

Kari Pihala

# KUPARIELEKTROLYYSIN PROSESSISUUREIDEN SEURANTA

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2012

## KUPARIELEKTROLYYSIN PROSESSISUUREIDEN SEURANTA

Pihala, Kari

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Maaliskuu 2012

Ohjaaja: Vanha-Aho, Tuula; lehtori, SAMK

Valvoja: Luhtanen, Pekka; tutkimus- ja kehitysinsinööri, BOHA

Sivumäärä: 56

Liitteitä: 3

Asiasanat: kupari, elektrolyysi, mallintaminen, vertailu, tapaustutkimus

---

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kuparielektrolyysissä käytettäviä prosessisuureita ja selvittää niiden vaikutuksia prosessin toimivuuden kannalta. Työssä luotiin uudistettu kuparielektrolyysin kvalitatiivinen prosessimalli, jossa keskityttiin suureiden vaikutuksiin katodin laatuun, sähköenergian kulutukseen sekä höyryn kulutukseen. Tarkoituksena oli lisäksi vertailla muiden laitosten käyttämiä operointiarvoja Boliden Harjavalta Oy:n (BOHA) kuparielektrolyysissä käytettäviin arvoihin ja pyrkiä ymmärtämään, miten niiden vaihtelu vaikuttaa prosessin toimivuuteen. Kvalitatiivista prosessimallia käytettiin case-esimerkissä selventämään elektrolyysiprosessissa tapahtuvia muutoksia.

Kvalitatiivisessa prosessimallissa keskityttiin erityisesti prosessiin suoraan vaikuttaviin suureisiin sekä merkittävimmin epäsuorasti vaikuttaviin suureisiin. Havaittiin, että käytännössä kaikki suureet vaikuttavat jossakin määrin koko prosessin toimivuuteen.

Laitosten operointiarvoja vertailtaessa erityistä huomiota herätti BOHA:n tuotantolaitoksen matala rikkihappopitoisuus elektrolyytissä, jonka vaikutus nähdään erityisesti muita laitoksia matalampana elektrolyytin johtokykynä. Huomiota herättävää oli myös Porin tuotantolaitoksen elektrolyytin korkea kuparipitoisuus, joka vaikuttaa elektrolyytin viskositeettiin ja tiheyteen nostavasti sekä johtokykyyn laskevasti.

Esimerkkiin valittiin kolme ensimmäisen kasvujakson allasryhmää, joista tutkittava ryhmä oli kytketty suunniteltua myöhemmin. Todettiin, että tutkittavassa katodijaksossa rihtaus oli onnistunut hyvin sekä katodien ja anodien fysikaalinen laatu oli ollut hyvä johtuen oikosulkujen vähäisestä määrästä sekä hyvästä allaspainosta. Lisäksi todettiin, että kytkentälämpötilan pienellä nostolla voi olla parantava vaikutus elektrolyysiprosessin toimivuudelle.

## CONTROL OF PROCESS QUANTITIES IN COPPER ELECTROREFINING

Pihala, Kari

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

March 2012

Supervisor: Vanha-Aho, Tuula; Lecturer, SAMK

Supervisor: Luhtanen, Pekka; Research & Development Engineer, BOHA

Number of pages: 56

Appendices: 3

Keywords: copper, electrolysis, modeling, comparison, case study

---

The purpose of this thesis was to study the process quantities in copper electrolysis and clarify their effects on the functionality of the process. Updated qualitative process model was created in the work, which concentrated on cathode quality, energy consumption and steam consumption. The aim was also to compare the operating values of Boliden Harjavalta Oy's (BOHA) facility with other facilities and try to understand how their variation affects the functionality of the process. The qualitative process model was used in case study to clarify changes in copper electrolysis process.

The qualitative process model focused especially on the directly affecting quantities as well as the most significant indirectly affecting quantities of the process. It was observed that in practice all the quantities have some influence on the functionality of the entire process.

Comparing the values of the electrolysis plants, particularly the low sulfuric acid concentration in the electrolyte in the BOHA's facility was noticed. It leads to lower conductivity of the electrolyte than in other facilities. Also the high concentration of copper in the electrolyte in the BOHA's electrolysis plant was noticed. It elevates the viscosity and density of the electrolyte and lowers the conductivity.

In the case study three cells of the first cathode cycle was selected. The studied section was switched on the current later than planned. It was verified, that in the studied cathode cycle spacing and the physical quality of cathodes and anodes have been good due to the low amount of short circuits and good cell weight. It was also discovered, that a little rise of temperature at which the current is switched on, can improve the functionality of the copper electrolysis process.

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty kevään 2012 aikana Boliden Harjavalta Oy:lle Porin kuparielektrolyysiin. Työhöni on vaikuttanut joukko ihmisiä, joita haluan erityisesti kiittää.

Boliden Harjavalta Oy:n henkilöstöstä haluan kiittää erityisesti Pekka Luhtasta työni valvonnasta sekä tuhansista hyvistä neuvoista, jotka auttoivat tuotokseni valmistumisessa. Petri Latostenmaata, Kari Lehtosta, Tarmo Starckia sekä Jukka Rantalaa haluan kiittää mielenkiinnosta työtäni kohtaan sekä lukuisista neuvoista opinnäytetyöhöni liittyen.

Outotec Oyj:ltä suuret kiitokset ansaitsevat Henri Virtanen sekä Ville Nieminen, jotka jakoivat kärsivällisesti opastaa minua työni tekemisessä sekä antaa tärkeää tietoa kuparielektrolyysistä.

Lopuksi haluan kiittää Satakunnan ammattikorkeakoulusta työni ohjaajaa Tuula Vanha-Ahoa opastuksesta työni tekemisessä sekä Timo Hanneliusta arvokkaista neuvoista työhöni sekä muihin käytännön asioihin liittyen.

Porissa maaliskuussa 2012

Kari Pihala

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	BOLIDEN HARJAVALTA OY LYHYESTI.....	7
3	KUPARIN PYROMETALLURGINEN VALMISTUS .....	9
4	KUPARIN ELEKTROLYYTTINEN PUHDISTUS .....	11
4.1	Talteenottoelektrolyysi (electrowinning).....	12
4.2	Elektrolyyttinen puhdistus (electrorefining).....	12
5	KUPARIELEKTROLYYSIPROSESSIN LÄHTÖSUUREET .....	14
5.1	Virrantiheys .....	15
5.2	Elektrolyytin lämpötila .....	16
5.3	Liuosvirtaus .....	16
5.4	Elektrolyytin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pitoisuus.....	17
5.5	Elektrolyytin Cu-pitoisuus.....	18
5.6	Elektrolyytin epäpuhtaudet.....	19
5.7	Elektrolyytin lisäaineet .....	20
5.8	Elektrodien välimatka (rihtaus) .....	22
5.9	Kestokatodien laatu.....	22
5.10	Anodien fysikaalinen laatu .....	23
5.11	Anodien kemiallinen laatu .....	24
5.12	Katodien kasvujakso .....	24
5.13	Kontaktien kunto.....	25
5.14	Allaspeitteiden käyttö .....	25
6	KUPARIELEKTROLYYSIN KVALITATIIVINEN PROSESSIMALLI.....	25
6.1	Katodin laatu.....	26
6.1.1	Ajoparametrit .....	27
6.1.2	Elektrolyytin kiintoainepitoisuus .....	28
6.1.3	Elektrolyytin viskositeetti ja tiheys .....	29
6.1.4	Anodien passivoituminen.....	29
6.1.5	Virranjakautuma altaassa .....	30
6.1.6	Elektrolyytin johtokyky.....	31
6.2	Sähköenergian kulutus .....	31
6.2.1	Virtahyötysuhde .....	33
6.2.2	Jännitehäviö.....	33
6.2.3	Oikosulut .....	34
6.3	Höyryn kulutus .....	35
7	PORIN KUPARIELEKTROLYYSIN JA MUIDEN TUOTANTOLAITOSTEN OPEROINTIARVOJA .....	37

7.1	Elektrolyytin aineominaisuudet .....	40
7.1.1	Viskositeetti ja tiheys .....	40
7.1.2	Johtokyky .....	43
7.2	Jännitehäviö elektrolyytissä .....	44
8	CASE – MUUTOS AJOPARAMETREISSÄ .....	46
8.1	Taustatietoja .....	46
8.2	Katodianalyysit .....	48
8.3	Anodianalyysit .....	50
8.4	Elektrolyyttianalyysit .....	51
9	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	54
	LÄHTEET .....	56
	LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena on tutkia kuparielektrolyysissä käytettäviä prosessisuureita ja selvittää niiden vaikutuksia prosessin toimivuuden kannalta. Erityisesti keskitytään suureiden vaikutuksiin katodin laatuun, sähköenergian kulutukseen sekä höyryn kulutukseen. Työssä luodaan uudistettu kuparielektrolyysin kvalitatiivinen prosessimalli, jossa keskitytään erityisesti prosessiin suoraan vaikuttaviin suureisiin sekä merkittävimmin epäsuorasti vaikuttaviin suureisiin. Mallin tarkoituksena on selventää prosessin toimintaa ja näin auttaa selvittämään prosessin ajon aikana ilmeneviä ongelmia.

Tarkoituksena on lisäksi selvittää muiden laitosten käyttämiä operointiarvoja ja vertailla niitä Boliden Harjavalta Oy:n (BOHA) Porin kuparielektrolyysissä käytettäviin arvoihin. Tavoitteena on pyrkiä ymmärtämään, miksi tiettyjä operointiarvoja käytetään eri laitoksissa ja miten niiden vaihtelu vaikuttaa prosessin toimivuuteen.

Kvalitatiivista prosessimallia käytetään case-esimerkissä selventämään elektrolyysiprosessissa tapahtuvia muutoksia. Lisäksi tällä pyritään havainnollistamaan, miten kyseinen malli käytännössä toimii.

## 2 BOLIDEN HARJAVALTA OY LYHYESTI

Kuparisulatto aloitti toimintansa Outokummun nimellä Imatralla vuonna 1936. Liiketoiminta siirrettiin jatkosodan kuluessa henkilöstöineen Harjavaltaan vuonna 1944. Kuparielektrolyysi aloitti toimintansa Porissa vuonna 1941. Harjavallassa kehitettiin täysin uudenlainen ja energiatehokkuudeltaan mullistava kuparirikasteiden liekkisulatusmenetelmä, joka otettiin käyttöön vuonna 1949. Menetelmä on maailman yleisin kuparirikasteiden sulatustapa, ja sitä kehitetään koko ajan. /1/

Vuonna 2004 Outokumpu Harjavalta Metals yhdisti toimintojaan ruotsalaisen Boliden AB:n kanssa. Outokumpu Oy:n ja Boliden AB:n sinkki- ja kuparikaivostoiminnot sekä sulattotoiminnot fuusioituivat. Tällöin Outokumpu Harjavalta Metals Oy nimettiin Boliden Harjavalta Oy:ksi ja Outokumpu Zinc Oy Boliden Kokkola Oy:ksi. Boliden Harjavalta Oy:n henkilöstömäärä on noin 400. /2/

Boliden Harjavalta sulattaa kupari- ja nikkelikasteita ja jalostaa kuparia. Päätuotteita ovat kuparikatodi, kulta ja hopea, joiden lisäksi yhtiö valmistaa sivutuotteena rikkihappoa. Yhtiön tuotantolaitokset sijaitsevat Harjavallassa ja Porissa. Harjavallassa toimivan sulaton tuottamat kuparianodit jatkojalostetaan kuparikatodeiksi Porin kuparielektrolyysissä. Kuparielektrolyysi tuottaa myös kultaa ja hopeaa. Tuotantokapasiteetti on 210 000 tonnia anodikuparia ja 155 000 tonnia katodikuparia vuodessa. Kuparirikasteista suurin osa tulee ulkopuolisilta kaivoksilta eri puolilta maailmaa, esimerkiksi Portugalista ja Etelä-Amerikasta. Nikkelisulatossa sulatetaan asiakkaan omistamia nikkelikasteita palvelusulatuksena. /1/ Perustiedot BOHA:sta sekä tuotannon määrät nähdään taulukoista 1 ja 2 sekä kuparituotannon prosessikaavio löytyy kuvasta 1.

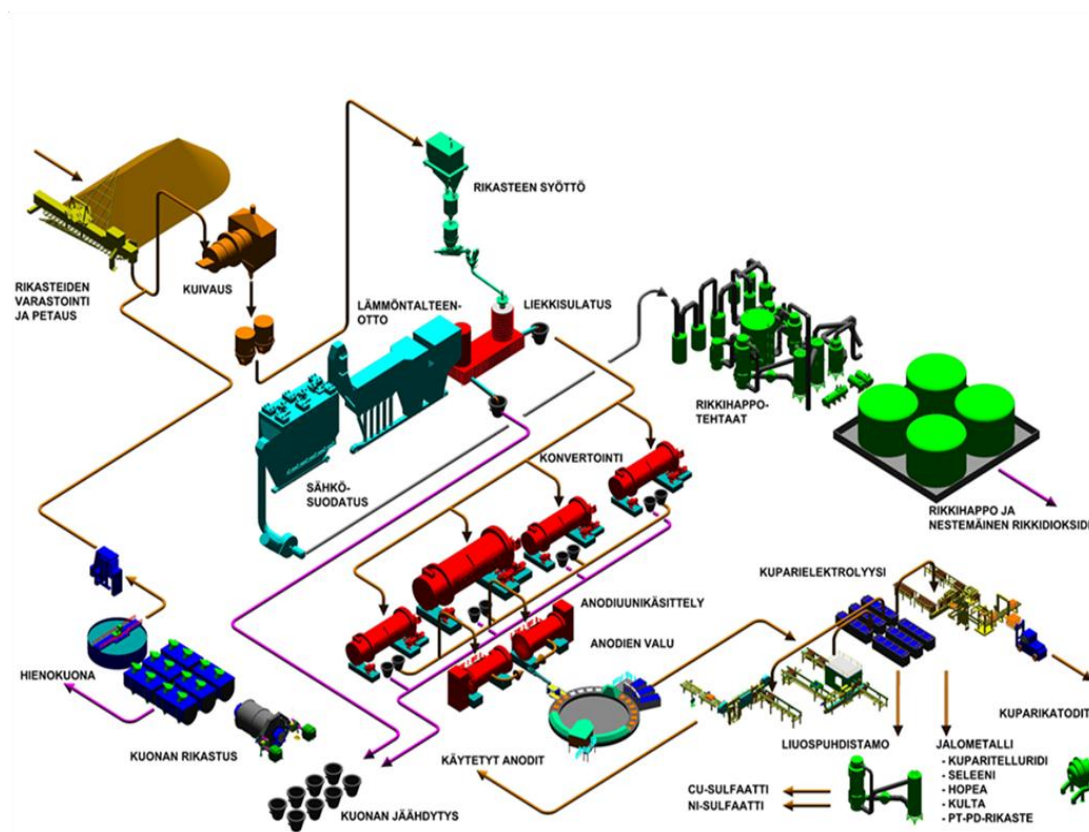
Taulukko 1. Boliden Harjavalta Oy:n perustietoja vuodelta 2010. /1/

Avaintietoja 2010	
Perustettu	1936
Tuotteet	kupari, kulta ja hopea
Liikevoitto (MSEK)	154
Investoinnit (MSEK)	122
Henkilöstön keskivahvuus	396

Taulukko 2. Boliden Harjavalta Oy:n kuparirikastesulatuksen, nikkelikastesulatuksen sekä katodituotannon määrät vuonna 2010. /1/

Tuotanto 2010	
Kuparirikastesulatus (tonnia)	433 511
Nikkelirikastesulatus (tonnia)	261 931
Kuparikatodituotanto (tonnia)	112 687





Kuva 1. Boliden Harjavalta Oy:n kuparituotannon prosessikaavio. /2/

### 3 KUPARIN PYROMETALLURGINEN VALMISTUS

Harjavallassa kehitetty liekkisulatusmenetelmä kuuluu maailman merkittävimpiin metallurgisiin keksintöihin. Liekkisulatusmenetelmällä tuotetaan yli puolet maailman kuparista. Liekkisulatusmenetelmästä tekee ainutlaatuisen se, että siinä käytetään hyväksi rikasteessa oleva rikin ja raudan palamislämpö, joten ulkopuolista energiaa ei tarvita. Liekkisulatuksessa kaasujen ja pölyjen käsittely on tehokasta, mikä on ympäristön kannalta positiivinen asia. /1/

Liekkisulatusuunissa tapahtuvat pääreaktiot:

- $2 \text{CuFeS}_2 + 4 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{FeO} + 3 \text{SO}_2$
- $2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
- $\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{Cu}_2\text{S}$

Reaktiot ovat eksotermisiä eli ne vapauttavat runsaasti energiaa. Tämän vuoksi reaktiotuotteet, hiekka ja kaasuseos, kuumenevat 1300 °C:een. /3, s. 72–73/

Sulanut massa putoaa liekkisulatusuunin alaosaan muodostaen kaksi sulaa kerrosta, jotka ovat kuonakerros ja kivikerros. Kuparikivi sisältää kuparin (noin 60–65 %) lisäksi rautaa, nikkeliä ja rikkiä. Kuparikivi johdetaan ulos uunista ja kuljetetaan konvertointiin. Kuparikiveä kevyempi kuona lasketaan ulos uunista ja sen annetaan jäähmettyä. Kuonan sisältämä kupari (noin 1 %) otetaan talteen ennen kuonan läjitystä. Rikastus tapahtuu vaahdottamalla hienonnettua kuonaa. /3, s. 73/

Sulatusprosessissa syntyvät kaasut, joilla on korkea SO<sub>2</sub>-pitoisuus, ohjautuvat jätelämpökattilaan. Jätelämpökattilassa kaasujen lämpötila alenee noin 350 °C:een ja talteen saadulla lämmöllä tuotetaan korkeapaineista höyryä. /3, s. 73/

Polttokaasuista erotetaan niiden mukanaan kuljettama rikastepöly ohjaamalla se sähkösuodattimien läpi. Talteen saatu pöly palautetaan takaisin sulatusprosessiin ja pölyvapaat rikkipitoiset kaasut johdetaan rikkihapon valmistusprosessiin. /3, s. 73/

Liekiuunissa sulatettu kuparikivi konvertoidaan raakakupariksi Peirce-Smith-tyyppisissä konverttereissa. Konvertoinnin pääreaktiot ovat seuraavat:

- $\text{FeS} + 1\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_2$
- $2 \text{FeS} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{SO}_2$

Tämän jälkeen raakakupari käsitellään anodiuunissa ja valetaan muottiin (kuva 2). Tuotantoanodien paino vaihtelee eri laitoksissa 300–450 kg:n välillä ja niiden mitat ovat yleisesti välillä: pituus 0,9–1,1 m; leveys 0,9–1,0 m ja paksuus 3,5–6,0 cm. Kuparielektrolyysiprosessin toimivuuden kannalta on erittäin tärkeää, että valetut anodit ovat kaikki painoltaan mahdollisimman samoja. /4/ BOHA:n sulaton anodikupari sisältää keskimäärin 99 % kuparia ja tuotantoanodin paino on tyypillisesti 400 kg. /1/



Kuva 2. Kuparianodien valu. /1/

#### 4 KUPARIN ELEKTROLYYTTINEN PUHDISTUS

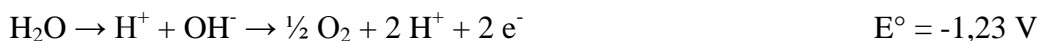
Kuparia ei pystytä puhdistamaan riittävästi vaativiin käyttötarkoituksiin pelkästään pyrometallurgisin keinoin, joten käytännössä kaikki tuotettava puhdas metallinen kupari valmistetaan elektrolyyttisesti joko elektrolysoimalla epäpuhtaat anodit puhtaiksi katodeiksi (electrorefining) tai pelkistämällä kupari liuotuksen jälkeen elektrolyyttisesti liuoksesta (electrowinning). /5, s. 3/

#### 4.1 Talteenottoelektrolyysi (electrowinning)

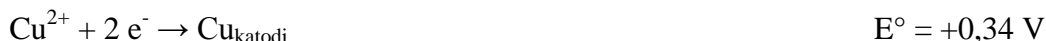
Winning-elektrolyysillä tarkoitetaan kuparin sähköistä pelkistystä suoraan liuoksesta. Liuos valmistetaan liuottamalla kuparipitoisia rikasteita rikkihappoon ja uuttamalla kupari tästä liuoksesta puhtaaksi kuparisulfaattisulfaattiliuokseksi. Anodeina menetelmässä käytetään liukenemattomia anodeja (yleisesti lyijyanodit). Puhdistetun kuparin kuparipitoisuus on 99,99+ %, jolloin se soveltuu kaikkiin teollisiin käyttötarkoituksiin. Tällaiseen puhtausasteeseen ei päästä pyrometallurgisin keinoin. /5, s. 3/

Winning-prosessissa kuparia saostetaan katodin pinnalle noin viikon ajan, jonka jälkeen haponkestävän teräslevyn päälle muodostunut kupari irrotetaan koneellisesti emälevyystään. Nämä kuparilevyt pestään ja myydään. Prosessissa voidaan käyttää myös kuparisia siemenlevyjä, jolloin koko katodi pestään ja myydään. /6, s. 327/

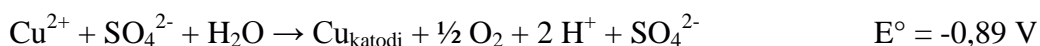
Anodireaktio, jossa vesi hajoaa hapeksi ja vedyksi, on täysin erilainen kuin raffinoitielektrolyysissä:



Katodireaktio on seuraava:



Talteenottoelektrolyysin kokonaiskennoreaktio on anodireaktion ja katodireaktion summa:



Talteenottoelektrolyysissä anodin ja katodin välinen jännite on teollisissa prosesseissa noin 2 V.

#### 4.2 Elektrolyttinen puhdistus (electrorefining)

Raffinointimenetelmällä tuotetaan suurin osa elektrolyttisesti puhdistetusta kuparista. Menetelmässä epäpuhtaat kuparianodit liuotetaan sähköisesti ja liuotettu kupari saostetaan puhtaana katodikuparina.

Prosessin tarkoituksena on:

- eliminoida sellaiset epäpuhtaudet, jotka rajaavat kuparin käyttöä (sähkönjohtokyky, mekaaniset ominaisuudet)
- saada talteen arvokkaat epäpuhtaudet (kulta, hopea, platinametallit)

Tuote on sekä fyysisesti että kemiallisesti samanlaista katodikuparia kuin winning-laitoksissa tuotettu puhdas kupari (99,99+ % Cu). /5, s. 3/

Kuparia liuotettaessa sähkökemiallisesti anodista elektrolyyttiin syntyy kuparikationi ja kaksi elektronia:



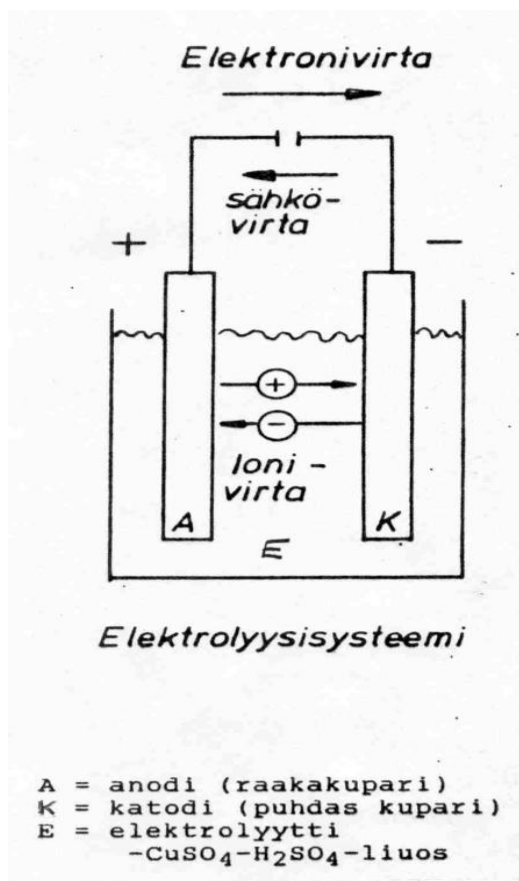
Elektrolyyttiin liuenneet kuparikationit kulkeutuvat katodille konvektion ja diffuusion ajamina. Kohdatessaan katodin pinnan kuparikationi ja elektronit muodostavat puhdasta katodikuparia:



Kokonaiskennoreaktio on seuraava:



Kokonaiskennoreaktion teoreettinen potentiaali on 0 voltia, mutta reaktio ei kuitenkaan tapahdu spontaanisti, vaan kennoon on syötettävä sähkövirtaa eri vastusten voittamiseksi. Tällöin saadaan potentiaaliero anodin ja katodin välille. Tämän lisäksi kuparin liuottaminen anodilta tarvitsee noin 0,1 V:n ylijännitteen ja katodin pinnoittuminen kuparilla noin 0,05 V:n ylijännitteen. Teollisissa prosesseissa anodin ja katodin jännite on noin 0,3 V. /6, s. 269/ Elektrolyysisysteemin toimintaa on havainnollistettu kuvassa 3.



Kuva 3. Kaaviokuva elektrolyysisysteemistä. /5, s. 4/

Jatkossa keskitytään käsittelemään perusteellisemmin vain kuparin elektrolyyttistä puhdistusta (raffinointia).

## 5 KUPARIELEKTROLYYSIPROSESSIN LÄHTÖSUUREET

Seuraavassa esityksessä keskityttiin kuparielektrolyysiprosessin lähtösuureisiin, joita muuttamalla voidaan vaikuttaa prosessin toimivuuteen. Oikeilla lähtösuureilla saavutetaan paras mahdollinen katodin laatu yhdistettynä mahdollisimman pieneen sähköenergian kulutukseen ja höyryn kulutukseen.

## 5.1 Virrantiheys

Virrantiheys elektrolyysiprosessissa määritellään yleisesti katodisena virrantiheytenä. Tällä tarkoitetaan elektrolyysialtaaseen syötetyn virran määrää katodilevyjen elektrolyyttipinnan alapuolella olevaa pinta-alaa kohden. Virrantiheystaso kuparielektrolyysissä on 300–350 A/m<sup>2</sup>. /5, s. 10/

Virrantiheys vaihtelee, koska elektrodit ovat altaassa kytketty rinnan ja sähkövirta kulkee sieltä, mistä vastus on matalin. Virrantiheyden vaihtelu saattaa johtua mm. fyysikaalisesti huonolaatuisista anodeista, rihtausvirheistä (elektrodien etäisyydet), kontaktien huonosta kunnosta (lika kontaktipaikoissa) sekä anodien passivoitumisesta. /5, s. 10/

Korkea virrantiheys nopeuttaa kuparin saostumista katodille, mutta saattaa aiheuttaa kasvannaisten muodostumista katodilla. Tämän seurauksena katodille saattaa päästä epäpuhtauksia elektrolyytti- ja liejusulkeumina alentaen katodin laatua. Liian korkea virrantiheys aiheuttaa myös oikosulkuja. /7, s. 268/

Rajan virrantiheyden maksimiarvolle asettaa anodien passivoituminen. Liian korkea virrantiheys aiheuttaa anodilla liiallista kuparin liukenemista ja lisää näin Cu<sup>2+</sup>-pitoisuutta anodin pintakerroksessa. Anodin pinnalle muodostuu CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O-kerros, joka estää anodin liukenemisen. Passivoitumisen todennäköisyys kasvaa, kun elektrolyytti sisältää enemmän Cu<sup>2+</sup>:aa, rikkihappoa ja sulfaatteja. Nikkelin korkea pitoisuus elektrolyytissä kasvattaa myös passivoitumisen riskiä muodostaen anodilla eristävän NiSO<sub>4</sub>•xH<sub>2</sub>O-kerroksen. Ongelma kasvaa, jos epäpuhtaudet anodilla muodostavat yhtenäisen kerroksen. Anodit, joilla on korkea Ni-, Sb-, Sn- sekä Pb-pitoisuus, passivoituvat helpommin. Elektrolyytin lisäaineet voivat myös osaltaan vaikuttaa anodien passivoitumiseen. /7, s.268/

Passivoitumista voidaan yleisesti ehkäistä käyttämällä virrantiheyden arvoa alle 350 A/m<sup>2</sup> riippuen anodin sisältämistä epäpuhtauksista. Elektrolyytin kloridipitoisuuden kasvattaminen ehkäisee osaltaan passivoitumista. Lisäksi elektrolyytin korkea lämpötila ehkäisee passivoitumista parantaen kiinteän CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O:n liukoisuutta. /7, s.268/

## 5.2 Elektrolyytin lämpötila

Elektrolyytin lämpötila vaikuttaa voimakkaasti kaikkien reaktioiden nopeuksiin ja tasapainoihin sekä elektrolyytin aineominaisuuksiin. Elektrolyytin lämpötilaa pidetään yllä sähkö- ja höyryenergian avulla. Elektrolyysialtaisiin syötettävä elektrolyytti lämmitetään höyryllä lämmönvaihtimien avulla ja elektrolyysialtaissa elektrolyytin sähkövastus kuluttaa sähköenergiaa, joka muuttuu lämmöksi. Lämpöä poistuu elektrolyytistä säteilemällä ja johtamalla elektrolyysialtaiden pohjien, reunojen sekä putkiston kautta ja elektrolyytin pinnalta sekä veden haihtuessa altaista. /5, s. 9/

Elektrolyytin normaali syöttölämpötila on noin 65 °C. Elektrolyytin korkea lämpötila:

- lisää  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :n liukoisuutta ehkäisten anodien passivoitumista;
- alentaa elektrolyytin viskositeettiä ja tiheyttä, mikä helpottaa liejun laskeutumista altaan pohjalle;
- nopeuttaa elektrodireaktioita.

Liian korkea lämpötila johtaa liialliseen haihtumiseen ja energian kulutukseen sekä lisää orgaanisten lisäaineiden hajoamista. /7, s. 266/

Porin kuparielektrolyysissä asetustemperatuurit syöttöliuoksille ovat 65 °C ja kaikkien kuuden elektrolyysikierron lämpötiloja valvotaan. /5, s. 9/

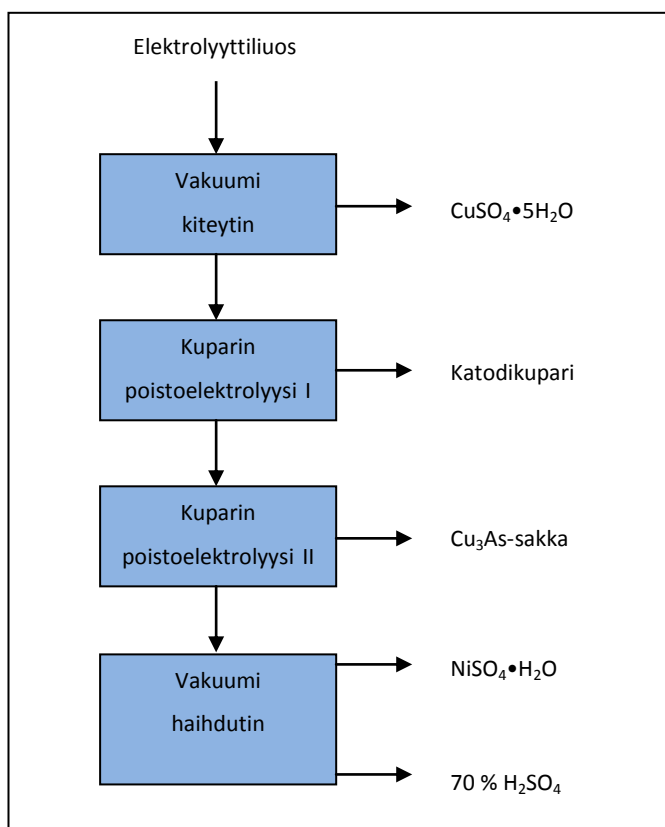
## 5.3 Liuosvirtaus

Elektrolyytin kaikkia ominaisuuksia tasoitetaan kierrättämällä elektrolyyttiä altaiden läpi sekä sekoittamalla eri altaiden kierrot. Elektrolyytin syötöllä kontrolloidaan mm. elektrolyytin lämpötilaa ja lisäainepitoisuutta. Liuospoistolla kontrolloidaan liuosten epäpuhtauksien pitoisuutta elektrolyytissä. /5, s. 10/

Lisäksi kuparipitoisuuteen voidaan vaikuttaa liuosirroilla. Kuparipitoisuuden noustessa voidaan kuparia poistaa lisäämällä liuospoistoa. Liuospuhdistuksessa kupari poistetaan kuparisulfaattina, kuparinpoistokatodina ja kupariarsenidina (kuva 4). Ku-



paripitoisuuden laskiessa voidaan syötettävään liuokseen liuottaa kuparisulfaattia. On kuitenkin muistettava, että kuparipitoisuuden säätö on hidasta. /5, s. 7–8/



Kuva 4. Liuospuhdistuksen prosessikaavio.

BOHA:ssa liuosyötön tavoitearvo on 20 l/min/allas.

#### 5.4 Elektrolyytin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pitoisuus

Rikkihappo muodostaa kuparisulfaatin kanssa peruselektrolyytin. Vapaan rikkihapon tasoa laskevat kemiallisesti liukenevat kupari ja kuparioksiduuli. /5, s. 8/

Kuparielektrolyysissä elektrolyytin rikkihappopitoisuus on normaalisti 170–200 g/l. Mitä korkeampi happopitoisuus on, sitä parempi on elektrolyytin johtokyky. Näin ollen korkea rikkihappopitoisuus pienentää sähköenergian kulutusta, mutta lisää kuparin korroosiota. /7, s. 261/

BOHA:n Porin kuparielektrolyysissä rikkihappopitoisuus pyritään pitämään välillä 150–160 g/l. Syy matalahkoon rikkihappopitoisuuteen on tavoite pitää kokonaissulfaattipitoisuus riittävän alhaalla anodien passivoitumisen ehkäisemiseksi. On myös viitteitä siitä, että matalalla rikkihappopitoisuudella katodien kemiallinen laatu on parempaa. /5, s. 8/

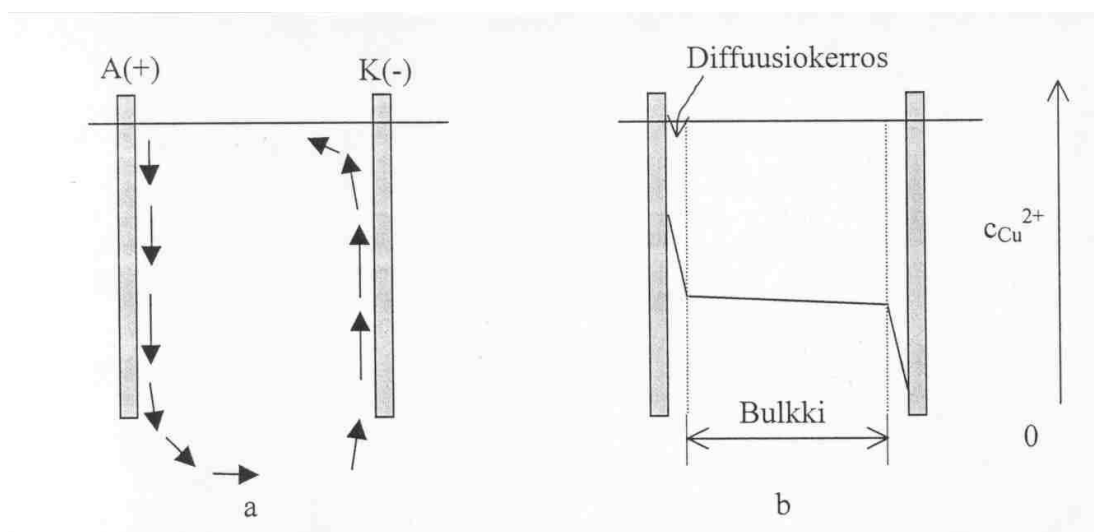
Rikkihappopitoisuutta säädetään ensisijaisesti väkevän rikkihapon lisäyksillä elektrolyyttiin ja pitoisuutta voidaan alentaa liuospoiston kautta. /5, s. 8/

### 5.5 Elektrolyytin Cu-pitoisuus

Elektrolyytin toinen peruskomponentti on kuparisulfaatti, jonka tehtävänä on ylläpitää elektrodien läheisyydessä sellaista kuparitasoa, että elektrodireaktiot jatkuvat häiriöttömästi. Elektrolyysin pääreaktiossa kupari liukenee anodilta ja saostuu katodille sähkökemiallisesti. Reaktio ei vaikuta kuparipitoisuuteen. Varausekvivalenttimäärä kuparia saostuu katodilla ja elektrolyytin kuparitaso vähenee sitä nopeammin, mitä epäpuhtaampi anodi on (anodilla liukenee myös epäpuhtauksia). /5, s. 7/

Anodin kuparioksiduuli liukenee elektrolyytin vapaan hapon vaikutuksesta kemiallisesti nostaen elektrolyytin kuparipitoisuutta. Kuparitaso kohoaa myös elektrolyyttiin sekoittuvan ilman hapen vaikutuksesta. Liuennut happi vaikuttaa elektrolyytissä olevan yksiarvoisen kuparin tasapainoon aikaansaaden kuparin korroosioreaktion. Tämän lisäksi anoditilan kuparipulveri ja yhdenarvoinen kupari osallistuvat muihin erinäisiin reaktioihin, jotka mahdollisesti vaikuttavat kuparitasoon /5, s. 7/

Virran kulkiessa elektrolyysissä se aiheuttaa pitoisuuseroja sekä katodin että anodin pintakerroksessa. Anodin pintakerroksessa kuparipitoisuus kasvaa ja katodin pintakerroksessa se vastaavasti pienenee. Nämä konsentraatioerot saavat aikaan ns. luonnollisen sekoituksen elektrodien välillä. Anodin pintakerroksessa enemmän kuparia sisältävä raskas liuos vajoaa alaspäin ja katodin pintakerroksessa vähemmän kuparia sisältävä kevyt liuos nousee ylöspäin. Tämän seurauksena altaan pohjassa kuparipitoisuus on suurempi kuin pintakerroksessa. Altaassa sekoitus tapahtuu nimenomaan luonnollisen sekoituksen kautta, jota on havainnollistettu kuvassa 5. /5, s. 7/



Kuva 5. a) Elektrolyytin luonnollinen kierto ja b) kuparin pitoisuusprofiili elektrodi-  
en välissä. /5, s. 7/

Tuotantolaitoksissa elektrolyytin Cu-pitoisuus on normaalisti 40–50 g/l. Sähkönjoh-  
tokyky laskee elektrolyytin kuparipitoisuuden noustessa. Tämä aiheuttaa sähköener-  
gian kulutuksen kasvua. Liian korkea kuparipitoisuus saattaa johtaa anodien passi-  
voitumiseen ja se myös nostaa elektrolyytin viskositeettiä. Viskositeetin kasvu vai-  
kuttaa kiintoainepartikkelien laskeutumisnopeuteen elektrolyytissä johtaen katodin  
laadun heikkenemiseen epäpuhtauksien päästessä liejusulkeumina katodille. /7, s.  
261/

Porin tuotantolaitoksessa elektrolyytin Cu-pitoisuus pyritään pitämään välillä 53–57  
g/l. Tällä pitoisuudella anodien passivoitumista ei ole todettu tapahtuvan, mikäli  
muut ajoparametrit ovat kohdallaan. /5, s.8/

## 5.6 Elektrolyytin epäpuhtaudet

Käytännössä kaikki elektrolyytin sisältämät epäpuhtaudet ovat peräisin anodilta.  
Oleellisimpia näistä epäpuhtauksista ovat nikkeli, arseeni, antimoni ja vismutti. An-  
timoni ja vismutti ovat elektrolyytissä dynaamisessa tasapainossa eli liukenemisno-  
peus anodeista ja saostumisnopeus elektrolyytistä ovat tasapainossa. Saostuminen  
tapahtuu yleisesti antimoni- ja vismuttiarsenaatteina, joiden liukoisuus elektrolyyttiin

on merkittävästi pienempi kuin elektrolyytissä vallitseva pitoisuus. Näin ollen elektrolyytti on ylikylläinen näiden suhteen ja ylikylläisyys saattaa nopeasti purkautua näiden alkuaineiden ylimääräisenä saostumisena. Saostumista tapahtuu esim. putkistoihin (putkistosakka). Tasapainoon vaikuttaa erityisen voimakkaasti elektrolyytin lämpötila. /5, s. 8/

Epäpuhtauksista lähinnä nikkeli ja arseeni määräävät, kuinka paljon liuosta otetaan liuospuhdistukseen. Anodianalyysistä riippuen määräävä komponentti voi olla myös kupari. Liuospuhdistukseen otettavan elektrolyytin sisältämä antimoni ja vismutti poistuvat myös elektrolyysistä, mutta näiden alkuaineiden pääasiallinen poistuminen elektrolyytistä tapahtuu kuitenkin arsenaattisaostumisen kautta. /5, s. 8/

Liukoinen nikkeli esiintyy elektrolyytissä sulfaattina ( $\text{NiSO}_4$ ) ja arseeni yleisimmin arseenihappona ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ). Pieni osa arseenista on syytä pitää kolmiarvoisena, koska se puskuroi haitallista antimonin hapettumista viisiarvoiseksi. Liukoinen nikkeli vaikuttaa haitallisesti elektrolyysiprosessiin nostamalla elektrolyytin kokonaissulfaattipitoisuutta. Tämä saattaa johtaa anodien passivoitumiseen. Korkeat nikkeli- ja arseenipitoisuudet vaikuttavat myös heikentävästi katodin laatuun mm. liuossulkeumina. /5, s. 8–9/

BOHA:n Porin raffinoitilaitoksen epäpuhtauspitoisuuksien raja-arvoja:

- Ni, max. 15 g/l
- As, max. 20 g/l
- $\text{As}^{3+}$ , max. 5 g/l

### 5.7 Elektrolyytin lisäaineet

Lisäaineiden käyttö on erittäin tärkeää, jotta saadaan tuotettua hyvää katodilaatua. Lisäaineiden avulla katodille saadaan saostettua tasainen, tiheä ja puhdas kuparikerros. Lisäaineet vaikuttavat kuparin kidekokoon sekä niiden vaikutuksesta kupari saostuu katodille tasaisesti. /6, s. 277/

Tärkein katodin pinnan tasaisuuteen vaikuttava lisäaine on proteiinikolloidinen luuliima, joka koostuu suurista proteiinimolekyyleistä (moolimassa 10 000–30 000 g/mol). Luuliiman proteiinimolekyylit muodostavat elektrolyyttiin suurikokoisia kationeja. /6, s. 277/

Toinen katodin tasaisuuteen vaikuttava orgaaninen lisäaine on tiourea. Orgaanisten lisäaineiden vaikutus perustuu niiden adsorptioon katodin pintaan sekä kompleksinmuodostukseen kupari-ionien kanssa. Näin ollen ne säätelevät paikallista aineen- ja varauksenkuljetusta katodin pinnalla. Tuloksena on tasaisempi saostuma ja pienempi kidekoko. Oleellista on kaikkien lisäaineiden yhteisvaikutus. /5, s. 9/

Orgaanisten lisäaineiden lisäksi elektrolyyttiin lisätään tarvittaessa kloridia. Kloridilisäys tehdään normaalisti syöttämällä elektrolyyttiin jalometallista saatavaa suolahappoliuosta. Lisäaineiden aktiiviseen pitoisuuteen vaikuttavat hydrolyysi, adsorptio katodille ja kiintoaineisiin, vuorovaikutukset epäpuhtauksien kanssa sekä hajoaminen. Tämän takia lisäainesyöttö elektrolyyttiin pitää olla tasaista ja jatkuvaa. Lisäaineiden leviäminen kaikkiin elektrolyysialtaisiin taataan syöttämällä lisäaineita kiertosäiliöihin, jolloin ne sekoittuvat hyvin ja leviävät kaikkiin altaisiin mahdollisimman tasaisesti. /5, s. 9/

Luuliiman syöttömäärä elektrolyysissä on normaalisti 50–120 g/t katodia. Luuliima hajoaa elektrolyytissä ja sen puoliintumisaika on noin 3–4 tuntia riippuen elektrolyytin koostumuksesta ja lämpötilasta. Korkeissa lämpötiloissa (> 70 °C) luuliiman hajoaminen lisääntyy huomattavasti. Myös rikkihappo katalysoi luuliiman hajoamista. Liian suuri luuliiman määrä elektrolyytissä johtaa karkeisiin, uurteisiin ja hauraisiin kerrostumiin katodilla. Liian pieni luuliimapitoisuus ei pysty estämään kasvannaisten muodostumista katodilla. /7, s. 263–264/

Tiourean määrä elektrolyysissä on yleisesti 30–50 g/t katodia. Jos tioureaa käytetään ylimäärin, se voi nostaa katodin rikkipitoisuutta. /7, s. 264–265/

Elektrolyytin kloridipitoisuutta on katodin laadun kannalta tärkeä seurata, sillä liian korkea Cl-pitoisuus (> 100 mg/l) aiheuttaa pistekorroosiota haponkestävissä kestokatotilevyissä. /7, s. 265/

Porin kuparielektrolyysin tavoitesyöttömäärät tuotantoaltaiden lisäaineille ovat:

- 100 g luuliimaa/t katodia
- 60 g tioureaa/t katodia
- elektrolyytin kloridipitoisuus 50 mg/l

### 5.8 Elektrodien välimatka (rihtaus)

Elektrodien välimatkalla tarkoitetaan elektrodien välistä etäisyyttä elektrolyysialtaassa. Mitä pienempi elektrodien välinen etäisyys on, sitä pienempi on jännitehäviö. Jännitehäviöön elektrolyysialtaassa vaikuttaa juuri eniten elektrodien välinen etäisyys, ja jännitehäviö altaassa määrää sähköenergian kulutuksen kuparikiloa kohden. Näin ollen, mitä suurempi allasjännite on ja mitä pienempi virtahyötysuhde on, sitä suurempi on ominaisenergian kulutus. /5, s. 11/

Rihtausvirheillä tarkoitetaan elektrodien väärää asentoa altaassa. Tällaiset rihtausvirheet aiheuttavat epätasaisen virranjakautuman ja johtavat kasvannaisten muodostumiseen katodilla ja oikosulkuihin.

### 5.9 Kestokatodien laatu

Kuparielektrolyysissä katodeina voidaan käyttää haponkestävästä teräksestä valmistettuja kestopatodeja (kuva 6) tai ohuita kuparisia siemenlevyjä. Kestokatoditekniikka käytettäessä lähtökatin päälle saostetaan kuparia elektrolyysiprosessin aikana ja saadaan lopputuotteena kuparikatodi. Katodit pestään ja kupari irrotetaan koneellisesti haponkestävästä teräslevystä, jonka jälkeen puhtaat kuparikatodit ovat valmiita pakattaviksi ja myytäviksi. Kestokatoditekniikka antaa mahdollisuuden korkeampien virrantiheyksien käytölle ( $> 300 \text{ A/m}^2$ , siemenlevyjä käytettäessä noin  $250 \text{ A/m}^2$ ). Tämän takaa kestopatodien suoritus (tasomaisuus), jolloin virranjakautuma elektrolyysialtaassa on tasaisempi kuin kuparisilla siemenlevyillä. Näin oikosulkujen määrä elektrolyysissä on paremmin hallittavissa. /7, s. 258–259/



Kuva 6. Kestokatodi.

Modernit raffinoitilaitokset, kuten BOHA:n Porin kuparielektrolyysi, käyttävät ke-  
stokatodeja. Etenkin alueilla, joissa työvoimakustannukset ovat korkeita (mm. Eu-  
rooppa ja Pohjois-Amerikka), käytetään kestopatoditekniikkaa. Vuonna 2010 noin  
puolet maailman laitoksista käytti kestopatodeja. /7, s. 259/

Kestopatodien laadulla, varsinkin fysikaalisella laadulla, on huomattava merkitys  
elektrolyysiprosessin toimivuudelle. Huonolaatuiset kestopatodit (esim. pinnan ta-  
somaisuus huono) aiheuttavat epätasaisen virranjakautuman elektrolyysialtaassa her-  
kistään prosessin oikosuluille. Myös katodin pinnalle tarttunut vieras partikkeli saat-  
taa johtaa oikosulkuun.

#### 5.10 Anodien fysikaalinen laatu

Anodien fysikaalisella laadulla tarkoitetaan anodilevyn tasomaisuutta, ripustuskorvi-  
en taipumaa ja paksuutta, erilaisten kasvannaisten ja riisteiden suuruutta, paksuusero-  
ja sekä anodien painopoikkeamaa. Anodien fysikaalisella laadulla on suuri merkitys  
elektrolyysiprosessin toimivuuteen (mm. virtahyötysuhteeseen), joten BOHA:ssa on

tehty erillinen laatuspesifikaatio, joka määrittelee anodeilta vaaditun kemiallisen ja fysikaalisen laadun. /5, s. 5/

Fysikaalisesti huonolaatuiset anodit aiheuttavat epätasaisen virranjakautuman, joka johtaa kasvannaisten muodostumiseen katodilla ja oikosulkuihin huonontaen elektrolyysin virtahyötysuhdetta.

#### 5.11 Anodien kemiallinen laatu

Anodien kemiallisella laadulla tarkoitetaan sen sisältämiä epäpuhtauspitoisuuksia. Käytännössä kaikki elektrolyytin epäpuhtaudet ovat peräisin anodilta, joten anodien hyvä kemiallinen laatu on tärkeä osa toimivaa elektrolyysiprosessia. /5, s. 5/

Paljon epäpuhtauksia sisältävät kemiallisesti huonolaatuiset anodit lisäävät elektrolyytin epäpuhtaustasoa sekä passivoituvat helpommin.

#### 5.12 Katodien kasvujakso

Kuparikatodit kasvatetaan elektrolyysiprosesseissa tyypillisesti 6–8 vuorokauden jaksoissa, jonka jälkeen altaisiin vaihdetaan stripatut kestokatodit. Raffinointiprosessissa yhdestä anodista kasvatetaan normaalisti kolme katodia. Anodi liukenee reaktion edetessä samalla nopeudella kuin katodi kasvaa, joten kasvujakson aikana anodin ja katodin pintojen välinen etäisyys pysyy vakiona. Yksittäisen kasvujakson aikana allasjännitteessä ei näin ollen tapahdu suuria muutoksia paitsi oikosulkujen seurauksena. Katodien strippauksen yhteydessä elektrodien etäisyys ja siten elektrolyytin vastus kasvavat, koska uusien kestokatodilevyjen myötä liuostila anodi-katodivälissä suurenee, joten allasjännite näin ollen kasvaa. Kolmannen kasvujakson jälkeen altaat tyhjennetään elektrolyytistä, anodilieju pestään talteen ja altaisiin vaihdetaan uudet anodit. Käytetyt anodit palautetaan sulatton. Tuotantolaitokset toimivat normaalisti 21 vuorokauden sykleissä siten, että pesu- tai katodinvaihtovaiheita on kerrallaan vain pienessä osassa altaita. /8, s. 21/



### 5.13 Kontaktien kunto

Elektrolyysissä elektrodikontaktit ovat anodien korvan ja virtakiskon välillä sekä kestokatodin ripustustangon virtakontaktin ja virtakiskon välillä. Allasta ladattaessa on kiinnitettävä erityistä huomiota, että elektrodien ja virtakiskojen kosketuspinnat ovat puhtaat ja kosteat. /5, s. 12/

Huono kontaktien kunto (esim. lika kontaktipaikoissa) aiheuttaa epätasaisen virranjakautuman, josta seuraa kasvannaisten muodostumista katodilla ja näin myös oikosulkuja.

### 5.14 Allaspeitteiden käyttö

Allaspeitteitä käytetään minimoimaan haihtumista ja lämpöhäviöitä altaassa, näin vähentäen energiankulutusta. /7, s. 254/

Allaspeitteiden käyttö vaikeuttaa oikean lämpötilan säätöä. Kun allaspeite on päällä, elektrolyytin lämpötila nousee ja kun se on poissa, lämpötila laskee. Tällainen usean asteen vuorokautinen lämpötilavaihtelu ei ole hyväksi elektrolyysiprosessille. /5, s. 9/

## 6 KUPARIELEKTROLYYSIN KVALITATIIVINEN PROSESSIMALLI

Seuraavassa esityksessä tarkasteltiin lähtösuureiden vaikutuksia kolmeen tärkeään muuttujaan, jotka ovat katodin laatu, sähköenergian kulutus sekä höyryn kulutus. Nämä muuttujat määräävät elektrolyysiprosessin kannattavuuden. Esityksessä keskityttiin jokaiseen muuttujaan erikseen ja selvitettiin, mitkä suureet vaikuttavat niihin eniten. Erityisesti tarkasteltiin prosessiin suoraan vaikuttavia suureita sekä merkittävimminkin epäsuorasti vaikuttavia suureita. Näistä vaikutuksista luotiin uudistettu kuparielektrolyysin kvalitatiivinen prosessimalli, jonka tarkoituksena on selventää prosessin toimintaa.

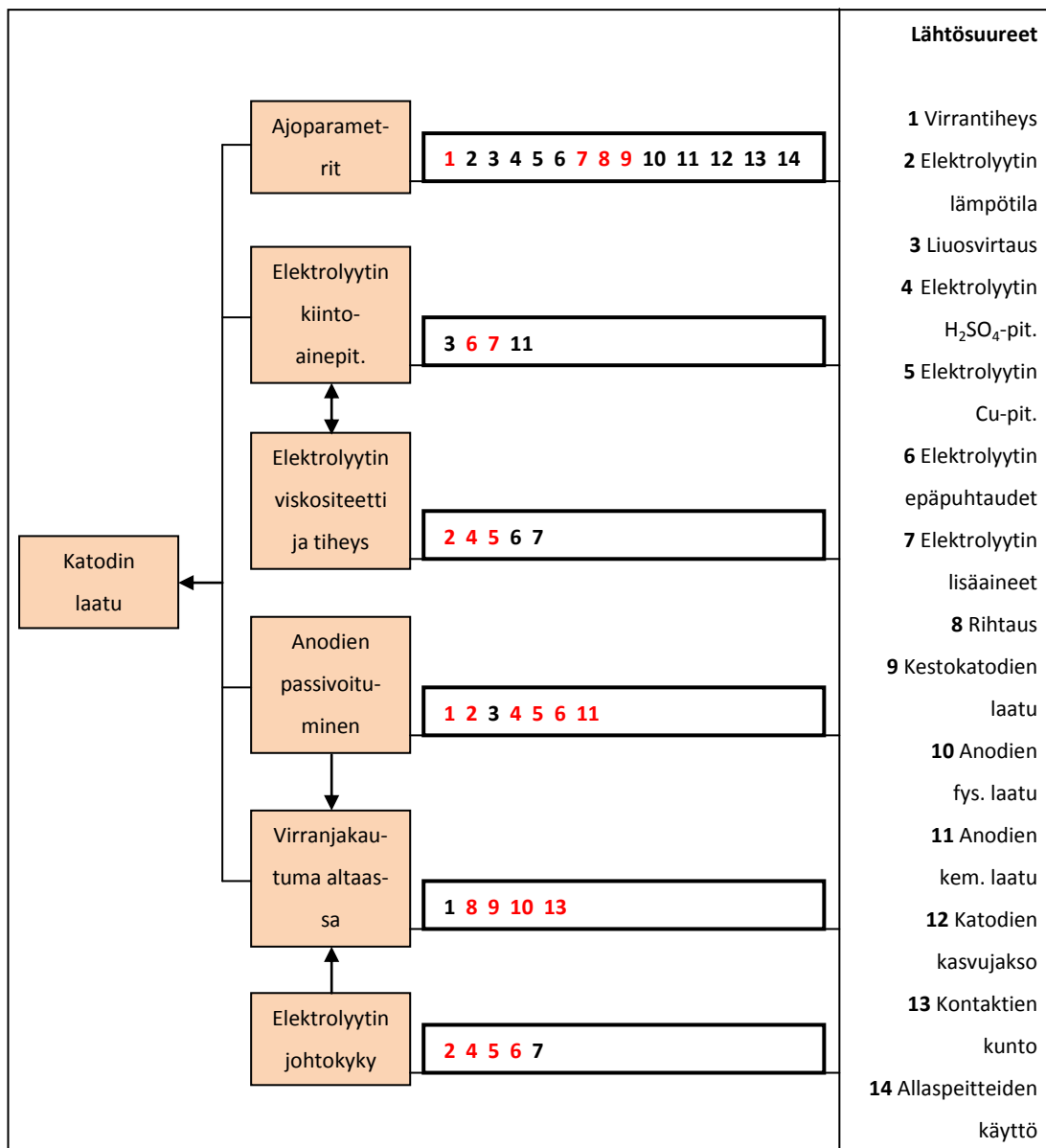
## 6.1 Katodin laatu

Katodien laatu jaetaan kahteen osa-alueeseen: kemialliseen ja fysikaaliseen laatuun. Katodien kemiallinen laatu on määritetty erillisessä standardissa (BS EN 1978:1998). Kyseinen standardi määrittää sallitut maksimiepäpuhtauspitoisuudet eri katodilaa-  
duille ja BOHA:n elektrolyysin tavoitteena on valmistaa standardin mukaista korkea-  
laatuista katodikuparia (Cu-CATH-1). BOHA:n katodi on LME:ssä (London Metal  
Exchange) luokiteltu omana tuotemerkkinään (BCH). /5, s. 6/ LME Grade A (Cu-  
Cath-1) -kuparikatodien epäpuhtauksien suurimmat sallitut pitoisuudet on taulukoitu  
liitteessä 1.

Katodien fysikaalinen laatu on standardissa määritelty varsin yleisesti, minkä vuoksi  
BOHA:ssa on laadittu oma laatuspesifikaatio, joka määrittää kemiallisen laadun li-  
säksi myös fysikaalisen laadun. Katodin kokonaislaatu saadaan määriteltyä yhdistä-  
mällä fysikaalinen ja kemiallinen laatu. Kuitenkaan fysikaalinen laatu ei nosta koko-  
naislaatuoluokitusta, jos katodien kemiallinen laatu ei täytä spesifikaatiossa määritel-  
tyä laatua. /5, s. 6/ Kuvassa 7 on havainnollistettu korkealaatuisen ja huonolaatuisen  
katodikuparin ulkonäöllistä eroa sekä kuvassa 8 prosessisuureiden vaikutusta katodin  
laatuun.



Kuva 7. Vasemmalla korkealaatuista katodikuparia, oikealla vastaavasti huonolaatuista katodikuparia.



Kuva 8. Kaavio katodin laatuun vaikuttavista prosessisuureista (punaiset numerot ovat muuttujiin suoraan vaikuttavia lähtösuureita).

### 6.1.1 Ajoparametrit

Katodin laatuun vaikuttavat käytännössä kaikki lähtösuureet ja näiden suureiden yhteisvaikutus määrää saatavan laadun ja kuparin saannin. Jos tarkoituksena on tuottaa standardien mukaista korkealaatuista katodikuparia, kaikkien ajoparametrien yhteisvaikutus on tärkein ja yksittäisen lähtösuureen arvo pitää olla laitoksessa määrättyjen asetusarvojen mukainen.

Tärkeimpiä katodin laatuun vaikuttavia suureita ovat:

- Virrantiheys
  - Mahdollisimman korkea virrantiheys (300–350 A/m<sup>2</sup>) nopeuttaa kuparin saostumista katodille.
  - Liian korkea virrantiheys (> 350 A/m<sup>2</sup>) aiheuttaa kasvannaisten muodostumista katodilla näin heikentäen katodin laatua.
- Elektrolyytin lisäaineet
  - Lisäaineiden (luuliima, tiourea ja kloridi) riittävä pitoisuus elektrolyytissä takaa tasaisen, tiheän ja puhtaan kuparin saostumisen katodille.
  - Alhainen lisäaineiden pitoisuus aiheuttaa katodin laatuongelmia (mm. kasvannaisia, epäpuhtauspitoisuuksien nousua).
- Rihtaus
  - Elektrodien tasainen asettelu (välimatka) altaassa takaa häiriöttömän kuparin saostumisen katodille.
  - Rihtausvirheet aiheuttavat kasvannaisten muodostumista katodilla.
- Kestokatodien laatu
  - Tasomaiset haponkestävästä teräksestä valmistetut kestopatodilevyt ovat edellytys kuparin tasaiselle saostumiselle.
  - Pinnaltaan huonolaatuiset kestopatodilevyt aiheuttavat mm. kasvannaisten muodostumista.

### 6.1.2 Elektrolyytin kiintoainepitoisuus

Kiintoainepartikkelien määrän kasvaessa katodin laatu heikkenee epäpuhtauksien päästessä liejusulkeumina katodille.

Elektrolyytin kiintoainepitoisuuteen vaikuttaa eniten:

- Liuosvirtaus
  - Liuosyötöllä ja liuospoistolla säädetään kaikkia elektrolyytin aineominaisuuksiin liittyviä tekijöitä.

Elektrolyytin kiintoainepitoisuus on sitä korkeampi, mitä suurempia pitoisuuksia elektrolyytti sisältää epäpuhtauksia ja lisäaineita. Anodien kemiallinen laatu vaikuttaa kiintoainepitoisuuteen kasvattaen elektrolyytin epäpuhtaustasoa. Mitä enemmän anodi sisältää epäpuhtauksia, sitä korkeampia elektrolyytin epäpuhtauspitoisuudet ovat.

### 6.1.3 Elektrolyytin viskositeetti ja tiheys

Viskositeetin kasvu vaikuttaa kiintoainepartikkelien laskeutumiseen elektrolyytissä ja näin lisää niiden pitoisuutta elektrolyytissä, mikä johtaa katodin laadun heikkene- miseen epäpuhtauksien päästessä liejusulkeumina katodille.

Viskositeettiin ja tiheyteen vaikuttavat suureet:

- Elektrolyytin lämpötila
  - Lämpötilan noustessa elektrolyytin viskositeetti alenee.
- Elektrolyytin  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -pitoisuus
  - Korkea happopitoisuus kasvattaa elektrolyytin viskositeettiä ja tiheyttä.
- Elektrolyytin Cu-pitoisuus
  - Elektrolyytin korkea kuparipitoisuus kasvattaa sekä viskositeettiä että tiheyttä.

Lisäksi elektrolyytin kiintoainepitoisuuteen nostavasti vaikuttavat suureet, epäpuh- tauspitoisuus sekä lisäainepitoisuus, kohottavat elektrolyytin viskositeettiä ja tiheyttä. Myös anodin kemiallinen laatu vaikuttaa kyseisiin ominaisuuksiin.

### 6.1.4 Anodien passivoituminen

Anodien passivoituminen vaikuttaa heikentävästi sekä katodin laatuun että virta- hyötysuhteeseen.

Anodien passivoitumiseen vaikuttavat erityisesti seuraavat suureet:

- Virrantiheys
  - Liian korkea virrantiheys aiheuttaa passivoitumista.

- Elektrolyytin lämpötila
  - Korkea lämpötila (n. 65 °C) ehkäisee passivoitumista parantaen kuparisulfaatin liukoisuutta.
  - Liian matala lämpötila aiheuttaa kuparisulfaatin kiteytymisen anodin pintakerrokseen, joka estää anodin liukenemisen (passivoituminen).
- Elektrolyytin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pitoisuus
  - Matalahko happopitoisuus pitää elektrolyytin kokonaissulfaattipitoisuuden riittävän alhaalla estäen anodien passivoitumisen.
  - Korkea happopitoisuus kasvattaa anodien passivoitumisen riskiä lisäten elektrolyytin kokonaissulfaattipitoisuutta (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pitoisuus normaalisti 170–200 g/l, BOHA:ssa tavoitearvo 150–160 g/l).
- Elektrolyytin Cu-pitoisuus
  - Liian korkea Cu-pitoisuus aiheuttaa anodien passivoitumista (Cu-pitoisuus normaalisti 40–50 g/l, BOHA:ssa tavoitearvo 53–57 g/l).
- Anodien kemiallinen laatu
  - Anodit, joilla on korkea epäpuhtaustaso, passivoituvat helpommin.

Lisäksi runsaasti epäpuhtauksia sisältävät anodit lisäävät elektrolyytin epäpuhtaustasoa, mikä vaikuttaa anodien passivoitumiseen. Erityisesti nikkelin korkea pitoisuus elektrolyytissä kasvattaa riskiä. Liuospoistolla voidaan elektrolyytistä poistaa komponentteja, jotka aiheuttavat passivoitumista. Liian pieni allaskohtainen liuosvirtaus taas laskee elektrolyytin lämpötilaa, joka voi johtaa kuparisulfaatin kiteytymiseen ja anodien passivoitumiseen.

#### 6.1.5 Virranjakautuma altaassa

Elektrolyysialtaan virranjakautuma on monessa suhteessa tärkeä parametri prosessin toimivuudelle. Epätasainen virranjakautuma aiheuttaa ongelmia sekä katodin laatuun että sähköenergian kulutukseen. Virtahyötysuhteeseen se vaikuttaa heikentävästi aiheuttaen oikosulkuja. Lisäksi katodin laatuun epätasainen virranjakautuma vaikuttaa heikentävästi mm. aiheuttamalla kasvannaisten muodostumista katodilla.

Epätasaisen virranjakautuman aiheuttavat mm. seuraavat tekijät:

- fysikaalisesti huonolaatuiset anodit ja/tai katodit
- rihtausvirheet (elektrodien etäisyydet)
- kontaktien huono kunto (esim. lika kontaktipaikoissa)
- anodien passivoituminen

#### 6.1.6 Elektrolyytin johtokyky

Elektrolyytin sähkönjohtokyvyllä on vaikutusta sekä katodin laatuun että sähköenergian kulutukseen. Se vaikuttaa merkittävästi jännitehäviöön elektrolyytissä sekä sähkövirran kulkuun altaissa ja sitä kautta virranjakautumaan.

Elektrolyytin johtokykyyn vaikuttavat suureet:

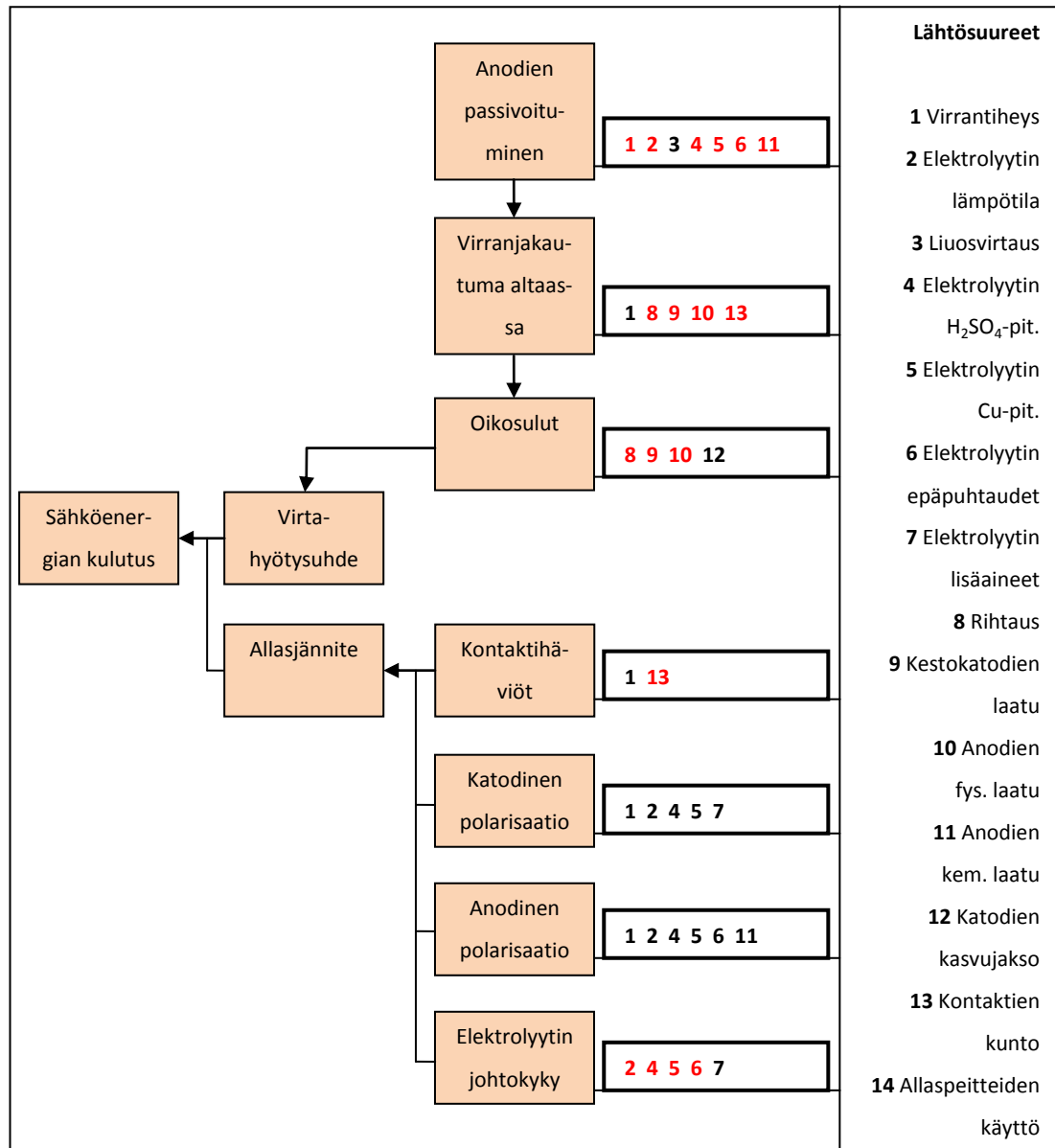
- Elektrolyytin lämpötila
  - Lämpötilan kohotessa elektrolyytin sähkönjohtokyky kasvaa.
- Elektrolyytin  $H_2SO_4$ -pitoisuus
  - Elektrolyytin rikkihappopitoisuuden noustessa johtokyky kasvaa.
- Elektrolyytin Cu-pitoisuus
  - Elektrolyytin korkea kuparipitoisuus alentaa sähkönjohtokykyä.
- Elektrolyytin epäpuhtaudet
  - Korkea epäpuhtaustaso heikentää elektrolyytin johtokykyä.

Elektrolyytin lisäainekombinaatio vaikuttaa osaltaan sähkönjohtokykyyn, mutta sen vaikutus on erittäin vähäinen.

## 6.2 Sähköenergian kulutus

Sähköenergian kulutus on tärkein mittari elektrolyysiprosessin taloudellisuudelle. Prosessin energian käyttö muodostuu sähköenergiasta ja höyrystä. Jännitehäviö altaissa (allasjännite) määrää sähköenergian kulutuksen kuparikiloa kohden. Tämä ns. ominaissähköenergian kulutus on suoraan verrannollinen allasjännitteeseen ja kääntäen verrannollinen virtahyötysuhteeseen. Tämä tarkoittaa, että mitä suurempi allas-

jännite ja mitä pienempi virtahyötysuhde, sitä suurempi ominaissähköenergian kulutus. BOHA:n kuparielektrolyysissä ominaissähköenergian kulutus elektrolyysialtaissa on hieman alle 400 kWh/t Cu. /5, s. 11/ Prosessisuureiden vaikutusta sähköenergian kulutukseen on havainnollistettu kuvassa 9.



Kuva 9. Kaavio sähköenergian kulutukseen vaikuttavista prosessisuureista (punaiset numerot ovat muuttujiin suoraan vaikuttavia lähtösuureita).



### 6.2.1 Virtahyötysuhde

Elektrolyysissä virtahyötysuhteella tarkoitetaan todellisen punnitun kuparin määrän ja käytetyllä virralla (kAh) teoreettisesti saostetun kuparin määrän suhdetta. Faradayn lain mukaan teoreettisesti kuparia saostuu 1,185 kg käytettyä kiloampeerituntia kohden. Näin ollen, mitä suurempi elektrolyysivirta, sen enemmän kuparia saadaan tuotettua. Virtahyötysuhde elektrolyyiseissä vaihtelee normaalisti 90–97 % välillä. /5, s. 11/

Seuraavat tekijät vaikuttavat erityisen paljon virtahyötysuhteeseen:

- virrantiheys
- elektrodien välimatka
- anodien fysikaalinen laatu
- kestopatodien fysikaalinen laatu
- elektrolyytin lisäaineet
- oikosulkujen etsinnän ja poiston tehokkuus
- elektrolyytin epäpuhtaustaso

### 6.2.2 Jännitehäviö

Jännitehäviö elektrolyysialtaassa muodostuu seuraavista tekijöistä:

- jännitehäviö elektrolyytissä
- katodinen polarisaatio
- anodinen polarisaatio
- kontaktihäviöt

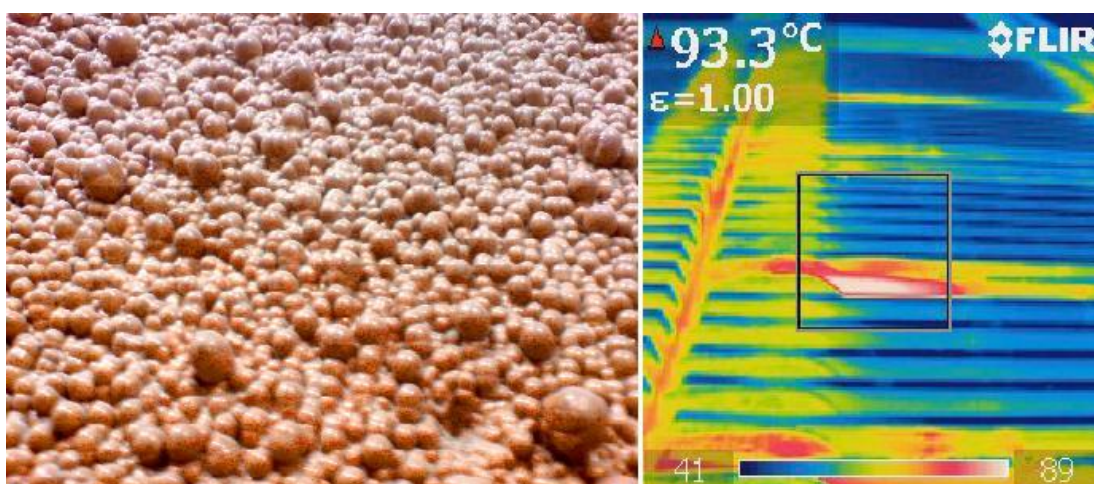
Näistä yksittäisistä häviöistä suurin on jännitehäviö elektrolyytissä, johon vaikuttaa eniten rihtaus eli elektrodien välinen etäisyys (mitä pienempi etäisyys, sitä pienempi jännitehäviö). Elektrolyytin johtokyvyllä on myös suuri vaikutus jännitehäviöön. /5, s. 11–12/

Kontaktihäviöiden suuruuteen vaikuttaa tietysti eniten kontaktien kunto. Elektrodi-kontaktien kunto vaikuttaa oleellisesti virranjakautumaan elektrolyysialtaassa. Ta-voitteena on mahdollisimman pieni ja tasainen jännitehäviö kontaktikohdissa. Tämän takia allasta ladattaessa on kiinnitettävä erityisesti huomioita siihen, että elektrodien ja virtakiskojen kosketuspinnat ovat puhtaat ja kosteat. /5, s. 12/

### 6.2.3 Oikosulut

Oikosulut vaikuttavat heikentävästi virtahyötysuhteeseen. Oikosulkuja syntyy, kun anodin ja katodin etäisyys pienenee paikallisesti, jolloin ne kasvavat lopulta toisiinsa kiinni. Koska elektrodit ovat kytketty altaaseen rinnan, suurin osa syötetystä virrasta kulkee pienimmän vastuksen eli oikosulun kautta. Tässä tapauksessa yksittäinen elektrodipari kuumenee voimakkaasti ja altaan elektrodien välinen jännite laskee. /8, s. 20/

Oikosulkujen takia elektrolyysialtaat tarkastetaan säännöllisesti ja niiden havaitsemi-seen on kehitetty erilaisia automaattisia menetelmiä, jotka perustuvat lämpösteilyn mittaamiseen ja allasjännitteen tarkkailuun. Oikosulkuja poistetaan poistamalla kato- din pintaan muodostunut kasvannainen. /8, s. 20/ Oikosulkuja aiheuttavia kasvannai- sia katodin pinnalla sekä oikosulku lämpökameran näytöllä löytyvät kuvasta 10.



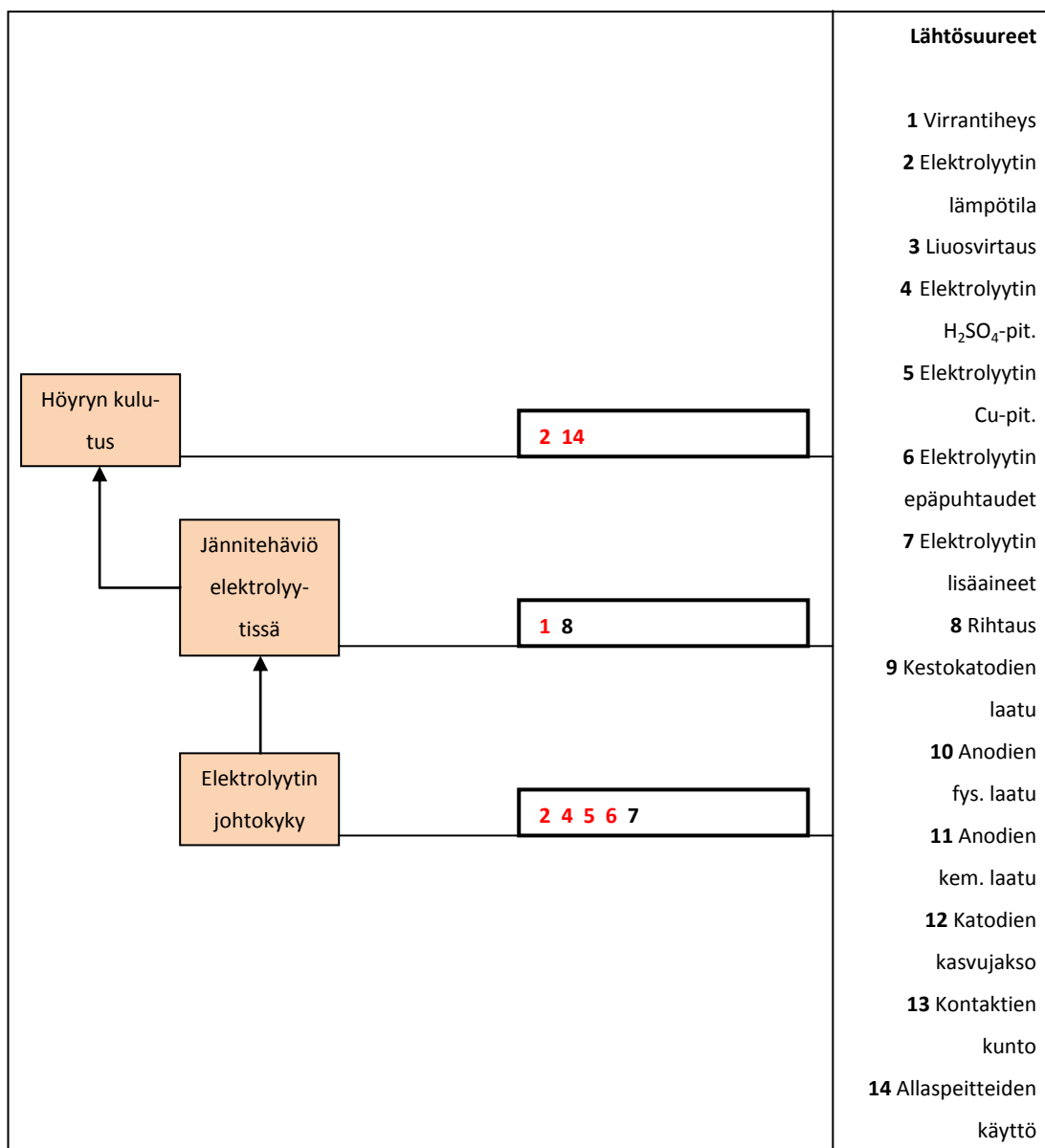
Kuva 10. Vasemmalla oikosulkuja aiheuttavia kasvannaisia (ns. marjoja) katodin pinnalla, oikealla oikosulku lämpökameran näytöllä.

Oikosulkuihin vaikuttaa seuraavat suureet:

- Rihtaus
  - Rihtausvirheet johtavat oikosulkuihin aiheuttamalla epätasaisen virranjakautuman elektrolyysialtaassa.
- Kestokatodien laatu
  - Fysikaalisesti huonolaatuiset kestopatodit, joiden pinta ei ole tasomainen, aiheuttavat epätasaisen virranjakautuman, joka johtaa oikosulkuihin.
- Anodien fysikaalinen laatu
  - Fysikaalisesti huonolaatuiset anodit aiheuttavat epätasaisen virranjakautuman elektrolyysialtaassa johtaen oikosulkuihin.

### 6.3 Höyryn kulutus

Sähköenergia muuttuu altaissa lämpöenergiaksi, mutta tämä ei kuitenkaan riitä pitämään elektrolyytin lämpötilaa vakiona vaan lisäksi on käytettävä höyryä elektrolyytin lämmittämiseen. /5, s. 12/ Yleinen käytäntö on, että elektrolyytti kulkee lämmönsiirtimen läpi, jossa sitä lämmitetään höyryn avulla, ennen kuin se syötetään altaisiin. Höyryn kulutukseen vaikuttavien prosessisuureiden vaikutusta on havainnollistettu kuvassa 11.



Kuva 11. Kaavio höyryn kulutukseen vaikuttavista prosessisuureista (punaiset numerot ovat muuttujiin suoraan vaikuttavia lähtösuureita).

Höyryn kulutukseen vaikuttavat lähtösuureista elektrolyytin lämpötila sekä allaspeitteiden käyttö. Korkeampi lämpötila kasvattaa haihtumista, joten lämpöä kuluu nopeammin. Allaspeitteet toimivat eristeinä, joten niiden käyttö vähentää höyryn tarvetta. Ne ehkäisevät veden haihtumista ja kohottavat elektrolyytin lämpötilaa. Allaspeitteiden käytössä on kuitenkin huomioitava, että elektrolyytin usean asteen vuorokautinen lämpötilavaihtelu ei ole hyväksi elektrolyytiprosessille.

## 7 PORIN KUPARIELEKTROLYYSIN JA MUIDEN TUOTANTOLAITOSTEN OPEROINTIARVOJA

Yhtenä työn tarkoituksista oli tarkastella eri tuotantolaitosten operointiarvoja ja vertailla niitä Porin kuparielektrolyysissä käytettäviin arvoihin. Vertailtaviksi tuotantolaitoksiksi valittiin:

- Boliden (Rönnskär, Ruotsi)
- Aurubis (Hampuri, Saksa)
- Atlantic Copper (Huelva, Espanja)
- Kennecott (Utah, USA)
- Codelco Norte (Chuquicamata, Chile)

Porin kuparielektrolyysin operointiarvot ovat vuoden 2011 keskiarvoja ja Bolidenin Rönnskärin tuotantolaitoksen arvot vuoden 2010 keskiarvoja. Muiden laitosten arvot ovat kirjallisuudesta löydettyjä mahdollisimman uusia arvoja. Laitosten operointiarvot on esitetty taulukoissa 3 ja 4.

Kaikkien tuotantolaitoksien operointiarvoista laskettiin elektrolyytin aineominaisuudet, jotka vaikuttavat merkittävästi prosessin toimivuuteen. Tärkeimpiä elektrolyytin aineominaisuuksia ovat viskositeetti, tiheys ja johtokyky, jotka on laskettu tässä kappaleessa. Elektrolyytin johtokyvystä laskettiin myös jännitehäviö elektrolyytissä, joka on sähköenergian kulutuksen kannalta merkittävimpiä yksittäisiä suureita.

Taulukko 3. Raffinointilaitosten operointiarvoja. /7, 9, 10, 11/

Laitos Sijainti Kapasiteetti	<b>Boliden Pori 155 000  2011 data</b>	Boliden Rönnskär, Ruotsi 255 000  2010 data	Aurubis Hampuri, Saksa 380 000  2009 data
<b>Altaat</b>			
Lukumäärä	<b>776</b>	948	1080
Anodit/katodit	<b>35 / 34</b>	44 / 43	58 / 57
Anodien etäisyys, mm	<b>98</b>	100	95
Liuostila, mm			
1. kasvujakso	<b>22</b>	25	18
2. kasvujakso	<b>31</b>	31	26
3. kasvujakso	<b>40</b>	38	34
<b>Sähköiset parametrit</b>			
Virrantiheys, A/m <sup>2</sup>	<b>320</b>	298	347
Allasjännite, mV	<b>300 - 400</b>	300 - 400	340
Virtahyötysuhde, %	<b>90 - 97</b>	95,9	94 - 97
<b>Elektrolyytti</b>			
Cu, g/l	<b>57</b>	49	46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	<b>153</b>	174	175
As, g/l	<b>8,7</b>	4,4	5
Ni, g/l	<b>13,6</b>	13,5	16
Sb, g/l	<b>0,3</b>	0,395	0,4
Bi, g/l	<b>0,36</b>	0,077	0,2
Cl, g/l	<b>0,053</b>	0,04	0,06
Luuliima, g/t katodia	<b>100</b>	75	37
Tiourea, g/t katodia	<b>60</b>	65 - 78	50
Kytkentälämpötila, °C	<b>&gt; 55</b>		52
Syötön lämpötila, °C	<b>65</b>	63	63
Poiston lämpötila, °C	<b>67</b>	65	63
Syöttö, l/min/allas	<b>20</b>	30	32
<b>Anodit</b>			
Paino, kg	<b>400</b>	345	407
Anodijakso, vrk	<b>21</b>	18	21
Cu, %	<b>99</b>	99	99
Ag, ppm	<b>878</b>	2160	1000
Au, ppm	<b>21</b>	57	40
Se, ppm	<b>532</b>	100	400
Te, ppm	<b>153</b>	149	100
As, ppm	<b>1727</b>	1984	900
Sb, ppm	<b>213</b>	500	200
Bi, ppm	<b>531</b>	36	100
Pb, ppm	<b>710</b>	830	800
Ni, ppm	<b>2700</b>	3350	3000
O <sub>2</sub> , ppm	<b>2100</b>	2500	1500
Anodilieju, kg/t anodia	<b>6</b>	8	5 - 8
<b>Katodit</b>			
Tyyppi	<b>Kestokatodi</b>	Kestokatodi	Kestokatodi
Katodijakso, vrk	<b>6 - 8</b>	6	6 - 8

Taulukko 4. Raffinointilaitosten operointiarvoja. /7, 9, 10, 11/

Laitos Sijainti Kapasiteetti	Atlantic Copper Huelva, Espanja 263 000  2010 data	Kennecott Utah, USA 281 000  2003 data	Codelco Norte Chuquicamata, Chile 666 658  2003 data
<b>Altaat</b>			
Lukumäärä	1120	1400	2670
Anodit/katodit	40 / 39	47 / 46	50 / 49
Anodien etäisyys, mm	98	98	114
Liuostila, mm			
1. kasvujakso	21	28	
2. kasvujakso	31	40	
3. kasvujakso	38		
<b>Sähköiset parametrit</b>			
Virrantiheys, A/m <sup>2</sup>	344	285	242 - 252
Allasjännite, mV	300	280	280 - 320
Virtahyötysuhde, %	94,5	94,7	
<b>Elektrolyytti</b>			
Cu, g/l	43	45	40 - 44
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	173	170	200
As, g/l	10	12,8	2,50 - 9,70
Ni, g/l	7	4,3	0,04 - 0,38
Sb, g/l	0,3	0,06	0,03 - 0,63
Bi, g/l	0,2	0,04	0,02 - 0,22
Cl, g/l	0,045	0,04	0,01 - 0,35
Luuliima, g/t katodia	60	73	35
Tiourea, g/t katodia	80	115	60
Kytkentälämpötila, °C	55		54
Syötön lämpötila, °C	64	65	60
Poiston lämpötila, °C	63	62	52 - 63
Syöttö, l/min/allas	22	20	14
<b>Anodit</b>			
Paino, kg	352	335	400 - 420
Anodijakso, vrk	18	20	24
Cu, %	99,5	99	98,57 - 99,76
Ag, ppm	300	462	155 - 431
Au, ppm	80	52	1,0 - 16,0
Se, ppm	420	784	86 - 277
Te, ppm	< 80	118	10,0 - 40,0
As, ppm	1200	1113	365 - 1587
Sb, ppm	70	46	60 - 235
Bi, ppm	100	679	6,0 - 55,0
Pb, ppm	420	2121	18 - 139
Ni, ppm	80	271	13 - 107
O <sub>2</sub> , ppm	1000	1709	1069 - 1624
Anodilieju, kg/t anodia	3,9	9,7	2
<b>Katodit</b>			
Tyyppi	Kestokatodi	Kestokatodi	Siemenlevy
Katodijakso, vrk	6	10	12

## 7.1 Elektrolyytin aineominaisuudet

D. Price ja W. Davenport julkaisivat laskukaavat viskositeetille, tiheydelle ja sähköjohtokyvyille ensin puhtaille  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ -liuoksille (1980) /12/ ja myöhemmin vastaaville epäpuhtauksia sisältäville liuoksille (1981) /13/.

Laskuissa on käytetty Pricen ja Davenportin myöhemmän tutkimuksen tuloksena saatuja laskukaavoja, joissa elektrolyytin epäpuhtaudet otetaan huomioon. Aineominaisuudet laskettiin BOHA:n Porin kuparielektrolyysin sekä kaikkien viiden vertailtavien laitosten arvoilla. Mikäli analyysituloksessa oli annettu vaihteluväli, käytettiin laskennassa keskimääräistä arvoa. Kaikissa seuraavaksi esitettävissä kaavoissa hakusulkeissa esiintyvät pitoisuudet on ilmoitettu yksikössä g/l ja lämpötilat t celsiusasteina.

### 7.1.1 Viskositeetti ja tiheys

Elektrolyytin viskositeetti  $\mu$  pienenee lämpötilan kohotessa ja nousee ionien konsentraatioiden kasvaessa /12, 13/. Pricen ja Davenportin koetulosten perusteella viskositeetti voidaan laskea  $\pm 0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ :n tarkkuudella seuraavalla kaavalla (huom. viskositeetti ilmoitettu käänteislukuna) /13/:

$$\frac{\text{mPa}\cdot\text{s}}{\mu} = 0,7 - 10^{-3}(4,6[As] + 8,3[Cu] + 1,6[H_2SO_4] + 10[Ni] - 18t) \quad (1)$$

Sijoittamalla laskukaavaan 1 Porin kuparielektrolyysin ajoarvot saadaan kaava seuraavanlaiseen muotoon:

$$\mu = \frac{1}{0,7 - \frac{0,04002}{As} - \frac{0,4731}{Cu} - \frac{0,2448}{H_2SO_4} - \frac{0,136}{Ni} + \frac{1,17}{t}} = 1,025 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

Kaavasta nähdään, että BOHA:n kuparielektrolyysin operointiarvoilla yksittäisistä suureista lämpötilalla on suurin merkitys elektrolyytin viskositeettiin. Lämpötila on myös muuttujista ainoa, joka vaikuttaa viskositeettiin alentavasti. Kuparipitoisuudel-



la on suurin kasvattava vaikutus viskositeettiin, myös rikkihappopitoisuudella on huomattava vaikutus. Arseenipitoisuuden vaikutus elektrolyytin viskositeettiin on erittäin vähäinen. Liitteessä 2 on havainnollistettu sekä kupari- että rikkihappopitoisuuden muutoksien vaikutukset elektrolyytin viskositeettiin muiden komponenttien pitoisuuden elektrolyytissä ollessa vuoden 2011 keskiarvo Porin kuparielektrolyysissä sekä lämpötilan ollessa 65 °C. Taulukossa 5 on eritelty laitosten elektrolyyttien lasketut viskositeetit.

Taulukko 5. Tuotantolaitosten operointiarvoilla laskettuja elektrolyyttien viskositeettejä.

Laitos Sijainti		<b>Boliden Pori</b>	Boliden Rönnskär, Ruotsi	Aurubis Hampuri, Saksa	Atlantic Copper Huelva, Espanja	Kennecott Utah, USA	Codelco Norte Chuquicamata, Chile
As	g/l	<b>8,7</b>	4,4	5	10	12,8	8
Cu	g/l	<b>57</b>	49	46	43	45	42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	<b>153</b>	174	175	173	170	200
Ni	g/l	<b>13,6</b>	13,5	16	7	4,3	0,3
t	°C	<b>65</b>	63	63	64	65	60
<b>Viskositeetti</b>	<b>mPa•s</b>	<b>1,025</b>	1,006	1,011	0,907	0,891	0,933

Vuoden 2011 elektrolyytin keskiarvopitoisuuksilla laskettaessa Bolidenin Porin tuotantolaitoksen elektrolyytin viskositeetti on korkeampi kuin vertailtavilla laitoksilla. Tähän vaikuttaa erityisen paljon elektrolyytin korkea kuparitaso. Erot laitosten välillä ovat kuitenkin hyvin pienet, erityisesti Bolidenin Rönnskärin tuotantolaitoksen ja Aurubiksen arvot ovat lähellä Porin tuotantolaitoksen kyseisiä arvoja.

Elektrolyytin tiheys voidaan laskea  $\pm 0,01 \text{ kg/dm}^3$ :n tarkkuudella seuraavan kaavan avulla /13/:

$$\frac{\rho}{\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}} = 1,022 + 10^{-3}(1,04[As] + 2,24[Cu] + 0,55[H_2SO_4] + 2,24[Ni] - 0,58t) \quad (2)$$

Sijoittamalla laskukaavaan 2 Porin kuparielektrolyysin ajoarvot saadaan kaava seuraavanlaiseen muotoon:

$$\rho = 1,022 + \frac{0,00905}{As} + \frac{0,12768}{Cu} + \frac{0,08415}{H_2SO_4} + \frac{0,03046}{Ni} - \frac{0,0377}{t} = 1,236 \frac{kg}{dm^3}$$

Kaavasta nähdään, että Porin kuparielektrolyysin operointiarvoilla minkään yksittäisen suureen vaikutus ei ole merkittävä. Kuitenkin kuparipitoisuudella on selkeästi suurin nostava vaikutus elektrolyytin tiheyteen, myös rikkihapon vaikutus on huomattava. Arseenipitoisuuden vaikutus elektrolyytin tiheyteen on häviävän pieni. Lämpötila on suureista ainoa, joka vaikuttaa tiheyteen laskevasti. Liitteessä 2 on havainnollistettu sekä kupari- että rikkihappopitoisuuden muutoksien vaikutukset elektrolyytin tiheyteen muiden komponenttien pitoisuuden elektrolyytissä ollessa vuoden 2011 keskiarvo Porin kuparielektrolyysissä sekä lämpötilan ollessa 65 °C. Vertailtavien laitosten elektrolyyttien lasketut tiheyden arvot on eritelty taulukossa 6.

Taulukko 6. Tuotantolaitosten operointiarvoilla laskettuja elektrolyyttien tiheyksiä.

Laitos Sijainti		<b>Boliden Pori</b>	Boliden Rönnskär, Ruotsi	Aurubis Hampuri, Saksa	Atlantic Copper Huelva, Espanja	Kennecott Utah, USA	Codelco Norte Chuquicamata, Chile
As	g/l	<b>8,7</b>	4,4	5	10	12,8	8
Cu	g/l	<b>57</b>	49	46	43	45	42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	<b>153</b>	174	175	173	170	200
Ni	g/l	<b>13,6</b>	13,5	16	7	4,3	0,3
t	°C	<b>65</b>	63	63	64	65	60
<b>Tiheys</b>	<b>kg/dm<sup>3</sup></b>	<b>1,236</b>	1,226	1,226	1,202	1,202	1,200

Elektrolyytin tiheyden vaihtelu tuotantolaitosten välillä on erittäin vähäistä (suurin Boliden, Pori 1,236 kg/dm<sup>3</sup>; pienin Codelco Norte 1,200 kg/dm<sup>3</sup>). Minkään komponentin pitoisuuden vaikutus tiheyteen ei ole niin suuri, että sillä olisi tällaisilla pitoisuuksien vaihtelulla suurta merkitystä tiheyteen.

### 7.1.2 Johtokyky

Merkittävin elektrolyytin sähkönjohtavuuteen vaikuttava tekijä on rikkihappopitoisuus, sillä  $H^+$ -ioni toimii erinomaisena varauksenkuljettajana. Korkea kuparipitoisuus heikentää elektrolyytin sähkönjohtavuutta, mutta sen vaikutus johtokykyyn on monimutkainen. Tämän takia täysin luotettavia laskukaavoja ei voida helposti muodostaa laajalla konsentraatioalueella, kun muuttujina ovat kuparipitoisuuden lisäksi lämpötila ja rikkihappopitoisuus. /12/

Epäpuhtaan elektrolyytin sähkönjohtokykyä  $\kappa$  voidaan Pricen ja Davenportin mukaan arvioida elektrolyyttille  $\pm 5$  %:n tarkkuudella seuraavaa laskukaavaa käyttäen (huom. johtokyky ilmoitettu käännteislukuna) /13/:

$$\frac{S}{\kappa} = 3,2 + 10^{-3}(1,3[As] + 7,3[Cu] - 5,6[H_2SO_4] + 9,6[Ni] - 14,6t) \quad (3)$$

Sijoittamalla laskukaavaan 3 Porin kuparielektrolyysin ajoarvot saadaan kaava seuraavanlaiseen muotoon:

$$\kappa = \frac{1}{3,2 + \frac{0,01131}{As} + \frac{0,4161}{Cu} - \frac{0,8568}{H_2SO_4} + \frac{0,13056}{Ni} - \frac{0,949}{t}} = 0,512 \frac{S}{cm}$$

Kaavasta nähdään, että BOHA:n tuotantolaitoksen operointiarvoilla sekä lämpötilalla että rikkihapolla on suuri kasvattava merkitys elektrolyytin johtokykyyn. Kuparipitoisuudella on ehdottomasti suurin heikentävä vaikutus, myös nikkelpitoisuus vaikuttaa alentavasti. Elektrolyytin arseenipitoisuudella ei juuri lainkaan ole vaikutusta sähkönjohtokykyyn. Liitteessä 2 on havainnollistettu sekä kupari- että rikkihappopitoisuuden muutoksien vaikutukset elektrolyytin johtokykyyn muiden komponenttien pitoisuuden elektrolyytissä ollessa vuoden 2011 keskiarvo Porin kuparielektrolyysissä sekä lämpötilan ollessa 65 °C. Taulukosta 7 nähdään eri laitosten lasketut elektrolyyttien johtokyvyt.

Taulukko 7. Tuotantolaitosten operointiarvoilla laskettuja elektrolyyttien johtokykyjä.

Laitos Sijainti		<b>Boliden Pori</b>	Boliden Rönnskär, Ruotsi	Aurubis Hampuri, Saksa	Atlantic Copper Huelva, Espanja	Kennecott Utah, USA	Codelco Norte Chuquicamata, Chile
As	g/l	<b>8,7</b>	4,4	5	10	12,8	8
Cu	g/l	<b>57</b>	49	46	43	45	42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	<b>153</b>	174	175	173	170	200
Ni	g/l	<b>13,6</b>	13,5	16	7	4,3	0,3
t	°C	<b>65</b>	63	63	64	65	60
<b>Elektrolyytin johtokyky</b>	<b>S/cm</b>	<b>0,512</b>	0,556	0,557	0,591	0,593	0,656

Matalan rikkihappotason takia elektrolyytin johtokyky on Porin tuotantolaitoksessa huonompi kuin vertailtavissa laitoksissa. Juuri rikkihappopitoisuudella on erityisen suuri merkitys sähkönjohtokykyyn ja lämpötilan vaihtelu laitosten välillä on vähäistä (60 – 65 °C) eikä epäpuhtauspitoisuuksien vaikutus tällä vaihteluvälillä ole merkittävä, joten Porin tuotantolaitoksessa elektrolyytin johtokyky on alhainen verrattuna muihin laitoksiin.

## 7.2 Jännitehäviö elektrolyytissä

Jännitehäviö elektrolyytissä on merkittävimpiä sähköenergian kulutukseen vaikuttavia suureita. Elektrodienvälinen etäisyys vaikuttaa jännitehäviöön eniten. Näin ollen raffinoitielektrolyysissä suurin jännitehäviö on viimeisessä katodijaksossa, jossa anodin liukenemisesta johtuen elektrodienvälinen etäisyys on suurimmillaan. Eri tuotantolaitoksia vertailtaessa valittiin liuostilaksi anodi-katodivälissä vakioarvo 3 cm, jotta elektrolyytin johtokyvyn muutoksien vaikutukset jännitehäviöön erottuisivat selkeästi. Jännitehäviöt laskettiin myös jokaiselle kasvujaksolle erikseen, mikäli tarvittavat arvot löytyivät kirjallisuudesta. Eri laitoksille lasketut jännitehäviöt elektrolyytissä on esitetty taulukossa 8.

Jännitehäviö elektrolyytissä voidaan laskea kaavasta:

$$V_E = \frac{l \times i}{\kappa} \quad (4)$$

jossa,  $V_E$  = jännitehäviö elektrolyytissä [mV]  
 $l$  = liuostila anodi-katodivälissä [cm]  
 $i$  = virrantiheys [ $A/m^2$ ]  
 $\kappa$  = elektrolyytin johtokyky [mS/cm]

Taulukko 8. Tuotantolaitosten operointiarvoilla laskettuja jännitehäviöitä elektrolyytissä.

Laitos Sijainti		<b>Boliden Pori</b>	Boliden Rönnskär, Ruotsi	Aurubis Hampuri, Saksa	Atlantic Copper Huelva, Espanja	Kennecott Utah, USA	Codelco Norte Chuquicamata, Chile
Elektrolyytin johtokyky	S/cm	<b>0,512</b>	0,556	0,557	0,591	0,593	0,656
Liuostila anodi-katodivälissä	cm						
vakio		<b>3</b>	3	3	3	3	3
1. kasvujakso		<b>2,2</b>	2,5	1,8	2,1	2,8	
2. kasvujakso		<b>3,1</b>	3,1	2,6	3,1	4	
3. kasvujakso		<b>4,0</b>	3,8	3,4	3,8		
Virrantiheys	$A/m^2$	<b>320</b>	298	347	344	285	250
Jännitehäviö elektrolyytissä	mV						
vakio		<b>187</b>	161	187	175	144	114
1. kasvujakso		<b>136</b>	134	112	122	135	
2. kasvujakso		<b>192</b>	166	162	180	192	
3. kasvujakso		<b>248</b>	204	212	221		

Elektrolyytin matalamman johtokyvyn takia Porin tuotantolaitoksessa jännitehäviö elektrolyytissä on varsin korkea. Jännitehäviöön siis vaikuttaa voimakkaasti johtokyvyn kautta elektrolyytin rikkihappopitoisuus. Käytetty virrantiheys vaikuttaa myös voimakkaasti jännitehäviöön elektrolyytissä. Esimerkiksi Aurubiksessa elektrolyytin johtokyky on parempi kuin Porin tuotantolaitoksessa (0,512 S/cm – 0,557 S/cm),

mutta virrantiheys on korkeampi ( $320 \text{ A/m}^2 - 347 \text{ A/m}^2$ ). Näillä arvoilla jännitehäviö elektrolyytissä on laitoksissa sama (187 mV).

## 8 CASE – MUUTOS AJOPARAMETREISSÄ

Yhtenä työn tarkoituksista oli case-esimerkin avulla havainnollistaa elektrolyysiprosessissa tapahtuvia muutoksia ja kvalitatiivisen prosessimallin käyttöä. Esimerkiksi valittiin vertailu, johon kuului kolme ensimmäisen kasvujakson allasryhmää. Näiden kasvujaksojen aikana esiintyneitä vaihteluja ja niiden vaikutuksia pyritään tässä kappaleessa selventämään.

### 8.1 Taustatietoja

Tutkittava kasvujakso on allasryhmän 16 ensimmäinen katodijakso 10.1.2012 – 16.1.2012. Tällöin kyseinen allasryhmä kytkettiin suunniteltua myöhemmin, joten allasminuutit jäivät tavoitteesta. Kuitenkin ryhmän allaspaino oli huomattavasti parempi kuin kyseisessä allasryhmässä aikaisemmin. Myös oikosulkuja esiintyi erityisen vähän.

Vertailtaviksi kasvujaksoiksi valittiin allasryhmän 16 aikaisempi ensimmäinen katodijakso 29.11.2011 – 5.12.2011 sekä allasryhmän 15 ensimmäinen katodijakso, joka oli kytkettynä 12.1.2012 – 18.1.2012 eli samaan aikaan kuin tutkittava jakso. Kasvujaksojen allasminuutit, allaspainot sekä virtahyötysuhteet löytyvät taulukosta 9.

Taulukko 9. Allasryhmän 16 aikaisemman ja tutkittavan sekä allasryhmän 15 ensimmäisten katodijaksojen allasminuutit, allaspainot sekä virtahyötysuhteet.

<b>Tiedot ryhmästä 16</b>	<b>5.12.2011</b>
Aika altaassa	7942 min 5d 12h 22min
Teoreettinen kasvu	70 918 kg
Toteutunut kasvu	55 986 kg
Virtahyötysuhde	79 %
Allaspaino	2545 kg
<b>Tiedot ryhmästä 16</b>	<b>16.1.2012</b>
Aika altaassa	8357 min 5d 19h 17min
Teoreettinen kasvu	75 876 kg
Toteutunut kasvu	63 376 kg
Virtahyötysuhde	84 %
Allaspaino	2881 kg
<b>Tiedot ryhmästä 15</b>	<b>18.1.2012</b>
Aika altaassa	8747 min 6d 1h 47min
Teoreettinen kasvu	86 616 kg
Toteutunut kasvu	73 754 kg
Virtahyötysuhde	85 %
Allaspaino	3037 kg

Nähdään, että allasryhmän 16 allaspaino sekä virtahyötysuhde olivat selvästi parempia tutkittavassa kasvujaksossa kuin aikaisemmassa jaksossa, vaikka ryhmä kytkettiin myöhässä. Ryhmän 15 allaspaino ja virtahyötysuhde olivat samanlaisia tutkittavan ryhmän kanssa.

Liitteestä 3 nähdään altaiden lämpötilat ja jännitteet, mistä huomataan, että tutkittavan kasvujakson ja samaan aikaan kytkettynä olleen toisen allasryhmän kasvujakson kytkentälämpötilat olivat noin 58 °C, mutta aikaisemman jakson kyseinen lämpötila oli vain 56 °C. Kuitenkin jokaisen jakson alussa tavoitelämpötila 65 °C saavutettiin yhtä nopeasti (noin 7–8 tuntia) ja elektrolyytin lämpötila säilyi jokaisen jakson aika-

na 65 °C:ssa. Lämpötila voi väliaikaisesti hieman laskea oikosulkuja poistettaessa, jolloin kontaktipaikat huuhdellaan vedellä. Myös mahdollisella allaspeitteiden käytöllä on vaikutusta lämpötilaan. Tutkittavassa ja vertailtavissa jaksoissa kuitenkin lämpötilan vaihtelut olivat erittäin pieniä eikä niillä ole käytännön merkitystä.

Liitteestä 3 nähdään myös hyvällä tarkkuudella oikosulkujen määrä jännitekuvaajia tarkasteltaessa. On huomioitavaa, että aikaisemman ensimmäisen katodijakson aikana oikosulkuja esiintyi runsaasti. Tämä voidaan nähdä jännitteen suurena vaihteluna sekä alhaisena arvona. Jakson aikana jännite ei kertaakaan noussut yli 0,3 V:n ja kasvujakson loppua kohden se aleni huomattavasti, viimeisenä vuorokautena jännite oli vain noin 0,22 V. Tämä kertoo oikosulkujen erittäin suuresta määrästä. Tutkittavan allasryhmän ensimmäisen katodijakson sekä vertailtavan toisen ryhmän ensimmäisen jakson jännitteet olivat selvästi tasaisempia koko jakson ajan arvon pysyessä koko ajan noin 0,3 V:ssa. Tutkittavan jakson jännite kohosi väliajoin jopa 0,32–0,34 V:iin, joka on erittäin korkea ensimmäisessä katodijaksossa.

Oikosulkujen esiintymiseen voivat vaikuttaa rihtaus (elektrodien välimatka), kestopatodien tasomaisuus ja anodien fysikaalinen laatu. Näitä muuttujia on vaikea arvioida, sillä ei ole varmaa tietoa esimerkiksi siitä, miten hyvin elektrodien asettelu altaisiin on suoritettu ja miten tasomaisia altaisiin lasketut kestopatodit ja anodit ovat olleet.

## 8.2 Katodianalyysit

Kaikkien kolmen vertailtavan kasvujakson katodit täyttivät LME Grade A (Cu-Cath-1) -kuparikatodien laatuvaatimukset (LIITE 1), vaikka epäpuhtauspitoisuuksissa eroja olikin. Allaspaino ja katodin laatu ovat usein yhteydessä toisiinsa; allaspainon ollessa huono myös katodin laatu yleensä heikkenee. Tutkittavan ja vertailtavien kasvujaksojen katodien kupari- ja epäpuhtauspitoisuuksia on eritelty taulukossa 10.



Taulukko 10. Allasryhmän 16 aikaisemman ja tutkittavan sekä allasryhmän 15 ensimmäisten jaksojen katodien kupari- ja epäpuhtauspitoisuudet.

Allasryhmä 16 5.12.2011			Allasryhmä 16 16.1.2012			Allasryhmä 15 18.1.2012		
Cu	%	99,9968	Cu	%	99,9978	Cu	%	99,9977
Ag	ppm	16,68	Ag	ppm	8,8	Ag	ppm	9,2
Al	ppm	0,08	Al	ppm	0,21	Al	ppm	0,21
As	ppm	1,56	As	ppm	0,28	As	ppm	0,28
Bi	ppm	0,66	Bi	ppm	0,27	Bi	ppm	0,27
Cd	ppm	0,35	Cd	ppm	0,15	Cd	ppm	0,15
Co	ppm	0,12	Co	ppm	0,12	Co	ppm	0,12
Cr	ppm	0,08	Cr	ppm	0,06	Cr	ppm	0,06
Fe	ppm	0,48	Fe	ppm	0,27	Fe	ppm	0,27
Mn	ppm	0,11	Mn	ppm	0,04	Mn	ppm	0,03
Ni	ppm	1,26	Ni	ppm	0,33	Ni	ppm	0,45
P	ppm	0,3	P	ppm	0,27	P	ppm	0,27
Pb	ppm	1,85	Pb	ppm	0,51	Pb	ppm	0,51
S	ppm	5,92	S	ppm	3,8	S	ppm	3,6
Sb	ppm	0,95	Sb	ppm	1,4	Sb	ppm	1,4
Se	ppm	1,45	Se	ppm	0,32	Se	ppm	0,3
Si	ppm	0,2	Si	ppm	0,36	Si	ppm	0,36
Sn	ppm	0,65	Sn	ppm	0,33	Sn	ppm	0,31
Te	ppm	2,7	Te	ppm	1,7	Te	ppm	1,7
Zn	ppm	1,1	Zn	ppm	0,36	Zn	ppm	0,36

Nähdään, että aikaisemman kasvujakson katodit sisälsivät enemmän epäpuhtauksia kuin tutkittavan jakson katodit. Samaan aikaan tutkittavan jakson kanssa kytkettynä olleen toisen ryhmän katodit sisälsivät epäpuhtauksia noin yhtä paljon tutkittavan ryhmän kanssa. On kuitenkin huomattava, että jokaisessa kasvujaksossa oli altaisiin lasketut anodit eri valuista, joten niiden epäpuhtauspitoisuudessa oli vaihtelua. Lisäksi samaan aikaan kytkettynä olleiden tutkittavan jakson ja toisen ryhmän jakson elektrolyyttien epäpuhtauspitoisuudet olivat samat, mutta aikaisemman kasvujakson elektrolyytin epäpuhtauspitoisuudet olivat erilaisia kuin tutkittavan jakson.

### 8.3 Anodianalyysit

Käytännössä kaikki elektrolyytin epäpuhtaudet ovat peräisin anodilta, joten anodien hyvä kemiallinen laatu on tärkeä osa toimivaa elektrolyysiprosessia. Paljon epäpuhtauksia sisältävät anodit lisäävät elektrolyytin epäpuhtaustasoa sekä passivoituvat helpommin. Taulukoista 11, 12 ja 13 nähdään altaisiin laskettujen anodien epäpuhtauspitoisuudet jokaisesta valusta.

Taulukko 11. Allasryhmään 16 asetettujen anodien jokaisen valun epäpuhtauspitoisuudet 29.11.2011.

<b>Allasryhmä 16</b>									
<b>29.11.2011</b>									
Valu	Ag ppm	Pb ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ni %	Te ppm	Se ppm	O <sub>2</sub> %
704/2011	1078	444	1906	221	556	0,32	151	549	0,32
708/2011	1135	950	2420	302	697	0,33	111	660	0,32
709/2011	1007	557	2065	188	447	0,28	62	565	0,23
712/2011	910	937	2206	332	479	0,5	86	555	0,2
713/2011	873	661	2567	299	505	0,34	79	579	0,26

Taulukko 12. Allasryhmään 16 asetettujen anodien jokaisen valun epäpuhtauspitoisuudet 10.1.2012.

<b>Allasryhmä 16</b>									
<b>10.1.2012</b>									
Valu	Ag ppm	Pb ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ni %	Te ppm	Se ppm	O <sub>2</sub> %
013/2012	1175	1103	2090	325	695	0,32	153	952	0,16
015/2012	983	967	1482	206	447	0,31	147	747	0,19
016/2012	1125	1013	1887	289	687	0,28	172	848	0,22
017/2012	1010	1165	1545	268	574	0,35	147	709	0,23
018/2012	1094	856	1630	221	634	0,24	161	811	0,23
019/2012	1097	867	1793	239	627	0,25	154	805	0,19
021/2012	973	573	1580	176	604	0,23	108	784	0,26
022/2012	1004	872	1627	230	562	0,3	133	816	0,2

Taulukko 13. Allasryhmään 15 asetettujen anodien jokaisen valun epäpuhtauspitoisuudet 12.1.2012.

<b>Allasryhmä 15</b>									
<b>12.1.2012</b>									
Valu	Ag ppm	Pb ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ni %	Te ppm	Se ppm	O <sub>2</sub> %
016/2012	1125	1013	1887	289	687	0,28	172	848	0,22
019/2012	1097	867	1793	239	627	0,25	154	805	0,19
020/2012	1107	1092	2527	383	824	0,31	144	863	0,19
023/2012	1078	539	1687	225	517	0,21	138	830	0,16
024/2012	971	566	1676	174	515	0,2	132	767	0,19
025/2012	884	637	1968	281	648	0,29	123	761	0,2

Kunkin kasvujakson sisältämät anodit eivät epäpuhtausasteeltaan huomattavasti vaihdelleet, mutta joitain pieniä eroja analyyseistä löytyi. Aikaisemmassa kasvujaksossa altaaseen asetetut anodit sisälsivät enemmän arseenia (As) kuin tutkittavassa saman ryhmän jaksossa sekä vertailtavassa toisen ryhmän jaksossa. Aikaisemmassa jaksossa myös katodi sisälsi arseenia enemmän. Saman jakson katodi sisälsi myös suuremman pitoisuuden hopeaa (Ag), seleeniä (Se) sekä telluuria (Te), mutta anodianalyyseistä selviää, että kyseiseen ryhmään asetetut anodit eivät sisältäneet näitä epäpuhtauksia enemmän suhteessa muihin jaksoihin. Huomattavaa on myös aikaisemman kasvujakson anodien korkea happipitoisuus suhteessa muiden jaksojen anodeihin. Pitoisuuserot ovat kuitenkin niin pieniä, että voidaan katsoa niiden merkityksen prosessin toimivuudelle olevan mitättömiä.

#### 8.4 Elektrolyyttianalyysit

Molempien ajankohtien elektrolyyttien pitoisuuksista laskettiin niiden aineominaisuudet (viskositeetti, tiheys ja johtokyky) sekä jännitehäviö elektrolyytissä käyttäen kaavoja 1, 2, 3 ja 4. Aineominaisuuksia laskettaessa on elektrolyytin lämpötilana käytetty arvoa 65 °C, joka on hyvällä tarkkuudella jokaisen kasvujakson keskiarvo (LIITE 3). Jännitehäviötä laskettaessa on liuostilaksi anodi-katodivälissä valittu arvo 3 cm ja virrantiheytenä on käytetty arvoa 320 A/m<sup>2</sup>. Elektrolyyttien eri komponenttien pitoisuudet on eritelty taulukoissa 14 ja 15.

Taulukko 14. Allasryhmän 16 elektrolyytin komponenttien pitoisuudet aikavälillä 29.11.2011 – 5.12.2011.

29.11.2011 - 5.12.2011							
Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	As	Ni	Sb	Bi	Cl	Tiourea
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
59,5	137	9,6	15,4	0,25	0,2	0,058	0,001

29.11.2011 – 5.12.2011

Viskositeetti: 1,043 mPa•s (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 1,025 mPa•s)

Tiheys: 1,237 kg/dm<sup>3</sup> (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 1,236 kg/dm<sup>3</sup>)

Johtokyky: 0,481 S/cm (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 0,512 S/cm)

Jännitehäviö elektrolyytissä: 200 mV (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 187 mV)

Taulukko 15. Allasryhmän 15 ja 16 elektrolyytin komponenttien pitoisuudet aikavälillä 10.1.2011 – 18.1.2011.

10.1.2012 - 18.1.2012							
Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	As	Ni	Sb	Bi	Cl	Tiourea
g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
54,4	147	8,9	15,6	0,27	0,27	0,062	0,0028

10.1.2012 – 18.1.2012

Viskositeetti: 1,014 mPa•s (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 1,025 mPa•s)

Tiheys: 1,231 kg/dm<sup>3</sup> (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 1,236 kg/dm<sup>3</sup>)

Johtokyky: 0,503 S/cm (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 0,512 S/cm)

Jännitehäviö elektrolyytissä: 191 mV (vrt. vuoden 2011 keskiarvo 187 mV)

Elektrolyytin aineominaisuuksia tarkasteltaessa on huomattavaa, että viskositeetti ja sähkönjohtokyky vaihtelivat hieman eri ajankohtien välillä. Tiheyden muutos oli minimaalinen.

Tutkittavan kasvujakson ja samaan aikaan kytkettynä olleen toisen allasryhmän kasvujakson elektrolyytin viskositeetti 1,014 mPa•s oli alhaisempi kuin vuoden 2011 keskiarvo 1,025 mPa•s sekä aikaisemman kasvujakson viskositeetti 1,043 mPa•s. Korkea viskositeetti lisää kiintoainepartikkelien pitoisuutta elektrolyytissä, mikä johtaa katodin laadun heikkenemiseen epäpuhtauksien päästessä liejusulkeumina katodille.

Elektrolyytin johtokyky vaihteli aikaisemman kasvujakson arvosta 0,481 S/cm tutkittavan jakson sekä toisen ryhmän jakson arvoon 0,503 S/cm. Molemmat ovat pienempiä kuin vuoden 2011 keskiarvo 0,512 S/cm ja aikaisemman kasvujakson johtokyvyn arvo on vieläkin alhaisempi johtuen elektrolyytin alhaisesta rikkihappopitoisuudesta 137 g/l (tavoite 150–160 g/l). Elektrolyytin johtokyvyllä on vaikutusta sekä katodin laatuun että sähköenergian kulutukseen. Se vaikuttaa merkittävästi jännitehäviöön elektrolyytissä sekä sähkövirran kulkuun altaissa ja sitä kautta virranjakautumaan. Alhaisen rikkihappopitoisuuden takia myös aikaisemmassa kasvujaksossa jännitehäviö elektrolyytissä oli korkea (200 mV) verrattuna tutkittavaan jaksoon sekä toisen ryhmän kasvujaksoon (191 mV) sekä vuoden 2011 keskiarvoon (187 mV).

Elektrolyytin epäpuhtauspitoisuudet molempina ajankohtina olivat BOHA:n asetettujen rajojen sisäpuolella (As, max. 20 g/l; Ni, max. 15 g/l). Tosin nikkelpitoisuus oli hieman rajan yläpuolella (15,4 g/l – 15,6 g/l), mutta näin pienillä pitoisuuksilla ei ole merkitystä. Myös kuparipitoisuus oli hyvällä tarkkuudella rajojen sisäpuolella (tavoitearvo 53–57 g/l).

Aiemman ajankohdan viskositeetti oli 2,9 % korkeampi, johtokyky 4,4 % matalampi sekä jännitehäviö elektrolyytissä 4,7 % korkeampi kuin myöhemmän ajankohdan. Nämä vaihtelut eivät ole niin suuria, että ne merkittävästi vaikuttaisivat prosessin toimivuuteen.

## 9 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä luotiin uudistettu kuparielektrolyysin kvalitatiivinen prosessimalli, jonka tarkoituksena on selventää prosessin toimintaa ja näin auttaa selvittämään prosessin ajon aikana ilmeneviä ongelmia. Prosessimalli luotiin erikseen katodin laadulle, sähköenergian kulutukselle sekä höyryn kulutukselle. Mallissa keskityttiin erityisesti prosessiin suoraan vaikuttaviin suureisiin sekä merkittävimmin epäsuorasti vaikuttaviin suureisiin.

Tärkeimpiä katodin laatuun vaikuttavia suureita ovat virrantiheys, elektrolyytin lisäainekombinaatio, rihtaus ja kestopatodien laatu. Elektrolyytin aineominaisuuksista viskositeetti ja tiheys vaikuttavat myös merkittävästi katodin laatuun. Elektrolyytin johtokyvyllä on merkitystä sekä katodin laatuun että sähköenergian kulutukseen, sillä se vaikuttaa virranjakautumaan altaassa. Sähköenergian kulutukseen vaikuttaa merkittävimmin jännitehäviö elektrolyysialtaassa, joka muodostuu jännitehäviöstä elektrolyytissä, katodisesta polarisaatiosta, anodisesta polarisaatiosta sekä kontaktihäviöistä. Näistä yksittäisistä häviöistä suurin on jännitehäviö elektrolyytissä. Oikosulut vaikuttavat heikentävästi virtahyötysuhteeseen ja näin ollen suuri oikosulkujen määrä heikentää prosessin tehokkuutta. Lähtösuureista höyryn kulutukseen vaikuttavat elektrolyytin lämpötila sekä allaspeitteiden käyttö.

Työssä vertailtiin myös viiden muun laitoksen käyttämiä operointiarvoja Boliden Harjavalta Oy:n (BOHA) kuparielektrolyysissä käytettäviin arvoihin. Huomiota herättäviä asioita olivat Porin kuparielektrolyysin matala rikkihappopitoisuus sekä korkea kuparipitoisuus elektrolyytissä verrattuna muihin laitoksiin. Matala rikkihappopitoisuus johtaa suurempaan jännitehäviöön elektrolyytissä ja näin sähköenergian suurempaan kulutukseen. Toisaalta se auttaa pitämään kokonaissulfaattipitoisuuden riittävän alhaalla anodien passivoitumisen ehkäisemiseksi ja on myös viitteitä siitä, että matalalla rikkihappopitoisuudella katodien kemiallinen laatu on parempaa. Korkea kuparipitoisuus vaikuttaa elektrolyytin viskositeettiin ja tiheyteen nostavasti sekä johtokykyyn laskevasti. Lisäksi liian korkea kuparipitoisuus saattaa johtaa anodien passivoitumiseen. BOHA:n tavoitearvoilla anodien passivoitumista ei ole todettu tapahtuvan, mikäli muut ajoparametrit ovat kohdallaan.

Elektrolyyttien epäpuhtauksien pitoisuudet eri laitosten välillä ovat selvästi yhteydessä anodien epäpuhtaustasoon. Työssä todettiin, että epäpuhtauksista nikkelillä on suuri kasvattava vaikutus elektrolyytin viskositeettiin ja tiheyteen sekä laskeva vaikutus johtokykyyn. Vastaavasti arseenin vaikutus kyseisiin aineominaisuuksiin on minimaalinen.

Työssä selvitettiin case-esimerkin avulla elektrolyysiprosessissa tapahtuvia muutoksia sekä havainnollistettiin, miten kuparielektrolyysin kvalitatiivinen prosessimalli käytännössä toimii. Esimerkkiin valittiin kolme ensimmäisen katodijakson allasryhmää, joista tutkittava ryhmä oli kytketty suunniteltua myöhemmin. Vertailtaviksi jaksoksi valittiin saman allasryhmän aikaisempi ensimmäinen katodijakso sekä toisen allasryhmän ensimmäinen katodijakso. Tutkittavan jakson allaspaino oli huomattavasti parempi kuin kyseisessä allasryhmässä aikaisemmin, myös oikosulkuja esiintyi normaalia vähemmän. Aikaisemman kasvujakson katodit puolestaan sisälsivät epäpuhtauksia enemmän kuin tutkittavan jakson sekä samaan aikaan kytkettynä olleen toisen allasryhmän jakson katodit.

Tutkittavan kasvujakson ja samaan aikaan kytkettynä olleen toisen ryhmän jakson elektrolyytin viskositeetti ja tiheys olivat alhaisempi, kytkentälämpötilat korkeampia noin 2 °C ja johtokyky parempi kuin aikaisemman kasvujakson kyseiset arvot. Aikaisemman kasvujakson johtokyvyn arvo oli erittäin alhainen johtuen elektrolyytin alhaisesta rikkihappopitoisuudesta. Erittäin alhaisen happotason takia myös aikaisemmassa jaksossa jännitehäviö elektrolyytissä oli korkeampi verrattuna tutkittavaan jaksoon sekä toisen allasryhmän kasvujaksoon.

Voidaan siis todeta, että tutkittavassa ensimmäisessä katodijaksossa rihtaus oli onnistunut hyvin sekä katodien ja anodien fysikaalinen laatu oli ollut hyvä johtuen oikosulkujen vähäisestä määrästä sekä hyvästä allaspainosta. Ottaen huomioon, että sekä tutkittavassa jaksossa että samaan aikaan kytkettynä olleen toisen allasryhmän jaksossa allaspainot olivat paremmat ja oikosulkuja oli esiintynyt vähemmän kuin aikaisemmassa jaksossa, voi kytkentälämpötilan pienellä muutoksella olla merkitystä elektrolyysiprosessin toimivuudelle.

## LÄHTEET

1. Boliden-konsernin www-sivut. Viitattu 3.1.2012. <http://www.boliden.com>
2. Boliden Harjavalta Oy. 2012. Yritysesittely-kalvosarja.
3. Pihkala, J. 2005. Prosessitekniiikan kokonaisprosessit. Helsinki: Hakapaino Oy.
4. Lossin, A. 2001. Copper. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
5. Luhtanen, P. & Virtanen, H. 2011. Kuparielektrolyysin teoriakoulutus. Boliden Harjavalta Oy.
6. Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M. & Biswas, A. K. 2002. Extractive Metallurgy of Copper. 4. painos. Oxford: Pergamon.
7. Schlesinger, M., King, M., Sole, K. & Davenport, W. G. 2011. Extractive Metallurgy of Copper. 5. painos. Oxford: Elsevier.
8. Loponen, M. 2009. Kuparielektrolyysialtaiden lämpötase. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu.
9. Houlachi, G. E., Edwards, J. D. & Robinson T. G. 2007. Copper Electrorefining and Electrowinning. Montreal: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
10. Boliden Mineral AB Rönnskär. 2010. Yritysesittely-kalvosarja.
11. Norddeutsche Affinerie AG. 2009. Yritysesittely-kalvosarja.
12. Price, D., Davenport, W. 1980. Densities, electrical conductivities and viscosities of  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions in the range of modern electrorefining and electrowinning electrolytes. Metall. Trans. B 11B. s. 159–163.
13. Price, D., Davenport, W. 1981. Physico-chemical properties of copper electrorefining and electrowinning electrolytes. Metall. Trans. B 12B. s. 639–643.
14. London Metal Exchange www-sivut. Viitattu 2.3.2012. <http://www.lme.com/>

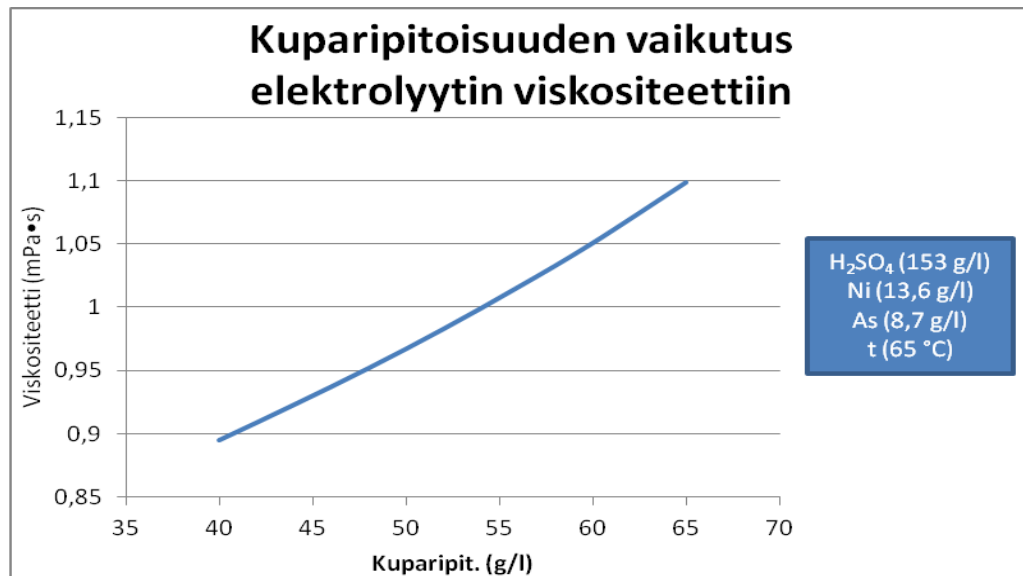


## KUPARIKATODIN SALLITUT EPÄPUHTAUDET

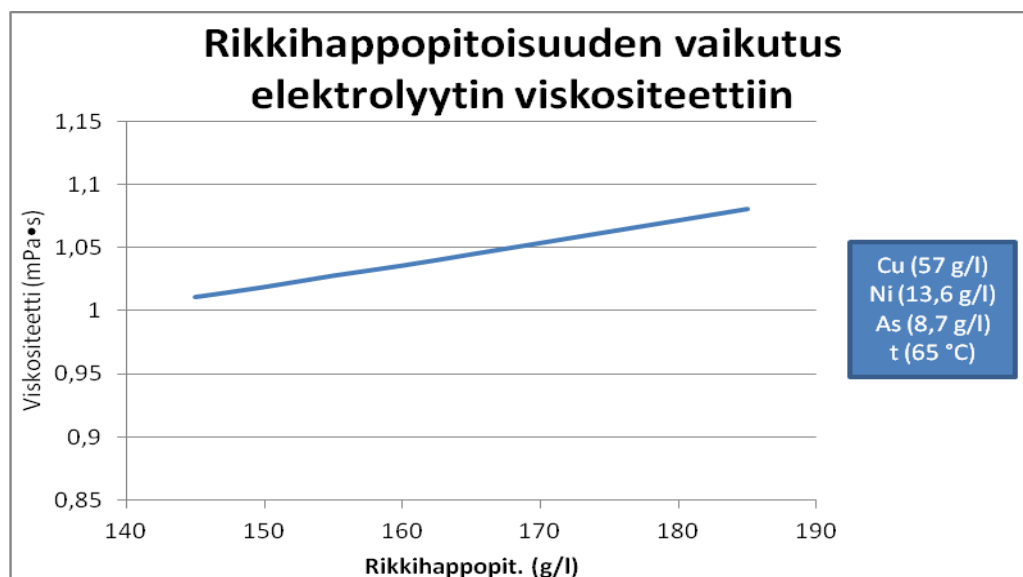
Taulukko 1. LME Grade A (Cu-Cath-1) -kuparikatodien epäpuhtauksien suurimmat sallitut pitoisuudet (BS EN 1978:1998). /14/

Epäpuhtaus	Max. pitoisuus (m-%)
Ag	0,0025
As	0,0005 (1)
Bi	0,0002 (2)
Cd	– (1)
Co	– (3)
Cr	– (1)
Fe	0,001 (3)
Mn	– (1)
Ni	– (3)
P	– (1)
Pb	0,0005
S	0,0015 (4)
Sb	0,004 (1)
Se	0,0002 (2)
Si	– (3)
Sn	– (3)
Te	0,0002 (2)
Zn	– (3)
Yhteensä	0,0065
(1) (As+Cd+Cr+Mn+P+Sb) max. 0,0015 m-% (2) (Bi+Se+Te) max.0,0003 m-%, josta (Se+Te) max. 0,0003 m-% (3) (Co+Fe+Ni+Si+Sn+Zn) max. 0,002 m-% (4) Rikkipitoisuus mitataan valunäytteestä	

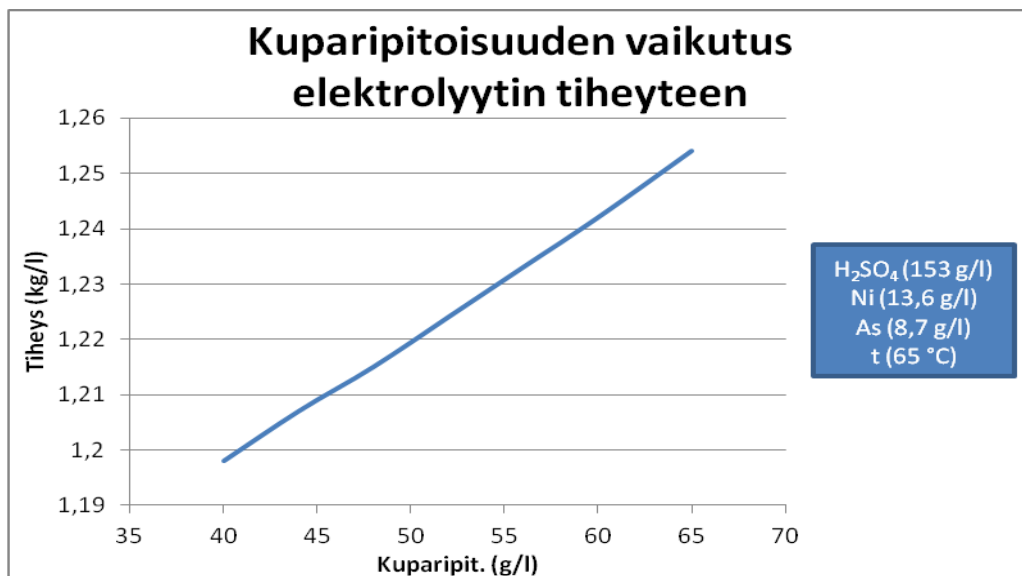
KUPARI- JA RIKKIHAPPOPITOISUUKSIEN VAIKUTUS ELEKTROLYYTIN  
AINEOMINAISUUKSIIN



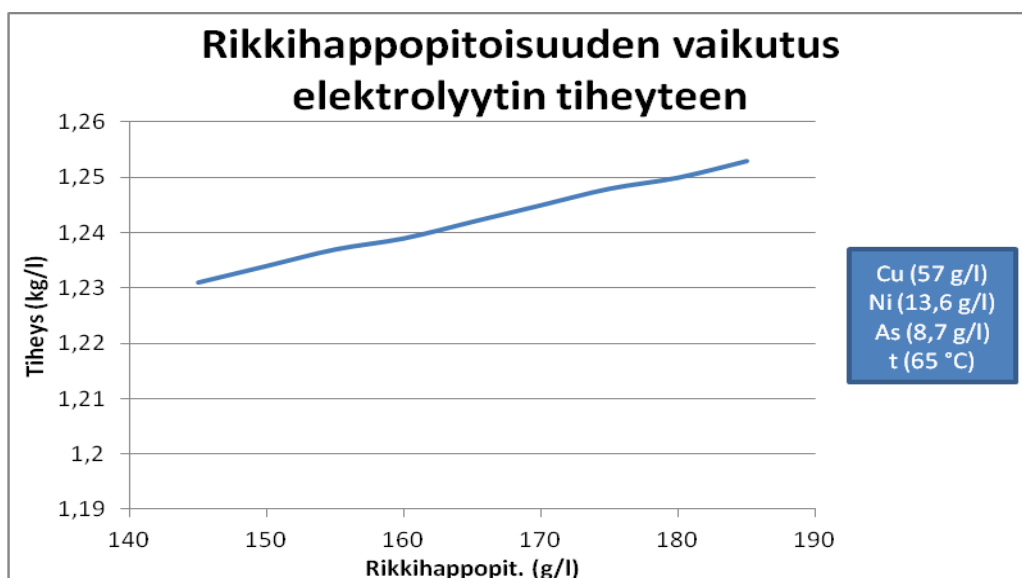
Kuva 1. Kuparipitoisuuden vaikutus elektrolyytin viskositeettiin, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 1: Price & Davenport 1981).



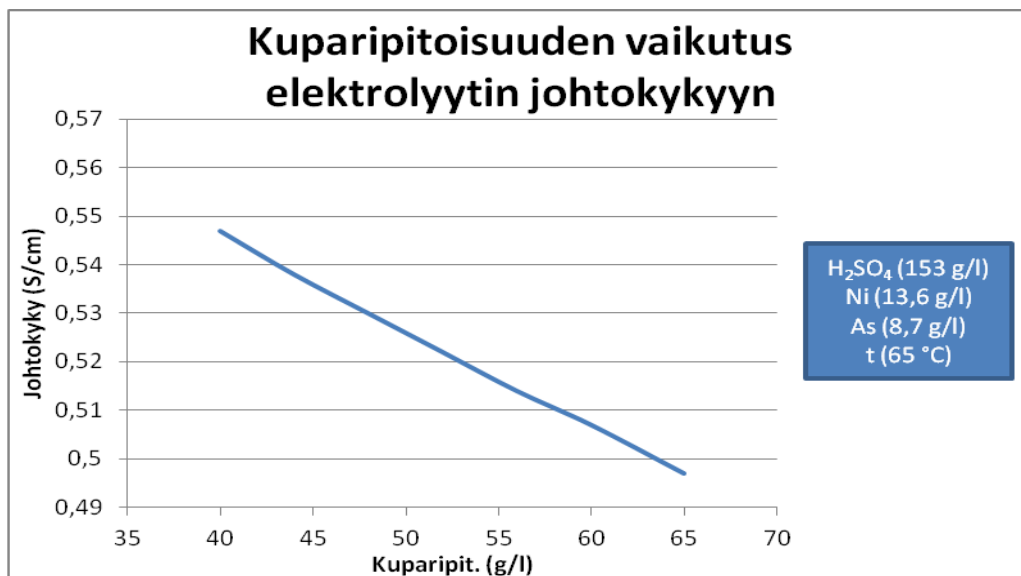
Kuva 2. Rikkihapopitoisuuden vaikutus elektrolyytin viskositeettiin, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 1: Price & Davenport 1981).



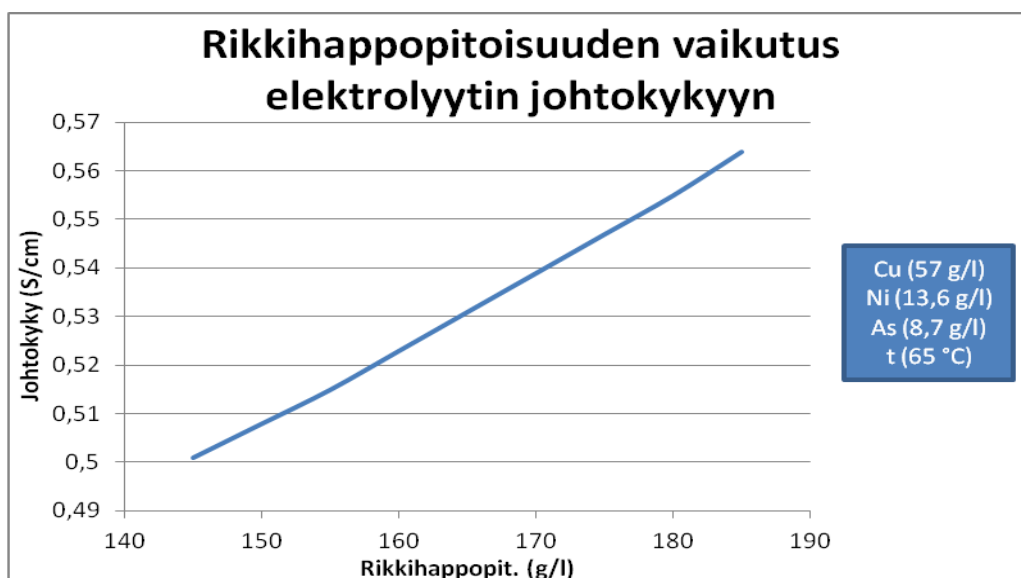
Kuva 3. Kuparipitoisuuden vaikutus elektrolyytin tiheyteen, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 2: Price & Davenport 1981).



Kuva 4. Rikkihappopitoisuuden vaikutus elektrolyytin tiheyteen, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 2: Price & Davenport 1981).

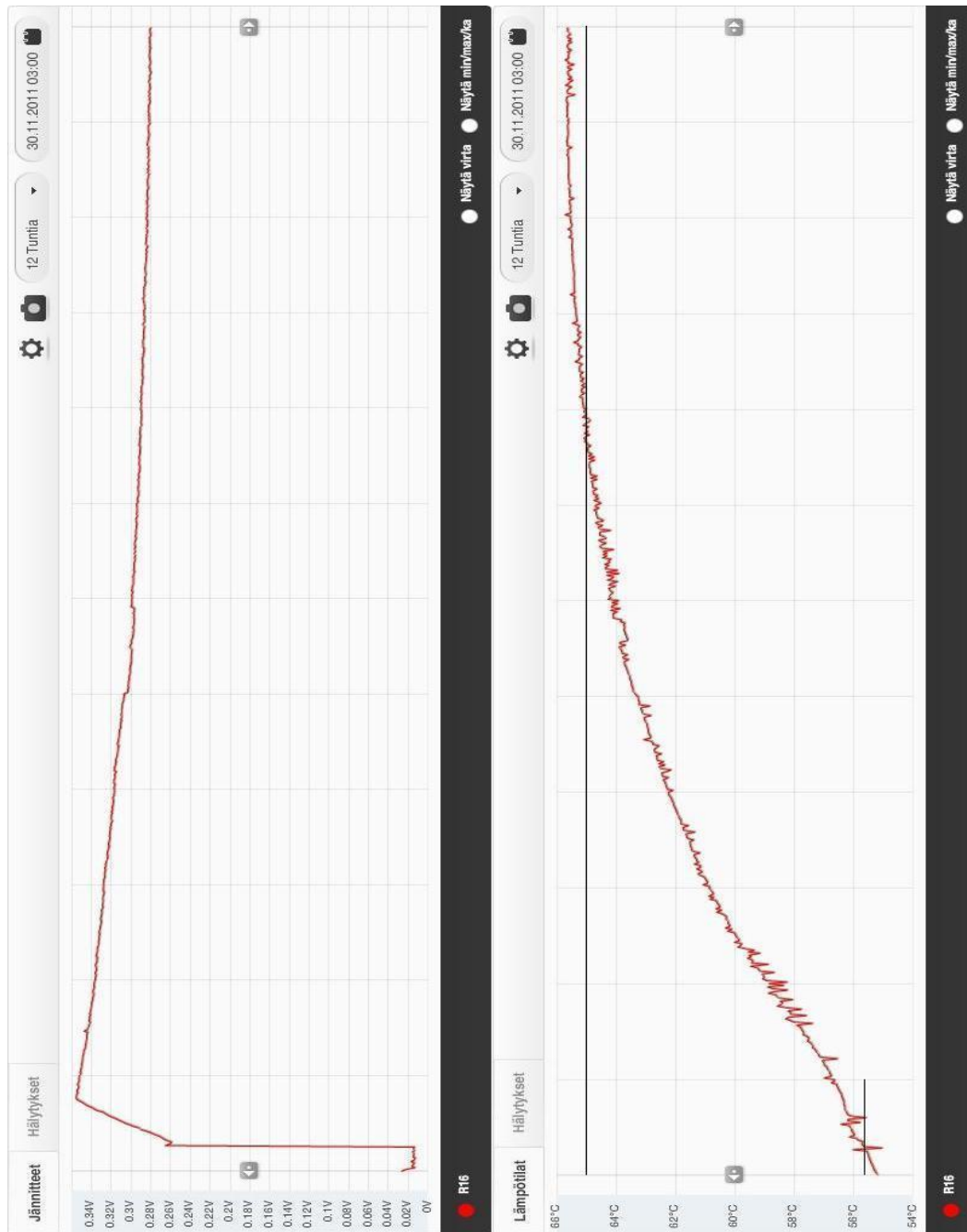


Kuva 5. Kuparipitoisuuden vaikutus elektrolyytin johtokkyyn, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 3: Price & Davenport 1981).

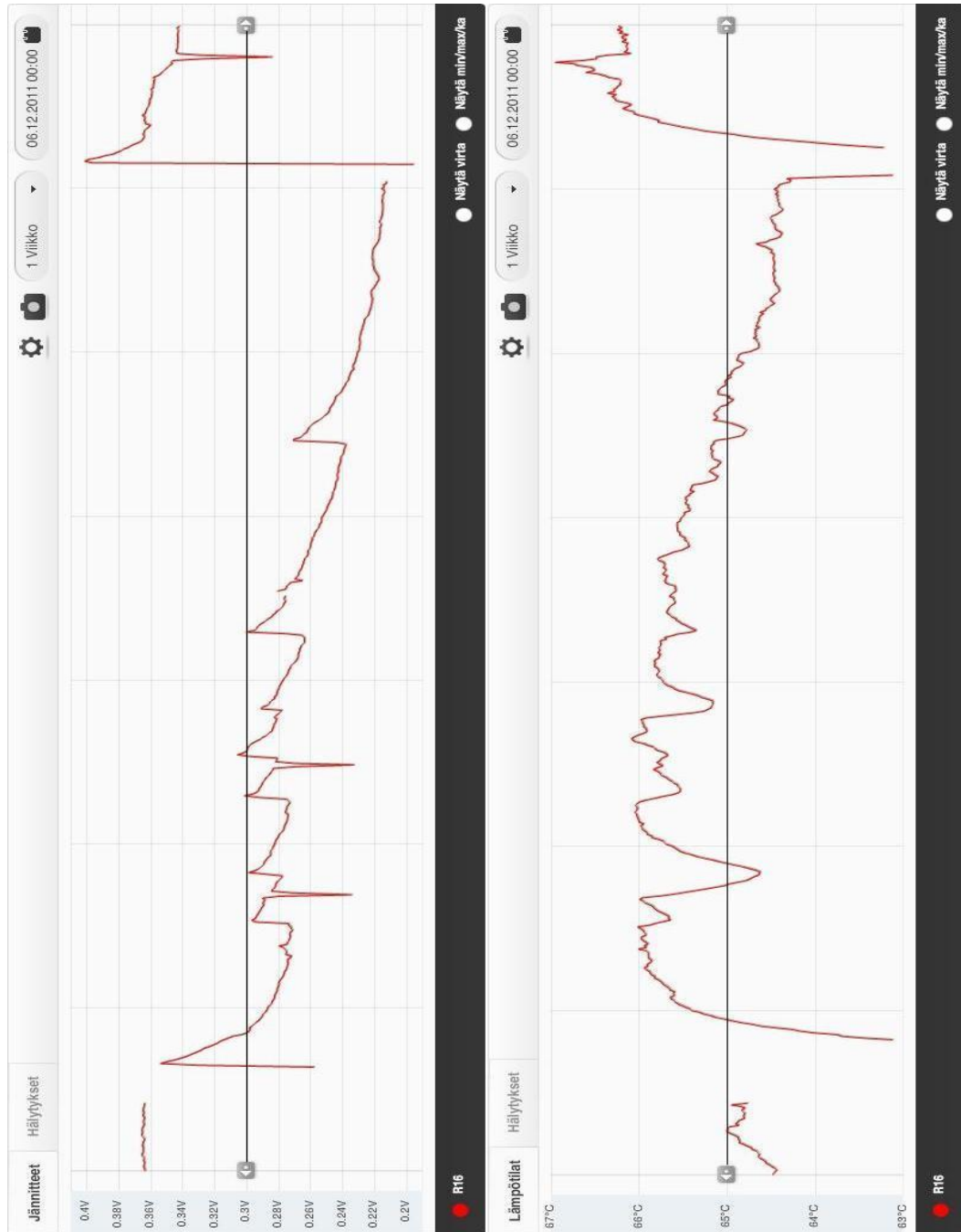


Kuva 6. Rikkihappopitoisuuden vaikutus elektrolyytin johtokkyyn, kun muiden komponenttien pitoisuus elektrolyytissä on vuoden 2011 keskiarvo sekä lämpötila 65 °C (kaava 3: Price & Davenport 1981).

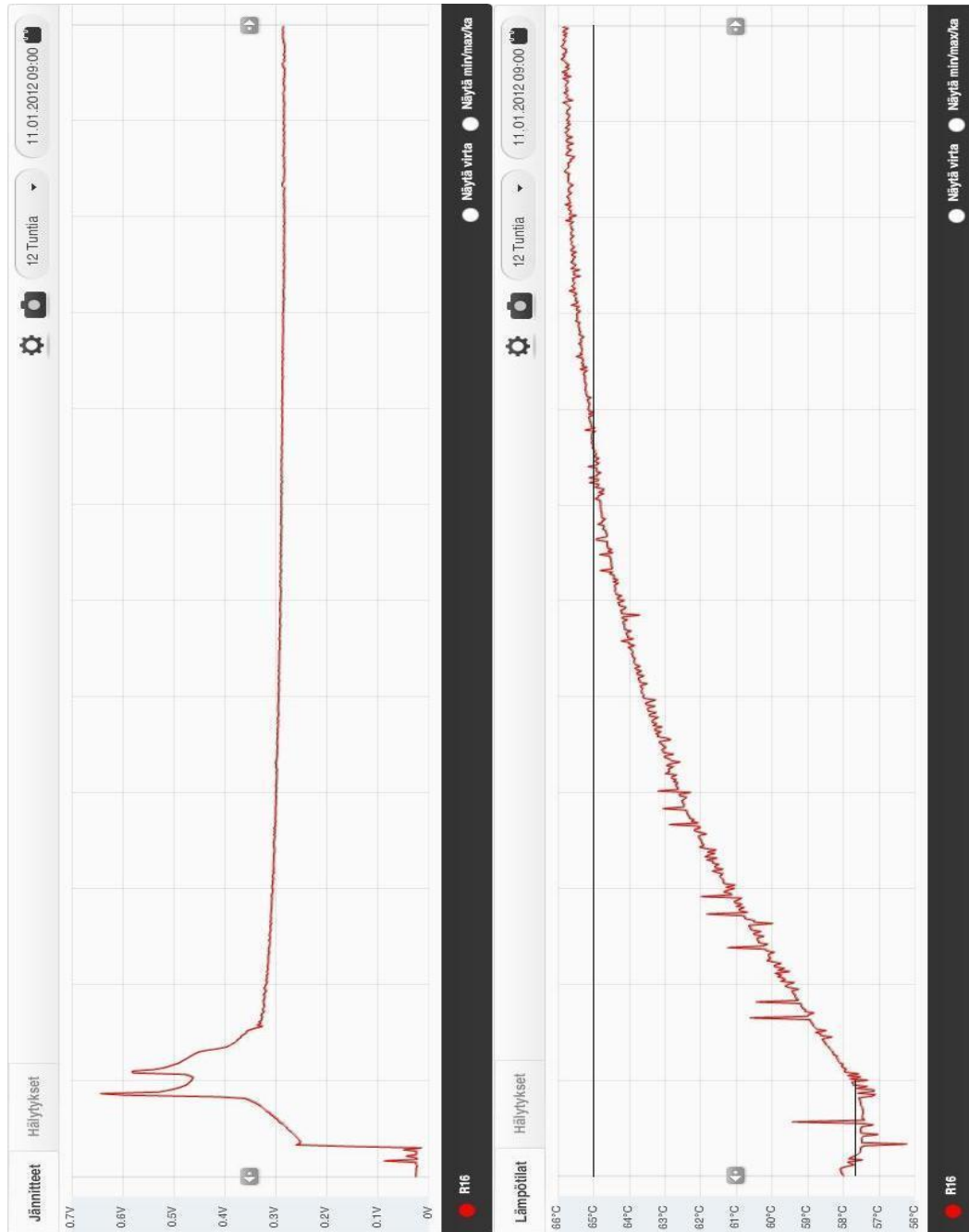
ALLASRYHMIEN KASVUJAKSOJEN JÄNNITTEET JA LÄMPÖTILAT



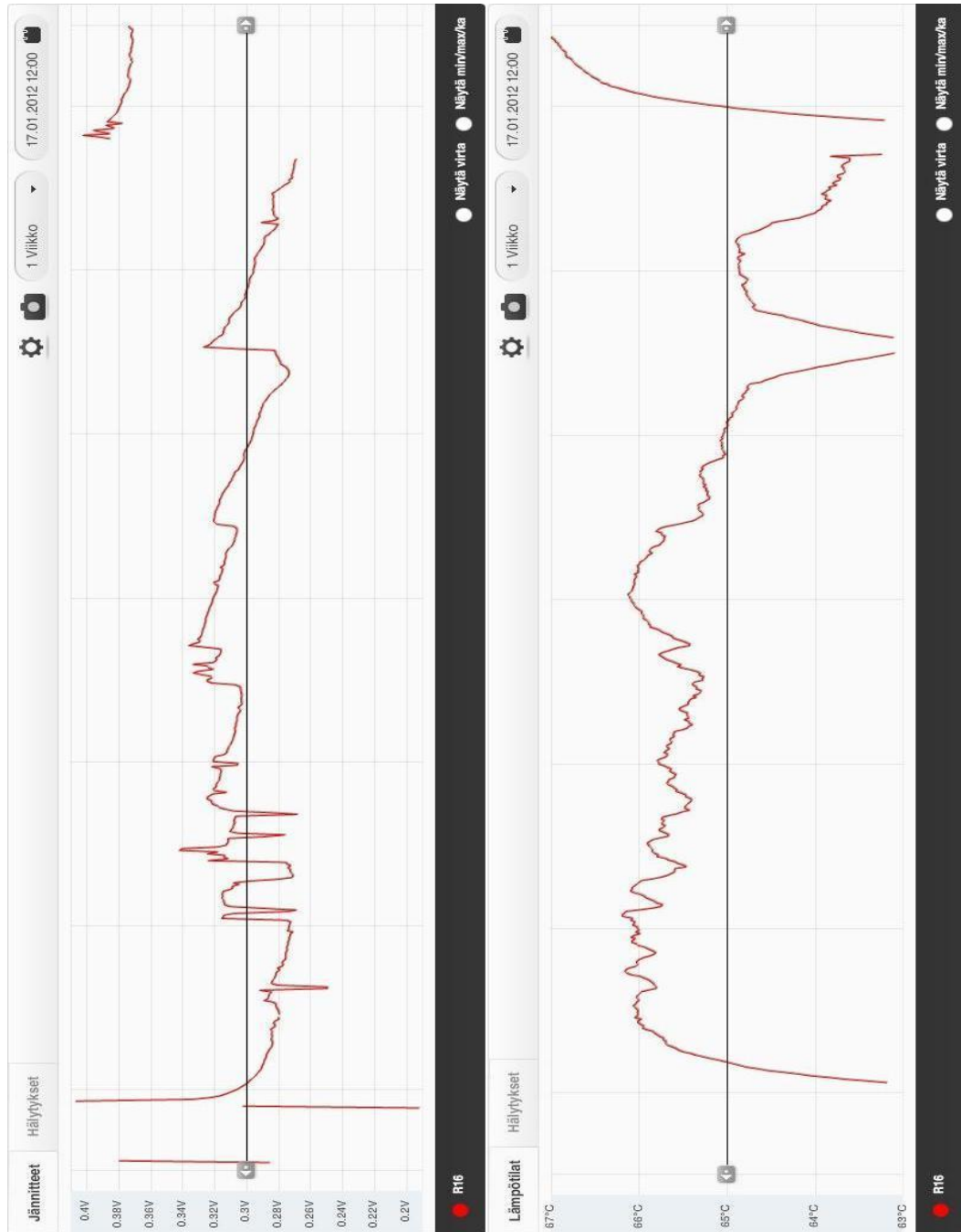
Kuva 7. Allasryhmän 16 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) kytkettäessä 29.11.2011 aikavälillä 15:00–03:00 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi tunti).



Kuva 8. Allasryhmän 16 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) aikavälillä 29.11.2011 – 5.12.2011 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi vuorokausi).

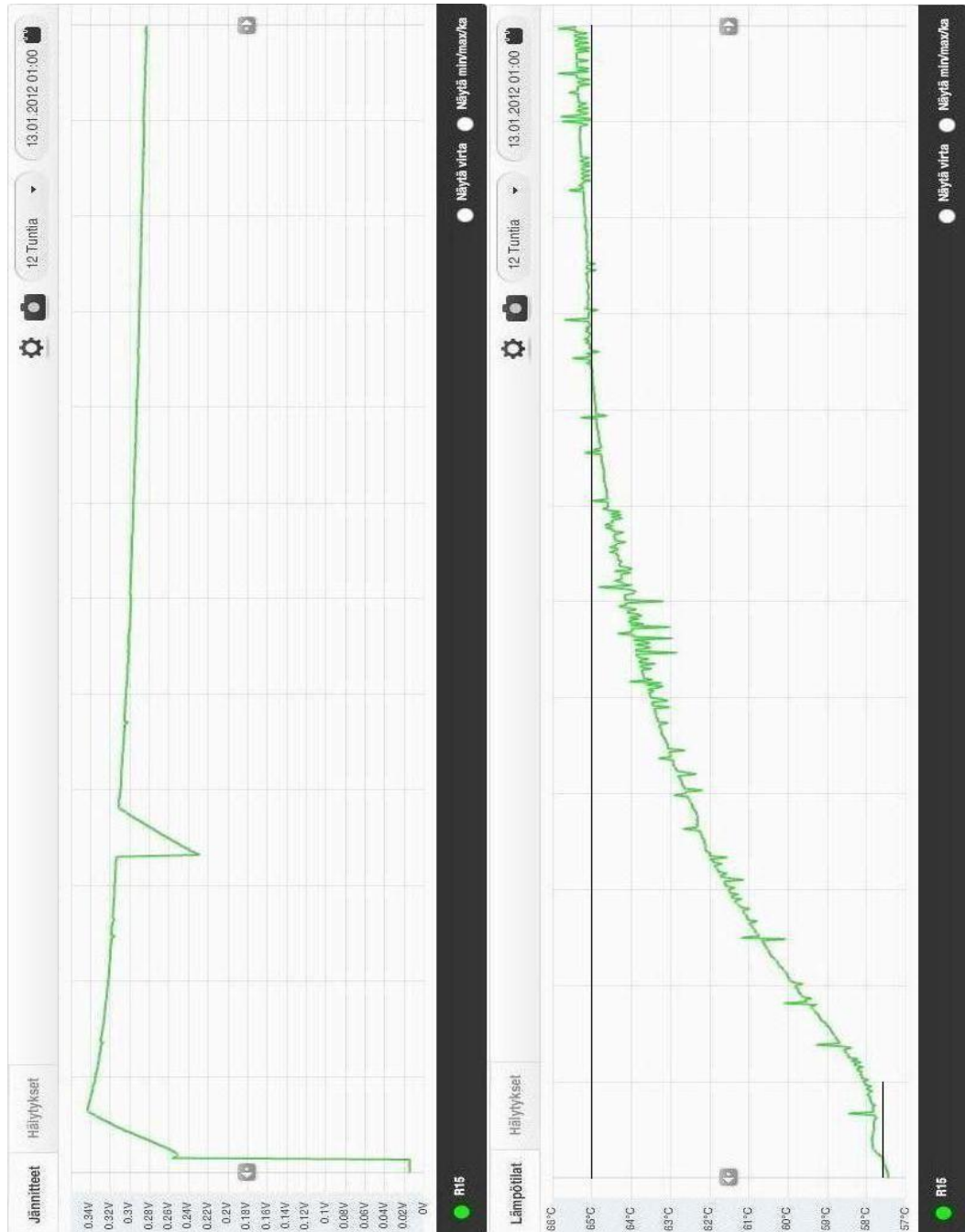


Kuva 9. Allasryhmän 16 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) kytkettäessä 10.1.2012 aikavälillä 21:00–09:00 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi tunti).

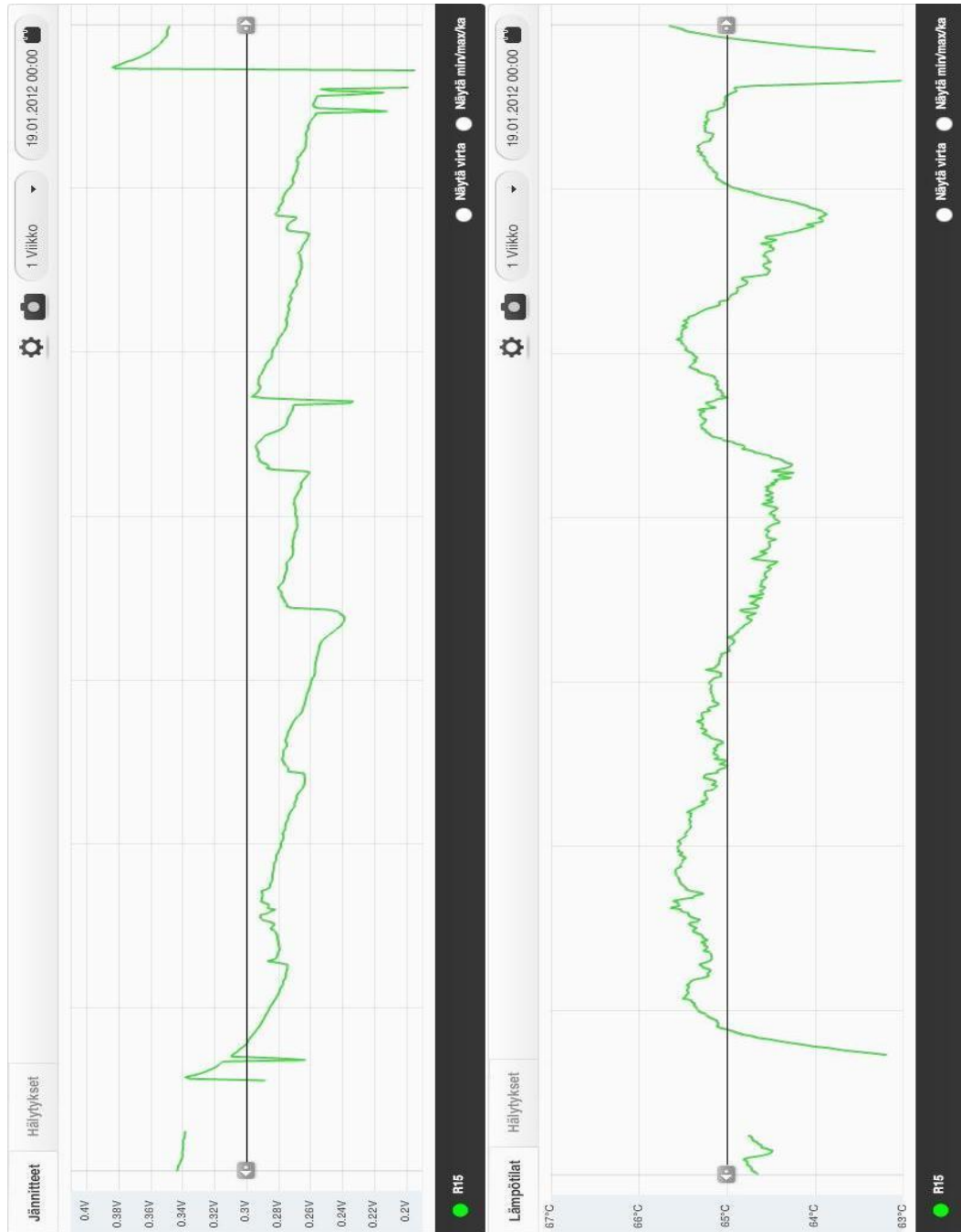


Kuva 10. Allasryhmän 16 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) aikavälillä 10.1.2012 – 16.1.2012 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi vuorokausi).





Kuva 11. Allasryhmän 15 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) kytkettäessä 12.1.2012 aikavälillä 13:00–01:00 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi tunti).



Kuva 12. Allasryhmän 15 jännite (ylempi) ja lämpötila (alempi) aikavälillä 12.1.2012 – 18.1.2012 (vaaka-akselilla yhden välin suuruus on yksi vuorokausi).