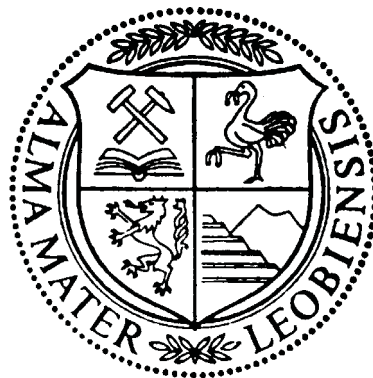


Die Beeinflussung des kathodischen
Niederschlages durch die chemische
Anodenqualität in der
Kuferraffinationselektrolyse

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur der Verfahrenstechnik des
industriellen Umweltschutzes,
verfasst am Institut für Nichteisenmetallurgie
der Montanuniversität Leoben, Österreich



Leoben, Juni 2003

Artur R. M. Grossinger

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

cand. ing. Artur R. M. Grossinger

Leoben, Juni 2003

Die Beeinflussung des kathodischen Niederschlages durch die chemische Anodenqualität in der Kupferraffinationselektrolyse

In der Kupferraffinationselektrolyse wird das unreine Kupfer anodisch aufgelöst, die Verunreinigungen (und die Edelmetalle) sollen in den Anodenschlamm oder in den Elektrolyten gehen. Das hochreine Kupfer soll sich kathodisch abscheiden. Unregelmäßigkeiten in der Elektrokristallisation, sowie eine zur Produktionssteigerung erwünschte Erhöhung der Stromdichte können dabei an der Kathode zur Dendritenbildung führen und es kann bei starkem Wachstum zum Kurzschluss zwischen Anode und Kathode kommen. Dies bedeutet für eine Kupferhütte eine doppelte zusätzliche Kostenbelastung: Absinken der Stromausbeute (Erhöhung des spezifischen Stromverbrauches) und höhere Lohnkosten durch manuelles Entfernen der Dendriten.

Das Institut für Nichteisenmetallurgie wurde von 7 internationalen Kupferhütten (Atlantic Copper/Spanien, Boliden/Schweden, Codelco/Chile, Noranda/Canada, Norddeutsche Affinerie/Deutschland, Outokumpu/Finnland, Umicore/Belgien) beauftragt, Untersuchungen zur Vermeidung der Kurzschlussbildung durchzuführen.

Daher wurde als Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit folgendes definiert:

- Planung, Fertigung und Inbetriebnahme einer Pilotanlage für eine Kupferraffinationselektrolyse im industrienahen Maßstab
- Verifizierung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung der Anode auf die Keimbildung an der Dendritenwurzel

Diese Arbeit erfordert neben den Kenntnissen der Hydrometallurgie auch viel handwerkliches Geschick zum Aufbau einer neuen Laborraffinationselektrolyse.

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

Leoben, im Juni 2003

Danksagung

Am Zustandekommen dieser Arbeit sind viele Menschen beteiligt. Ohne werten zu wollen seien folgende genannt.

Herrn O.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Peter Paschen sei gedankt für die freundliche Aufnahme eines Nichtmetallurgen an seinem Institut, die immerwährende Hilfsbereitschaft unser Projekt betreffend und seine Geduld mit den Termin der Abgabe dieser Arbeit .

Frau DI Iris Filzwieser mit ihrer überschäumenden Energie sei für ihre Hilfsbereitschaft auch zu unorthodoxen Zeiten gedankt. Ohne ihre Motivation und auch Zielstrebigkeit wäre dieses Projekt nicht zu dem geworden, was es ist.

Als weitere „gute Geister“ des Instituts seien Frau Claudia Pelka, die immer ein offenes Ohr für Anliegen hatte und die richtigen Ansprechpartner für unsere Probleme wusste, und Herr Erich Troger, der in der Werkstätte unbezahlbare Hilfe bei der Konstruktion unserer Versuchsanlage leistete, stellvertretend für alle Institutsangehörigen genannt.

Für die geistige und natürlich auch materielle Unterstützung danke ich meinen Eltern und Großeltern. Sie hatten immer Verständnis für die Ängste und Sorgen eines Studenten.

Meiner Freundin Gudrun danke ich für ihre Geduld und Nachsicht in manchen angespannten Situationen. Auch ihrer Familie sei für alle Hilfe gedankt.

Zuletzt sei auch den Mitbewohnern meiner WG am Barbaraweg gedankt. Wann immer ein Problem zu erörtern, eine Schimpftirade abzulassen, eine Gösserrunde zu laufen oder ein Alkoholproblem zu lösen war, es fand sich immer jemand, der zur Hilfe bereit war.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Aufgabenstellung	7
1.2	Allgemeines	7
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Einflussparameter auf den Elektrolysebetrieb	10
2.1.1	Anoden	10
2.1.2	Kathoden	13
2.1.3	Inhibitoren	13
2.1.4	Elektrolyt	15
2.1.5	Badzirkulation	16
2.2	Produkte	17
2.2.1	Kathodenkupfer	17
2.2.2	Elektrolytanreicherung	20
2.2.3	Anodenschlamm	20
3	Versuchsaufbau	25
3.1	Versuchsanlage	25
3.1.1	Heizung	27
3.1.2	Pumpen	27
3.1.3	Stromversorgung	29
3.1.4	Messsystem	30
3.1.5	Verdunstungsausgleich	32
3.2	Versuchsbedingungen und –parameter	33
3.2.1	Elektrolytzusammensetzung	33
3.2.2	Temperatur	34
3.2.3	Stromdichte	35
3.2.4	Elektrodenabstand	35
3.2.5	Versuchsdauer	35
3.2.6	Inhibitormenge	35
3.2.7	Elektrolytumlauf	35
3.2.8	Kathoden	36
4	Versuchsdurchführung	37
5	Versuchsauswertung	37
5.1	Gewichte der Kathoden	37
5.2	Stromausbeute und Anodenrest	39
5.3	Ergebnisse Anodenschlamm	41
5.4	Ergebnisse Elektrolytzusammensetzung	43
5.5	Qualität der Kathoden	44
5.5.1	Versuchserie 1	44
5.5.1.1	Kathodenreise 1	44
5.5.1.2	Kathodenreise 2	47
5.5.1.3	Kathodenreise 3	49
5.5.2	Versuchserie 2	50
5.5.2.1	Zelle 1 Kathodenreise 1	50
5.5.2.2	KR 2 in Zelle 1, KR 1 in Zelle 2	51
5.5.2.3	KR 3 in Zelle 1, KR 2 in Zelle 2	53
5.5.2.4	KR 3 in Zelle 2	55

5.5.3	Versuchserie 3.....	55
5.5.3.1	Kathodenreise 1.....	55
5.5.3.2	Kathodenreise 2.....	57
5.5.3.3	Kathodenreise 3.....	57
6	Zusammenfassung:.....	58
7	Literaturverzeichnis	60
8	Anhang	62
8.1	Datenblatt Nr.: 01.....	62
8.2	Datenblatt Nr.: 02.....	67
8.3	Datenblatt Nr.: 03.....	76

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes „CESAR“, ein Forschungsprojekt der Kupferhütten Atlantic Copper (Spanien), Boliden Metall (Schweden), Codelco (Chile), Outokumpu Harjavalta Metals (Finnland), Noranda Inc. (Kanada), Norddeutsche Affinerie AG (Deutschland) und Umicore (Belgien), wurden Untersuchungen zur Thematik „Copper Electrolysis Shorts Avoidance Research“ durchgeführt.

Bei der Kupferelektrolyse kann es durch unregelmäßiges Kristallwachstum zur Ausbildung von sogenannten Dendriten an den Kathoden kommen. Diese sind ein Hauptproblem in der kupfererzeugenden Industrie, weil es einerseits durch ein Zusammenwachsen von Kathode und Anode zu elektrischen Kurzschlüssen kommen kann, was Kosten durch den Energieverlust verursacht, andererseits ist die Entfernung, also das Abschlagen, dieser Dendriten manuell durchzuführen. Das verursacht zusätzliche Personalkosten. Um die Produktivität der Anlagen zu steigern muss ein Parameter, die Stromdichte, erhöht werden, diese Erhöhung bewirkt aber ein vermehrtes Wachstum der Dendriten. Es gibt also genug Gründe für eine Erforschung der Kurzschlussbildung.

In der folgenden Arbeit wurde eine Versuchsanlage mit Messdatenerfassung und Temperaturregelung gebaut. Da eine Anode ungefähr drei Wochen im Einsatz ist und das der großtechnischen Versuchsdauer entspricht, ist dies eine unumgängliche Maßnahme. Im Betrieb wurde dann der Weg der in den Anoden enthaltenen Elemente verfolgt und speziell auf das Verhalten der Elemente Arsen, Antimon und Wismut bei der Raffinationselektrolyse eingegangen.

Die Daten, die aus den Betrieben stammen [14] und in dieser Arbeit verwendet wurden, sind durch Buchstabenkürzel anonymisiert.

1.2 Allgemeines

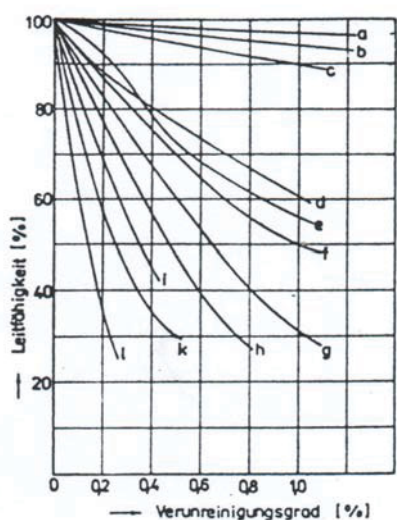
Durch die Verwendung von Kupfer zur Herstellung von Werkzeug, Schmuck und Waffen beendete der Mensch die Steinzeit. Kupfer wurde deshalb verwendet, weil es auch in gediegener, metallischer Form vorkommt. Die ältesten Funde aus Anatolien datieren auf 9000 v. Chr., ab ca. 2000 v. Chr. wird es auch in Mitteleuropa verwendet. Nicht viel später lernte man aus den auffallend gefärbten oxidischen Kupfererzen reines Kupfer zu gewinnen. Etwas aufwendiger ist die Gewinnung aus sulfidischen Erzen, da mehrere Röst- und Schmelzschriffe notwendig waren. Dies gelang in Mitterberg/Salzburg ab ca. 1800 v. Chr. Der Name Kupfer kommt von der römischen Bezeichnung aes cyprium, nach dem Erzvorkommen auf der Insel Zypern [13].

Der durchschnittliche Gehalt der Mineralien in der oberen Erdkruste an Kupfer liegt bei 50 g/t [13]. In Spuren kommt es in praktisch allen Gesteinen

vor. Durch die starke Affinität zum Schwefel tritt Kupfer in den primären Mineralien immer in sulfidischer Form auf, meist als Kupferkies oder Kupferglanz. Erst durch Verwitterung dieser Erze an der Erdoberfläche durch sauerstoffreiche Oberflächenwässer kommt es zur Bildung sekundärer oxidischer Mineralien. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des Kupferanteils. Praktische Bedeutung als Erze haben ca. 20 Mineralien von etwa 250 in denen Kupfer enthalten ist. Die wichtigsten Vorkommen sind in den Chile, USA, Peru, Sambia, Kanada, Zaire, Mexiko und Australien. In Europa gibt es Vorkommen in Polen, Spanien, dem früheren Jugoslawien und Skandinavien.

Die Technologien zur Kupferherstellung sind vor allem durch die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe bestimmt. Von der Primärkupfererzeugung entfallen heute ca. 80 % auf sulfidische Konzentrate. Diese Konzentrate mit einem Kupfergehalt von 15 – 35 % werden durch Flotation aus Erzen mit einem Kupferanteil von 0,5 - 2 % gewonnen. Da diese Konzentrate auch kostengünstig transportiert werden können, ist es möglich den Abbau und die Verhüttung geographisch zu trennen. Oxidische und silikatische Erze können durch Flotation nur schlecht angereichert werden, daher werden sie direkt verarbeitet. Daraus ergeben sich grundsätzliche technologische und logistische Unterschiede: sulfidische Konzentrate werden heute ausschließlich pyrometallurgisch (Rösten, Schmelzen) und oxidische Erze hydrometallurgisch (Laugung mit Schwefelsäure) vor Ort verarbeitet. Die dabei gewonnene relativ kupferarme (1 - 3 g/l) Lösung wird angereichert. Das dazu verwendete Verfahren, die Solventextraktion, kommt auf Konzentrationen von 40 bis 50 g/l Cu. Durch die hohe Selektivität der Solventextraktion ist die direkte Kupfergewinnung aus dieser Lösung möglich. Dazu werden unlösliche Bleianoden und Kupferkathoden verwendet. Im Vergleich zum pyrometallurgischen Weg hat dieses Verfahrens den Vorteil des geringeren Energiebedarfs [12, 13].

Bei der pyrometallurgischen Kupfererzeugung wird ein Reinheitsgrad von 99,7 - 99,9 % erreicht, da aber schon die geringsten Verunreinigungen die elektrische Leitfähigkeit herabsetzen (Abbildung 1) [18], muss das pyrometallurgisch gewonnene Kupfer noch weiter raffiniert werden. In der Elektrolyse kommt man auf Reinheiten von 99,99+ %. Weiters werden die Edelmetalle im Anodenschlamm angereichert und anschließend einer Gewinnung zuführen.



a	Silber	g	Beryllium
b	Cadmium	h	Arsen
c	Zink	i	Eisen
d	Nickel	k	Silizium
e	Zinn	l	Phosphor
f	Aluminium		

Abbildung 1: Elektrische Leitfähigkeit des Kupfers

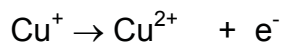
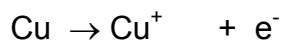
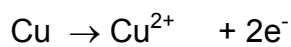
2 Theoretische Grundlagen

In der Kupferraffinationselektrolyse wird pyrometallurgisch gewonnenes Kupfer, das schon einen Reinheitsgrad von 99,7 bis 99,9 % hat, von seinen Verunreinigungen in einer schwefelsauren wässrigen Lösung elektrochemisch gereinigt.

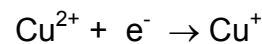
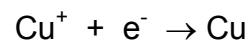
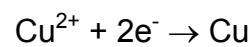
Dazu werden das zu Platten vergossene Anodenkupfer abwechselnd mit Edelstahl- oder Starterblechen aus Kathodenkupfer in die Lösung gehängt. Elektrisch werden die Kupferanoden an den Pluspol und die Stahlkathoden an den Minuspol angeschlossen.

In der Elektrolysezelle kommt es zu folgenden Reaktionen:

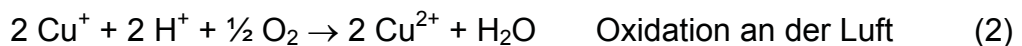
Anode:



Kathode:



Außerdem finden im Elektrolyten folgende Reaktionen statt:



Bei der pyrometallurgischen Verarbeitung entsteht bei Temperaturen über 800 °C Cu_2O (Kupfer(I)oxid) [13]. Ist die Sauerstoffkonzentration untereutektisch (< 0,39 %) so besteht das Gefüge aus primären Kupferkristallen, die in das Cu/ Cu_2O -Eutektikum eingebettet sind [17]. Nach Gleichung 1 entstehen aus diesem Oxid einwertige Kupferionen, diese können mit dem Sauerstoff der Luft an der Badoberfläche nach Gleichung 2 zweiwertige Kupferionen bilden oder sie bilden nach Gleichung 3 das sogenannte Staubkupfer. Dieses ist leicht, schwimmt auf und bildet im extremen Fall leitende Brücken an der Oberfläche. Die Bildung der zweiwertigen Ionen führt zu einer Anreicherung des Elektrolyten mit Kupfer(II)ionen. Darum wird in der industriellen Praxis ein Teil der Bäder (ca. 2 %) [13] mit unlöslichen Bleianoden ausgestattet, um die Kupfer(II)-konzentration konstant zu halten. Bei beiden Reaktionen (1 und 2) kommt es zu einem Verbrauch von H^+ -Ionen, also zum Säureabbau. Da ein Konstanthalten dieser beiden Konzentrationen für den Elektrolysebetrieb unumgänglich ist, muss der Elektrolyt kontinuierlich gereinigt werden.

Als Maß für den Ausnutzungsgrad der verbrauchten Elektrizitätsmenge wird die sogenannte kathodische Stromausbeute verwendet. Sie ist durch das Verhältnis zwischen der tatsächlich abgeschiedenen und der theoretisch abscheidbaren Metallmenge definiert und ist in (4) dargestellt.

$$\eta = \frac{m_{ab}}{m_{theor.}} \cdot 100\% = \frac{m_{ab}}{k \cdot I \cdot t} \cdot 100\% \quad (4)$$

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 das elektrochemische Äquivalent in g/Ah, I die Stromstärke in A und t die Zeit in h. Die Stromausbeute sollte bei der Raffinationselektrolyse 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 (5) ersichtlich.

$$E_s = \frac{U \cdot I \cdot t}{m_{ab}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{U}{\eta} \quad (5)$$

U in V ist die Spannung zwischen Anode und Kathode und wird Badspannung genannt [12].

2.1 Einflussparameter auf den Elektrolysebetrieb

2.1.1 Anoden

Die Anoden als primäres Einsatzmaterial beeinflussen die Elektrolyse durch das Einbringen von Begleitelementen, das heißt durch ihre chemische Zusammensetzung.

Element	Gehalt [ppm]
Blei	65 - 1390
Nickel	100 - 4100
Arsen	330 - 2698
Antimon	49 - 1185
Wismut	50 - 216
Zinn	20 - 442
Selen	20 - 1352
Tellur	30 - 629
Zink	35 - 51
Silber	200 - 5047
Gold	60 - 92
Sauerstoff	1200 - 2924

Tabelle 1: Gehalte der Anoden der Firmen der „Sponsorgroup“

In Tabelle 1 sind die Schwankungsbreiten der Verunreinigungen der in dieser Arbeit verwendeten Anoden dargestellt [14]. Die Anode ist laut [17] prinzipiell als Legierung verschiedener Komponenten, die auch zum Teil ineinander löslich sind, anzusehen. Die Verunreinigungen liegen nicht nur elementar vor, sondern bilden mit anderen Metallen und untereinander

Verbindungen, Mischkristalle oder intermetallische Verbindungen. Daraus folgt, dass die anodische Auflösung in der Elektrolyse nicht unbedingt nach der Stellung des Elementes in der elektrochemischen Spannungsreihe erfolgen muss, sondern vom Potential der Verbindung im Zusammenhang mit der Polarisation abhängt.

Die enthaltenen Elemente lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- Nickel, Eisen und Zink bilden die unedelste Gruppe. Sie bilden mit Kupfer im Bereich der Verunreinigung in der Anode (< 0,5 %) Mischkristalle. Untereinander können die Elemente sowohl Mischkristalle als auch intermetallische Verbindungen bilden. Nickel als Hauptverunreinigungselement (gemeinsames Vorkommen in Ni/Cu-Mischerzen) kommt bei Gehalten von unter 0,3 % metallisch gelöst vor, oder bei höheren Sauerstoffgehalt als NiO. Während der Erstarrung kann es zur Bildung von Kupferglimmer ($3\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) kommen.
- Die nächste Gruppe bilden Arsen, Antimon und Wismut. Arsen bildet mit Kupfer gemäss dem Phasengleichgewichtsdiagramm bei Konzentrationen < 6 % α -Mischkristalle. An den Korngrenzen bilden sich mit anderen Verunreinigungen und Sauerstoff Komplexverbindungen. Antimon liegt auch als α -Mischkristall bis zu Gehalten von 1,25 % vor. Bei ungünstigen Abkühlbedingungen kann aber auch der β -Mischkristall entstehen. [3] fanden auch intermetallische Verbindungen und wie Cu_2Sb und Cu_3Sb sowie Kupferglimmer und komplexe Verbindungen mit Blei und Sauerstoff. Wismut kann als Mischkristall oder auch als Oxid in der Anode vorliegen.
- Silber liegt zu 99 % als feste β -Lösung im Kupfer vor, das restliche Prozent kommt als Silberselenid vor. Gold und die Platinmetalle liegen immer als metallische Phase vor.
- Blei, Zinn, Selen und Phosphor sind auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften, die über das elektrochemische Verhalten bei der Elektrolyse dominierenden, zu einer eigenen Gruppe zusammengefasst. Blei ist im Kupfer nur in geringen (< 0,06 %) Mengen löslich, kommt aber als PbO und in komplexen Verbindungen mit Arsen, Antimon und Wismut vor. Zinn liegt bis 9,1 % als einphasiger α -Mischkristall vor, bei ausreichend hohen Sauerstoffgehalten kommt es auch zur Bildung von Zinnoxiden. Selen ist in der Anode als Kupferselenid vorhanden. Phosphor liegt in Form von Phosphiden vor.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Anoden beeinflussen das Raffinationsverfahren. Durch ungleichmäßig dicke Anoden, bedingt durch ungenaue Gewichte beim Gießen, kommt es zu unterschiedlichen Abständen zwischen den Elektroden. Dadurch kommt es besonders am Beginn der Elektrolyse zu stark unterschiedlichen Stromdichten, die einerseits anodisch zur Passivierung oder andererseits an der Kathode zur vermehrten Knospenbildung führen [16]. Ist die Dicke einer Anode unterschiedlich kann es durch dieselben Effekte bei der dritten Kathodenreise, also am Ende des Auflösenvorganges der Anode, auch zur Löcherbildung oder gar zum

Abbrechen der Anoden kommen. Dadurch wird einerseits die spezifische Energieausbeute verschlechtert und durch das Herunterbrechen der Anode kann es durch Aufwirbeln von Anodenschlamm zu begünstigtem Dendritenwachstum und in weiterer Folge zu Kurzschlüssen und durch Einbau von Anodenschlammpartikel zur Verschlechterung der Kathodenqualität kommen [19].

Die Oberfläche der Anoden muss glatt und frei von Anhaftungen und kupferfremden Einlagerungen sein. Prinzipiell kann zwischen den zwei Seiten unterschieden werden. Die der Form zugewandte Seite der Anode wird Formenseite oder englisch „mouldside“ genannt. Unebenheiten auf dieser Seite stammen meist von verschlissenen Formen und sind als Beulen, Grate und Spitzen erkennbar. Weiteren Einfluss haben die auf dieser Seite anhaftenden Schmiermassesubstanzen, wie Bariumsulfat und SiO_2 . Diese Verbindungen sind elektrische Isolatoren und durch sie können ganze Teile der Anode inaktiv werden.

Die Oberfläche der Luft- oder Narbenseite oder englisch „airside“ wird durch die Vorgänge beim Guss beeinflusst. Durch falsche Formentemperaturen, ruckartige Bewegungen der Gießmaschine und unvollständige Formenschmierung kann es zu sogenannten Schaukelrändern kommen, die wiederum die Geometrie verändern. Durch ungünstige Kühlbedingungen kann es zur Beulen- oder Blasenbildung kommen.

Bei Untersuchung der Kristallstruktur findet man auch Unterschiede zwischen den beiden Seiten. Im Bereich der Airside ist das Gefüge eher grobkörnig, an der Mouldside findet man feinkörnige Strukturen. Der Grund ist unter anderem die unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeit. Da sich die Anoden bevorzugt entlang der Korngrenzen auflösen wird die lokale Löslichkeit bei groben Korn verschlechtert.

Die gesamten geometrischen Abmessungen der Anode müssen außerdem auf die Kathode abgestimmt sein. Überlappt die Kathode die Anode zuwenig, kommt es aufgrund der zu hohen Stromdichte an den Rändern zur Bildung von Wulsten und zu vermehrtem Vorkommen an Anodenschlamm an der unteren Kante. Ist die Überlappung zu groß werden die Kathodenränder zu dünn und es kommt zum Einsickern von Elektrolyt und im schlechtesten Fall von Anodenschlamm [19].

Prinzipiell kommen zwei Verfahren zum Gießen von Anoden zur Anwendung. Das Gießradverfahren besteht aus einem Karussell an dem die Gussformen eingehängt sind. Das Kupfer rinnt über eine Rinne in eine Verteilermulde, die taktweise eine oder zwei Gießmulden befüllt, dabei wird das Gewicht erfasst und geregelt. Nach diesem Befüllen dreht sich die Maschine unter Vermeidung von plötzlichen Bewegungen einen Takt weiter. In der Kühlstrecke wird nun zuerst die Form, später auch die Anodenoberfläche mit Wasser besprüht. Sobald eine genügend hohe mechanische Stabilität vorhanden ist werden die Anoden automatisch entnommen und in ein Kühlbecken gesetzt. Die Anodenformen werden wieder mit neuem Trennmittel versehen.

Das zweite Verfahren ist das kontinuierliche Anodengießen nach Hazelett (Contilanod[®]). Dabei wird das Kupfer gleichmäßig über die Anodenbreite zwischen zwei umlaufenden leicht nach unten geneigten Bändern kontinuierlich aufgegeben. Seitlich wird durch Damblock-Ketten begrenzt, die auch in regelmäßigen Abständen Ausnehmungen für die Anodenohren haben. Bänder und Damblocks werden mit Wasser gekühlt. Eine hydraulische Anodenschere trennt den kontinuierlichen Strang in einzelne Anoden, die dann in einen Kühl tunnel fahren und schließlich gestapelt werden. Der Qualität der Anoden in Bezug auf Geometrie, Oberfläche und Gewichtskonstanz ist bei diesem Verfahren unbestritten besser, die Kosten sowohl bei der Investition als auch im Betrieb aber höher.

Zu Problemen bei beiden Verfahren führt die Tatsache, dass der Anodenguss als quasikontinuierliches Verfahren am Ende mehrerer diskontinuierlicher Verfahren steht, und somit die Geschwindigkeit immer dem vorgeschalteten Aggregat angepasst werden muss.

Das Abkühlverhalten kann auch die chemische Zusammensetzung beeinflussen: Cu_2O wird bei ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ in CuO umgewandelt. Auch zeigen chemische Analysen, dass der Sauerstoffgehalt an der Airside bis zu 200 % höher sein kann als auf der Mouldside und auch die Gehalte an oxidischen Phasen weichen bis zum sechsfachen Wert ab. [23]

2.1.2 Kathoden

Ganz entscheidend für einen optimalen Elektrolysebetrieb sind Kathoden mit einer glatten Oberfläche. Die meistens verwendeten Stahlkathoden werden an den Rändern mit Kunststoffisolatoren und am unteren Rand mit Wachs versehen, um das Strippen, das Ablösen des gewonnenen Kupfers, zu erleichtern. Vorhandene Kupferreste und die Wachsisolationen an den Kanten sind nach dem Strippen sorgfältig zu entfernen. Besonders Wachsreste tendieren dazu, sich im Betrieb zu lösen und einerseits auf dem Elektrolyten aufzuschwimmen und andererseits Taschen zu bilden, in denen sich Schlammteile sammeln können. Anschließend wird das Kathodenblech gewaschen, um eventuell vorhandenen Elektrolytreste und anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Die Abmessungen müssen auf die Anode abgestimmt sein. Geometrische Abweichungen, wie Beulen, Knicke oder Abweichungen von der Parallelität wirken sich auf die Verteilung der Stromdichte negativ aus.

2.1.3 Inhibitoren

Um gleichmäßigere und kompaktere Niederschläge an den Kathoden zu erreichen werden Inhibitoren verwendet. Das sind chemische Substanzen, die durch Adsorption an der Elektrodenoberfläche die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion herabsetzen, bzw. die Überspannung vergrößern ohne direkt an der Reaktion teilzunehmen [12]. Vier Haupteffekte sind laut [7] zu beachten:

- Negative Katalyse von Vor- oder Nachreaktionen
- Gleichzeitige Reduktion des Inhibitors, die zu einer lokalen Reduktion der

Stromdichte führt

- Änderung der metallographischen Struktur
- Änderungen in den verschiedenen Typen der Überspannung (Durchtrittsüberspannung, Diffusionsüberspannung, Reaktionsüberspannung und Kristallisationsüberspannung)

Die Durchtrittsüberspannung kommt durch Hemmung der Durchtrittsreaktion eines Ions aus dem Bindungszustand an dem einem Ende der Durchtrittsschicht in den Bindungszustand an dem anderen Ende zustande. Dafür ist im Allgemeinen eine Aktivierungsenergie nötig. Die Diffusionsüberspannung resultiert aus dem verzögerten Transport der Reaktionsteilnehmer durch die Diffusionsschicht in Elektrodennähe, die Reaktionsüberspannung aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Nachlieferung der Ladungsträger von einer chemischen Reaktion. Die Kristallisationsüberspannung resultiert aus der Hemmung des Überganges der Atome an der Kathodenoberfläche in den geordneten Gitterverband. Die Gesamtüberspannung setzt sich additiv aus den genannten Überspannungsarten zusammen und bewirkt die Verzögerung der elektrochemischen Bruttorektion. Sie wird auch Polarisation genannt [12].

Prinzipiell können alle Bestandteile des Elektrolyten als Inhibitoren wirken (z.B. Kationen, Anionen, Lösemitteldipole). Man unterscheidet zwischen primären Inhibitoren, das sind oberflächenaktive Substanzen, die im Elektrolyt vorhanden sind oder die dem Elektrolyten zugesetzt werden, und sekundäre Inhibitoren, das sind Reaktionsprodukte, die erst bei der kathodischen Abscheidung in der Phasengrenzschicht entstehen. Zu ersteren gehören Thioverbindungen und kolloide Stoffe wie Gelatine und Leime, der zweiten Gruppe gehören Verbindungen wie Metallhydroxide und durch Hydrolyse entstandene Kolloide an. Diese lagern sich durch Adsorption an die Elektrodenoberfläche an, verteilen sich aber nicht gleichmäßig, sondern bevorzugen die aktiven Stellen (Kanten, Spitzen) [12]. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der effektiven Stromdichte und die Aktivierungsenergie und damit die Kristallisationsüberspannung steigt, weil die Metallionen zuerst die Inhibitoren verdrängen müssen. So kommt es zur gewollten Abscheidung an weniger aktiven Stellen. Es können auch chemische Teilreaktionen gehemmt werden, dadurch erhöht sich die Reaktionsüberspannung.

Zum Einsatz kommen hauptsächlich Leime bis 200 g/t abgeschiedenes Kupfer, Thioharnstoff bis 50 g/t und Chlorid bis 50 mg/t. Leime bestehen aus einer Mischung von langkettigen Aminosäureverbindungen und können natürlichen Ursprungs sein oder auf synthetischem Wege hergestellt sein. Die inhibitorische Wirkung besteht auf der Adsorption an der Oberfläche eines neugeformten Kupferkornes. Übermäßiges Wachstum wird durch diese Schicht durch Behinderung der Entladung verlangsamt. Der Niederschlag wird glatter. Thioharnstoff steigert die Polarisation durch Bildung einer Inhibitorschicht an der Kathode, führt aber auch zur Riefenbildung an der Oberfläche der Kathode, was eine zusätzliche Quelle für den Einschluss von Verunreinigungen und des Inhibitors selbst ist. Chlorid, eingebracht als

Kochsalz oder Salzsäure, wird zur Verbesserung der Kathodenstruktur und zur Erhöhung der anodischen Auflösung (Depolarisierung) zugesetzt. Außerdem wird durch Bildung von Silberchlorid der Silbergehalt im Elektrolyten beeinflusst [21].

2.1.4 Elektrolyt

Folgende Anforderungen werden an den Elektrolyten gestellt: Er sollte eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, billig und ungefährlich sein. Die günstigste Variante ist eine wässrige Schwefelsäurelösung. Sie kann aus den Abgasen beim Rösten in der Pyrometallurgie gewonnen werden oder ist als Nebenprodukt der Erdölverarbeitung billig und in ausreichenden Mengen verfügbar. In der Kupferraffinationselektrolyse sind folgende Zusammensetzungen üblich: 35 bis 60 g/l Cu^{2+} und 150 bis 210 g/l freie H_2SO_4 [12], die Werte bei den Firmen deren Anoden zum Einsatz kamen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Firma	A	F	E	D	C	B
Elektrolytzusammensetzung [g/l]						
Cu	46	45	60	45	50	42
H_2SO_4	175	180	150	175	172	165
Ni	12-18	5	13	12	20	16
As	8-10	6	11	7	1,5	2,5
Sb	0,5-0,6	0,4	2,9	0,5	0,3	0,45
Bi	0,1-0,3	0,5	2,1	0,2	0,04	0,15
Fe	0,1	1,3	-	0,2	-	-

Tabelle 2: Zusammensetzung der Elektrolyte in den Hütten

Im Elektrolyten sind es mehrere Parameter, die einen Einfluss auf die Qualität des Produktes haben. Die Temperatur wirkt sich laut [20] folgendermaßen aus. Prinzipiell sollte mit der Erhöhung der Temperatur die Keimbildungsarbeit sinken und damit ein feinerkristallines Gefüge zur Folge haben. Die beschleunigte Diffusion der Kupferionen setzt aber sowohl die Konzentrations- als auch die Kristallisationspolarisation herab, was sich in der Bildung von gröberen Strukturen äußert. Die Temperatur beeinflusst auch die Inhibitoren: mit zunehmender Temperatur nimmt einerseits die Adsorption ab und andererseits kommt es zu einer stark zunehmenden Zersetzung der Proteinkolloide (Leim). Da die Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen auch von der Temperatur abhängen, kommt es zu einer Beeinflussung aller chemischen Reaktionen im Elektrolyten. Erwähnt sei hier die Komplexbildungsreaktion des Thioharnstoffes mit den Kupfer(I)ionen, die sich mit Temperaturerhöhung stark vergrößert, was die Inhibitionswirkung wiederum verkleinert.

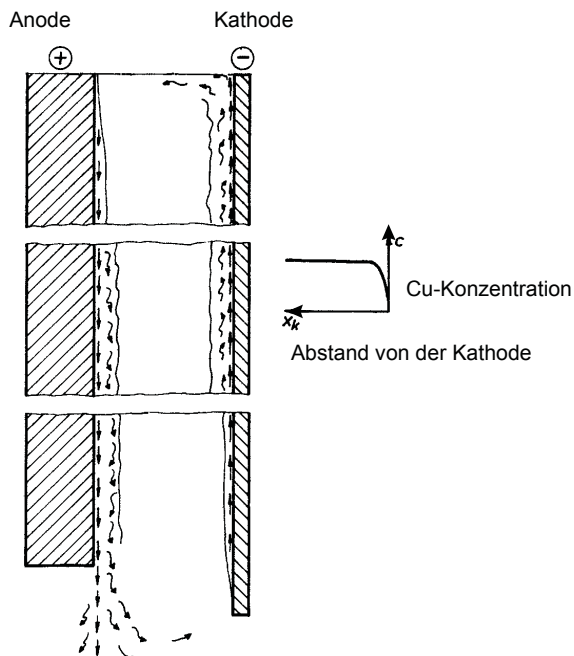
Die Konzentrationen der im Elektrolyten enthaltenen Metallionen wirken sich folgendermaßen aus: eine Zunahme der abscheidbaren Ionen verringert die Polarisation und hemmt damit die Keimbildung und fördert das Kristallwachstum, was gröbere Niederschläge zur Folge hat [7]. Eine Erhöhung der Konzentration der Schwefelsäure führt zu einer Anreicherung der Wasserstoffionen an der Kathodenoberfläche, da deren Migration, das ist

die Bewegung durch das von außen angelegte elektrische Feld, bevorzugt stattfindet. Dadurch wird aber die Aktivität der Kupfer(II)ionen an der Oberfläche gesenkt, was sich in der Förderung der Keimbildung auswirkt. Indirekt wirkt H_2SO_4 durch die Hydrolyse des Leims, während die Zersetzung des Thioharnstoffes nicht beschleunigt wird [20]. Erhöhte Ni^{2+} -Gehalte wirken wie die erhöhten Säurewerte. Weiters wird durch die Erhöhung der Dichte des Elektrolyten die Sedimentation der Anodenschlammteilchen beeinträchtigt, wodurch die Gefahr von Partikelanhaftungen und damit die Bildung von Knospen steigt.

2.1.5 Badzirkulation

In den meisten Kupferraffinationshütten wird mit einem Elektrolytumlauf gearbeitet. Dieser kann entweder als Volumenstrom in etwa 10 bis 20 l/min oder als Zeit der Erneuerung des Badinhaltes angegeben werden (ca. 0,3 BW/h). Die Zirkulation des Elektrolyten dient folgenden Aufgaben [11, 15, 21]: Konstanthalten der Elektrolyttemperatur und –zusammensetzung, Beförderung und gleichmäßige Verteilung der Inhibitoren und die Verhinderung von Konzentrationsschichtungen in der Zelle.

Das heute verwendete Queranströmungsprinzip führt zu schlechter Durchströmung der Elektrodenzwischenräume. Es zeigt sich, dass es bei einer Erhöhung der Stromdichten ab 300 A/m^2 zu einer Konzentrations- bzw. Dichteschichtung in der Zelle kommt. Der Grund dafür ist eine natürliche Konvektion, die entsteht wenn beim Stofftransport in der Zelle die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor wird und die von den Elektroden ausgehenden Konzentrationsänderungen mit entsprechenden



Dichteänderungen einhergehen. Durch die Kupferauflösung an der Anode steigt an der oberflächennahen Elektrolytschicht die Konzentration und damit die Dichte, es setzt ein Abwärtsstrom ein. An der Kathode tritt der umgekehrte Effekt ein, die Abreicherung an Kupfer führt zum Sinken der Konzentration und der Dichte, die Folge ist ein Aufwärtsstrom, die Strömung beginnt zu zirkulieren.

Abbildung 2: Natürliche Konvektion und Diffusion

2.2 Produkte

Bei der Durchführung der Kupferraffinationselektrolyse erhält man folgende Produkte:

2.2.1 Kathodenkupfer

Das Hauptprodukt der Raffinationselektrolyse ist das Kathodenkupfer. Es wird nach dem Waschen der Kathode durch sogenanntes Strippen von der Stahlunterlage abgelöst und geht zum Umschmelzen zu Halbprodukten. Der Kupfergehalt von 99,99+ % wird für den Einsatz im Elektrobereich benötigt.

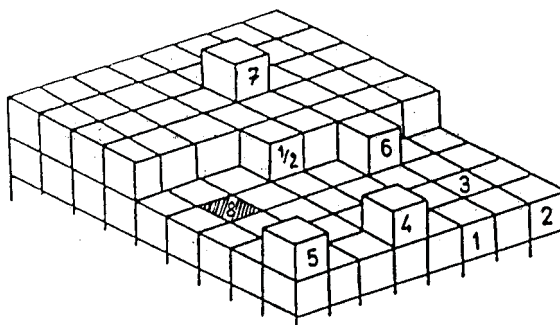
Die Struktur, das heißt das mikrokristalline Gefüge, und die Erscheinungsform, die sichtbare Oberflächenbeschaffenheit, dieser Kathoden hängt von der Elektrokristallisation während der Elektrolyse ab.

Die physikalische Kristallisation beginnt mit der Keimbildung. Die Energie, die zur Bildung eines neuen Kristallisationskeimes führt, kommt von der Überspannung bei der Elektrolyse, die beim Entladen der Ionen frei wird. Ist dieser Betrag groß genug, kann dieser Energieüberschuss in Arbeit zur Bildung eines neuen dreidimensionalen Keimes gesteckt werden. Formal ausgedrückt nach [12]:

$$\sigma \cdot S \leq z \cdot F \cdot \eta$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung zwischen Metall und Elektrolyt in J/m^2 , S die Oberfläche des Keimes in m^2 , z die Zahl der beteiligten Elektronen in mol, F die Faradaykonstante in C/mol und η die Überspannung bei Entladung von Metallionen in V.

Das anschließende Kristallwachstum gehorcht folgenden Gesetzmäßigkeiten: Die Wahrscheinlichkeit ein Atom an der Oberfläche eines Kristalls in das Gitter einzubauen ist an Stellen mit hoher Gitterenergie größer. Diese Gitterkräfte sind bei Metallen nur auf geringe Abstände wirksam. Daraus folgt eine klare Priorität der Anlagerung: Zuerst werden Reihen aufgefüllt (drei benachbarte Atome, Position $\frac{1}{2}$ in Abb. 3), dann folgt



die Bildung einer neuen Reihe in derselben Ebene (zwei Nachbarn, Position 6 in Abb. 3) was zu einem neuem eindimensionalen Kristallkeim führt, zuletzt wird eine neue Ebene begonnen (nur ein benachbartes Atom Position 7 in Abb. 3), ein neuer, zweidimensionaler Keim ist entstanden.

Abbildung 3: Kristallwachstum

Eine weitere Möglichkeit des Kristallwachstums ist die durch eine Gitterfistelstelle bedingte schraubenförmige Form des Kristallwachstums. Sie ist aber durch Inhibitoren relativ leicht beherrschbar.

Im Allgemeinen haben elektrolytisch abgeschiedene Metalle eine polykristalline Struktur, das heißt es kommt zu einem Wechselspiel vom Keimbildung und Kristallwachstum. Aus diesem Verhältnis entstehen alle Mikro- und Makrostrukturen, die bei den entsprechenden Untersuchungsmethoden beobachten werden können.

Nach Fischer [7] gibt es fünf Haupttypen des polykristallinen Niederschlages:

- FI-Typ: (Feld orientierter Isolationstyp) Dieser Typ stellt das ungehemmte Wachstum in Richtung der Stromlinien dar. Der FI-Typ ist in der Technik unerwünscht, weil der Niederschlag rau und nadelig ist.
- BR-Typ: (Basis orientierter Reproduktionstyp) Der zweite Typ bringt eine grobkristalline, kompakte Abscheidung, die aus der Fähigkeit zum Breitenwachstum resultiert.
- Z-Type: (Zwillingstyp) Typ drei (Z) ist ein Mittelding zwischen BR und FT-Typ.
- FT-Typ: (Feld orientierter Texturtyp) Der vierte Typ ist durch Längenwachstum parallel zu den Feldlinien gekennzeichnet. Auch hier gibt es gutes Wachstum in die Breite, es entstehen aber im Unterschied zum FI-Typ durch starke Inhibition immer kompakte Niederschläge.
- UD-Typ: (Unorientierter Dispersionstyp) Der fünfte Typ (UD) bildet einen zusammenhängenden Niederschlag, der regellos aus vielen kleinen Kristallen zusammengesetzt ist. Es dominiert hier eindeutig die Keimbildung über das Wachstum der einzelnen Kristalle.









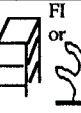
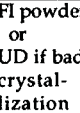







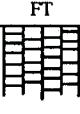



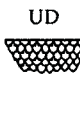

		$J / C_{Me^{Z+}}$					
		Very low	Low	Medium	High	Very high	
Inhibition intensity	Very low	No deposit or FI or screw dislocation No nucleation 			FI dendrites 	FI powder 	
	BR 	BR 	BR 	FI or 	FI powder or UD if bad crystallization 	hydrogen evolution or	
	BR 	BR 	Z or FT 	FT 	UD 	discharge of another ion	
	Z 	FT 	FT 	UD 	UD in powder 		
	FT 	UD 	UD in powder 	hydrogen evolution or discharge of another ion			

Abbildung 4: Elektrokristallisation

Zur Charakterisierung der Elektrokristallisation verwendet [6] zur Beschreibung der erhaltenen Kristallisationsmuster folgende Parameter: die kathodische Überspannung ausgedrückt durch das Verhältnis $J/C_{Me^{Z+}}$ (kathodische Stromdichte zu Konzentration der Metallionen) und die Inhibitorintensität verwendet. Die Typen, ihre bevorzugte Wachstumsrichtung und die Konditionen ihres Zustandekommens sind in der Abbildung 4 zusammengefasst.

Das daraus entwickelte Diagramm (Abbildung 5) zeigt die prinzipiellen Stabilitätsfelder des Niederschlages qualitativ. Wobei das rechte Feld des Typs FI durch die Bildung von Dendriten und letztlich Pulver des FI-Typs zustande kommt. 2D bezeichnet zweidimensionales Wachstum, das heißt Kristallwachstum überwiegt die Bildung neuer Keime, 3D bedeutet dreidimensionales Wachstum, die Neubildung von Keimen überwiegt.

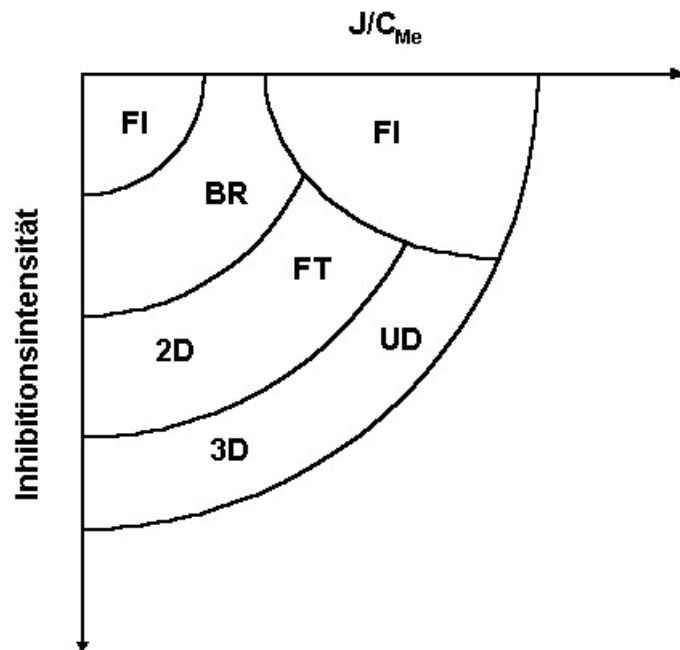


Abbildung 5: Kristallisationstypen

2.2.2 Elektrolytanreicherung

Die wesentlich unedleren Metalle (Nickel, Eisen und Zink) kommen im Anodenmetall als Mischkristalle oder intermetallische Verbindungen vor. Sie gehen primär in Lösung und reichern sich im Elektrolyten an und müssen ab gewissen Grenzwerten, laut [12] für Nickel 15 – 20 g/l, Zink 25 g/l und Eisen ab 5 g/l, abgereichert werden. Dies geschieht mittels einer Fällungselektrolyse mit unlöslichen Bleianoden, analog der Gewinnungselektrolyse. Vorher wird aber mittels Segregationsbädern der Kupfergehalt durch Dichteunterschiede aufgrund der natürlichen Konvektion gesenkt. Der entkupferte Elektrolyt wird in einem Vakuumverdampfer entwässert, wobei das Kondenswasser zur Reinigung der Bäder verwendet werden kann, um dann in einem Trommelkristallisator zu gelangen. Bei der dort erfolgenden Kühlung mit Kaltluft kommt es zum Auskristallisieren von $NiSO_4$, das mittels einer Zentrifuge von der Schwefelsäure getrennt wird, die ebenfalls im Betrieb wiederverwendet wird. Die weiteren Verunreinigungen des Elektrolyten (Cu, As, Sb, Bi, Fe und Co) befinden sich ebenfalls in dieser festen Phase.

2.2.3 Anodenschlamm

Die wesentlich edleren Metalle (Silber, Gold und Platinmetalle) sind bedeutend elektropositiver als Kupfer und werden nach Lösung sofort reduziert und reichern sich im Anodenschlamm an. Mit Selen und Tellur bilden sich unlösliche Verbindungen. Blei und Zinn treten als $PbSO_4$ und $Sn(OH)_4$ als schwerlösliche Verbindungen auf und gehen in den Anodenschlamm. Die Menge des anfallenden Anodenschlammes hängt von der Reinheit des eingesetzten Anodenkupfers ab. In der Literatur [12] werden Werte von 0,1 bis 1 Massen % des Anodengewichtes genannt.

Anodenschlamm						
[kg/t Anoden]						
Firma	A	F	E	D	C	B
Menge	6	2,4	5,9	3 bis 11	8	10

Tabelle 3: Menge des Anodenschlammes

Die Werte der Firmen, deren Anoden im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle 4 angeführt [14]. Der Schwankungsbereich der genannten Anodenschlamm-mengen liegt zwischen 2,4 und 11 kg/t. Den geringsten Anfall an Anodenschlamm hat die Hütte F, deren Anoden generell wenig verunreinigt sind. Den höchsten Anfall haben die Firmen D und B, wobei B auch einen sehr hohen Bleigehalt in den Anoden hat. D verwendet drei verschiedene Anoden im selben Bad, was auch die große Streuungsbreite der Menge an Anodenschlamm zeigt.

Man kann die im Anodenschlamm auftretenden Verbindungen in folgende drei Gruppen unterteilen:

- Primäre Produkte: diese stammen aus den vorangegangenen pyrometallurgischen Prozessen und werden in der Elektrolyse durch die anodische Polarisation nicht angegriffen (z.B.: Cu_2Se , Cu_2Te , Cu_2S , SnO_2 , $3\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{NiO}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, etc.)
- Sekundäre Produkte: sie werden erst nach der Auflösung durch Reaktionen der Begleitelemente miteinander oder mit dem Elektrolyten gebildet, wenn sie schwer oder gar nicht löslich sind (z.B.: Ag_2Se , CuAgSe , PbSO_4 , As-, Sb- und Bi-Verbindungen, etc.)
- Ternäre Produkte: stehen in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit den elektrochemischen Vorgängen, sie können von außerhalb in den Elektrolyten gelangen, oder rein mechanisch von der Anode gelöst werden und in den Anodenschlamm sinken

Wie schon aus den beispielhaften Verbindungen ersichtlich ist, kommt es im Anodenschlamm zu einer Anreicherung von Wertelementen. Deren Gewinnung ist ein wichtiges Element in der Wertschöpfung von Kupferraffinationsanlagen. Beim sogenannten Elektronikschrottreycling, bei dem es letztlich auch um die Gewinnung eines kupferreichen Produktes geht, spielen die Edelmetalle, die wegen der Silber- und Goldkontakte aus den Elektronikteilen überdurchschnittlich vorhanden sind, ebenfalls eine große Rolle.

Zu Problemen kann der Anodenschlamm führen, wenn durch starke Konvektion im Bad Substanzen in die Kathode als Einschlüsse eingebaut werden. Diese Verunreinigungen lösen sich beim Umschmelzen des Kathodenkupfers wieder.

Der aus den Bädern entfernte Anodenschlamm wird gesiebt (größere Kupferstücke) und anschließend zur Entfernung der Säure mehrmals

gewaschen, dekantiert und in Filterpressen entwässert. Anschließend erfolgt die pyrometallurgische Edelmetallgewinnung.

Ein weiteres auftretendes Phänomen sind die sogenannten treibenden Schlämme. Elemente, deren Lösungs- und Abscheidungspotentiale dem des Kupfers ähnlich sind (As, Sb, Bi) gehen auch teilweise in den Elektrolyten. Sie zeigen jedoch ein komplexeres Verhalten, beeinflussen sich gegenseitig und neigen im Elektrolyten zur Hydrolyse. In Verbindung mit anderen Verunreinigungen und Elementen (Pb, Se) bilden sie eine Schicht unlöslicher Substanzen, die nicht in den Anodenschlamm absinkt. Die Gefahr, dass diese Substanzen in das Kathodenkupfer eingebaut werden ist groß. Außerdem besteht die Möglichkeit der unregelmäßigen Keimbildung und damit des Dendritenwachstums.

Als Maß für die Verunreinigung durch die drei Elemente wird die Molfraktionsrate (MFR) benutzt, ein weiteres Verhältnis bezieht sich auf Silber, Selen und Tellur:

$$\frac{As}{Sb + Bi} = \text{MFR 1} \qquad \frac{Ag}{Se + Te} = \text{MFR 2} \qquad [\text{mol/mol}]$$

Laut [2] kann der Einschluss von As, Sb und Bi in der Kathode drei Gründe haben: Anodenschlammeinschluss, Elektrolyteinschluss oder direkte Fällung von Verunreinigungen aus der Lösung (sogenannte treibende Schlämme). Die ersten beiden Probleme können dadurch minimalisiert werden, indem der Niederschlag möglichst gleichmäßig erfolgt. Für das dritte Problem kann die Lösung nur sein, den Elektrolyten in einem untersättigten Zustand zu stabilisieren. Besonders die Konzentration von Sb(V)-Ionen spielt hier eine substanzielle Rolle.

Bei einer theoretischen Fällung von reinem Arsenat (SbAsO_4 , BiAsO_4) sollte die MFR bei 1 liegen. Es zeigt sich jedoch, dass die üblichen Werte im Anodenschlamm bei 2,9 bis 3,3 bzw. im Elektrolyten bei 12 liegen [2].

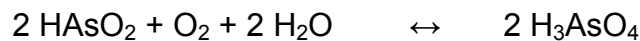
Folgende Parameter führen zu erhöhten Werten in der Kathode:

- Steigende Stromdichten
- Steigende Sb- und Bi-Konzentrationen im Elektrolyten
- Steigende Sb(V)-Konzentrationen im Elektrolyten
- Steigende As-, Sb- und Wismutgehalte in den Anodenschlämmen
- Treibende Schlämme

Die Ergebnisse der Versuche von [2], bei denen teilweise durch einen Anodensack der Einschluss von Anodenschlammteilchen verhindert wurde, ergaben, dass diese Art von Einschlüssen bis zu Stromdichten von 350 A/m^2 nur minimalen Einfluss auf die Kathodenqualität hat. Die zugehörige MFR ist 1,52. In einer weiteren Versuchserie wurde die Konzentration von Bi-Ionen

schrittweise erhöht. Ab einer MFR von 1,02 ist eine Zunahme in der Kathode messbar. Eine Anreicherung mit Sb(III)-Ionen führt zu vermehrtem Anfall von As, Sb und Bi im Anodenschlamm.

Diese Sb(III)-Ionen gehen aus der Anode in Lösung und werden durch den Luftsauerstoff, der über die Badoberfläche eintritt zu Sb(V) oxidiert. Da die Oxidation von As(III) aber begünstigt ist, kann über den Arsengehalt die Fällung von treibenden Schlämmen verhindert werden. Laut experimentellen Daten liegen 90 – 95 % des Arsens fünfwertig vor [4], beim Antimon sind 70 – 80 % des Gesamtgehaltes in dreiwertiger Form vorhanden [8]. Die entsprechenden Gleichungen lauten nach [9]:



Die Arsenoxidation wird auch durch höhere Stromdichten verstärkt.

Auch [1] untersuchte das Verhalten von Arsen, Antimon und Wismut in der Kupferraffinationselektrolyse. Für das Verhalten von Arsen und dessen Einfluß auf die Antimon(V)Ionenkonzentration werden folgende Grenzwerte angegeben: Sb(III) ca. 0,7 g/l und Sb(V) 0,1 bis 0,15 g/l. Bei einer As(V)Konzentration über 2 g/l verringert sich aufgrund der Bildung von schwerlöslichen Antimonarsenaten die Löslichkeit von Sb(III) deutlich. Im realen Elektrolyten erhöhen Inhibitoren bzw. ihre Zersetzungsprodukte diese Löslichkeit. Da diese Fällungsprozesse relativ langsam ablaufen, können sich auch übersättigte Lösungen bilden.

Da die Hauptbestandteile der treibenden Schlämme As und Sb sind, der Einfluss von Wismut aber wenig untersucht ist, führten [1] Versuche zur Gleichgewichtskonzentration der Elemente Sb und Bi im Elektrolyten durch. Die Versuche wurden mit Betriebselektrolyten durchgeführt. Dabei stellt sich im Elektrolyten für Sb ein quasistationäres Gleichgewicht zwischen der anodischen Auflösung, der Oxidation zu Sb(V) und der langsamen Fällung ein. Bei den drei verwendeten Anodenqualitäten stellte sich eine Sb(V)-Konzentration zwischen 0, 2 und 0,06 g/l ein, das heißt nur 5 – 20 % des Antimons liegen in der fünfwertigen Stufe vor. Bei der Verwendung von As(III)-freien Elektrolyten lag die Sb(V)-Konzentration höher (0,08 bis 0,14 g/l). Zur Bildung von treibenden Schlämmen kam es nicht, aber es bildeten sich Niederschläge, die hauptsächlich aus Sb, As und Bi sowie geringen Anteilen von Sn und Pb bestanden. Aus der Molfraktionsrate von 0,51 bzw. 0,57 folgert, dass ein erheblicher Anteil des Antimons nicht als Arsenat vorliegen kann, sondern auch aus anderen Sb-Bi-Verbindungen bestehen muss.

Die Einflussgrößen des Anteils der Elemente Arsen, Antimon und Wismut, die in den Anodenschlamm gehen, haben [3] untersucht. Der Anodenschlamm wurde entnommen, analysiert und mit der Anodenzusammensetzung verglichen.

Zuerst wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Bleigehalt der Anoden und der Gesamtmasse von Anodenschlamm gefunden. Je mehr Blei in den Anoden war, desto mehr Anodenschlamm fiel an. Der Anteil des Arsens im Anodenschlamm ist indirekt proportional zur seiner Konzentration in der Anode, das heißt je höher der Arsengehalt der Anode desto größer die Anreicherung im Elektrolyten. Die Verteilung des Antimons konnte am besten mit einer kombinierten Funktion der Bleikonzentration und der Molfraktionsrate der Anoden korreliert werden. Das Verhalten von Wismut konnte wieder als lineare Funktion der Bleikonzentration beschrieben werden.

[4] kommt noch zu einem weiteren Ergebnis: der Gehalt an As(V) beeinflusst die Rauigkeit des kathodischen Niederschlages positiv. Außerdem findet er entgegen den Ergebnissen von [3] auch einen Einfluss des As/Sb-Verhältnisses auf den Anteil des Arsens, der in den Anodenschlamm geht. Je höher diese Verhältnis ist, desto weniger Arsen fällt aus. Ein weiterer Parameter ist der Sauerstoffgehalt der Anoden. Auch er vermindert den Anfall von Arsen im Schlamm.

Das Verhalten von Wismut wurde von [10] genauer untersucht. Wismut wurde als $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ mit enthaltenem Bi_2O_3 im an der Anode anhaftenden Anodenschlamm gefunden. Die Bildung dieses Anodenschlammes wird durch Erhöhung der Stromdichte, das Einbringen von Bi-Ionen sowie Sauerstoff beschleunigt.

3 Versuchsaufbau

3.1 Versuchsanlage

Eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Planung, die Konstruktion und der Bau der Versuchsanlage. Folgende Vorgaben mussten dabei umgesetzt werden:

- Die Versuchszelle sollte im industrienahen Maßstab konstruiert werden. Das heißt die Höhe der Anodenstreifen entsprach der tatsächlichen Höhe der Anoden im Betrieb. Die Breite wurde mit 100 mm festgelegt, da diese in vorangegangenen Untersuchungen als optimal für praxisnahe Versuche ermittelt wurde [25]. Um ein optimales Anoden-Kathodenverhältnis zu gewährleisten, waren die Kathoden um 10 mm breiter.
- Die Kontaktierung der Elektroden sollte derart vorgenommen werden, dass der Strom zwischen den Anoden bzw. den Kathoden symmetrisch verteilt wird.
- Die Inhibitoren sollten konstant zugeführt werden und die Vermischung mit dem Elektrolyten optimiert sein.
- Die Durchströmung der Zellen sollte die wirksame Verteilung der Inhibitoren gewährleisten, das Auftreten von Konzentrationsunterschieden verhindern und den Strömungsverhältnissen in den Betrieben nahekommen.
- Die Temperatur des Elektrolyten sollte über die Höhe und den Querschnitt der Zelle konstant gehalten werden. Die zeitlichen Schwankungen während des Betriebes sollten minimiert werden.
- Die Elektrolytkonzentrationen von Kupfer und Schwefelsäure sollte konstant gehalten werden.
- Durch Anbringen verschiedener Messpunkte sollte eine kontinuierliche Überwachung von Temperatur und Spannung ermöglicht werden.

Im ersten Schritt zur Durchführung dieser Arbeit wurde folgender Versuchsaufbau geplant, gebaut und in Betrieb genommen (Abb. 6):

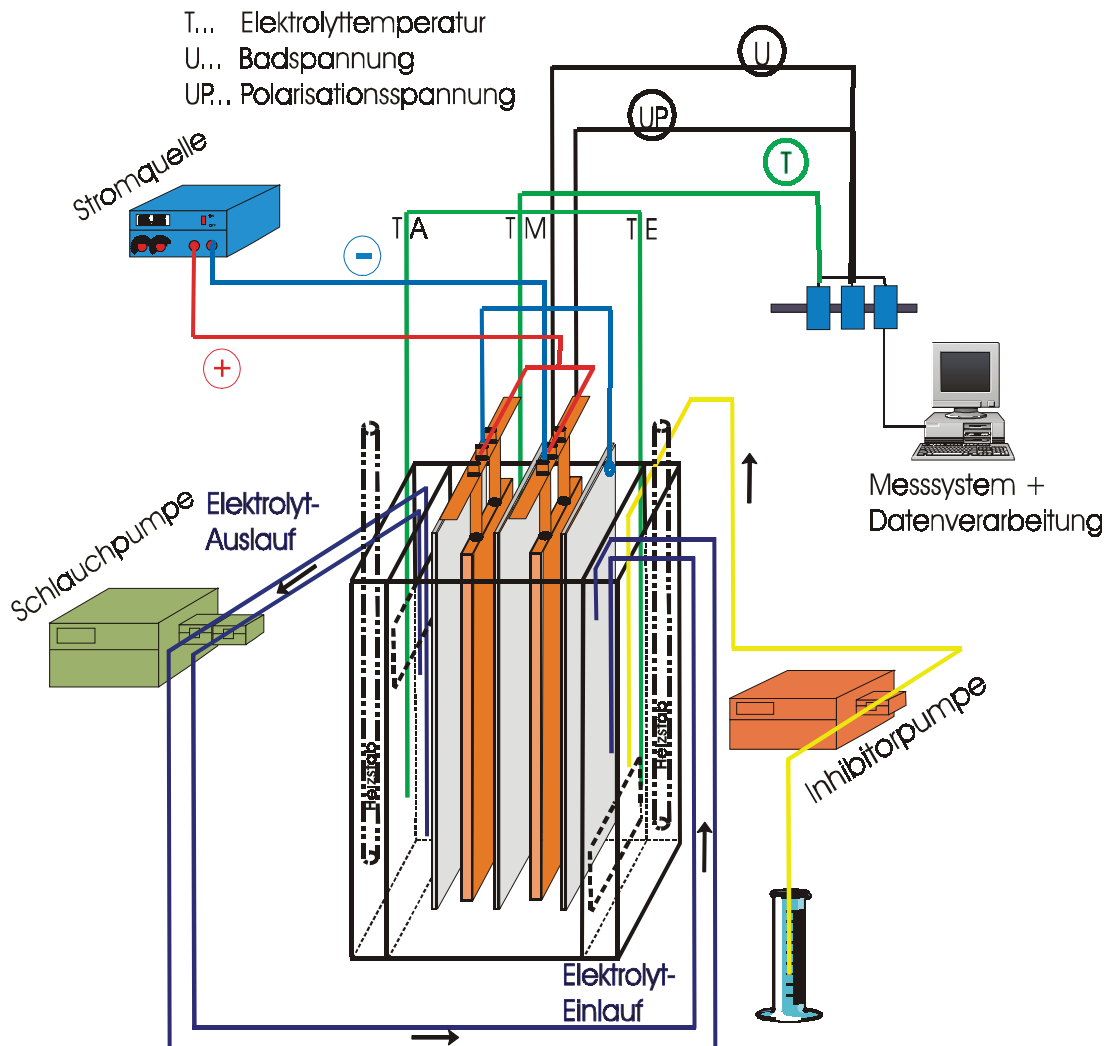
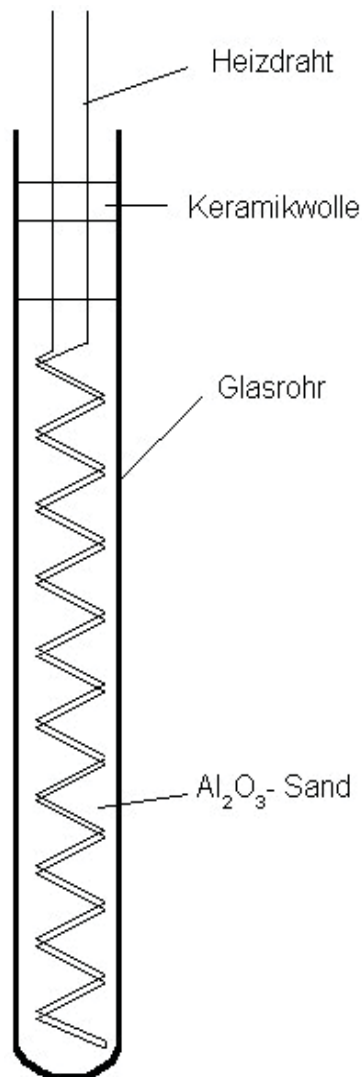


Abbildung 6: Funktionsskizze der großen Zelle

Die Zelle besteht aus Macrolon[®] der Stärke 10 mm und hat folgende Abmessungen: Länge 400 mm, Breite 160 mm, Höhe 1000 mm, jeweils innen gemessen. Sie ist zur Gänze geklebt. Wie in Abbildung 5 ersichtlich gibt es drei Unterteilungen: einen Einlaufkasten rechts, den Elektrolyseraum in der Mitte und den Auslaufkasten links, beide Kästen haben eine Breite von 60 mm. Die Trennwand zwischen dem Einlaufkasten und dem Reaktionsraum hat eine 20 mm hohe Öffnung über die ganze Breite, die sich 40 mm über dem Boden befindet, durch die der Elektrolyt in den Reaktionsraum strömen kann. Der Auslaufkasten hat diese Öffnung oben an der Elektrolytoberfläche. Dadurch wird prinzipiell eine diagonale Strömung durch die Zelle erzwungen, wie sie im industriellen Betrieb verwendet wird. Im Betrieb war die Zelle durch Styroporplatten an allen vier Seiten und nach unten thermisch isoliert.

3.1.1 Heizung



In den beiden Kästen befindet sich je ein Heizstab (Abb. 7). Er besteht aus einem Glasrohr der Länge 1200 mm mit dem Innendurchmesser 25 mm und der Eintauchtiefe von ca. 900 mm (je nach Versuch differiert sie abhängig vom Elektrolytstand in der Zelle um ± 10 mm). Widerstandsdraht der Firma Kanthal der Stärke 3 mm wurden zu einer Doppelwendel gedreht und in das Glasrohr eingeführt. Als Isolationsmaterial wurde Al₂O₃-Sand in das Rohr gefüllt. Oben wurde die Öffnung mit Keramikwolle verschlossen. Die Stromzuführung erfolgte durch Keramik-Lusterklemmen.

Die Steuerung der Heizung erfolgte über das später beschriebene Messsystem. Die Temperaturdaten der beiden seitlichen Kästen wurden im Rechner mit den Schaltpunkten verglichen und über eine Relaischaltung die Heizstäbe mit 24 V Gleichspannung versorgt. Beide Heizstäbe konnten getrennt gesteuert und durch einen Not-Aus-Schalter an der Vorderseite der Anlage ausgeschaltet werden.

Abbildung 7: Heizstab

3.1.2 Pumpen

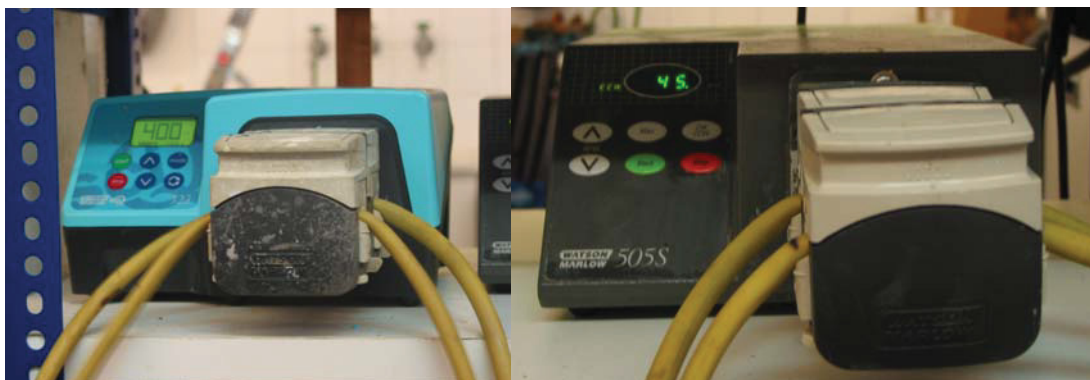
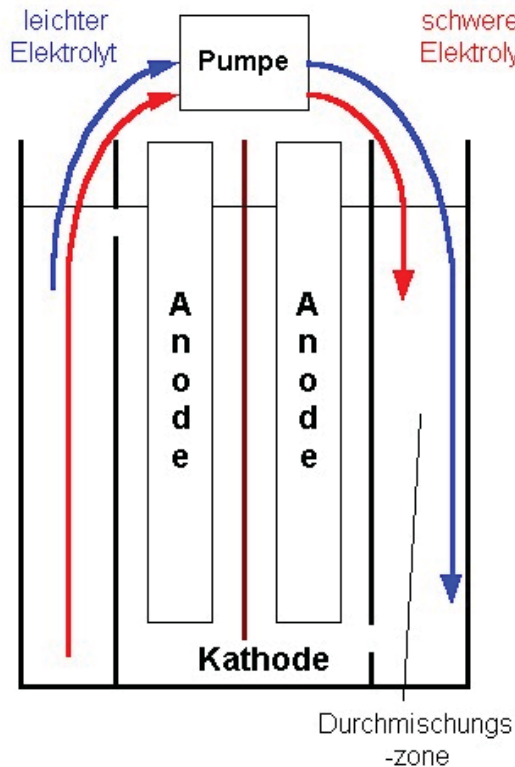


Abbildung 8: Schlauchpumpen

Die Elektrolytumwälzung erfolgte mit Hilfe zweier drehzahlregelbaren Schlauchpumpen der Firma Watson-Marlow, Typen: 505S und 323 (Abb. 8). An die Antriebswelle können bis zu vier Pumpenköpfe aufgesteckt werden.

Die verwendeten Schläuche waren ebenfalls von der Firma Watson-Marlow und bestanden aus säurefesten Marpren. Die Innendurchmesser der Schläuche betragen 6,4 mm. Um die geplanten 0,3 Badwechsel pro Stunde zu erreichen wurden pro Zelle zwei Schläuche verwendet.



Durch die Verwendung zweier Schläuche wurde die dichtebedingte Entmischung des Elektrolyten verhindert, indem die Schlauchenden in verschiedenen Tiefen angebracht wurden (Abb. 9). So wurde der relativ leichte Elektrolyt an der Oberfläche des Auslaufkastens in den Einlaufkasten unten eingepumpt, wo er sich im Aufsteigen mischen konnte. Gegengleich wurden der relativ schwere Elektrolyt im unteren Teil des Auslaufkastens in den Einlaufkasten oben gepumpt um sich während des Absinkens zu mischen.

Abbildung 9: Strömungssystematik



Abbildung 10: Inhibitorpumpe

Die Inhibitorzuführung erfolgte mit einer Schlauchpumpe der Firma Ismatec, Typ: Reglo Analog MS-4/6 (Abb. 10). Auch bei dieser Pumpe können bis zu vier Kassetten für die Führung der Schläuche verwendet werden. Die verwendeten Schläuche derselben Firma hatten einen Innendurchmesser von 1,65 mm und bestanden aus säurefesten Tygon. Der Inhibitor wurde in 1000 ml Messzylinder gefüllt.

3.1.3 Stromversorgung



Abbildung 11: Stromquelle

Die Stromversorgung erfolgte über eine Power Supply EA-PS 8068-250A. Dieser Apparat hat einen Regelbereich von 0 bis 68 V und 0 bis 250 A. Mögliche Betriebsweisen sind Konstantstrom (CC), das heißt die Spannung wird immer dem Strombedarf nachgeregelt, und Konstantspannung (CV), bei dem der Strom immer der Spannung angepasst wird. Da beim Betrieb der Elektroraffinationselektrolyse die Stromdichte die einzustellende Größe ist, wurde die Betriebsart CC gewählt. Die maximale Stromstärke für vier Kathodenseiten betrug 130 A. Die Spannung liegt im Bereich von 0,3 V. Da dieser Wert an der unteren Betriebsgrenze liegt, kam es durch die Regelung zu Schwingungen der Spannungen von mehr als 50 % des Wertes. Durch Installieren eines Vorwiderstandes aus parallelgeschalteten Heizdrähten wurde genug Leistung verbraucht, um diese Schwankungen auszuschalten. Die Stromzuführung zu den Zellen erfolgte durch an der Decke montierte Kupferschienen (Breite 30 mm, Höhe 8 mm) und flexible Kabel mit Durchmesser 14 mm. Zur Stromversorgung wurden mit Ausnahme des später beschriebenen Kathodenstromteilers nur Messingschrauben bzw. selbstgefertigte Kupferschrauben verwendet. Aus Lärmschutzgründen (50 Hz-Brummen) wurde der Apparat gedämmt.

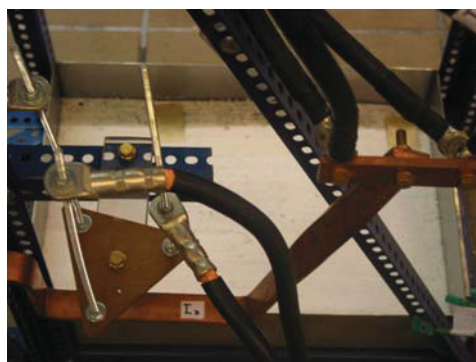


Abbildung 12: Stromteiler

Um zwischen den zwei Anoden den Strom symmetrisch aufzuteilen wurde ein kurzes Stück Kupferschiene verwendet, in Abbildung 12 rechts zu sehen. Die Stromverteilung für die drei Kathoden erfolgte über ein gleichseitiges Dreieck aus Kupferblech, in deren Ecken 450 mm lange Gewindestangen aus Weicheisen geschraubt wurden. Über den im Eisen relativ hohen elektrischen Widerstand konnte über die Höhe der Befestigung der Anspeisung der Spannungsabfall und damit die Stromstärke an allen Kathoden gleich eingestellt werden. Diese Konstruktion ist in Abbildung 12 links unten zu sehen. Die beiden Zellen wurden in Serie geschaltet, wie in Abbildung 13 skizziert ist.

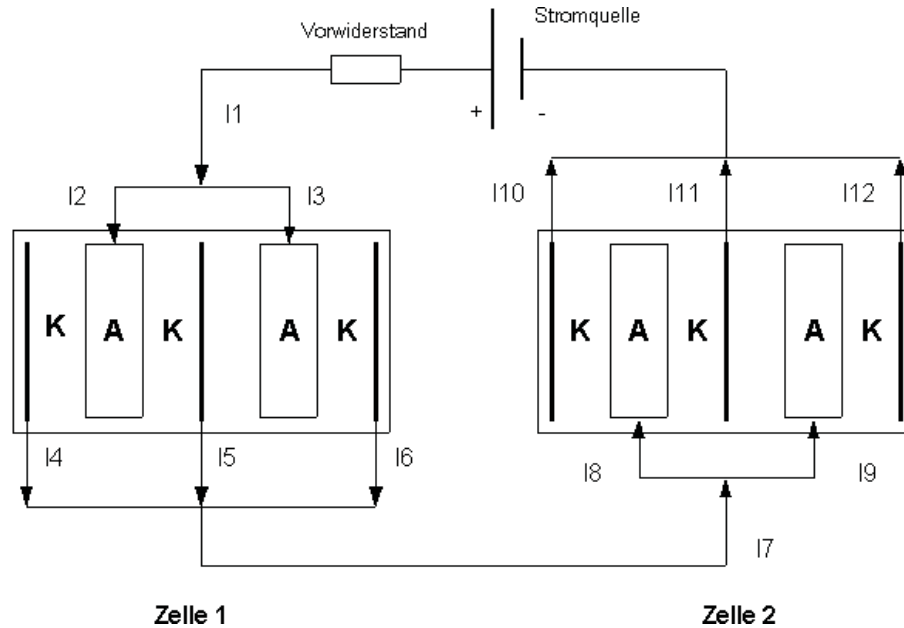


Abbildung 13: elektrisches Schaltbild der beiden Zellen

3.1.4 Messsystem

Das Messsystem (Abb. 14) stammte von der Firma Dewetron. Für die Versuche wurden folgende Module verwendet: je ein Spannungsmessmodul (Typ ICP-CON 7017) und ein Temperaturmessmodul (Typ ICP-CON 7018P), weiters ein Regelmodul (Typ ICP-CON 7067) für die Automatisierung der Heizung und ein Modul zur Verbindung mit dem PC (ICP-CON 7520). Auf dem PC lief als Betriebssystem Windows NT sowie das Programm DaisyLab 5.6 zur Steuerung und Aufzeichnung der Daten.

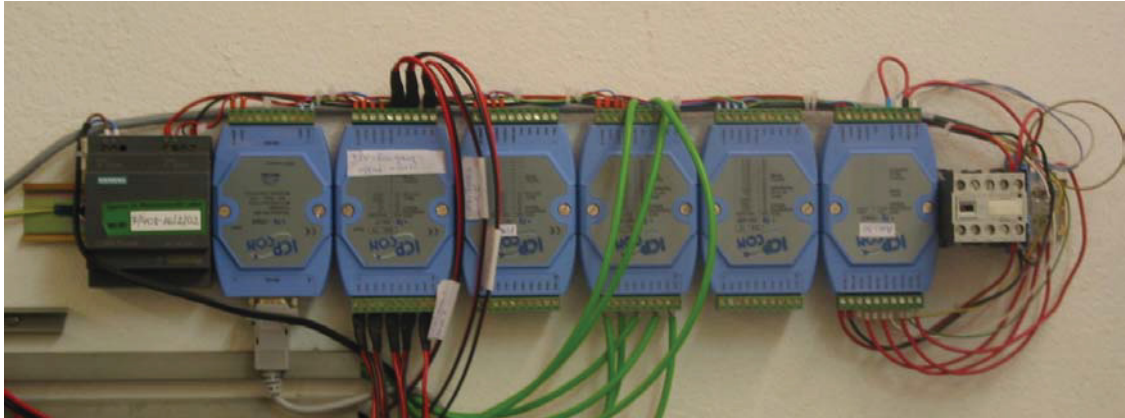


Abbildung 14: Messmodule

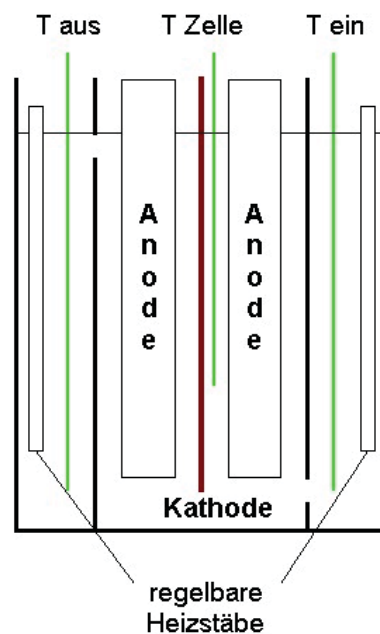


Abbildung 15: Temperaturregelung der Zellen

Zur Temperaturmessung wurden K-Elemente verwendet, die zum Schutz in Glasrohre mit verschweißten Enden gesteckt wurden. Pro Zelle wurden drei Temperaturen (Abb. 14) im unteren Drittel gemessen. Mit Hilfe dieser Temperaturen konnte das Relais zur Spannungsversorgung der Heizstäbe gesteuert werden.

Spannungen wurden pro Zelle vier gemessen: jeweils die Badspannungen zwischen den beiden Anoden und der mittleren Kathode, sowie auf jeder Seite der Kathode die Polarisationsspannung. Dazu wurde Kupferdraht in eine Lugginkapillare gesteckt, deren Spitze knapp an die Kathodenoberfläche gelegt und die Polarisationsspannung gegen die Kathode selbst gemessen wurde.

Sowohl Temperatur- als auch Spannungswerte wurden sekundlich gemessen und über eine Mittelung als Minutendurchschnittswert auf der

Festplatte des PCs gespeichert. Auf dem Monitor konnten die Momentanwerte abgelesen werden, sowie über ein Diagramm der Verlauf aller gemessener Parameter der letzten vier Stunden.

3.1.5 Verdunstungsausgleich



Da bei der Betriebstemperatur von 65 °C täglich ungefähr 2 – 3 l Wasser verdunsten, ist ein System zum Konstanthalten der Elektrolytoberfläche notwendig. Einerseits werden die Konzentrationen durch die Verdunstung beeinflusst, andererseits führt ein Absinken der Oberfläche zu einer Verkleinerung der aktiven Fläche und damit zu einem Steigen der anodischen und kathodischen Stromdichte.

Zum Einsatz kamen zwei Mariott'sche Flaschen mit 2 l Inhalt, die durch einen Marprenschauch mit 8 mm Durchmesser zur Elektrolytoberfläche verlängert wurden. Durch die Verwendung von Scheidetrichtern (Abb. 16) wurde das Nachfüllen des destillierten Wasser erleichtert. Durch Schließen des Hahnes konnte das Wasser ohne Ausbau der gesamten Flasche ergänzt werden.

Abbildung 16: Wasserausgleich

3.2 *Versuchsbedingungen und –parameter*

Folgende Bedingungen wurden fest eingestellt und werden anbei kurz beschrieben:

- Elektrolytzusammensetzung
- Temperatur
- Stromdichte
- Elektrodenabstand
- Versuchsdauer
- Inhibitormenge
- Elektrolytumlauf
- Kathoden

3.2.1 **Elektrolytzusammensetzung**

Cu	45 g/l ± 4,5 g/l
H ₂ SO ₄	175 g/l ± 10 g/l

Um die Anreicherung von Elementen innerhalb der Kathodenreisen analysieren zu können, bestand der Elektrolyt zu Beginn jedes Versuchs mit jeder Qualität aus reinem synthetischen Elektrolyten. Die Bestimmung des Elektrolyten auf Konzentrationen von Kupfer und Schwefelsäure erfolgte mindestens einmal täglich. Die Kupferkonzentration nahm während der Kathodenreise zu (siehe Kapitel 1.2). Da es aber beim Kathodenwechsel nach sechs Tagen durch das Herausheben der Kathode zu einem geringfügigen Elektrolytverlust kam, und auch das Volumen des entnommenen Kathodenkupfers mit destilliertem Wasser ersetzt wurde um den Elektrolytstand in der Zelle konstant zu halten, musste der Kupferwert über die Anodenreise nicht korrigiert werden. Schwefelsäure und Chlor nahmen während der Anodenreise ab und wurden bei jedem Kathodenwechsel standardisiert.

Folgende Abkürzungen werden in Folge verwendet:

Z	Zelle 1
VS	Versuchserie

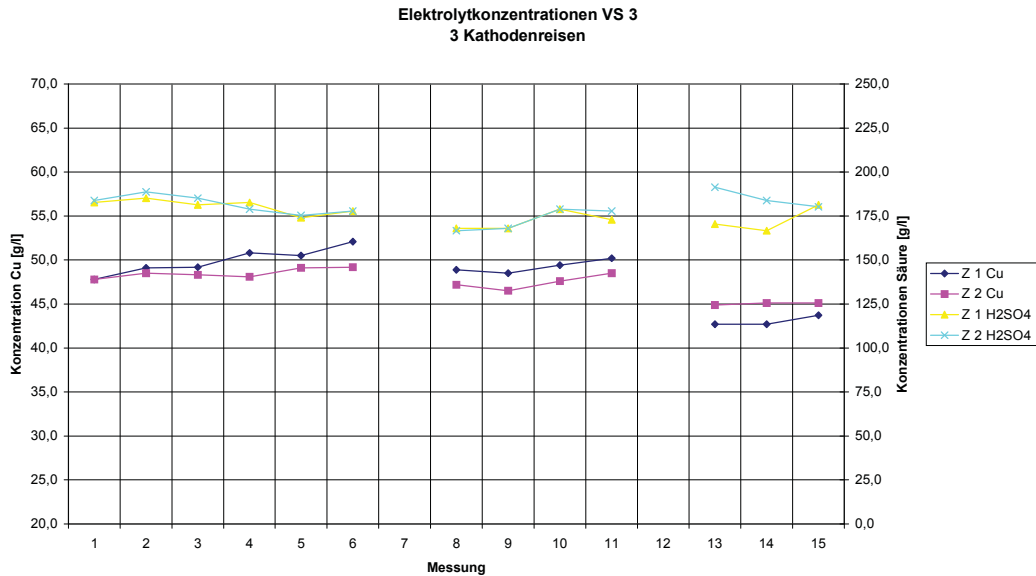


Abbildung 17: Verlauf der Konzentrationen im Versuch

Abbildung 17 zeigt exemplarisch den Verlauf der Konzentrationen von Kupfer und Schwefelsäure während drei Kathodenreisen.

3.2.2 Temperatur

Die Elektrolyttemperatur wurde auf 65 °C festgelegt und konnte mit Hilfe des Regelsystems während der gesamten Versuchsdauer auf $\pm 1,5$ °C gehalten werden.

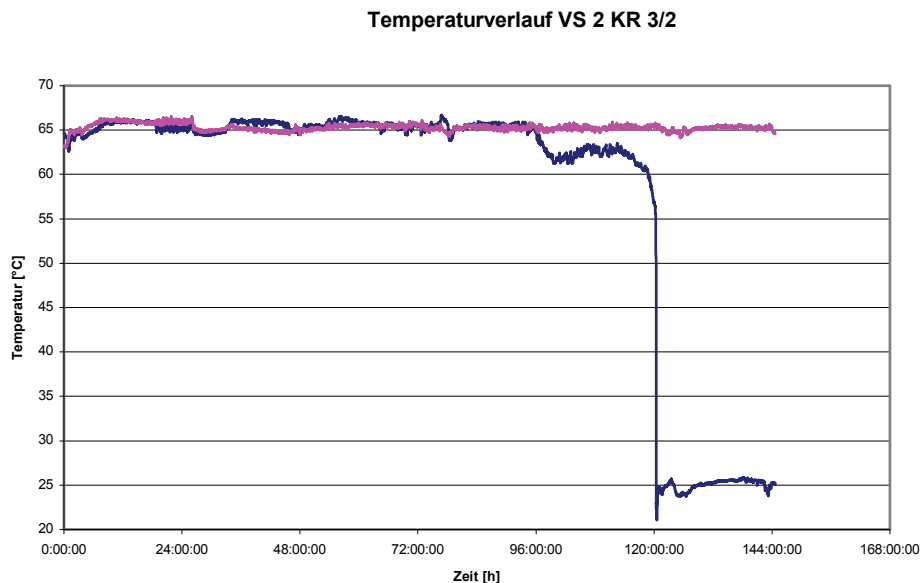


Abbildung 18: exemplarischer Temperaturverlauf

Einen exemplarischen Temperaturverlauf zeigt Abbildung 18, wobei ersichtlich ist, dass Zelle 1 vorzeitig nach ca. 96 h ausgeschaltet wurde. Der Grund ist das Ende der dritten Kathodenreise in dieser Zelle.

3.2.3 Stromdichte

Die Stromdichte wurde mit 350 A/m^2 festgelegt, und über die Fläche der Kathoden die erforderliche Stromstärke berechnet. Diese wurde aufgrund der Betriebsweise „CC“ der Stromquelle konstant gehalten.

3.2.4 Elektrodenabstand

Der Abstand zwischen Anode und Kathode wurde zu Beginn der Anodenreise mit 20 mm eingestellt. Speziell auf die Parallelität der Elektrodenflächen wurde beim Einhängen geachtet. Durch die Auflösung der Anode und Entfernen des Kathodenkupfers wurde der Abstand mit jeder Kathodenreise größer. Dieser Abstand hat durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten direkten Einfluss auf die Badspannung.

3.2.5 Versuchsdauer

Die Dauer eines Versuchs wurde mit 6 Tagen pro Kathodenreise festgesetzt, wobei die dritte Kathodenreise aufgrund von zu fortgeschrittener Auflösung der Anoden drei mal vorzeitig unterbrochen werden musste (VS 2 in Zelle 1, beide Zellen bei VS 3). Die Gewichte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

	VS 1	VS 2	VS 3
Zelle 1	42,8 kg	30,55 kg	36,25 kg
	43,3 kg	30,60 kg	36,75 kg
Zelle 2	40,5 kg	41,05 kg	29,30 kg
	37,9 kg	41,90 kg	30,15 kg

Tabelle 4: Anodengewichte

3.2.6 Inhibitormenge

Die Inhibitormenge wurde über die Kathodenoberfläche und die eingestellte Stromdichte und somit über die theoretisch abscheidbare Masse errechnet. Die Einwaage erfolgt über eine Laborwaage. Der Leim wurde 24 h in destilliertem Wasser mit Raumtemperatur eingeweicht und ca. 30 min bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Der Thioharnstoff wurde in kaltem destilliertem Wasser gelöst und der Leimlösung zugegeben. Am Ende einer Kathodenreise wurde der Strom abgeschaltet und der Inhibitor 24 h weiter zugeführt, erst dann wurde der neue Versuch gestartet.

Inhibitor:	Leim	100 g/t Cu
	Thioharnstoff	60 g/t Cu

3.2.7 Elektrolytumlauf

Der Volumsstrom für die geforderten Badwechsel wurde mit Hilfe der den Pumpen beigelegten Tabellen grob bestimmt und durch Zeitnahme beim Umpumpen mit den Höhenverhältnissen der Zelle genau bestimmt. Dieser Wert lag für 0,3 Badwechsel pro Stunde bei 45 Umdrehungen pro Minute.

3.2.8 Kathoden

Die verwendeten Edelstahlkathodenbleche der Firma A wurden nach dem Strippen jedes Mal grob von anhefteten Kupferresten befreit, anschließend poliert (Rauigkeit 0,2 bis 0,9 μm) und an den Seitenkanten mit Kunststoffrohren und unten durch Eintauchen in Wachs isoliert.

4 Versuchsdurchführung

Für die nachfolgenden Versuche wurden sechs verschiedene Anodenqualitäten (Tabelle 5) verwendet.

[ppm]	A	F	E	D	C	B
Pb	1390	139	65	200	1200	1522
Bi	138	58	216	100	100	123
As	1401	653	2698	550	900	1016
Sb	1185	64	102	1100	500	178
Se	434	346	428	20	400	1352
Te	157		166	60	110	629
Sn	442			100		
Ni	1405	135	3100	4100	3500	2182
Ag	1008	268	304	280	2000	5047
Au	60	92			60	
O	1800	1200	1700	1600	2000	2924
Zn		42				

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Anoden

Ihre chemischen Zusammensetzungen weisen sehr große Unterschiede in allen Begleitelementen auf.

	VS 1	VS 2	VS 3
Zelle 1	A	E	C
Zelle 2	F	D	B

Tabelle 6: Übersicht der verwendeten Qualitäten

In Tabelle 6 sind die verwendeten Qualitäten je Versuch beschrieben.

5 Versuchsauswertung

5.1 Gewichte der Kathoden

Die produzierten Kathoden wurden nach dem Herausheben aus der Zelle gestrippt, gewaschen und im trockenen Zustand gewogen. Mit Hilfe des Gewichtes und den Daten aus den elektronischen Aufzeichnungen wurde dann der spezifische Energiebedarf berechnet (Tabelle 7).

VS	Versuchserie
Z1 / Z2	Zelle 1/ Zelle 2
AS	Airside
MS	Mouldside
KR	Kathodenreise

Versuch	Zelle	Seite	U	I	Zeit	m _{th}	m _{prakt}	η	E _{spez}
VS 1			[V]	[A]	[h]	[g]	[g]	[%]	[kWh/t _{Cu}]
KR 1	Z1/1	AS	0,182	33,00	144,08	5636,64	5711,00	101,3	151,52
	Z1/2	MS	0,181	33,00	144,08	5636,64	5384,00	95,5	159,84
	Z2/3	AS	0,198	33,00	144,08	5636,64	5496,00	97,5	171,29
	Z2/4	MS	0,198	33,00	144,08	5636,64	5683,00	100,8	165,66
KR 2	Z1/1	AS	0,216	33,00	140,22	5485,63	4398,00	80,2	227,26
	Z1/2	MS	0,214	33,00	140,22	5485,63	4454,00	81,2	222,32
	Z2/3	AS	0,230	33,00	140,22	5485,63	4718,00	86,0	225,58
	Z2/4	MS	0,230	33,00	140,22	5485,63	5057,00	92,2	210,45
KR 3	Z1/1	AS	0,244	33,00	143,87	5628,43	5640,00	100,2	205,40
	Z1/2	MS	0,243	33,00	143,87	5628,43	5469,00	97,2	210,95
	Z2/3	AS	0,256	33,00	143,87	5628,43	5598,00	99,5	217,12
	Z2/4	MS	0,256	33,00	143,87	5628,43	5474,00	97,3	222,03
VS 2									
KR 1	Z1/3	MS	0,231	31,90	144,30	5457,07	5419,00	99,30	196,22
	Z1/4	AS	0,231	32,30	144,30	5525,50	5464,00	98,89	197,05
	Z2/3	MS	0,177	33,10	139,15	5460,27	4748,00	86,96	171,70
	Z2/4	AS	0,177	31,80	139,15	5245,82	4759,00	90,72	164,58
KR 2	Z1/3	MS	0,267	32,50	139,15	5361,29	5101,00	95,14	236,71
	Z1/4	AS	0,267	32,50	139,15	5361,29	5305,00	98,95	227,61
	Z2/3	MS	0,251	32,60	144,00	5565,23	5302,00	95,27	222,24
	Z2/4	AS	0,251	32,60	144,00	5565,23	5837,00	104,88	201,87
KR 3	Z1/3	MS	0,315	33,10	96,00	3767,06	3115,00	82,69	321,33
	Z1/4	AS	0,315	32,10	96,00	3653,25	3634,00	99,47	267,12
	Z2/3	MS	0,320	32,70	144,00	5582,30	5555,00	99,51	271,25
	Z2/4	AS	0,320	32,50	144,00	5548,16	5616,00	101,22	266,67
VS 2									
KR 1	Z1/3	MS	0,233	33,00	144,00	5633,51	5444,00	96,64	203,38
	Z1/4	AS	0,234	32,40	144,00	5531,09	5158,00	93,25	211,66
	Z2/3	MS	0,245	32,10	144,00	5479,87	5108,00	93,21	221,71
	Z2/4	AS	0,251	33,40	144,00	5701,80	5469,00	95,92	220,74
KR 2	Z1/3	MS	0,285	32,60	143,00	5526,58	5182,00	93,77	256,39
	Z1/4	AS	0,285	32,90	143,00	5577,44	5436,00	97,46	246,66
	Z2/3	MS	0,297	32,60	143,00	5526,58	5220,00	94,45	265,24
	Z2/4	AS	0,298	32,90	143,00	5577,44	5485,00	98,34	255,61
KR 3	Z1/3	MS	0,376	32,60	81,00	3130,44	2946,00	94,11	337,02
	Z1/4	AS	0,377	32,90	81,00	3159,25	3004,00	95,09	334,44
	Z2/3	MS	0,391	32,80	72,00	2799,69	2697,00	96,33	342,38
	Z2/4	AS	0,392	32,70	72,00	2791,15	2789,00	99,92	330,92

Tabelle 7: Versuchsauswertung

Zu einer ausführlichen Diskussion über die Werte der Stromausbeute und des spezifischen Energieverbrauchs wird es im Rahmen des Projektes CESAR kommen.

5.2 Stromausbeute und Anodenrest

Bei der ersten Versuchserie kamen in Zelle 1 Anoden der Firma A und in Zelle 2 der Firma F zum Einsatz. Der Vergleich der Betriebsbedingungen in unserem Experiment mit den Firmendaten [14] zeigt, dass die Kupfer- und Schwefelsäurekonzentrationen sowie die Zelltemperatur einander entsprechen. Die Stromdichte war bei uns geringfügig höher, 350 A/m^2 im Versuch zu 337 A/m^2 bei A und 330 A/m^2 bei F.

Qualität	Versuch	Firmendaten
Firma A	27,9 %	11,5 %
Firma F	18,3 %	15,0 %

Tabelle 8: Anodenreste Versuchserie 1

Zu den doch erheblichen Unterschieden von Tabelle 8 muss generell gesagt werden, dass die Minimierung des Anodenrestes nicht Ziel unseres Versuchsaufbaues war und konstruktionsbedingt ein größerer Teil der Anode über der Oberfläche des Elektrolyten und damit außerhalb der Auflösungszone lag. Außerdem sind die Anoden der Firma A normalerweise drei Tage länger in Gebrauch.

Bei der zweiten Versuchserie verwendeten wir Anoden der Firma E in Zelle 1 und der Firma D in Zelle 2. Die Kupfer-, Säure- und Temperaturwerte der Firma D entsprechen unseren Versuchsbedingungen, Firma E hat höhere Kupferwerte (60 g/l), niedrigere Schwefelsäurekonzentrationen (150 g/l) und eine um 2 °C höhere Temperatur im Betrieb. Die Stromdichten lagen bei unseren Versuchen über beiden Industriewerten von 316 A/m^2 bei E bzw. 310 A/m^2 bei D.

Qualität	Versuch	Firmendaten
Firma E	8,6 %	20 – 22 %
Firma D	25,3 %	16 %

Tabelle 9: Anodenreste Versuchserie 2

Die stark differierenden Werte bei den Anodenresten in Tabelle 9 hat noch einen weiteren Grund: einige der Versuchsanoden waren im geschnittenen Zustand zu kurz, um die gleiche Aufhängung zu verwenden. Um jedoch die gleiche Stromdichte in den beiden in Serie geschalteten Zellen zu gewährleisten, wurden die Anoden mit Kupfergewindestangen, wie in Abbildung 19 dargestellt, verlängert. Dadurch war ein größerer Teil der Anode unter der Elektrolytoberfläche. Bei E war das der Fall.

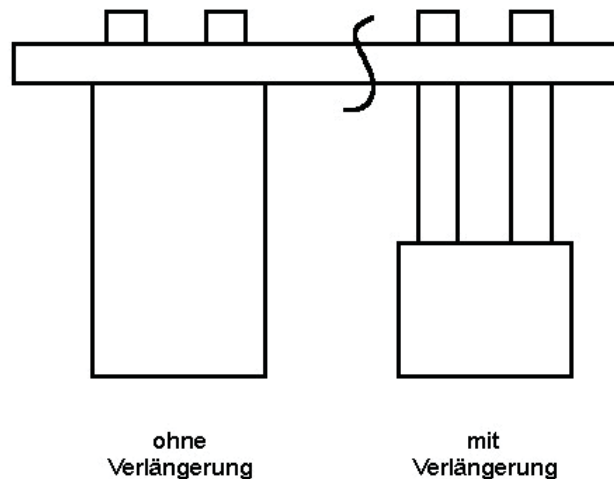


Abbildung 19: Anodenaufhängung

In der dritten Versuchserie kamen in Zelle 1 Anoden der Firma C und in Zelle 2 der Firma B, wobei die Kupferkonzentration bei C etwas höher (50 g/l) und die Schwefelsäure etwas niedriger (172 g/l) als in unserer Anordnung war. Die Elektrolytzusammensetzung der Firma B entsprach den Versuchsbedingungen. Die Temperaturen waren exakt die gleichen. Die Stromdichten lagen mit 330 A/m^2 für C und 275 A/m^2 für B zum Teil deutlich unter dem von uns gewählten Wert von 350 A/m^2 .

Qualität	Versuch	Firmendaten
Firma C	22,9 %	20 %
Firma B	7,9 %	18 %

Tabelle 10: Anodenreste Versuchserie 3

Der niedrige Wert an Anodenrest von B ist wieder der Aufhängung des Typs mit Verlängerung zuzuschreiben. Aufgrund dieser Anoden, die im Betrieb zwar länger, aber bei geringerer Stromdichte, verwendet werden, musste der Strom vor der regulären Zeit abgeschaltet werden um ein Abbrechen des Restes zu vermeiden.

Die Stromausbeuten bei Versuchsserie 1 liegen im industriellen Bereich zwischen 90 und 98 %, bei uns lagen sie im Bereich von 80 % bis 100 %. Errechnete Werte von über 100 % können dadurch zustande kommen, dass an der Kathode der Strom nicht für beide Seiten getrennt gemessen werden kann, sondern als Mittelwert in die Berechnung der Stromausbeute eingeht. Dadurch können geometrische Unregelmäßigkeiten zwischen Anode und Kathode diesen Wert beeinflussen. Bezüglich eines unterschiedlichen Verhaltens zwischen der Air- bzw. Mouldside der Anode konnten bei diesem Versuch keine eindeutigen Ergebnisse verzeichnet werden. Die Ausbeute war gleichverteilt. Die Werte des spezifischen Energiebedarfs liegen von den einzelnen Kathodenreisen gut beieinander.

Die Stromausbeuten bei Versuchserie 2 liegen bei 90 – 94 % bei E und 92 - 96 % bei D. Unsere Werte lagen bei der Firma E bis auf einen Ausreißer darüber, bei Firma D in der ersten Kathodenreise darunter, in den weiteren beiden Kathodenreisen darüber. Eine Auswertung der Gewichte nach Air-

bzw. Mouldside der Anode bringt ein eindeutiges Ergebnis: Bis auf einen Wert ist die Ausbeute auf der Airside höher. Die Werte des spezifischen Energiebedarfs zeigen einen Ausreißer bei Zelle 1 in der dritten Kathodenreise, das kann durch die fast völlige Auflösung der Anode am Ende erklärt werden. Es musste der Strom sogar vorzeitig ausgeschaltet werden.

Die Stromausbeuten bei Versuchserie 3 waren bei beiden Qualitäten über die Kathodenreisen konstant. Von Firma C haben wir keinen betrieblichen Wert, die Firma B meldet 95 %. Unsere Messungen ergaben 93 – 99 %. Wieder ist der Vergleich zwischen Air- und Mouldside der Anode interessant: Nur ein einziges Mal ist die Ausbeute auf der Mouldside größer. Hier kam es in beiden Zellen zu einem starken Ansteigen des spezifischen Energiebedarfs durch die Verkleinerung der Anodenfläche am Ende der Kathodenreise, die wiederum das vorzeitige Ende des Versuchs notwendig machte.

5.3 Ergebnisse Anodenschlamm

Bei den Versuchen wurden folgende Anodenschlammengen produziert (Tabelle 11):

	A	F	E	D	C	B
Anodenschlamm [g]	148,07	109,44	260,97	160,21	387,23	679,52

Tabelle 11: Anfall Anodenschlamm

Zu berücksichtigen ist aber, dass bei A und B aufgrund der Versuchsanordnung nur zwei Kathodenseiten pro Zelle erzeugt wurden, bei allen anderen Versuchen vier Kathodenseiten.

Parameter	VS 1		VS 2		VS 3	
	A	F	E	D	C	B
Cu	17,23	11,9	30,67	23,89	9,88	15,12
Ni	0,4	0,06	1,88	6,45	0,74	0,13
Sb	1,09	0,15	0,31	9,85	2,22	0,3
Sn	5,19	0,24	1,25	2,81	1,28	0,09
Pb	17,35	1,37	2,14	5,24	11,81	9,57
Se	6,05	3,38	7,71	0,99	4,76	8,93
Te	2,16	0,21	3,41	0,76	2,53	4,4
As	1,79	1,09	3,36	3,57	0,75	0,41
Bi	0,13	0,04	0,02	0,64	0,33	0,13
Ag	16,56	2,63	6,37	12,23	38,23	36,97
MFR 1	2,50	10,22	16,98	0,57	0,51	1,77
MFR 2	1,64	0,55	0,47	6,13	4,42	2,32

Tabelle 12: chemische Zusammensetzung des Anodenschlammes

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Analysen des bei unseren Versuchen angefallenen Anodenschlammes zusammengefasst. Die Summen ergeben nicht 100 %, da der Sauerstoffgehalt der oxidischen

Verbindungen nicht aufscheint. Die Analyse wurden außer Haus bei den Montanwerken Brixlegg durchgeführt. Es wurden nur ausgewählte Elemente bestimmt, um die Molfraktionsrate berechnen zu können. Vor allem auf die teure Edelmetallanalyse (excl. Ag) wurde verzichtet.

[%]	A	F	E	D	C	B
As	4,5	1	k. A.	2,2	1,4	1,5
Sb	6	2	k. A.	7	3,7	1
Bi	1,3	0	k. A.	0,88	0,7	0,5
Ag	10,5	9	8,7	3,2	25	25
Se	5	15	8,8	0,13	3,9	7
Te	2	1	1,4	0,3	2,2	4
MFR 1	1,08	0,81	k. A.	0,48	0,55	1,89
MFR 2	1,23	0,42	0,66	7,42	3,48	1,93

Tabelle 13: Zusammensetzung des Anodenschlammes der Betriebe

Tabelle 13 fasst die Daten aus den Betrieben im Rahmen unserer Befragung [14] zusammen. Man kann sehr gut erkennen, dass zwar die Absolutwerte nicht immer, aber die Verhältnisse zueinander, ausgedrückt durch die Molfraktionsrate, außer bei F recht gut übereinstimmen. Ein Vergleich mit der Zusammensetzung der Anoden wird an dieser Stelle nicht unternommen, auch hier wird auf weitere Versuche im Rahmen des Projektes CESAR verwiesen.

5.4 Ergebnisse Elektrolytzusammensetzung

VS 1							
A	KR 1	KR 3			F	KR 1	KR 3
[ppm]					[ppm]		
As	34,5	76			As	17	30
Sb	295	1080			Sb	25	70
Bi	10	45			Bi	20	60
MFR 1	0,19	0,11			MFR 1	0,75	0,46
VS 2							
E	KR 1	KR 2	KR 3		D	KR 1	KR 3
[ppm]					[ppm]		
As	137	281	363,5		As	43	91
Sb	95	140	235		Sb	495	930
Bi	80	200	295		Bi	20	50
MFR 1	1,57	1,78	1,45		MFR 1	0,14	0,15
VS 3							
C	KR 1	KR 2	KR 3	B	KR 1	KR 2	KR 3
[ppm]				[ppm]			
As	40	71,5	76,5	As	55	90	110,5
Sb	315	630	625	Sb	425	1575	285
Bi	35	65	40	Bi	55	15	50
MFR 1	0,19	0,17	0,19	MFR 1	0,20	0,09	0,57

Tabelle 14: Zusammensetzung des Elektrolyten

	A	F	E	D	C	B
MFR 1	21,94	14,10	43,35	18,5	0,23	7,56

Tabelle 15: MFR des Elektrolyten der Betriebe

In Tabelle 14 ist die Anreicherung der Elektrolyten im Versuchsverlauf dargestellt. Wir begannen immer mit einem synthetischen Elektrolyten und nahmen nach jeder Kathodenreise eine Probe, die anschließend analysiert wurde. Der Vergleich mit den Daten der Betriebe in Tabelle 15 ist problematisch, da das chemische Gleichgewicht erst nach langer Zeit erreicht wird, [4] spricht von Versuchen mit 140 Tagen ohne der Erreichung des Gleichgewichtes. Die Dauer unserer Versuchserien war maximal 18 Tage.

5.5 Qualität der Kathoden

5.5.1 Versuchserie 1

5.5.1.1 Kathodenreise 1

Es wurden pro Zelle zwei Anoden und eine Stahlkathode verwendet. Der Strom wurde auf 66 A eingestellt, die Spannungen per Hand gemessen. Die Elektrolyse lief 144,08 h. Einen Tag vor Ende der Kathodenreise kam es zu einem Kurzschluss in Zelle 2, der durch Abschlagen von zwei Dendriten am seitlichen Randwulst beseitigt wurde.

Bei allen folgenden Kathodenbildern ist das obere Ende rechts im Bild, das untere Ende links.

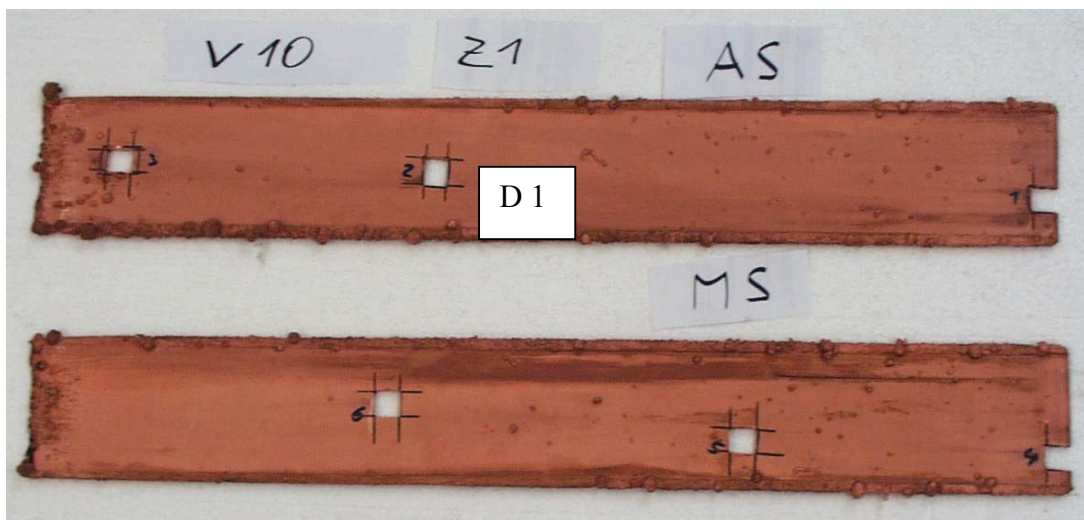


Abbildung 20: Kathoden von Anoden der Firma A

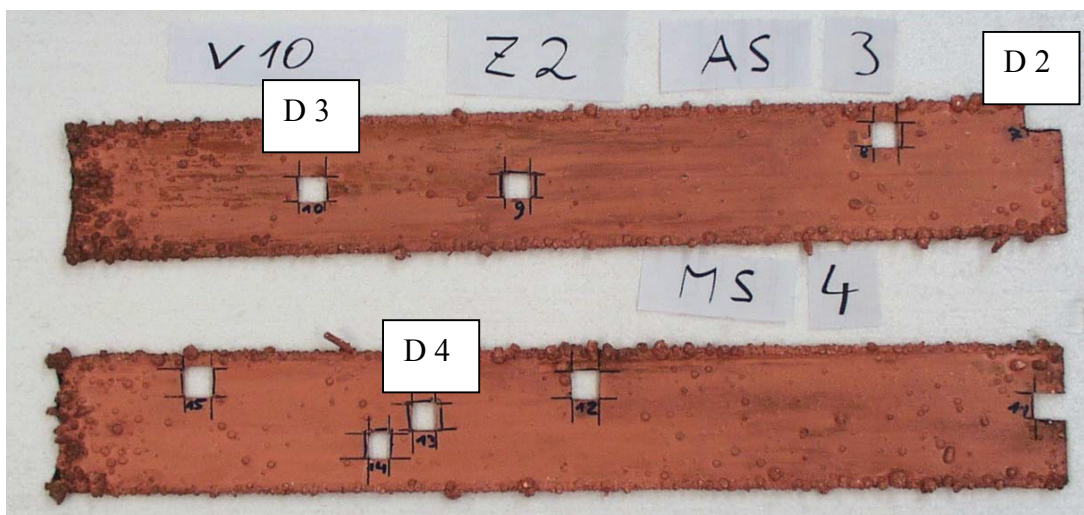


Abbildung 21: Kathoden von Anoden der Firma F

Der Niederschlag der Kathoden der Zelle 1 waren bis auf vereinzelte Dendriten gut. In Zelle 2 war die ganze Oberfläche mit kleinen halbkugeligen Dendriten bedeckt. Diese wurden besonders im unteren Drittel und an den Rändern größer und verursachten sogar Kurzschlüsse. Im Schlibbild wurden

ein Dendrit in Zelle 1 und je ein Dendrit pro Seite an der Oberfläche, und einer aus dem unteren Drittel der Zelle 2 untersucht.

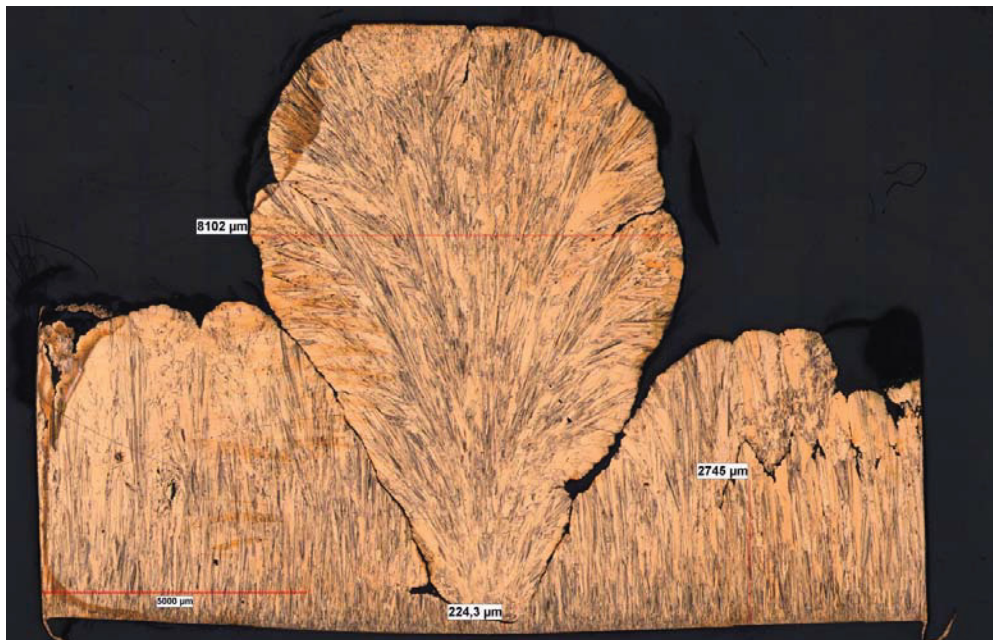


Abbildung 22: D1

Über die unter dem Mikroskop bestimmten Abstände, insbesondere die Lage der Wurzel oder eine, wie hier in Abbildung 22 deutlich zu erkennende, Schichtenbildung, wurde auf den Zeitpunkt der Entstehung zurückgerechnet und die genauen Versuchsbedingungen zu diesem Zeitpunkt verglichen. Dieser Schliff stammt aus der Mitte der Zelle 1/AS. Hier entstand die Wurzel nach 4 h, die Störzone liegt bei 59 h.

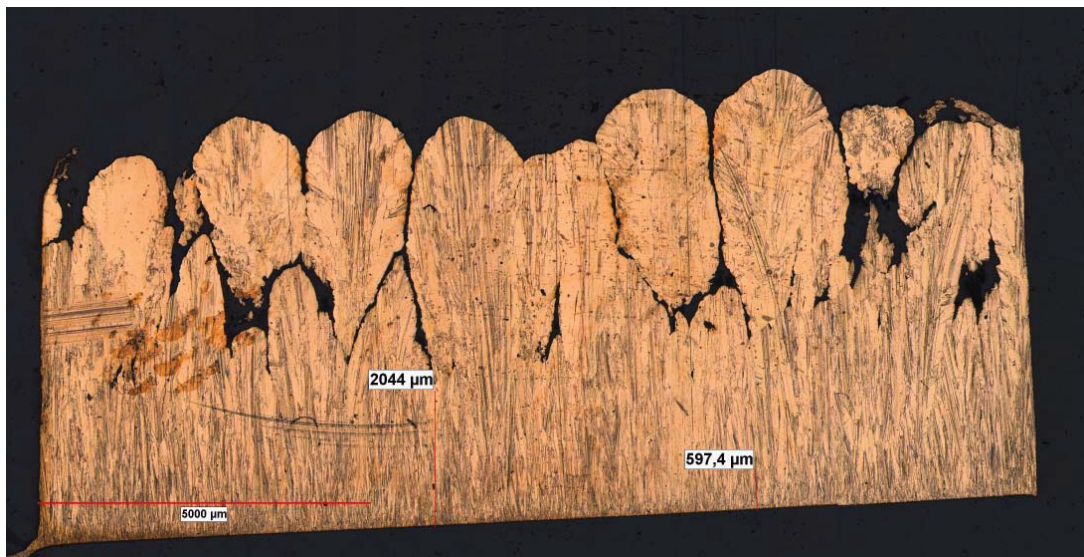


Abbildung 23: D2

Abbildung 23 zeigt den Dendriten aus der Zelle 2/AS oben. Die errechneten Zeiten des Typwechsels rechts und dem Beginn des Aufreißens wurden mit 13 bzw. 44 h errechnet.



Abbildung 24: D 3

Der Dendrit aus Abbildung 24 stammt aus Zelle 2/AS unten.



Abbildung 25: D 4

Beim Vergleich aller Schlibfbilder aus dieser Kathodenreise kommt man auf übereinstimmende Zeitpunkte. Bei ca. 4 h ist in Schlibfen in beiden Zellen und auf beiden Seiten der Kathode der Beginn von Dendritenwachstum zu erkennen. Die Temperaturkurve zeigt hier einen kleinen Sprung (1 °C) nach oben an. Da in dieser Versuchserie der Spannungsverlauf noch nicht aufgezeichnet wurde, kann darüber keine Aussage gemacht werden.

Eine weitere Störung betrifft nur die Luftseite der Zelle 2, bei 13 h. Hier ist aus unseren Daten keine Auffälligkeit auszumachen.

Die dritte übereinstimmende Störung ist bei ca. 59 h zu beobachten. Hier sind wieder beide Zellen betroffen. Auch hier ist keine Ursache augenfällig. Es kann auch kein Zusammenhang mit einem allfälligen Wechsel des Inhibitors gefunden werden.

5.5.1.2 Kathodenreise 2

Die zweite Kathodenreise der Firmen A und F verlief mit einem Zwischenfall. In der Nacht vom 21.7. auf den 22.7. kam es zu einem Stromausfall. Die Zeit des Ausfalles konnte mit Hilfe der elektronischen Aufzeichnung rekonstruiert werden und wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Es kam natürlich durch den Ausfall der Heizung auch zu einem Temperaturabfall auf 55 °C.

In der Zelle 1 kam es zu einer starken Entmischung des Elektrolyten. Dies war aufgrund der Elektrolytfarbe auch in der Zelle ersichtlich und konnte durch Probenahme in verschiedenen Tiefen verifiziert werden. Im Laufe des Versuches mussten Dendriten am Rand von Zelle 1 entfernt werden.

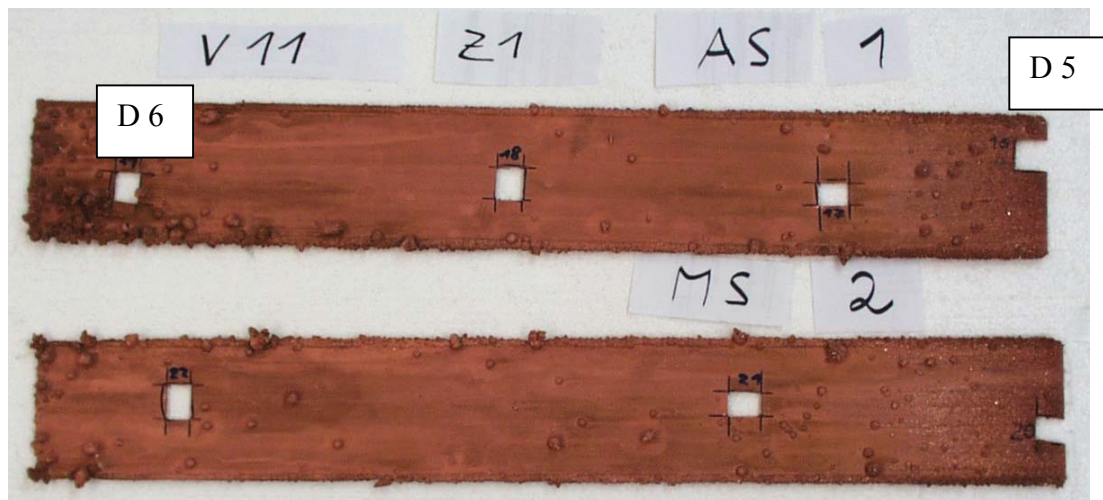


Abbildung 26: Kathoden von Anoden der Firma A

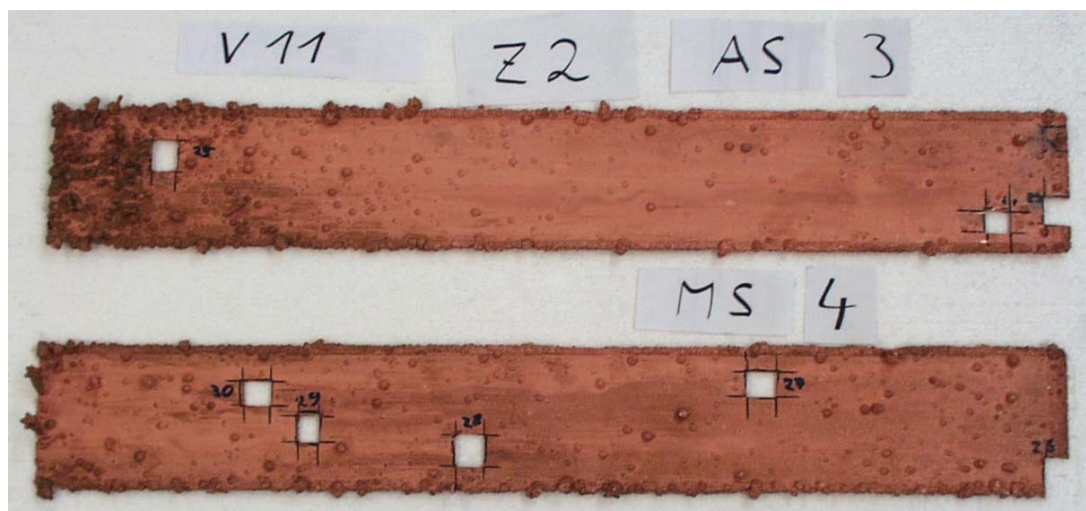


Abbildung 27: Kathoden von Anoden der Firma F

Am oberen Ende der Kathode in Zelle 1 (in Abbildung 26) war der Niederschlag extrem körnig. Im unteren Teil kam es zum vermehrten Auftreten von großen Dendriten, die auch zu Kurzschlüssen führten. Der Niederschlag in Zelle 2 war etwas besser als bei der ersten Kathodenreise, vom Typus her aber ähnlich.

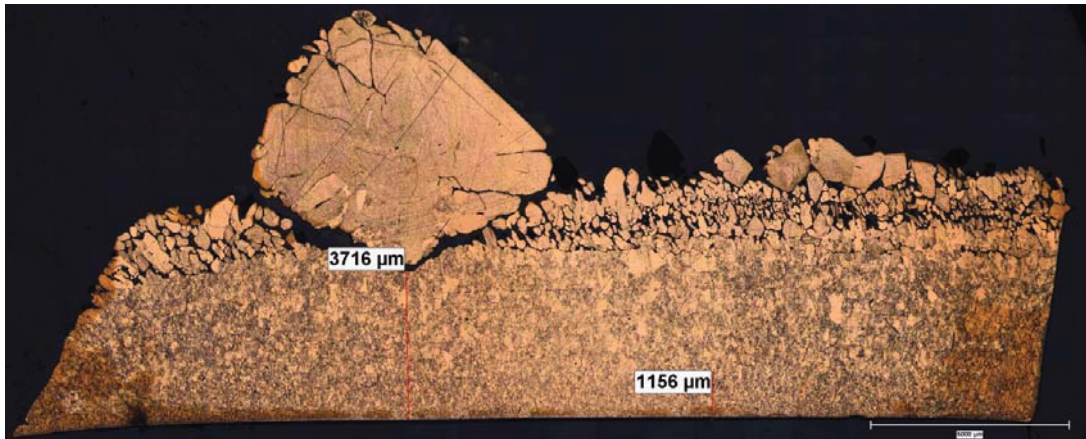


Abbildung 28: D 5

Das Schlichtbild (Abbildung 28) stammt aus Zelle 1/AS oben, der Schliff von der zweiten Kathodenseite ist ganz ähnlich.

Abbildung 29: D 6

Die Abbildung 29 ist aus Zelle 1/AS unten. Die Zeit der Entstehung der Dendriten liegt ungefähr in dem Bereich, in dem auch in den Schliffen aus dem oberen Bereich sich der Niederschlag ändert: zwischen 25 und 31 h. Die Temperaturen schwanken in diesem Zeitbereich relativ wenig ($\pm 0,5$ °C). deutliche Unterschiede sind in den Konzentrationen des Elektrolyten festgestellt worden. Die Konzentrationen an der Elektrolytoberfläche waren für Kupfer 32 g/l und Schwefelsäure 207,6 g/l, eine Analyse einer bodennahen Probe ergab für Kupfer 56,4 g/l und Schwefelsäure 190 g/l. Oben in der Zelle sammelte sich an Kupfer verarmter und

schwefelsäurereicher Elektrolyt an, im unteren Bereich war es genau umgekehrt.

5.5.1.3 Kathodenreise 3

Der Versuch verlief ohne Zwischenfälle.

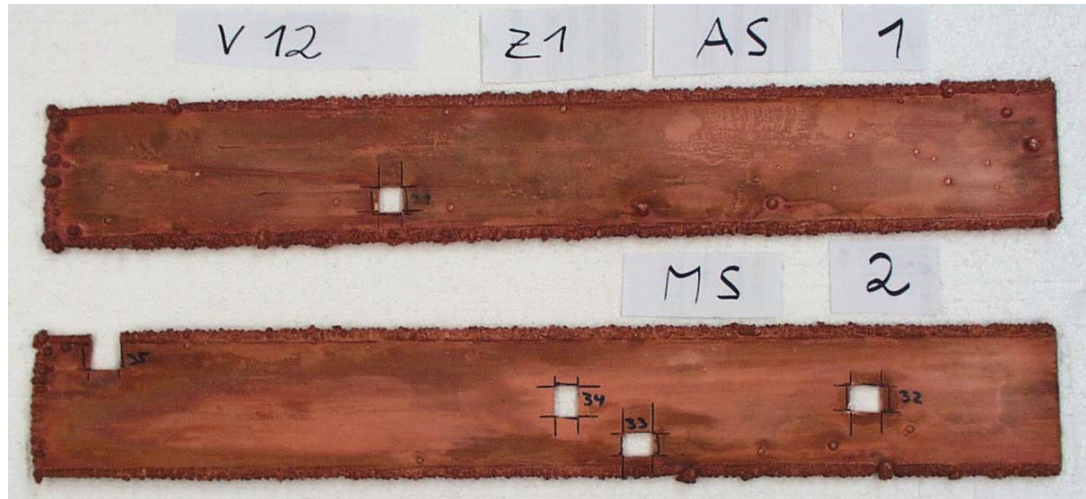


Abbildung 30: Kathoden von Anoden der Firma A

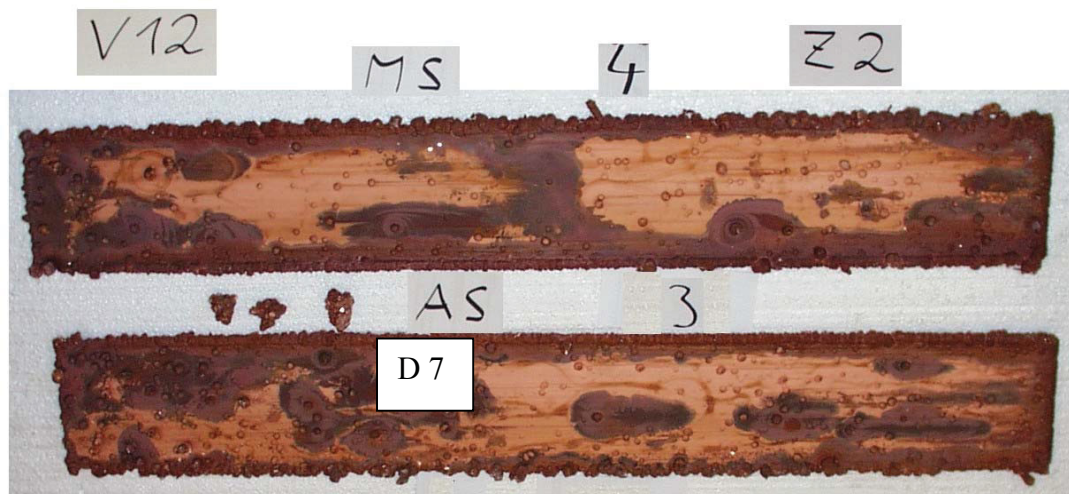


Abbildung 31: Kathoden von Anoden der Firma F

In Zelle 1 war der Niederschlag besonders gleichmäßig. Es kam nur zu vereinzelt Dendriten. In Zelle 2 kam es außer den Rändern zu einem gleichmäßig globulitischen Niederschlag.

Abbildung 32: D 7

Abbildung 32 stammen aus Zelle 2. Der Zeitpunkt der Entstehung der Knospe liegt bei 42 bzw. 44 h. Zu dieser Zeit ist ein Temperaturabfall in beiden Zellen um 1 °C zu beobachten.

5.5.2 Versuchserie 2

5.5.2.1 Zelle 1 Kathodenreise 1

Bei diesem Versuch wurde die Anordnung geändert. Zur besseren Übereinstimmung mit den betrieblichen Bedingungen wurden nach Simulation der Strömungsverhältnisse mittels CFD-Modellierung mit Fluent drei Kathoden zu den zwei Anoden eingehängt (siehe Abb. 33). Wobei nur die innere Kathode ausgewertet wurde. Für den ersten Versuch wurde nur eine Zelle in Betrieb genommen. Die Anoden stammten von der Firma E. Die Spannungen wurden elektronisch aufgezeichnet, die verschiedenen Ströme mit einem Zangenamperemeter. Zwei Dendriten am Rand mussten abgeschlagen werden.

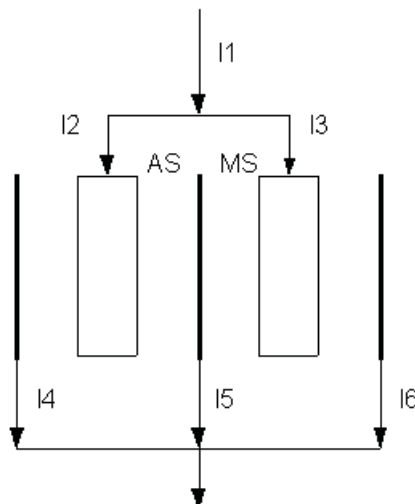


Abbildung 33: neue Versuchsanordnung

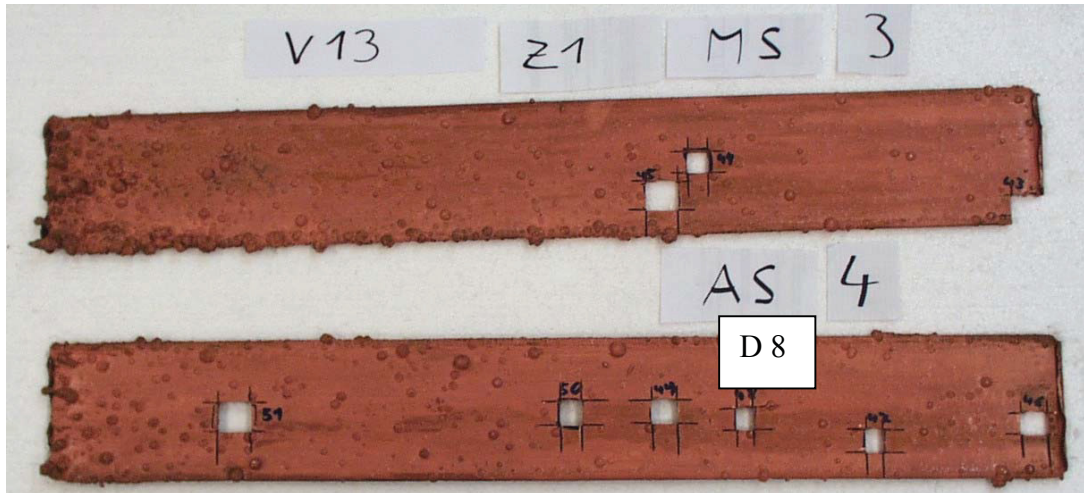


Abbildung 34: Kathoden von Anoden der Firma E

Die kugelförmigen Knospen waren über die ganze Fläche ungefähr gleich verteilt.

Abbildung 35: D 8

Dieser Dendrit (Abb. 35) ist von der AS oben. Aus den Aufzeichnungen gehen keine eindeutigen Ursachen hervor.

5.5.2.2 KR 2 in Zelle 1, KR 1 in Zelle 2

In die Zelle 2 kamen Anoden der Firma D. In der Zelle 1 kam es am 17.8. zu einem Abfallen des Elektrolytstandes um ca. 30 mm, da die Wasserzuführung nicht funktionierte. Der Niederschlag in Zelle 2 war von Beginn an durchgehend körnig. Am Rand mussten täglich Dendriten abgeschlagen werden. Weiters mussten ein Temperaturelement in Zelle 1 getauscht werden da es bereits Werte von über 100 °C anzeigte. Die richtige Zelltemperatur war bei einer manuellen Messung genau bei den geplanten 65 °C. Da zur Steuerung der Heizstäbe die Temperaturen der beiden Seitenkästen der Zelle verwendet werden und diese keine Funktionsstörungen aufwiesen, ist mit einer konstanten realen Zelltemperatur zu rechnen. Durch einen Stromausfall war die Elektrolyse unterbrochen und es kam es zu einem Temperaturabfall. Die verlorene Zeit wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

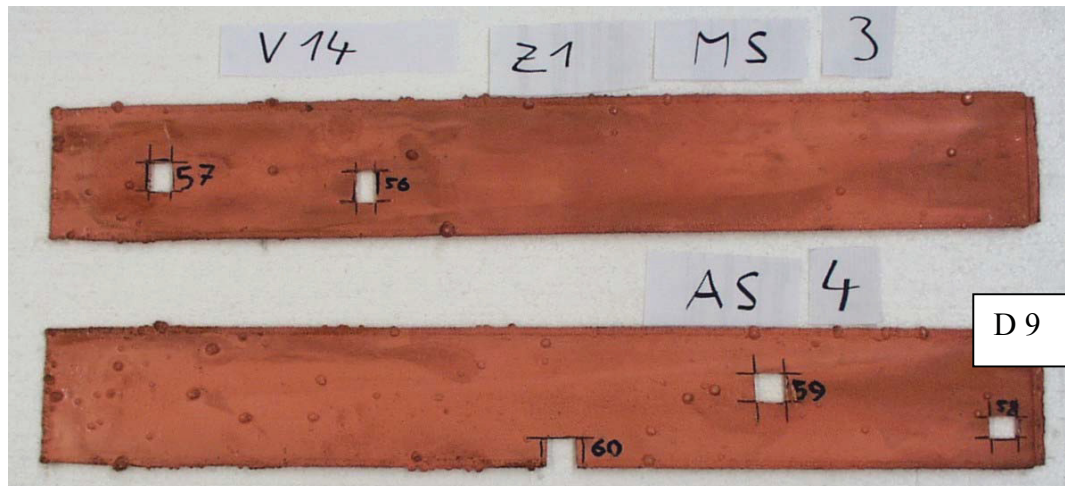


Abbildung 36: Kathoden von Anoden der Firma E



Abbildung 37: Kathoden von Anoden der Firma D

Der Niederschlag in Zelle 1 war sehr gleichmäßig. Ein Dendrit vom oberen Rand wurde im Schliff untersucht. Der homogen kugelige Niederschlag von Zelle 2 wurde natürlich auch im Schliff näher untersucht.

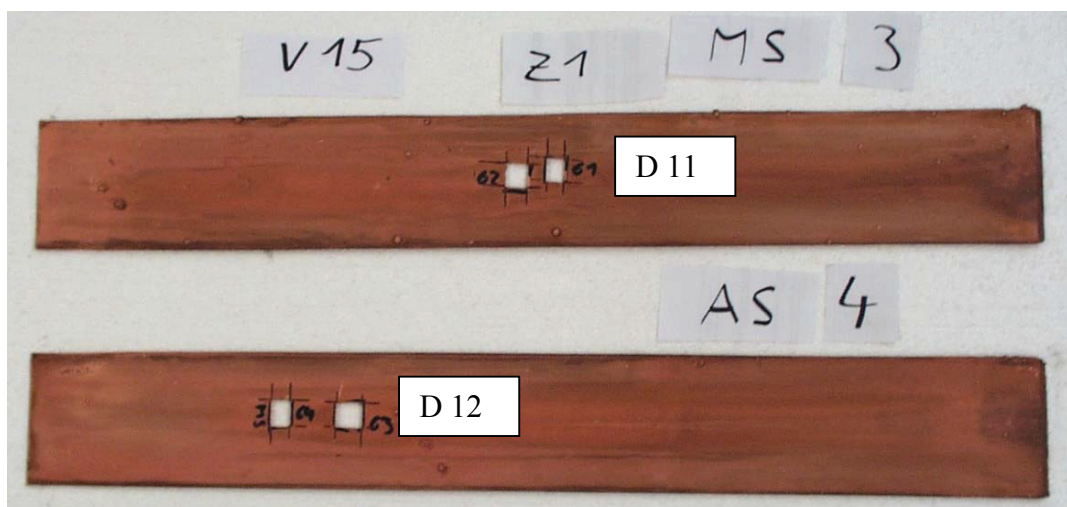
Abbildung 38: D 9

Abbildung 39: D 10

Der Schliff aus Abbildung 38 ist aus Zelle 1/AS oben. Die auffällige erste Schicht nach 9 h resultiert aus einem Stromausfall und dem folgenden Temperaturabfall. Für die zweite, obere Schichtgrenze bei 60 h gibt es keine eindeutige Erklärung. Die Abbildung 39 stammt von Zelle 2/AS, diese Kathode zeigte von Anfang an einen körnigen Niederschlag.

5.5.2.3 KR 3 in Zelle 1, KR 2 in Zelle 2

Um eine Beeinflussung durch eine etwaige schlechte Durchströmung der Zelle 2 zu vermeiden, wurde die Pumpendrehzahl auf 100 rpm erhöht. Die Zelle 1 wurde vorzeitig abgeschaltet, da die Anoden fast zur Gänze aufgelöst waren.

**Abbildung 40: Kathoden von Anoden der Firma E**

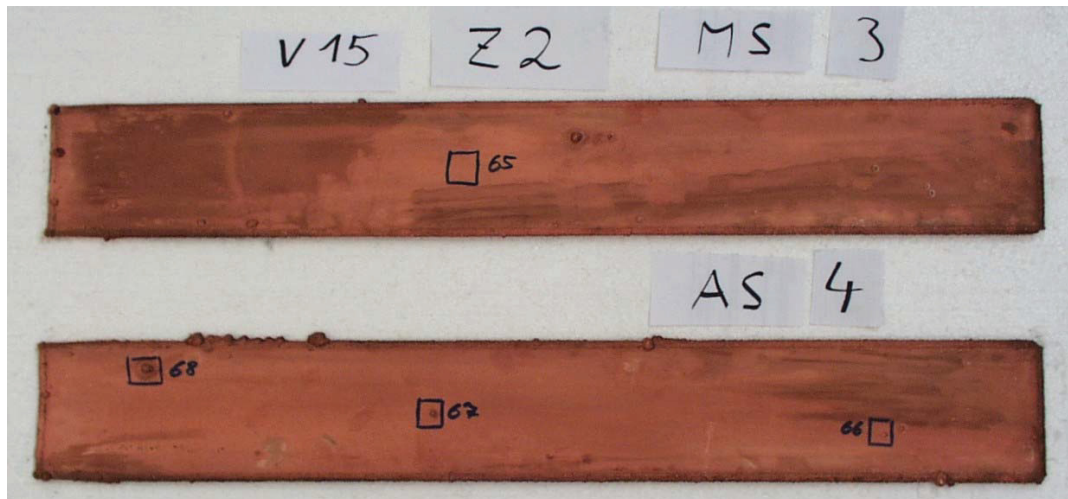


Abbildung 41: Kathoden von Anoden der Firma D

Beide Zellen lieferten einen gleichmäßigen Niederschlag. Besonders in Zelle 2 ist der Unterschied zur ersten Kathodenreise beachtlich. Aus Zelle 2 wurden je ein Schliff pro Seite untersucht.



Abbildung 42: D 11

Abbildung 43: D 12

Beide Schliffbilder (Abb. 42 und 43) stammen aus der Zelle 1 von verschiedenen Seiten aus der Mitte. Zum Zeitpunkt der Entstehung des ersten Dendriten nach 77 h ist eine kurze Spannungserhöhung zu finden, analog steigt die Temperatur kurzfristig um 1 °C. Zum zweiten Zeitpunkt bei 87 h ist keine Auffälligkeit zu entdecken.

5.5.2.4 KR 3 in Zelle 2

Bei diesem Versuch war wiederum nur Zelle 2 in Betrieb, um bei den nachfolgenden Versuchen wieder beide Zellen parallel betreiben zu können.

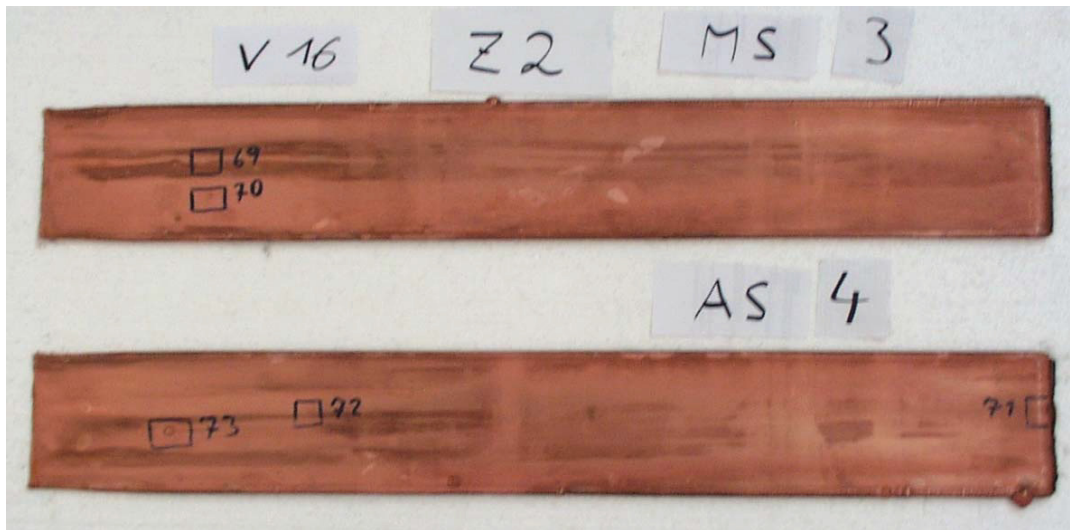


Abbildung 44: Kathoden von Anoden der Firma D

Auch hier kam es wieder zu einem sehr guten Niederschlag.

5.5.3 Versuchserie 3

5.5.3.1 Kathodenreise 1

Die Anoden waren von den Firmen C und B. Am ersten Tag war der Strom in Zelle 2 etwas unsymmetrisch, da eine Schraube der Stromzuführung zur Anode 1 nicht ganz angezogen war. Weiters wurde irrtümlich der Hahn der Wasserzuführung zu Zelle 2 über Nacht geschlossen. Dies führte zu einer geringfügigen Beeinflussung des Elektrolytstandes.

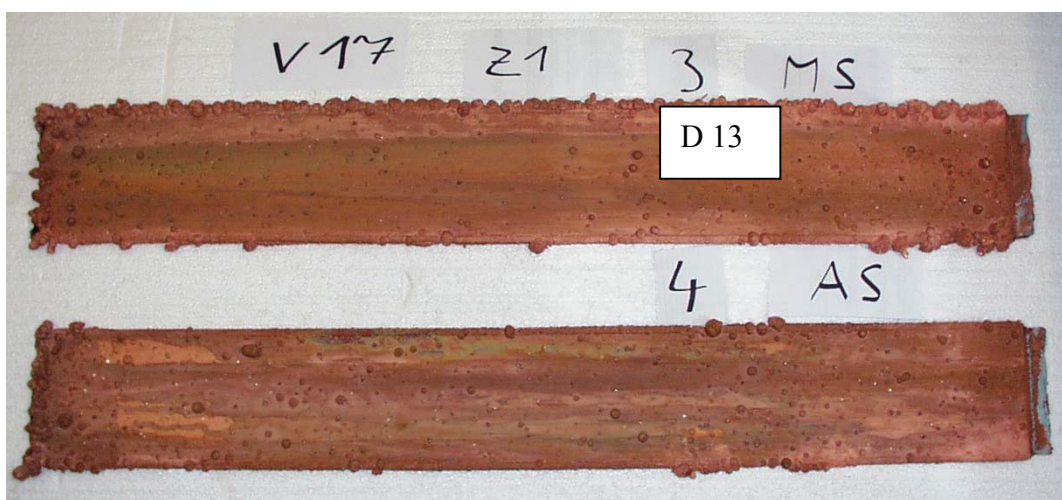


Abbildung 45: Kathoden von Anoden der Firma C



Abbildung 46: Kathoden von Anoden der Firma B

Der Niederschlag in Zelle 1 war durch vereinzelte kugelförmige Dendriten geprägt. In Zelle 2 war die Abscheidung noch gleichmäßiger. Je ein typischer Dendrit pro Zelle wurde im Schliff untersucht.



Abbildung 47: D 13

Abbildung 48: D 14

Diese beiden Schliffbilder (Abb. 47 und 48) stammen aus den beiden Zellen jeweils MS und im oberen Bereich. Zu allen drei errechneten Entstehungszeitpunkten der Dendriten gibt es keine Auffälligkeiten in den Daten.

5.5.3.2 Kathodenreise 2

Bei diesem Versuch kam es zu keinen besonderen Vorkommnissen.

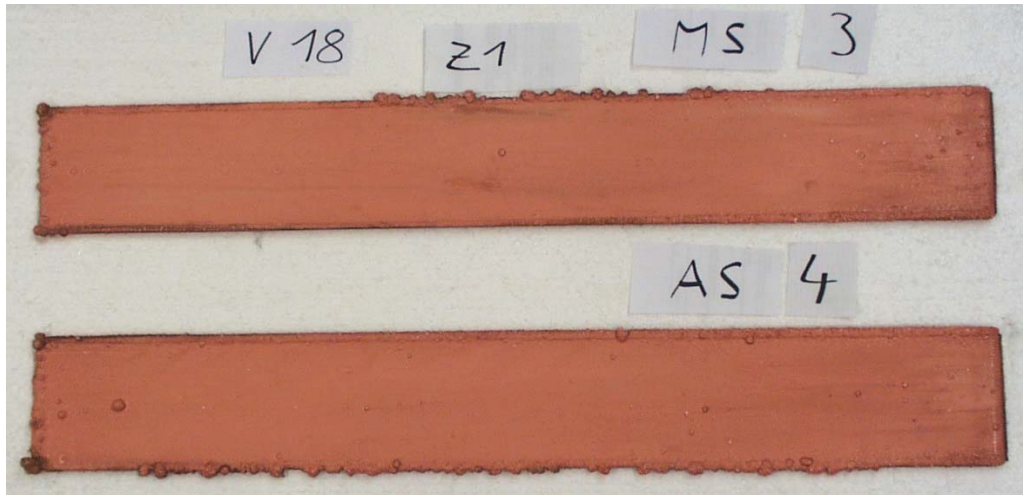


Abbildung 49: Kathoden von Anoden der Firma C



Abbildung 50: Kathoden von Anoden der Firma B

Beide Zellen lieferten einen perfekten gleichmäßigen Niederschlag.

5.5.3.3 Kathodenreise 3

In Zelle 1 kam es durch einem undichten Schlauchverbinder in der Nacht vor dem Einschalten zum Verlust von ca. 4 l Elektrolyt. Die Schwefelsäure konnte zwar nachgefüllt werden, der Kupfergehalt ist aber etwas abgesunken. Beide Zellen konnten nicht die vollen 6 Tage gefahren werden, da die Anoden fast zur Gänze aufgelöst waren.



Abbildung 51: Kathoden von Anoden der Firma C

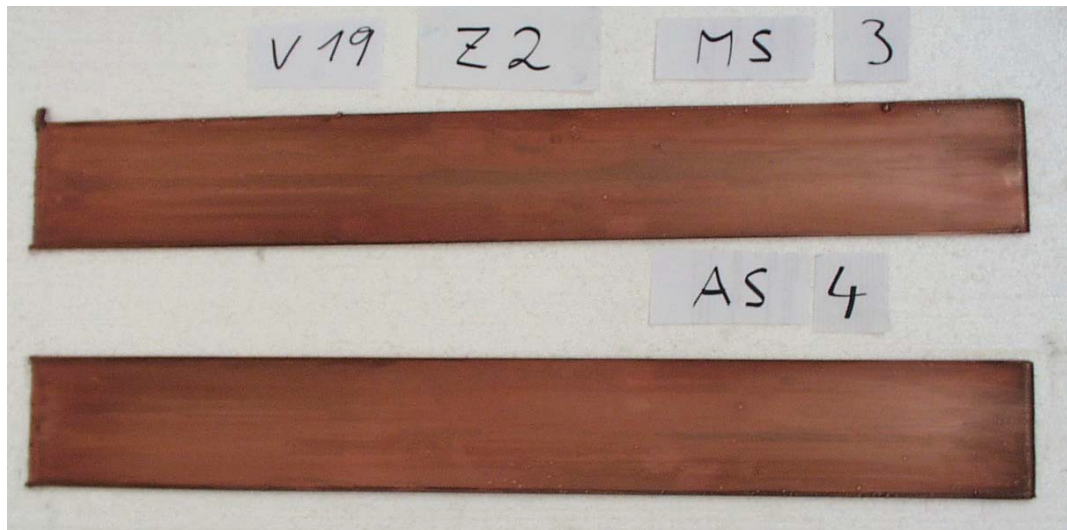


Abbildung 52: Kathoden von Anoden der Firma B

Auch bei der dritten Kathodenreise waren die Ergebnisse sehr gut. Außer den Rändern war der Niederschlag praktisch frei von Dendriten.

	A	F	E	D	C	B
KR 1	1	2	2	4	2	2
KR 2	2	3	2	1	1	1
KR 3	2	3	1	1	1	1

Tabelle 16: Bewertung Kathodenoberfläche

In Tabelle 16 ist zusammenfassend die Oberflächenbeschaffenheit der gewonnenen Kathoden bewertet. Dabei wurde das Schulnotensystem verwendet (1 Bestnote, 5 Schlechteste Bewertung)

6 Zusammenfassung:

Ziel dieser Arbeit ist die Feststellung des Einflusses der chemischen Anodenzusammensetzung auf die Qualität des erhaltenen Kathodenkupfers.

Zu diesem Zweck wurden die Daten von sechs verschiedenen Hütten erhoben. In einer Versuchszelle in industrienahen Maßstab wurden dann, unter Konstanthalten der Elektrolytzusammensetzung, der Temperatur, der Stromdichte, des Elektrodenabstandes, der Versuchsdauer, der Inhibitoren, des Elektrolytumlaufes und der Beschaffenheit der Kathoden, dieselben Anoden elektrochemisch raffiniert. Dabei wurde die Distribution der Elemente in Elektrolyt und Anodenschlamm untersucht.

Die Auswirkungen auf den kathodischen Niederschlag wurden einerseits durch Berechnung der kathodischen Stromausbeute sowie des spezifischen Energiebedarfes aus den erhaltenen Kathodengewichten, andererseits durch Vergleich der Versuchsdaten mit den Daten aus den Betrieben, die unter anderen chemischen Zusammensetzungen der jeweiligen Elektrolyten zustande kamen.

Die Anreicherung der Elemente im Elektrolyten wurde nach jeder Kathodenreise analysiert und konnte ebenfalls mit den Gleichgewichtsbedingungen aus den Betrieben verglichen werden.

Der Anodenschlamm wurde nach Ende der Anodenreise durch Filtration des Elektrolyten gewonnen, gewaschen, getrocknet, gewogen und die chemisch Zusammensetzung bestimmt. Sowohl diese als auch die Menge des Anfalles wurde mit den Daten aus den Firmen verglichen.

Um Unterschiede in der Elektrokristallisation zu untersuchen, wurden einzelne ausgewählte Dendriten aus den Kathoden geschnitten und im Schliffbild genauer untersucht. Außerdem wurde der Abstand der Wurzel zur Kathodenoberfläche auf dem Bild gemessen, über die aktive Fläche und die Stromdichte zurückgerechnet und so der Augenblick des Entstehens des Dendriten erhalten. Zu diesem Zeitpunkt wurden dann alle bekannten Prozessparameter aus der elektronischen Aufzeichnung sowie handschriftliche Unterlagen nach Fakten für die Keimbildung untersucht.

Dies gelang bei einigen Fällen recht gut, bei anderen ist der tatsächliche Grund des Entstehens von Dendriten nicht eindeutig feststellbar.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Bombach, H., K. Hein und R. Vermeersch: Untersuchungen zum Verhalten von Arsen, Antimon und Wismut bei der Kupferraffinationselektrolyse. BHM 144 (1999), 18 – 23
- 2 Abe, S., und Y. Takasawa: Prevention of floating slimes in copper electrorefining. Symposium, Proceeding Denver 1987
- 3 Claessens, P.L., und V. Baltazar: Behaviour of minor Elements during Copper Electrorefining. , Verlag Chemie, pp. 253-265, 1983
- 4 Demaerel J.P.: The Behaviour of Arsenic in the Copper Refining Prozess. Symposium, Proceeding Denver 1987
- 5 Baltazar, V., P.L. Claessens und J. Thiriar: Effect of Arsenic and Antimony in Copper Elektrorefining. Proceeding Denver 1987
- 6 Winand, R.: Electrocrystallisation –Theory and applications. Hydrometallurgy, 29 (1992), 567-598
- 7 Fischer, H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Springer, Berlin (1954)
- 8 Noguchi, F., M. Yano, T. Nakamura and Y. Ueda: Form of Antimony dissolved into electrolyte during copper electrorefining. Metallurgical Review of MMIJ, No. 2, 1994
- 9 Paschen, P.: Vorlesungsskript zu MHK I. Montanuniversität Leoben 2002
- 10 Noguchi F., T. Nakamura and Y. Ueda: Behaviour of anode impurities in copper electrorefining-effect of bismuth and oxygen in anode. Metallurgical Review of MMIJ Vol. 7, No 2, Nov. 1990
- 11 Lackner, A., G. Schmidt, P. Paschen, K. Pachler und R. Tatschl: Strömungssimulation in einer Elektrolysezelle. Metall, 49 Jahrgang, Nr. 12/95
- 12 Hein, K.: Theoretische Grundlagen elektrochemischer Prozesse zur Metallgewinnung und Technologie der Metallraffinationselektrolyse, Skriptum, Bergakademie Freiberg 1976
- 13 Fabian, H.: Kupfer. Ullmann, Band 15, Verlag-Chemie; Weinheim 1978
- 14 Questionnaire: Atlantic Copper, Boliden Metall AB, Codelco Chile, Noranda Inc., Norddeutsche Affinerie AG, Outokumpu, Harjavalta Metals und Umicore. Leoben Montanuniversität, 2002

- 15 Bacher, I.: Untersuchung der gasblaseninduzierten Zwangskonvektion in der Kupfer-Hochstrom-Gewinnungselektrolyse. Diplomarbeit, Montanuniversität 2002
- 16 Kothmaier, M.: Untersuchung des Einflusses der Anodenqualität und der geometrischen Bedingungen auf die kathodische Stromdichteverteilung in der Kupferraffinationselektrolyse. Diplomarbeit, Montanuniversität 2003
- 17 Fischer, M., Beitrag zur Bildung und zum Verhalten des Anodenschlammes bei der Kupferraffinationselektrolyse. Dissertation, Bergakademie Freiberg 1998
- 18 Elektrolyseverfahren in der Metallurgie. Heft 81 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik, 1997
- 19 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
- 20 Schab, D., K. Hein: Einfluss der Elektrolyttemperatur und –zusammensetzung auf die Kathodenqualität bei der Kupferraffinationselektrolyse mit erhöhten Stromdichten. Metall, 43. Jahrgang, Heft 11, 1989
- 21 Sun, M., T.J. O’Keefe: The Effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathodes. Metallurgical Transactions B, Volume 23B, 1992
- 22 Starsinzky H., K. Hein und D. Schab: Strömungsbedingungen in Elektrolysezellen für die elektrolytische Kupferraffination, Neue Hütte, 18. Jg., Heft 6, 1973
- 23 Anzinger, A., J. Wallner und H. Wöbking: Spezielle Effekte, beobachtet in der Kupferraffinationselektrolyse der Montanwerke Brixlegg AG. Vortrag auf der Kupferausschusstagung Fulda, März 1998
- 24 Massalsky, T.: Binary Alloy Phase Diagramms. American Society for Metals, 1986
- 25 Schab, D., H. Bombach und K. Hein: Untersuchungen zum Verhalten von Silber bei der Kupferraffinationselektrolyse unter praxisnahen Bedingungen. Erzmetall 50, Nr. 10, 1997

8 Anhang

Im Anhang sind die Daten aus unseren Aufzeichnungen nach Versuchserien enthalten

8.1 Datenblatt Nr.: 01

Versuchserie: 1

Versuchsbedingungen:

	Zelle 1	Zelle 2
Anode R / Bezeichnung	A008	F002
Anode L / Bezeichnung	A007	F003
Gewicht Anode R	42,8 kg	40,5 kg
Gewicht Anode L	43,3 kg	37,9 kg

Versuchsparameter:

$T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

Stromdichte (kathodisch): 350 A / m^2

Badwechsel: 0,3 BW/h

Pumpendrehzahl: 45 rpm

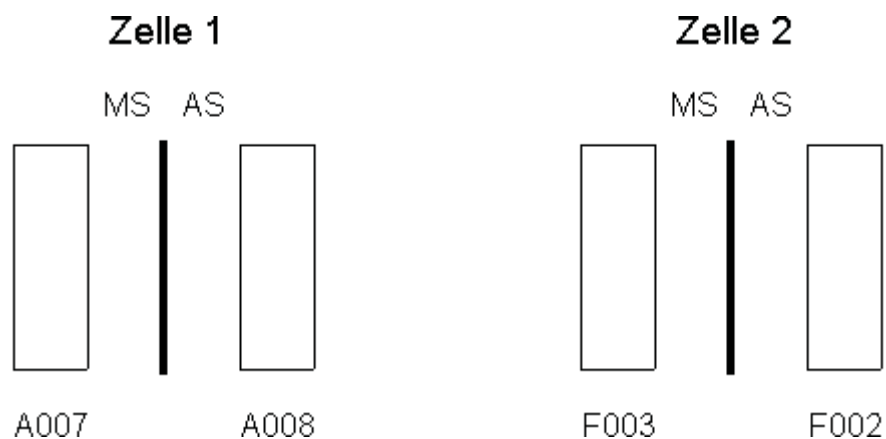
Abstand Kathode - Anode: 20 mm

$c_{\text{Cu}} = 45 \text{ g/l}$

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 175 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$

$c_{\text{Cl}} = 50 \text{ mg/l}$

Stromstärke: $I = 66 \text{ A}$



Kathodenreisen / Dauer:

	Zelle	Datum Start	Uhrzeit Start	Datum Ende	Uhrzeit Ende	Gesamtdauer
1.KR.	1	13.7.	08:55	19.7.	09:00	144,08
	2	13.7.	08:55	19.7.	09:00	144,08
2.KR.	1	19.7.	12:29	25.7.	08:42	140,22
	2	19.7.	12:29	25.7.	08:42	140,22
3.KR.	1	25.7.	16:20	31.7.	16:12	143,87
	2	25.7.	16:20	31.7.	16:12	143,87

Inhibitoren:

	Firma	g/t Leim	g/t Thioharnst.
Zelle 1	A	100	60
Zelle 2	F	100	60

Stromsymmetrie: Bei diesen Versuchen nicht gemessen

Kathodengewichte:

Zelle	1			2			
	Datum	19.07.02	25.07.02	31.07.02	19.07.02	25.07.02	31.07.02
Kathodenreise		1	2	3	1	2	3
Pos. 1 / AS		5,711	4,398	5,640	5,496	4,718	5,598
Pos. 2 / MS		5,384	4,454	5,469	5,683	5,057	5,474
η [%] 1		101,3	80,2	100,2	97,5	86	99,5
η [%] 2		95,5	81,2	97,2	100,8	92,2	97,3

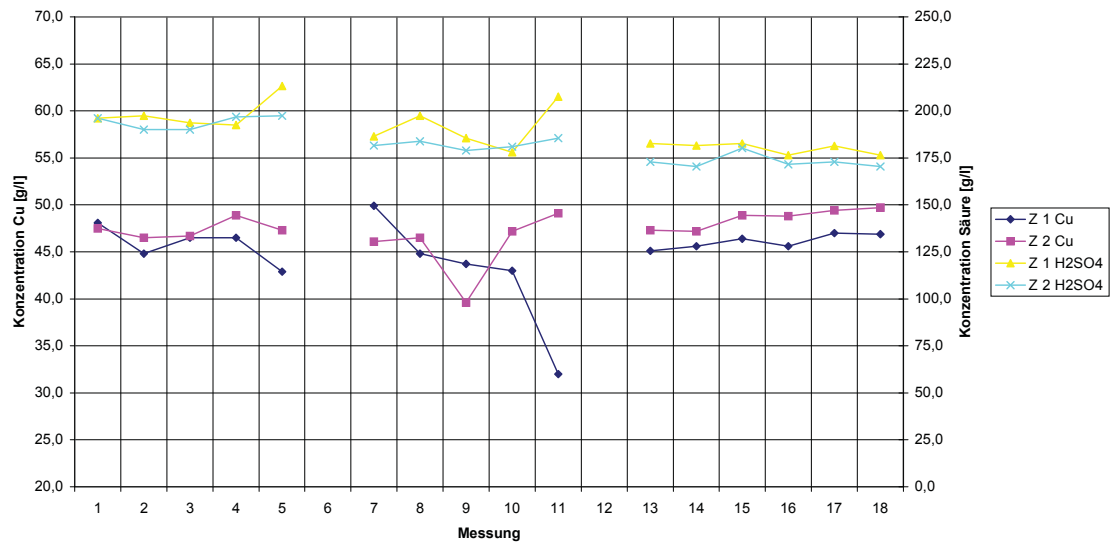
Anodenschlamm:

Zelle 1	148,07 g
Zelle 2	109,44 g

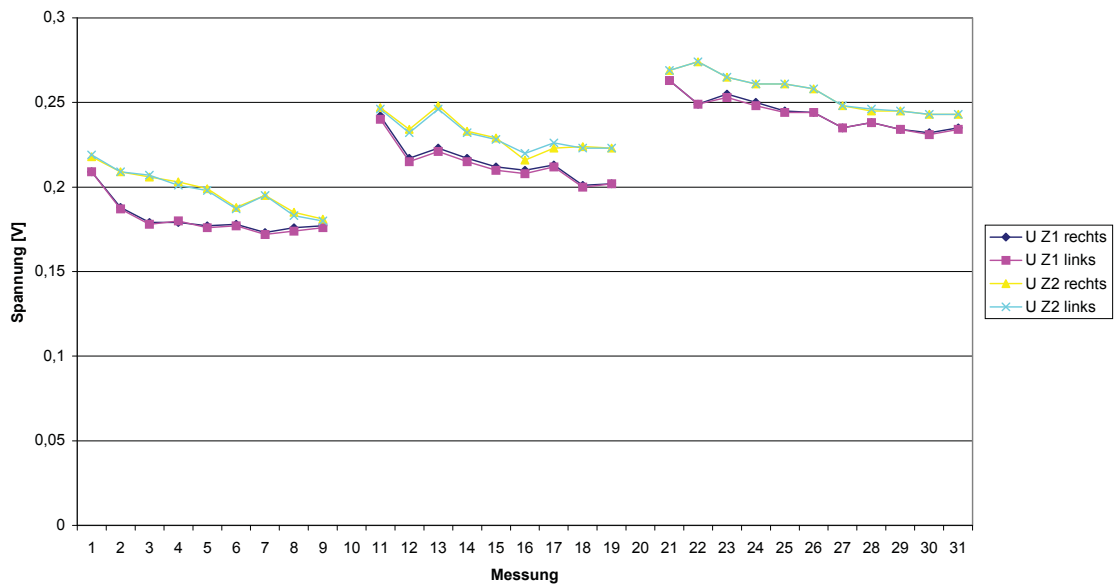
Parameter [%]	Zelle 1	Zelle 2
Cu	17,23	11,90
Ni	0,40	0,06
Sb	1,09	0,15
Sn	5,19	0,24
Pb	17,35	1,37
Se	6,05	3,38
Te	2,16	0,21
As	1,79	1,09
Bi	0,13	0,04
Ag	16,56	2,63

Rest auf 100 % sind Oxide

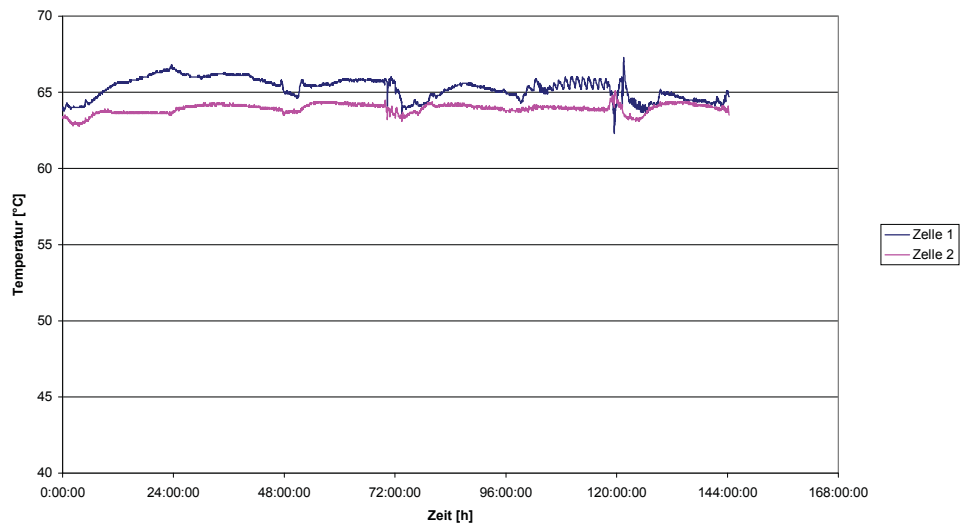
**Elektrolytkonzentrationen VS 1
3 Kathodenreisen**



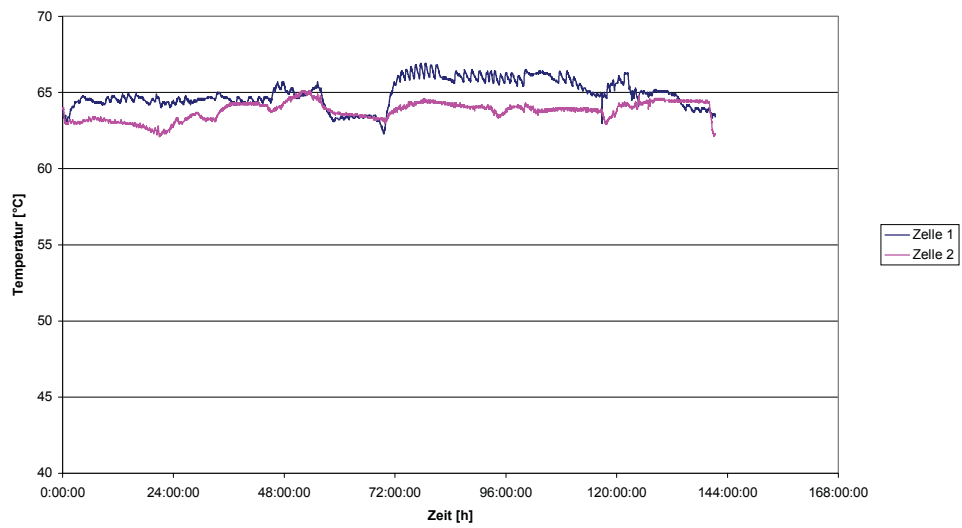
**Verlauf der Badspannungen Versuchserie 1
3 Kathodenreisen**



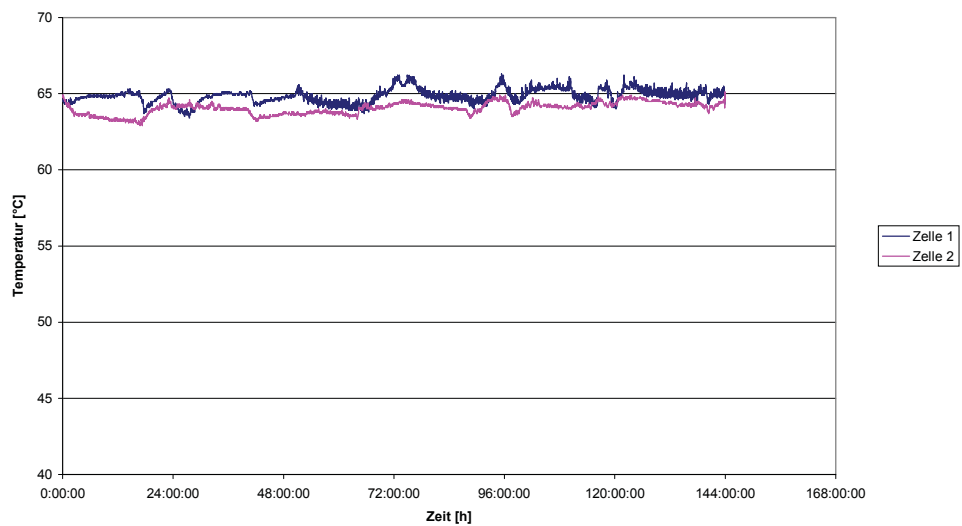
Temperaturverlauf VS 1 KR 1

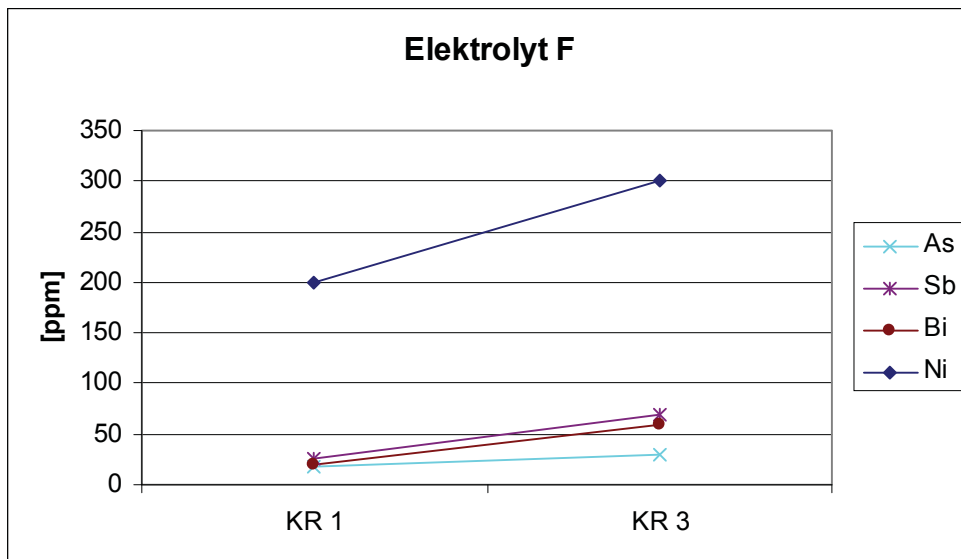
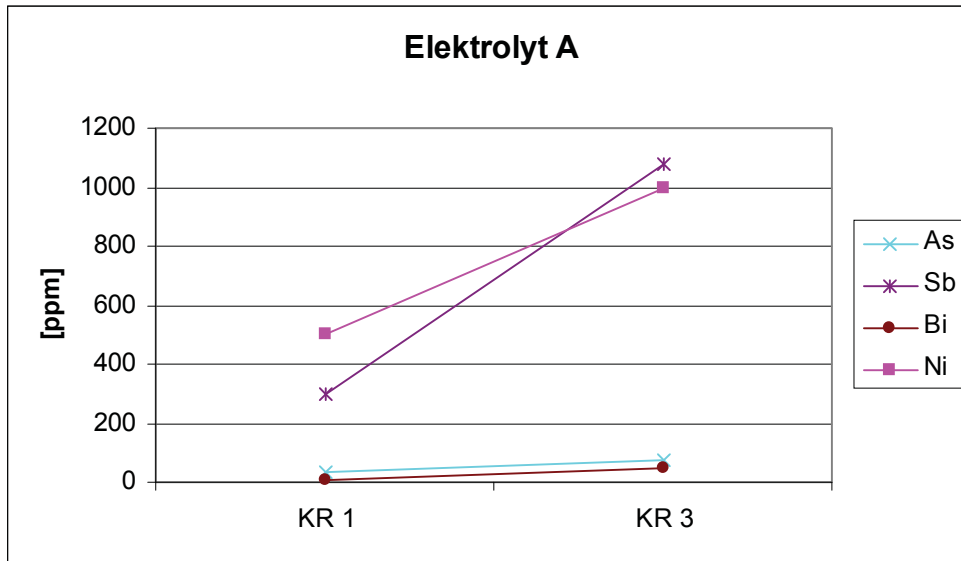


Temperaturverlauf VS 1 KR2



Temperaturverlauf VS 1 KR 3





8.2 Datenblatt Nr.: 02**Versuchserie: 2**

Versuchsbedingungen:

	Zelle 1	Zelle 2
Anode R / Bezeichnung	E 003	D 004
Anode L / Bezeichnung	E 008	D 005
Gewicht Anode R	30,55 kg	41,05 kg
Gewicht Anode L	30,60 kg	41,90 kg

Versuchsparameter:

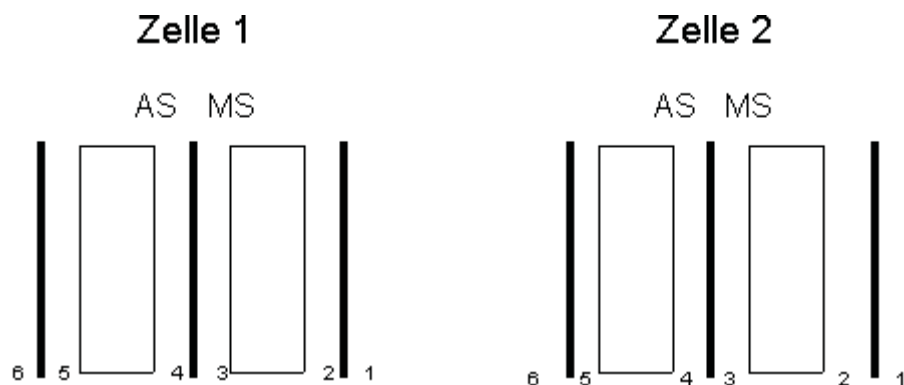
T = 65 °C (± 1°C)

Stromdichte (kathodisch): 350 A/m²

Badwechsel: 0,3 BW/h

Pumpendrehzahl: 45 rpm

Abstand Kathode - Anode: 20 mm

 $c_{\text{Cu}} = 45 \text{ g/l}$ $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 175 \text{ g/l}$ (± 5 g/l) $c_{\text{Cl}} = 50 \text{ mg/l}$ Stromstärke: $I_1 = 130 \text{ A}$ 

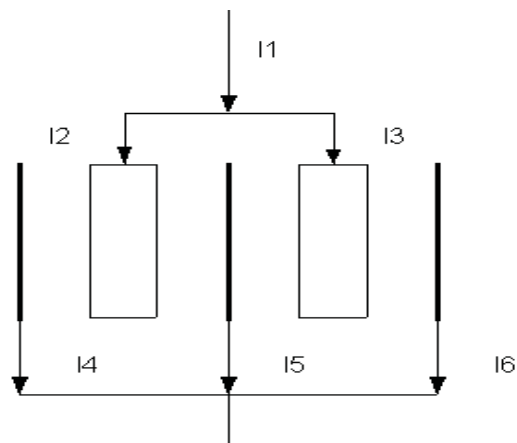
Kathodenreisen / Dauer:

	Zelle	Datum Start	Uhrzeit Start	Datum Ende	Uhrzeit Ende	Gesamtdauer
1.KR.	1	9.8.	10:03	15.8.	10:03	144,00
	2	16.8.	11:04	22.8.	10:04	139,15
2.KR.	1	16.8.	11:04	22.8.	10:04	139,15
	2	23.8.	10:12	29.8.	10:12	144,00
3.KR.	1	23.8.	10:12	27.8.	10:12	096,00
	2	30.8.	10:47	5.9.	10:47	144,00

Inhibitoren:

	Firma	g/t Leim	g/t Thioharnst.
Zelle 1	E	100	60
Zelle 2	D	100	60

Stromsymmetrie:



	Zelle 1						Zelle 2					
	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9	I 10	I 11	I 12
1. KR	130	63,8	64,6	31,8	64,9	31,6	130	66,1	63,6	32,5	64,8	31,4
2. KR		64,9	65,0	33,7	64,0	32,4		65,2	65,1	32,5	65,8	31,8
3. KR		66,3	64,2	33,6	65,1	31,3		65,4	64,9	32,1	65,8	31,7

Mittelwerte in [A]; Schwankung ± 1 A

Kathodengewichte:

Zelle	1			2		
Datum	15.8.02	22.08.02	27.08.02	22.08.02	29.08.02	5.09.02
Kathodenreise	1	2	3	1	2	3
Pos. 3 / MS	5,419	5,101	3,115	4,748	5,302	5,555
Pos. 4 / AS	5,464	5,305	3,634	4,759	5,837	5,616
η [%] 3	99,3	95,1	82,7	87,0	95,3	99,5
η [%] 4	98,9	99,0	99,5	90,7	104,9	101,2

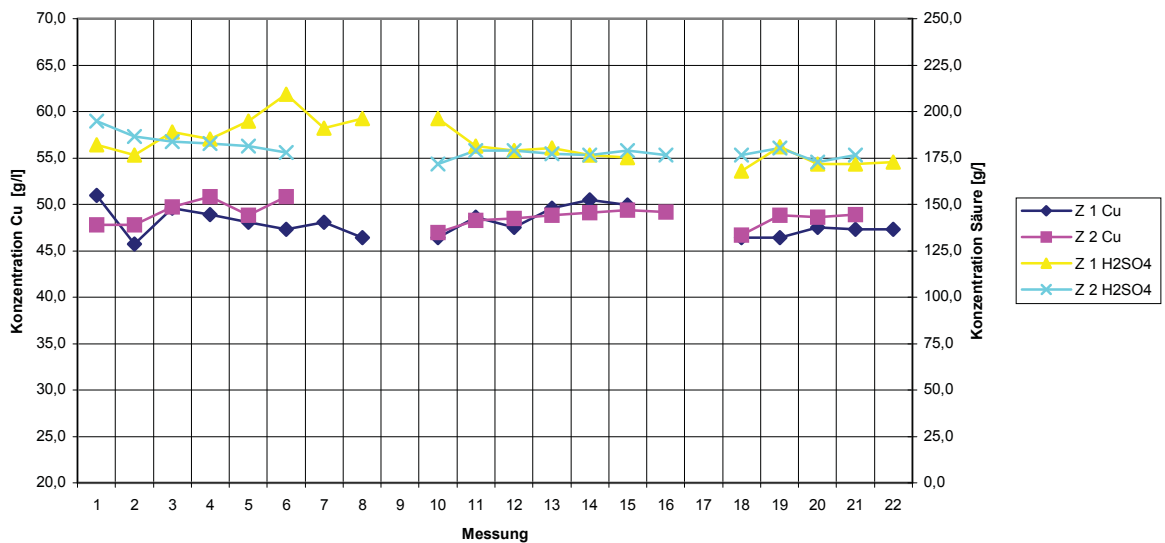
Anodenschlamm:

Zelle 1	260,97 g
Zelle 2	160,21 g

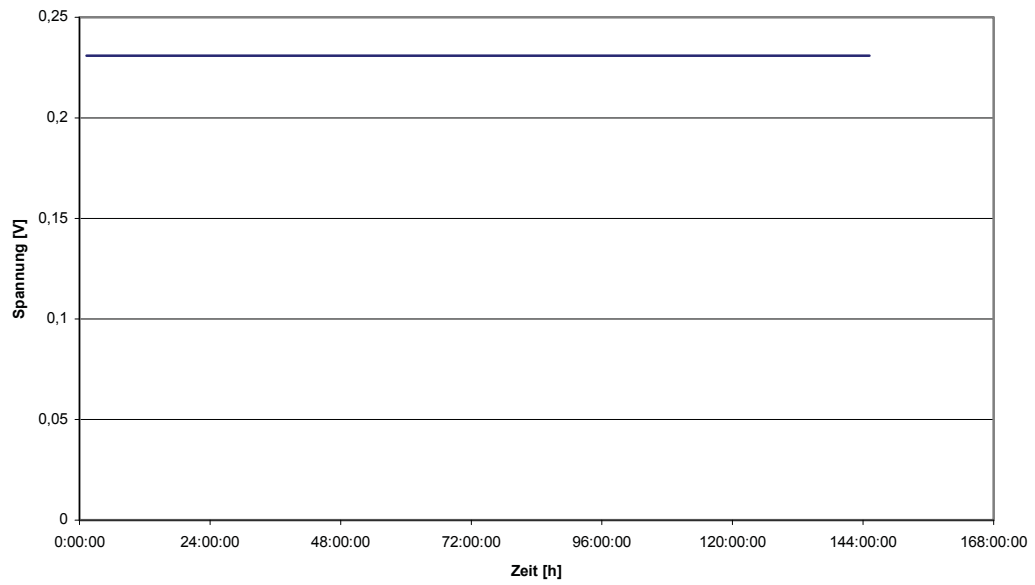
Parameter [%]	Zelle 1	Zelle 2
Cu	30,67	23,89
Ni	1,88	6,45
Sb	0,31	9,85
Sn	1,25	2,81
Pb	2,14	5,24
Se	7,71	0,99
Te	3,41	0,76
As	3,36	3,57
Bi	0,02	0,64
Ag	6,37	12,23

Rest auf 100 % sind Oxide

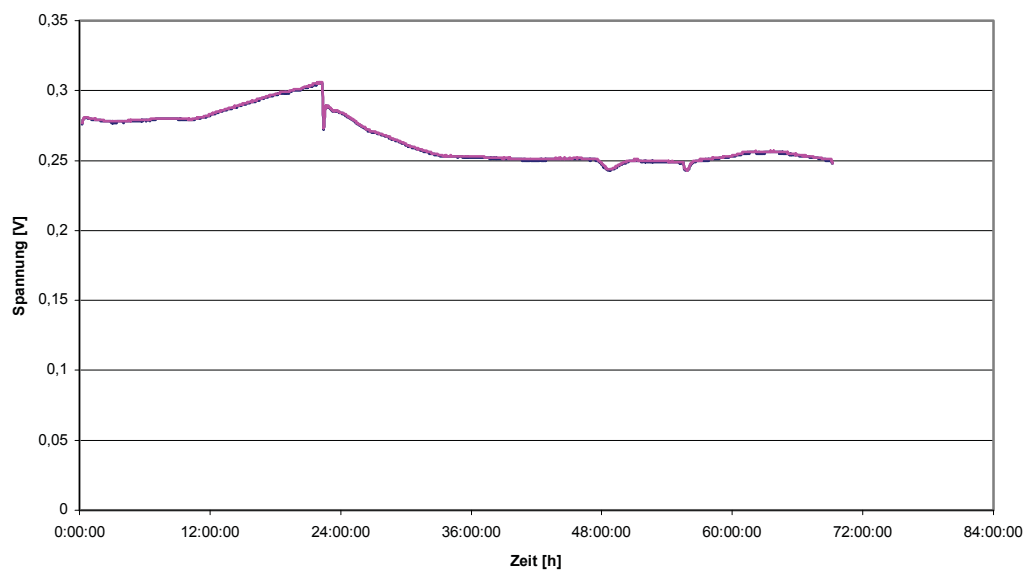
Elektrolytkonzentrationen VS 2
3 Kathodenreisen



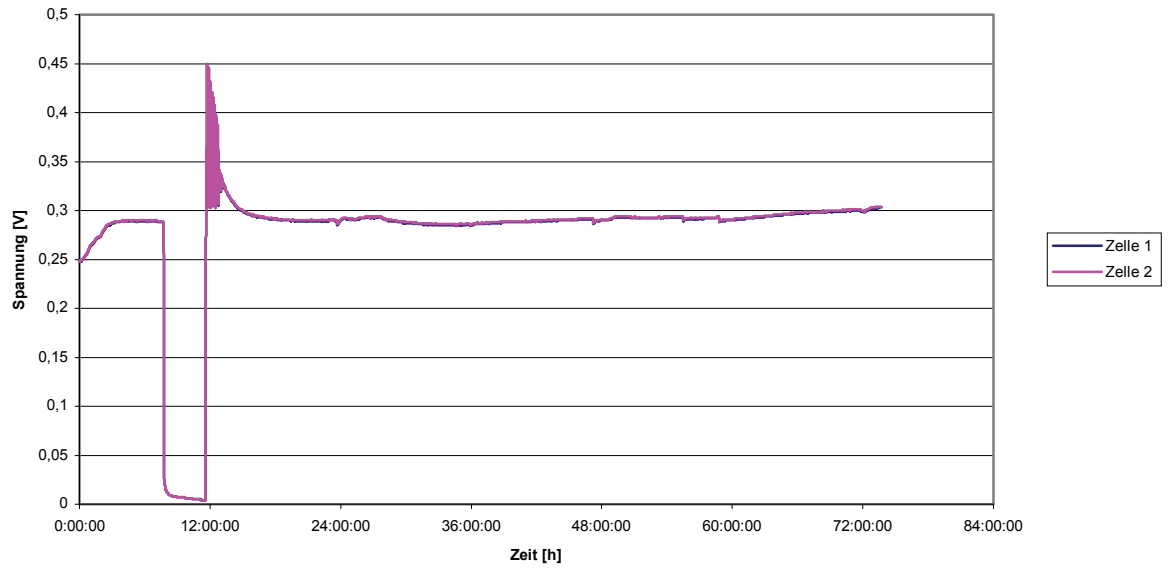
Spannungsverlauf VS 2 KR 1



Spannungsverlauf VS 2 Teil 1

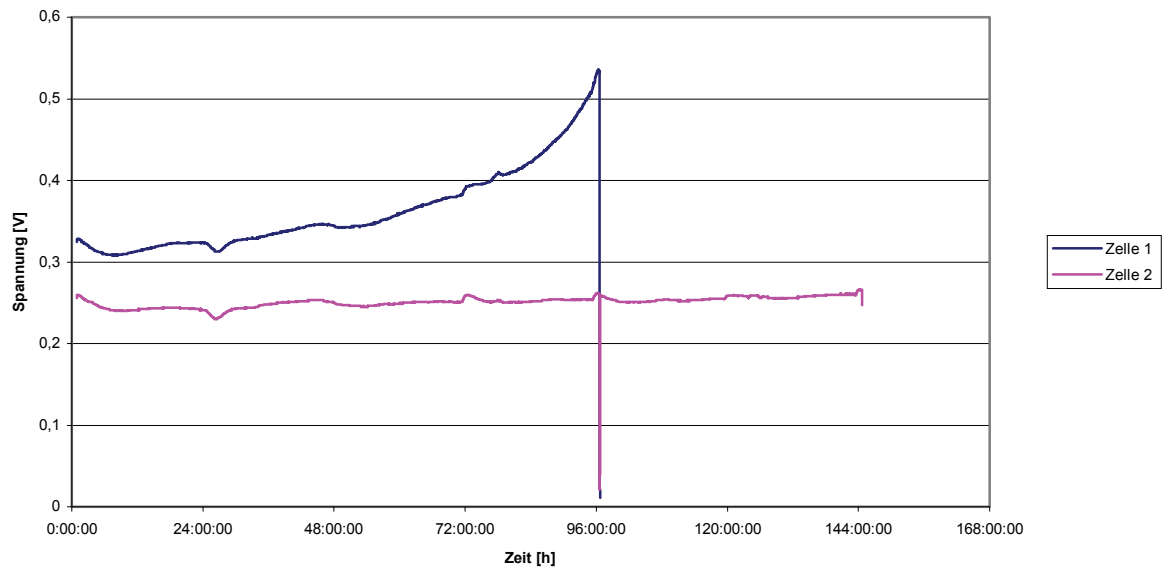


Spannungsverlauf VS 2 Teil 2

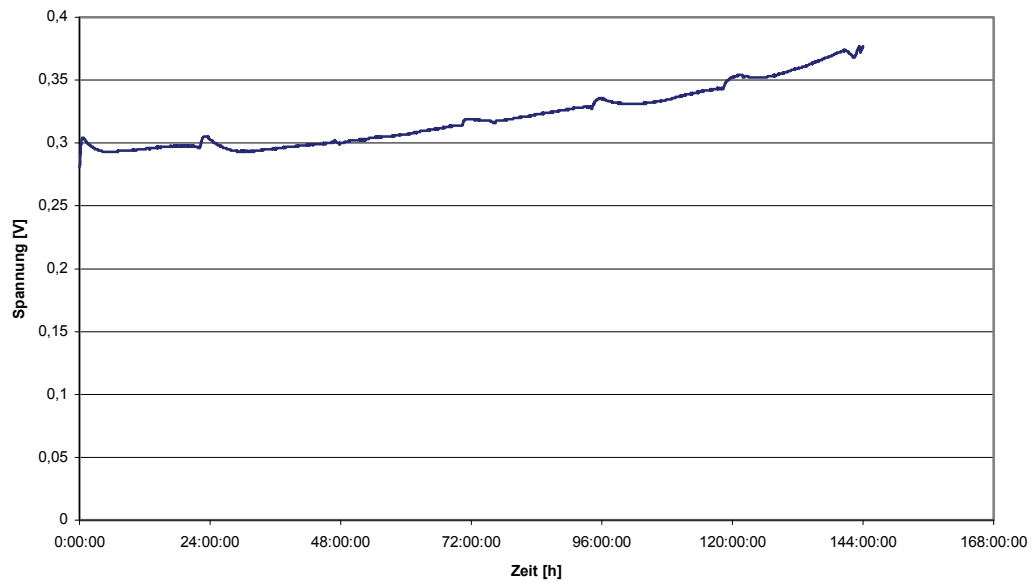


Aufgrund einer Unterbrechung der Aufzeichnung gibt es hier zwei Diagramme.

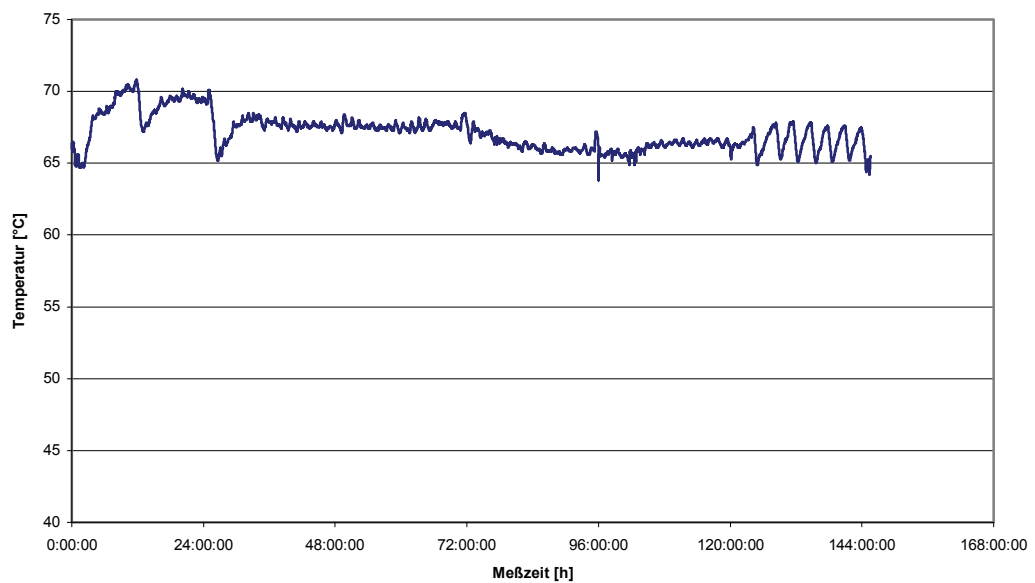
Spannungsverlauf VS 2 KR 3/2



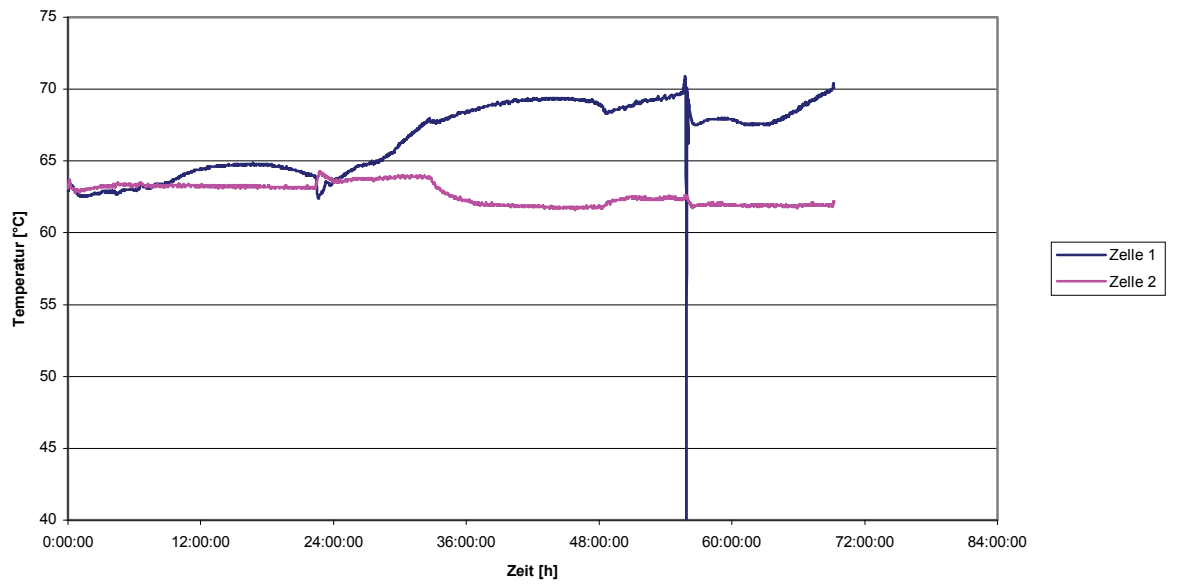
Spannungsverlauf VS 2 KR 3



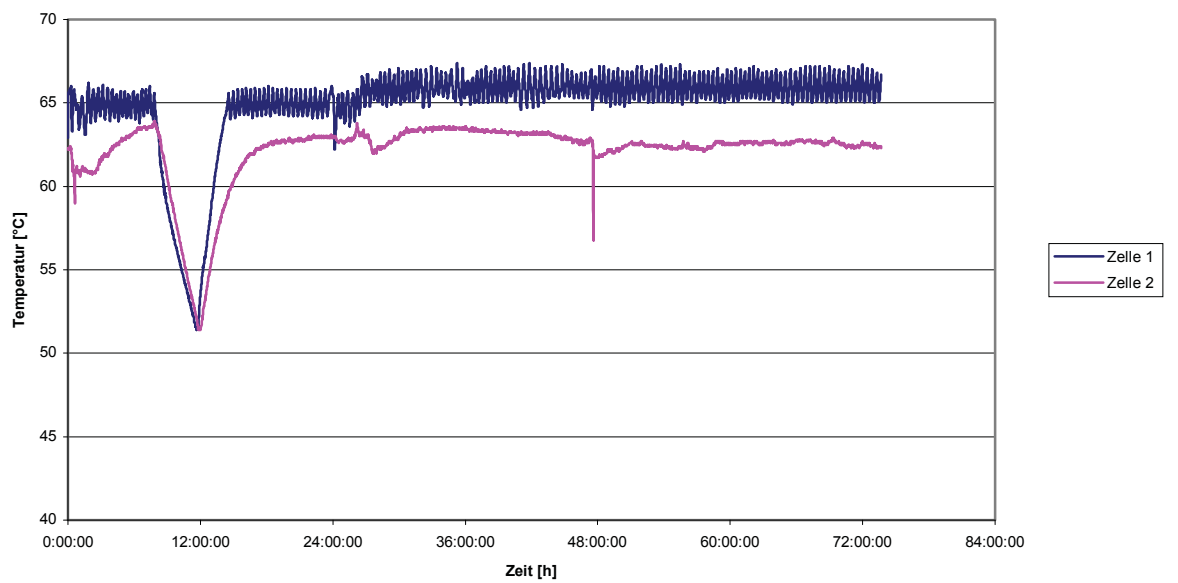
Temperaturverlauf Zelle1



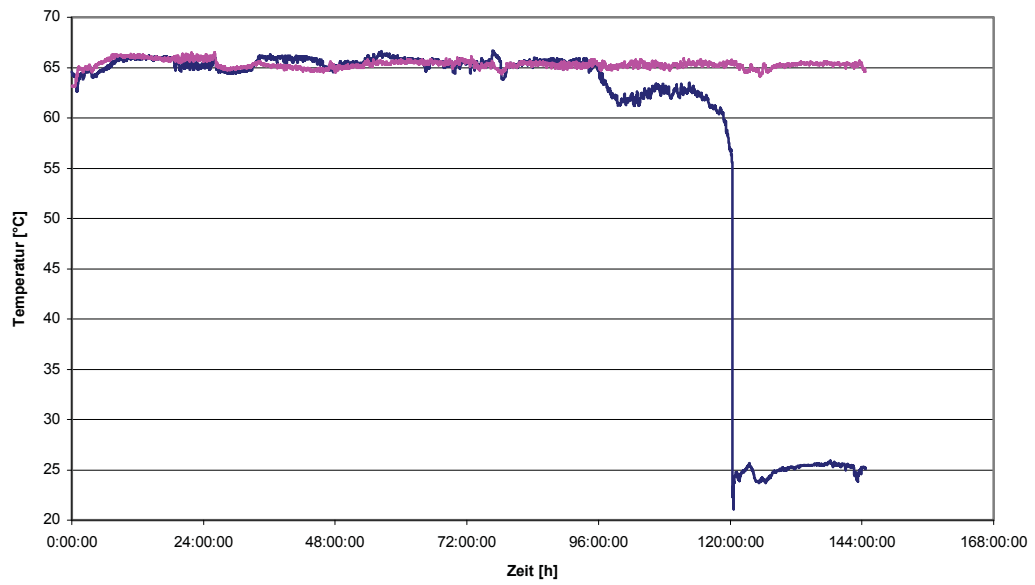
Temperaturverlauf VS 2 Teil 1



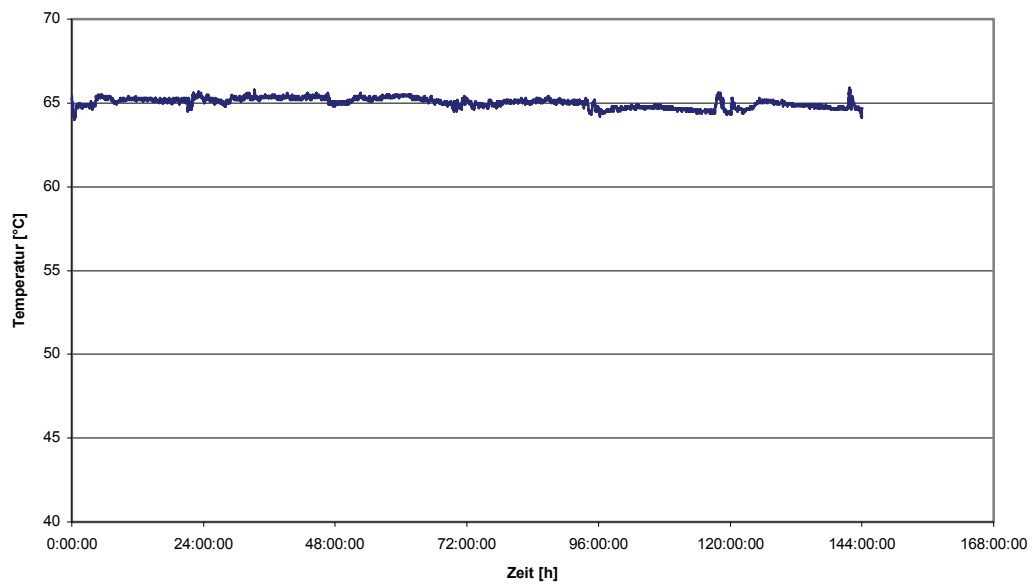
Temperaturverlauf VS2 Teil 2

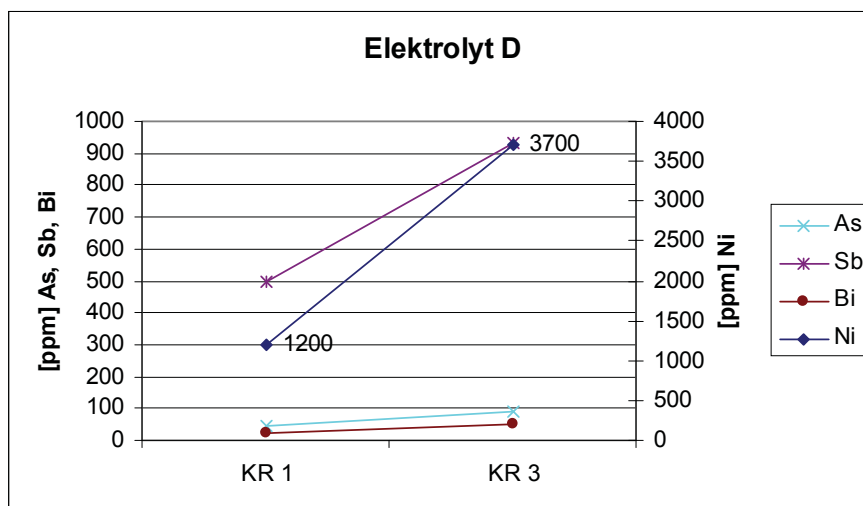
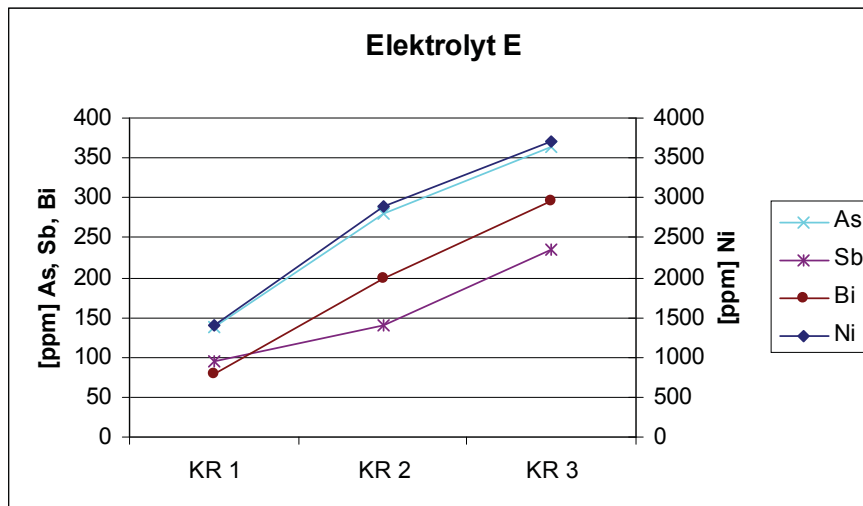


Temperaturverlauf VS 2 KR 3/2



Temperaturverlauf VS 2 Zelle 2 KR 3





8.3 Datenblatt Nr.: 03

Versuchserie: 3

Versuchsbedingungen:

	Zelle 1	Zelle 2
Anode R / Bezeichnung	C 009	B 005
Anode L / Bezeichnung	C 008	B 006
Gewicht Anode R	36,25 kg	29,30 kg
Gewicht Anode L	36,75 kg	30,15 kg

Versuchsparameter:

$T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$)

Stromdichte (kathodisch): 350 A/m^2

Badwechsel: 0,3 BW/h

Pumpendrehzahl: 45 rpm

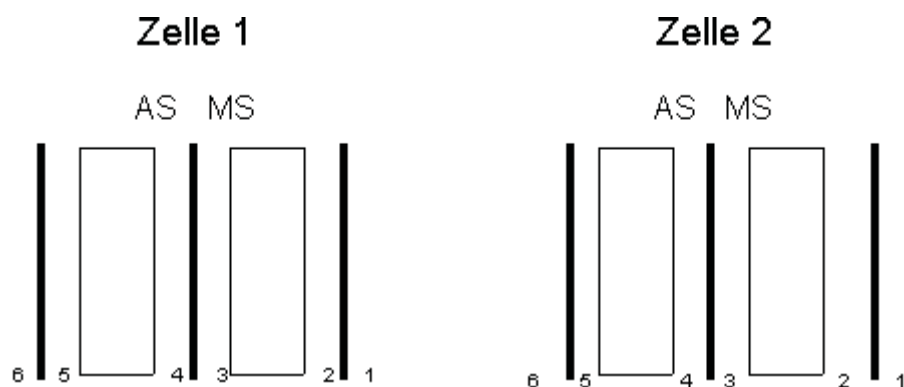
Abstand Kathode-Anode: 20 mm

$c_{\text{Cu}} = 45 \text{ g/l}$

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 175 \text{ g/l}$ ($\pm 5 \text{ g/l}$)

$c_{\text{Cl}} = 50 \text{ mg/l}$

Stromstärke: $I_1 = 130 \text{ A}$



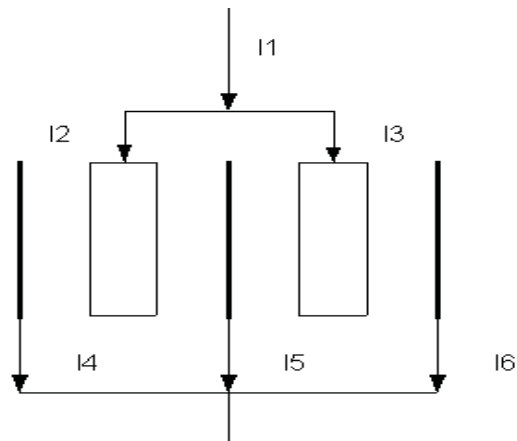
Kathodenreisen / Dauer:

	Zelle	Datum Start	Uhrzeit Start	Datum Ende	Uhrzeit Ende	Gesamtdauer
1.KR.	1	10.9.	10:44	16.9.	10:44	144,00
	2	10.9.	10:44	16.9.	10:44	144,00
2.KR.	1	17.9..	09:35	23.9.	08:35	143,00
	2	17.9..	09:35	23.9.	08:35	143,00
3.KR.	1	24.9.	10:00	27.9.	19:00	81,00
	2	24.9.	10:00	27.9.	10:00	72,00

Inhibitoren:

	Firma	g/t Leim	g/t Thioharnst.
Zelle 1	C	100	60
Zelle 2	B	100	60

Stromsymmetrie:



	Zelle 1						Zelle 2					
	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9	I 10	I 11	I 12
1. KR	130	65,9	64,7	33,9	63,0	33,6	130	64,2	66,8	34,2	62,8	33,2
2. KR		65,3	65,7	34,0	63,2	33,8		65,1	65,9	33,8	64,1	33,0
3. KR		65,1	65,7	33,9	62,5	34,5		65,6	65,4	33,4	64,8	32,5

Mittelwerte in [A]; Schwankung ± 1 A

Kathodengewichte:

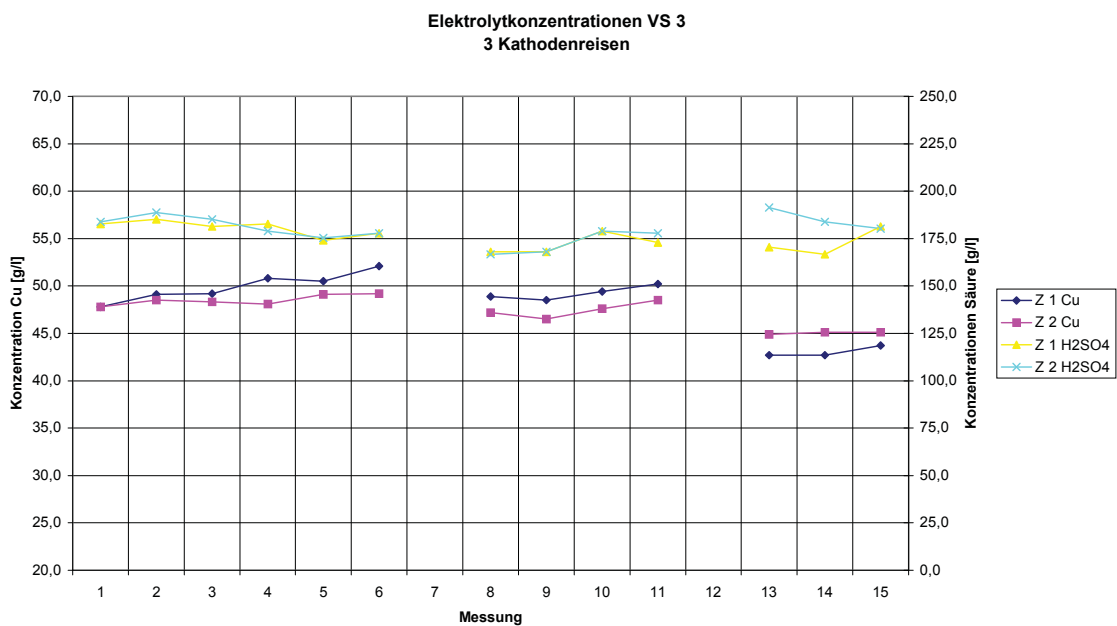
Zelle	1			2		
Datum	16.9.02	23.09.02	27.09.02	16.9.02	23.09.02	27.09.02
Kathodenreise	1	2	3	1	2	3
Pos. 3 / MS	5,444	5,182	2,946	5,108	5,220	2,697
Pos. 4 / AS	5,158	5,436	3,004	5,469	5,485	2,789
η [%] 3	96,6	93,8	94,1	93,2	94,5	96,3
η [%] 4	93,3	97,5	95,1	95,9	98,3	99,9

Anodenschlamm:

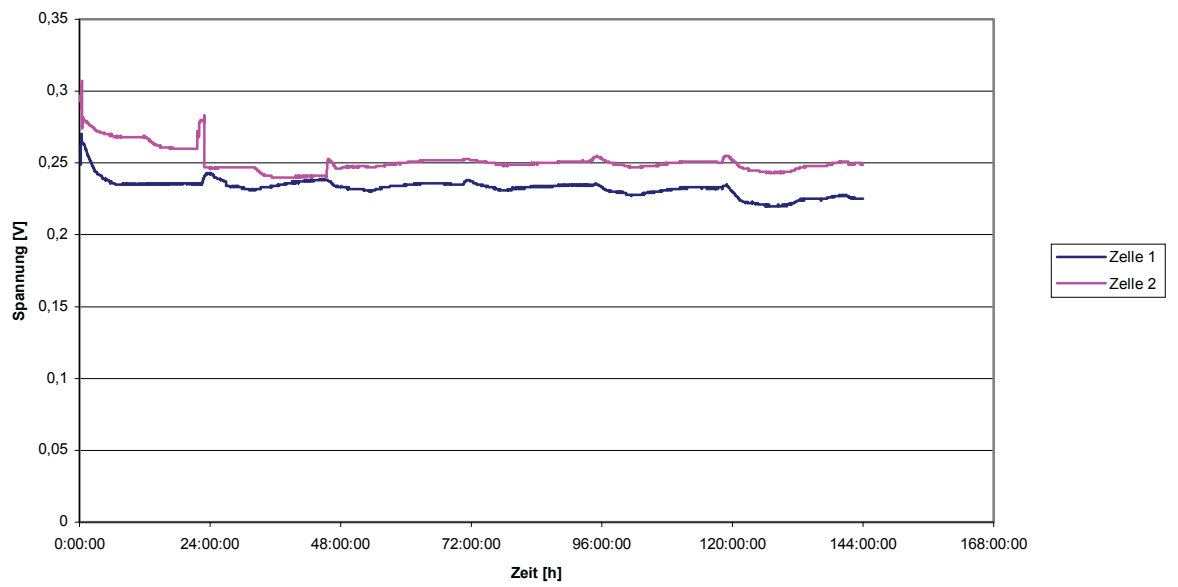
Zelle 1	387,23 g
Zelle 2	679,52 g

Parameter [%]	Zelle 1	Zelle 2
Cu	9,88	15,12
Ni	0,74	0,13
Sb	2,22	0,30
Sn	1,28	0,09
Pb	11,81	9,57
Se	4,76	8,93
Te	2,53	4,40
As	0,75	0,41
Bi	0,33	0,13
Ag	38,23	36,97

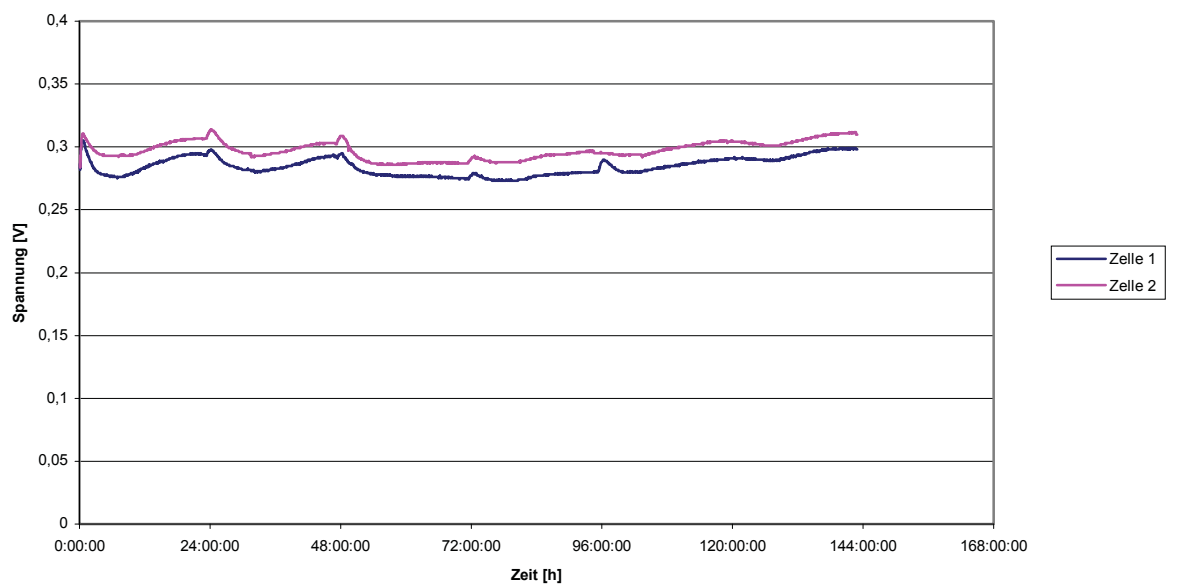
Rest auf 100 % sind Oxide



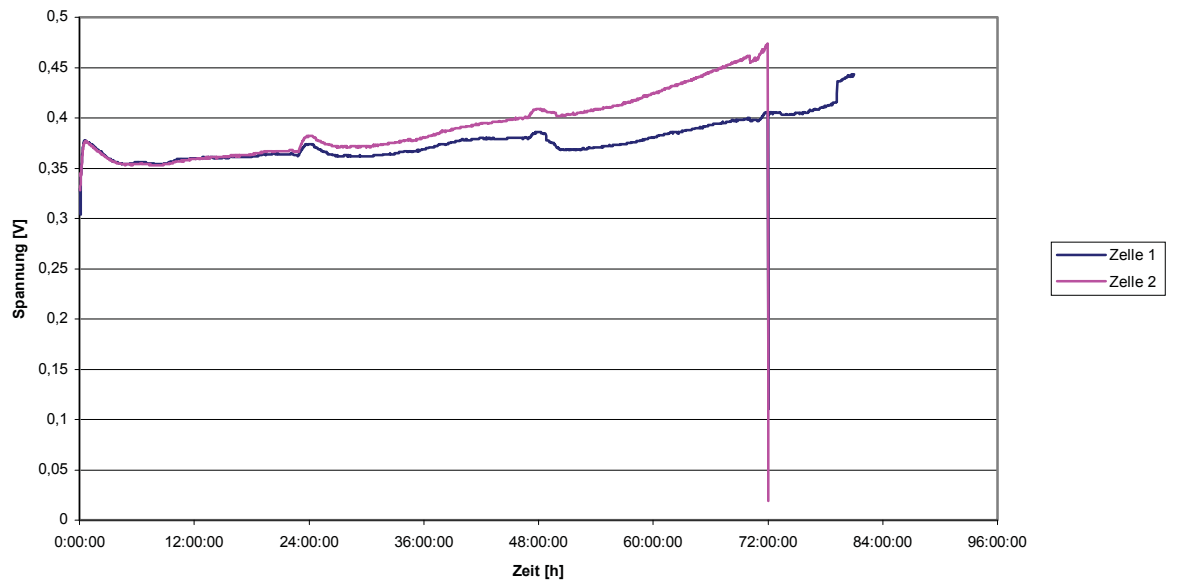
Spannungsverlauf VS 3 KR 1



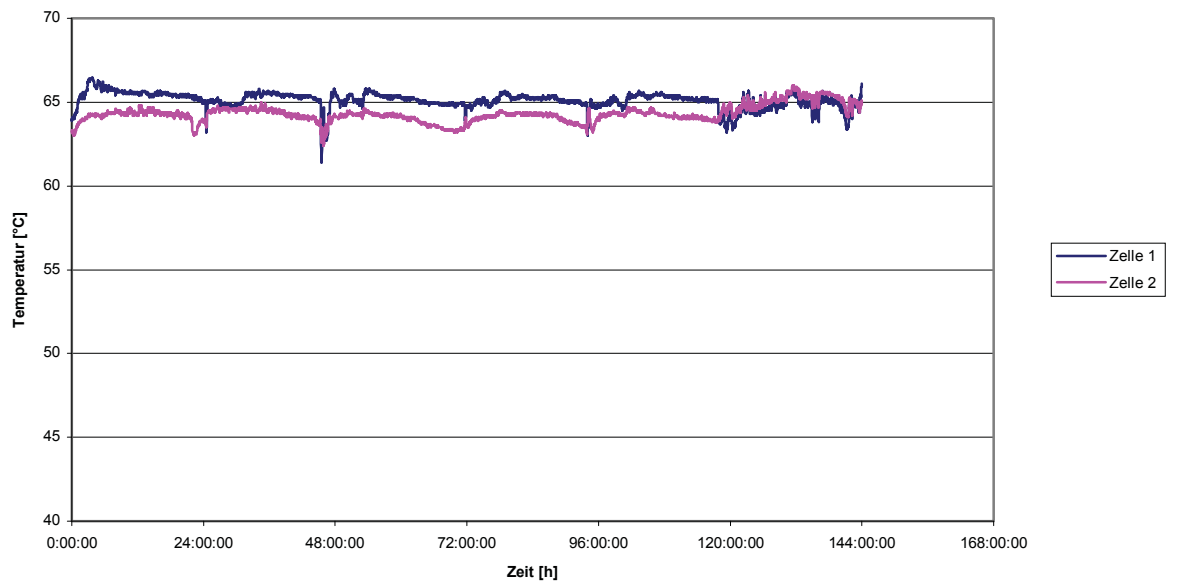
Spannungsverlauf VS 3 KR 2



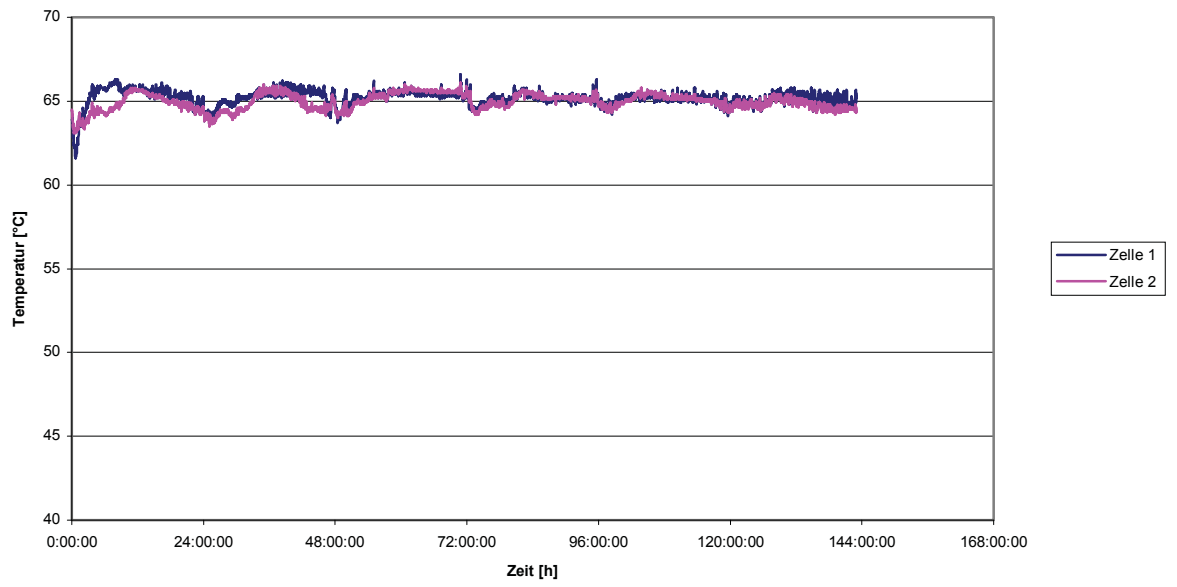
Spannungsverlauf VS 3 KR 3



Temperaturverlauf VS 3 KR 1



Temperaturverlauf VS 3 KR 2



Temperaturverlauf VS 3 KR 3

