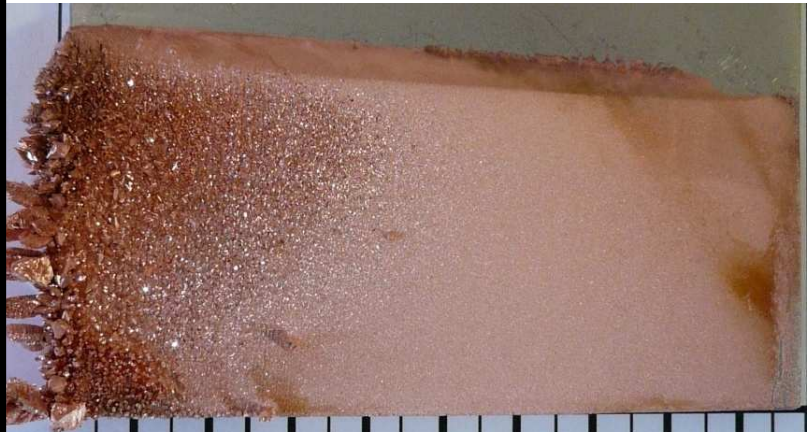
Koe 7	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	0	0

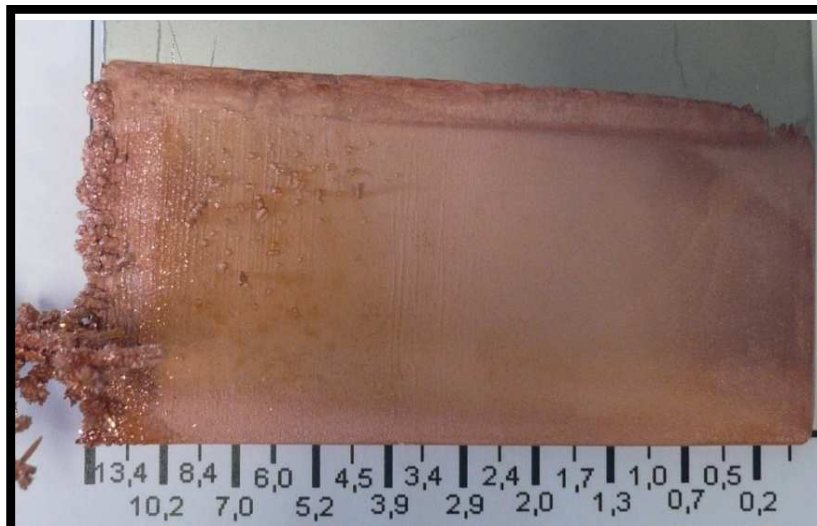


Koe 8	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	0,6	1,0

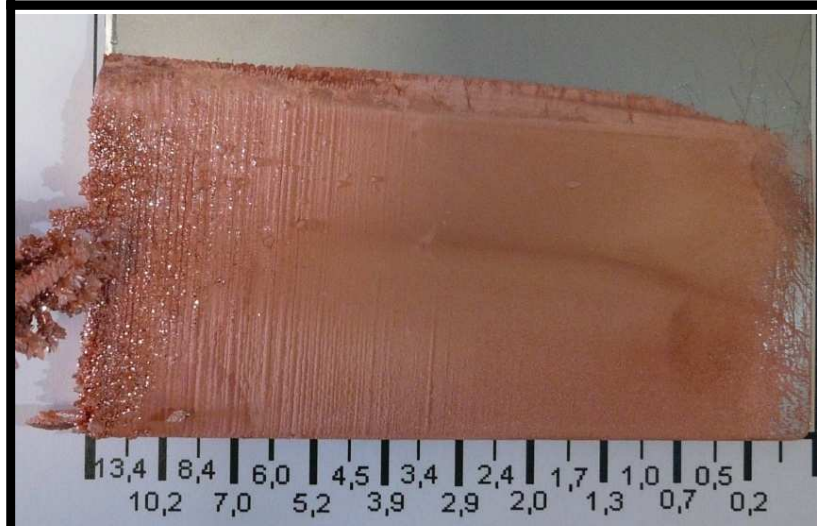


Koe 9	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	15	6,0	10,0

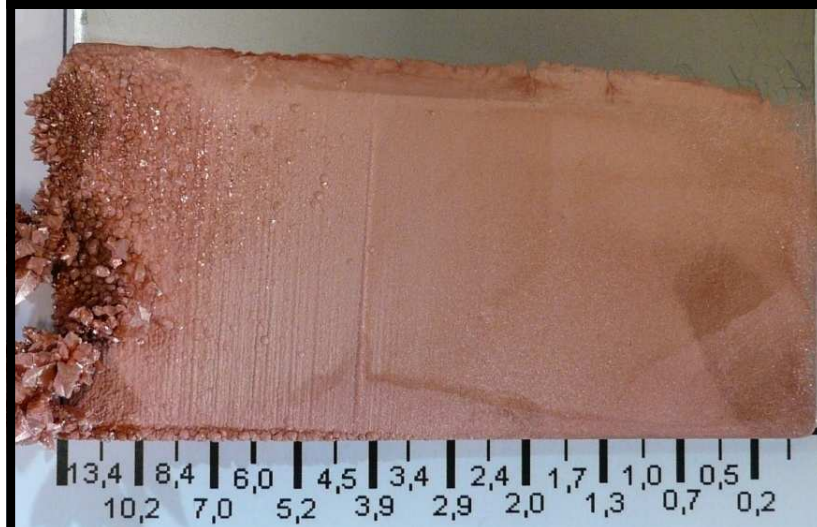
				
Koe 10	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16	0,1	0,2
				
Koe 11	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17,5	3,0	5,0
				
Koe 12	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,0	1,0	5,0



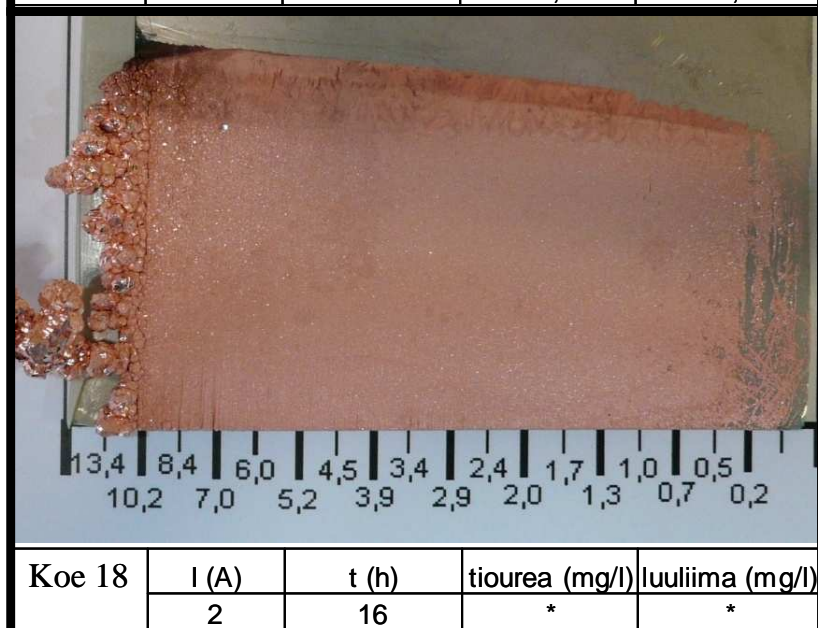
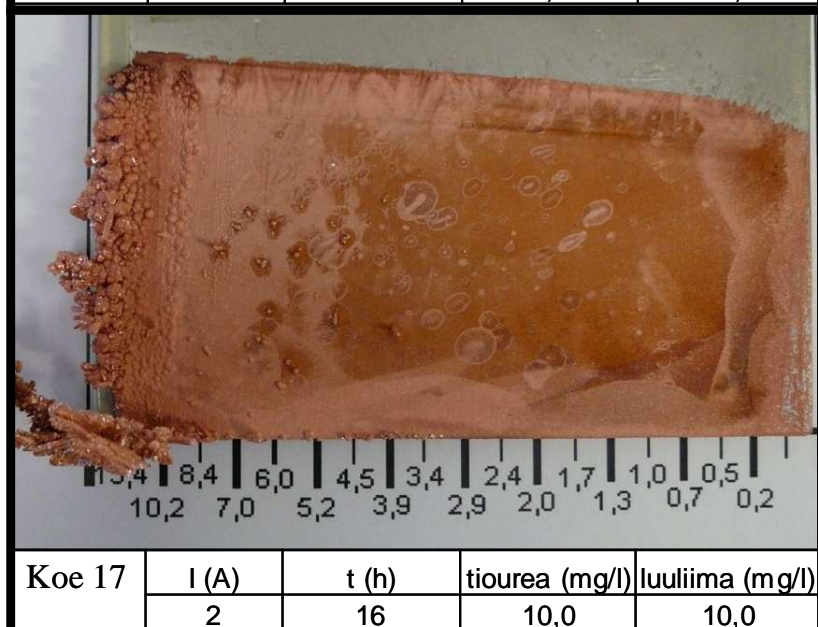
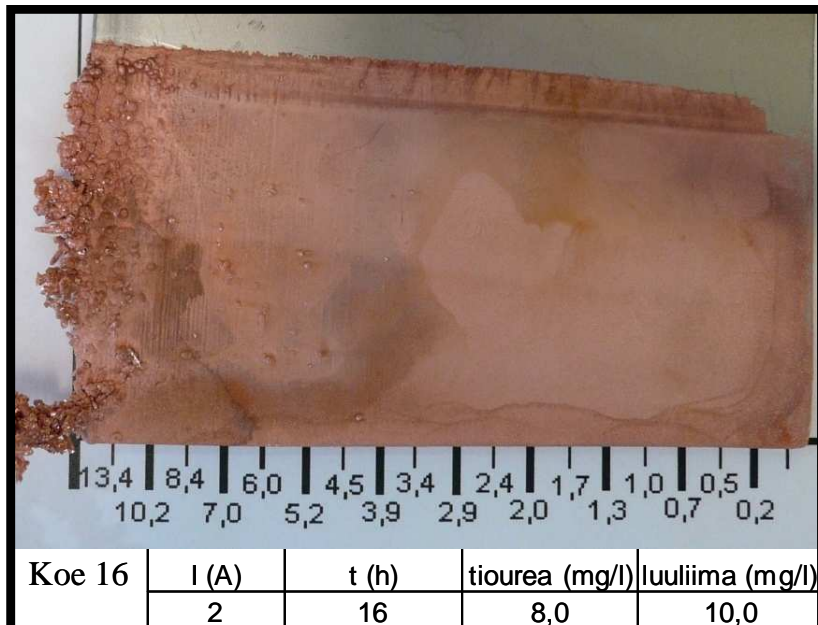
Koe 13	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,5	5,0	5,0

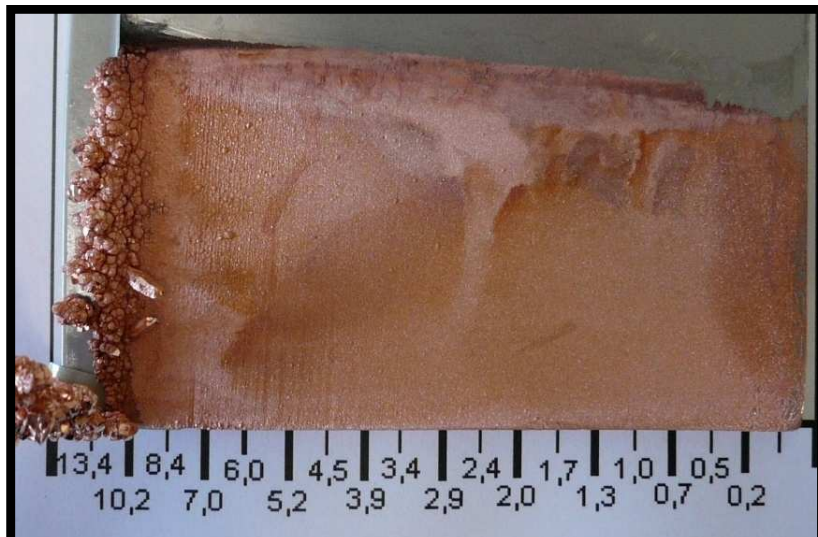


Koe 14	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	3,0	5,0



Koe 15	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,5	2,0	10,0

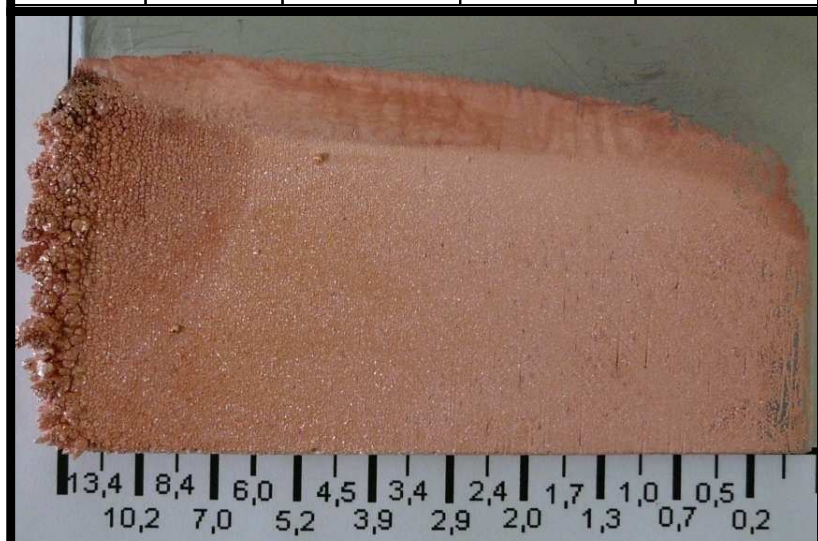




Koe 19	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	*	*



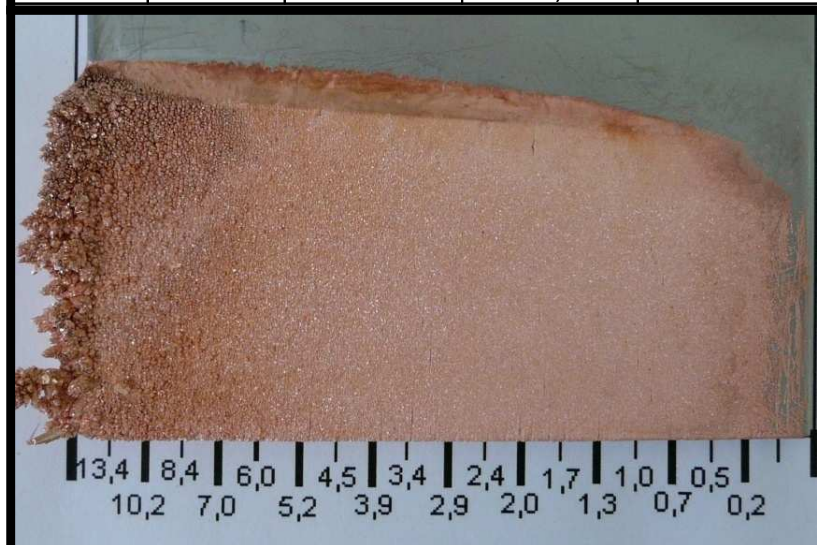
Koe 20	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	14	*	*



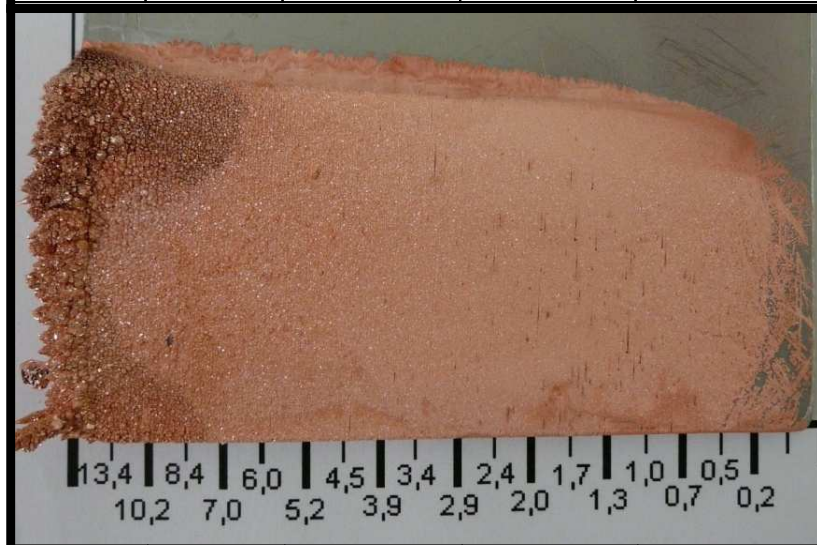
Koe 21	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16,5	10,0	



Koe 22	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16	10,0	

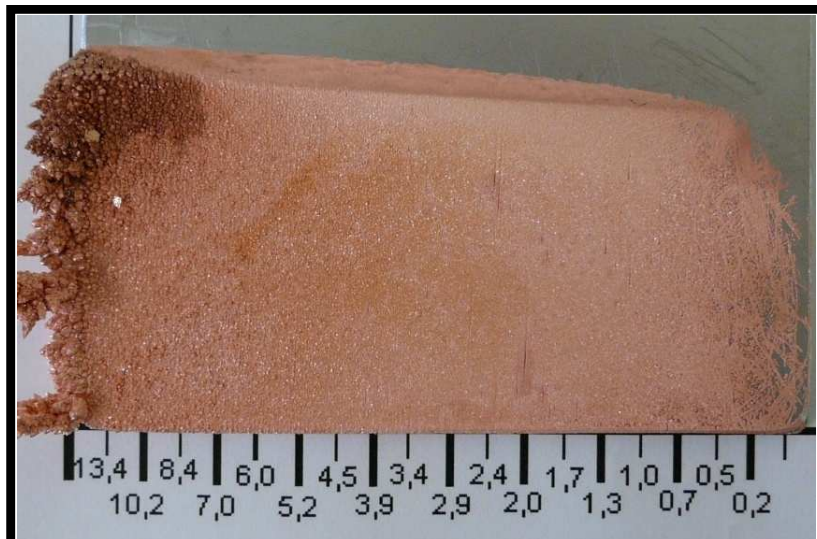


Koe 23	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16,5	2,0	

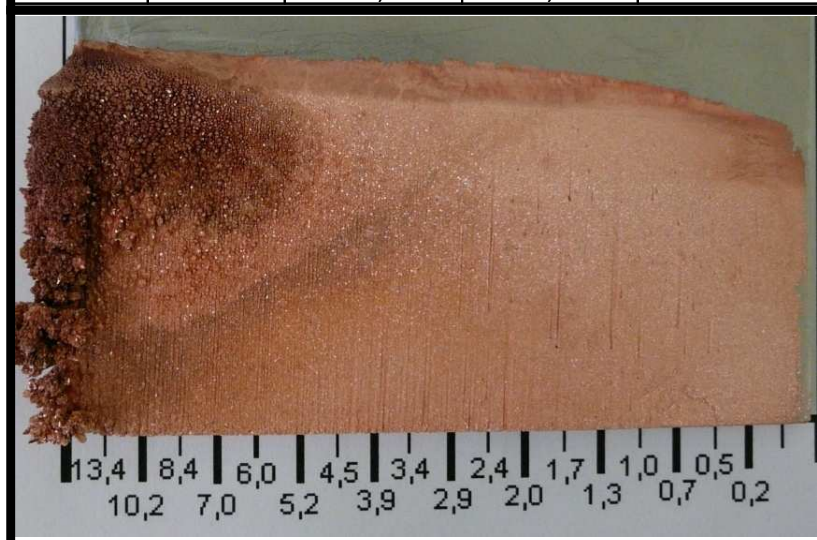


Koe 24	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	17	10,0	

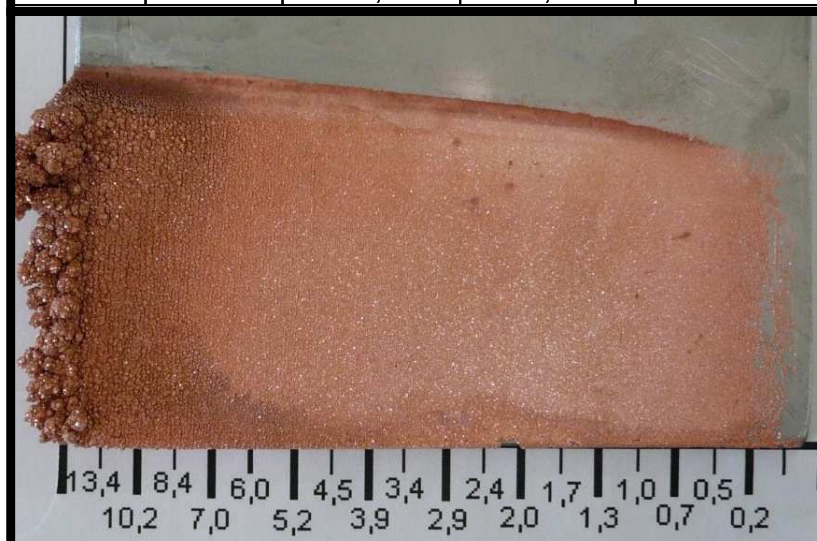




Koe 25	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16,5	5,0	



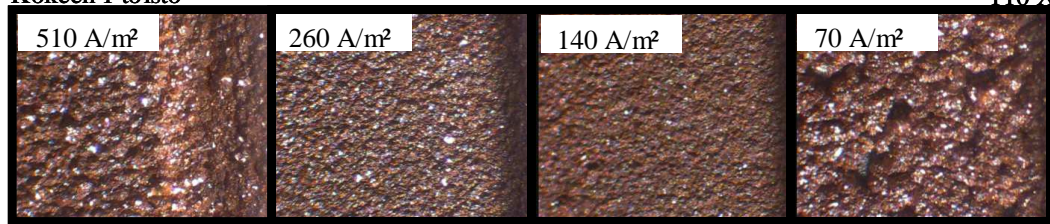
Koe 26	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	17,5	5,0	



Koe 27	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,5	*	*

Kokeen 1 toisto

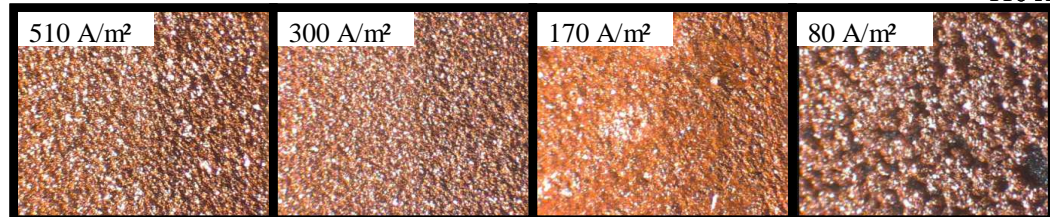
110 X



Koe 1	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
(toisto)	1	5	0	0

Koe 2

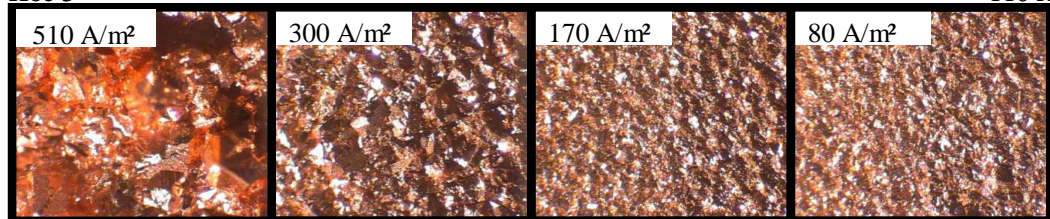
110 X



Koe 2	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	1	2,5	0	0

Koe 3

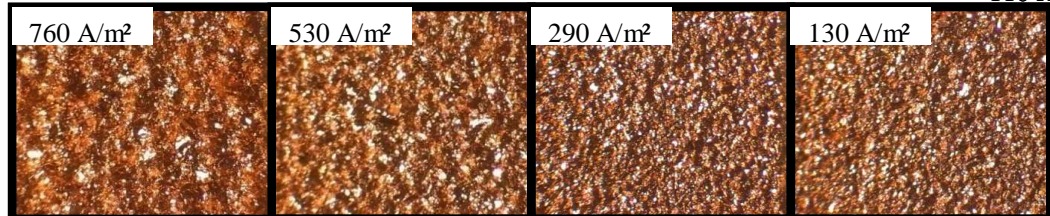
110 X



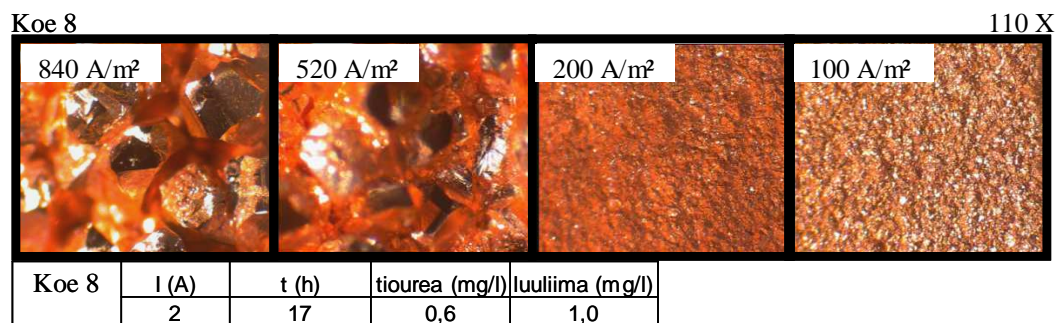
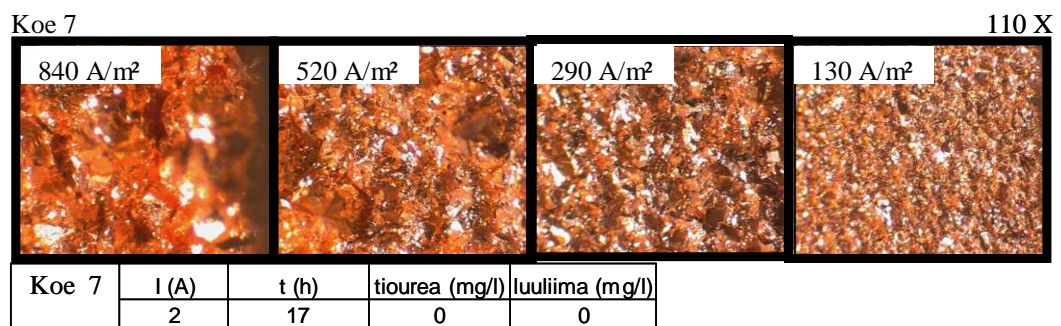
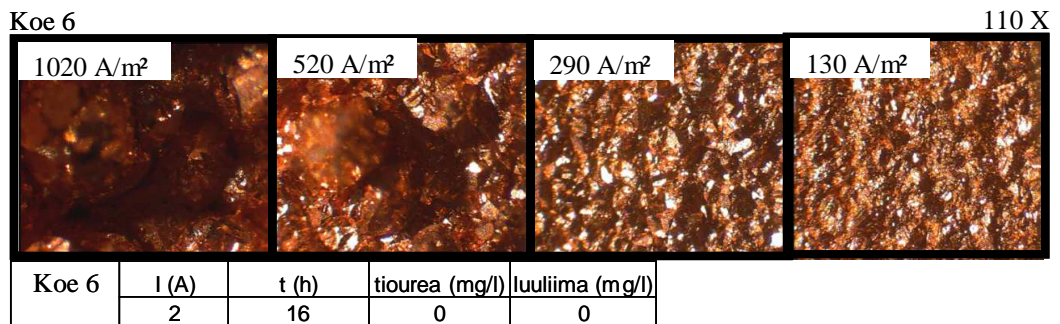
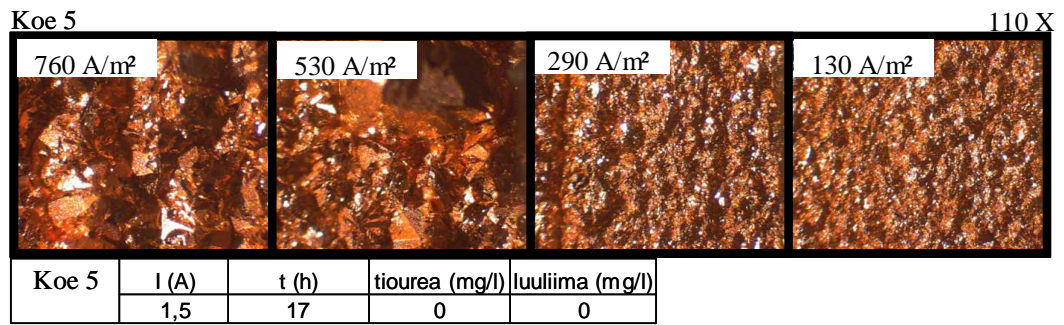
Koe 3	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	1	16	0	0

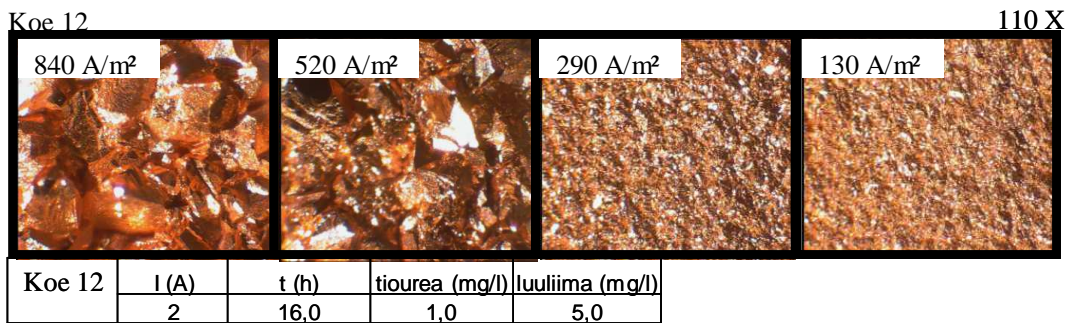
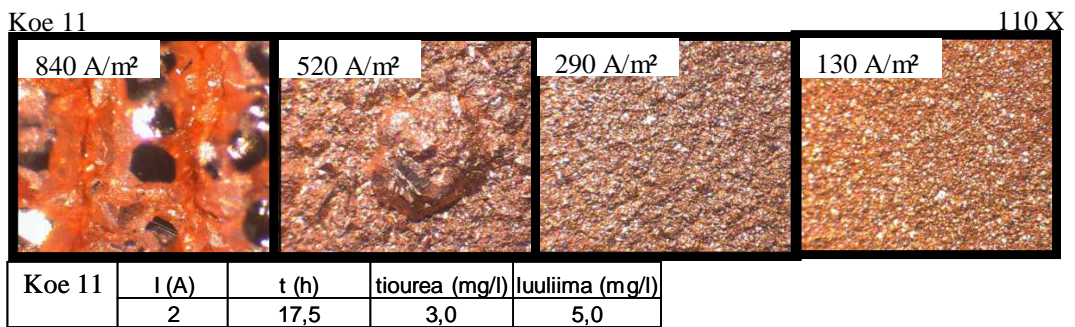
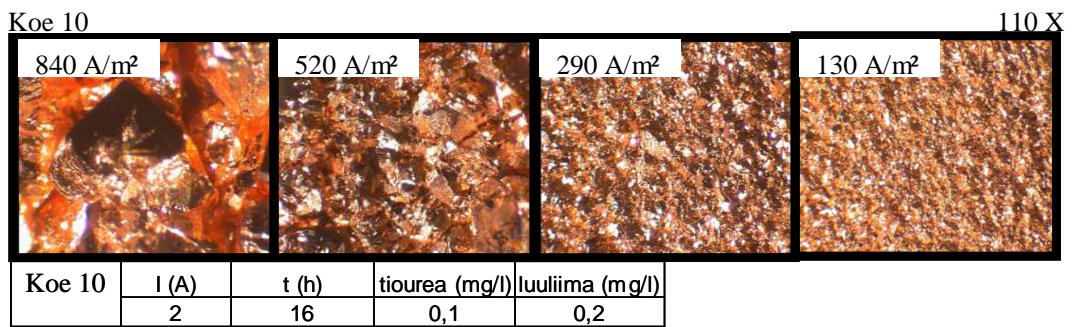
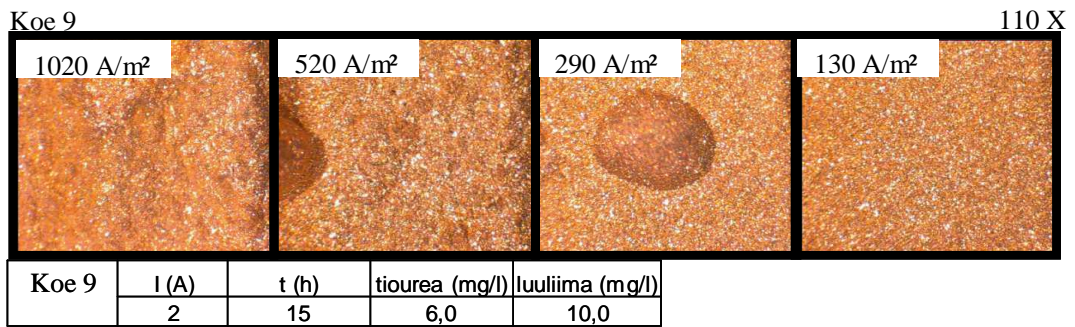
Koe 4

110 X



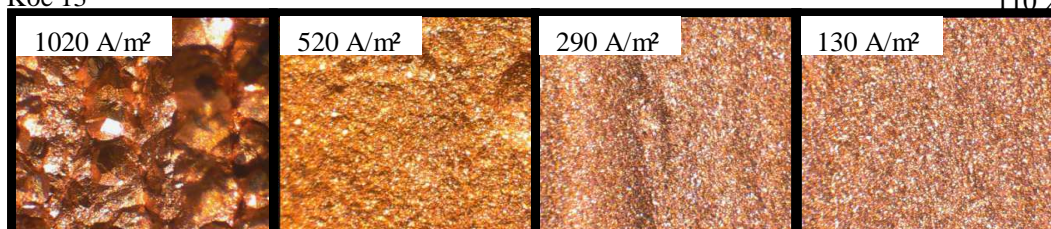
Koe 4	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	1,5	4,5	0	0





Koe 13

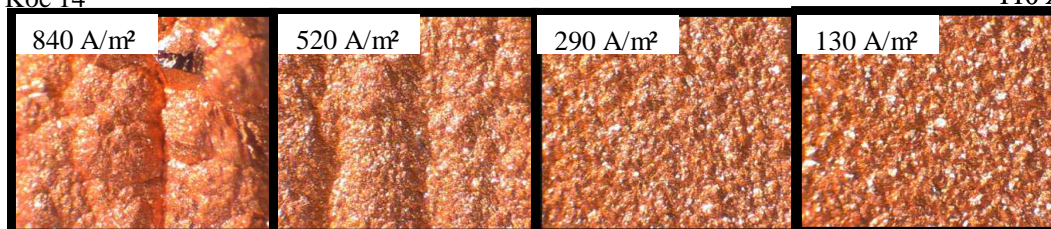
110 X



Koe 13	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,5	5,0	5,0

Koe 14

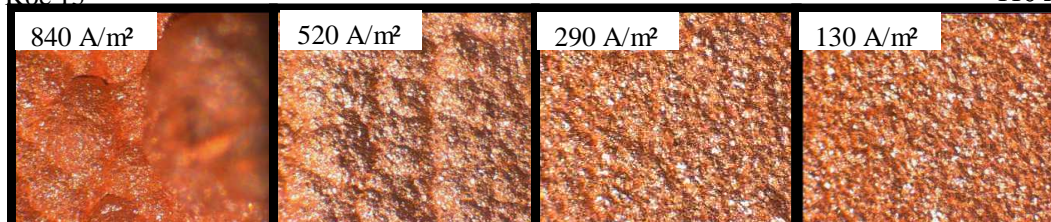
110 X



Koe 14	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	3,0	5,0

Koe 15

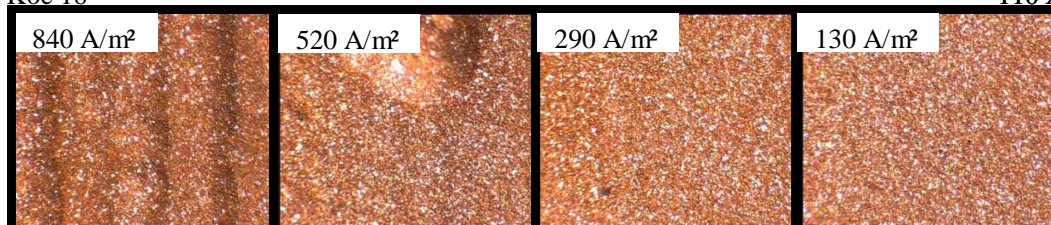
110 X



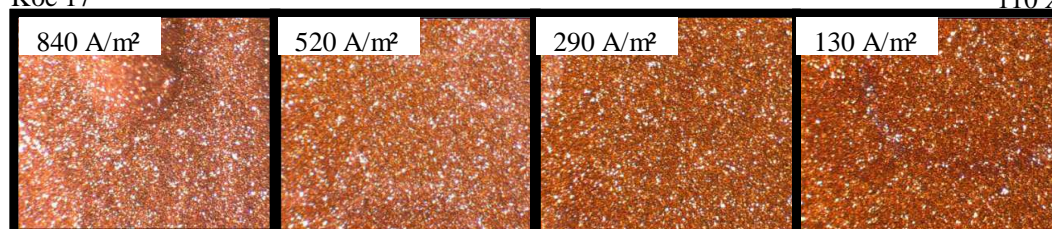
Koe 15	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16,5	2,0	10,0

Koe 16

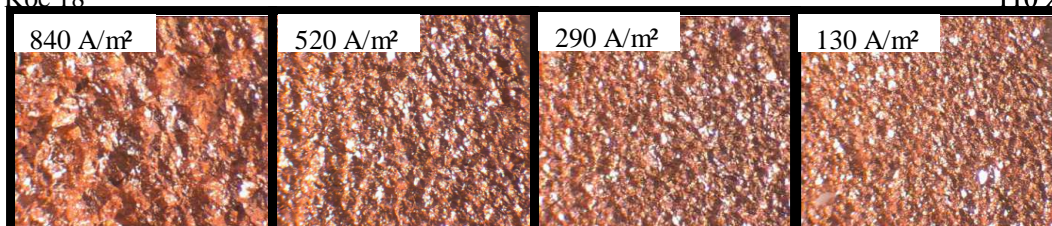
110 X



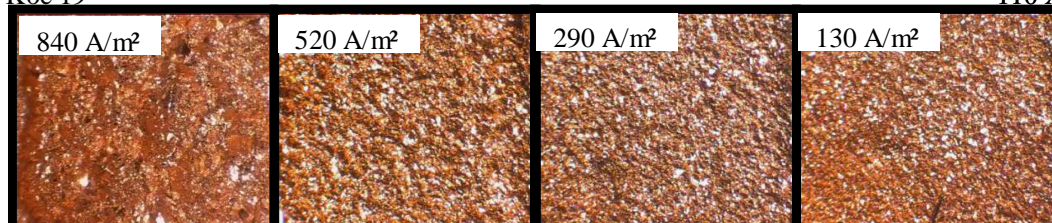
Koe 16	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16	8,0	10,0

Koe 17 110 X

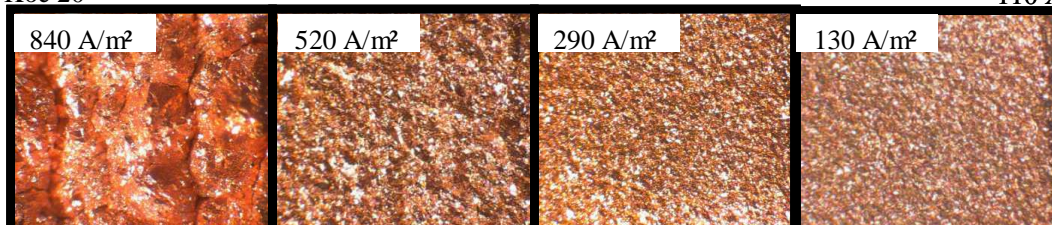
Koe 17	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16	10,0	10,0

Koe 18 110 X

Koe 18	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	16	*	*

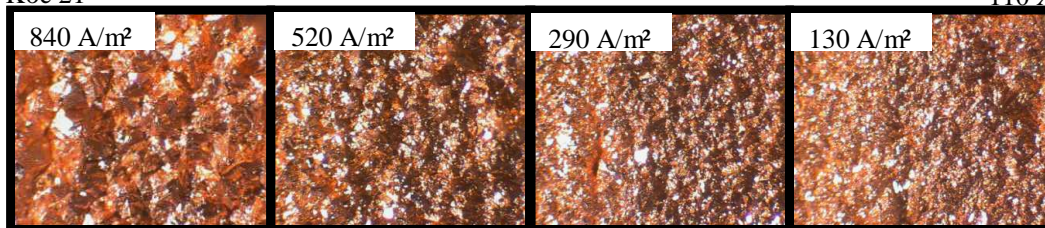
Koe 19 110 X

Koe 19	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	17	*	*

Koe 20 110 X

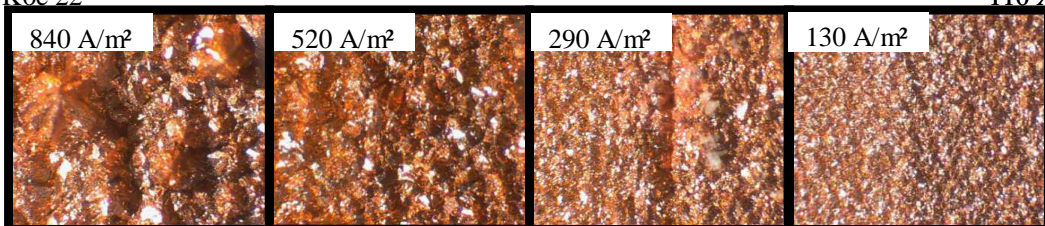
Koe 20	I (A)	t (h)	tiourea (mg/l)	luuliima (mg/l)
	2	14	*	*

Koe 21 110 X



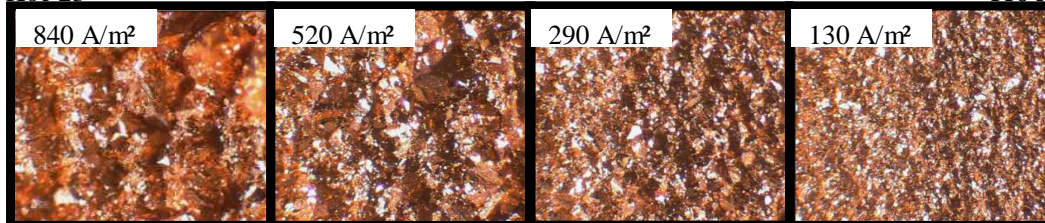
Koe 21	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16,5	10,0	

Koe 22 110 X



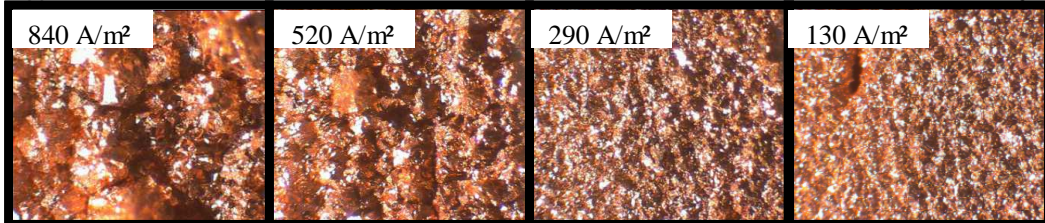
Koe 22	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16	10,0	

Koe 23 110 X



Koe 23	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	16,5	2,0	

Koe 24 110 X



Koe 24	I (A)	t (h)	guar (mg/l)	
	2	17	10,0	

