

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 87420172.6

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 C 1/12**
C 25 C 7/06

㉔ Date de dépôt: 22.06.87

③① Priorité: 25.06.86 FR 8609409

④③ Date de publication de la demande:
03.02.88 Bulletin 88/05

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT SE

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE D'ELECTROLYSE**
DU PALAIS
10, rue du Général Foy
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur: **Savajols, Armand**
33 Rue Pierre Brossolette
F-87410 Le Palais Sur Vienne (FR)

⑦④ Mandataire: **Pascaud, Claude et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

⑤④ Procédé d'arrêt et de remise en marche d'une installation de raffinage électrolytique.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de mise à l'arrêt plus ou moins prolongé, et de redémarrage, de séries de cuves de raffinage électrolytique de cuivre.

Le procédé consiste à préparer l'arrêt par baisse de la teneur de l'électrolyte en ions Cu^{2+} , contrôle des agents d'addition, réglage du niveau de l'électrolyte, cristallisation lente du CuSO_4 sous forme de très fins cristaux ; le redémarrage ultérieur comporte une remise en circulation de l'électrolyte avec réchauffement progressif, remontée progressive de l'intensité d'électrolyse, et reprise des apports d'additifs.

La mise en oeuvre de l'invention permet d'obtenir des dépôts de cuivre raffiné de qualité commerciale dès le premier cycle d'électrolyse.

Description

PROCEDE D'ARRET ET DE REMISE EN MARCHE D'UNE INSTALLATION DE RAFFINAGE ELECTROLYTIQUE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de mise à l'arrêt prolongé et de redémarrage ultérieur des cuves de raffinage électrolytique de cuivre, procédé qui permet d'obtenir, dès le premier cycle après redémarrage, du métal de qualité commerciale.

ETAT DE LA TECHNIQUE

La plus grande partie du cuivre destiné aux industries électrique et électronique est soumis à un raffinage destiné à amener sa pureté à un niveau au moins égal à 99,90% (qualité dite HC : haute conductivité). Cette purification, qui permet d'éliminer les impuretés habituelles telles que : Ag, As, Au, Pb, Ni, Co, Sn, Se, Te, Zn, Bi, Fe, est effectuée par électrolyse à anode soluble, dans un électrolyte à base de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, maintenu à 60° C environ, par un chauffage auxiliaire, sous une densité de courant de l'ordre de 300 A/m². Certaines impuretés passent dans les boues (Ag, Au, Pb, Sn, Se, Te, etc.), d'autres, telles que Ni, As, Co restent dissoutes dans l'électrolyte, seul le cuivre se déposant à la cathode, à une pureté qui peut atteindre 99,95%. La qualité du dépôt cathodique est sensiblement améliorée par un apport continu dans l'électrolyte, de substances organiques, et en particulier de gélatine et de thio-urée, ainsi que du chlore, (introduit sous forme d'HCl).

Le cuivre brut à raffiner est introduit dans les cuves sous forme de plaques anodiques de plusieurs centimètres d'épaisseur, dont la durée de vie peut être, par exemple, de l'ordre d'une vingtaine de jours.

Le cuivre raffiné se dépose sur des feuilles cathodiques minces dites "feuilles de départ" sous forme d'un dépôt massif, compact, dont l'épaisseur augmente progressivement. Lorsque l'anode est à la moitié de sa durée de vie (par ex. 10 jours), on effectue une première récolte des cathodes, et on renouvelle les feuilles cathodiques de départ. Les anodes usées sont recyclées en fonderie.

Les amorces de cathodes, ou feuilles de départ, sont obtenues dans des sections d'électrolyse spéciales (sections dites "strippers") dans lesquelles les cathodes sont des plaques en cuivre laminé (plaques mères) sur les deux faces desquelles on provoque un mince dépôt de cuivre (0,8 mm).

Après une vingtaine d'heures de séjour en cuve, on arrache ce dépôt (stripping) et on obtient des feuilles minces qui sont planées et agrafées pour leur suspension en cuve.

L'électrolyte est maintenu en circulation dans les cuves. L'arrivée des liqueurs a lieu en tête de cuve et au fond, la sortie en fond de cuve et en haut. Le maintien de la température est assuré par un réchauffage à la vapeur car l'effet Joule, du fait de la faible tension d'électrolyse (env. 0,3 volt), est insuffisant pour maintenir le bain à la température optimale, de l'ordre de 50 à 60° C.

On prévoit, en outre, un certain nombre de cuves dites de "décuvrage".

En effet, au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit, l'électrolyte s'enrichit en impuretés solubles (Ni et AS) et se concentre en sulfate de cuivre. Une bonne marche de l'électrolyse implique le maintien de la teneur cuivre du bain à un niveau donné (40-45 g/l de Cu) et le maintien des concentrations en impuretés au-dessous d'une certaine limite (10 g/l de As et Ni). On est donc conduit de façon permanente à épurer l'électrolyte, et à ajuster sa teneur en Cu.

Pour cela, on prélève tous les jours une certaine proportion, par exemple 2/100e du volume total, sur lesquels on procède à une épuration par séquence.

Dans une première série de cuves, on extrait le cuivre en procédant à une électrolyse en anode insoluble (anode plomb à 6% d'antimoine). C'est le décuvrage. On obtient des cathodes, de qualité non commerciale, que l'on recycle en fonderie pour obtenir des plaques anodiques.

Dans d'autres cuves, on procède à l'élimination de l'arsenic, puis du nickel.

Une installation de raffinage électrolytique de cuivre fonctionne de façon continue. Toutefois, elle peut être soumise à des arrêts, de plus ou moins longue durée, soit programmés, soit accidentels : Rupture des lignes électriques d'alimentation, claquage d'un redresseur, ou autre défaillance technique ou humaine.

Il est bien connu que, après un arrêt total, prolongé, le redémarrage d'une installation de raffinage électrolytique pose de sérieux problèmes et que, quelles que soient les précautions prises, la production correspondant au premier "cycle cathodique" est d'une qualité médiocre et doit nécessairement être recyclée en fonderie, ce qui entraîne une perte importante pour l'exploitant.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention a précisément pour objet un procédé de mise à l'arrêt prolongé, et de redémarrage ultérieur des cuves d'électrolyse permettant d'obtenir du cuivre raffiné de qualité commerciale dès le premier cycle cathodique, et cela en toute sécurité pour le personnel et pour le matériel.

Ce procédé est caractérisé par les étapes suivantes.

A - MISE A L'ARRET

1. Si l'arrêt a été programmé, il est préférable, dans les jours qui précèdent, de procéder à un léger abaissement de la teneur en cuivre de l'électrolyte. La teneur normale étant, par exemple, de 45g de Cu²⁺ par litre, on l'abaisse à environ 40 g/l (soit par dilution, soit par passage dans quelques cuves fonctionnant avec anode insoluble en plomb à l'antimoine par exemple), le cuivre ainsi extrait se déposant sur des cathodes où l'on peut le récupérer, et on règle, en outre, la teneur en H₂SO₄ à environ

180 grammes par litre. Par contre, les apports d'agents d'addition (gélatine, thiourée, chlore) sont maintenus au niveau normal jusqu'à l'arrêt.

2. Le courant d'électrolyse, le réchauffage et la circulation d'électrolyte sont arrêtés en même temps.

3. Les cuves sont partiellement siphonnées de façon que le niveau d'électrolyte dans chaque cuve se situe légèrement en dessous du rebord supérieur des cathodes. Les barres cathodiques, qui supportent et relient l'ensemble des cathodes d'une cuve sont alors lavées à l'eau puis toutes les cuves sont recouvertes d'un film Nylon (R) plastique jouant le rôle d'isolant thermique. On laisse alors l'électrolyte cristalliser dans les cuves.

De cette façon, la cristallisation s'effectue sous forme d'une boue de très fins cristaux de CuSO_4 qui ne provoquent pas de dégâts et se remettent rapidement en solution lors du redémarrage.

4. Les cuves de décuivage volantes sont retirées du circuit de façon qu'il n'y en ait aucune en service au moment du redémarrage.

5. Les pompes de circulation sont rincées à l'eau.

6. Les cuves de formation de feuilles cathodiques de départ (dites "cuves de stripping") sont arrêtées, avec dépôt de cuivre sur les plaques mères. Les plaques-mères avec leur dépôt (non dépouillées) sont lavées à l'eau chaude et stockées hors électrolyte pendant toute la durée de l'arrêt.

7. Pendant toute la durée de l'arrêt on veille à ce que les anodes soient bien immergées dans l'électrolyte et l'on exclut du démarrage par court-circuitage, toutes les cuves où cela n'aurait pas été le cas.

Ces dispositions permettent un arrêt de un mois à six semaines environ sans aucun risque pour l'ensemble des installations.

B - REDEMARRAGE

Le redémarrage est étalé dans le temps et dure entre 4 et 6 jours. Les phases successives sont dans l'ordre :

1. La remise en route des circulations de l'électrolyte, qui s'étale sur environ 24 heures, sans chauffage, et permet de "casser la cristallisation".

2. La remise en route du réchauffage de l'électrolyte, qui permet d'atteindre 50°C environ en 48 heures.

3. La mise à niveau des compositions visées pour l'électrolyte, par vérification analytique et apport des éventuelles corrections.

4. La remise sous tension électrique, avec montée progressive en intensité de façon à atteindre l'intensité nominale en 48 heures environ. Différentes dispositions techniques accompagnent ces quatre phases successives du démarrage :

- les apports de thiourée + chlore sont repris au taux normal en même temps que la remise en route du réchauffage.

- les apports de gélatine sont repris à taux normal en même temps que la remise du courant électrique.

- les sections où les anodes n'ont pas baigné en permanence dans l'électrolyte sont exclues du démarrage. Elles sont réintroduites progressivement après que soit atteint le régime d'équilibre.

- Préalablement à la remise du courant électrique, tous les contacts électriques sont refaits par lavage à l'eau chaude.

- La mise sous tension électrique ne s'effectue que lorsque les deux conditions suivantes sont simultanément réalisées :

- électrolyte parfaitement homogénéisé en compositions,

- électrolyte à 45°C Celsius.

L'intensité initiale est fixée à moins de 10% et par exemple de 5 à 6% du nominal, soit 500 ampères si l'intensité normale est de 9 à 10 KA.

- La remontée en intensité est linéaire par paliers de 500A, quelques heures séparant chaque changement de palier.

- Les cuves de décuivage peuvent être réintroduites dans le circuit, si nécessaire dès que la tension des redresseurs le permet.

- Les plaques mères sont dépouillées de leur dépôt et remises en exploitation dès que les équilibres électrolytiques et électriques sont atteints.

- Pendant toute la période de remontée en intensité, des contrôles visuels systématiques des dépôts sont effectués. Il peut être procédé, si nécessaire, au lavage de certaines cathodes, qui présentent des dépôts blanchâtres.

On peut ainsi dès le 5ème jour, et au plus tard, dans le courant du 6ème jour après le démarrage, obtenir des cathodes de qualité commerciale qui n'ont pas à être recyclées en fonderie, comme c'était toujours le cas selon les procédés antérieurs.

Ce procédé d'arrêt long et de redémarrage peut être simplifié pour des arrêts de moindre durée ne dépassant pas deux semaines.

Dans un tel cas :

POUR L'ARRET :

On procède à un arrêt électrique et on maintient l'électrolyte en circulation, en composition et en température.

- Les apports d'agents d'addition (thiourée + chlore + gélatine) sont maintenus à leur niveau normal jusqu'à l'arrêt électrique et repris au taux normal avec la remise en intensité.

- Pendant la phase d'arrêt les apports de gélatine sont suspendus et les apports de thiourée + chlore sont maintenus sur base de 2/3 de la valeur normale.

- Dès le début de l'arrêt les trains de cathodes sont remontés sur cale de façon que le niveau de l'électrolyte soit au-dessous des empreintes de poinçonnage de la cathode, c'est-à-dire des fixations des plaques cathodiques proprement dites sur les barres cathodiques horizontales qui les supportent et assurent l'alimentation en courant.

- Les cuves de stripping (fabrication de plaques cathodiques de départ) sont arrêtées avec dépôt de

cuivre sur les plaques mères. Les plaques mères avec leur dépôt (non dépouillées) sont lavées à l'eau chaude et stockées, hors électrolyte, pendant toute la durée de l'arrêt. Lors du redémarrage électrique les plaques mères sont dépouillées de leur dépôt et remises en exploitation.

AU REDEMARRAGE :

- La remontée en intensité est linéaire par palier de 500 A, (pour une intensité nominale de 9 à 10 K.A.), quelques heures séparant chaque changement de palier. Les cuves de décuivage sont neutralisées pendant la période de remontée en intensité.

Pendant toute la période de remontée en intensité, des contrôles visuels systématiques des dépôts sont effectués. Il peut être procédé, si nécessaire, au lavage de certaines cathodes, qui présentent un dépôt blanchâtre.

La mise en oeuvre de procédé assure également la production de cathodes de qualité commerciale dès le premier cycle cathodique, lorsque la durée de l'arrêt est limitée à quelques jours seulement.

Revendications

1. Procédé de mise à l'arrêt prolongé et de redémarrage d'une installation de raffinage électrolytique de cuivre, comportant des anodes solubles en cuivre à raffiner, des plaques-cathodiques sur lesquelles se dépose le cuivre purifié, un électrolyte aqueux à base de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, et d'agents d'addition, maintenu à une température d'environ 50 à 60°C au moyen d'un chauffage auxiliaire, et mis en circulation permanente, l'installation comportant, en outre, des cuves de formation de feuilles cathodiques de départ à partir de plaques mères, ce procédé étant caractérisé par la succession des étapes suivantes :

a) pour l'arrêt

. on abaisse progressivement la teneur en cuivre de l'électrolyte jusqu'à environ 40 grammes par litre, tout en maintenant les apports d'agents d'addition tels que gélatine, thiourée, chlore.

. on interrompt simultanément le courant d'électrolyse, le réchauffage et la circulation de l'électrolyte.

. on abaisse le niveau de l'électrolyte un peu en-dessous du rebord supérieur des plaques cathodiques.

. on recouvre les cuves d'un garnissage isolant thermique, et on laisse cristalliser l'électrolyte dans les cuves, par formation de fins cristaux de CuSO_4 .

b) pour le redémarrage :

. on remet en marche la circulation de l'électrolyte

. après environ 24 heures, on remet en marche le réchauffage de l'électrolyte, et on reprend les additions de thiourée et de chlore aux taux normal.

. après environ 48 heures, l'électrolyte ayant atteint une température au moins égale à 45°C, on vérifie la composition et l'homogénéité du bain d'électrolyte et on procède, si nécessaire, aux corrections ;

. on rétablit le courant d'électrolyse sous une intensité initiale inférieure à 10% de l'intensité nominale, et, de préférence, comprise entre 5 et 6% de l'intensité nominale, et simultanément, on reprend les apports de gélatine.

. on augmente progressivement l'intensité du courant électrolyse, par paliers de quelques heures avec une augmentation d'intensité, à chaque palier sensiblement égale à l'intensité initiale, de façon à atteindre l'intensité nominale en 48 heures environ.

2. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que, lors de la mise à l'arrêt prolongé, les cuves de formation des feuilles cathodiques de départ (plaques mères) sont arrêtées, avec le dépôt de cuivre sur les feuilles-mères qui sont lavées à l'eau chaude et stockées hors de l'électrolyte pendant tout la durée de l'arrêt.

3. Procédé, selon revendication 1, caractérisé en ce que, pour un arrêt ne dépassant pas environ deux semaines, on procède à un arrêt électrique et on maintient l'électrolyte en circulation, en composition et en température.

- Les apports d'agents d'addition (thiourée + chlore + gélatine) sont maintenus à leur niveau normal jusqu'à l'arrêt électrique et repris au taux normal dès le redémarrage.

- Pendant la phase d'arrêt, les apports de gélatine sont suspendus et les apports de thiourée + chlore sont maintenus sur base de 2/3 de la valeur normale.

- Dès le début de l'arrêt, les trains de cathodes sont remontés sur cale de façon que le niveau de l'électrolyte soit au-dessous des empreintes de poinçonnage de la cathode.

- Les cuves de formation de feuilles cathodiques sont arrêtées avec dépôt de cuivre; Les feuilles cathodiques sont lavées à l'eau chaude et stockées, hors électrolyte, pendant toute la durée de l'arrêt.

- Au redémarrage, la remontée en intensité est linéaire par palier de 500 A, (pour une intensité nominale de 9 à 10 K.A.), quelques heures séparant chaque changement de palier.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 42 0172

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 037 880 (OLIN CORP.) -----		C 25 C 1/12 C 25 C 7/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 C 1 C 25 C 7
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-10-1987	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	