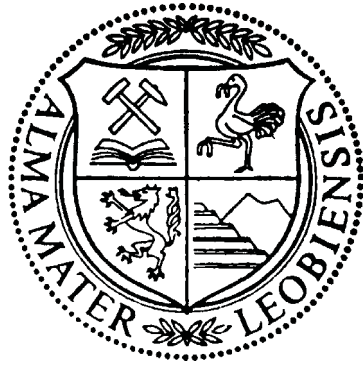


Untersuchung des Einflusses der Anodenqualität und der geometrischen Bedingungen auf die kathodische Stromdichteverteilung in der Kupferraffinationselektrolyse



DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieur der Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes,

verfasst am Institut für Nichteisenmetallurgie

der Montanuniversität Leoben, Österreich

Leoben, März 2003

Michael Kothmaier

Untersuchung des Einflusses der Anodenqualität und der geometrischen Bedingungen auf die kathodische Stromdichteverteilung in der Kupferraffinationselektrolyse

Im Jahr 2003 betrug die Gesamtmenge an erzeugtem Kupfer 15.000.000 t. Der Großteil (85 %) wurde über den pyrometallurgischen Weg, ausgehend von einem sulfidischen Erz gewonnen. Nach den pyrometallurgischen Verfahrensschritten zur Kupfererzeugung schließt die hydrometallurgische Raffination, die Elektrolyse, an.

Ausgehend vom ständig steigenden Kupferbedarf wird nach Wegen gesucht, die Produktivität und Effektivität der Raffinationselektrolyse zu erhöhen. Ein wichtiger Schritt wäre die Erhöhung der Stromdichte auf Werte jenseits von 350 A/m². Voraussetzungen für diese Maßnahmen wären optimale Bedingungen im Elektrolysebad. Darunter versteht man gute physikalische und chemische Qualitäten der Anoden und das Einhalten exakter Abstände zwischen Anode und Kathode.

Bei Nichteinhalten guter Anodenqualitäten und gleicher Abstände kommt es zu unterschiedlichen Stromdichteverteilungen in den Bädern. In der Praxis kann die tatsächliche Stromdichte das 2,5-fache der eingestellten Stromdichte betragen. Diese örtliche Erhöhung der Stromdichte führt verstärkt zum Dendritenwachstum und in weiterer Folge zur Kurzschlussbildung. Damit wird die Stromausbeute gesenkt und der spezifische Energiebedarf erhöht.

Daher wurde als Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit das Folgende definiert:

- Messung der physikalischen Anodenqualität
- Bestimmung des Einflusses der geometrischen Bedingungen zwischen den Elektroden auf den Elektrolyseprozess
- Wertung der Wichtigkeit der vorliegenden Einflussgrößen, der Anodenqualität und der Geometrie auf die kathodische Stromdichteverteilung

Diese Arbeit erfordert neben den Kenntnissen der Hydrometallurgie die Entwicklung und Umsetzung neuer Untersuchungsmethoden.

Die Arbeit wird betreut von Frau VA Dipl.-Ing. Iris Bacher und Herrn O.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Peter Paschen

Leoben, im Juli 2002

Hiermit erkläre ich an Eides Statt,
die vorliegende Arbeit selbst verfasst
und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel
durchgeführt zu haben

cand.ing. Michael Kothmaier

Leoben, März 2003

1	EINLEITUNG	2
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	ELEKTROLYTISCHE KUPFERRAFFINATION.....	4
2.2	ANODENQUALITÄT	9
2.2.1	Chemische Qualität der Anoden.....	9
2.2.2	Physikalische Qualität der Anoden	19
2.3	BEGRIFF DER STROMDICHTEVERTEILUNG.....	24
3	EXPERIMENTELLER TEIL	27
3.1	VERSUCHSAUFBAU	27
3.1.1	Elektrolyt und Pumpsystem	29
3.1.2	Mess- und Regelsystem	30
3.1.3	Stromquelle und Stromführung.....	31
3.2	VERSUCHSBEDINGUNGEN	32
3.2.1	Anodenqualität.....	32
3.2.2	Chemische Qualität der Anoden.....	33
3.2.3	Physikalische Qualität der Anoden	38
3.2.3.1	<i>Gewicht der Anoden</i>	38
3.2.3.2	<i>Rauheit der Anoden</i>	38
3.2.4	Geometriebedingungen	43
3.3	VERSUCHSABLAUF	45
3.4	VERSUCHSAUSWERTUNG.....	49
3.4.1	Parallele Kathoden (gleicher Abstand, PS).....	56
3.4.2	Parallele Kathoden (ungleicher Abstand, PD)	62
3.4.3	Schräge Kathoden (von oben nach unten, CT)	65
3.4.4	Schräge Kathoden (von vorne nach hinten, CL).....	70
3.4.5	Gebogene Kathoden (über die Höhe, BT)	74
3.4.6	Gebogene Kathoden (über die Breite, BL).....	78
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	82
5	LITERATURVERZEICHNIS.....	84

1 Einleitung

Außer Gold ist Kupfer das einzige metallische Element mit typischer Eigenfarbe, dessen rötlicher Farbton auch vielen seiner Legierungen die charakteristische Färbung verleiht. Unter den Nichteisen-Schwermetallen besitzt es in Technik und Wirtschaft die größte Bedeutung, vor allem wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und der günstigen Duktilität.

In der oberen Erdkruste – bis 16 km Tiefe – liegt der durchschnittliche Kupfergehalt in der Größenordnung von 40 g/t (= 0,004 %). In der Reihenfolge der Häufigkeit aller Elemente steht Kupfer damit an der 26. Stelle. Es befindet sich in Spuren in praktisch allen Gesteinen.

Da Kupfer eine starke Affinität zum Schwefel besitzt, wird es bei der primären Lagerstättenbildung fast immer in sulfidischer Form, meist als Kupferkies und Kupferglanz, gebunden /1/.

Von der Primärkupfererzeugung entfallen heute ca. 80 % auf sulfidische Konzentrate. Diese Konzentrate mit ca. 15 – 35 % Kupfergehalt bestehen mineralogisch überwiegend aus Chalkopyrit und werden aus Erzen mit 0,4 - 2 % Kupfergehalt durch Flotation gewonnen. Diese sulfidischen Konzentrate gehen heute ausschließlich den pyrometallurgischen Weg, an dessen Ende die Kupferraffinationselektrolyse steht.

Oxidische und silikatische Erze, welche durch Flotation nicht gut angereichert werden können, gehen den hydrometallurgischen Weg mit dem letzten Verfahrensschritt der Gewinnungselektrolyse. Die untere Grenze für abbauwürdige Erze beträgt gegenwärtig etwa 0,4 % Kupfer.

Die Basis-Technologien zur Kupferherstellung sind vor allem durch die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe bestimmt /2/.

Ausgehend von dem ständig steigenden Kupferbedarf wird nach Wegen gesucht, die Produktivität und Effektivität der Raffinationselektrolysen zu erhöhen. Ein wichtiger Schritt wäre die Erhöhung der Stromdichten auf Werte jenseits von 350 A/m², welches nur unter optimalen Bedingungen im Elektrolysebad, bei sehr guter physikalischer und chemischer Qualität der Anoden und bei Einhaltung exakter Abstände zwischen Anode und Kathode möglich sein wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden physikalische und chemische Qualitäten von Anoden und Kathoden erfasst sowie Untersuchungen zur kathodischen Stromdichteverteilung durchgeführt.

Ziel dieser Arbeit ist es den Einfluss des Abstandes Anode – Kathode auf die kathodische Stromdichte zu verifizieren. Eine Erhöhung der kathodischen Stromdichte bei gleichbleibender Kathodenqualität würde direkt zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit der Kupferhütte beitragen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Auftrag der „Sponsor Group“ im Zuge des Forschungsprojekts „CESAR“ (Copper Electrolysis Shorts Avoidance Research) durchgeführt.

Diesem Zusammenschluss von sieben großen Kupferhütten gehören an:

- Atlantic Copper (Spanien),
- Boliden Metall AB (Schweden),
- Codelco Chile (Chile),
- Noranda Inc. (Kanada),
- Norddeutsche Affinerie AG (Deutschland),
- Outokumpu Harjavalta Metals (Finnland) sowie
- Umicore (Belgien).

2 Grundlagen

2.1 ELEKTROLYTISCHE KUPFERRAFFINATION

Die Abbildung 1 zeigt schematisch den pyro-/elektrometallurgischen Weg vom Konzentrat zum Kathodenkupfer /15/.

Prinzipiell ist der Reaktionsablauf für alle eingesetzten pyrometallurgischen Verfahren gleich. Das Konzentrat wird zunächst unter Zugabe von Schlackenbildnern, vorwiegend Sand (SiO_2), oxidierend geschmolzen, wobei je nach Verfahren ein größerer oder kleinerer Teil der Schmelzenergie durch eine partielle Oxidation des Schwefels zu Schwefeldioxid und des Eisens zu Fayalith-Schlacke gewonnen wird. Durch ausreichendes Sauerstoffangebot und entsprechende Verweilzeit wird im Schmelzprozess ein Kupferstein („Matte“) mit ca. 40 – 75 % Kupfer hergestellt.

Im sich anschließenden Konverterprozess wird der Kupferstein in zwei Stufen zunächst durch Oxidation des Eisensulfids zu einem relativ reinen Spurstein (Cu_2S) und dann zu Blisterkupfer verblasen. Gleichzeitig werden im Konverterprozess Verunreinigungen wie Blei, Zink, Nickel, Arsen, Antimon oder Wismut aus dem Kupfer durch Verschlackung oder Verflüchtigung zum größten Teil entfernt.

Auf den Konverter folgt der Anodenofen, in dem einerseits die Entschwefelung und andererseits eine Desoxidation durchgeführt wird.

Als letzte Raffinationsstufe schließt sich dann die Elektrolyse an.

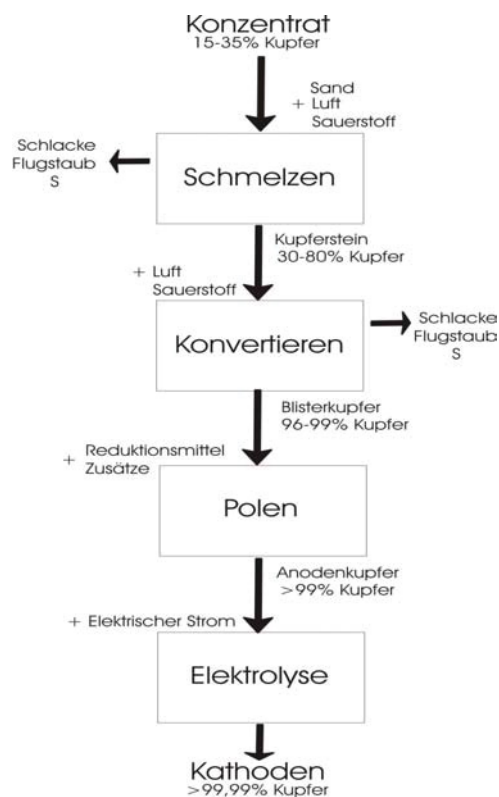


Abbildung 1: Pyrometallurgischer Weg

Von Elektrolyse spricht man, wenn in einem aus metallischen und elektrolytischen Leitern bestehenden Stromkreis unter Einwirkung einer angelegten Spannung an den Phasengrenzen chemische Reaktionen stattfinden. Den quantitativen Zusammenhang zwischen der verbrauchten Elektrizitätsmenge und der chemisch umgesetzten Stoffmenge geben das erste und das zweite Faraday'sche Gesetz wieder.

Das erste Faraday'sche Gesetz besagt, dass die Masse eines bei Stromdurchgang durch eine elektrolytische Zelle anodisch gelöstem bzw. kathodisch abgeschiedenen Stoffes proportional der zwischen den Elektroden fließenden Elektrizitätsmenge ist. Das zweite Faraday'sche Gesetz besagt, dass sich die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Elektrolyten abgeschiedenen Stoffmengen wie ihre chemischen Äquivalentgewichte verhalten.

Zusammengefasst lassen sich beide Gesetze wie folgt ausdrücken.

$$m_{\text{theor}} = k \cdot I \cdot t \quad (\text{Gleichung 1})$$

Gleichung 1 beschreibt die theoretisch abscheidbare bzw. lösbare Metallmenge $m_{\text{theo.}}$, wobei k das elektrochemische Äquivalent in g/Ah, I die Stromstärke in A und t die Zeit in h ist. Die theoretisch abscheidbare Menge wird unter Betriebsbedingungen nicht erreicht. Als Gründe hierfür sind Kurzschlüsse, Stromverzweigungen sowie Neben- und Sekundärreaktionen anzusehen /5/.

Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Elektrolysezelle. In einem Elektrolytbad sind abwechselnd Anoden und Kathoden positioniert, wobei die Anoden als Pluspol und die Kathoden als Minuspol geschaltet sind.

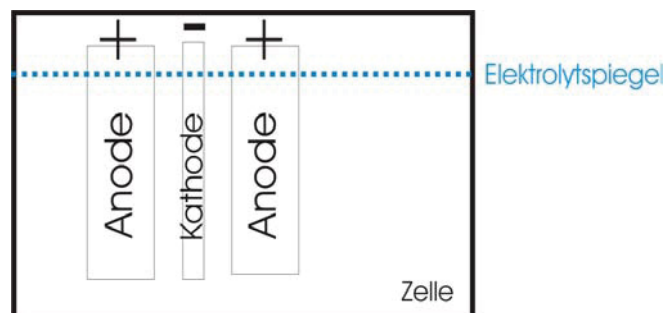


Abbildung 2: Elektrolysezelle

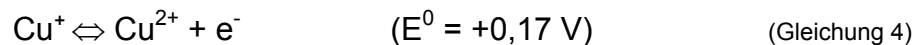
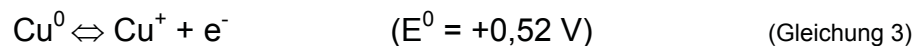
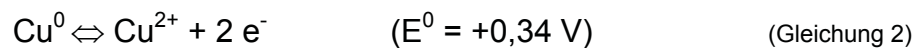
In Bädern mit einem schwefelsauren Elektrolyten mit ca. 130 – 200 g/l Schwefelsäure und ca. 35 – 50 g/l Kupfer werden bei ca. 55 – 70 °C Badtemperatur Anoden und Kathoden eingehängt und über Stromschienen als Plus- bzw. Minuspol geschaltet. Bei der Kupferraffinationselektrolyse bestehen die Kathoden aus Mutterblechen, das sind dünne Kupferbleche, oder aus Edelstahlblechen. Die Anoden werden aus Anodenkupfer gegossen.

Beim Anlegen einer Spannung gehen Kupfer und unedlere Elemente, wie Nickel und Arsen in Lösung, edlere wie Gold und Silber oder Elemente, die unlösliche Verbindungen bilden wie Blei oder Selen gehen in den Anodenschlamm.

Am Minuspol der Kathode scheidet sich sehr reines Kupfer mit bis zu 99,99+ % Cu ab. Verunreinigungen wie Nickel verbleiben im Elektrolyten und werden getrennt aufgearbeitet [2].

Während die kathodischen Abscheidvorgänge der Gewinnungs- und Raffinationselektrolyse einander gleichen, liegen in den Anodenprozessen grundsätzliche Unterschiede vor. Bei der Raffinationselektrolyse ist das Anodenmaterial selbst am elektrochemischen Vorgang beteiligt, das heißt, sie löst sich auf.

Bei der anodischen Polarisation einer Kupferanode in einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung sind drei elektrochemische Bruttoreaktionen, beschrieben in Gleichung 2, 3 und 4 möglich. In der Klammer ist jeweils das zugehörige chemische Normalpotential angegeben.



Es müsste die Reaktion nach Gleichung 4 mit dem niedrigstem Potential ablaufen (+0,17 V), da aber zu Elektrolysebeginn in der Lösung Kupfer(I)-Ionen fehlen, findet hauptsächlich die Reaktion nach Gleichung 2 (+0,34 V) statt.

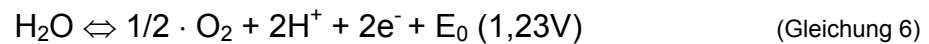
Darüber hinaus ist aber auch die Reaktion nach Gleichung 3 möglich, da sich das Cu/Cu⁺-Potential bei sehr geringen Cu⁺-Konzentrationen dem Wert des Cu/Cu²⁺-Potentials nähert.

Die Konzentrationsverhältnisse werden dabei durch Gleichung 5, welche die Gleichgewichtskonstante beschreibt, bestimmt.



Dieses Gleichgewicht gemäß Gleichung 5 ist temperaturabhängig, wobei eine Temperaturerhöhung zu einer entsprechenden Zunahme des Cu⁺-Gehaltes führt.

Die Anodenreaktion der Gewinnungselektrolyse unterscheidet sich grundlegend von der Anodenreaktion der Raffinationselektrolyse. Bei der Gewinnungselektrolyse wird mit unlöslichen Inertanoden gearbeitet und das Metall aus der zulaufenden Metallsulfatlösung (Elektrolyt) kathodisch gewonnen. An der Anode wird gleichzeitig Sauerstoff gebildet und Säure regeneriert, die jeweils in die vorgeschaltete Verfahrensstufe (Solventextraktion bzw. Laugung) zurückgeführt wird. In Gleichung 6 ist die Hauptanodenreaktion bei der Gewinnungselektrolyse dargestellt.



Der Kathode werden in Elektrolyseprozessen generell Elektronen zugeführt. Diese reduzieren die im speziellen Fall eines Kupferelektrolyten enthaltenen Cu^{2+} -Ionen. Der elektrochemische Vorgang, welcher das Kathodenpotential bestimmt, lässt sich durch Gleichung 7 beschreiben /5/.



Die Kathoden werden meist 5 – 7 Tage im Elektrolysebad belassen, danach herausgehoben und im Falle von Edelmetalkathoden wird das abgeschiedene Cu anschließend von der Stahlkathode gestrippt. Die Reinheit des abgeschiedenen Kupfers ist 99,99+ % Cu /2/.

Das Maß für den Ausnutzungsgrad der verbrauchten Elektrizitätsmenge in einer Metallelektrolyse ist die sogenannte kathodische Stromausbeute. Sie stellt das Verhältnis zwischen der tatsächlich abgeschiedenen und der theoretisch abscheidbaren Metallmenge dar und ist in Gleichung 8 dargestellt.

$$\eta = \frac{m_{ab}}{m_{theor.}} \cdot 100\% = \frac{m_{ab}}{k \cdot I \cdot t} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung (8)}$$

η ist in dieser Gleichung die kathodische Stromausbeute in %, m_{ab} ist die praktisch, $m_{theor.}$ die theoretisch abgeschiedene Masse an Kupfer in g (k , I und t gleich wie in Gleichung 1).

Die Stromausbeute ist eine wichtige Kontrollkennziffer für den Betriebsablauf einer Elektrolyseanlage und soll bei einer Raffinationsselektrolyse zwischen 93 und 95 % oder höher liegen.

Eine weitere wichtige Kennziffer für die Elektrolyse ist der spezifische Energieverbrauch. Dieser gibt die Größe des elektrischen Arbeitsbetrags an, der zur Abscheidung einer bestimmten Metallmenge aufgewendet werden muss. Der Zusammenhang ist in Gleichung 9 ersichtlich.

$$E_s = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_{abs}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{U}{\eta} \quad \text{Gleichung (9)}$$

Der spezifische Energiebedarf wird umso größer, je geringer die bei der Elektrizitätsmenge $I \cdot t$ abgeschiedenen Masse des Metalls und je größer die angelegte Badspannung ist. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die Badspannung sind die Elektrolyttemperatur, Elektrolytzusammensetzung, die Größe der Elektrodenpotentiale, Spannungsabfälle, die durch die Stromführung und Kontaktwiderstände verursacht werden, sowie ganz entscheidend der Elektrodenabstand /5/.

Der konstante Abstand über die gesamte Elektrodenfläche führt zu konstanten Arbeitspotentialen, welche unerwünschte Nebenreaktionen und Stromausbeuteverluste vermindern, sowie die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen herabsetzen.

Für die theoretische Summenreaktion ergibt sich bei der Raffinationselektrolyse ein Elektrodenpotential von 0 V, wogegen bei der Gewinnungselektrolyse das Anlegen einer Zellspannung von 0,89 V (Zersetzungsspannung) erforderlich ist. In der Praxis stellt sich dem Strom jedoch immer ein Widerstand entgegen, der das Anlegen einer Badspannung erfordert. Die Zahlen in Tabelle 1 machen deutlich, dass gerade bei der Gewinnungselektrolyse (aufgrund der anodischen Gasbildung) der Überspannungsanteil an der Anode mit 0,6 V die höchste Verlustquelle darstellt. Dies wirkt sich besonders stark auf den Energieverbrauch aus [13].

	Raffination (200 – 350 A/m ²)	Gewinnung (300 A/m ²)
Elektrodenpotential	0 V	0,89 V
Überspannung Anode	≤ 0,01 V	≤ 0,6 V
Überspannung Kathode	≤ 0,08 V	≤ 0,05 V
Ohm'scher Spannungsabfall	≤ 0,13 V	≤ 0,13 V
Kontaktverluste	≤ 0,08 V	≤ 0,18 V
Summe	≤ 0,3 V	≤ 1,85 V

Tabelle 1: Badspannungsanteile bei der Elektrolyse von Kupfer

2.2 ANODENQUALITÄT

Qualität wurde in den letzten Jahren zu dem Schlagwort, wenn es darum ging, die Erfolgsaussichten und die Zukunftsorientierung einer Hütte zu beschreiben und zu bewerten.

Qualität ist ein Wort welches leicht auszusprechen, aber schwer zu definieren und in den traditionellen Kupferherstellungstechnologien zu implementieren ist.

Ist früher der Prozess des Anodengießens als ein Zwischenschritt auf dem Weg zu hochreinem Kupfer betrachtet worden, so ist er heute ein eigenständiger hochkomplexer Verfahrensschritt, der die Qualität des Endproduktes „Kathodenkupfer“ mitbestimmt.

Die Qualität der Anoden ist für die Effektivität einer Elektrolyse ein sehr wichtiger Faktor. Sie müssen den reibungslosen Betrieb der Elektrolyse sicherstellen, denn nur dadurch kann die Elektrolyse mit hohen Stromausbeuten, niedrigem Energieverbrauch, wenig Anodenresten sowie niedrigem spezifischen Personalbedarf bei hochwertiger Kathodenqualität gefahren werden.

2.2.1 Chemische Qualität der Anoden

Hierunter ist die chemische Zusammensetzung der Anoden zu verstehen. Die Anodenqualität sollte einen relativ problemlosen Elektrolysebetrieb und eine produzierte Kathodenqualität Grade A gewährleisten. Die Verteilung und Konzentration der Verunreinigungselemente unterliegt großen Schwankungen, aufgrund der in den verschiedenen Hütten eingesetzten Rohstoffe. Tabelle 2 zeigt in welchen Konzentrationen verschiedene Elemente in den Anoden der „Sponsor Group“ enthalten sind /10/.

Element	Gehalt [ppm]
Blei	114 - 1390
Nickel	100 - 4100
Arsen	330 - 2201
Antimon	108 - 1185
Wismut	50 - 158
Zinn	20 - 442
Selen	20 - 959
Tellur	30 - 350
Gold	200 - 4310
Sauerstoff	1140 - 2900

Tabelle 2: Gehalte von Elementen in den Anoden der „Sponsor Group“

Die Auswirkungen der Verunreinigungen auf den Auflösungsprozess der Anode werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Da schon wenige ppm Verunreinigungen an verschiedenen Elementen wie Schwefel, Phosphor, Eisen, Silizium, Selen, Tellur, Antimon, Wismut die elektrische Leitfähigkeit des produzierten Kathodenkupfers stark verringern

können, ist die Elektrolyse heute der weltweit einzige Raffinationsprozess, der die Anforderungen der Elektroindustrie erfüllt. Abbildung 3 zeigt, wie stark die Leitfähigkeit des Kathodenkupfers vom Gehalt der Verunreinigungen abhängig ist.

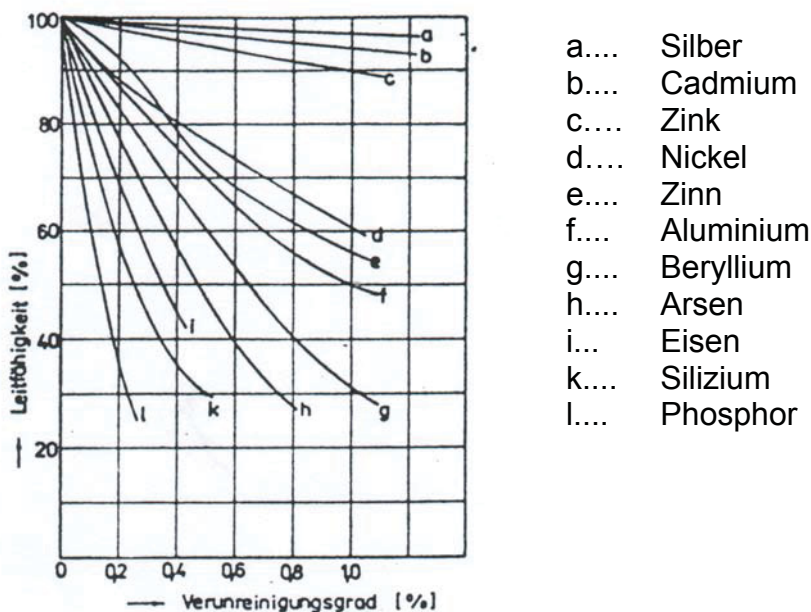


Abbildung 3: Elektrische Leitfähigkeit von Kupfer

Wie in Abbildung 3 ersichtlich ist, bewirken bereits 0,2 % Arsen im Kupfer, dass die Leitfähigkeit um 25 % sinkt /13/.

Tabelle 3 zeigt die Raffinationswirkung einer modernen Kupferelektrolyse am Beispiel der Hütte Boliden /10/.

Element	Anode [g/t]	Kathode [g/t]
Ag	2000	16
Se	400	0,3
Te	110	0,3
As	900	0,3
Sb	500	0,4
Bi	100	0,05
Pb	1200	0,5
Ni	3500	0,7
S	<50	5
Fe	100	3

Tabelle 3: Raffinationswirkung der Elektrolyse anhand der Hütte Boliden

Außerdem wird der Reinigungserfolg bei der Kupferraffination entscheidend von den an den Anoden ablaufenden Prozessen mitbestimmt. Die anodische

Auflösung wird charakterisiert durch die Anodenreaktion und die Sekundärreaktionen im Elektrolyten in den anodennahen Schichten.

Neben dem elektrochemischen Verhalten der Verunreinigungen der Anoden ist auch ihre Bindungsform in der Anodenlegierung für die Auflösungsmaßgebend.

Bilden sie mit dem zu raffinierendem Metall eine einzige Mischkristall- oder Verbindungsphase, so ist die primäre Mitauflösung selbst elektrochemisch edlerer Elemente, wie zum Beispiel von Silber, unvermeidbar. Sind sie auf mehrere selbständige Phasen verteilt, wird bei niedriger Polarisierung nur die unedlere selektiv aufgelöst.

Entsprechend ihren elektrochemischen Eigenschaften können die Begleitelemente des Kupfers in der Anode in verschiedene Gruppen eingeteilt werden /5, 11/.

Elemente welche unedler sind als Kupfer:

Diese Gruppe beinhaltet z. B. Nickel, Eisen und Zink. Nickel ist in der Regel eines der Hauptverunreinigungselemente. In Form von metallisch gelöstem Nickel (bei Gehalten < 0,3 %) und in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt als NiO kann Nickel während der Erstarrung der Anoden und bei Anwesenheit von Antimon auch im sogenannten Kupferglimmer gebunden sein ($3\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$).

Die Entfernung durch die elektrolytische Kupferraffination dieser Elemente bereitet in der Regel wenig Schwierigkeiten. Diese Verunreinigungen liegen im Anodenmetall in Form von Mischkristallen bzw. intermetallischen Verbindungen vor.

Es lösen sich zunächst diese unedleren Phasen selektiv auf und erst bei Erhöhung der anodischen Polarisierung gehen dann die Kupferanoden in Lösung. Nickel, Eisen und Zink gehen primär in Lösung und reichern sich im Elektrolyten an. Jedoch können diese Metalle in Form von Elektrolyteinschlüssen oder basischen Salzen in das Kathodenkupfer gelangen.

Eine Ausnahme bildet dabei Nickel, da etwa 5 % des Anodengehaltes als Kupfer-Nickel-Mischkristall in den Anodenschlamm gehen. Außerdem beteiligen sich Nickelionen am Stromtransport, da sie im Vergleich zu anderen Begleitelementen in hoher Konzentration im Elektrolyt vorkommen. Sie werden jedoch an der Kathode nicht elektrochemisch entladen, wodurch eine Anreicherung in der kathodennahen Schicht erfolgt. Durch diesen Vorgang wird aber die Diffusion der Kupferionen behindert und bei hohen Stromdichten kann infolge dessen die Grenzstromdichte der Kupferionen erreicht werden. Das heißt, dass die Entladungsgeschwindigkeit der potentialbestimmenden Ionen an der Kathode größer als ihr Antransport infolge von Diffusion wird. Als Folge setzt die Abscheidung einer anderen im Elektrolyt enthaltenen Ionenart ein. Aufgrund dessen wird der Elektrolyt in der Praxis regelmäßig gereinigt (abgereichert) um z. B. die Konzentration an Ni^{2+} -Ionen konstant zu halten.

Unter diesen Bedingungen werden in großem Umfang elektroneivere Ionen, speziell Wasserstoffionen entladen. Diese kathodischen Reaktionen

führen zu porösen und stärker verunreinigten Kathodenniederschlägen, da die Gefahr des mechanischen Einschlusses von Elektrolyt und Anodenschlamm infolge der ungenügenden physikalischen Struktur des abgeschiedenen Kupfers steigt /5, 11/.

Halbreaktion	E^0/V
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,045
$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,925
$2e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$	-2,906
$2e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,866
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,714
$2e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$	-2,363
$3e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$	-1,662
$2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,82806
$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	-0,7628
$3e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$	-0,744
$2e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,4402
$2e^- + Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd$	-0,4029
$2e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$	-0,250
$2e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$2e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2$	0
$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$2e^- + I_2 \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5355
$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,7991
$2e^- + Br_2 \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,0652
$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$2e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3595
$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$2e^- + F_2 \rightleftharpoons 2F^-$	+2,87

Abbildung 4: Elektrochemische Spannungsreihe

Abbildung 4 zeigt die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale bei 25 °C) /14/.

Elemente deren Lösungs- bzw. Abscheidepotentiale Kupfer ähnlich sind:

Diese Gruppe beinhaltet Elemente wie Arsen, Antimon und Wismut, deren Lösungs- bzw. Abscheidepotential ähnlich des Kupfers, jedoch etwas negativer sind. Obwohl die Standardelektrodenpotentiale nahe dem Kupferpotential liegen, erfolgt die anodische Auflösung dieser Elemente nicht entsprechend ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe, da auch diese Metalle gelöst im Anodenkupfer als Mischkristalle bzw. intermetallische Verbindungen vorliegen.

Arsen bildet mit Kupfer bei Arsengehalten < 6 % einen α -Mischkristall. Jedoch ist die Verbindung Cu_3As als intermetallische Phase bereits bei 3 % Arsen nachweisbar. An den Korngrenzen bildet Arsen mit anderen Verunreinigungen und Sauerstoff Komplexverbindungen (z.B. As-Pb-O-Komplexe). Etwa 75 % des Arsens vom Anodenausgangsgelalt gehen in den Elektrolyten über.

Antimon liegt in der Anode bei Verunreinigungsgehalten $< 1,25\%$ als α -Mischkristall vor.

Der dunkle, kupferreiche α -Mischkristall wird unter den Bedingungen einer galvanostatischen Arbeitsweise bevorzugt gelöst, während der antimonreiche β -Mischkristall (heller) skelettartig in den Elektrolyt ragt. Da aber die Potentialdifferenz zwischen beiden Phasenanteilen so gering ist, kann infolge der sich ausbildenden hohen Stromdichten an dem β -Mischkristallskelett und dem durch die Porenbildung diffusionsbedingten Potentialanstieg am α -Mischkristall diese Phase auch elektrochemisch gelöst werden.

Außerdem entstehen intermetallische Verbindungen wie, Cu_2Sb und Cu_3Sb , sowie Kupferglimmer und komplexe Verbindungen mit Blei und Sauerstoff. Vom in der Anode beinhaltenen Antimongehalt gehen etwa 40% in den Elektrolyt über.

Wismut bildet mit Kupfer Mischkristalle und es wird auch als Oxid (Bi_2O_3) in der Anode nachgewiesen.

Antimon und Arsen gehen vorwiegend in der dreiwertigen Oxidationsstufe in Lösung, während bei Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyt die 3wertigen Antimon-Ionen zu 5wertigen oxidiert werden. Entsprechend der Stellung von Antimon und Arsen im Periodensystem der Elemente zeigen Kupfer-Arsen-Legierungen ein analoges Auflösungsverhalten.

Auf Grund der relativ hohen Konzentration im Elektrolyten sowie des elektrochemischen Verhaltens bezüglich der Kupferabscheidung wirken sich Arsen, Antimon und Wismut besonders negativ auf die Kathodenqualität aus. Da Arsen-, Antimon- und Wismutgehalte im Kupfersulfatelektrolyten zur Hydrolyse neigen, kommt es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung des sogenannten „treibenden Schlammes“, der außerdem mit anderen Elementen und Verbindungen verunreinigt ist. Der Übergang der genannten Metallsalze in den treibenden Schlamm kann sowohl direkt durch die in den Anoden bereits vorliegenden Verbindungen erfolgen, als auch durch Überschreiten der Löslichkeitsprodukte einzelner Elemente mit den Anionen des Elektrolyten. Antimonarsenat (SbAsO_4) trägt wesentlich zur Formierung des treibenden Schlammes bei /5, 11/.

Elemente die edler sind als Kupfer:

In dieser Gruppe befinden sich Elemente die wesentlich edler als Kupfer sind, wie Silber, Gold und Platinmetalle. Sie liegen ebenfalls in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Verbindungen in geringer Konzentration im Anodenkupfer vor. Die Potentiale dieser festen Lösungen sind deshalb praktisch gleich dem Kupferpotential.

Silber hat in der Regel von den Edelmetallen den höchsten Gehalt in der Anode. Es liegt zu etwa 99% als feste β -Lösung im Kupfer vor. Dieser Mischkristall ist elektrochemisch gesehen eine Mehrfachelektrode. Weniger als 1% des Silbers liegen in der Anode als Silberselenid vor.

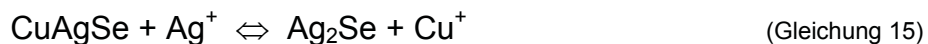
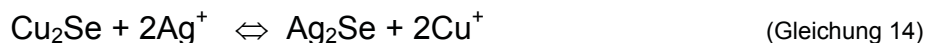
Unter praktischen Bedingungen gehen Kupfer und Silber bei anodischer Polarisation gemeinsam in Lösung und infolge von Sekundärreaktionen erfolgt die Reduktion zu metallischem Silber. In Reaktionsgleichung 10, 11 und 12 sind diese Sekundärreaktionen dargestellt.



Dadurch kann es auf der Anode zur Ausbildung von Silberdeckschichten kommen, die sich allmählich über die gesamte Oberfläche ausbreiten und zu einer Passivierung der Anode führen können. Bei Erreichen des Auflösepotentials von Silber geht diese Deckschicht wieder in Lösung, verbunden mit einem starken Anstieg des Silbergehaltes im Elektrolyten. Durch diese Anreicherung kann es zu erheblichen Verlusten von Silber infolge kathodischer Abscheidung kommen. In Summe gelangen aber nur etwa 1 % der Anodenausgangskonzentration an Silber in die Kathoden. Der größere Anteil von 99 % verbleibt im Anodenschlamm.

Bei höheren Selengehalten in den Anoden beeinflussen sich Silber und Selen dahin günstig, indem sie in Form unlöslicher Verbindungen, unter Mitwirkung von Cu-Se-hältigen Komponenten des Anodenschlammes, teilweise ausgefällt werden /5/.

Diese Austauschreaktionen sind in Gleichung 13, 14 und 15 dargestellt.



Es ist zu erwarten, dass noch edlere Verunreinigungen wie z.B. Gold bei anodischer Polarisation einen analogen Reaktionsmechanismus zeigen. Gold liegt im Anodenkupfer als metallische Phase vor und auch bei ungünstigen Abkühlbedingungen können keine Mischkristalle mit Kupfer entstehen /5, 11/.

Blei, Zinn, Selen, Sauerstoff, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel:

Das Verhalten dieser Elemente resultiert überwiegend aus ihren chemischen Eigenschaften. Sie könnten nach ihrem Standardpotential in die vorangegangenen Gruppen eingeteilt werden, doch macht es Sinn sie getrennt zu betrachten.

Blei ist nur in sehr geringen Mengen (0,06 %) in der Kupfermatrix löslich. In der Regel liegt es als PbO vor. Es können aber auch feine Blei-Arsen-Kupfer-Mischoxid Ausscheidungen, welche Antimon und Wismut enthalten, vorkommen.

Zinn liegt bei Gehalten < 9,1 % als einphasiger kupferreicher α -Mischkristall vor. Es besteht also ein gemeinsames Inlösungsgehen von Kupfer und Zinn. Bei ausreichend hoher Sauerstoffkonzentration finden sich Zinnoxide.

Selen liegt in der Anode als Kupferselenid vor. Aufgrund metallurgischer Wechselwirkungen muss das Verhalten des Selens immer in Zusammenhang mit Kupfer als Grundmatrix und dem Silber gesehen werden. Bei einer anodischen Polarisation dieser Metalle bleiben die Selenide unzersetzt auf der Anode und bilden Niederschläge oder dünne Suspensionen, die zur Kathode übergehen und dort den kathodischen Niederschlag verunreinigen.

Es wurden die Verbindung Cu_2Se und auch die überstöchiometrischen Formen von $\text{Cu}_{2,05}$ bis $\text{Cu}_{2,24}\text{Se}$ nachgewiesen. Der Grad der Überstöchiometrie hängt dabei von den Gießparametern und dem absoluten Selengehalt im Anodenkupfer ab. Ein Gehalt von 0,2 % Selen bringt ein Cu : Se Molverhältnis von $2,1 \pm 0,3$, während Gehalte von 0,4 % Selen ein Verhältnis um 2,2 liefern. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit werden die Kupferselenide selenärmer /11/.

Sauerstoff bildet mit Kupfer die Verbindung Cu_2O (Kupfer(I)Oxid). Ist die Sauerstoffkonzentration im Kupfer untereutektisch ($< 0,39\%$), so besteht das Gefüge aus primären Kupferkristallen, die in das Cu/ Cu_2O -Eutektikum eingelagert sind.

Dieses Cu_2O löst sich chemisch im schwefelsauren Elektrolyten nach Reaktionsgleichung 16 und 17 auf.



Die in Gleichung 17 beschriebene Reaktion wird auch Disproportionierung genannt. Sie führt zur Bildung von sogenanntem Staubkupfer Cu^0 . Dieses Staubkupfer schwimmt im Elektrolysebad an der Oberfläche auf und kann leitende Schichten zwischen Anode und Kathode bilden und dadurch Auslöser für das Dendritenwachstum sein.

In röntgenographischen Untersuchungen der Anode, konnten neben Cu_2O -Ausscheidungen eine Randphase ermittelt werden, in der die Elemente Antimon, Blei und Zinn als Oxide getrennt nebeneinander vorlagen.

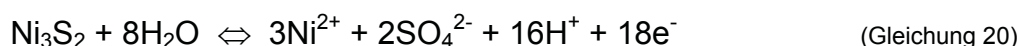
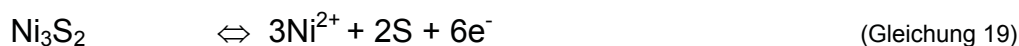
Ein Sauerstoffüberschuss in der Anode wirkt sich dahingehend ungünstig aus, dass die gelösten Oxide die freie Säure des Elektrolyten vermindern /5, 11/.

Silizium wird an der Anode oxidiert und bildet dabei Komplexe der Kieselsäure in Form gelartiger Niederschläge, die sich mit der Zeit zusammenballen.

Phosphor liegt im Anodenmetall in Form von Phosphiden vor und geht anodisch in Form der Orthophosphorsäure in Lösung.

Schwefel ist in den Metallen in Form einer freien Sulfidphase vorhanden. Eisen- und Mangansulfid werden bei der anodischen Auflösung gewöhnlich unter der Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Auflösung der Sulfide von Kupfer, Nickel und anderen Metallen ist vom Anodenpotential und damit von der Größe der Polarisation abhängig.

Beim Entzug von Elektronen aus dem Kristallgitter der Sulfide kommt es nicht nur zur Entstehung von Kupfer- und Nickelionen, sondern auch zur Bildung von elementarem Schwefel. Diese Vorgänge sind in den Gleichungen 18, 19 und 20 beschrieben.



Da zur Oxidation des Schwefels eine große Elektrizitätsmenge verbraucht wird, sinkt die anodische Stromausbeute hinsichtlich des Metalls /5/.

Während der Kupferraffinationselektrolyse können sich die Verunreinigungen im Elektrolyten, im Anodenschlamm oder an der Kathode anreichern. Tabelle 4 zeigt die Gehalte der verschiedenen Elemente im Elektrolyseablauf (Hütte F) /10/.

Element	Anode	Kathode	Anodenschlamm	Elektrolyt
Cu	99,5	99,99+	17	3,8 - 4,5
	[ppm]	[ppm]	[%]	[%]
Pb	260	< 0,5	nicht bekannt	2
Ag	203	17,3	9	2
As	870	< 0,8	1	75
Se	360	< 0,5	15	2
Bi	110	0,3	nicht bekannt	nicht bekannt
Sb	160	<0,8	2	40
Te	60	<0,5	1	2
Ni	190	<0,5	nicht bekannt	95
Au	57		3,5	1
O	1140		nicht bekannt	nicht bekannt

Tabelle 4: Verteilung der Verunreinigungen

Betrachtet man eine Anode, so kann man optisch zwei unterschiedliche Seiten erkennen. Einerseits die Seite, welche beim Vorgang des Anodengießens der Anodenform zugewandt ist und andererseits jene Seite, welche an der Oberfläche der Umgebungsluft zugewandt ist. Die der Form zugewandte Seite wird in dieser Arbeit fortan als Mouldseite, die an der Oberfläche liegende Seite Airseite genannt. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die unterschiedlichen Oberflächen von Airseite und Mouldseite einer Anode.

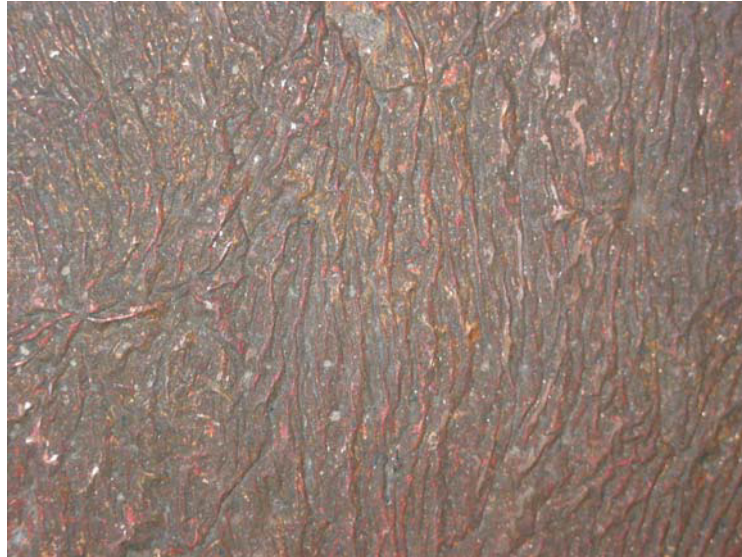


Abbildung 5: Airseite einer Anode

In Abbildung 5 ist eine Airseite zu sehen. Zu erkennen ist die gegenüber der Mouldseite regelmäßigeren Oberfläche und die Gusshaut, welche wellenartig ausgebildet ist. Auf die Ausbildung der Oberfläche nimmt weiters der Sauerstoffgehalt, der Schwefelgehalt und die Kühlung Einfluss. Je höher der Sauerstoffgehalt desto mehr Narben sind an der Oberfläche der Anode feststellbar.



Abbildung 6: Mouldseite einer Anode

Abbildung 6 zeigt die Mouldseite, welche optisch sehr unregelmäßige Strukturen aufweist. Gut sichtbar sind Reste von Schlicker sowie Beulen und Löcher, welche auf falsche Formtemperaturen oder feuchte Formenschmiermittel im Kupfer hinweisen können /3/.

Was die Kristallstruktur anbelangt, so ist im Bereich der Airseite der Anoden eher ein grobes Korn vorzufinden, während auf der Mouldseite sehr

feinkörnige Strukturen aufscheinen. Dies hängt unter anderem mit der Abkühlgeschwindigkeit zusammen.

Die lokale Löslichkeit der Anode im Elektrolysebetrieb wird aufgrund des groben Kornes außerordentlich verschlechtert, da sich die Anoden bevorzugt an den Korngrenzen auflösen. Genau umgekehrt verhält es sich auf der Mouldseite.

Die chemische Analyse zeigt, dass der Sauerstoffgehalt im Kupfer an der Airseite bis zu 200 % höher sein kann als an der Mouldseite und auch die Gehalte an oxidischen Phasen bis zum sechsfachen Wert abweichen.

Weiters ist das Verhalten von Nickel besonders wichtig, um die physikalischen, chemischen und elektrochemischen Unterschiede der zwei Anodenseiten zu charakterisieren.

Ein Nickelgehalt von unter 0,25 bis 0,30 % ist fast gänzlich in der Kupfermatrix gelöst und geht während der Elektrolyse in den Elektrolyten über.

Höhere Nickelgehalte, in Kombination mit Sauerstoff, formen Nickeloxidoktaeder in der Anode (vor allem an der Airseite wegen des höheren Nickel- und Sauerstoffgehaltes). Diese Nickeloktaeder gehen während der Elektrolyse in den Anodenschlamm über, was bei der getrennten Analyse des Anodenschlammes von Air- und Mouldseite gezeigt werden kann. Nickeloxid kann weiters passivierende Schichten an der Anodenoberfläche bilden, welches sich in einer schlechteren Auflösung der Anode zeigt.

Mit steigendem anodischem Sauerstoffgehalt stieg auch die Massendifferenz des abgeschiedenen Kupfers an der Kathode.

Die hier aufgelisteten Argumente führen offensichtlich dazu, dass der Stromfluss von der Anodenairseite zur entsprechenden Kathodenseite mehr gehemmt ist als von der Anodenmouldseite zur entsprechenden Kathode /4/.

2.2.2 Physikalische Qualität der Anoden

Die physikalische Anodenqualität wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, die von unterschiedlicher Bedeutung für den Elektrolyseprozess sind. Ein Problem das es zu bewältigen gilt, ist die Unvereinbarkeit des Zieles, eine hohe Gießleistung und lange Formenhaltbarkeit mit guten physikalischen Anodeneigenschaften zu kombinieren.

Die Kriterien sind gleichbleibende Dicke, gleiche Oberflächenbeschaffenheit an beiden Seiten, regelmäßige Verteilung der Verunreinigungen über die Dicke sowie die Vermeidung von Kraterbildungen und die Präparation der Anodenohre für gute elektrische Kontakte.

Abbildung 7 zeigt die prinzipielle Form einer Anode.

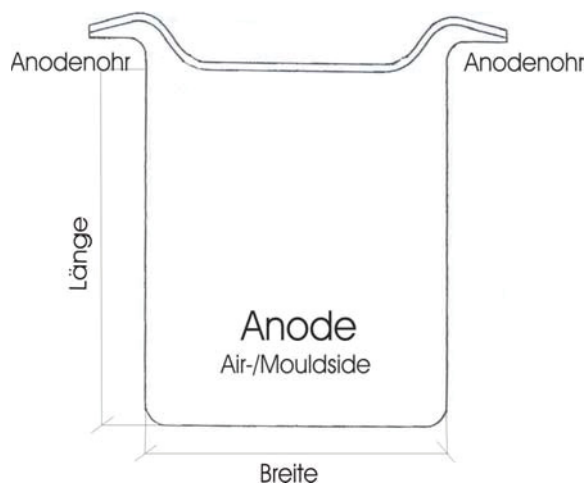


Abbildung 7: Allg. Anodenform

Für die Festlegung des Anodengewichtes sind einige Randbedingungen zu beachten. Um den Automatisierungsgrad so hoch wie möglich zu halten, sind stabile Anodenreste notwendig, sodass der Zielwert des Anodengewichtes auf die Klasse der leichteren Anoden ausgerichtet werden muss. Andernfalls würden die Anoden unter Umständen während des Betriebes oder beim Herausheben der Reste aus dem Elektrolysebad zerbrechen und müssten unter großem Aufwand entfernt werden.

Schwere Anoden sind dicker, wodurch sich ein verringerter Elektrodenabstand ergibt, der vor allem zu Beginn der Anodenreise dafür sorgt, dass die Stromdichte gegenüber leichten Anoden erhöht ist. Dies kann anodenseitig zur Passivierung, kathodenseitig zur Knospenbildung und in weiterer Folge zum Kurzschluss führen /3/.

Je breiter die Streuung der Anodengewichte ist, umso mehr Sicherheitsaufschlag muss auf das Soll-Anodengewicht berücksichtigt werden. Dieser Sicherheitsaufschlag beeinflusst aber nicht nur entscheidend den Restanfall der Anoden, welcher wieder eingeschmolzen werden muss, sondern ist auch für eine gleichmäßige Stromverteilung von Bedeutung.

Die Oberfläche der Anode muss glatt und möglichst frei von kupferfremden Einlagerungen oder Anhaftungen sein.

Die Merkmale für unebene Airseiten und deren Ursachen können vielfältig sein. Schaukelränder können durch ruckartiges Fahren der Gießmaschine, durch unvollständige Formenschmierung, die falsche Formentemperatur oder ungleichmäßiges Gießen der Gießmulden hervorgerufen werden. Beulen können ebenfalls den Grund in der falschen Formentemperatur haben. Außerdem könnte der Schwefelgehalt im Kupfer zu hoch oder die Kühlbedingungen ungünstig gewählt sein.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit kann außerdem die Anodenstruktur wesentlich beeinflussen. Während langsamer Erstarrung wandelt sich die Cu_2O -Phase in CuO um. Wird die Anode eine längere Zeit bei $700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ geglüht und dann langsam abgekühlt, hat dies positive Auswirkungen auf das Auflösungsverhalten der Anode im Elektrolyseablauf. Wasserblasen hingegen deuten meist auf eine zu früh einsetzende direkte Anodenkühlung hin.

Unebenheiten an der Mouldseite der Anode sind in den meisten Fällen die Auswirkung verschlissener Anodenformen. Die dadurch auftretenden Erscheinungen der Unebenheiten sind unter anderem Beulen, Grate, Spitzen, Riefen und noch viele mehr. Außerdem sind an der Mouldseite Störungen der Oberfläche durch anhaftende Schmiermasse wie Bariumsulfat oder SiO_2 zu erwähnen. Die Auswirkungen ergeben sich durch die Isolierwirkung, durch die ganze Bereiche der Anodenfläche inaktiv werden und so wieder zu den vorher angeführten Stromdichteverchiebungen führen können.

Die Abmessungen der Anoden müssen vernünftig auf die Kathodengröße abgestimmt werden. Die Kathodenfläche soll die Anodenfläche überlappen, um gleichmäßig auslaufende Kathoden erzeugen zu können. Abhängig ist diese Überlappung aber von der Stromdichte, der Anodendicke, dem Elektrodenabstand und den Strömungsbedingungen im Elektrolysebad /3/.

Bei zu geringer Überlappung besteht die Gefahr der Wulstbildung an den Kathodenkanten, die besonders an der Unterseite der Kathode nachteilige Auswirkungen auf die Kupferqualität haben kann. Bei zu großer Überlappung könnten die Kathodenränder zu dünn, die Kathoden dort löchrig werden und die Gefahr bestehen, Verunreinigungen einzubauen.

In Tabelle 5 sind die Kathodenabmessungen der einzelnen Hütten sowie die Überlappung der Kathoden gegenüber den Anoden in Länge und Breite gegenübergestellt.

Hütte	K - Abmessungen	Kathodenflächen zu Anodenfläche
	L X B X D [mm]	[%]
A	1040 X 1128 X 3,25	122,7
B	1149 X 937 X 5	115,3
C	1018 X 946 X 3,25	109,7
D	1105 X 1036 X 3,25	127,5
E	969 X 960 X 0,7	111,7
F	1092 X 966 X 3,25	130,3
H	1249 X 933 X 18	111,0

Tabelle 5: Kathodenabmessungen der Hütten

Von der größten Bedeutung ist die gleichmäßige Dicke an jeder Stelle der Anode vor allem aber in jenem Bereich der in den Elektrolyten eintaucht. Unterschiede verursachen hier Stromdichteschwankungen, die wiederum zu Wachstumsproblemen führen.

In der Tabelle 6 werden die Anodendaten, der verschiedenen Hütten der „Sponsor Group“ angegeben.

Anoden	A	B	C	D	E	F	H
Länge [mm]	1046	1049	995	960	925	937	1226
Breite [mm]	914	890	882	935	900	864	856
Dicke [mm]	47,6	46	37	50	45	48,5	50
Masse [kg]	406	333	335	400	300/320	357	400
Tol.Anodengewicht [kg]	± 2	±7,5	+5/-10	± 12	± 5	± 5	± 5
Anodenrest [%]	11,5	18	20	16	20 - 22	15	15

Tabelle 6: Anodendaten der „Sponsor Group“

In allen sieben Hütten der „Sponsor Group“ werden die Anoden nach dem herkömmlichen Gießradverfahren gegossen. Als Schlicker in den Anodenformen verwendet die Hütte D Siliziumdioxid. In allen anderen Hütten wird ausschließlich Bariumsulfat verwendet.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, variieren die Anodenabmessungen von Hütte zu Hütte. Die Länge der Anoden beispielsweise liegt zwischen 925 mm bei E und 1226 mm bei G. Ebenso variieren die Abmessungen bei Breite und Dicke der gegossenen Anoden. Aus den Abmessungen der Kathode können aber nicht direkt Schlussfolgerungen auf den Elektrolysebetrieb gezogen werden.

Größeren Einfluss auf den Elektrolyseablauf hat die geduldete Toleranz des Anodengewichtes. Innerhalb der „Sponsor Group“ zeigt Tabelle 6 Unterschiede von 4 bis 15 kg pro Anode. In Abhängigkeit der Anodenabmessungen ergeben sich durch unterschiedliche Masse direkt unterschiedliche Dickeverhältnisse der Anoden und daraus resultieren wiederum unterschiedliche Abstände der Elektroden im Elektrolysebad. Die unterschiedlichen Abstände führen zu unterschiedlichen Stromdichteverteilungen, welche großen Einfluss auf unregelmäßiges Kristallwachstum an der Kathode haben und somit zu Kurzschlüssen führen können.

Als Beispiel sei hier die Hütte B genannt, welche eine Toleranz im Anodengewicht von $\pm 7,5$ kg duldet. Der Elektrodenabstand im Elektrolysebad von der Anoden- zu Kathodenoberfläche beträgt 25,5 mm. Wenn man nun eine maximale Schwankung des Anodengewichtes mit 15 kg festsetzt, bewirkt dies bei gegebener Länge und Breite der Anode (Gussform) eine Änderung der Anodendicke von 1,8 mm. Das heißt, der Elektrodenabstand ändert sich zur Kathode um 0,9 mm und beträgt statt 25,5 mm nun 24,6 mm. Dies entspricht einer Abstandsänderung von 3,5 %. In Abbildung 8 ist dies schematisch dargestellt.

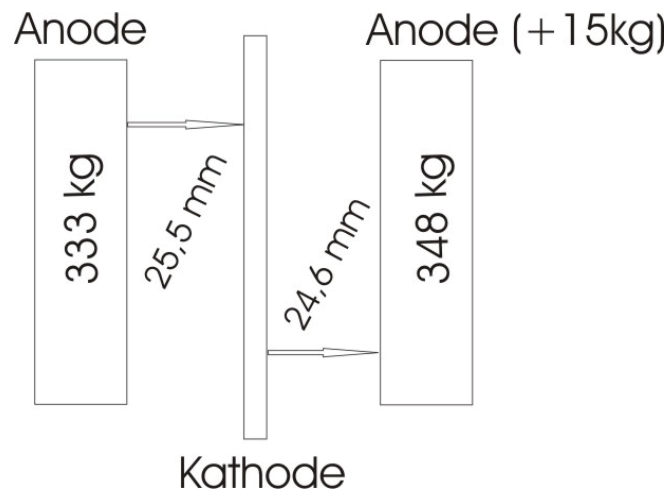


Abbildung 8: Elektrodenabstände Hütte B

Wenn man die Toleranzen im Anodengewicht mit dem Prozentsatz des Anodenrestes vergleicht, kann man den Zusammenhang zwischen gleichmäßiger Anodenqualität und effizientem Elektrolyseablauf in Verbindung bringen. Die Hütte A mit der geringsten Gewichtstoleranz hat auch den geringsten prozentuellen Anteil an Anodenrest zu verzeichnen.

In Tabelle 7 sind die Elektrodenabstände im Elektrolysebad der Hütten in der Sponsor Group gegenübergestellt. Mit dem Elektrodenabstand ist der mittlere Abstand zwischen Anoden- und Kathodenoberfläche gemeint.

Weiters sind die in der jeweiligen Hütte maximal tolerierten Differenzen der Anodengewichte sowie die durch diese Gewichtsdivergenz resultierenden Änderungen im Elektrodenabstand angegeben.

Hütte	Elektrodenabstand Im E-Bad	Δ max. Anodengewicht	Δ Elektrodenabstand	Δ %
	[mm]	[kg]	[mm]	
A	18,5	4	0,25	1,4
B	25,5	15	0,90	3,5
C	28	15	0,95	3,4
D	24	12	0,75	3,1
E	33,5	10	0,70	3,5
F	20,9	10	0,70	3,3
H	33	5	0,25	0,8

Tabelle 7: Vergleich der Elektrodenabstände in der Sponsor Group

Tabelle 7 zeigt, dass die Differenz des Anodengewichtes eine Änderung des Elektrodenabstandes von 0,8 % bis 3,5 % zur Folge hat.

Weitere Einflussfaktoren auf gute Anodenqualität sind die regelmäßige Kontrolle des Sauerstoffgehaltes und der Abgastemperatur im Anodenofen. Außerdem ist darauf zu achten, die Schlacken- und Feuerfesteinschlüsse im Anodenmaterial so gering wie möglich zu halten.

2.3 BEGRIFF DER STROMDICHTEVERTEILUNG

Die Dicke des abgeschiedenen Metalls ist vielfach nicht überall dieselbe über der Kathode und hängt von der Stromdichteverteilung ab.

Die Stromdichte ist als Strom pro Fläche definiert. Betrachtet man einen kleinen Bereich, der die Form eines Würfels der Kantenlänge a habe, dann bezeichnet man den Strom durch die Querschnittsfläche des Würfels a^2 als Stromdichte.

In Gleichung 21 ist die Stromdichte j als mathematische Formel dargestellt, wobei I_w die Stromstärke durch den Würfel beschreibt [7].

$$j = \frac{I_w}{a^2} \quad (\text{Gleichung 21})$$

Die Stromdichteverteilung kann nun einerseits in eine makroskopische und andererseits in eine mikroskopische unterschieden werden. Die makroskopische Verteilung stellt eine relativ langsame Änderung der örtlichen Stromdichte über der Elektrode dar, sie erfasst größere Bezirke der Elektrode, z.B. dickere Abscheidung in der Gegend des Elektrodenrandes. Bei der mikroskopischen Stromdichteverteilung erstreckt sich die Änderung der örtlichen Stromdichte nur über kleine Bezirke. Die Folge können Ausbildungen von Knospen und Dendriten oder im noch kleineren Maßstab die zunehmende Rauheit einer Oberfläche sein.

Bei einer unebenen Oberfläche sind die Spitzen für den Antransport der Ladungen durch die Lösung besser zugänglich als die Vertiefungen, was die Gleichmäßigkeit der Stromdichteverteilung stört und eine Erhöhung der Stromdichte an den vorspringenden Teilen hervorruft. Abbildung 9 zeigt schematisch die unebene Oberfläche einer Kathode und den bevorzugten Massentransport an die vorstehenden Spitzen (aktive Stellen) [5]. δ_N beschreibt die hydrodynamische Grenzschichtdicke.

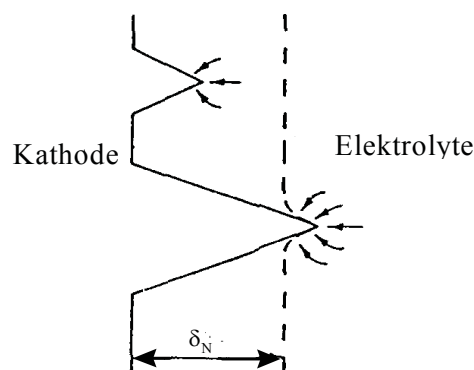


Abbildung 9: Störung der Stromdichteverteilung

Inhibitoren adsorbieren vorwiegend an den aktivsten Stellen der Elektrodenoberfläche wodurch diese vorstehenden Spitzen der Oberfläche blockiert werden und die sich entladenen Ionen gezwungen werden, sich unter Bildung zahlreicher neuer Keime auf den Kristallflächen abzuscheiden. Unter einem Inhibitor (oberflächenaktiver Stoff) versteht man einen Stoff, der infolge seiner Adsorption an einer Elektrodenoberfläche die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion herabsetzt, ohne im Endeffekt direkt selbst an der Reaktion teilzunehmen. Dadurch bewirken Inhibitoren ein regelmäßiges und ebenes Wachsen der Kupferschicht auf der Kathode.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten, d.h. der Transport der Ladungen durch das elektrische Feld in der Lösung, hat einen großen Einfluss auf die Stromdichteverteilung in einer Elektrolysezelle. Die Leitfähigkeit ist außer von der Art des Elektrolyten und der Temperatur von der Elektrolytkonzentration abhängig. Gleichung 22 beschreibt die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten, woraus zu erkennen ist, wie wichtig der Elektrodenabstand ist.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot A} \tag{Gleichung 22}$$

Dabei ist κ die spezifische elektrische Leitfähigkeit in $1/\Omega\text{m}$, ρ der spezifische elektrische Widerstand in Ωm , R der elektrische Widerstand des Elektrolyten in Ω , L der Elektrodenabstand in m und A die wirksame Elektrodenfläche in m^2 /7/.

Die Elektrolytleitfähigkeit ist im wesentlichen abhängig von der CuSO_4 , H_2SO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 und FeSO_4 -Konzentration. Arsen und Antimongehalte haben nur einen geringen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 8 zeigt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von Kupfer- und Schwefelsäuregehalt einer Elektrolytlösung bei $18\text{ }^\circ\text{C}$.

Konz. an H_2SO_4		Elektrische Widerstand
[g/l]		[$\Omega\cdot\text{m}$]
109		357
167		186
Konz. an CuSO_4		
[g/l]		
110		3100
175		2400

Tabelle 8: Elektrische Widerstand von Kupfersulfat- und schwefelsauren Lösungen

In Abbildung 10 ist der elektrische Widerstand gegenüber der Konzentration (in val/l) von verschiedenen Elektrolytlösungen aufgetragen.

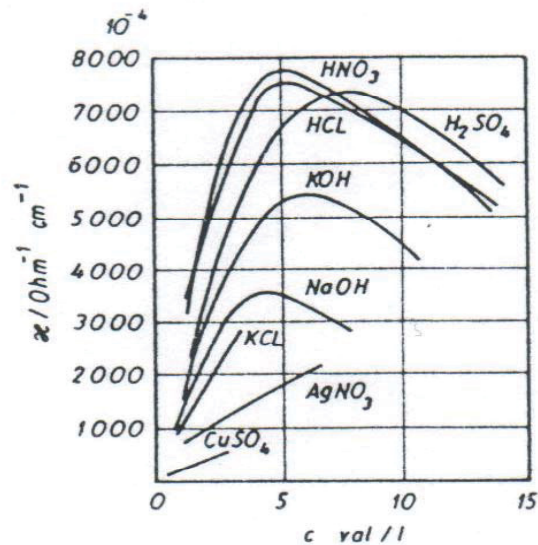


Abbildung 10: Elektr. Widerstand von Elektrolytlösungen

Hier wird der Einfluss der Hauptkomponenten auf den spezifischen elektrischen Widerstand besonders deutlich.

Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Temperatur des Elektrolyten zeigt, dass sich der Widerstand im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 60 °C um 0,7 % pro Grad Celsius ändert /12/.

Die Ursachen, welche zu Konzentrationsdifferenzen zwischen den elektrodennahen Fluidbereichen und dem Elektrolytinneren führen, sind die elektrochemischen Prozesse in der Phasengrenzschicht Elektrolyt und Elektrode. Da die kathodische Metallabscheidung zu einer Verarmung der Metallionenkonzentration führt, wird die spezifische Dichte der kathodennahen Elektrolytschicht verringert. Aufgrund dessen steigen die so entstandenen spezifisch leichteren Volumenelemente in Kathodennähe auf. Hingegen an der Anode reichern sich die Metallionen während der anodischen Auflösung des Rohmetalls im anodennahen Fluidbereich an. Die spezifische Dichte in der Phasengrenzschicht steigt gegenüber jener im Elektrolytinneren an, was zu einem Absinken der so entstandenen schwereren Volumenelemente führt.

Durch dieses Entstehen von Konzentrationsunterschieden im Elektrolyten kann sich auch der spezifische elektrische Widerstand des Elektrolyten örtlich ändern, wodurch wieder die Stromdichte an den Elektroden beeinflusst wird /9/.

Einen entscheidenden, wenn nicht sogar den wichtigsten Faktor stellt der Abstand der Elektroden dar. Schon Abstandsveränderungen von wenigen Millimetern, verursacht durch ungenaues Einhängen der Elektroden in das Elektrolysebad oder durch Oberflächenfehler an den Elektroden (z.B. Blasen oder Krater), können große Verschiebungen der Stromdichteverteilung im Elektrolysebetrieb zur Folge haben.

3 Experimenteller Teil

Ziel dieser Arbeit ist es, die chemischen, physikalischen und optischen Unterschiede der Anoden aus den Hütten der „Sponsor Group“ aufzuzeigen und in den folgenden Versuchsserien den Einfluss von Geometriebedingungen auf die kathodische Stromdichteverteilung herauszuarbeiten. Unter anderem wird auf die chemische Zusammensetzung, die Rauheit, das Gewicht und die optisch erkennbaren Unregelmäßigkeiten auf der Anodenoberfläche eingegangen. Unter Geometriebedingungen wird in dieser Arbeit die Variation der Abstände zwischen Anode und Kathode sowohl über die Höhe als auch über die Breite verstanden.

Die Ergebnisse sollen die Wichtigkeit von gleichmäßigen Abständen zwischen Anode und Kathode in einem Elektrolysebad verdeutlichen und zeigen, um welche Größenordnung die Stromdichte bei Nichteinhaltung dieser gleichmäßigen Abstände variieren kann. Außerdem sollen die aus den Versuchen gewonnen Erkenntnisse und Daten dazu dienen, eine mathematische Modellierung der Stromdichteverteilung zu ermöglichen.

In den folgenden Kapiteln werden die Versuchsdurchführung, die zum Einsatz gekommenen Materialien und die verwendeten Messsysteme beschrieben.

3.1 VERSUCHSAUFBAU

Für die Versuche mit unterschiedlichen Geometriebedingungen (Kapitel 3.5.2) wurden zwei idente Elektrolysezellen aus Macrolon[®] gebaut. Die beiden Zellen fassen jeweils ein Volumen von ca. 6 Liter Elektrolyt und sind jeweils mit einem Einlaufschacht an ihrer rechten Seite ausgestattet. Dieser Einlaufschacht, mit einem 10 mm breiten Schlitz über die gesamte Breite am Boden der Zelle, soll den gleichmäßigen und konstanten Strom des Elektrolyten und des Inhibitors in die Zelle gewährleisten.

Der Elektrolyt wurde mit einer Schlauchpumpe (Kapitel 3.2) aus dem Elektrolytvorratsbehälter in den Einlaufschacht der Elektrolysezelle gepumpt. Dort mischte er sich mit dem ebenfalls mittels einer Schlauchpumpe zugeführten Inhibitor und strömte am unteren Ende der Zelle zu den eingehängten Anoden und Kathoden. Am gegenüberliegenden Ende der Zelle wurde der Elektrolyt an der Oberfläche abgepumpt und wieder dem Vorratsbehälter zugeführt.

In der folgenden Abbildung 11 ist ersichtlich, wie die Zuführung des Elektrolyten und des Inhibitors in die Zelle gehandhabt wurde.

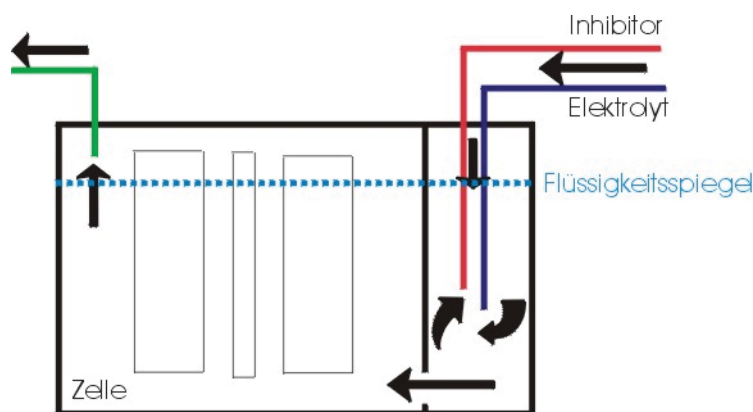


Abbildung 11: Zuführung von Elektrolyt und Inhibitor in die Zelle

Der Einlaufschacht an der rechten Seite der Zelle hat die Funktion den wärmeren Elektrolyt, welcher frisch aus dem Vorratsbehälter herausgepumpt wird, daran zu hindern, an der Oberfläche bis zum Auslauf zu gelangen. So kann der Elektrolyt nur von unten in die Zelle einströmen und sich dort mit dem mit Kupferionen angereicherten Elektrolyt mischen. Außerdem wird durch die Mischung im Einlaufschacht sichergestellt, dass sich der Inhibitor im Elektrolyt gleichmäßig verteilt, bevor er ins Innere der Zelle gelangt und dort mit gleichbleibender Konzentration wirken kann. Die chemische Zusammensetzung bzw. Eigenschaften des Elektrolyten werden in Kapitel 3.2 näher beschrieben.

Der Elektrolytvorratsbehälter besteht aus zwei Edelstahl-Behältern, die ineinander gestellt wurden. Der innere Behälter wurde mit einer Folie ausgekleidet und diente als Elektrolyt-Behälter. Der äußere Behälter wurde mit Wasser befüllt und mit einem eingeschraubten 6 kW Heizstab beheizt. Im Elektrolytbehälter wurde ein Rührer installiert, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Um die Verdampfungsverluste auszugleichen und den Flüssigkeitsspiegel auf konstantem Niveau zu halten, wurden beide Behälter mit Boyle-Mariott'schen Flaschen ausgestattet und mit einer Macrolon[®]-Platte abgedeckt.

Abbildung 12 zeigt den abgedeckten Elektrolytvorratsbehälter mit Rührer und Boyle-Mariott'schen Flaschen. An der rechten unteren Seite des äußeren Edelstahlbehälters ist weiters der eingeschraubte Heizstab zu erkennen.



Abbildung 12: Elektrolytvorratsbehälter

3.1.1 Elektrolyt und Pumpsystem

Für alle Versuche wurde der gleiche Standard-Elektrolyt verwendet, um für alle Anodenqualitäten gleiche Bedingungen zu schaffen. Die Kupferkonzentration betrug 45 g/l und die Schwefelsäurekonzentration wurde auf 175 g/l eingestellt. Außerdem wurde der Elektrolyt mit 10 g/l Nickel und 50 mg/l Cl dotiert. Das Nickel wurde bereits beim Herstellungsprozess des Elektrolyten zugesetzt und zusammen mit dem Kupfersulfat gelöst. Chlor wurde erst kurz vor Beginn der Versuchsserie, in Form von HCl, mittels einer Pipette direkt dem Elektrolyt-Vorratsbehälter zugesetzt.

Der Elektrolyt wurde vor jeder Versuchsserie mit einer neuen Anodenqualität getauscht und durch frischen Standardelektrolyten ersetzt, um wieder dieselben Ausgangsbedingungen zu schaffen.

Das Elektrolytvolumen betrug 30 Liter und wurde in den Elektrolyt - Vorratsbehälter gefüllt. Die Cu- und H₂SO₄-Konzentration des Elektrolyten wurde jeden Tag kontrolliert und bei Bedarf korrigiert. Dazu wurden zu hohe Werte an Kupfer und Schwefelsäure mittels Zugabe von destilliertem Wasser in den Elektrolytbehälter und zu geringe H₂SO₄-Konzentrationen mit Zugabe von frischer Schwefelsäure in den Elektrolytbehälter korrigiert. Die Bestimmung des Kupfer- und Schwefelsäuregehaltes wurde mittels Titrationsbestimmung täglich durchgeführt /8/. Durch das Wasserbad wurde der Elektrolyt auf 75 °C aufgewärmt und mittels einer Watson Marlow 505S Schlauchpumpe in die Zellen gepumpt, in denen sich eine Temperatur von 65 ± 2 °C einstellte, welche mit Temperaturfühlern (RS IEC K Typ) überwacht und bei Bedarf automatisch vom Regelsystem korrigiert wurde.

Als Pumpenschlauch diente ein Watson Marlow Mapren II Schlauch mit einem Innendurchmesser von 4,8 mm für den Einlauf bzw. 6,4 mm für den Auslauf.

Die Förderleistung der Pumpe wurde auf drei Badwechsel pro Stunde eingestellt. Diese Einstellung wurde für alle durchgeführten Versuche beibehalten.

3.1.2 Mess- und Regelsystem

Das Mess- und Regelsystem soll einerseits einen ungestörten und kontinuierlichen Betrieb der Versuche innerhalb der vorgegebenen Richtlinien gewährleisten und andererseits wichtige Daten liefern, um die Versuchsergebnisse interpretieren zu können. Außerdem lieferten die Daten wichtige Informationen, um zum Beispiel Betriebsstörungen zu bemerken und zu korrigieren.

Gemessen wurde während der Versuche die Temperatur, die Badspannung und die Polarisationsspannung jeweils in beiden Zellen. Die Höhe der Badspannung und Polarisationsspannung ergab sich automatisch durch die eingestellte Stromdichte bei den verschiedenen Versuchsserien. Eine schematische Darstellung der Messpunkte ist in Abbildung 13 ersichtlich wobei die Abkürzung T Temperaturmesspunkte, U Badspannungsmesspunkte und UP Polarisationsspannungsmesspunkte darstellen.

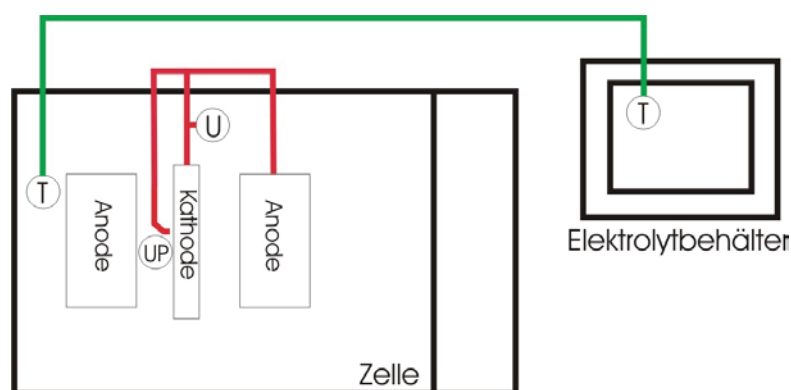


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Messpunkte

Als elektronisches Mess- und Aufzeichnungsprogramm diente Dasy-Lab 5.6 mit den kompatiblen Messmodulen ICP-CON 7017 für die Temperaturmessung und ICP-CON 7018P für die Spannungsmessung.

Als Temperaturfühler wurde ein RS IEC K Typ verwendet. Dieser musste in ein dichtes Glasrohr gegeben werden und konnte dann erst in die Zelle gehängt werden, um vom Elektrolyten nicht beschädigt zu werden. Die Temperaturmessung in der Zelle diente als Kontrolle der Versuchsbedingungen und wurde automatisch elektronisch mitgeschrieben.

Die Elektrolyttemperatur im Vorratsbehälter wurde automatisch geregelt, sodass eine konstante Temperatur des Gesamtsystems gewährleistet war. Der Heizstab wurde mittels eines ICP-CON Moduls und eines Relais automatisch vom Messprogramm ein- bzw. ausgeschaltet.

Die Badspannung wurde in beiden Zellen zwischen einer Anode und der Kathode gemessen und ebenso kontinuierlich mitgeschrieben, wie es in Abbildung 13 ersichtlich ist.

Für die Polarisationsspannung wurde ein Stück Kupferdraht in eine selbst gefertigte Luggin-Kapillare gegeben und die Öffnung der Kapillare in einem Abstand < 1 mm an die Kathode positioniert, wodurch es möglich war die kathodische Polarisation zu messen.

3.1.3 Stromquelle und Stromführung

Als Gleichstromquelle diente eine Power Supply EA-PS 9018-100 (Stromstabilität $\leq 0,05$ %, nicht linear ≤ 20 mV). Die Gleichstromquelle wurde stromgesteuert betrieben. Eine schematische Darstellung der Stromanschlüsse und der elektrischen Serienschaltung der beiden Elektrolysezellen ist aus Abbildung 14 ersichtlich. Die Buchstaben A – D kennzeichnen die Kathodenflächen um sie im Laufe dieser Arbeit leichter benennen zu können.

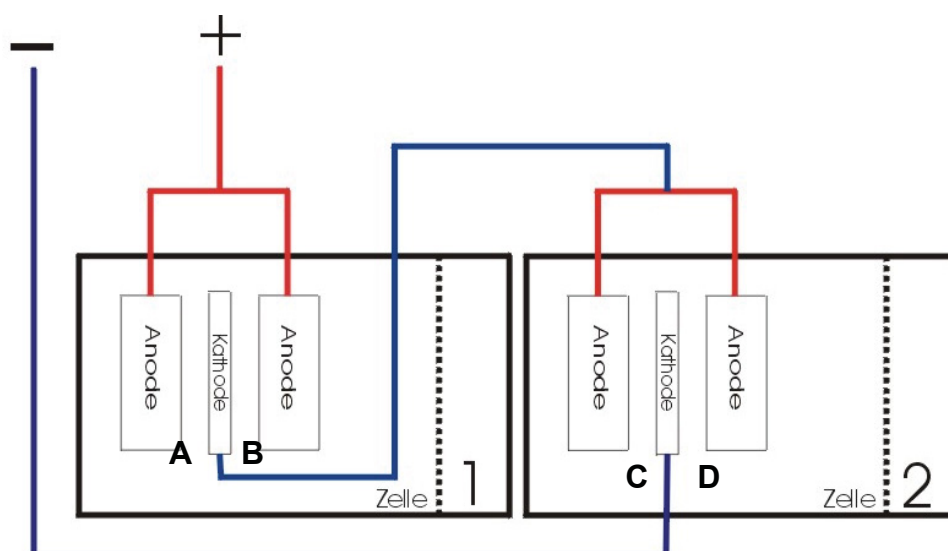


Abbildung 14: Elektrische Serienschaltung von Elektrolysezellen

Die elektrischen Kontakte wurden durch Stecker oder durch Schraubverbindungen erzeugt. Dabei wurde besonderer Wert auf reine Kontakte gelegt, um die Verluste und Widerstände so klein wie möglich zu halten. Der Strom für die Anoden der ersten Zelle (Pluspol) kommt direkt von der Stromquelle wobei die Kontakte auf den Anodenhalterungen fest verschraubt wurden. Den Minuspol in der ersten Zelle bildet die Kathode von der aus mittels einer Steckerverbindung der Strom auf die Anoden der zweiten Zelle weitergeleitet wurde und auf der Anodenhalterung wieder fest verschraubt wurde. Die Kathode der zweiten Zelle wurde wieder mittels Steckerverbindung mit dem Minuspol der Stromquelle verbunden, wodurch der Stromkreis geschlossen wurde.

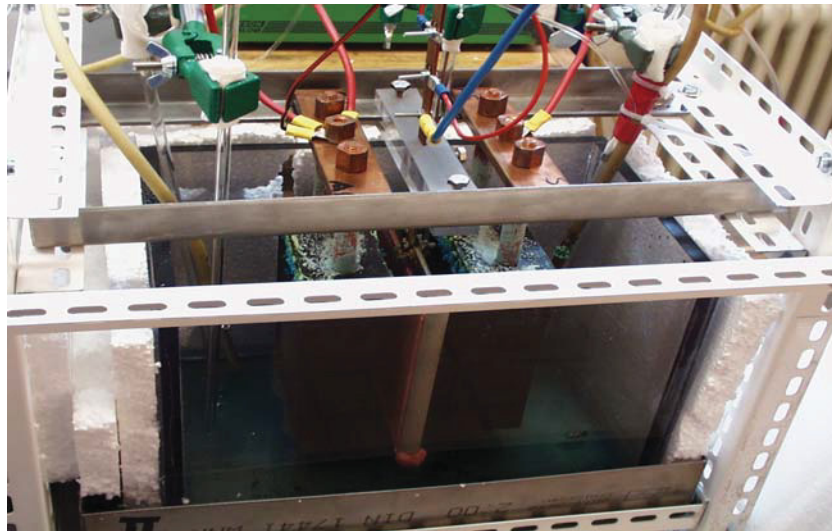


Abbildung 15: Kontaktierung von Anode und Kathode

Die Kontaktierung von Anode (geschraubte Kontaktierung) und Kathode (Steckverbindung) der Zelle ist aus Abbildung 15 ersichtlich. Alle stromführenden Teile und Kontakte wurden in Kupfer ausgeführt, um elektrische Verluste zu minimieren.

3.2 VERSUCHSBEDINGUNGEN

In den folgenden Kapiteln wird auf die verwendeten Anodenqualitäten und die verschiedenen, bei den Versuchen verwendeten Geometriefaktoren näher eingegangen.

Die Versuchsparameter können grob in veränderliche und unveränderliche unterteilt werden.

Zu den unveränderlichen Parametern gehören die Elektrolyttemperatur ($65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), die Förderleistung der Elektrolyt-Schlauchpumpe (3 Badwechsel pro Stunde) sowie die eingestellte Stromstärke.

Als veränderliche Parameter gelten die chemische und physikalische Beschaffenheit der jeweils verwendeten Anodenstücke (siehe Kapitel 3.5.1) sowie der verwendete Geometriefaktor.

Die kathodische Stromdichte kann ebenfalls in den Bereich der veränderlichen Parameter gezählt werden, da sie durch die unterschiedlichen Geometriebedingungen der Versuchsreihen und durch die wechselnde Oberflächenbeschaffenheit der Anodenstücke variierte. Ein Ergebnis dieser Arbeit soll es sein, diese Schwankungen der kathodischen Stromdichte qualitativ und quantitativ herauszuarbeiten (Kapitel 3.7.1).

3.2.1 Anodenqualität

Für die Bestimmung der Anodenqualität wurden verschiedene Qualitäten der beteiligten Firmen herangezogen. Die Firmen lieferten originale, 100 mm breite Anodestreifen aus ihrer Produktion, welche für den Einsatz in den Versuchs-Elektrolysezellen in 150 mm lange Stücke zerschnitten wurden.



Abbildung 16: Gelieferte Anoden in 100 mm breite Streifen geschnitten

Abbildung 16 zeigt eine solche in Streifen zerschnittene Anode. Für die Rauheitsmessung, die Gewichtsbestimmung und die optische Beurteilung wurden die Anoden in diesem Zustand verwendet.

3.2.2 Chemische Qualität der Anoden

Die verschiedenen Anodenqualitäten wurden auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht.

Es ist gut ersichtlich, wie sehr die chemische Zusammensetzung der Anoden variiert. Die höchsten Konzentrationen sind rot, die niedrigsten Konzentrationen grün hinterlegt.

Die gesammelten Analysenwerte sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Konzentration der Verunreinigungen in Anodenqualität G ist deshalb so gering, da es sich um Kathodenkupfer der Montanwerke Brixlegg handelt, welches ebenfalls in einigen Versuchsreihen als Anodenkupfer herangezogen wurde.

Qualität	Pb	Ag	As	Se	Sn	Bi	Sb	Te	Ni	Au	O
A	1390	1008	1401	434	442	138	1185	157	1405	60	1800
B	1038	4310	568	959		150	371	350	1582	170	2359
C	1200	2000	900	400		100	500	110	3500	60	2000
D 1	200	280	550	20	100	100	1100	60	4100		1600
D 2	460	780	940	450	50	100	220	130	1040		2100
D 3	260	200	330	450	20	50	220	30	100		2900
E	114	322	2201	425		158	108	171	2630	51	2000
F	260	203	870	360		110	160	60	190	57	1140
G	1,4	9,3	1,3	0,4	1,2	0,9	0,5	0,1	2,9		6

Tabelle 9: Analyse der Anodenstreifen in ppm

Die Silbergehalte weisen beachtliche Schwankungen von 4310 ppm bei Anodenqualität B bis hin zu 200 ppm bei Qualität D 3 auf. Silber ist

hinsichtlich der Bildung von passivierenden Deckschichten auf der Anode kritisch zu betrachten, doch gerade bei Qualität B beeinflussen sich der hohe Silbergehalt und der hohe Selengehalt dahingehend positiv, dass sie in Form unlöslicher Verbindungen, unter Mitwirkung von Cu-Se-hältigen Komponenten des Anodenschlammes, teilweise ausgefällt werden.

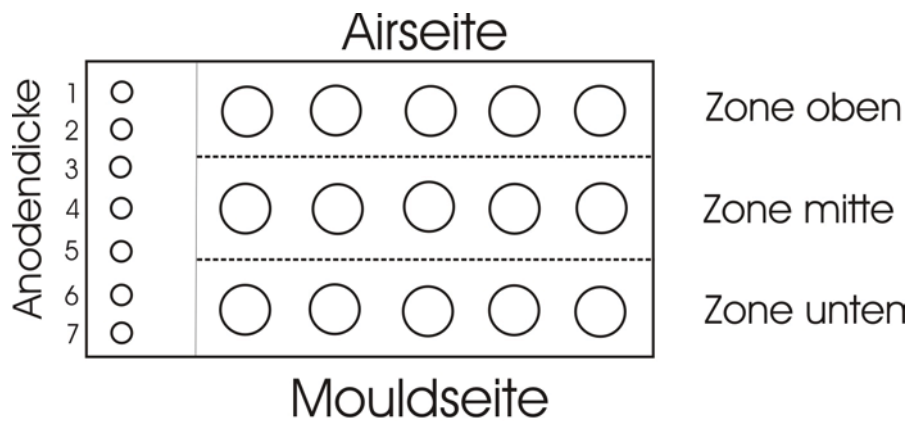
Bei Arsen mit 2201 ppm und Wismut mit 158 ppm liegen die höchsten Werte bei der Anodenqualität E, wobei die Antimonkonzentration mit 108 ppm von allen untersuchten Qualitäten den geringsten Wert aufweist.

Die geringste Arsenkonzentration hat Qualität D 3 mit 330 ppm, welches einer Differenz zur höchsten Konzentration von 1771 ppm entspricht. Außerdem weist diese Qualität auch die geringste Konzentration an Wismut mit 50 ppm auf, welches einer Differenz zu Qualität E von 108 ppm entspricht.

Die höchste Antimonkonzentration weist Qualität A mit 1185 ppm auf. Die Differenz zu Qualität E mit der niedrigsten Konzentration liegt hier bei 1077 ppm. Die Problematik der Arsen-, Antimon- und Wismutkonzentrationen liegt in der Bildung von sogenannten treibenden Schlämmen. Diese beeinflussen den Elektrolyseprozess nachhaltig negativ.

Wie schon im Kapitel 2.2.1 erläutert, wurde auch versucht die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Air- und Mouldseite der Anoden zu untersuchen. Dazu wurden dünne Scheiben von Anoden heruntergeschnitten um die Anode in verschiedenen Tiefen, mittels eines Funkenspektrometers an der Oberfläche, chemisch untersuchen zu können. In jeder Zone wurden jeweils fünf Untersuchungen durchgeführt und zu einem Wert gemittelt. Um den Sauerstoffgehalt zu untersuchen wurden Kupferspäne an 7 Stellen der Anodenscheibe herausgebohrt und wiederum analysiert.

Abbildung 17 zeigt schematisch diese Anodenscheibe mit den drei verschiedenen Analysezone und den dazugehörigen Funkenstellen. Weiters ist die Lage der Bohrstellen für die Kupferspäne ersichtlich.



- ... Analysenstelle für chemische Analyse
 ○ ... Kupferspähne für Sauerstoff Analyse

Abbildung 17: Anodenscheibe mit Lage der Funkenstellen

Ein Ergebnisse der chemischen Analyse ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

Anodenqualität F003:

Zone	Ni	Pb	As	Sb	Sn	Ag	Si	Bi	Zn	S	Te	Se
	[%]					[ppm]						
Oben	0,014	0,019	0,065	0,011	0,004	263	28,8	71	68	45	23	336
Mitte	0,014	0,017	0,059	0,010	0,004	246	6,1	67	59	43	22	321
Unten	0,014	0,016	0,055	0,009	0,004	227	2,5	60	57	41	19	298

Tabelle 10: Chemische Analyse F003

Die Gleichgewichtskoeffizienten für die Verteilung von Verunreinigungselementen im Kupfer sind die folgenden:

$K_{Cu} > 1$: V, Fe, Co, Ni, Nb, Rh, Pd, Pt

$K_{Cu} < 1$: Li, Be, B, Mg, Al, Si, P, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ce, Ho, Au, Th

$K_{Cu} \ll 1$: O, S, Ca, Se, Te, Ba, La, Pr, Yb, Tl, Pb, U, Bi, Pu

In Abbildung 18 ist die Verteilung der Verunreinigungen im Kupfer hinsichtlich der Airseite und der Mouldseite aufgetragen.

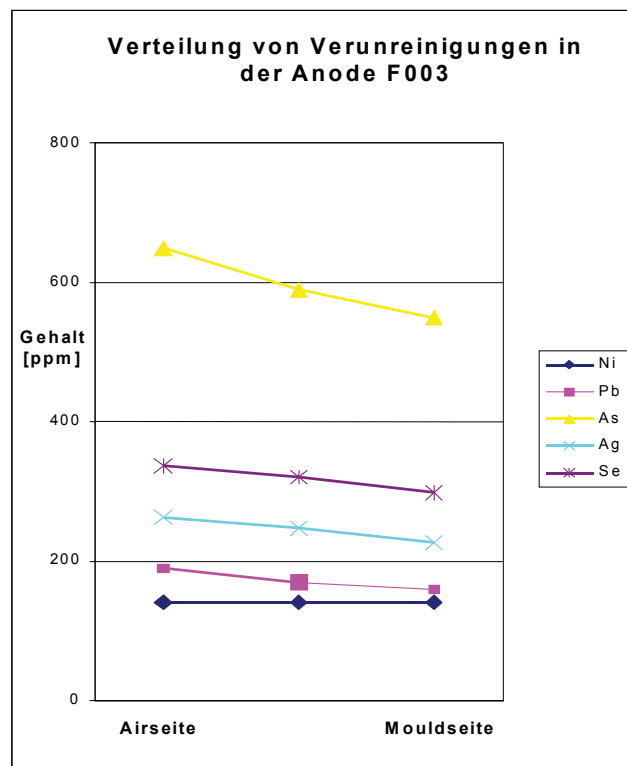


Abbildung 18: Verunreinigungen in der Anode F 003

Der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizient kennzeichnet definitionsgemäß das isotherme Konzentrationsverhältnis für zwei im Gleichgewicht befindliche Phasen.

Elemente der ersten Gruppe erhöhen den Schmelzpunkt von Kupfer und erhöhen den Verteilungskoeffizienten auf >1 . Zum zweiten Typ gehören die Elemente, die den Schmelzpunkt erniedrigen und einen Verteilungskoeffizient <1 besitzen. Die Elemente der dritten Gruppe besitzen eine sehr geringe Löslichkeit und daher einen Verteilungskoeffizienten von $\ll 1$.

Ist der Verteilungskoeffizient nahe bei eins, so erfolgt weder eine Anreicherung noch eine Abreicherung des Elementes in der Nähe der Erstarrungsfront. Bei Verteilungskoeffizienten von eins und kleiner erfolgt eine Anreicherung dieser Elemente.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von höheren Sauerstoffgehalten kommt es verstärkt zur Oxidbildung und zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Verunreinigungselemente, also zu qualitativ schlechteren Anoden.

Bei dem Vergleich der Resultate der Anodenanalysen und dem Verteilungskoeffizienten von Kupfer ist ein signifikanter Zusammenhang erkennbar. Zum Beispiel für Blei, Silber, Selen und Arsen ist der Verteilungskoeffizient kleiner als Eins. Das heißt, diese Elemente haben das Bestreben sich nicht mit dem Kupfer zu binden und zur Airseite zu gehen, welches in Abbildung 18, durch den Konzentrationsanstieg zur Airseite hin, gut zu sehen ist. Im Gegensatz dazu steht das Nickel, dessen

Verteilungskoeffizient größer als Eins ist und die Konzentration zur Mouldseite hin zunimmt.

Aus diesen Analysen kann auf die chemischen Unterschiede von Air- und Mouldseite einer Anode geschlossen werden, wie sie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurden.

In Tabelle 11 ist die Sauerstoffverteilung einer Anode der Qualität E dargestellt.

OU	1	2	3	4	5	6	7
O ₂ %	0.234	0.225	0.212	0.212	0.227	0.219	0.192

Tabelle 11: Sauerstoffgehalte von Air- zu Mouldseite der Anode E 003

Die Werte von 1 bis 7 beschreiben die Stelle an denen die Analysen durchgeführt wurden (siehe Abbildung 17). Der Analysewert 1 ist der Airseite und der Wert 7 der Mouldseite am nächsten. Die Werte zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration zur Airseite der Anode hin.

In Abbildung 19 sind die Analysewerte von Tabelle 11 dargestellt.

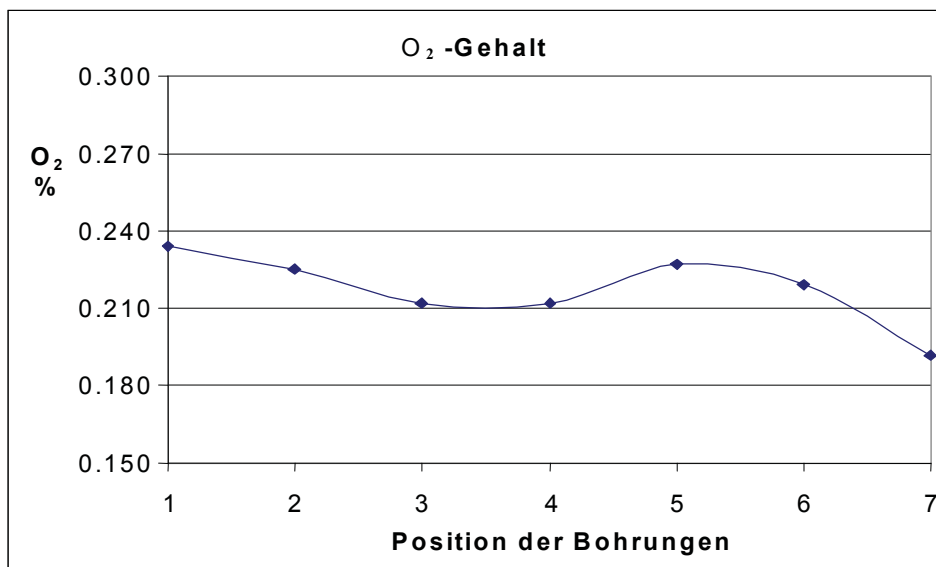


Abbildung 19: Sauerstoffkonzentration der Anode E 003 von Air- zu Mouldseite

Auch hier kann der Trend von Kapitel 2.2.1 bestätigt werden, dass die Sauerstoffkonzentration an der Airseite höher ist als jene an der Mouldseite.

3.2.3 Physikalische Qualität der Anoden

Die gelieferten Anoden wiesen schon optisch, sowohl in der Länge als auch in der Dicke große Unterschiede auf. Die Höhe der Anodenstreifen variierte zwischen 800 mm und 950 mm, die Dicke zwischen 35 mm und 55 mm.

3.2.3.1 Gewicht der Anoden

Die unterschiedlichen Abmessungen schlugen sich auch im Gewicht der Streifen nieder, wie Tabelle 12 zeigt.

Anode	Str.1 [kg]	Str.2 [kg]	Str.3 [kg]	Str.4 [kg]	Str.5 [kg]	Str.6 [kg]	Str.7 [kg]	Str.8 [kg]	Str.9 [kg]
A	42,5	42,95	42,65	45,15	44,45	43,6	43,2		
B	30,1	30,45	30,25	30	29,3	30,15	30,05	29,6	
C	37,20	35,90	36,80	37,00	36,15	35,75	35,35	36,75	36,25
D 1	42,00	41,35	41,15	41,05	41,90				
D 2	41,90	42,05	40,95	41,05	40,60	40,70	41,05	41,15	
D 3	37,20	38,10	40,95	41,75	42,35	42,90	42,55	39,60	
E	30,35	30,60	30,55	31,60	30,10	31,15	31,25	30,60	
F	40,50	41,70	41,70	40,25	38,70				

Tabelle 12: Gewicht der gelieferten Anodenstreifen

3.2.3.2 Rauheit der Anoden

Die Rauheit der Anoden verursacht durch Blasenbildung, Unebenheiten in der Gussform oder einfach nur Riefenbildung bei der Erstarrung wurde bei allen acht Anodenqualitäten gemessen. Der für die Kupferraffinationselektrolyse und somit auch für die Untersuchungen ausschlaggebende Wert ist die gemittelte Rauheit Rz. Sie ist definiert (nach DIN 4768) als Mittelwert der Rauheitskenngroße von fünf Bezugstrecken innerhalb einer Auswertlänge. Gemessen wurde mit einem, in Abbildung 20 gezeigten, selbst entworfenen und gebauten Messsystem.

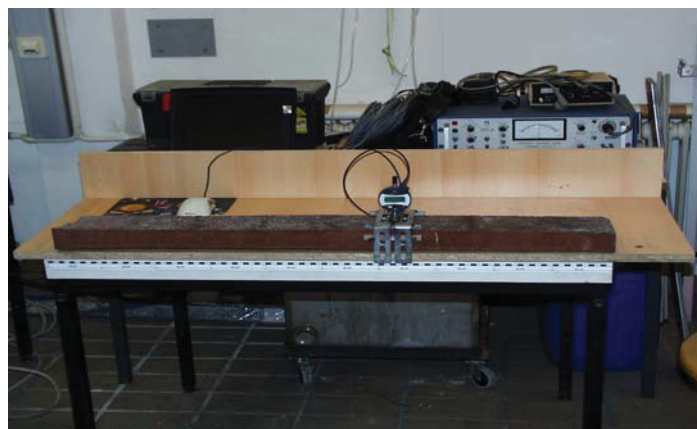


Abbildung 20: Rauheitsmesssystem

Ein Winkel dient als Führungsschiene auf dem Anodenstreifen. An diesem Winkel konnte an vier vorgegebenen Stellen eine Messuhr befestigt und somit die Rauheit der Anodenoberfläche an vier verschiedenen Breiten gemessen werden. Abbildung 21 zeigt schematisch die Anode mit den vier Messpunktzeilen bei 23 mm, 43 mm, 63 mm und 80 mm der Anodenbreite.

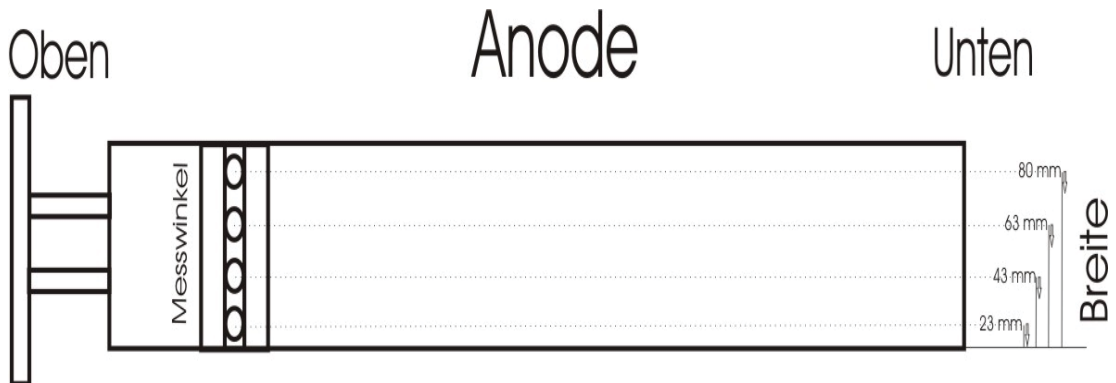


Abbildung 21: Lage der Vermessungspunkte der Rauheitsmessung

Um auch über die Länge des Anodenstreifens ein reproduzierbares Ergebnis zu gewährleisten, wurde an der Auflagefläche ein Messstreifen installiert mit deren Hilfe es nun möglich ist den Führungswinkel genau um 1 cm weiterzubewegen. Die dadurch erhaltenen Daten konnten auf Knopfdruck, mit Hilfe der digitalen Messuhr, elektronisch gespeichert werden.

Die Rauheit wurde sowohl auf der Airseite als auch auf der Mouldseite gemessen.

Als Beispiel für das Ergebnis der Rauheitsmessung ist in Abbildung 22 das Ergebnis der Rauheitsmessung des Anodenstreifens A005 dargestellt.

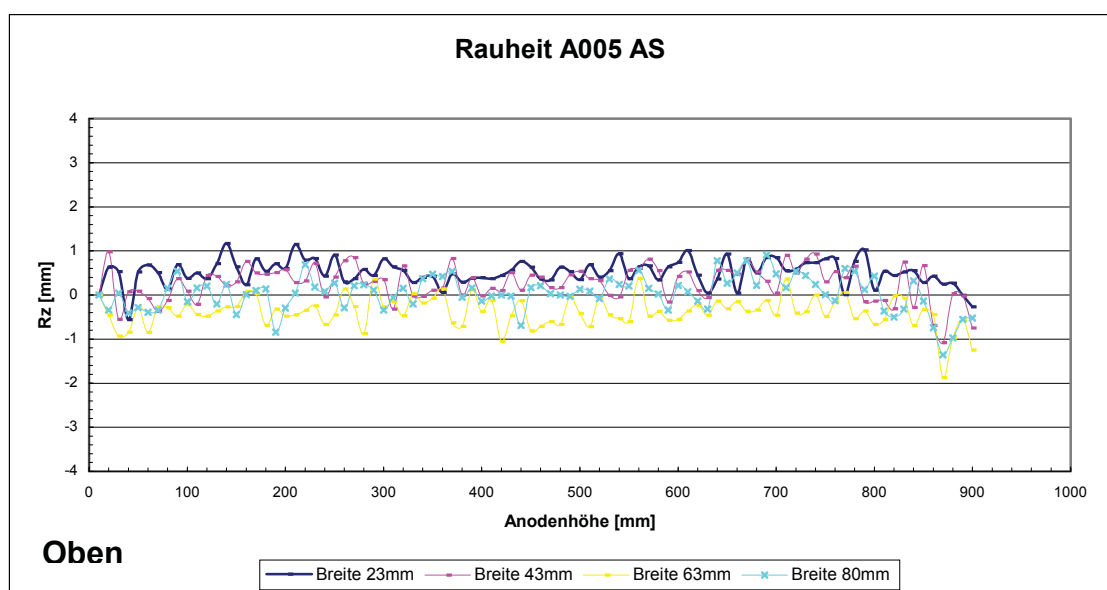


Abbildung 22: Rauheitsmessung des Anodenstreifens A005 AS

Gemessen wurde die Rauheit des Anodenstreifens immer von oben nach unten wie es aus Abbildung 22 ersichtlich ist. Das zugehörige Bild des Anodenstreifens ist in Abbildung 23 zu sehen.

Deutlich erkennbar handelt es sich um die Airseite einer Anode mit der dafür typischen wellenartig erstarrten Oberfläche. Die weißen Flecken und Punkte auf der Oberfläche lassen auf Reste von Schlicker schließen, wobei es sich im Falle der Qualität A um Bariumsulfat handelt.

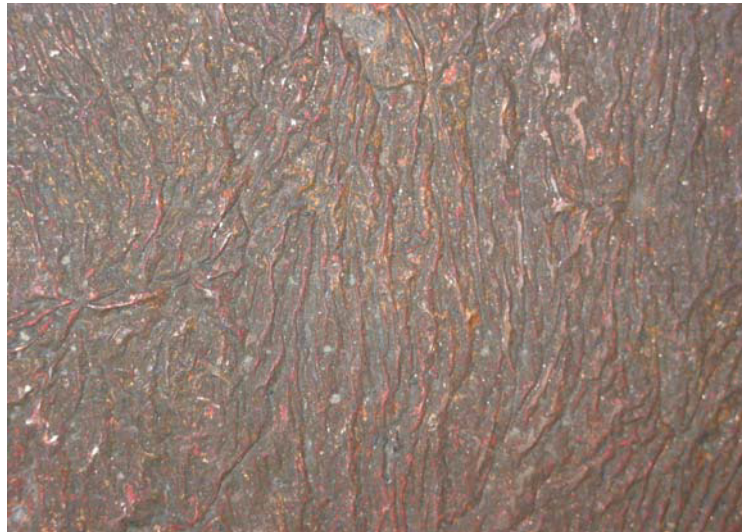


Abbildung 23: Airseite des Anodenstreifen A005

Aus der Messung ergibt sich ein Minimum von $-1,87$ mm und ein Maximum von $1,17$ mm. Somit hat die Oberfläche der Anode einen bis zu $3,04$ mm variierenden Abstand zur Kathode. Die Messungen haben gezeigt, dass die Rauheit auf der Mouldseite zumeist noch viel stärker ausgeprägt ist als auf der Airseite.

Abbildung 24 unterstreicht diese Behauptung und zeigt die gemessene Rauheit der Mouldseite des gleichen Anodenstreifen A005.

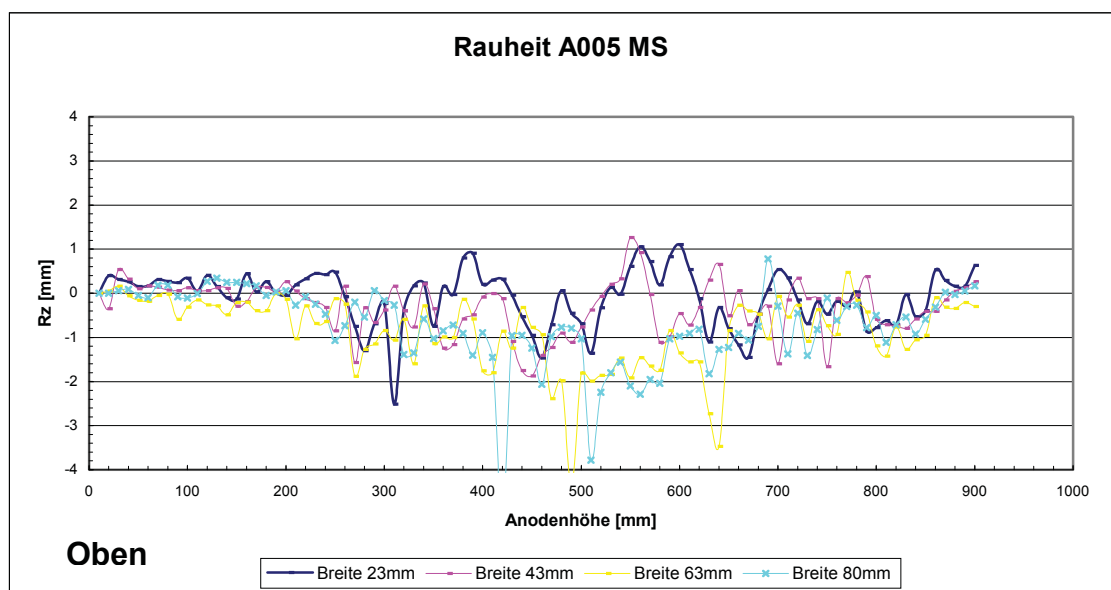


Abbildung 24: Rauheitsmessung des Anodenstreifens A005 MS

Abbildung 25 zeigt die Oberfläche des Anodenstreifens A005 MS, dessen Rauheitsmessung in Abbildung 25 dargestellt ist.



Abbildung 25: Mouldseite des Anodenstreifens A005

Am Anodenstreifen A005 ergibt sich auf der Mouldseite ein Minimum von $-5,13$ mm und ein Maximum von $1,26$ mm, was einem unterschiedlichen Abstand zur Kathode von $6,39$ mm entspricht.

Dieser Einfluss des Abstandes von Anode und Kathode während des Elektrolysebetriebes soll in den Versuchen untersucht werden. Ein geringerer Abstand an einer Stelle sollte dort durch die Erniedrigung des spezifischen Widerstandes (Kapitel 2.3) eine erhöhte kathodische Stromdichte hervorrufen. Genauso sollte durch eine Abstandsvergrößerung eine Verringerung der Stromdichte die Folge sein.

In Tabelle 13 sind die Mess- bzw. Mittelwerte der untersuchten Anodenstreifen zusammengefasst. Das Minimum beschreibt dabei die größte Vertiefung (Krater), das Maximum die größte Erhebung an der Oberfläche der Anode.

Die höchste Unebenheit aller Anodenoberflächen wies die Anodenseite A005 MS auf, gefolgt von D005 1 AS, wobei festgehalten werden muss, dass ein einziger Krater oder Blase bereits diese hohen Rz-Gesamtwerte ergeben könnte. Die geringsten Unebenheiten wurden an der Anodenseite des Streifens B003 MS und des Streifens D005 1 MS gemessen.

Bezeichnung- Anodenstreifen	Anodenseite	Min.[mm]	Max.[mm]	Rz-Gesamt [mm]
A005	AS	-1,87	1,17	3,04
	MS	-5,13	1,26	6,39
A006	AS	-1,06	1,43	2,49
	MS	-3,62	0,73	4,35
B003	AS	-2,21	1,91	4,12
	MS	-0,81	1,08	1,89
B004	AS	-1,53	3,81	5,34
	MS	-2,61	2,6	5,21
C008	AS	-2,87	1,09	3,96
	MS	-3,46	0,69	4,15
C010	AS	-2,02	0,86	2,88
	MS	-1,29	2,3	3,59
D005 1	AS	-3,37	2,32	5,69
	MS	-1,6	0,4	2
D006 1	AS	-2,45	1,6	4,05
	MS	-2,25	0,44	2,69
D006 2	AS	-2,33	2,21	5,54
	MS	-4,09	1,08	5,17
D007 2	AS	-2,2	1,75	3,95
	MS	-1,73	2,15	3,88
D007 2	AS	-0,78	1,49	2,27
	MS	-1,53	2	3,53
D008 3	AS	-0,98	1,2	2,18
	MS	-1,68	1,25	2,93
E001	AS	-1,21	1,86	3,07
	MS	-2,36	3,12	5,48
E002	AS	-1,19	1,39	2,58
	MS	-2,46	1,75	4,21
F001	AS	-1,55	1,46	3,01
	MS	-1,9	0,44	2,34

Tabelle 13: Ergebnisse der Rauheitsmessung

Da aber die für Qualitätsbetrachtungen einer Anode beide Seiten von Bedeutung sind müssen die Rauheit der Air- und Mouldseite gemeinsam betrachtet werden. Unter diesen Gesichtspunkten weisen die Anoden der Qualität D 3 die geringsten Unebenheiten auf, dicht gefolgt von den Anoden der Qualität F.

Nach diesen Messungen wiesen die größten Unebenheiten die Qualität D 2 und B auf. Bei diesen Anodenstreifen unterliegt die Dicke der Anode bereits einer Schwankung von mehr als ± 5 mm. Zum Vergleich die besten Qualitäten erreichen Schwankungen von $\pm 2 - 2,5$ mm. Die Folge auf die kathodische Stromdichteverteilung wird im Kapitel 3.4 näher beschrieben. Die Diagramme der Rauheitsmessungen aller untersuchten Anodenstreifen sind im Anhang unter Kapitel I nachzuschlagen.

3.2.4 Geometriebedingungen

Für die nachfolgend gezeigten Versuche wurden unterschiedliche Anordnungen der Elektroden gewählt. Es variierte sowohl der Abstand als auch die Lage zwischen Anode und Kathode zueinander.

Die Abmessungen der Anodenstücke und der Kathode sind in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt.

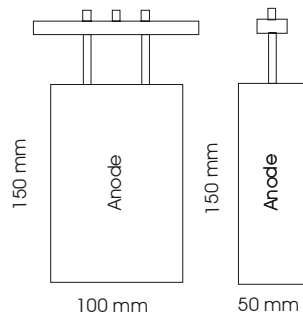


Abbildung 26: Anodenabmessungen

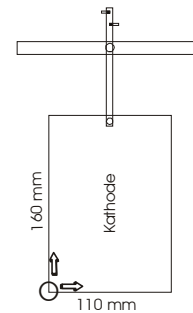


Abbildung 27: Kathodenabmessung

Die Anoden wurden immer senkrecht und zueinander parallel eingehängt. Der Abstand von Anodenfläche zu Anodenfläche betrug bei Versuchsbeginn immer 43 mm. Jeweils 20 mm zu jeder Kathodenfläche und 3 mm in der Mitte durch die Stärke des Kathodenbleches.

Während des Versuches wurde dieser Abstand natürlich kontinuierlich mehr, da die Anoden fortlaufend aufgelöst wurden und dadurch der Abstand von Anodenfläche zu Anodenfläche wuchs. Die Lage der Kathodenfläche zur Anodenfläche wurde je nach Geometriebedingung verändert. In den Abbildungen 28 bis 35 wird ein Überblick über die verschiedenen Geometriebedingungen und deren Abkürzungen gegeben. Diese Abkürzungen werden von hier an immer für die Beschreibung der Versuchsserien verwendet.

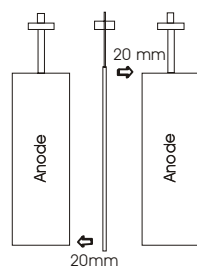


Abbildung 28: Geometriebedingung PS

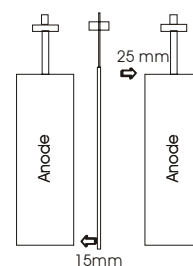


Abbildung 29: Geometriebedingung PD

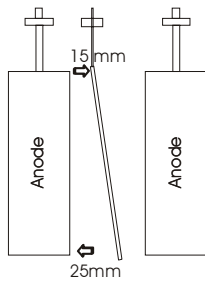


Abbildung 30: Geometriebedingung CT

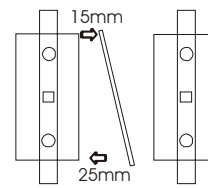


Abbildung 31: Geometriebedingung CL

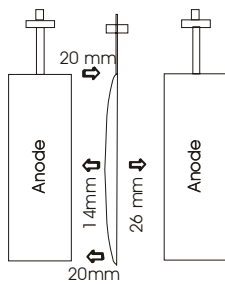


Abbildung 32: Geometriebedingung BT

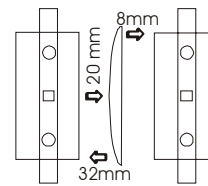


Abbildung 33: Geometriebedingung BL

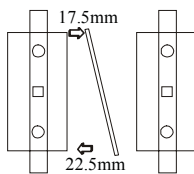


Abbildung 34: Geometriebedingung CLD

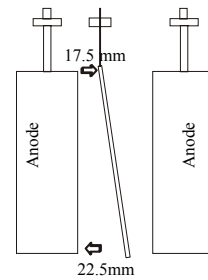


Abbildung 35: Geometriebedingung CTD

- PS : Kathode parallel mit gleichem Abstand
- PD : Kathode parallel mit verschiedenem Abstand
- CT : Kathode schräg von oben nach unten
- CL : Kathode schräg von links nach rechts
- BT : Kathode gebogen von oben nach unten
- BL : Kathode gebogen von links nach rechts
- CLD : Kathode schräg von links nach rechts mit anderem Abstand
- CTD : Kathode schräg von oben nach unten mit anderem Abstand

3.3 VERSUCHSABLAUF

Für die Versuche wurden 3 Anodenqualitäten herangezogen. Qualität „A“, „D 1“ und als Referenz reines Kathodenkupfer der Qualität „G“. Gestartet wurde mit der Qualität „A“. In der zweiten Versuchsserie wurde dann das reine Kathodenkupfer eingesetzt und die Qualität „D 1“ kam in der dritten Versuchsreihe zum Einsatz. Zuerst mussten die gelieferten Anodenstreifen auf eine für die Zellen maßgerechte Länge von 150 mm geschnitten werden. Anschließend wurden für die Aufhängung zwei Löcher gebohrt und mit einem Gewinde versehen, um diese in die Anoden einschrauben zu können. In Abbildung 36 sind die vorbereiteten Anodenstücke mit deren Aufhängung zu sehen. Die Bezeichnung besagt, dass die Anodenstücke vom Anodenstreifen 001 der Qualität A stammen. Die Nummer hinter dem Querstrich beschreibt um das wievielte Anodenstück von oben es sich nach dem Zerschneiden des Anodenstreifens handelt.



Abbildung 36: Anoden mit Aufhängung

Die Kathodenbleche wurden auf eine Größe von 160 x 100 mm geschnitten. Um gleichmäßige Oberflächen zu gewährleisten wurden die Kathodenflächen mit einer Edelstahlbürste gebürstet und anschließend poliert. Diese Maßnahme garantierte, vor allem bei mehrmaliger Verwendung der Kathodenbleche, dass die Flächen frei von Kupferresten oder anderen Verunreinigungen waren, sodass die Rauheit der Kathodenfläche von Versuchsreihe zu Versuchsreihe als gleich angesehen werden konnte.

Anschließend wurden die Seitenränder mit einem aufgeschnittenen Kunststoffrohr isoliert. Das untere Ende der Kathode wurde mit einer ca.

10 mm hohen Wachsschicht isoliert. Dafür wurde Wachs, welches in der Raffinationselektrolyse der Hütte Brixlegg Verwendung findet, in einem Kochtopf solange erhitzt bis es flüssig war. Anschließend wurde die Kathode in dieses flüssige Wachs getaucht. Die fertig isolierte Kathode wurde auf die Kathodenaufhängung montiert und gründlich mit Alkohol und destilliertem Wasser gereinigt. In Abbildung 37 ist eine fertig isolierte und einsatzbereite Kathode zu sehen, wie sie in den Versuchsserien verwendet wurde.



Abbildung 37: Isolierte Kathode

Für jede Versuchsserie mussten 30 l Standard-Elektrolyt hergestellt werden. Dazu wurde destilliertes Wasser in einem 4 l Becherglas auf einer beheizbaren Rührerplatte mit 95 – 96 %-iger Schwefelsäure versetzt. Anschließend wurden Nickel und Kupfersulfat zugesetzt und das Ganze so lange gerührt und erwärmt bis alle Zusätze in Lösung gegangen waren.

Das benötigte Nickel- und Kupfersulfat wurde auf einem Uhrglas mit einer Analysenwaage (Mettler P1200N, Toleranzbereich: $\pm 0,1$ g) eingewogen und anschließend in das Becherglas geleert. Die Menge der Zusätze wurde vorher stöchiometrisch berechnet. Mit dem Elektrolyt wurde dann der Elektrolyt-Vorratsbehälter befüllt und das gesamte Volumen am Schluss mit Cl dotiert (HCl). Das Gewicht der benötigten HCl wurde berechnet, mit Hilfe der spezifischen Dichte in ein Volumen umgerechnet und mit einer Pipette der Elektrolysezelle zugesetzt. Die Konzentration von Kupfer und H_2SO_4 wurde vor dem Start des Versuchs noch einmal titrimetrisch kontrolliert.

Die Anoden und die Kathoden wurden in die Zellen gehängt und gemäß der Geometrievorgabe für den Versuch eingerichtet.

Zuletzt wurde das Messsystem hinzugefügt, die Temperaturfühler, die Badspannungsmessung und die Kapillaren für die Polarisationsspannungsmessung eingerichtet.

Das Aufheizen des Elektrolyts im Vorratsbehälter erfolgte kontinuierlich in 10 – 15 °C Schritten pro Stunde.

Aus der schematischen Abbildung 38 kann man den Aufbau der gesamten Versuchsanlage erkennen.

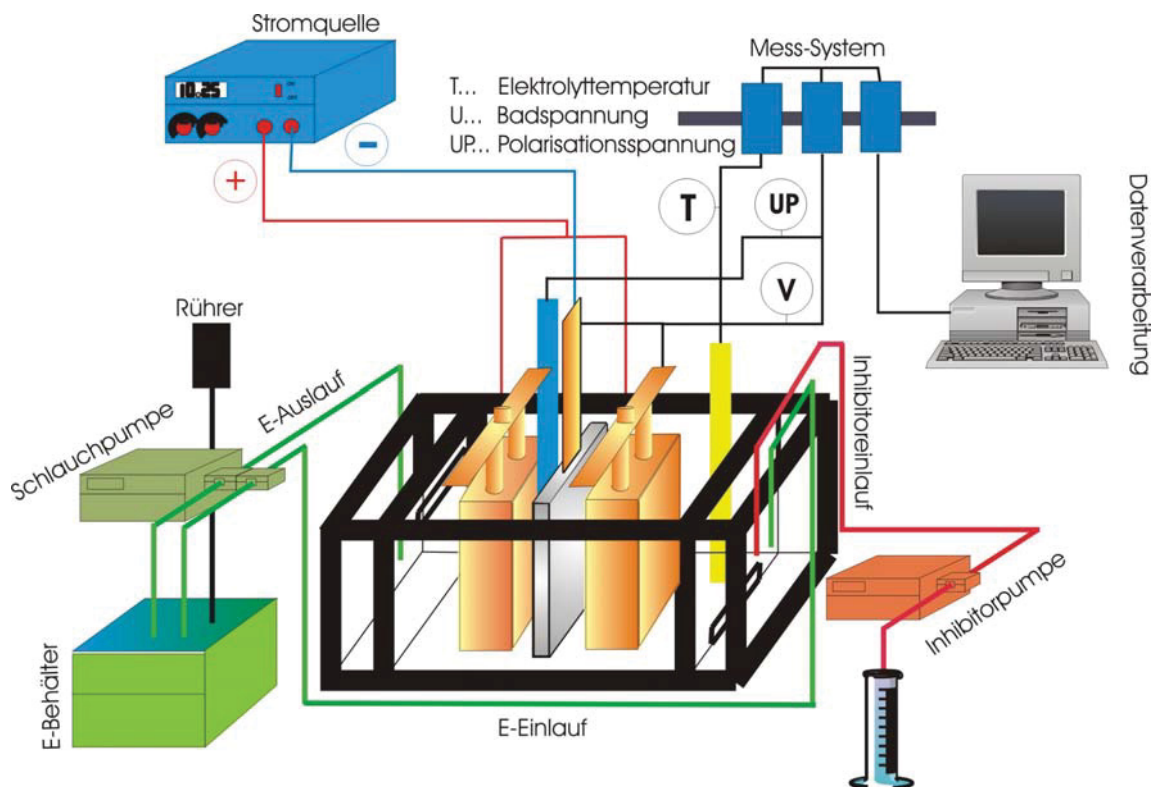


Abbildung 38: Schematische Darstellung der gesamten Versuchsanlage

Schließlich musste noch der Inhibitor vorbereitet werden, bevor der Versuch gestartet werden konnte. Das Gemisch aus Leim und Thioharnstoff hat die Funktion, den Kupferniederschlag auf der Kathode gleichmäßig glatt wachsen zu lassen.

Nach einer Quellzeit von 24 Stunden wurde Thioharnstoff zugegeben, das Gemisch auf 70 °C erwärmt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Die fertig gekochte Leim-Thioharnstoff-Wasser Mischung wurde in einen Messzylinder umgefüllt und mittels einer Ismatec Schlauchpumpe den Elektrolysezellen zugeführt. Die Menge an Leim und Thioharnstoff wurde auf 24 Stunden berechnet und das Volumen im Messzylinder so gewählt, dass die gesamte Menge in 24 Stunden den Elektrolysezellen zugeführt wurde.

Die Inhibitorzuführung wurde eine Stunde vor Versuchsbeginn gestartet, um eine gleichmäßige Verteilung des Inhibitors bei Versuchsbeginn in der Elektrolysezelle und an Anoden- und Kathodenflächen sicherzustellen. In

Abbildung 39 ist die Inhibitorzuführung mit der Ismatec-Schlauchpumpe und dazugehörigem Messzylinder zu sehen.

In Tabelle 14 sind die Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Standard-elektrolyten zusammengefasst.

Kupfer	H₂SO₄	Chlor	Leim	Thioharnstoff
[g/l]	[g/l]	[mg/l]	[g/t Kupfer]	[g/t Kupfer]
45	175	50	70	55
			[g/l Inhibitor]	[g/l Inhibitor]
			0,0293	0,0171

Tabelle 14: Versuchsbedingungen

Die Temperatur des Elektrolyten in der Elektrolysezelle betrug für alle Versuchsreihen 65 °C. Die Angabe 70 bzw. 55 g/t Kupfer bei der Konzentration von Leim und Thioharnstoff beziehen sich auf eine Tonne abgeschiedenes Kathodenkupfer. Umgerechnet auf die Abscheidung in den zwei Zellen ergab dies eine benötigte Menge an Leim von 0,0293 g und an Thioharnstoff von 0,0171 g in 24 Stunden. Diese Menge an Leim und Thioharnstoff wurde der Elektrolyse in einem Volumen von 1 l in 24 h zugeführt.



Abbildung 39: Inhibitorpumpe mit Messzylinder

3 - 4 Stunden nachdem die Elektrolyttemperatur 65 °C erreicht hatte, konnte der Versuch gestartet und der Strom eingeschaltet werden, da sich erst nach dieser Zeitspanne ein Gleichgewicht in der Temperaturverteilung einstellte und gleichbleibende Versuchsbedingungen garantiert werden konnten. Die Schwefelsäure und Kupferkonzentration wurden jeden Tag kontrolliert und bei Bedarf korrigiert. Diese kontinuierliche Kontrolle der Konzentrationen wurde auf Basis einer Säure-Basen Titration durchgeführt /8/.

3.4 VERSUCHSAUSWERTUNG

- Berechnung der einzustellenden Stromstärke bei den Versuchen

Die Versuche wurden mit jeweils 350 A/m^2 kathodischer Stromdichte gefahren. Geringfügige Schwankungen in der Eintauchtiefe der Kathoden und Anoden wurden durch die Anpassung der Stromstärke ausgeglichen und es konnte so eine konstante theoretische Stromdichte vorgegeben werden. Die Berechnung wird anhand des Versuches 7 erläutert.

Die aktive (eingetauchte) Fläche der Kathode betrug $1,386 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Da zwei aktive Flächen pro Zelle vorhanden sind, kommt man auf eine aktive Kathodenfläche pro Zelle von $2,772 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

Daraus folgt die einzustellende Stromstärke mit:

$$350 \text{ A/m}^2 \cdot 2,772 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 = 9,7 \text{ A.}$$

- Berechnung der theoretisch abscheidbaren bzw. lösbaren Masse in g, sowie die Menge an Leim und Thioharnstoff

Die Berechnung wird wiederum anhand des Versuches 7 erläutert. Es ergibt sich für die theoretisch abscheidbare Masse für eine Zelle in 24 Stunden nach Gleichung 1 folgender Wert:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,546 \text{ g} \cdot 9,7 \text{ A} \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s}} = 275,98 \text{ g}$$

Da wieder zwei Zellen in Serie betrieben werden kommt man auf $551,96 \text{ g/24h}$, das sind $22,9 \text{ g/h}$.

Die Menge an Leim wurde in diesem Versuch auf 53 g/t abgeschiedenes Kupfer, und die Menge an Thioharnstoff auf 31 g/t abgeschiedenes Kupfer, festgesetzt.

Daraus ergeben sich folgende Resultate:

Leim (24h):	0,0293 g
Thioharnstoff (24h):	0,0171 g

Da der Inhibitor in einem Liter destilliertem Wasser aufgelöst wurde, ergab sich eine Leim- bzw. Thioharnstoffkonzentration im Inhibitor von $0,0293$ bzw. $0,0171 \text{ g/l}$ destilliertem Wasser pro 24 Stunden.

Abbildung 40 zeigt die fertigen Elektrolyse-Kathoden nach einer Kathodenperiode von sechs Tagen. Auf den Kathodenflächen ist die verwendete Nomenklatur zu sehen, um die verschiedenen Kathoden zu unterscheiden. V2 bezeichnet die Versuchsserie und MS das sich die Kathode gegenüber der Mouldseite der Anode befand. Weiters zu sehen ist das Datum des Versuchsendes und I besagt aus welcher Zelle diese Kathode stammte.



Abbildung 40: Kathodenkupfer V2

Bei Versuchsende wurde der Strom abgeschaltet und die Inhibitorzuführung gestoppt. Die Kathodenbleche wurden aus den Zellen entfernt, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend gestrippt. Nun konnte die Masse des praktisch abgeschiedenen Kathodenkupfers bestimmt werden und in Kombination mit der theoretisch abgeschiedenen Masse der Wirkungsgrad bestimmt werden.

In den folgenden zwei Tabellen 15 und 16 sind die Parameter und Ergebnisse aller Versuche zusammengestellt. U ist die mittlere Badspannung, welche während des Versuchs im Elektrolysebad herrschte, I die Stromstärke, welche an der Stromquelle eingestellt wurde und t ist die Versuchsdauer.

Außerdem ist die aufgrund der Versuchsdauer errechenbare, theoretisch abscheidbare Menge an Kupfer, sowie die tatsächlich abgeschiedene Menge an Kathodenkupfer angegeben. Weiters ist noch der Wirkungsgrad (η) und der spezifische Energiebedarf aufgelistet.

V	Qual.	Zelle	Geometrie	I	t	m _{theo.}	m _{pract.}	η	E _{spez.}
				[A]	[h]	[g]	[g]	[%]	[kWh/t _{Cu}]
1	A	I	PS	5.4	168	1075.49	1058.83	98.45	99
	A	II	PS	5.4	168	1075.49	1057.26	98.30	92
2	A	I	PS	10.8	138	1766.87	1718.89	97.28	172
	A	II	PS	10.8	138	1766.87	1720.65	97.38	171
3	A	I	CL	10.8	87.5	1120.3	1118.27	99.82	154
	A	II	CT	10.8	87.5	1120.3	1107.93	98.90	140
4	A	I	CLD	10.2	167	2019.39	1992.4	98.66	180
	A	II	CTD	10.2	167	2019.39	1990.1	98.55	171
5	A	I	PD	9.7	168.1	1933.04	1885.07	97.52	182
	A	II	PD	9.7	168.1	1933.04	1883.13	97.42	147
6	A	I	BL	9.7	131.1	1507.56	1532.14	101.63	191
	A	II	BT	9.7	131.1	1507.56	1519.06	100.76	103
7	G	I	BL	9.7	161.75	1860.02	1777.38	95.56	124
	G	II	BT	9.7	161.75	1860.02	1777.85	95.58	124
8	G	I	PS	9.7	164.83	1895.44	1868.3	98.57	161
	G	II	PD	9.7	164.83	1895.42	1867.88	98.55	143
9	G	I	CL	9.7	139	1598.42	1583.79	99.08	167
	G	II	CT	9.7	139	1598.42	1584.34	99.12	166
10	D1	I	PS	9.7	118.5	1362.68	1313.98	96.43	175
	D1	II	BL	9.7	118.5	1362.68	1311.65	96.26	167
11	D1	I	PS	9.7	89.75	1032.07	1018.72	98.71	188
		II	BL	9.7	58	666.97	657.65	98.60	94

Tabelle 15: Parameter und Ergebnisse der Versuche

Die Versuche 1 bis 3 wurden mit der Leimmenge 70 g/t und der Menge an Thioharnstoff von 55 g/t_{abg Cu} gefahren. Dies entspricht bei der zugeführten Menge an Inhibitor von 1 Liter pro 24 Stunden einer Konzentration von 0,0387 g Leim und 0,0303 g Thioharnstoff pro Liter.

Ab Versuch 4 wurde die Leimkonzentration auf 53 g/t_{abg Cu} und die Thioharnstoffkonzentration auf 31 g/t_{abg Cu} gesenkt (Leim: 0,0293 g/l, Thioharnstoff: 0,0171 g/l). Der Grund lag an der verstärkten Riefenbildung an den Kathodenflächen, welches auf zu hohe Leim bzw. Thioharnstoffkonzentrationen schließen lässt.

Die Menge an Leim und Thioharnstoff lag weiterhin im vorgeschriebenen Bereich der „Sponsor Group“.

Die in Tabelle 16 angeführte Badspannung (U) und die kathodische Polarisationsspannung (UP) sind Mittelwerte über die gesamte Versuchsdauer. Die Badspannung wurde in allen Versuchen zwischen der rechten Anode und der Kathodenfläche gemessen (Abbildung 13). Dies entspricht den Flächen B und D nach Abbildung 14.

V	Qual.	Zelle	Theo. Stromdichte [A/m ²]	Aktive Fläche [m ²]	U [V]	UP [V]
1	A	I	175	0,0297	0,116	0,037
	A	II	175	0,0297	0,107	0,049
2	A	I	350	0,0274	0,198	0,043
	A	II	350	0,0274	0,197	0,061
3	A	I	350	0,031	0,182	0,045
	A	II	350	0,031	0,164	0,056
4	A	I	350	0,0299	0,210	0,052
	A	II	350	0,0291	0,200	0,055
5	A	I	350	0,0278	0,210	*
	A	II	350	0,0278	0,170	*
6	A	I	350	0,0284	0,230	*
	A	II	350	0,0284	0,120	*
7	G	I	350	0,0272	0,140	*
	G	II	350	0,0272	0,140	*
8	G	I	350	0,0268	0,188	0,025
	G	II	350	0,0268	0,167	0,036
9	G	I	350	0,0276	0,196	0,061
	G	II	350	0,0276	0,195	0,051
10	D1	I	350	0,0278	0,200	0,052
	D1	II	350	0,0278	0,190	0,074
11	D1	I	350	0,0278	0,220	0,036
	D1	II	350	0,0278	0,110	0,039

Tabelle 16: Parameter und Ergebnisse der Versuche

In denen mit * gekennzeichneten Feldern konnte der Messwert aufgrund technischer Probleme nicht ermittelt werden. Die Badtemperatur wurde mittels Computersteuerung in beiden Zellen über die gesamte Versuchsdauer im Bereich von 65 ± 2 °C gehalten.

Bis auf Versuch 1 (175 A/m^2) wurden alle Experimente mit einer theoretisch eingestellten Stromdichte von 350 A/m^2 durchgeführt. Diese Höhe der Stromdichte wurde von den Firmen der Sponsor Group vorgegeben.

Aus Tabelle 17 ist zu erkennen, dass die Experimente mit drei verschiedenen Anodenqualitäten durchgeführt wurden, um mögliche Auswirkungen der Anodenverunreinigungen auf die kathodische Stromdichte zu untersuchen. Die Anoden wurden bis auf eine Ausnahme (V5 II) nur bis zur zweiten Kathodenreise verwendet, um vergleichbare Rahmenbedingungen zu schaffen.

Im nächsten Schritt wurden aus jeder Kathodenfläche 18 Stücke mit $10 \times 10 \text{ mm}$ herausgeschnitten um die Stromdichteverteilung über die Kathodenfläche zu bestimmen. Geschnitten wurden die Kathodenflächen mittels eines Hochdruck-Wasserstrahls (Böhler Hochdrucktechnik). Die Lage der herausgeschnittenen Stücke ist der schematischen Abbildung 41 zu entnehmen /17/.

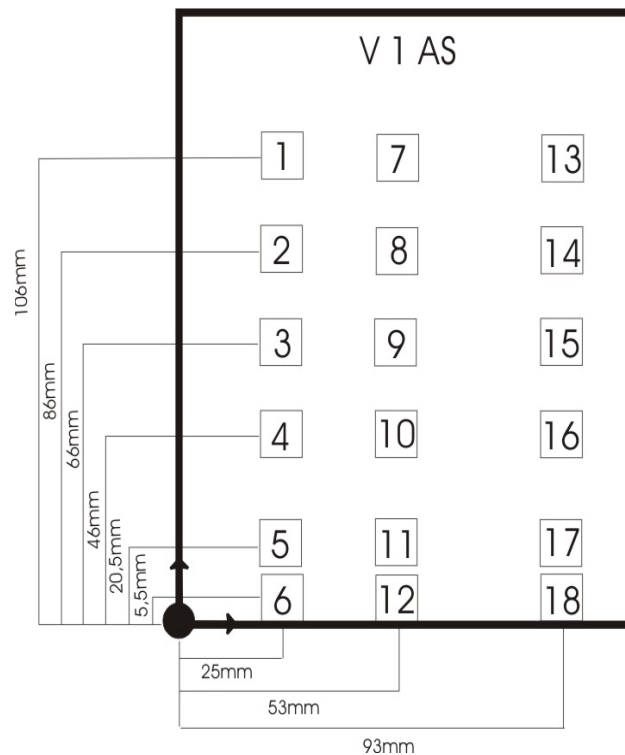


Abbildung 41: Lage der herausgeschnittenen Kupferstücke

Abbildung 41 zeigt, dass die unterste Reihe der herausgeschnittenen Kupferstücke (6, 12, 18) bis auf 0,5 mm an die untere Kathodenkante heranreicht. Trat bei der Versuchsdurchführung eine zu starke Wulstbildung auf, wurden diese Teile der Kathodenfläche (Kupferstücke) bei der Auswertung außer Acht gelassen.

Um von der eingestellten Stromstärke auf die tatsächliche Stromdichte, welche auf die jeweilige Kathodenfläche wirkte zurückzurechnen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Berechnung der tatsächlichen Stromdichte anhand des Versuches 7 und des Kupferstückes 432

Daten des herausgeschnittenen Kupferstückes:

A	=	$1,029864 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
M	=	5,9383g
T	=	567900s

Die Stromdichte ergibt sich aus der Formel nach Gleichung 1.

$$I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} = 3,175 \cdot 10^{-2} \text{ A / Stück}$$

Auf 1 m^2 zurückgerechnet ergibt sich die tatsächliche Stromdichte auf dem Kathodenausschnitt.

$$I = 3,175 \cdot 10^{-2} \text{ A} / 1,029864 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 308,29 \text{ A/m}^2$$

Abbildung 42 zeigt die Rückseite einer geschnittenen Kathode. Zu sehen ist wieder die Beschriftung der Kathodenfläche sowie die Nummerierung der einzelnen Kupferstücke. Außerdem ist die Wulstbildung an der Seiten- und an der Unterkante der Kathode zu sehen. Der Grund ist im Flächenverhältnis von Anoden zu Kathode zu suchen, welches durch die Abmessungen der Zelle vorgegeben waren und in der vorliegenden Arbeit nicht verändert werden konnte.

Diese Isolierung bestand aus einem aufgeschnittenem Kunststoffrohr, wobei am unteren Ende der Kathode diese Isolierung zusätzlich mit einer Wachsschicht verstärkt wurde.



Abbildung 42: Rückseite einer geschnittenen Kathode

Alle herausgeschnittenen Kupferstücke mussten nun mit einer Mikrometerschraube vermessen und mittels einer Analysenwaage gewogen werden. Auf diese Weise konnte auf die tatsächliche kathodische Stromdichte, die direkt an dieser Fläche wirkte zurückgerechnet werden.

Im folgenden werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen aufgeführt.

Die Geometriebedingungen können grob in 3 Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe mit der Kathode parallel zu den Anoden, die zweite mit schräg eingehängten Kathoden und die dritte Gruppe mit gebogenen Kathoden. Die genauen Abstandsverhältnisse der Elektroden können in Kapitel 3.2.2 nachgeschlagen werden.

3.4.1 Parallele Kathoden (gleicher Abstand, PS)

Die Versuche mit diesen Geometriebedingungen wurden in den Versuchsreihen 1,2 und 5 mit der Qualität A, in Versuchsreihe 8 mit der Qualität G und in Versuchsreihe 10 und 11 jeweils in der ersten Zelle mit der Qualität D1, durchgeführt.

In Abbildung 43 ist die Anordnung der Elektroden für diese Versuchsreihen dargestellt.

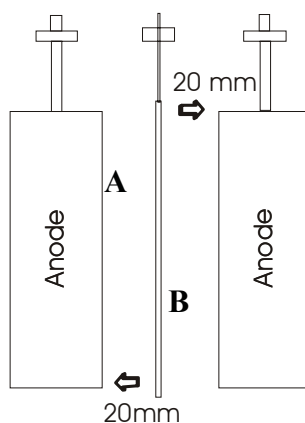


Abbildung 43: Geometriebedingung PS

Die Buchstaben A und B bezeichnen die Kathodenfläche um sie bei den nachfolgenden Betrachtungen leichter benennen zu können. Weiters ist hier zu bemerken, dass die Kathodenfläche A immer einer Anodenairseite und die Kathodenfläche B immer einer Anodenmouldseite gegenüberlag. Die Abbildung 44 zeigt als Beispiel eine der produzierte Kathodenflächen.



Abbildung 44: Kathodenkupfer V2 II MS (B)

Die Kathodenfläche stammt aus der Versuchsreihe 2 aus der Elektrolysezelle II. Ihr gegenüber lag eine Anoden-Mouldseite. Nach Abbildung 43 war diese Kathodenfläche auf der Seite B eingehängt.

Die Laufzeit betrug für diesen Versuch 138 Stunden, wobei als Anode die Qualität A verwendet wurde.

Nach Auswertung aller geschnittenen Stücke und Berechnung der Stromdichten ergaben sich folgende Höhen- und Breitenverteilungen der kathodischen Stromdichte (Abbildung 45 und 46)

Höhenverteilung:

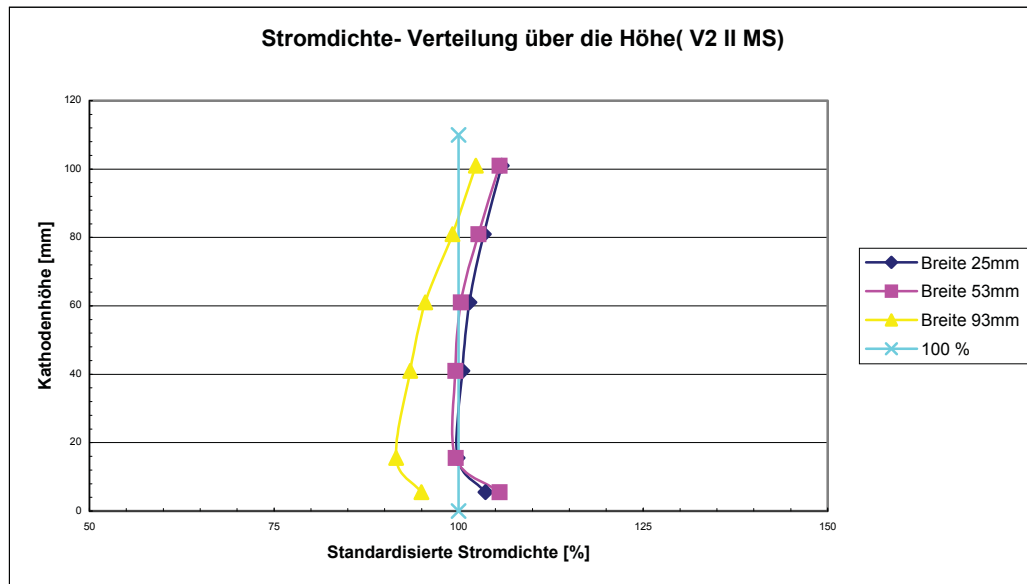


Abbildung 45: Stromdichte Verteilung parallele Elektroden, B

Um die einzelnen Kathodenflächen vergleichen zu können wurden die Diagramme der kathodischen Stromdichteverteilung standardisiert. Das heißt als Bezugspunkt wurde immer 100 % (eingestellt kathodische Stromdichte) gewählt und alle Stromdichte Erhöhungen oder Erniedrigungen auf diesen Wert bezogen.

Wie aus Abbildung 45 zu erkennen ist, liegt das Minimum der Stromdichte bei der Breite von 91 mm am unteren Ende der Fläche und beträgt 91,5 % der standardisierten Stromdichte. Das Maximum liegt bei der Breite von 51 mm mit dem Wert von 105,5 % ebenfalls am unteren Ende. Daraus ergibt sich eine Schwankung der Stromdichte von bis zu 14 %.

Um die Versuchsergebnisse durch die entstandene Wulst nicht zu verfälschen, wurden die unteren 15 mm der Kathodenfläche für die Auswertung nicht berücksichtigt (Stücke 6, 12, 18 nach Abbildung 41).

Breitenverteilung:

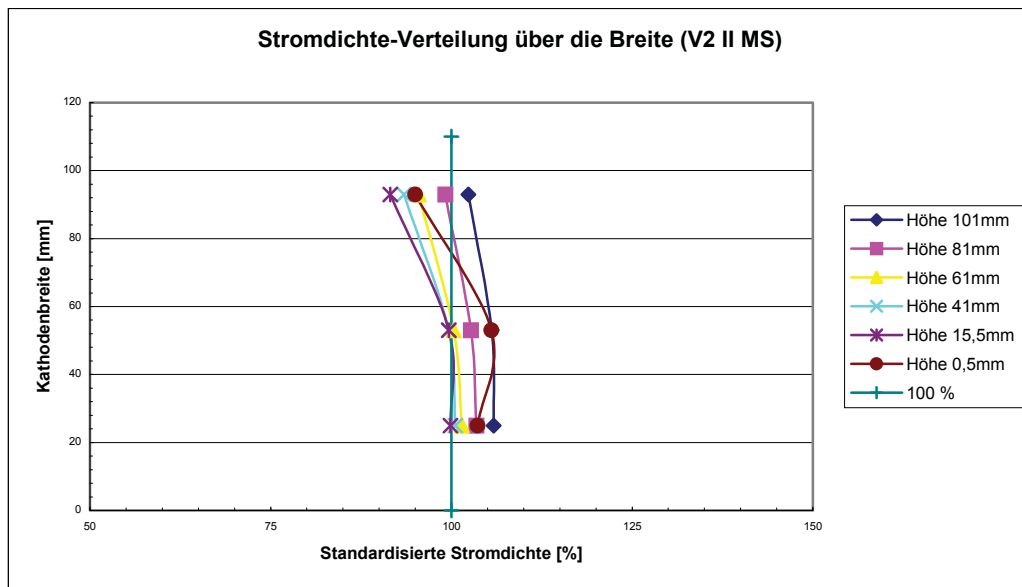


Abbildung 46: Stromdichte Verteilung parallele Elektroden, B

In Abbildung 45 ist gut zu sehen wie die Stromdichte auf der Fläche der Kathode von oben nach unten abnimmt und erst am unteren Ende wieder stark ansteigt. Die Ursache dieser Schwankung kann an Unebenheiten auf der Anode aber auch an der entstandene Wulst am unteren Ende der Kathode liegen. Außerdem weisen die verwendeten Anodenstücke Unebenheiten auf, welche die Elektrodenabstände und somit auch direkt die kathodische Stromdichte beeinflussen. Auch in Abbildung 46 kann man sehr gut die höchsten Stromdichten am oberen und unteren Ende der Kathode erkennen.

- Einfluss der eingestellten Stromstärke auf die kathodische Stromdichte

Die Versuchsreihe 1 wurde mit einer Stromdichte von 175 A/m^2 , die Versuchsreihe 2 mit 350 A/m^2 gefahren. In beiden Versuchen wurde die Anodenqualität A verwendet. Abbildung 47 zeigt die kathodische Stromdichteverteilung über die Kathodenhöhe beider Versuche im Vergleich. Als Bezugsstromdichte (100 %) diente der Mittelwert beider Versuche von $262,5 \text{ A/m}^2$. Es ist gut zu erkennen, dass die gewählte Stromdichte keinen signifikanten Einfluss auf die kathodische Stromdichteverteilung ausübt, denn beide Stromdichteverteilungen zeigen den gleichen Trend. Nur der absolute Betrag ändert sich proportional mit der gewählten Stromstärke.

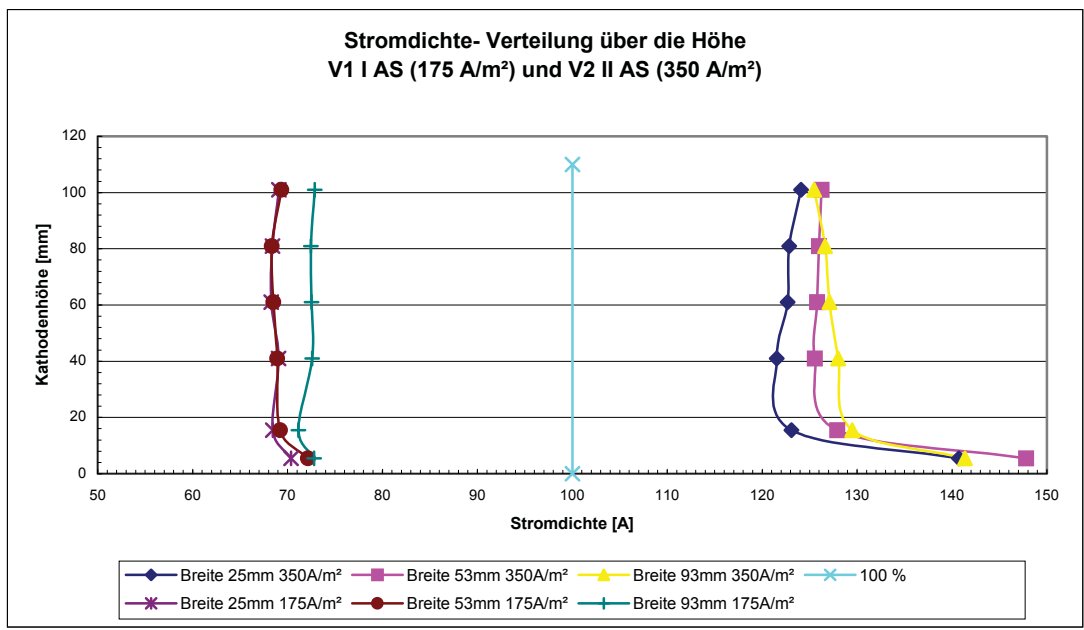


Abbildung 47: Einfluss der Stromstärke

Abbildung 47 zeigt auf der linken Seite den Versuch 1 (175 A/m²) und rechts Versuch 2 (350 A/m²). Bei Versuch 1 ergibt sich eine Schwankung der kathodischen Stromdichte von 4,2 %, bei Versuch 2 von 6,5 % über die Kathodenfläche. Abbildung 48 vergleicht die zwei Versuche miteinander.

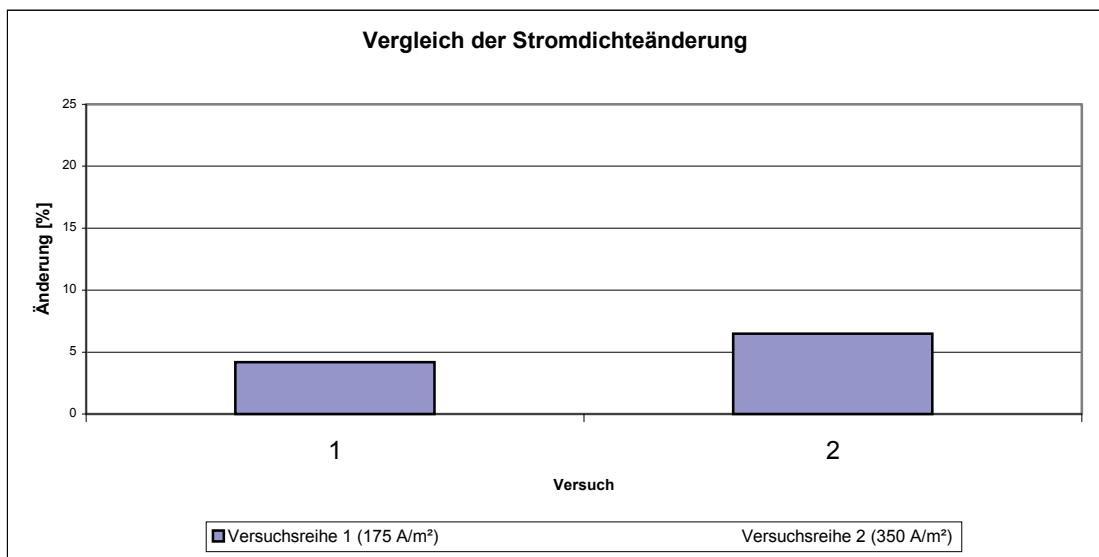


Abbildung 48: Vergleich V1 und V2

Abbildung 48 zeigt keinen gravierenden Unterschied in der Schwankung der kathodischen Stromdichte über die Kathodenfläche, egal ob der Versuch mit 175 A/m² oder mit 350 A/m² gefahren wurde.

- Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichte

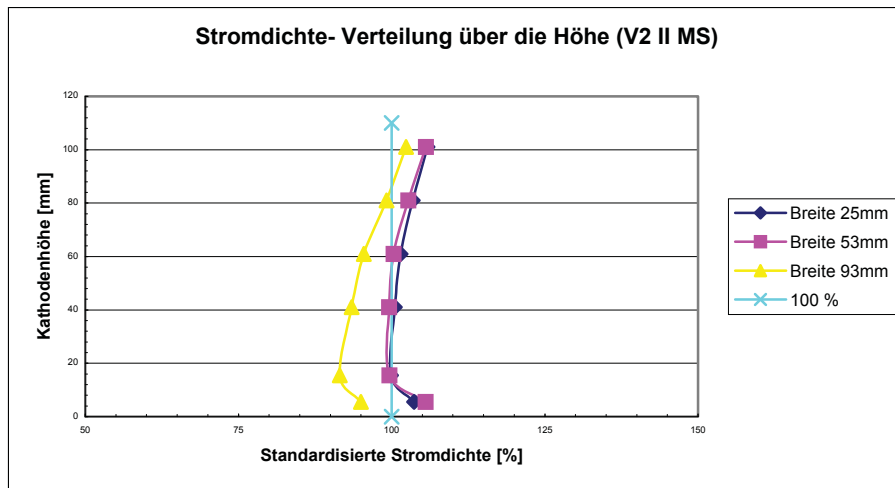


Abbildung 49: Anodenqualität A

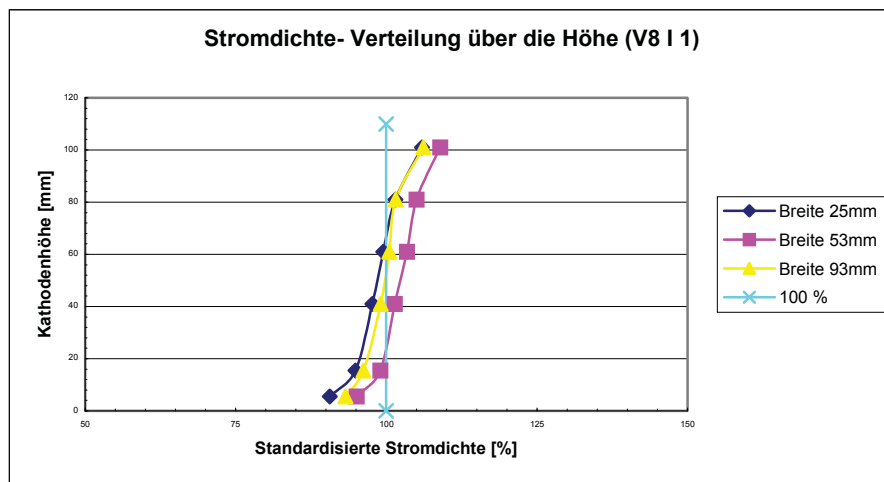


Abbildung 50: Anodenqualität G

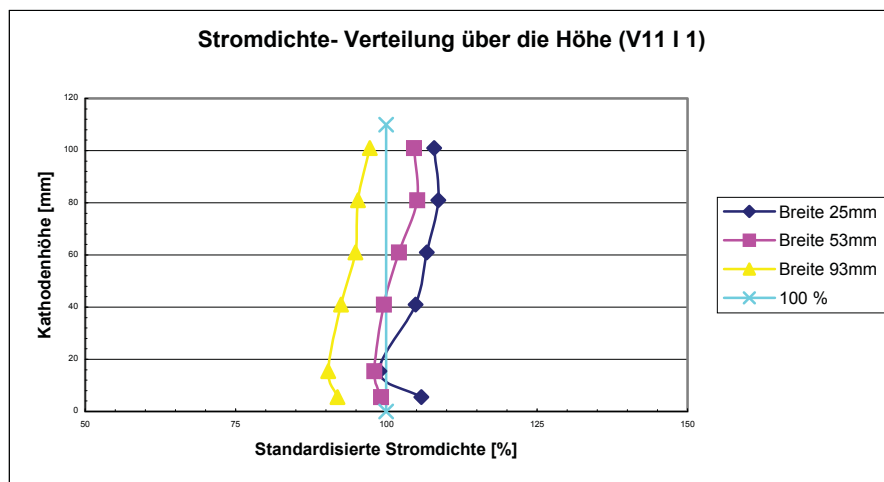


Abbildung 51: Anodenqualität D1

Aus den Abbildungen 49 bis 51 kann man gut erkennen, dass trotz verschiedener verwendeter Anodenqualitäten, die Auswertungen der Stromdichteverteilung bei allen Versuchsreihen den gleichen Trend aufweisen und kein signifikanter Unterschied zwischen den Qualitäten auffällt. In Abbildung 52 wird dieses Ergebnis noch einmal graphisch unterstrichen.

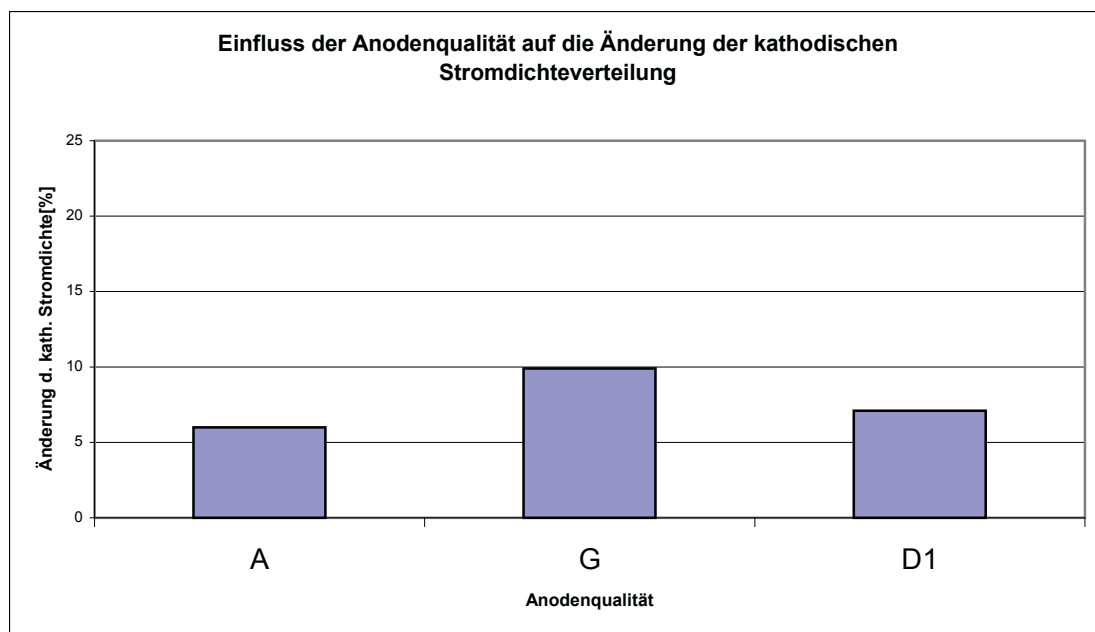


Abbildung 52: Einfluss der Anodenqualität

Für die Versuchsreihen mit parallel eingehängten Kathoden (gleicher Abstand) kann daher gesagt werden, dass die chemische Anodenqualität eine untergeordnete Rolle im Einfluss auf die kathodische Stromdichteverteilung spielt.

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der Versuche mit den Geometriebedingungen PS zusammengefasst.

Versuch	Qualität	Stromdichte [%]	Δ [%]
1 I AS	A	97,7 - 103,8	6,1
1 I MS	A	98,0 - 102,7	4,7
1 II AS	A	97,1 - 101,6	4,5
1 II MS	A	95,7 - 100,9	5,2
2 I AS	A	96,9 - 103,5	6,6
2 I MS	A	98,3 - 103,3	5
2 II AS	A	94,7 - 100,9	6,2
2 II MS	A	99,6 - 105,6	6
8 I 1	G	96,2 - 106,1	9,9
8 I 2	G	97,2 - 105,7	8,5
11 I 1	D1	98,0 - 105,1	7,1
11 I 2	D1	95,8 - 104,3	8,5

Tabelle 17: Gesammelte Ergebnisse der Versuche mit parallelen Kathoden

3.4.2 Parallele Kathoden (ungleicher Abstand, PD)

In Versuchsreihe 8 wurde der Abstand in Zelle II von Kathode zu Anode unsymmetrisch aufgeteilt. Er betrug von der linken Anode zur Kathodenfläche 15 mm und von der rechten Anode zur Kathode 25 mm (Abbildung 53).

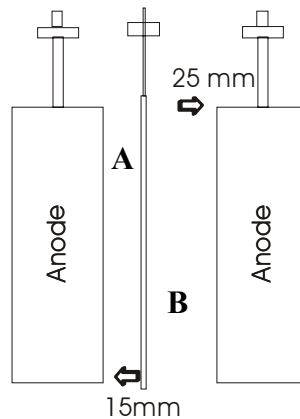


Abbildung 53: Parallele Kathoden PD

In Abbildung 54 ist die Kathodenfläche mit dem Abstand zur Anode von 15 mm und in Abbildung 55 die Kathodenfläche mit dem Abstand von 25 mm dargestellt. In beiden Fällen ist ein gleichmäßiger Kupferniederschlag erkennbar. Optisch kann kein Einfluss des Abstandes auf die Abscheidung erkannt werden.



Abbildung 54: Abstand 15 mm, A



Abbildung 55: Abstand 25 mm, B

Abbildung 56 zeigt die kathodische Stromdichteverteilung der Kathodenfläche mit einem Abstand der Elektrodenflächen von 15 mm. Wieder ist zu erkennen, dass die Stromdichteverteilung den gleichen Trend wie mit dem Abstand von 20 mm aufweist.

Höhenverteilung:

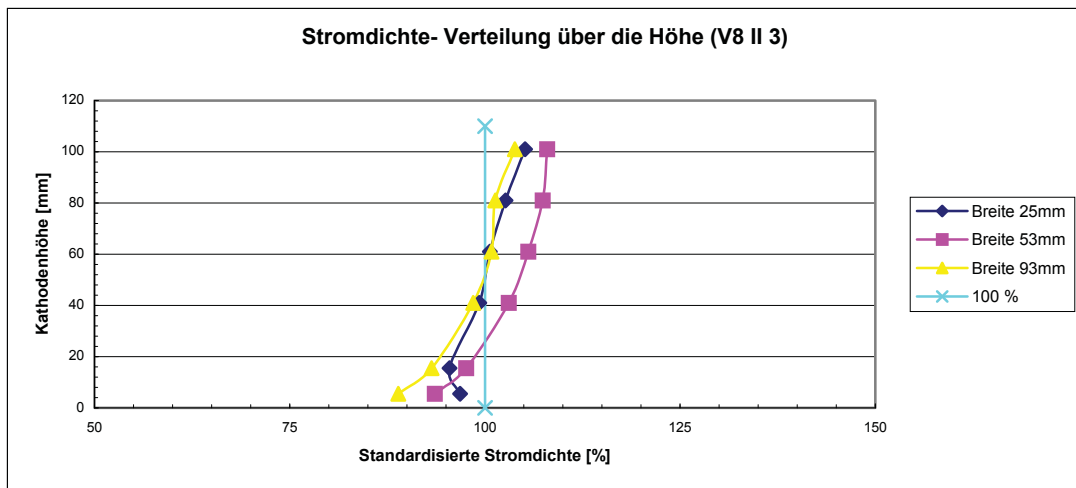


Abbildung 56: Parallel, Abstand 15 mm

Abbildung 57 zeigt die Stromdichteverteilung der Kathodenfläche mit dem Elektrodenabstand von 25 mm.

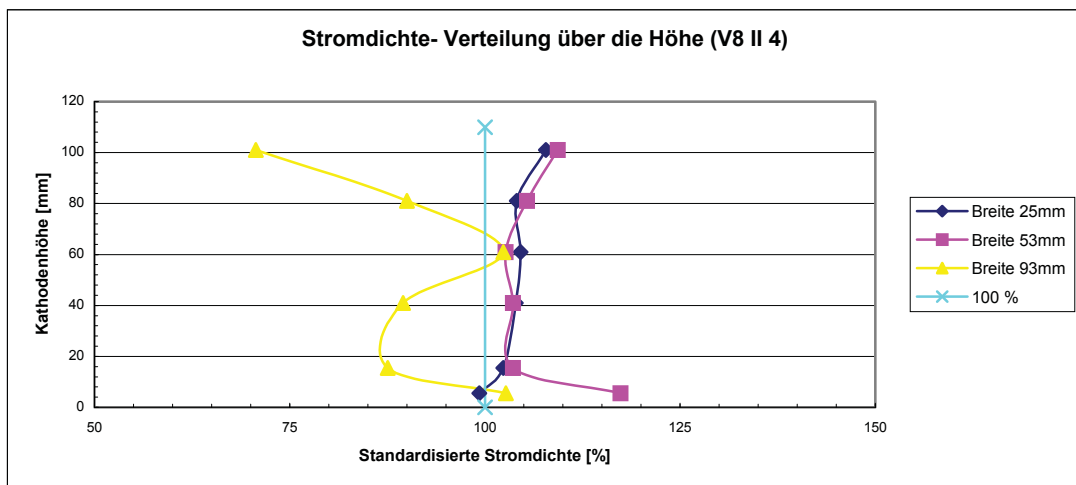


Abbildung 57: Parallel, Abstand 25 mm

Wenn man das Foto in Abbildung 55 mit der Darstellung der kathodischen Stromdichteverteilung in Abbildung 57 vergleicht ist sehr gut zu erkennen, wie durch Dendritenwachstum, an der rechten und an der unteren Seite der Kathodenfläche die Auswertung der Stromdichtekurve (Breite 93 mm) beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurden die Werte dieser Kathodenbreite nicht in die Auswertung eingebunden.

Wieder ist auffallend, dass die Abstandsänderung der Elektroden keinen Einfluss auf die Form der Stromdichtekurve über die Kathodenfläche nimmt.

Sehr wohl wird aber der absolute Betrag der Stromdichte verändert, wenn sich der Elektrodenabstand verändert.

In Abbildung 58 ist sehr gut zu sehen, dass der absolute Betrag der Stromdichte über die gesamte Kathodenfläche, wenn der Abstand von 15 mm auf 25 mm vergrößert wird, im Durchschnitt um 27,7 % abnimmt.

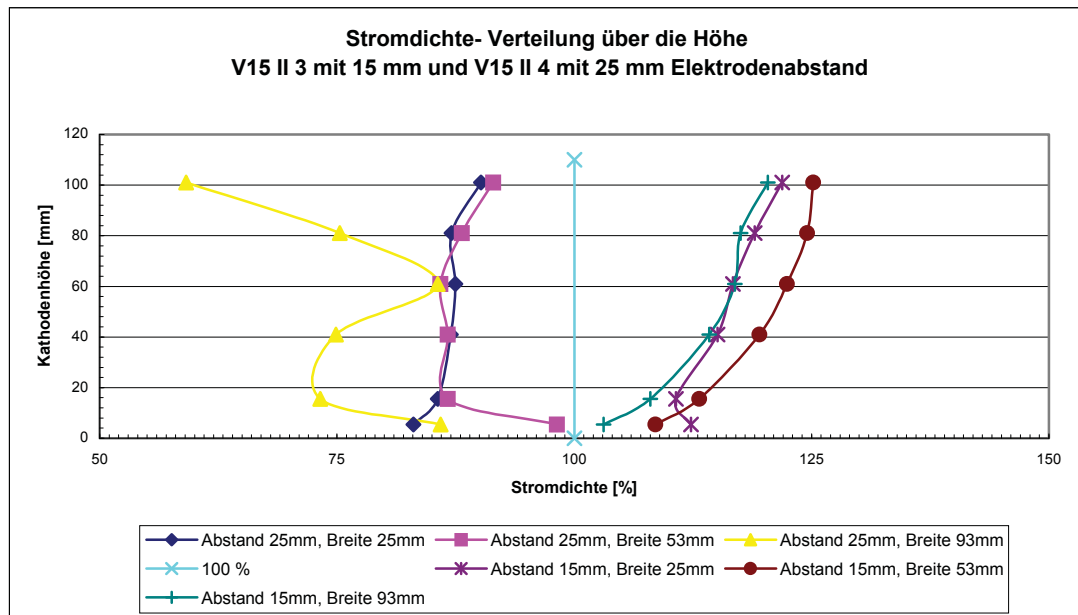


Abbildung 58: Stromdichte mit unterschiedlichem Elektrodenabstand

Auch hier wurde die Stromdichte auf einen Abstand von 20 mm (100 %) standardisiert um den direkten Vergleich und somit den Einfluss der Abstandsänderung auf die kathodische Stromdichteverteilung sichtbar zu machen.

- Einfluss des Abstandes auf die kathodische Stromdichteverteilung

In Tabelle 18 ist das Ergebnis des Versuches V8 II mit unterschiedlichem Elektrodenabstand in einer Zelle zusammengestellt.

Versuch	Qualität	Geometrie	Stromdichte [%]	Δ [%]
8 II 1	G	PD	95,4 – 107,9	12,5
8 II 2	G	PD	99,3 – 109,3	10,0

Tabelle 18: Ergebnisse parallele Kathoden (ungleicher Abstand)

Wieder muss festgestellt werden, dass der Elektrodenabstand wohl auf den Betrag der kathodischen Stromdichte, nicht aber auf die Verteilung über die Kathodenfläche Einfluss nimmt.

Abschließend muss zu den Versuchsreihen mit parallel eingehängten Kathoden folgende Bemerkungen gemacht werden. Es konnte kein Einfluss der Anodenqualität und der gefahrenen Stromdichte im Versuch oder des Elektrodenabstandes auf die kathodische Stromdichteverteilung nachgewiesen werden. Einzig der absolute Betrag der Stromdichte konnte durch Abstandsänderung in der Zelle verändert werden.

3.4.3 Schräge Kathoden (von oben nach unten, CT)

In diese Kategorie fallen alle Versuche, bei denen die Kathoden schräg von oben nach unten eingehängt waren.

Diese Bedingungen trafen auf die Versuchsreihen 3, 4 und 9 zu. Für die Versuchsreihe 3 und 4 wurde die Anoden der Qualität A, für die Versuchsreihe 9 die Anodenqualität G verwendet.

In Abbildung 59 sind die Geometriebedingung schematisch dargestellt.

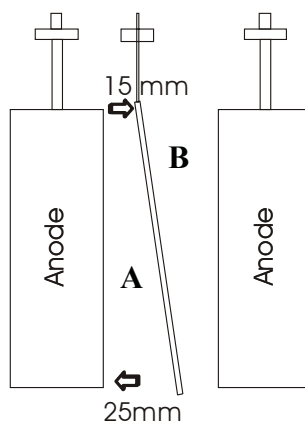


Abbildung 59: Geometriebedingung CT

Die Kathodenfläche A hat am oberen Ende einen Abstand von 15 mm, am unteren Ende von 25 mm. In Abbildung 60 und 61 sind als Beispiel die Kathodenflächen des Versuches 3 II abgebildet.



Abbildung 60: Kathodenfläche A



Abbildung 61: Kathodenfläche B

Rein optisch kann wieder kein Unterschied zwischen den zwei Kathodenflächen bemerkt werden. Es liegt auf beiden Flächen ein ebener und sehr gleichmäßiger Kupferrückschlag über die gesamte Kathodenfläche mit Ausnahme der Kanten vor.

Die Laufzeit betrug für diesen Versuch 87,5 Stunden, wobei als Anode wiederum die Qualität A verwendet wurde.

Nach Auswertung aller geschnittenen Stücke und Berechnung der Stromdichten ergaben sich folgende Stromdichteverteilungen über die Höhe für beide Kathodenflächen.

Höhenverteilung:

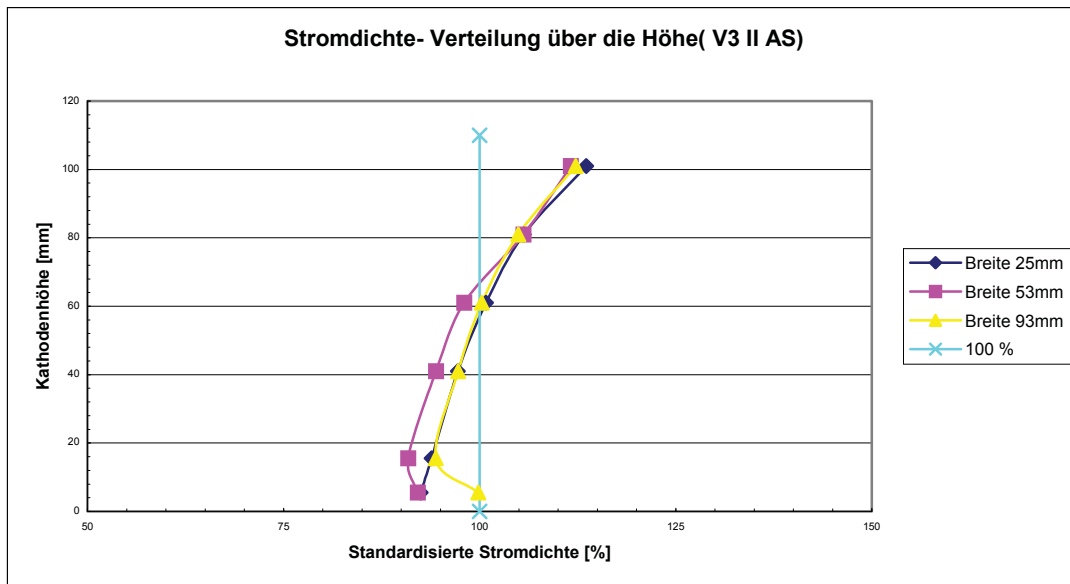


Abbildung 62: Kathodenfläche A

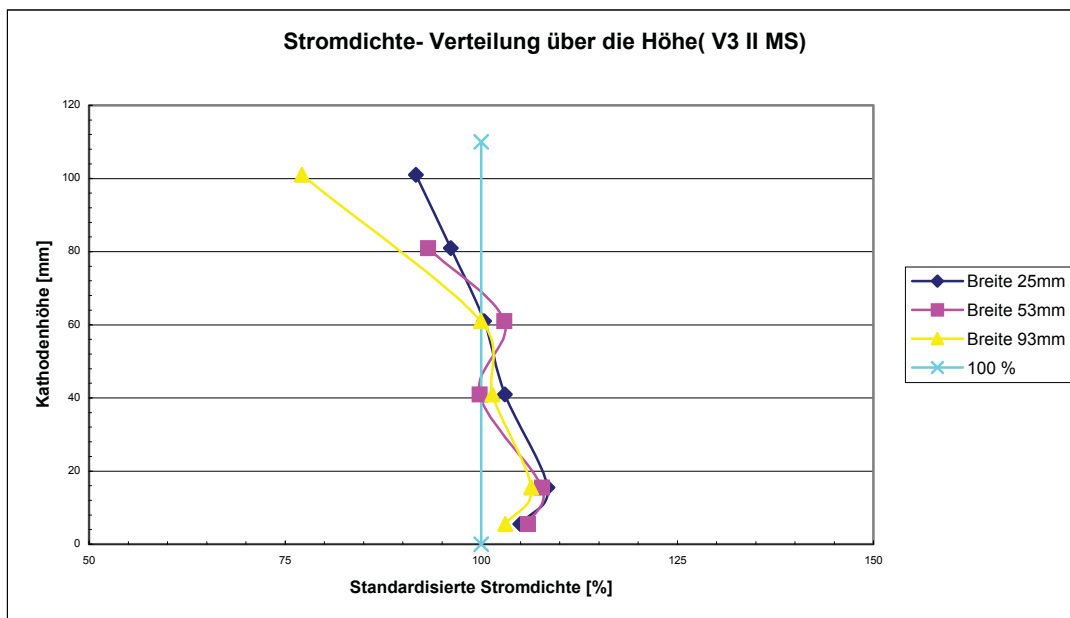


Abbildung 63: Kathodenfläche B

Die Stromdichte Verteilung über die Höhe (Abb. 62 und 63) zeigt eindrucksvoll wie stark die Stromdichte vom Elektrodenabstand abhängig ist. Am oberen Ende der Kathodenfläche A ist der Abstand aufgrund der Neigung am geringsten. Dort tritt auch das Stromdichte Maximum von 112 % auf. Am Unteren Ende der Kathodenfläche ist der Abstand am größten und

auch bei der Stromdichte liegt dort das Minimum von 92,4 %. Dies ergibt eine Stromdichteschwankung von bis zu 19,8 % über die Kathodenfläche. Auf der Kathodenfläche B liegen die Geometrieverhältnisse genau umgekehrt vor und es ergibt sich eine Stromdichteschwankung über die gesamte Kathodenfläche von 23,4 %

- Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung

In Abbildung 64 und 65 sind zwei verschiedene Anodenqualitäten mit denselben Versuchsbedingungen gegenübergestellt.

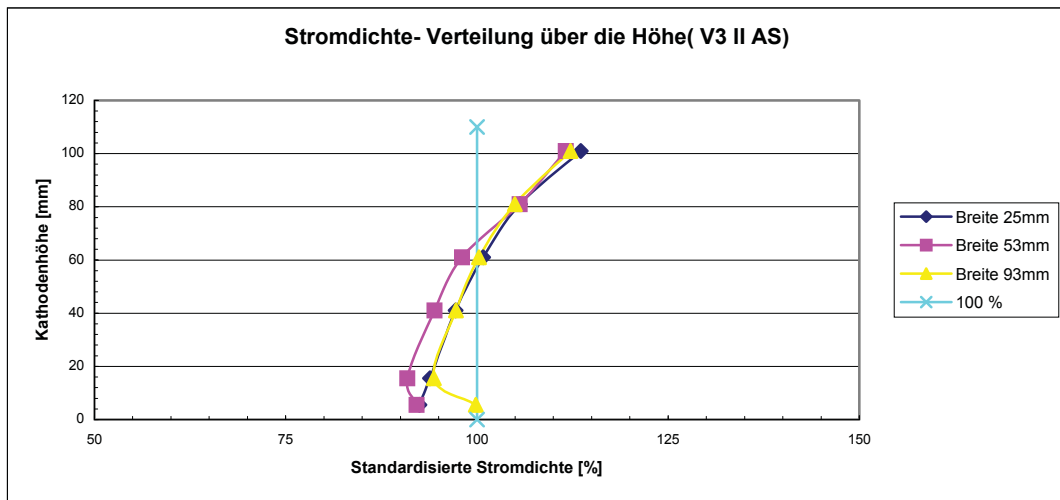


Abbildung 64: Anodenqualität A, Seite A

Die kathodische Stromdichte variiert auf der Kathodenfläche (Anodenqualität A) um 19,8 % und auf der Kathodenfläche B (Anodenqualität G) um 18,0 %.

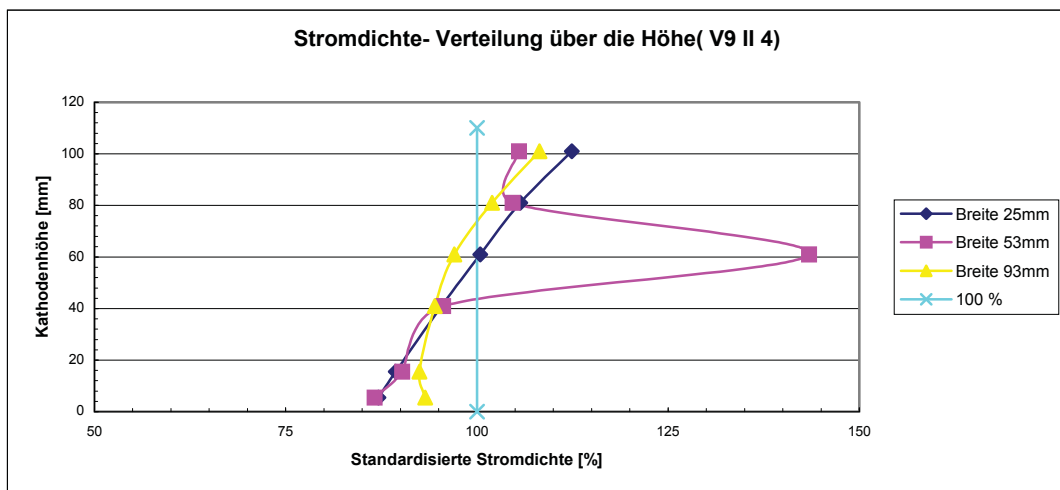


Abbildung 65: Anodenqualität G, Seite A

Wieder ist gut zu erkennen, dass die Anodenqualität keinen Einfluss auf die kathodische Stromdichteverteilung ausübt.

Der sehr große Stromdichtewert in Abbildung 66 in der Mitte der Kathodenfläche ist auf einen einzelnen Dendriten genau auf diesem herausgeschnittenem Kupferstück zurückzuführen und wurde nicht berücksichtigt.

Abbildung 66 zeigt diese Kathodenfläche und den Dendriten genau in der Mitte der Fläche, welcher zu dem verfälschten Wert führte.



Abbildung 66: Kathodenfläche B mit Dendrit

In Tabelle 19 sind alle Ergebnisse der Versuche mit der Geometriebedingung CT zusammengefasst. Das Symbol * bei den Ergebnissen des Versuches 9 II 1 besagt, dass durch zu starkes Dendritenwachstum keine reproduzierbare Auswertung dieser Kathodenfläche möglich war.

Versuch	Qualität	Geometrie	Δ Abstand [mm]	Stromdichte [%]	Δ [%]
3 II MS	A	CT	10	84,3 – 104,2	19,9
3 II AS	A	CT	10	92,4 – 112,2	19,8
4 II 1	A	CT	5	94,3 – 109,4	15,1
4 II 2	A	CT	5	94,3 – 111,3	17,0
9 II 1	G	CT	10	*	*
9 II 2	G	CT	10	90,2 – 108,2	18,0

Tabelle 19: Zusammenstellung der Ergebnisse mit Geometriebedingung CT

In Abbildung 67 sind die durchschnittlichen Änderungen der kathodischen Stromdichteverteilung über die gesamte Kathodenfläche aufgrund der geneigten Kathoden von oben nach unten graphisch dargestellt.

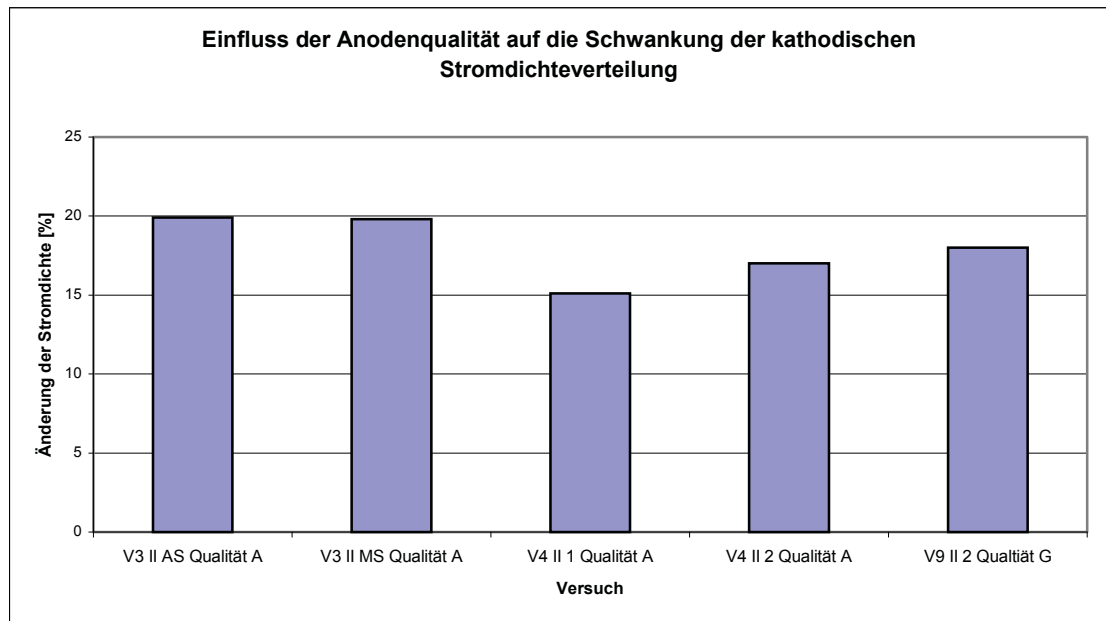


Abbildung 67: Kathodengeometrie CT

Auch die Versuchsreihen mit schräg eingehängten Kathoden (CT) bestätigen, dass die Anodenqualität einen vernachlässigbaren Einfluss auf die kathodische Stromdichteverteilung hat. Sehr wichtig aber erscheint wieder der Einfluss des Elektrodenabstandes.

3.4.4 Schräge Kathoden (von vorne nach hinten, CL)

In diese Kategorie fallen alle Versuche, bei denen die Kathoden schräg von vorne nach hinten eingehängt waren.

Diese Bedingungen trafen auf die Versuchsreihen 3, 4 und 9 zu. Für die Versuchsreihe 3 und 4 wurde die Anoden der Qualität A, für die Versuchsreihe 9 die Anodenqualität G verwendet.

In Abbildung 68 die Geometriebedingung schematisch dargestellt.

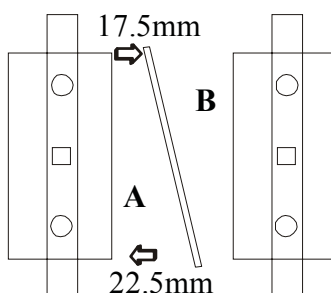


Abbildung 68: Geometriebedingung CL

Die Kathodenfläche A hat am hinteren Ende einen Abstand von 17,5 mm, am vorderen Ende aber von 22,5 mm. In Abbildung 69 und 70 sind als Beispiel die produzierten Kathodenflächen des Versuches 4 I (A und B) abgebildet.



Abbildung 69: Kathodenfläche A, CL



Abbildung 70: Kathodenfläche B, CL

Rein optisch weisen beide Kathodenflächen einen regelmäßigen KupfERNiederschlag über die gesamte Kathodenfläche auf. Ausnahmen sind wieder die Kanten. Die Laufzeit betrug für diesen Versuch 167 Stunden, wobei als Anode die Qualität A verwendet wurde.

Nach Auswertung aller geschnittenen Stücke und Berechnung der Stromdichten ergaben sich folgende Stromdichteverteilungen über die Breite für diese zwei Flächen (Abbildung 71 und 72).

Breitenverteilung:

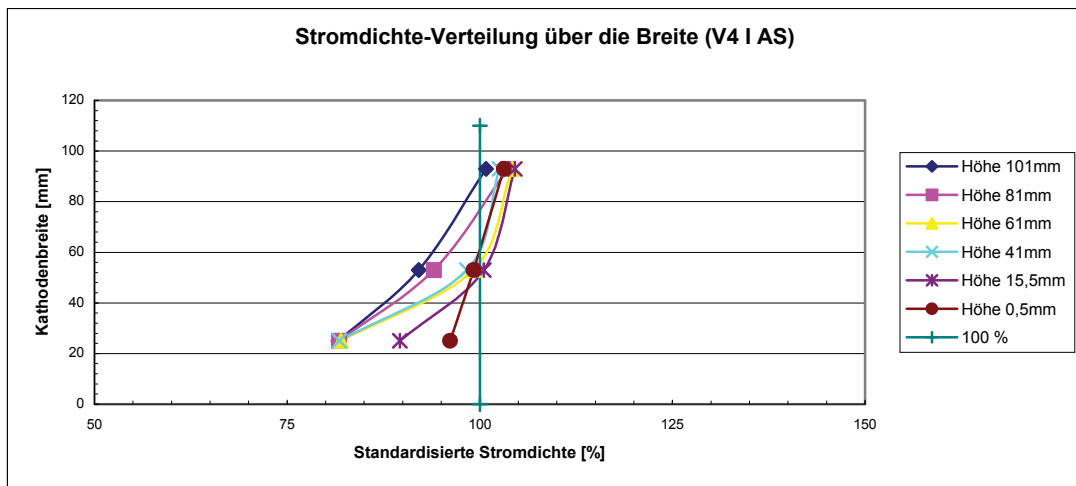


Abbildung 71: Kathodenfläche A

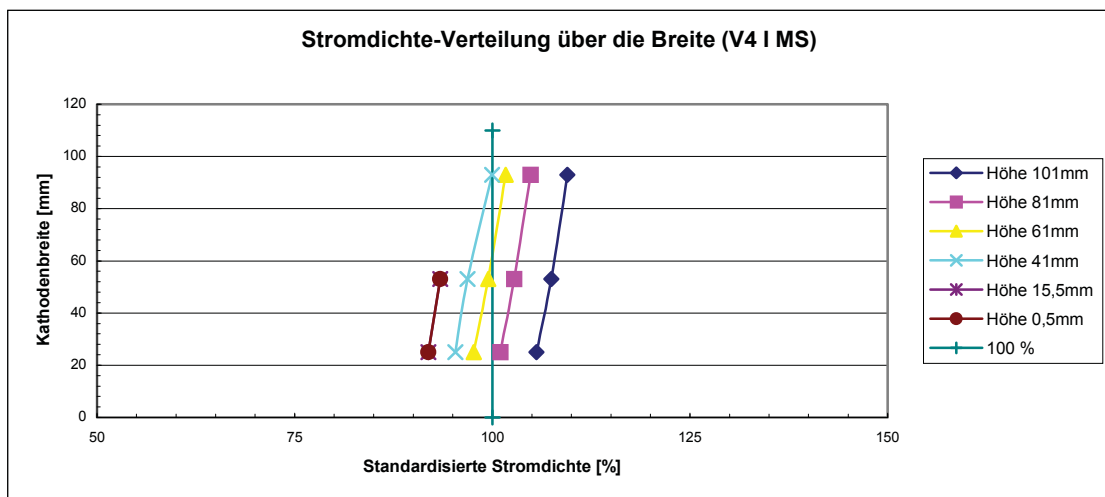


Abbildung 72: Kathodenfläche B

Die Stromdichteverteilung über die Breite zeigt, wie stark sich die kathodische Stromdichte mit der Änderung des Elektrodenabstand verändert. Am hintern Ende der Kathodenfläche A ist der Abstand aufgrund der Neigung am geringsten. Dort tritt auch das Stromdichte Maximum von 104,5 % auf. Am vorderen Ende der Kathodenfläche ist der Abstand am größten und auch bei der Stromdichte liegt dort das Minimum von 81,7 %. Dies ergibt eine Stromdichteschwankung von bis zu 22,8 % über die Kathodenfläche.

Auf der Kathodenfläche B liegen die Geometrieverhältnisse genau umgekehrt vor und es ergibt sich eine Stromdichteschwankung über die gesamte Kathodenfläche von 17,6 %.

- Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung

Abbildung 73 und 74 zeigt die kathodische Stromdichteverteilung zweier verschiedener Anodenqualitäten.

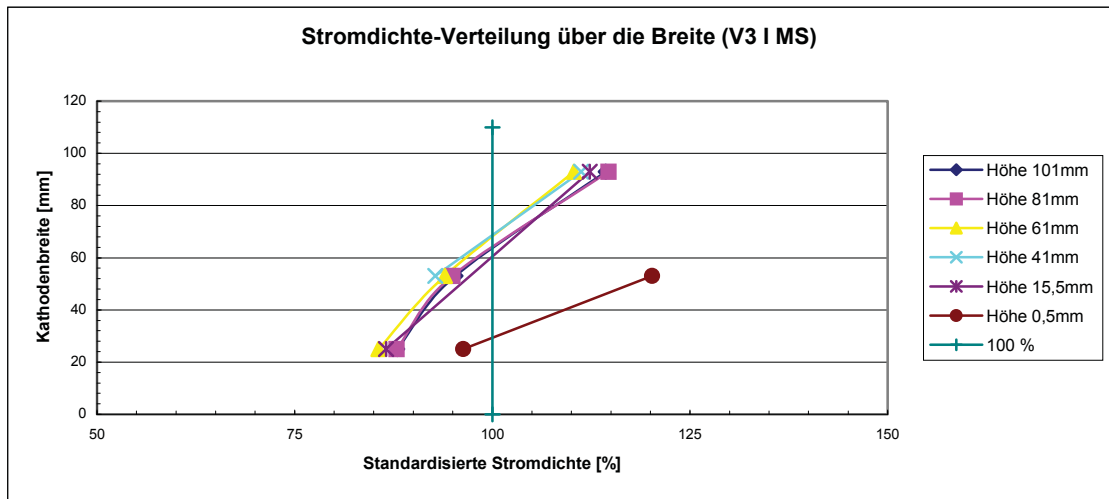


Abbildung 73: Anodenqualität A

Die kathodische Stromdichte variiert auf der Kathodenfläche (Anodenqualität A) um 24,4 % und auf der Kathodenfläche B (Anodenqualität G) um 23,7 %.

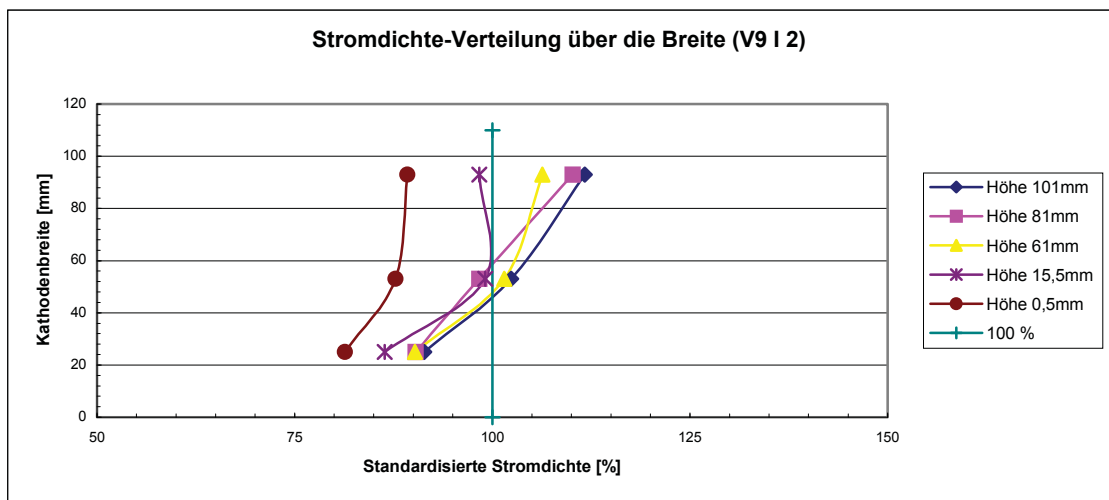


Abbildung 74: Anodenqualität G

Es ist deutlich zu erkennen, dass auch bei den von hinten nach vorne geneigten Kathoden der Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung zu vernachlässigen ist und rein die Abstandsänderung der Elektroden die Änderung der Stromdichte ausmacht.

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der kathodischen Stromdichteverteilung für die Versuchsreihen mit der Geometriebedingung CL zusammengefasst.

Versuch	Qualität	Geometrie	Δ Abstand [mm]	Stromdichte [%]	Δ [%]
3 I AS	A	CL	10	91,0 – 116,0	25,0
3 I MS	A	CL	10	87,9 – 112,3	24,4
4 I AS	A	CLD	5	84,9 – 103,3	18,4
4 I MS	A	CLD	5	91,9 – 109,5	17,6
9 I 1	G	CL	10	*	*
9 I 2	G	CL	10	86,4 – 110,1	23,7

Tabelle 20: Ergebnisse der Geometriebedingung CL

In Abbildung 75 sind die Ergebnisse aus Tabelle 21 graphisch dargestellt.

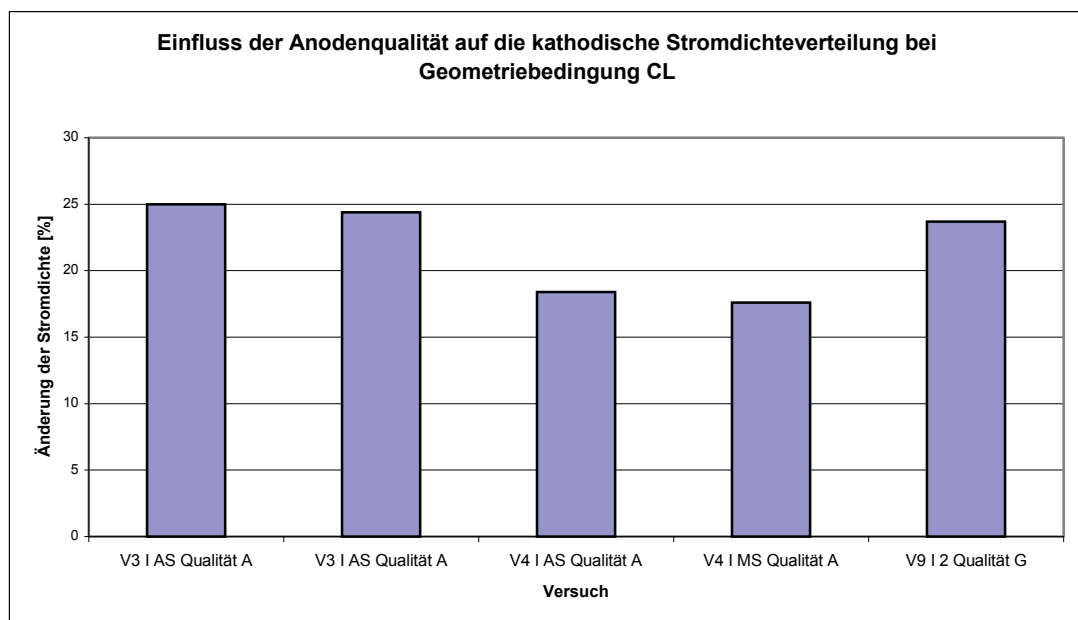


Abbildung 75: Kathodengeometrie CL

Die Versuchsreihe 4 zeigt eine leichte Abweichung vom allgemeinen Trend in Abbildung 75. Der Unterschied lag in der Geometriebedingung CLD, dass heißt die Kathodenfläche war um 5 mm weniger geneigt ist als bei CL. Diese Abstandsdifferenz schlug sich in einer absoluten Stromdichteschwankung über die gesamte Kathodenfläche von 15 A/m² nieder. Dieser Umstand erklärt die Abweichung der Versuche 4 I AS und 4 I MS von den anderen. Auch bei dieser Geometriebedingung konnte der Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung nicht nachgewiesen werden.

3.4.5 Gebogene Kathoden (über die Höhe, BT)

In diese Kategorie fallen alle Versuche, bei denen die Kathoden über die Höhe gebogen wurden.

Diese Bedingungen trafen auf die Versuchsreihen 6 und 7 zu. Für die Versuchsreihe 6 wurde die Anoden der Qualität A, für die Versuchsreihe 7 die Anodenqualität G verwendet.

In Abbildung 76 die Geometriebedingung schematisch dargestellt.

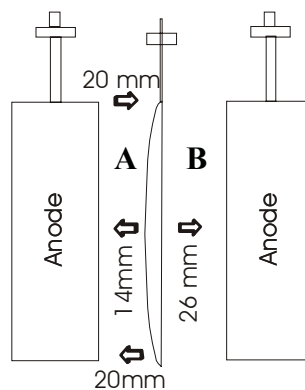


Abbildung 76: Geometriebedingung BT

Die Kathodenfläche A hat am oberen und unteren Ende einen Abstand von 20 mm zur Anode. In der Mitte ist der kürzeste Abstand, aufgrund der Biegung 14 mm.

Die Kathodenfläche B ist wieder genau seitenverkehrt und hat in der Mitte den größten Abstand zur Anode mit 26 mm.

Da die Kathoden händisch gebogen werden mussten, war nicht gewährleistet, dass der Radius der Biegung gleichmäßig ist. Dies bestätigt sich in der Auswertung der folgenden Stromdichteverteilungen, da sowohl das Maximum als auch das Minimum der Stromdichte etwas von der Mitte der Kathodenfläche abweicht.

In Abbildung 77 und 78 sind als Beispiel die produzierten Kathodenflächen A und B des Versuches 7 II abgebildet.



Abbildung 77: Kathodenfläche B, BT



Abbildung 78: Kathodenfläche A, BT

Rein optisch weisen beide Kathodenflächen einen regelmäßigen Kupferniederschlag über die gesamte Kathodenfläche auf. Ausnahmen sind wieder die Kanten sowie die Mitte der Kathodenfläche B.

Die Laufzeit betrug für diesen Versuch 161,7 Stunden, wobei als Anode die Qualität G verwendet wurde.

Nach Auswertung aller geschnittenen Stücke und Berechnung der Stromdichten ergaben sich folgende Stromdichteverteilungen über die Höhe für diese zwei Flächen (Abbildung 79 und 80).

Höhenverteilung:

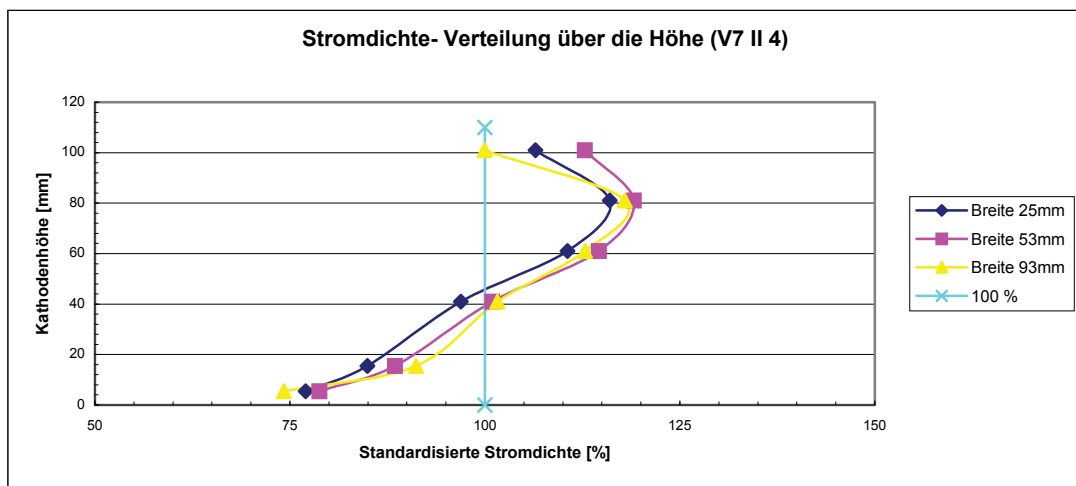


Abbildung 79: Kathodenfläche A, BT

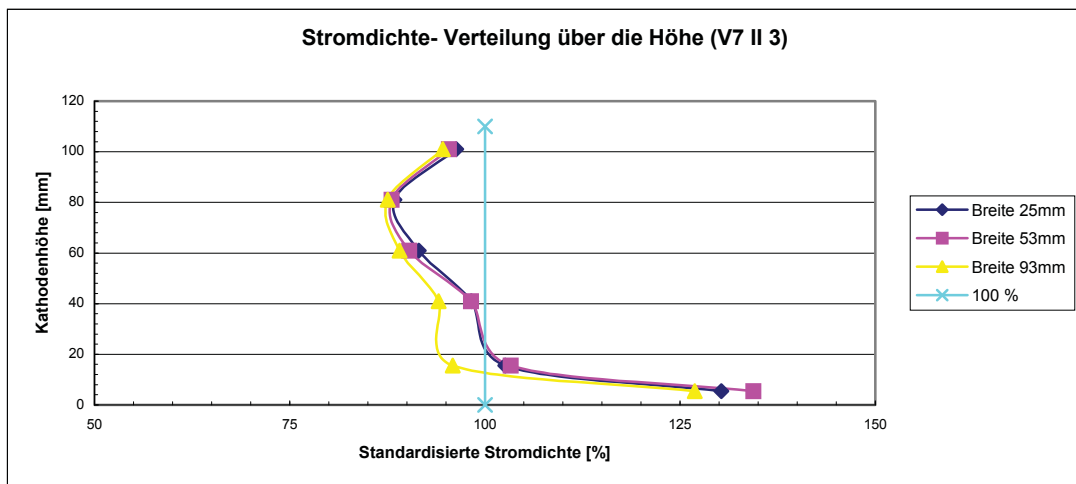


Abbildung 80: Kathodenfläche B, BT

An der Kathodenfläche A ist die standardisierte Stromdichte an der oberen Kathodenkante bei 106,5 % steigt dann bis zur Mitte hin (Abstand wird durch die Biegung geringer) auf 117,9 % an und verringert sich bis zur unteren Kathodenkante wieder auf 88,4 %. Das ergibt eine kathodische Stromdichteschwankung über die gesamte Kathodenfläche von 29,5 %.

An der Kathodenfläche B ist die kathodische Stromdichte an der oberen Kante bei 95,3 % sinkt dann durch die Abstandsvergrößerung der Biegung auf 87,6 % und erhöht sich an der unteren Kante wieder auf 102,6 %. Dies ergibt für die Kathodenfläche B eine Stromdichteschwankung von 15 %.

- Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung

In Abbildung 81 und 82 sind zwei verschiedene Anodenqualitäten mit der gleichen Geometriebedingung gegenübergestellt.

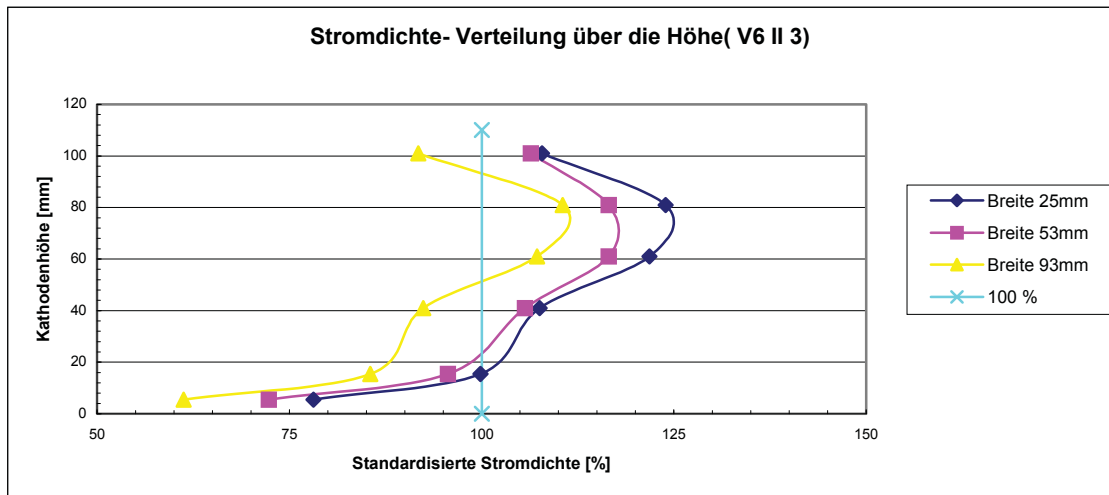


Abbildung 81: Qualität A

Die kathodische Stromdichte variiert auf der Kathodenfläche der Anodenqualität A um 31,0 % und auf der Kathodenfläche der Anodenqualität G um 29,5 %.

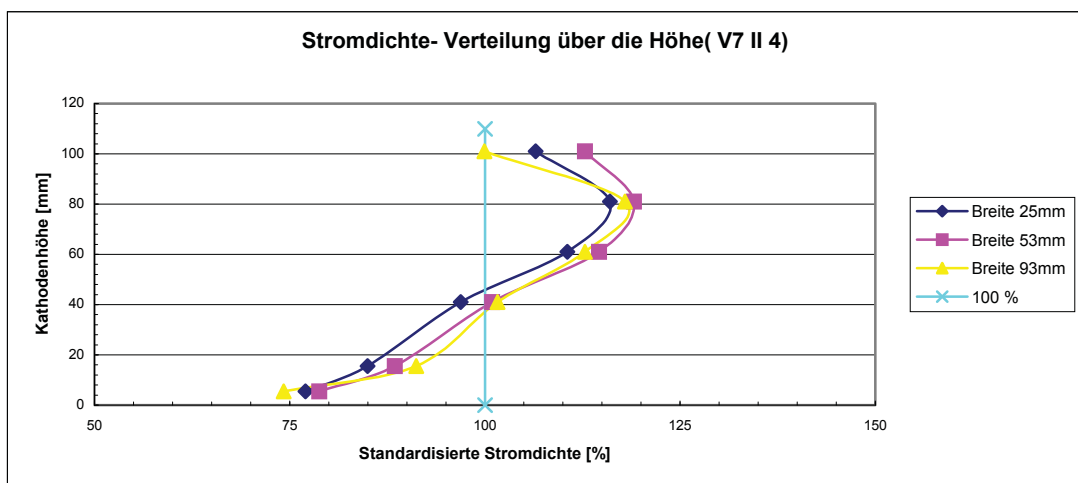


Abbildung 82: Qualität G

Es ist deutlich zu erkennen, dass auch bei den über die Höhe gebogenen Kathoden der Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung zu vernachlässigen ist und rein die Abstandsänderung der Elektroden die Änderung der Stromdichte ausmacht.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der kathodischen Stromdichteverteilung für die Versuchsreihen mit der Geometriebedingung BT zusammengefasst.

Versuch	Qualität	Geometrie	Δ Abstand [mm]	Stromdichte [%]	Δ [%]
6 II 3	A	BT	6	85,5 – 116,5	31,0
6 II 4	A	BT	6	*	*
7 II 4	G	BT	6	88,4 – 117,9	29,5

Tabelle 21: Ergebnisse der Geometriebedingung BT

In Abbildung 83 sind die Ergebnisse aus Tabelle 21 graphisch dargestellt.

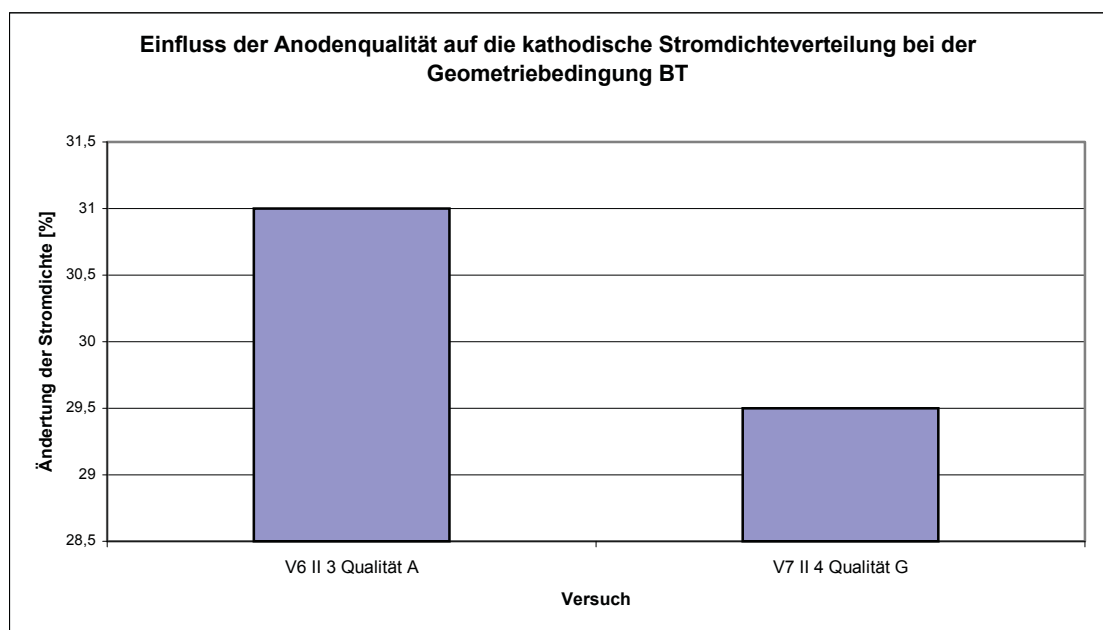


Abbildung 83: Kathodengeometrie BT

3.4.6 Gebogene Kathoden (über die Breite, BL)

Die für diese Versuche verwendeten Kathoden wurden über die Breite gebogen.

Diese Geometriebedingungen trafen in den Versuchsreihen 6, 7, 10 und 11 zu. In Versuch 6 wurde die Qualität A, in Versuch 7 die Qualität G und in Versuch 10 und 11 die Anodenqualität D1 verwendet. In den Versuchsreihen 10 und 11 konnte der Kathodenniederschlag aber nicht frei von Dendriten gehalten werden, was die Auswertung dieser Kathodenfläche nicht möglich machte. In Abbildung 84 ist die Geometriebedingung schematisch dargestellt.

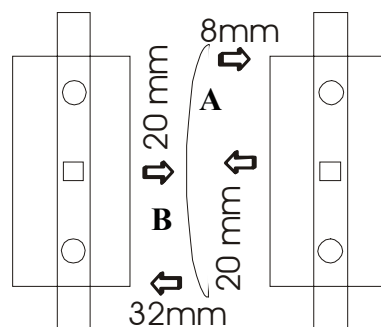


Abbildung 84: Geometriebedingung BL

Die Kathodenfläche A hat an hinteren und vorderen Kante einen Abstand von 32 mm zur Anode. In der Mitte ist der Abstand für beide Kathodenflächen 20 mm.

Die Kathodenfläche B ist wieder genau seitenverkehrt und hat an ihrer vorderen und hinteren Kante mit 8 mm den geringsten Abstand.

Auch für diese Versuche muss angemerkt werden, dass die Kathoden händisch gebogen werden mussten und die Biegung dadurch nicht ganz symmetrisch war, welches in den Auswertungen der Stromdichtekurven augenscheinlich wurde. In Abbildung 85 und 86 sind als Beispiel die produzierten Kathodenflächen A und B des Versuches 7 I abgebildet.



Abbildung 85: Kathodenfläche A, BL



Abbildung 86: Kathodenfläche B, BL

Die Laufzeit betrug für diesen Versuch 161,7 Stunden, wobei als Anode die Qualität G verwendet wurde.

Nach Auswertung aller geschnittenen Stücke und Berechnung der Stromdichten ergaben sich folgende Stromdichteverteilungen über die Breite für diese zwei Flächen (Abbildung 87 und 88).

Breitenverteilung:

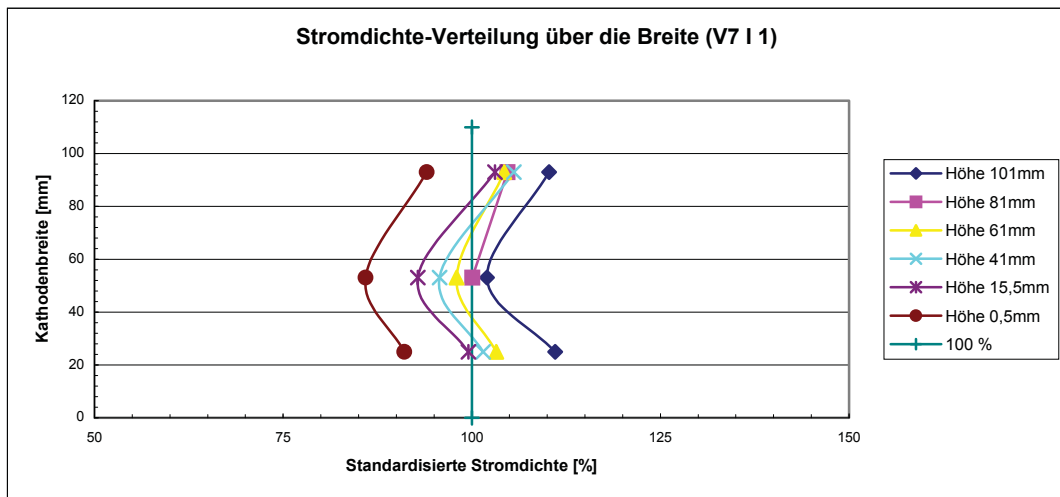


Abbildung 87: Kathodenfläche A, BL

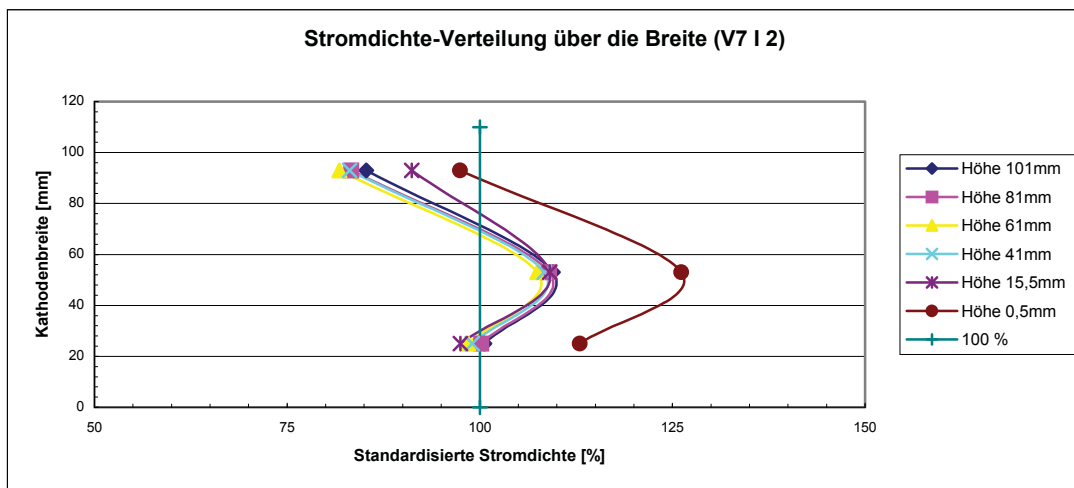


Abbildung 88: Kathodenfläche B, BL

An der Kathodenfläche A ist die standardisierte Stromdichte an der hinteren Kathodenkante bei 103,4 % sinkt dann bis zur Mitte hin (Abstand wird durch die Biegung geringer) auf 95,7 % ab und steigt bis zur vorderen Kathodenkante wieder auf 101,4 %. Das ergibt eine kathodische Stromdichteschwankung über die gesamte Kathodenfläche von 7,7 %.

An der Kathodenfläche B ist die kathodische Stromdichte an der hinteren Kante bei 86,9 % steigt dann durch die Abstandsveringerung der Biegung auf 111,8 % und sinkt bis zur vorderen Kante wieder auf 107,8 % ab. Dies ergibt für die Kathodenfläche B eine Stromdichteschwankung von 24,9 %.

Die Schwankung der Stromdichte über die Höhe ist durch die Biegung der Kathode zu erklären. Durch diese konnte die Kathodenfläche nicht mehr so exakt parallel zur Anode eingerichtet werden.

- Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung

In Abbildung 89 und 90 ist die kathodische Stromdichteverteilung zweier Kathodenflächen, mit gleicher Geometriebedingung, aber unterschiedlicher Anodenqualität abgebildet.

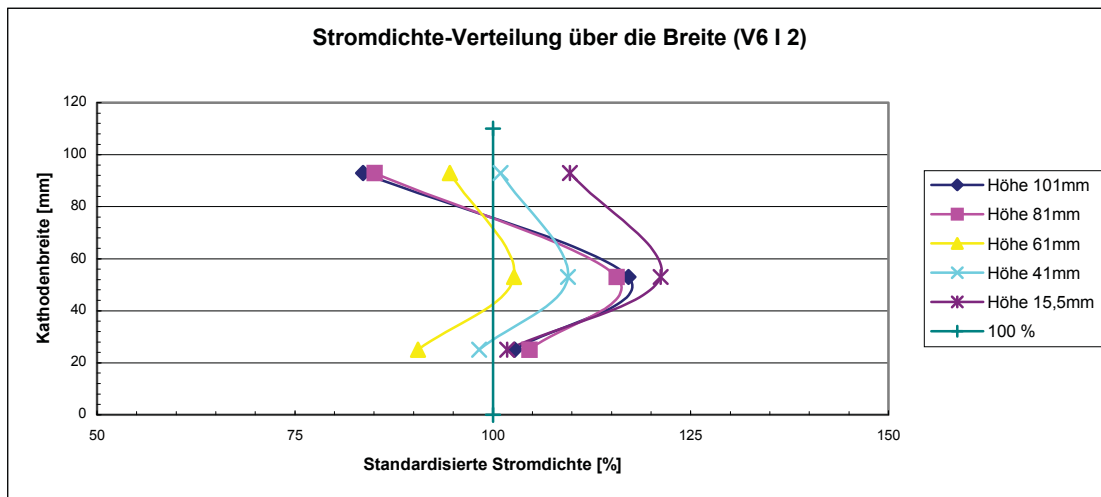


Abbildung 89: Qualität A

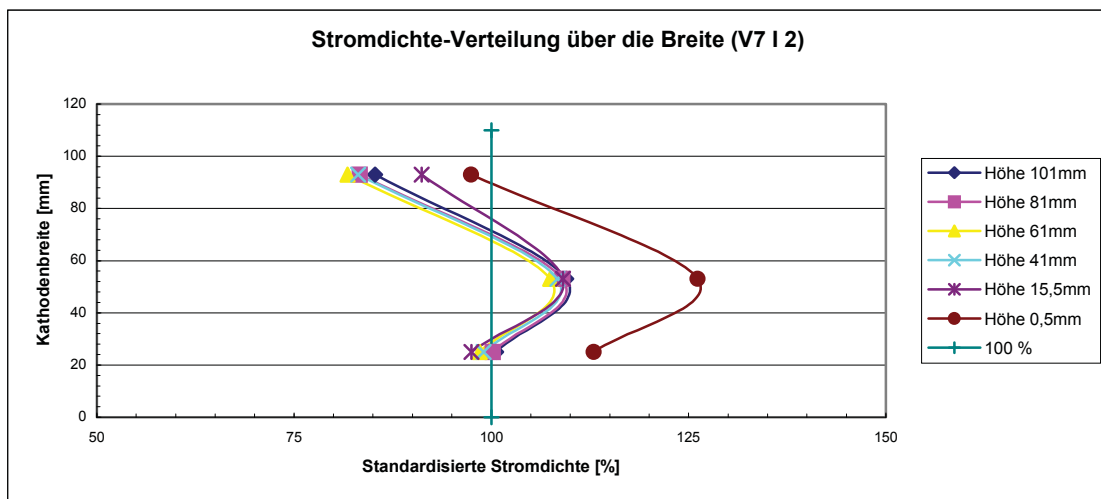


Abbildung 90: Qualität G

Auch bei der letzten Geometriebedingung ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss der Anodenqualität auf die kathodische Stromdichteverteilung zu vernachlässigen ist und rein die Abstandsänderung der Elektroden die Änderung der Stromdichte ausmacht.

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der kathodischen Stromdichteverteilung für die Versuchsreihen mit der Geometriebedingung BL zusammengefasst.

Versuch	Qualität	Geometrie	Δ Abstand [mm]	Stromdichte [%]	Δ [%]
6 1	A	BL	6	95,6 – 112,2	16,6
6 2	A	BL	6	95,0 – 112,9	17,9
7 1	G	BL	6	95,7 – 103,4	7,7
7 2	G	BL	6	86,9 – 111,8	24,9

Tabelle 22: Ergebnisse der Geometriebedingung BL

In Abbildung 91 sind die Ergebnisse aus Tabelle 22 graphisch dargestellt.

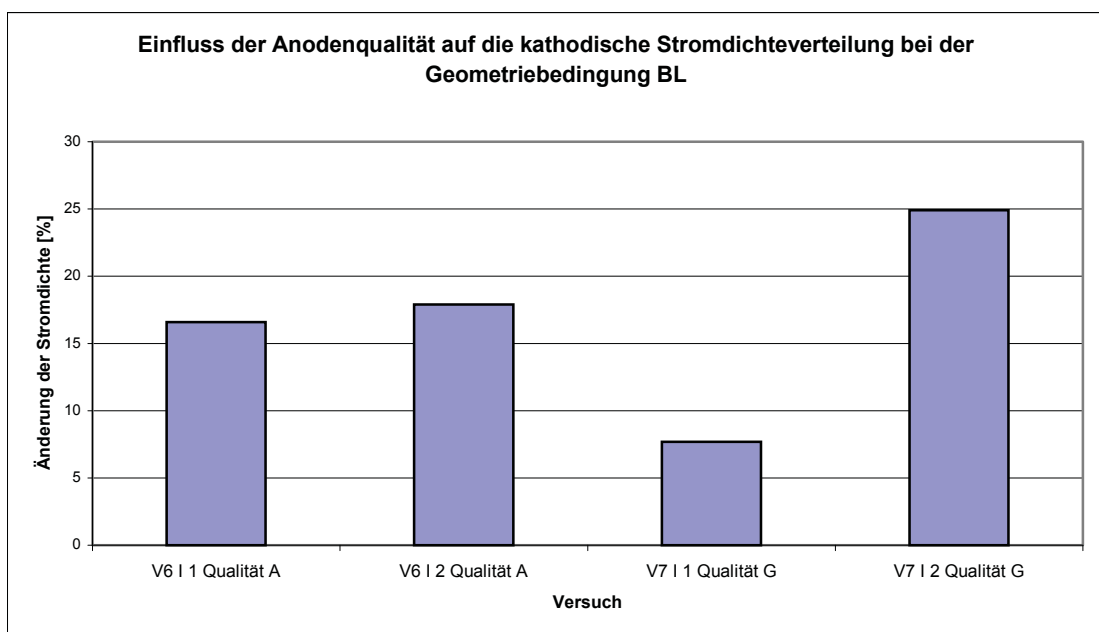


Abbildung 91: Kathodengeometrie BL

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Elektrodenabstände auf die kathodische Stromdichteverteilung unter Berücksichtigung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Anoden zu untersuchen.

Im ersten Schritt wurden die chemischen Analysen der Anoden genauer betrachtet. Durch Messungen über die Anodendicke konnte eine Anreicherung der Verunreinigungselemente Ni, Pb, As, Ag und Se zur Airseite hin festgestellt werden. Auch der Sauerstoffgehalt steigt von Mould- zu Airseite hin, an wie es aus der Literatur bekannt ist, (/4/) und durch die Analyse der Anodenqualität F gezeigt wurde (Kapitel 3.2.2).

Im zweiten Schritt wurde die physikalische Qualität der Anoden hinterleuchtet. Die Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Anoden zeigte qualitativ sehr große Unterschiede. Die Rauigkeit (R_z) der einzelnen Anoden variierte zwischen 1,89 mm und 6,39 mm.

Bringt man diese Ergebnisse in Zusammenhang mit den Anoden und Kathodenabständen von 20 mm, so würde dies im schlechtesten Fall eine Abstandsänderung von 32 % bedeuten.

Im letzten Schritt der Untersuchungen wurden Stromdichteverteilungen über die gesamte Kathode ermittelt. Die Versuche wurden anhand von sechs unterschiedlichen Geometriebedingungen durchgeführt. Durch diese unterschiedlichen Abstände entstanden Stromdichte-Unterschiede bis zu 30 %.

In Abbildung 92 sind die resultierenden Stromdichteverteilungen gezeigt.

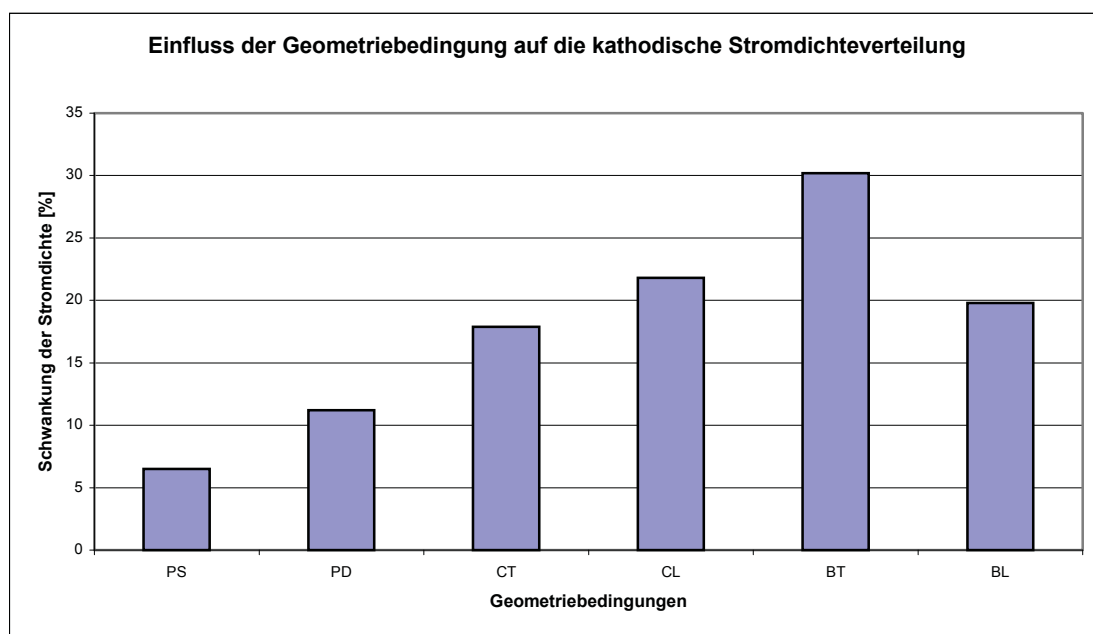


Abbildung 92: Vergleich der Geometriebedingungen

Den größten Einfluss auf die tatsächliche Stromdichte hat eine gebogene Kathode. Hierbei können bei einer theoretisch eingestellten Stromdichte von 350 A/m^2 Schwankungen bis zu 455 A/m^2 auftreten.

Weiters konnte gezeigt werden, dass bei gravierenden Unterschieden im Elektrodenabstand der Einfluss der Anodenqualität eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Durch diese Arbeit kann gezeigt werden, dass zum Erreichen einer hohen Stromausbeute bei guter Kathodenqualität die optimale physikalische Qualität der Anoden, das heißt relativ glatte Anodenoberflächen mit wenig anhaftendem Schlickermaterial, gewährleistet sein muss. Weiters wurde die Bedeutung der Geometriezustände zwischen den Elektroden sehr anschaulich und eindeutig gezeigt.

Um die Ergebnisse für die Industrie aussagekräftiger zu machen, sollten diese Versuche in industrienahen Verhältnissen gefahren werden.

In Zukunft könnten die in dieser Arbeit gesammelten Daten vielleicht dazu dienen eine mathematische Modellierung zu entwickeln, um die Zusammenhänge zwischen Abstand der Elektroden und der sich dadurch ändernden kathodischen Stromdichte zu berechnen.

5 Literaturverzeichnis

- 1 Fabian, H.: Kupfer. Ullmann, Band 15, Verlag-Chemie; Weinheim 1978.
- 2 Langner, B.E. : Technologie der Kupferherstellung- Verhüttung und Raffination, S.46-58, 1995.
- 3 Leuprecht, G.: Das Gießen von Anoden- ein wichtiger Schritt für einen effektiven Prozessablauf bei der Raffinationselektrolyse von Kupfer. Schriftenreihe d. GDMB, Heft 81, S.53-66, 1997.
- 4 Anzinger, A., J. Wallner und H. Wöbking: Spezielle Effekte, beobachtet in der Kupferraffinationselektrolyse der Montanwerke Brixlegg AG. Vortrag auf der Kupferausschusstagung Fulda, März 1998.
- 5 Hein, K: Theoretische Grundlagen elektrochemischer Prozesse zur Metallgewinnung. Vorlesungsunterlage, Bergakademie Freiberg 1976.
- 6 McCain, J.D. and J.M.Floyd: Converting, Fire Refining and Casting. The Minerals, Metals and Materials Society, S.269-284. Proceedings of a symposium, sponsored by the Extraction and Processing Division Pyrometallurgical Committee, held at the 1994 TMS annual Meeting and Exhibition in San Francisco, California.
- 7 Tipler, A.P.: Physik. Spektrum akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, 1994.
- 8 Jander, J.: Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikatoren. Auflage Walter de Gruyter, Berlin, New York 1989, S.90-218.
- 9 Hanko, G.: Untersuchung und Bestimmung der Hydrodynamik einer Kupfergewinnungselektrolyse mittels LDA. Diplomarbeit, Leoben Montanuniversität, 2000
- 10 Questionnair: Atlantic Copper, Boliden Metall AB, Codelco Chile, Noranda Inc., Norddeutsche Affinerie AG, Outokumpu, Harjavalta Metals und Union Miniere. Leoben Montanuniversität, 2002.
- 11 Fischer, M.: Beitrag zur Bildung und zum Verhalten des Anodenschlammes bei der Kupfer-Raffinationselektrolyse. Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1998.
- 12 Baimakov, J.W. and A.I. Churin: Elektrolyse in der Hydrometallurgie. Übersetzung aus dem Russischen, Moskau 1963, S.2-118.

- 13 Elektrolyseverfahren in der Metallurgie. Heft 81 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik, 1997.
- 14 Mortimer, C.E.: Chemie. 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987.
- 15 Paschen, P.: Vorlesungsskript zu MHK I. Montanuniversität Leoben 2002.
- 16 Barthel, J., E. Buhning, K. Hein und L. Kuchar: Kristallisation aus Schmelzen. 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983, S.77- 80.
- 17 Bacher, I.: Untersuchung der gasblaseninduzierten Zwangskonvektion in der Kupfer-Hochstrom-Gewinnungselektrolyse. Diplomarbeit, Montanuniversität 2002.

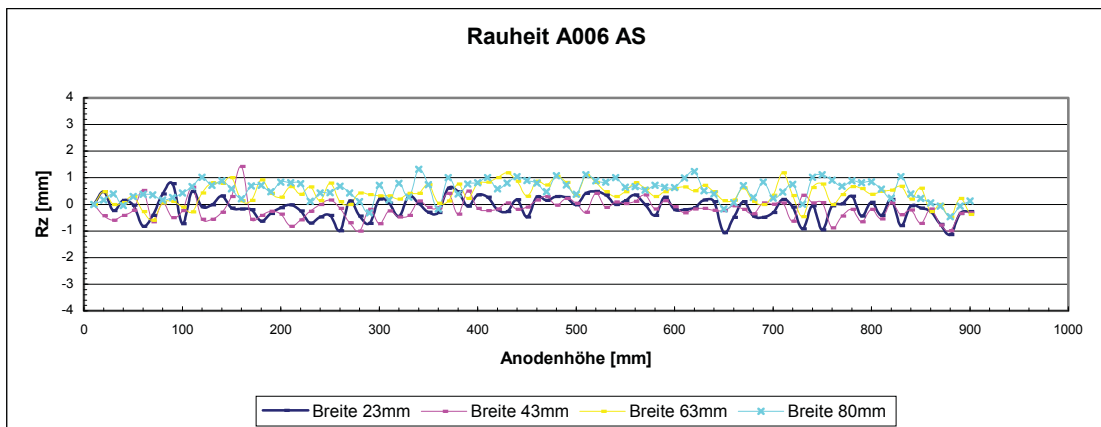
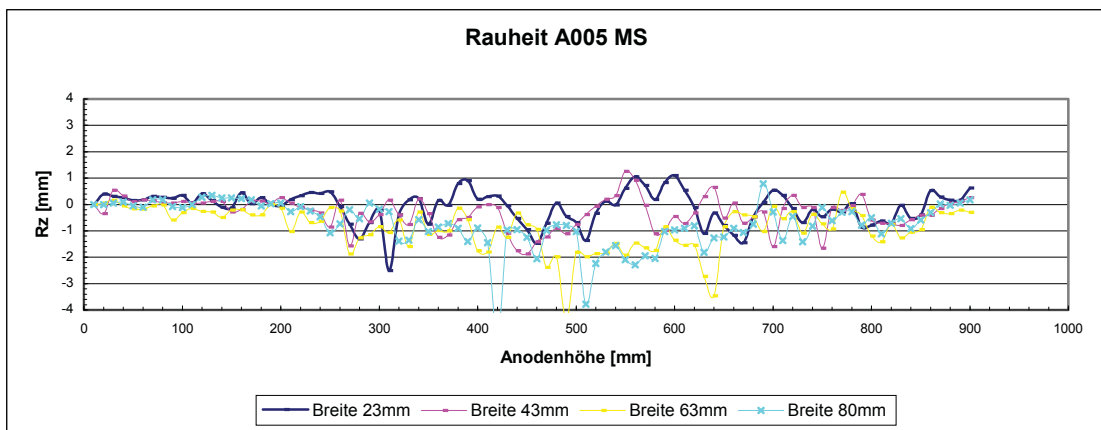
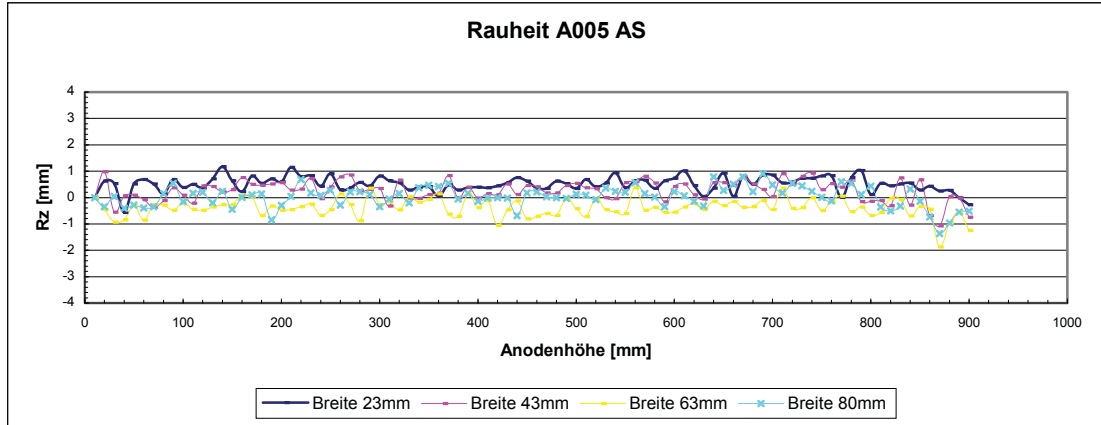
Anhang_____

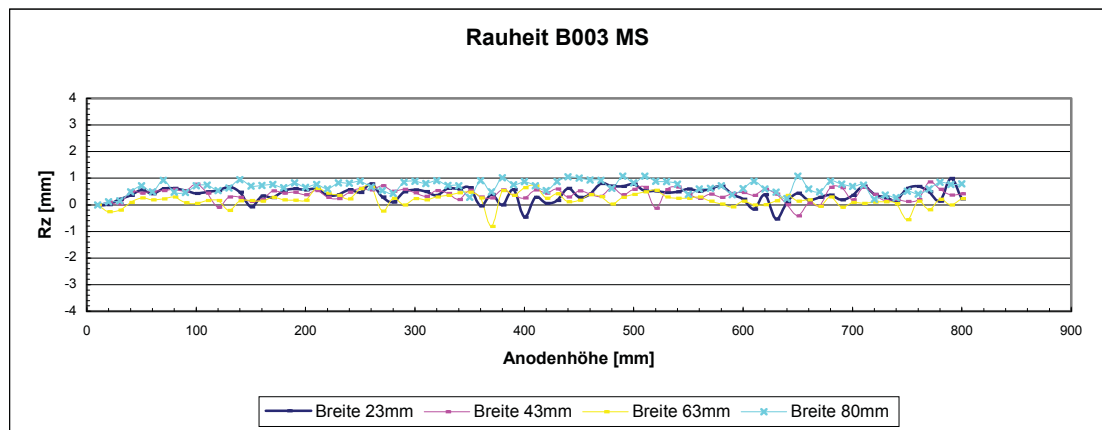
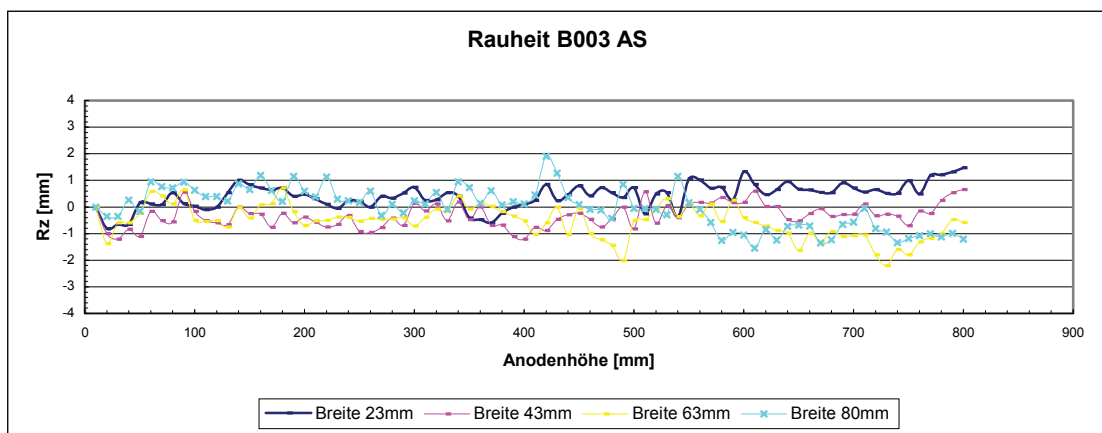
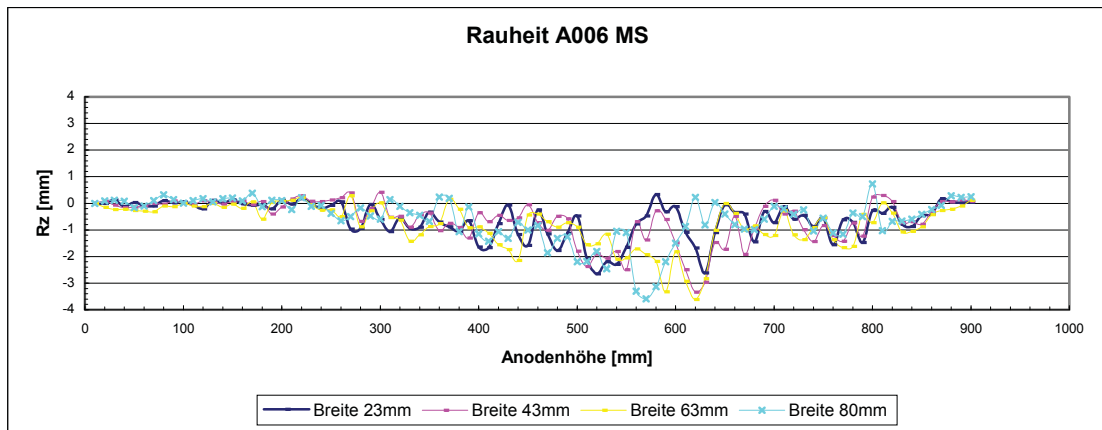
Teil A.... Rauheit der Anoden

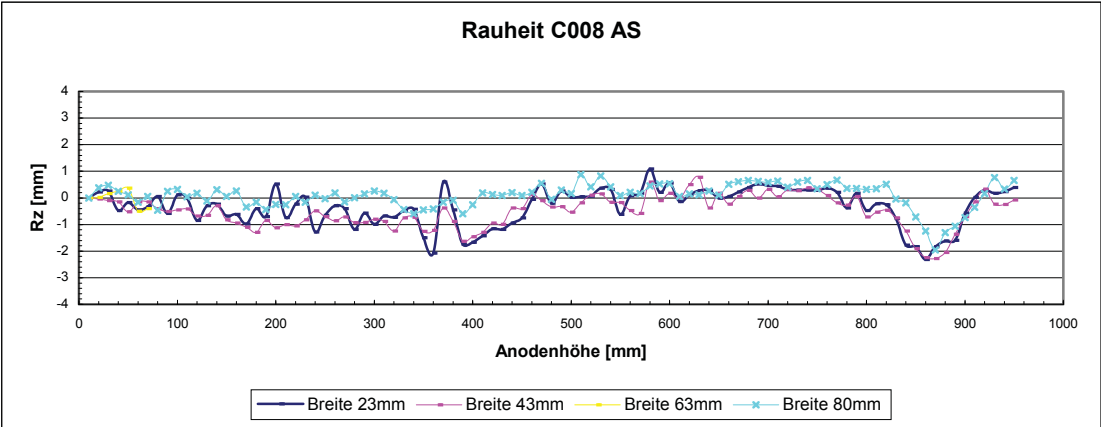
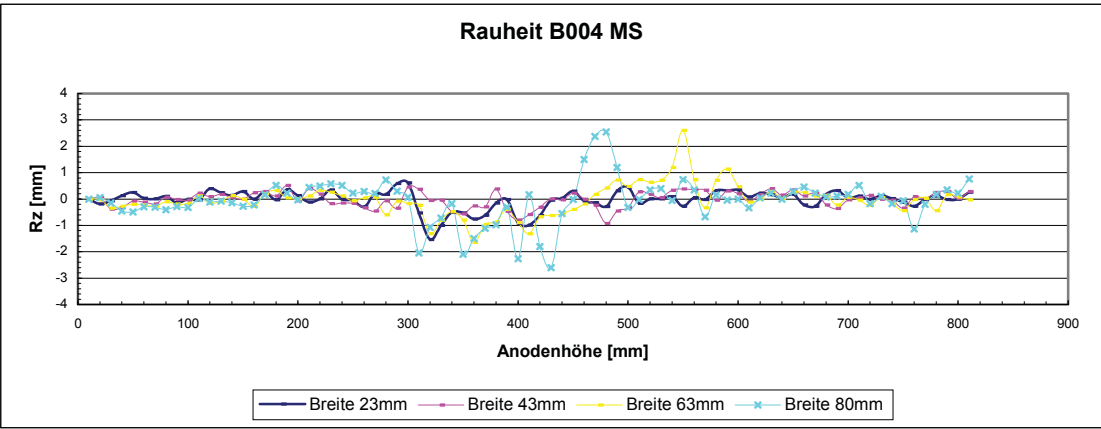
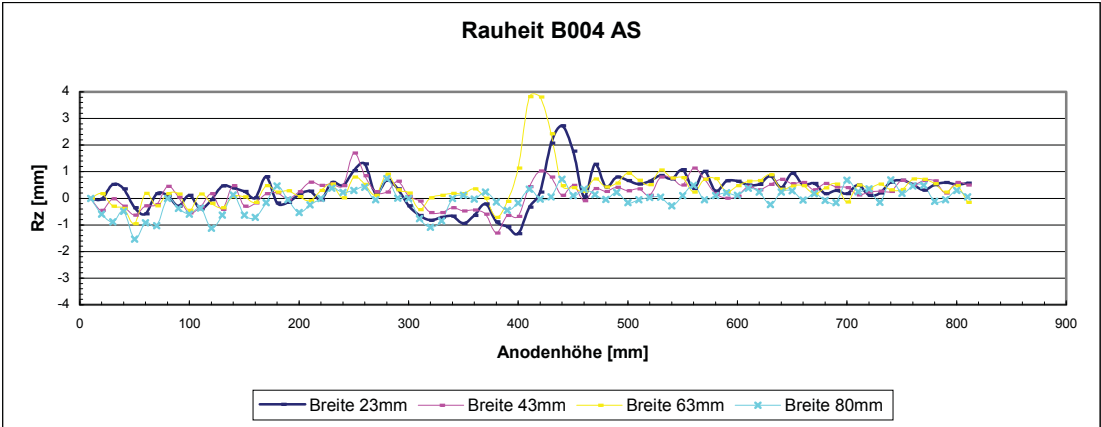
Teil B.... Stromdichteverteilungen

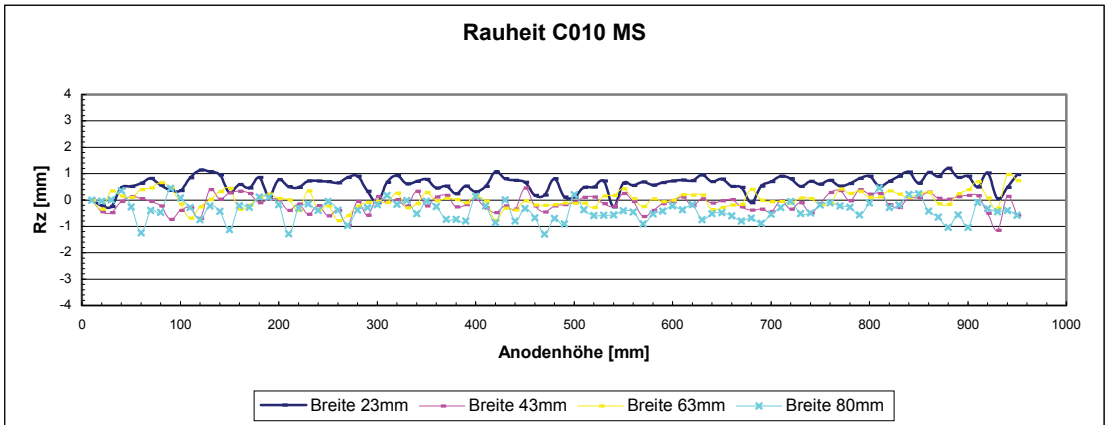
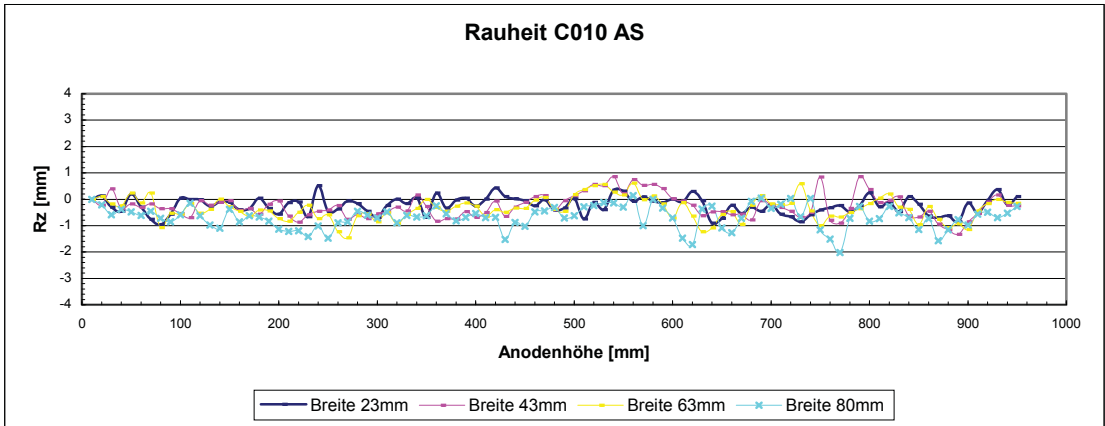
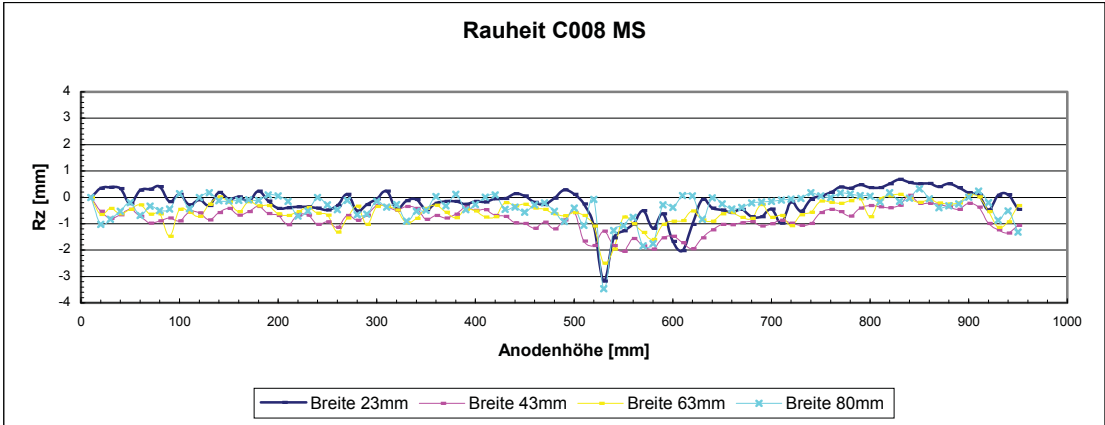
Anhang A

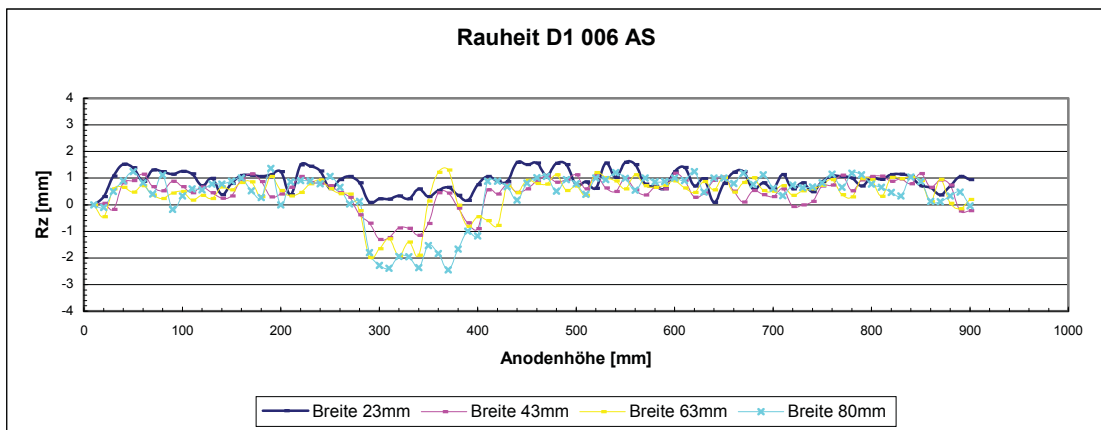
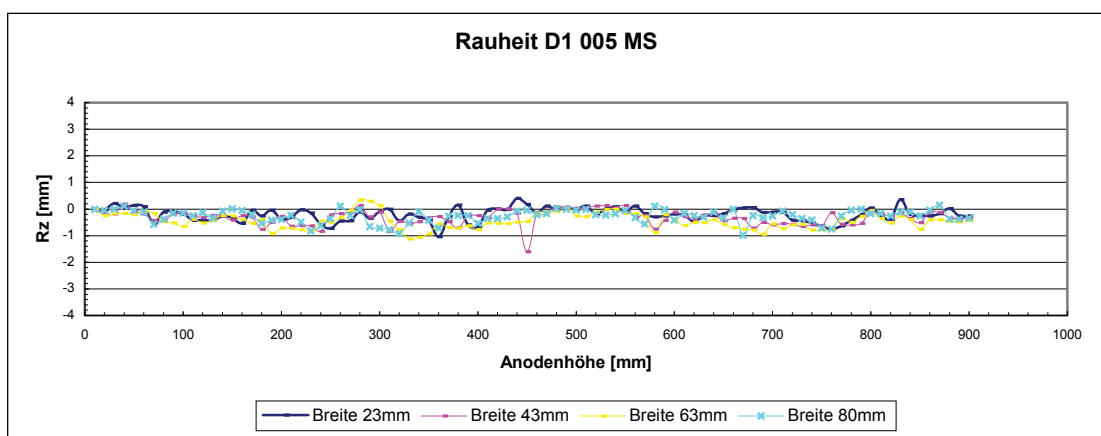
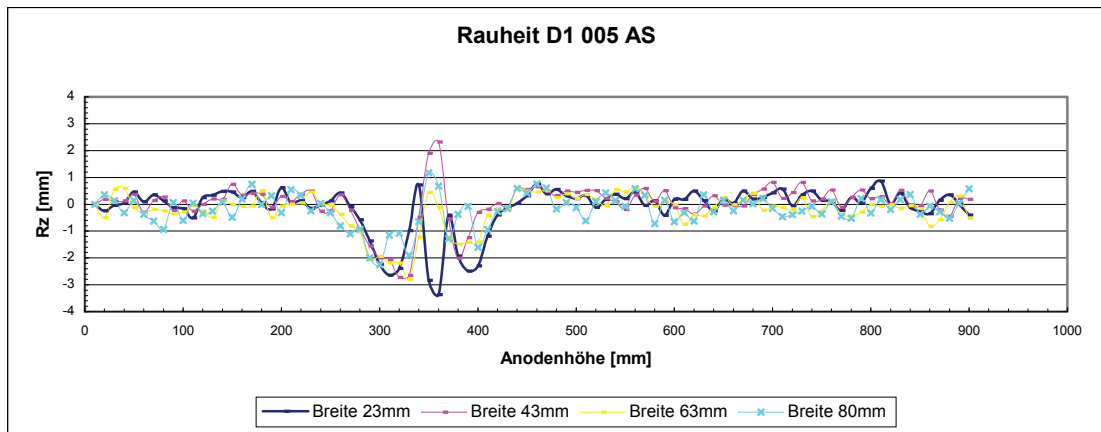
In diesem Teil des Anhangs sind Diagramme der Rauheitsmessung aller vermessener Anodenstreifen (Air- und Mouldseite) abgebildet.

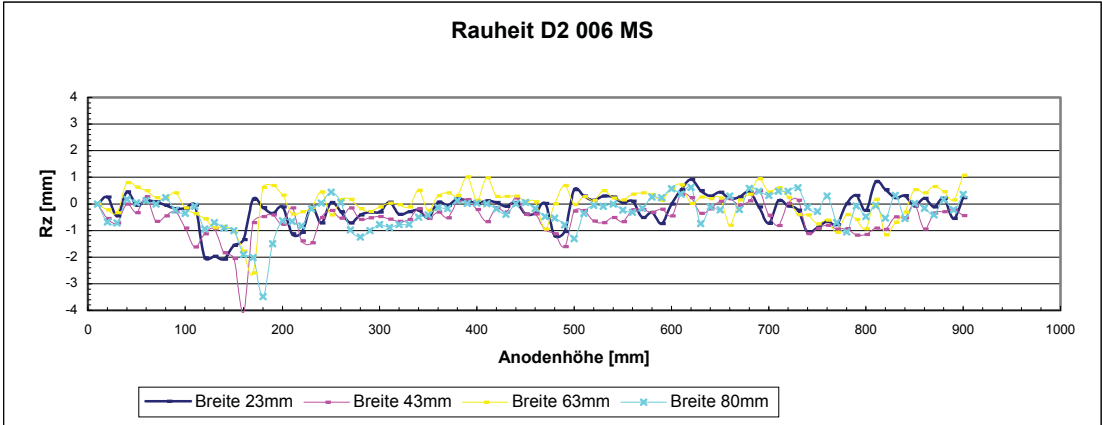
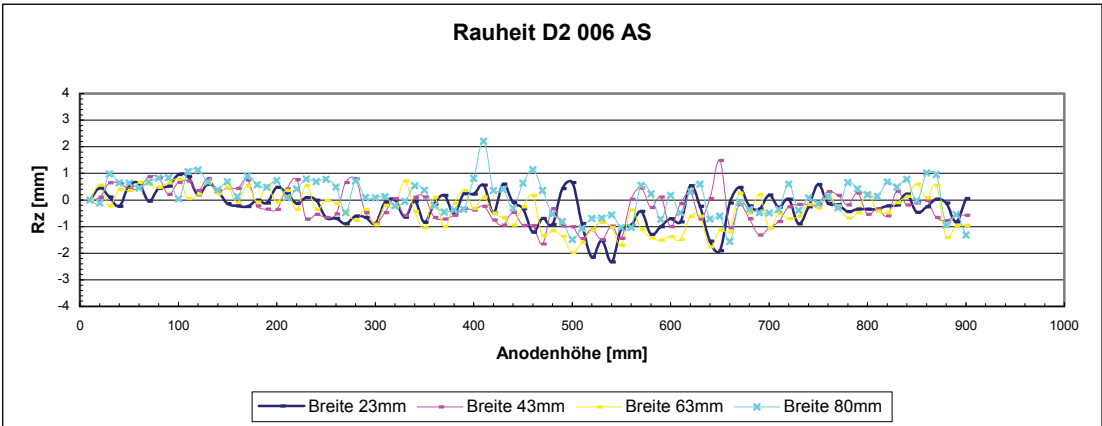
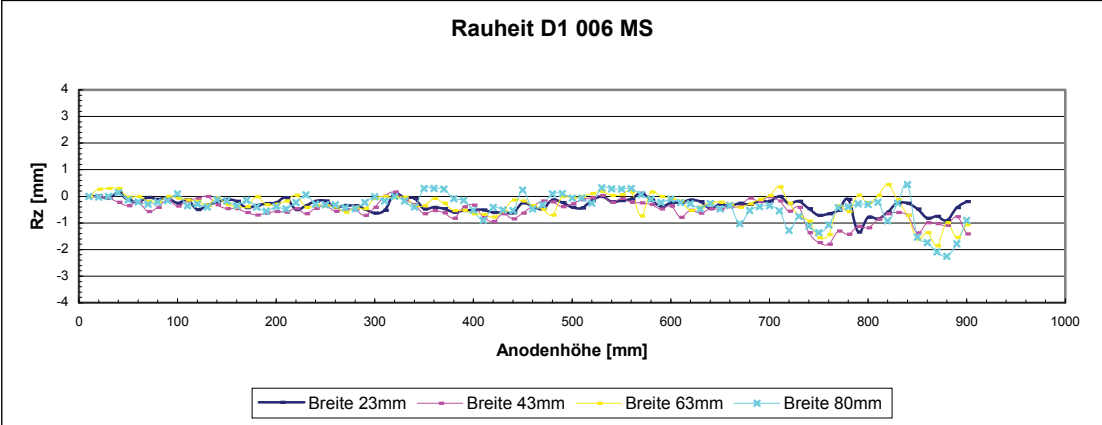


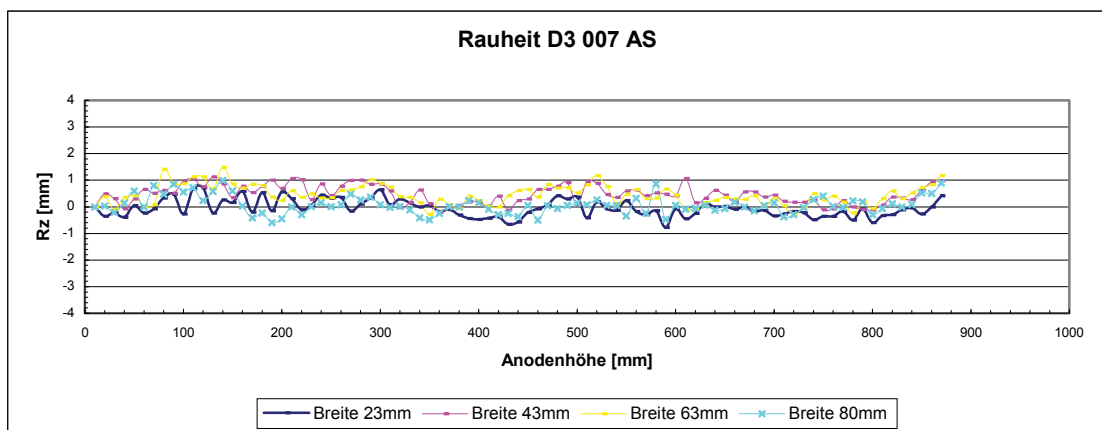
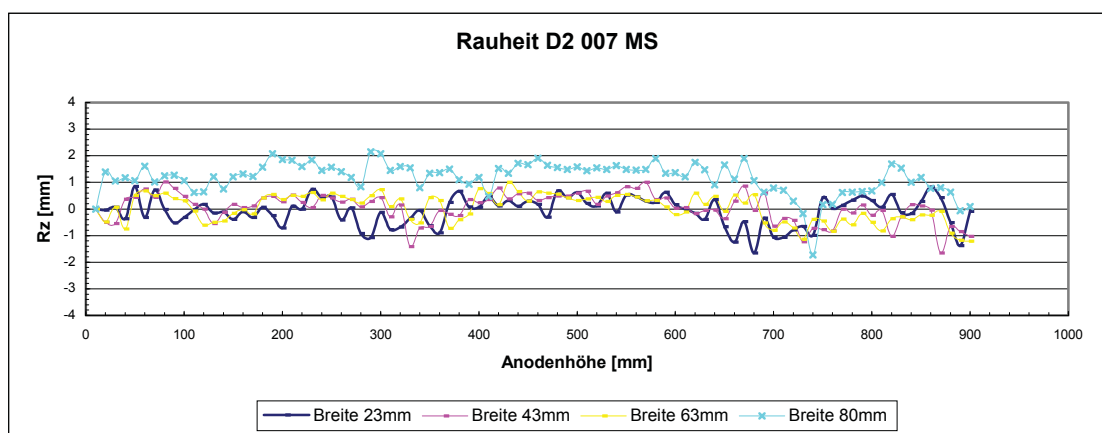
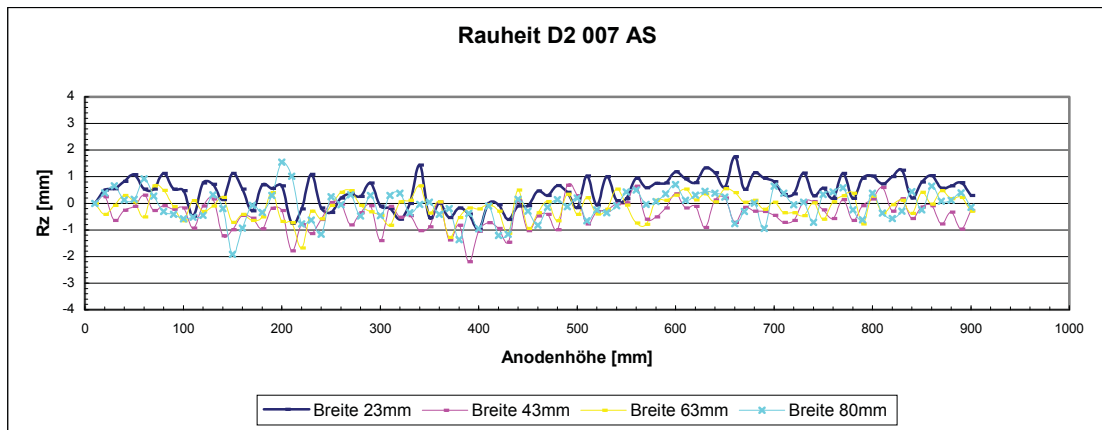


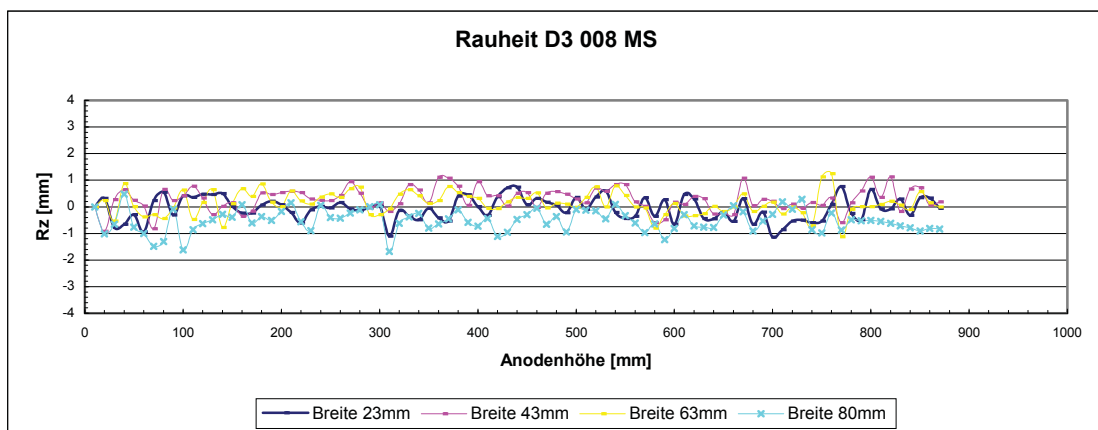
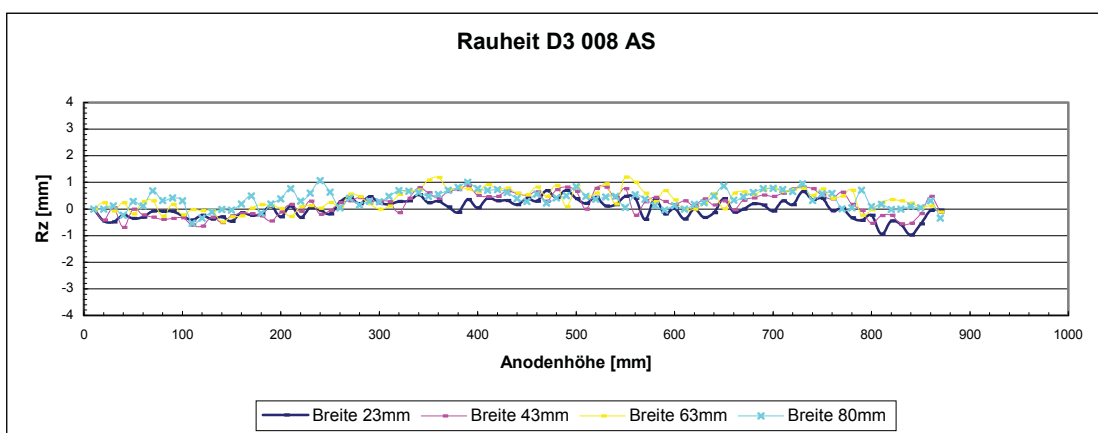
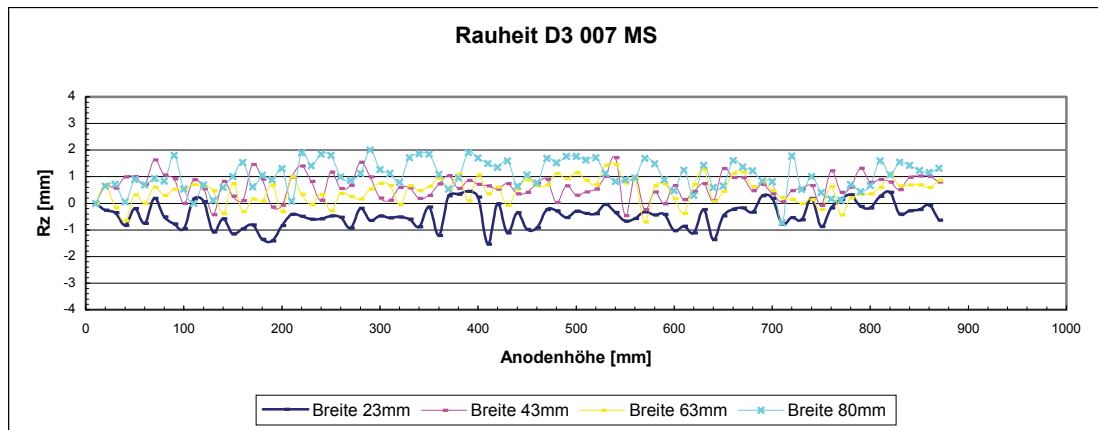


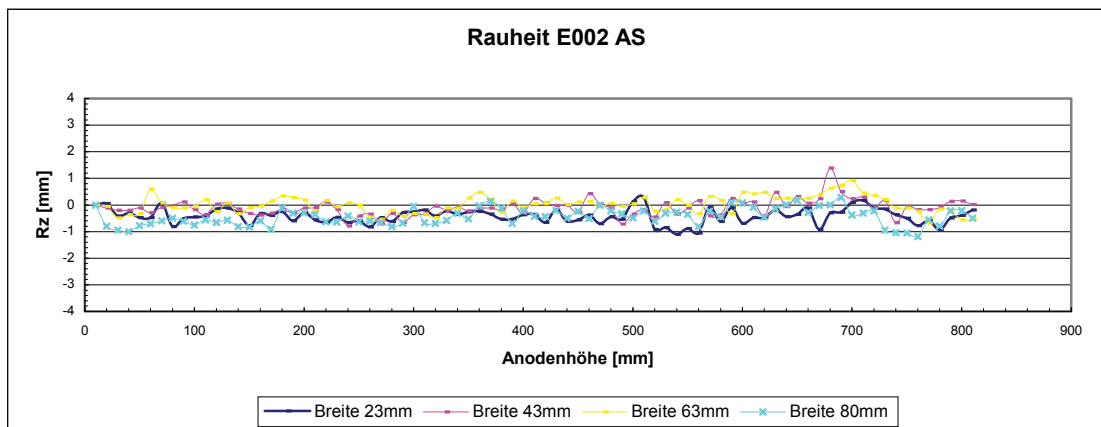
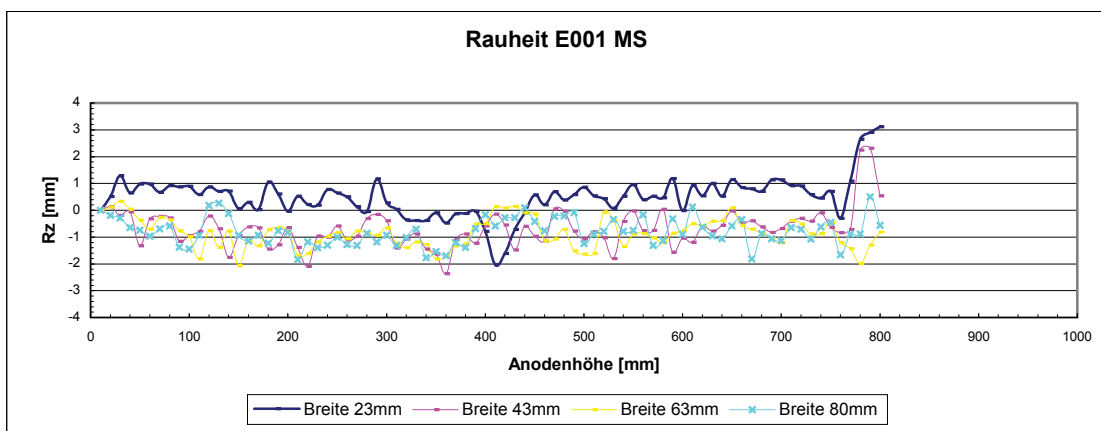
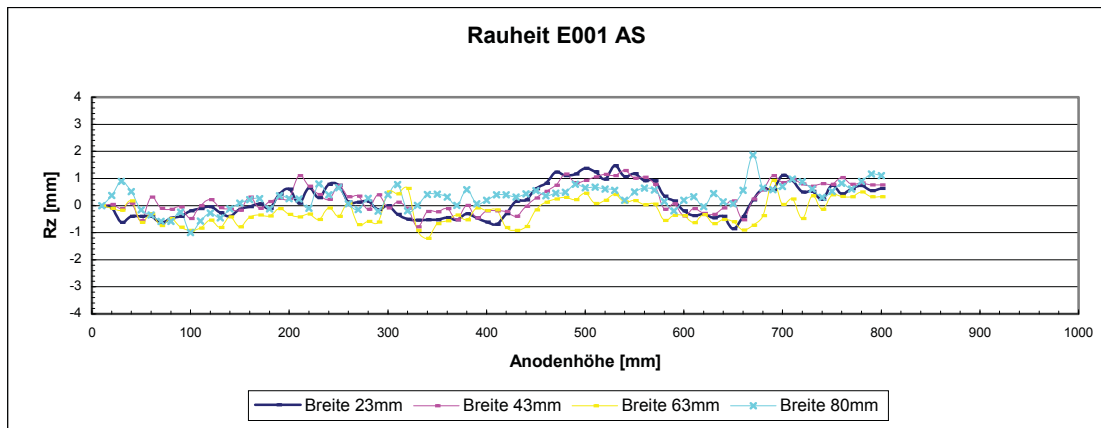


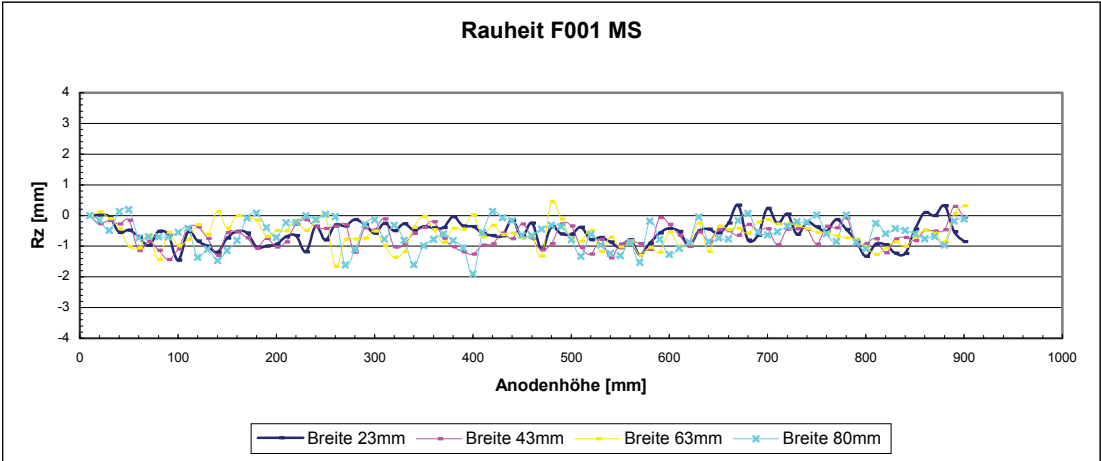
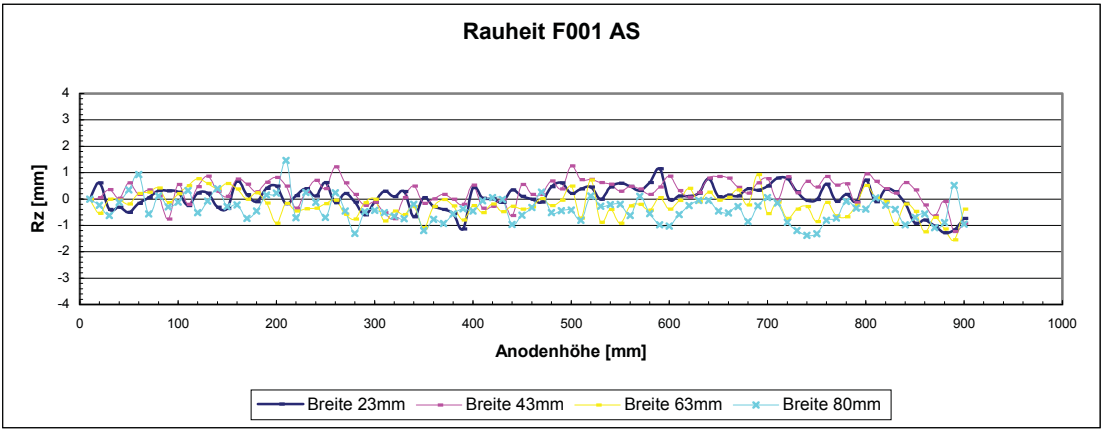
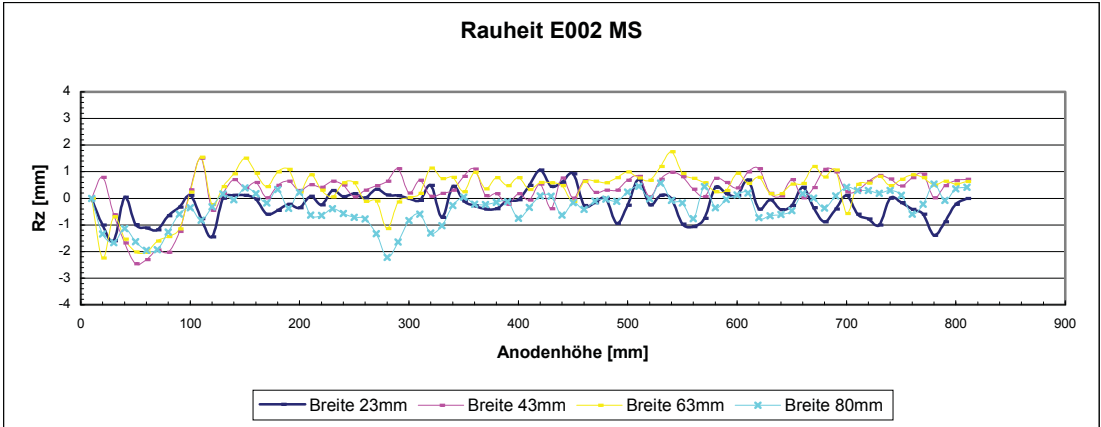












Anhang B

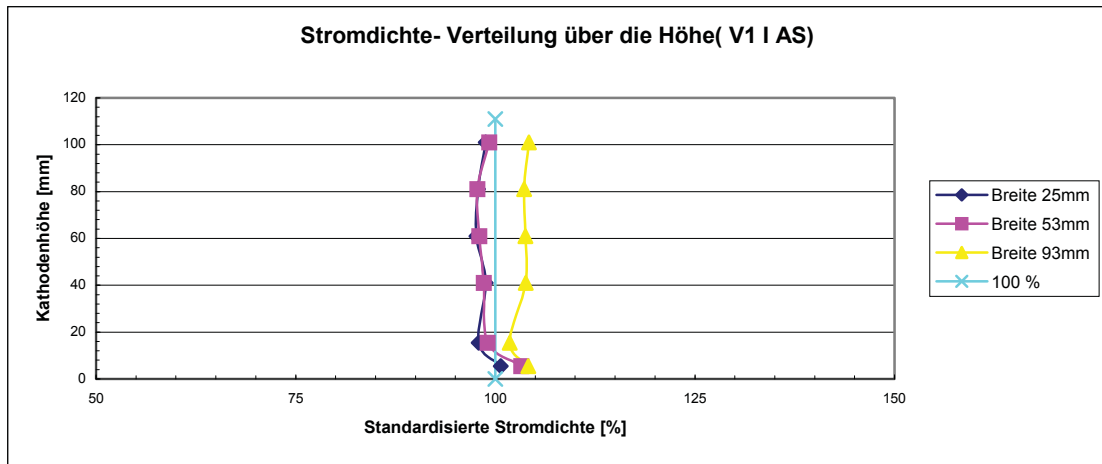


Abbildung 1: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

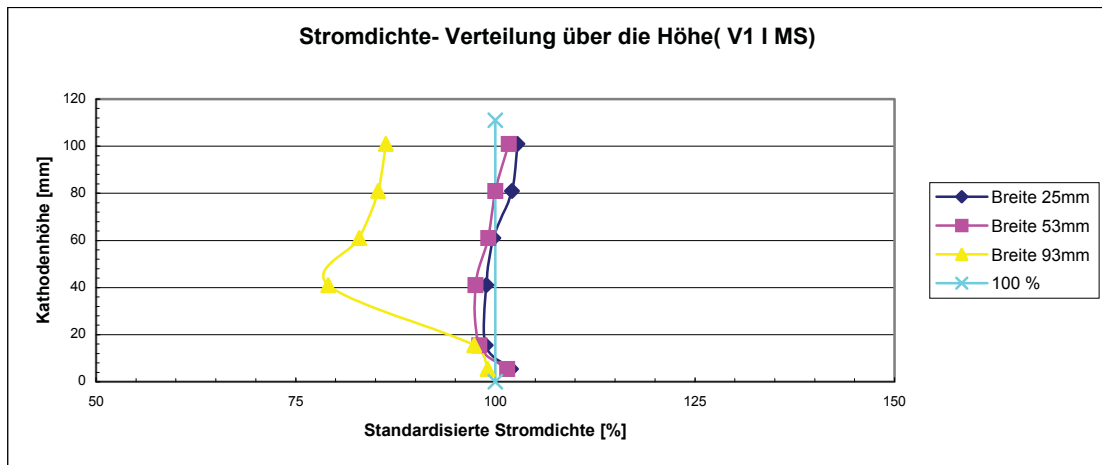


Abbildung 2: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

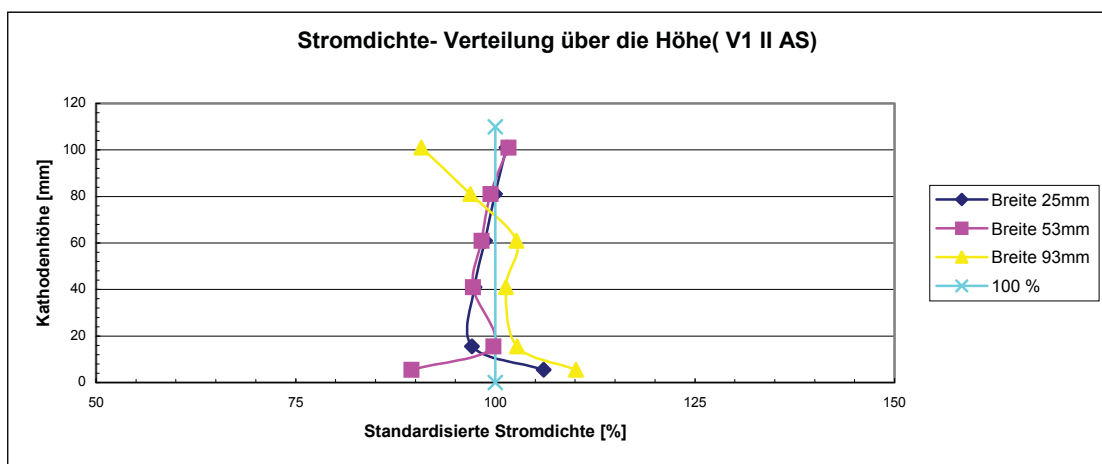


Abbildung 3: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

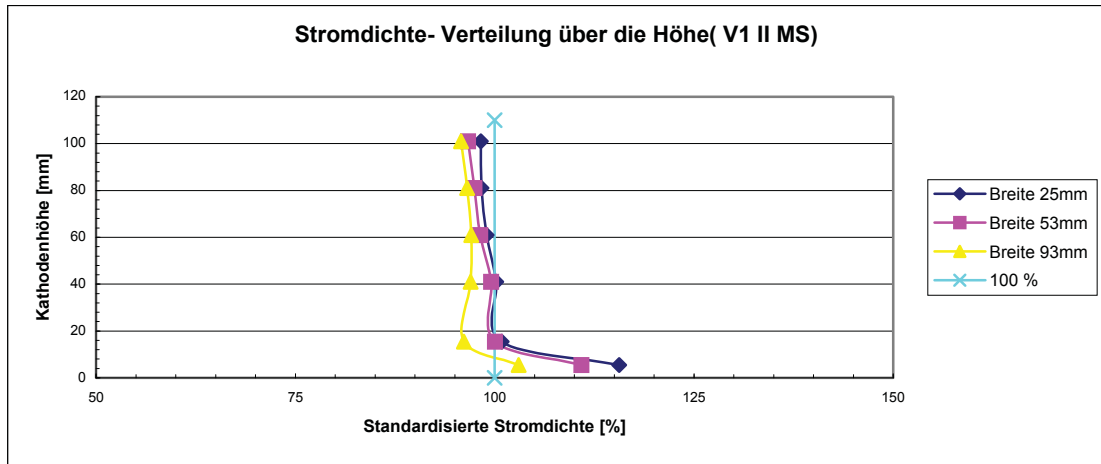


Abbildung 4: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

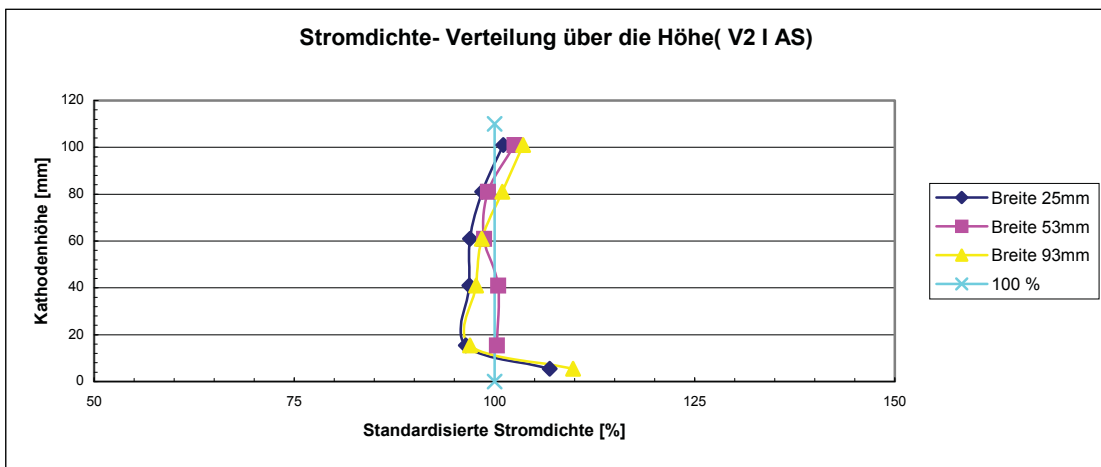


Abbildung 5: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

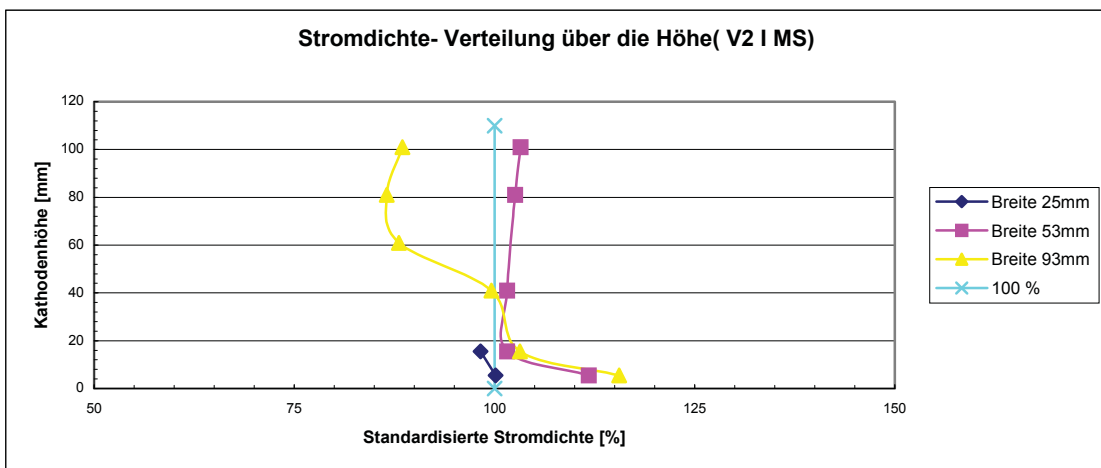


Abbildung 6: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

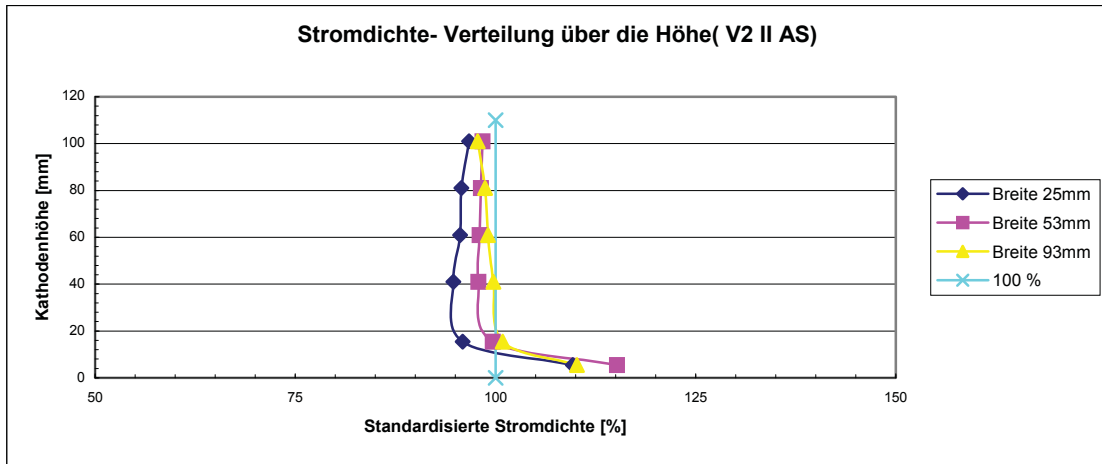


Abbildung 7: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

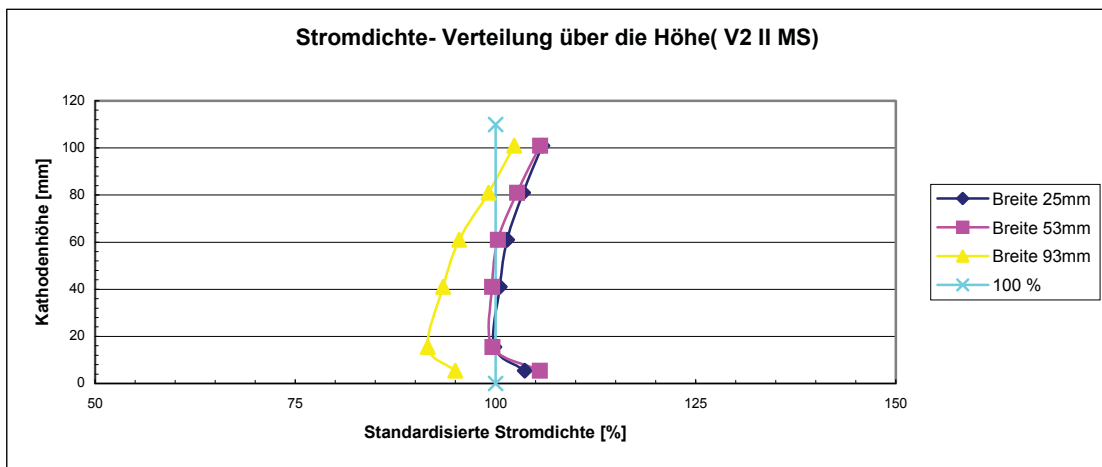


Abbildung 8: Parallele Kathode, Abstand 20 mm

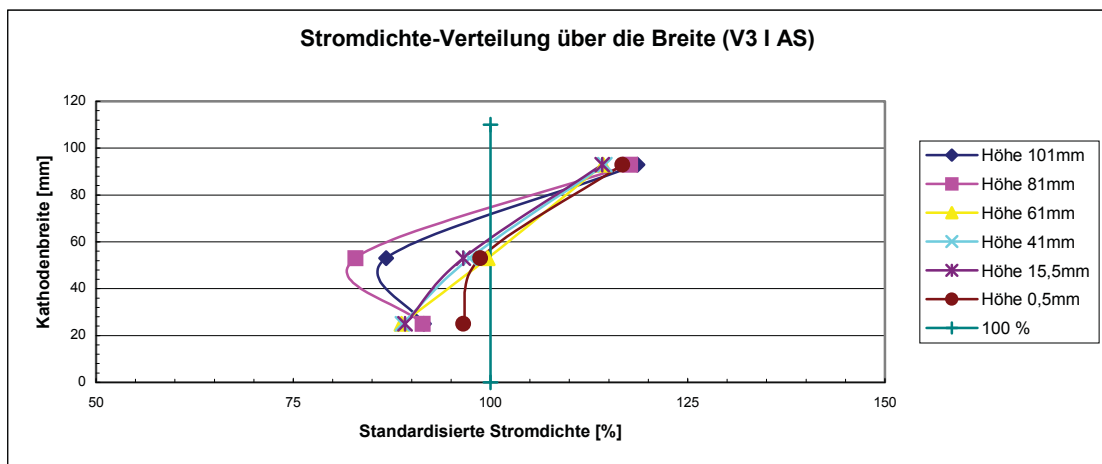


Abbildung 9: Kathode schräg von vorne nach hinten

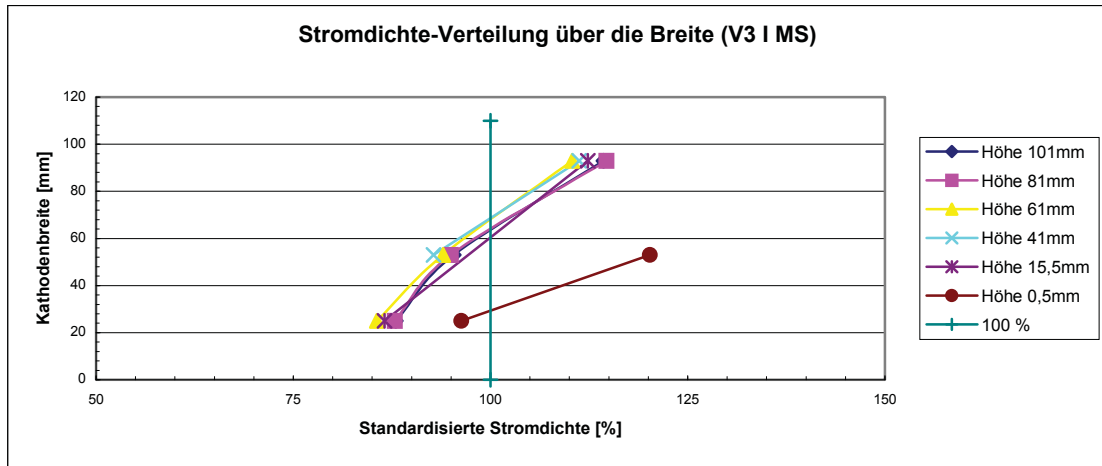


Abbildung 10: Kathode schräg von vorne nach hinten

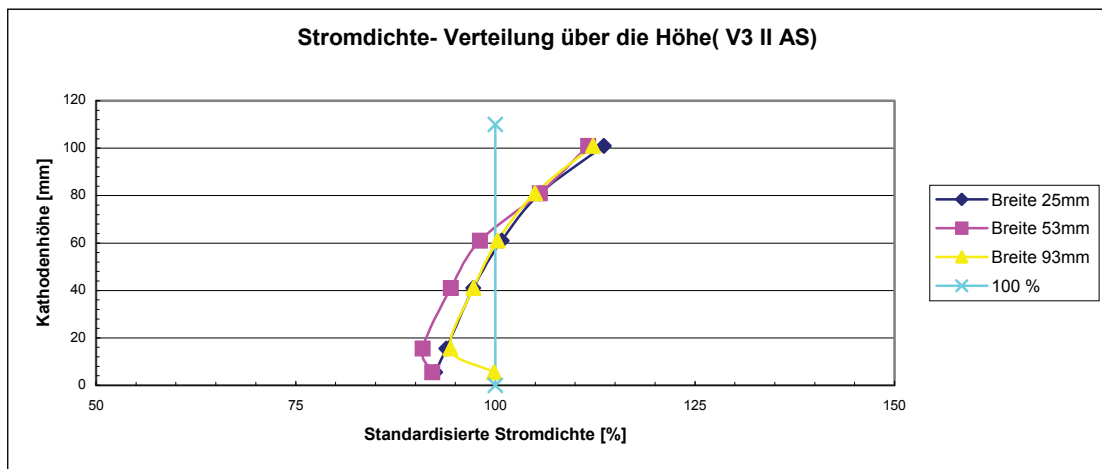


Abbildung 11: Kathode schräg von oben nach unten

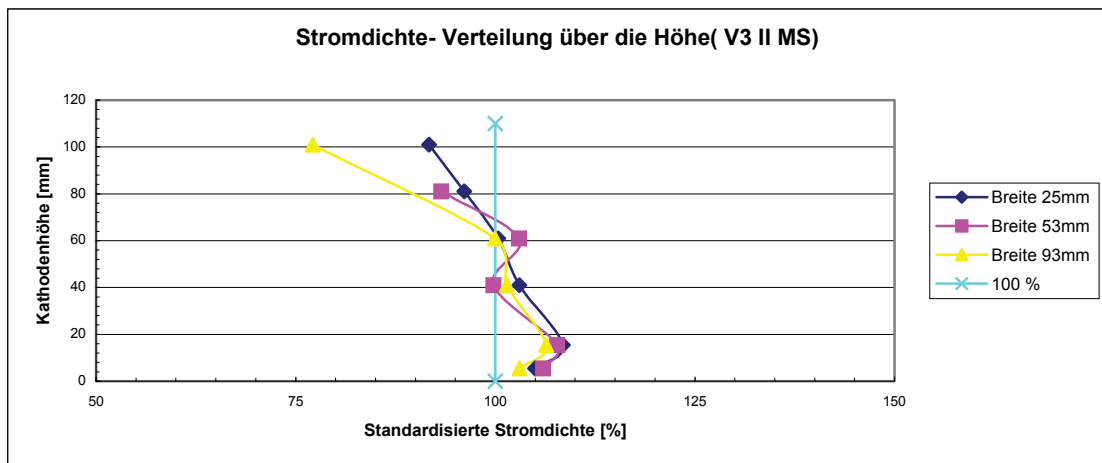


Abbildung 12: Kathode schräg von oben nach unten

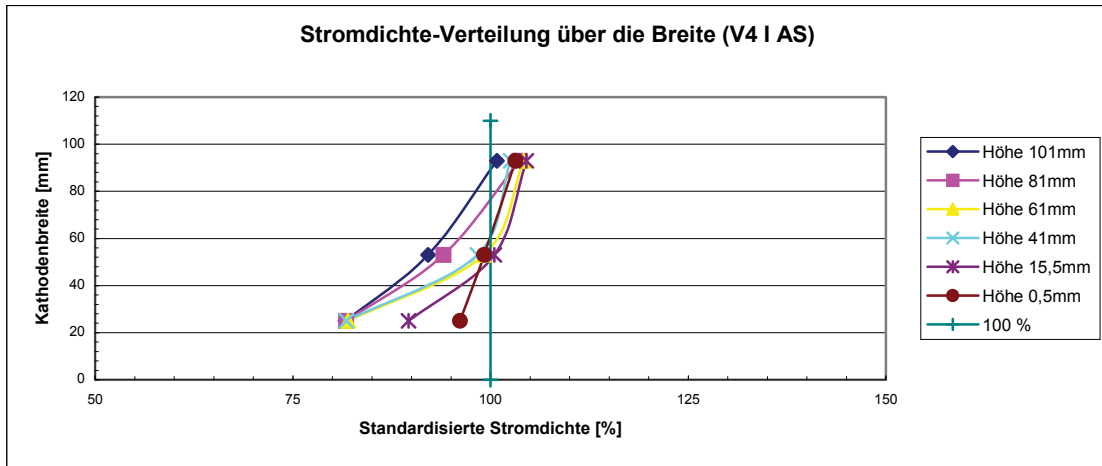


Abbildung 13: Kathode schräg von vorne nach hinten

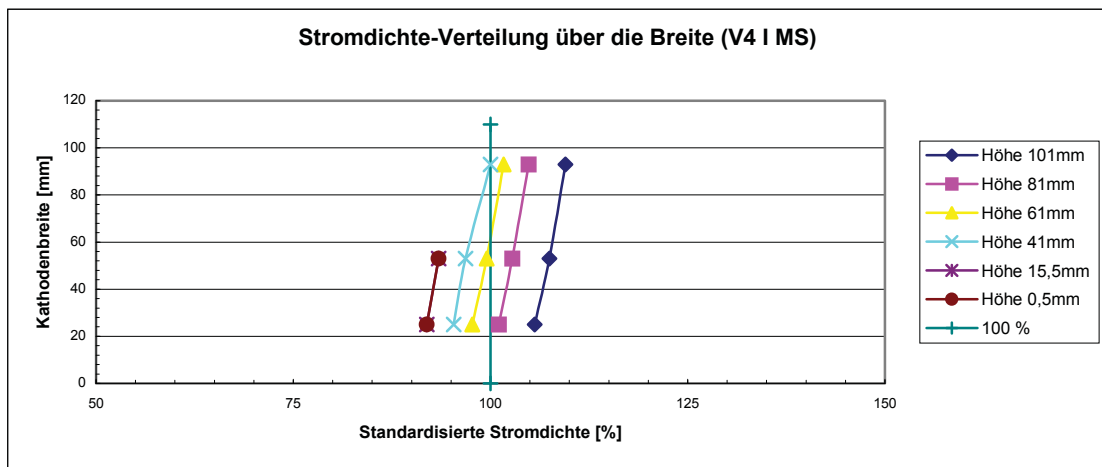


Abbildung 14: Kathode schräg von vorne nach hinten

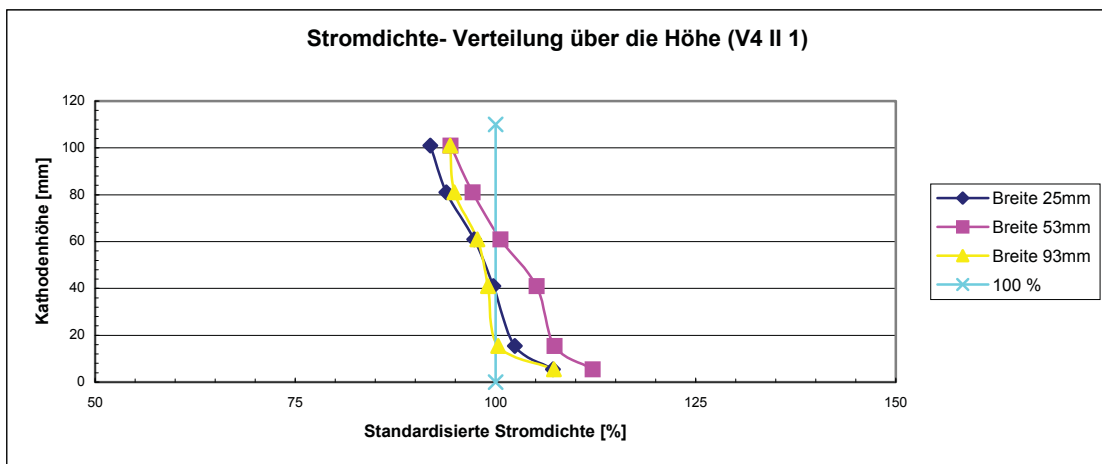


Abbildung 15: Kathode schräg von oben nach unten (unten geringer Abstand)

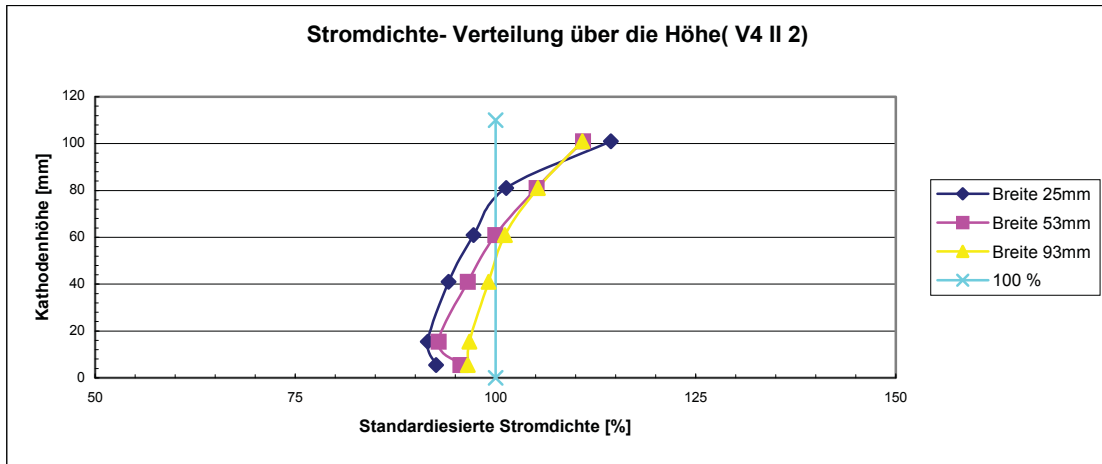


Abbildung 16: Kathode schräg von oben nach unten (oben geringer Abstand)

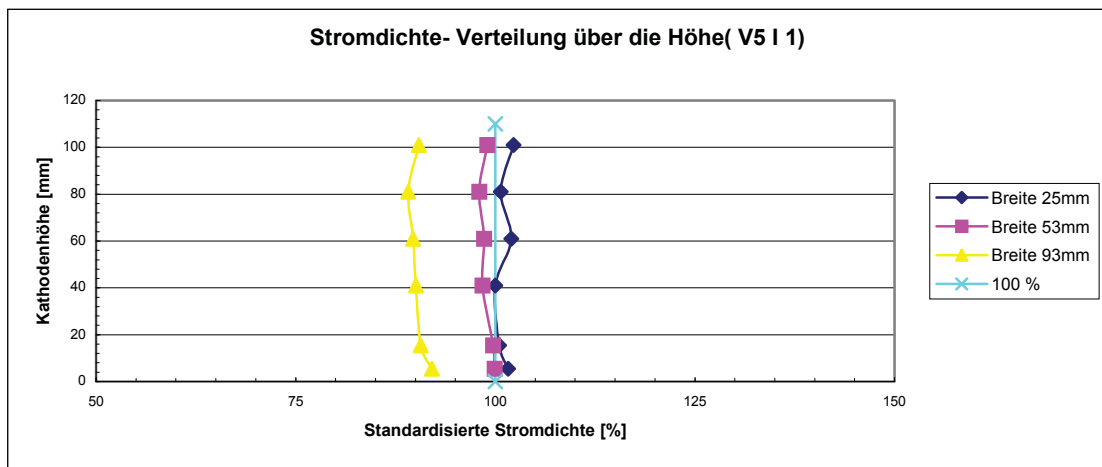


Abbildung 17: Parallele Kathode

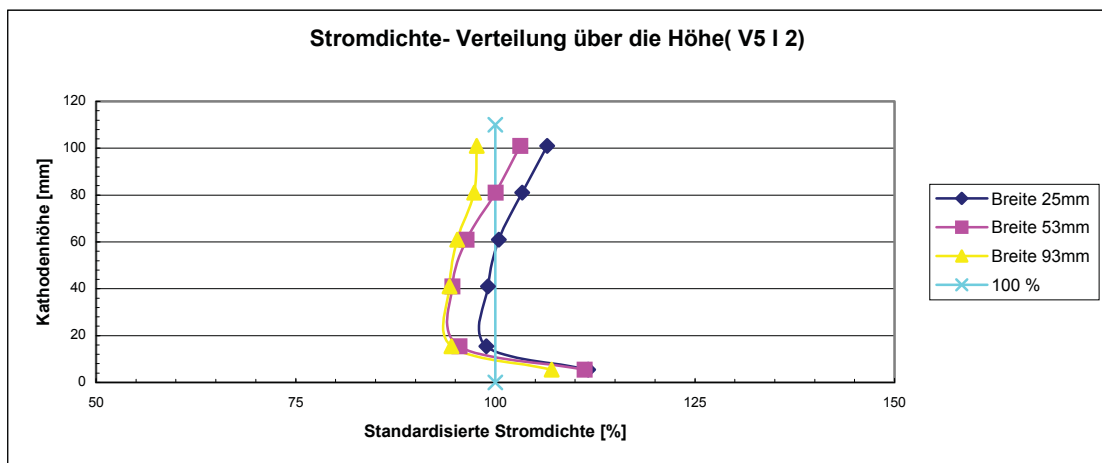


Abbildung 18: Parallele Kathode

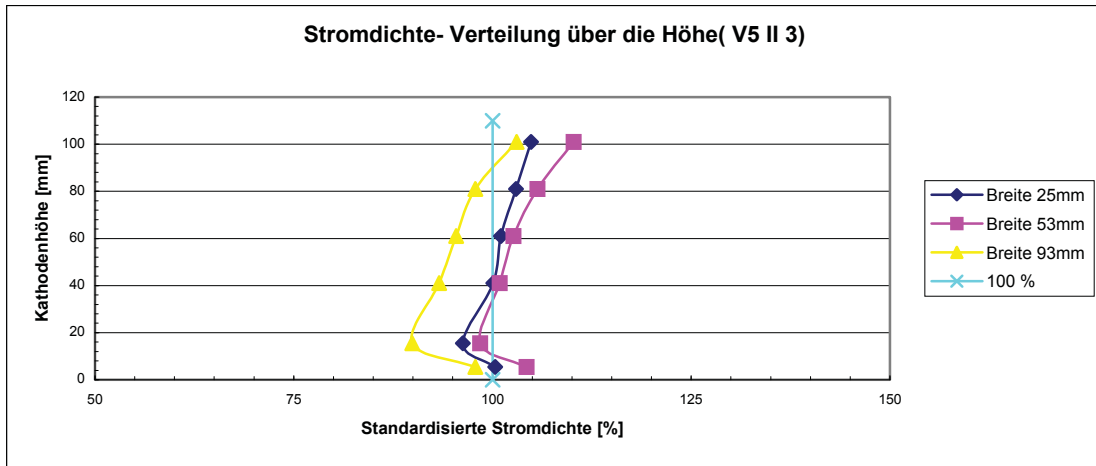


Abbildung 19: Parallele Kathode

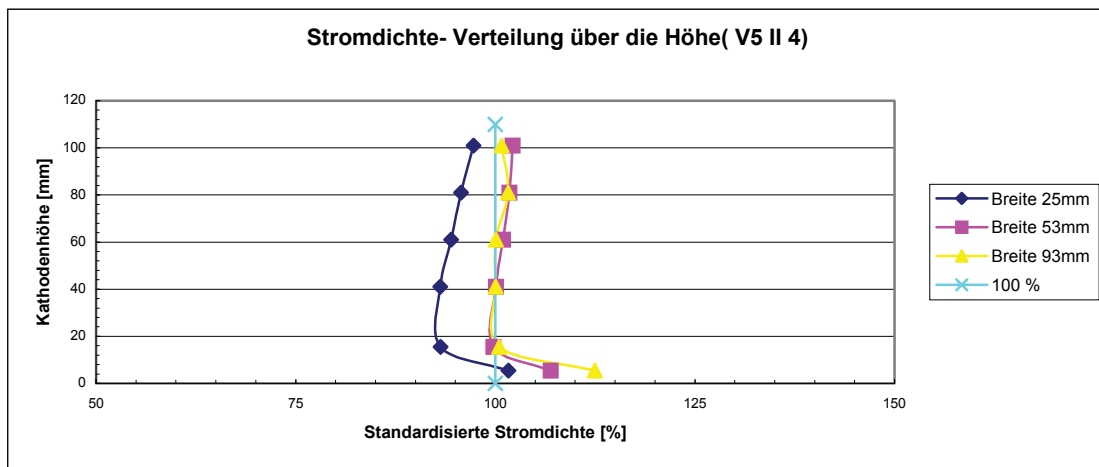


Abbildung 20: Parallele Kathode

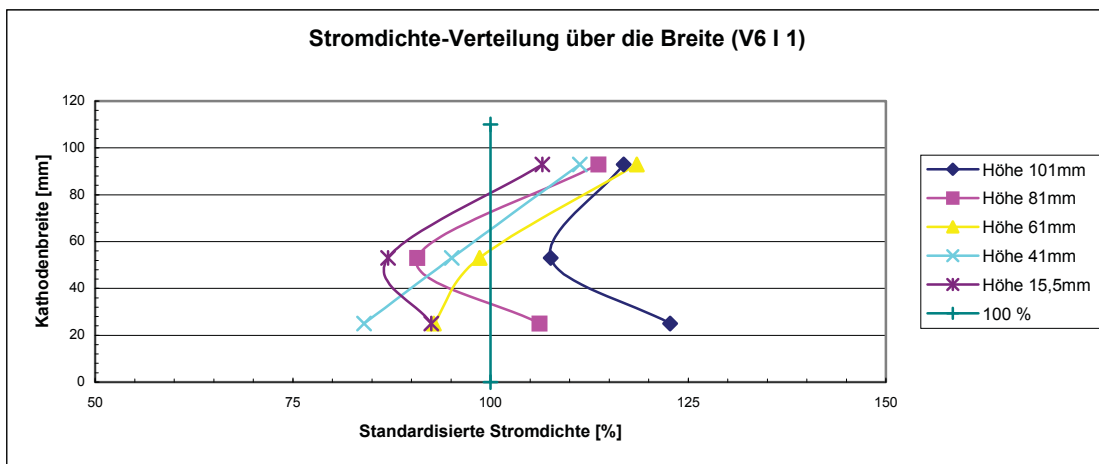


Abbildung 21: Über die Breite gebogene Kathode

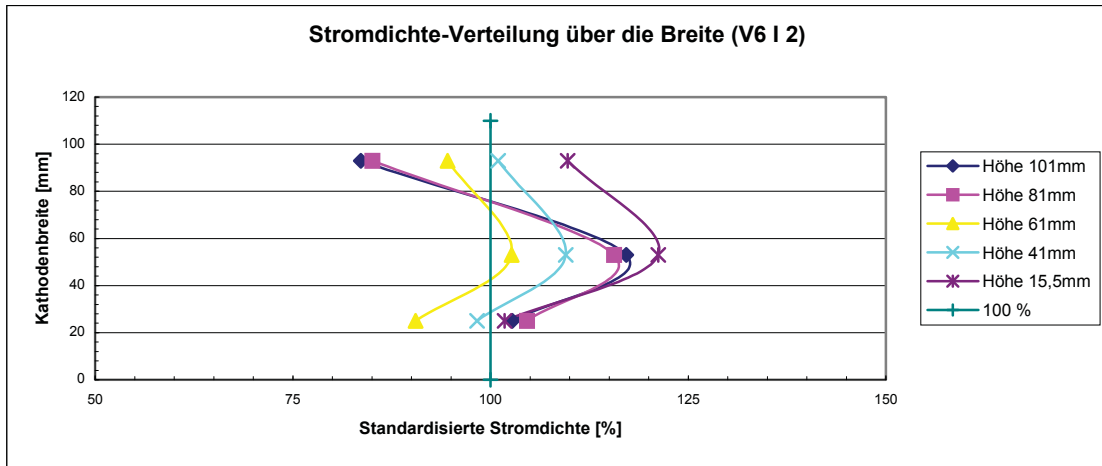


Abbildung 22: Über die Breite gebogene Kathode

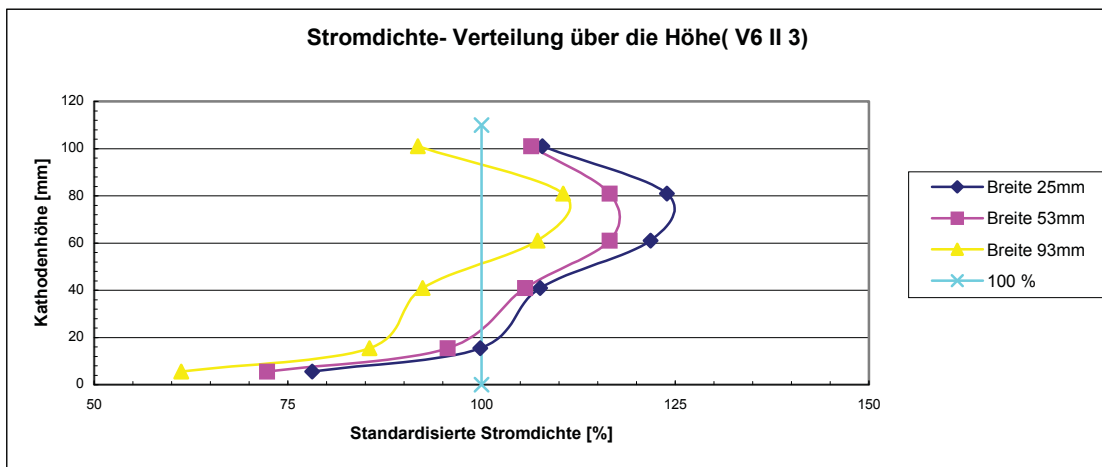


Abbildung 23: Über die Höhe gebogene Kathode

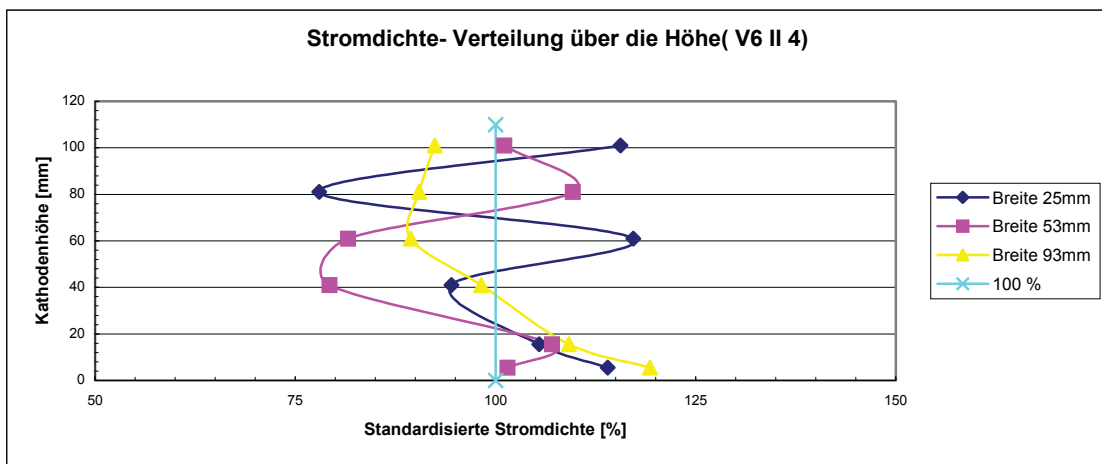


Abbildung 24: Über die Höhe gebogene Kathode

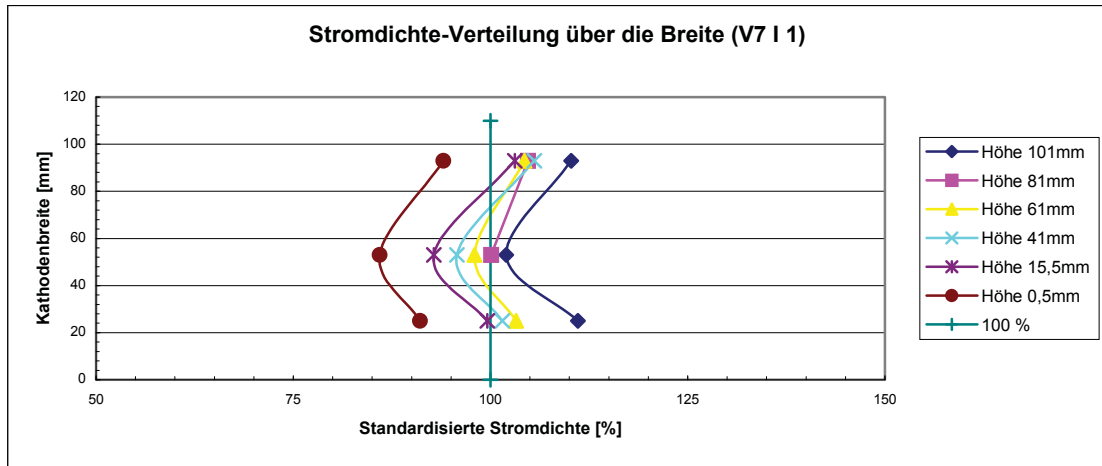


Abbildung 25: Über die Breite gebogene Kathode

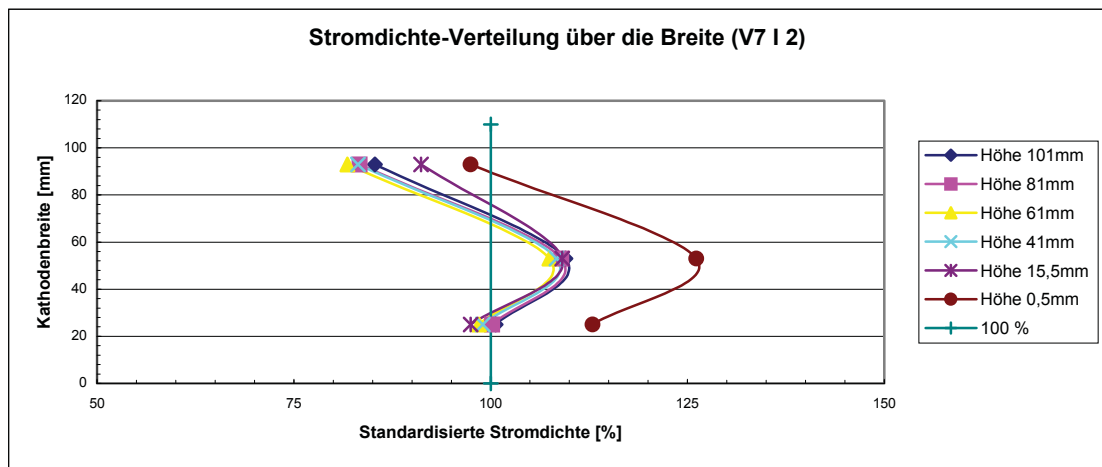


Abbildung 26: Über die Breite gebogene Kathode

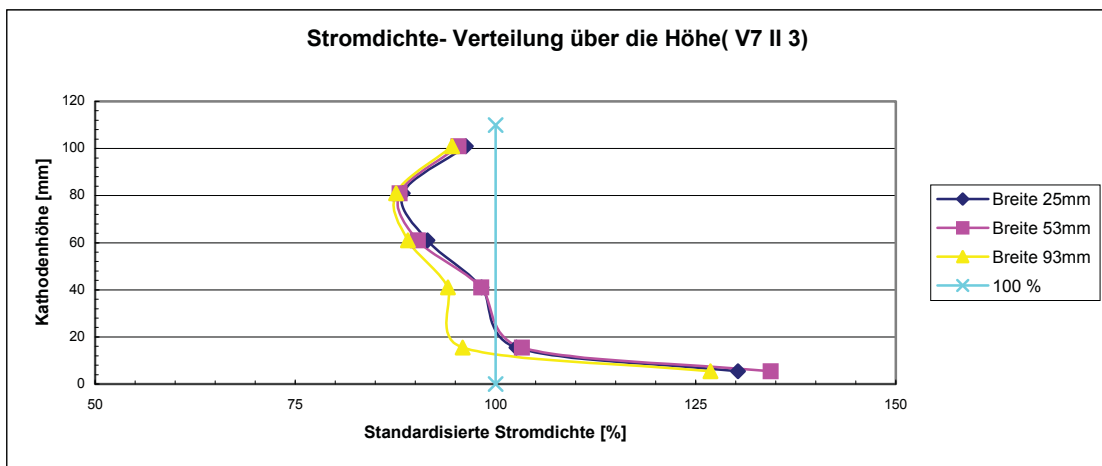


Abbildung 27: Über die Höhe gebogene Kathode

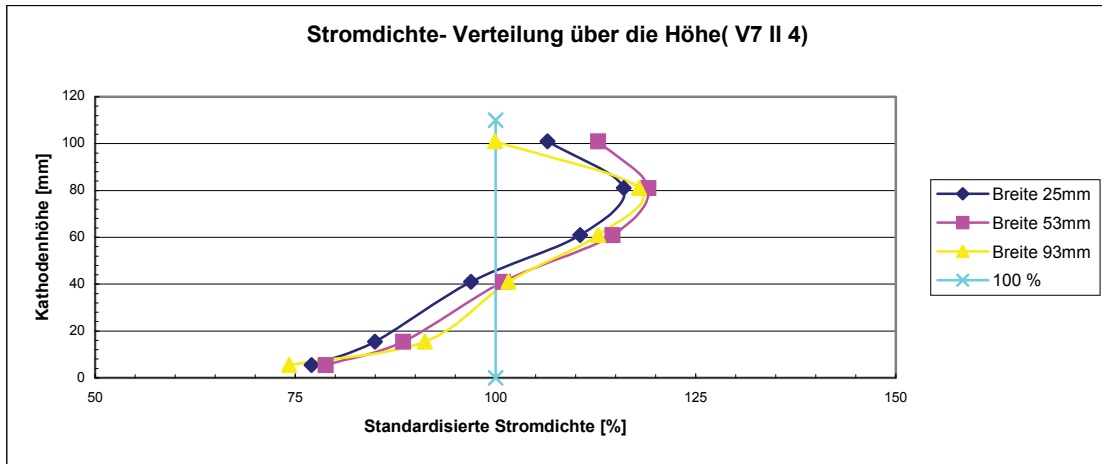


Abbildung 28: Über die Höhe gebogene Kathode

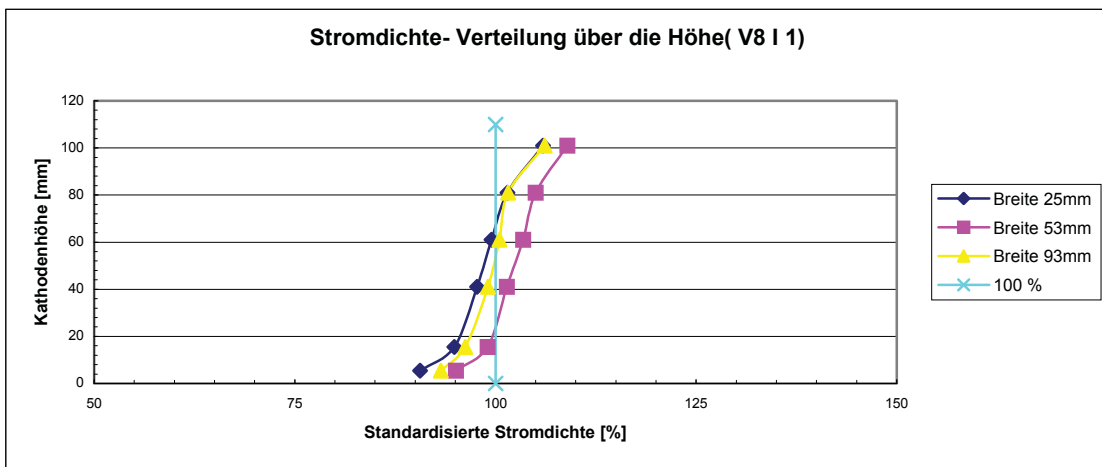


Abbildung 29: Parallele Kathode

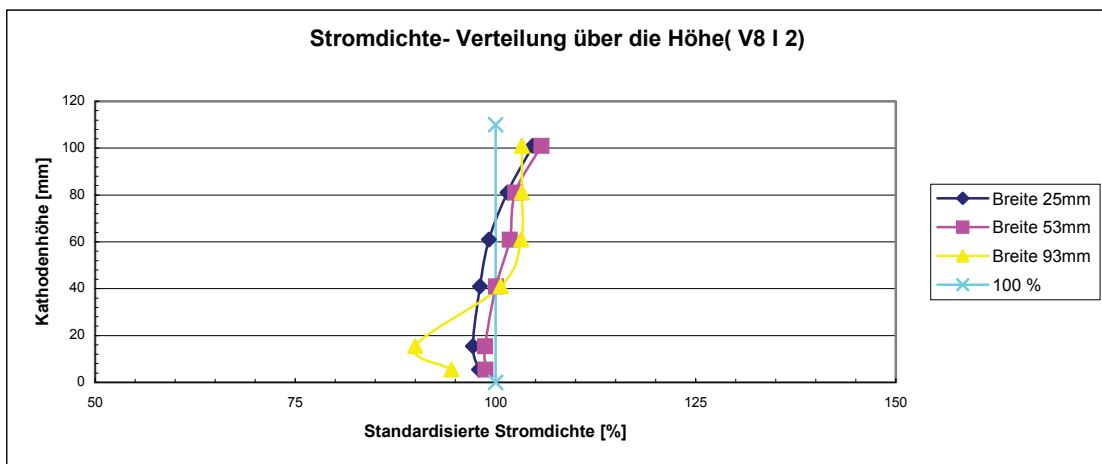


Abbildung 30: Parallele Kathode

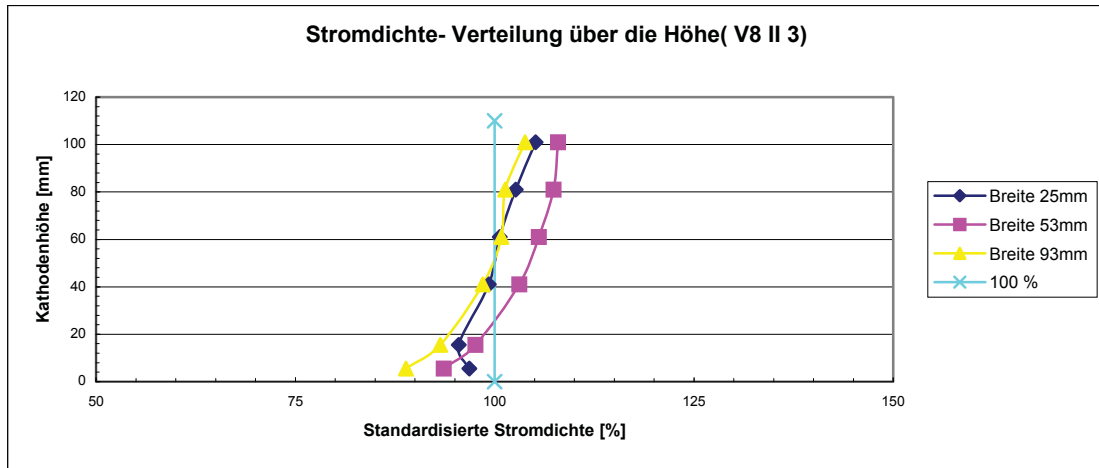


Abbildung 31: Parallele Kathode

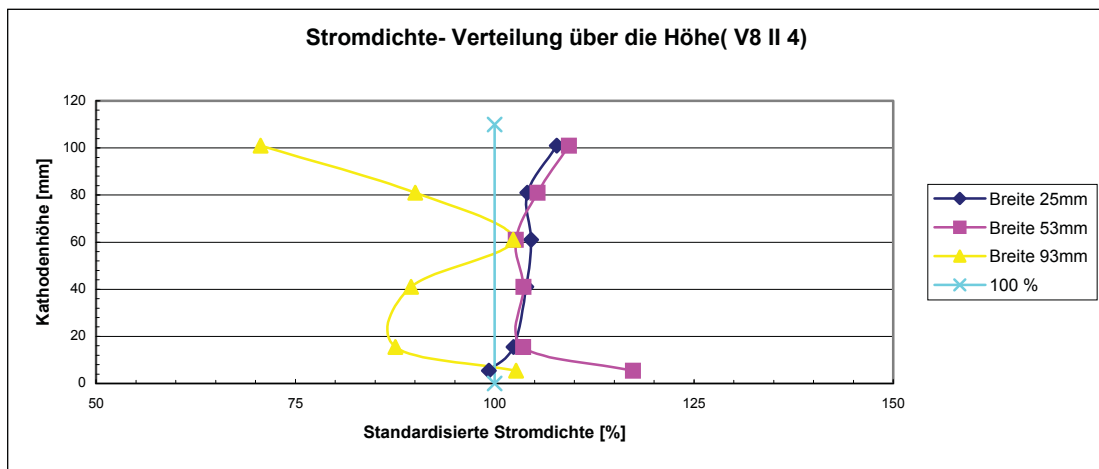


Abbildung 32: Parallele Kathode

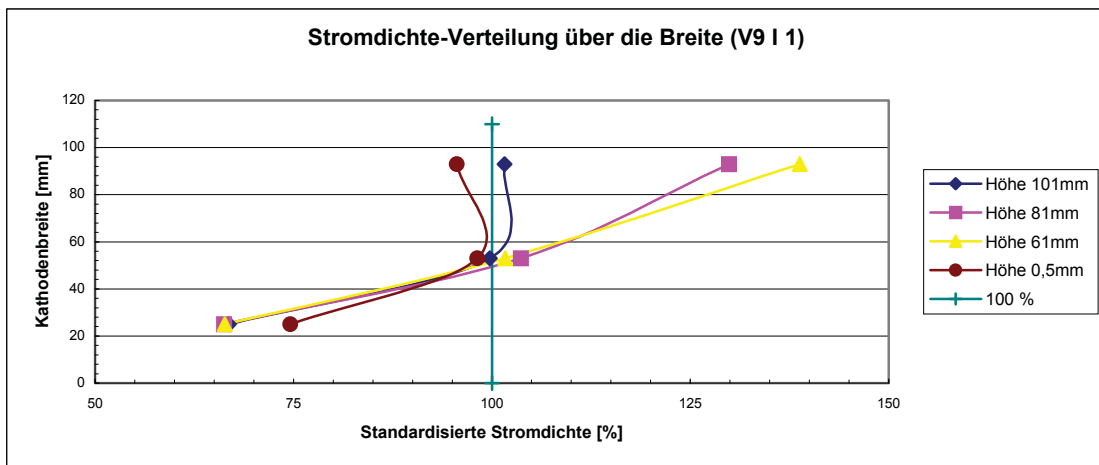


Abbildung 33: Kathode schräg von vorne nach hinten

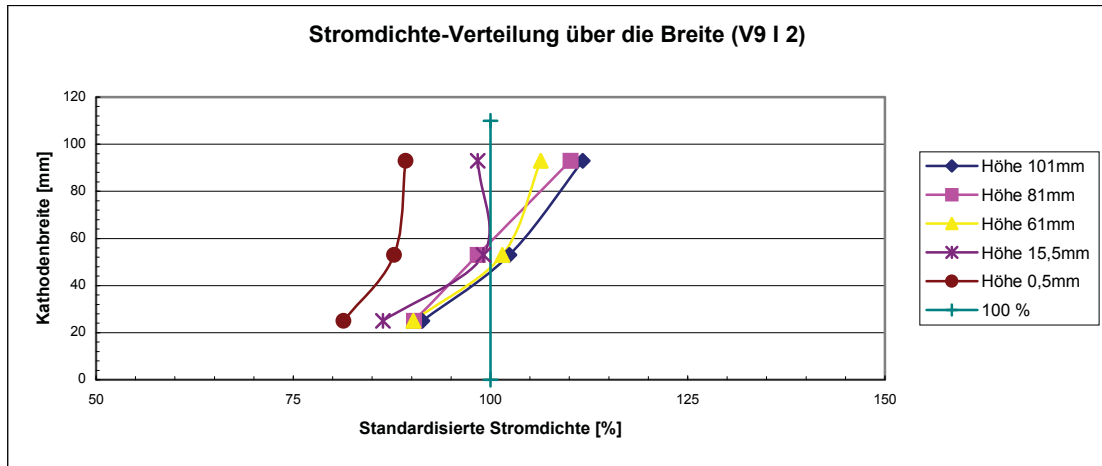


Abbildung 34: Kathode schräg von vorne nach hinten

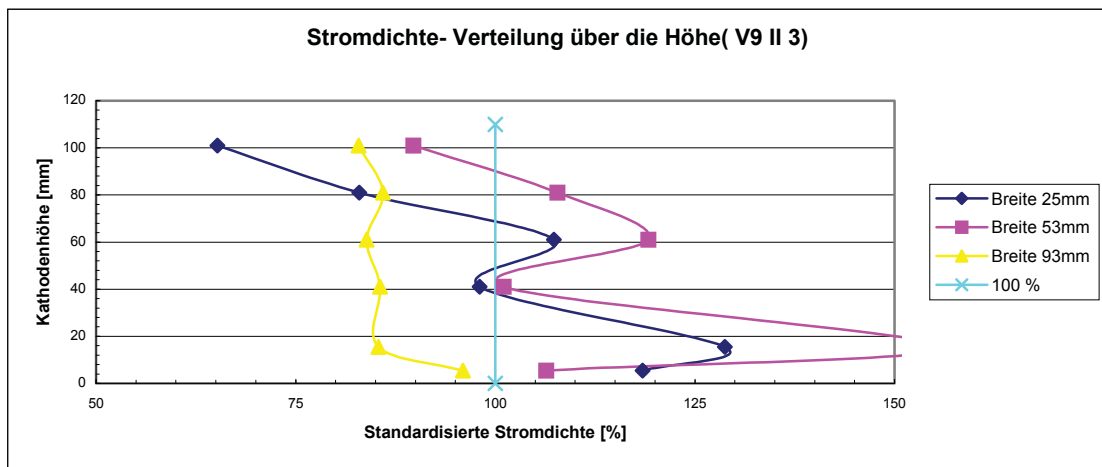


Abbildung 35: Kathode schräg von oben nach unten

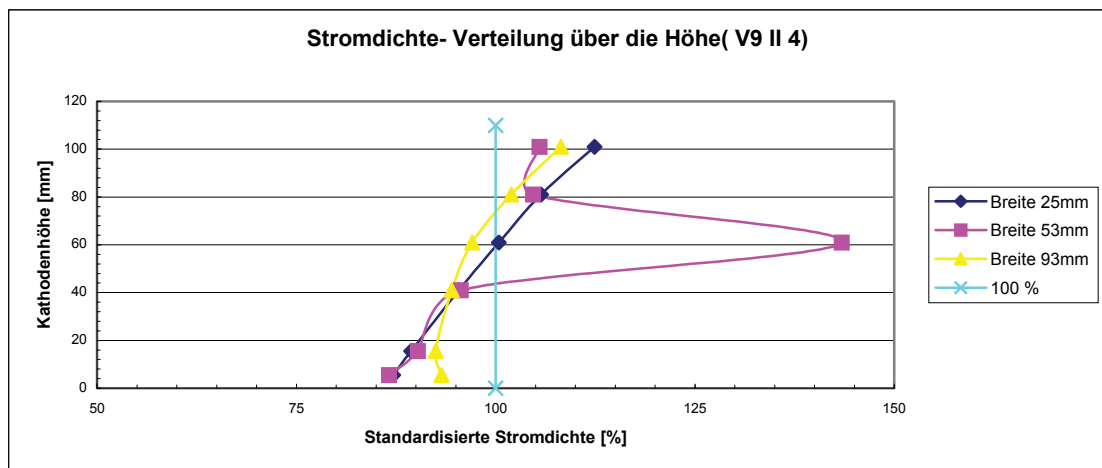


Abbildung 36: Kathode schräg von oben nach unten

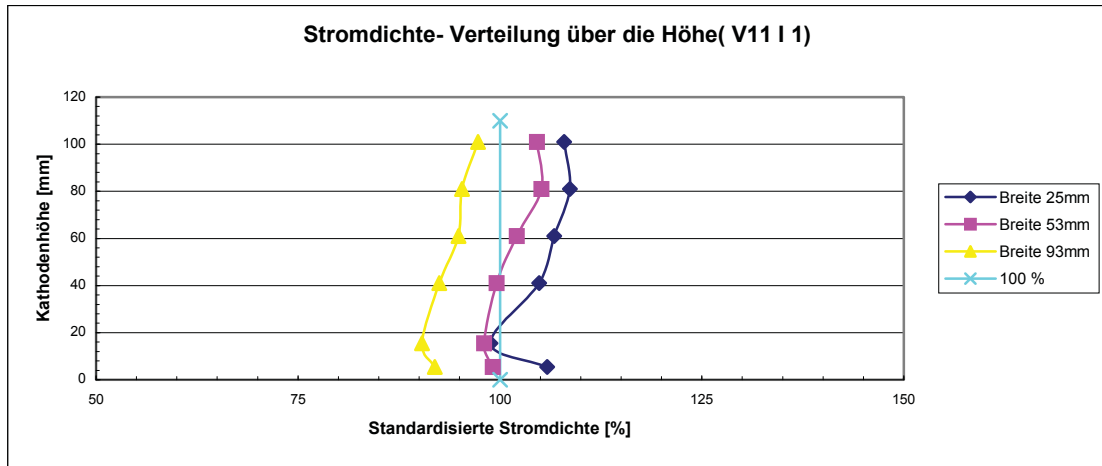


Abbildung 37: Parallele Kathode

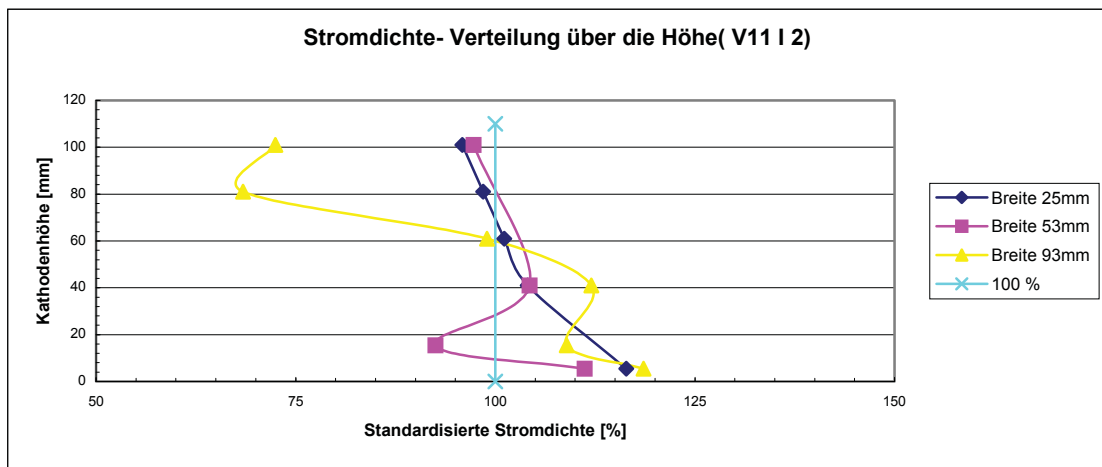


Abbildung 38: Parallele Kathode

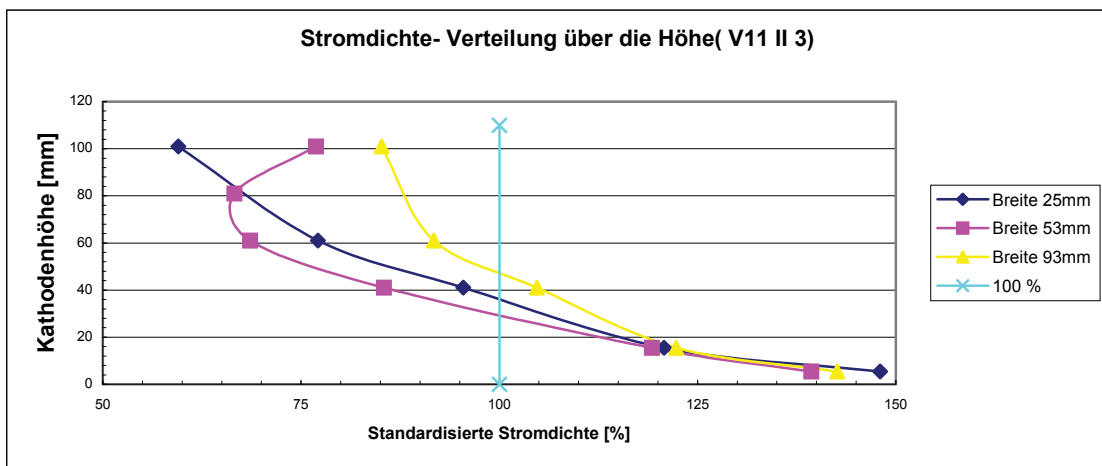


Abbildung 39: Über die Höhe gebogene Kathode

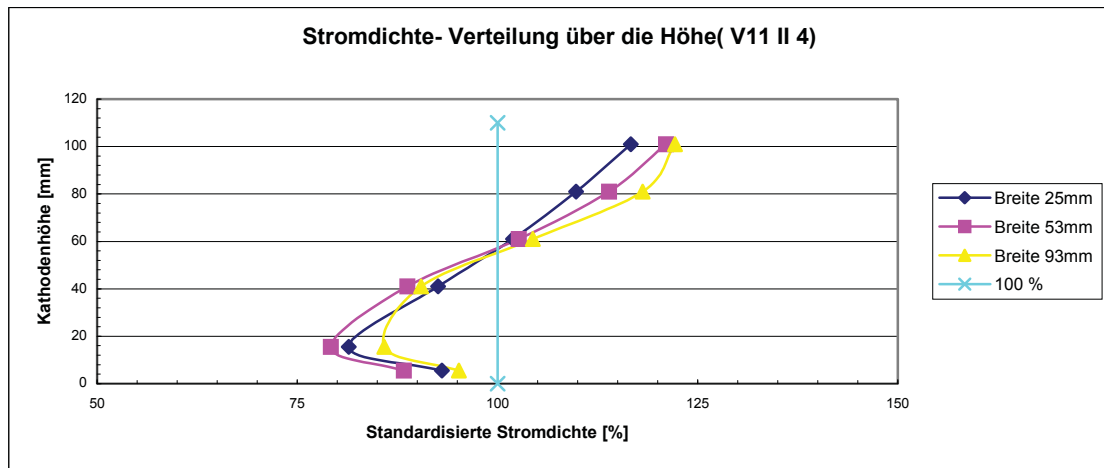


Abbildung 40: Über die Höhe gebogene Kathode