

بررسی پارامترهای موثر بر الکترووینینگ پیوسته فلز روی در مقیاس آزمایشگاهی

یداله گنج خانلوⁱ، اسکندر کشاروز علمداریⁱⁱ، عباس هدایتیⁱⁱⁱ

چکیده

در این مقاله تاثیر پارامترهای موثر بر بازده جریان کاتدی، مقدار انرژی مصرفی به ازاء هر کیلوگرم فلز روی تولید شده و مورفولوژی سطح در الکترووینینگ پیوسته روی بررسی شده است. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی متغیرهایی نظیر دبی عبوری محلول الکترولیت، غلظت اسید سولفوریک، غلظت روی و مقدار دانسیته جریان در حضور مواد افزودنی نظیر صمغ عربی و پرمنگنات پتاسیم شرایط بهینه فرایند بدست آمده‌اند. بر اساس نتایج بدست آمده بهترین شرایط الکترووینینگ روی در غلظت اسید حدود ۱۲۰ تا ۱۴۰ gr/L و غلظت روی برابر ۵۰ الی ۶۰ gr/L بدست آمده است. در این شرایط میزان بهینه دبی ویژه محلول الکترووینینگ معادل 16.6×10^{-3} /min بوده و دانسیته جریان کاتدی بهینه نباید بیشتر از 400 amp/m^2 باشد.

کلمات کلیدی

الکترووینینگ روی، دبی ویژه الکترولیت، الکترووینینگ پیوسته، انرژی مصرفی، بازده جریان

An Investigation on Effective Parameters of Continuous Electrowinning of Zinc in Laboratory Scale

Y. Ganj Khan Lou, E. Keshavarz Alamdari, A. Hedaiati

ABSTRACT

In this study, effect of some parameters on cathodic current efficiency, consumption of energy per kg of produced zinc and surface morphology has been investigated. Based on obtained results, the optimum values of electrolyte flow rate, concentration of Sulfuric acid and Zinc and, current efficiency have been determined in the presence of addition values of gummy Arabic and Potassium Permanganate. The suitable conditions for the parameters of specific electrolyte flow rate, current density, sulfuric acid concentration and zinc concentration found equal to, 16.6×10^{-3} /min, Max 400 amp/m^2 , 120-140 gr/L and 50-60 gr/L, respectively.

KEYWORDS

Zinc Electrowinning, Specific Electrolyte Flow, Continuous Electrowinning, Energy Consumption, Current Efficiency

ⁱ دانش آموخته کارشناسی دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

ⁱⁱ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر و پژوهشگاه مواد و انرژی، alamdari@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر



۵، ۹-۷، ۱۴-۱۲]. مقدار این مواد بستگی به میزان ناخالصی‌های محلول دارد. در شرایط آزمایشگاهی استفاده از ppm ۵۰ صمغ عربی باعث بهبود خواص روی احیاء شده می‌گردد. ترکیباتی مثل صمغ عربی، ژلاتین، چسبها و مواد پلیمری که به الکترولیت اضافه می‌شوند، به دلیل داشتن شاخه های بهم پیوسته و قطبی موسوم به پپتید (Peptide)، پلاریزاسیون اطراف الکترودها را افزایش می‌دهند. افزایش پلاریزاسیون و یکنواخت شدن غلظت روی، باعث جوانه زنی راحتتر در سطح کاتد می‌شود و در نتیجه رسوبات تشکیل شده ریزتر و متراکم‌تر می‌شوند. از سوی دیگر افزودن این مواد باعث افزایش ویسکوزیته محلول به ویژه در اطراف الکترودها می‌شوند. در این شرایط حبابهای هیدروژن به سختی بر روی کاتد جوانه زده و رشد می‌کنند و در پایان فراولتاژ هیدروژن و بازده جریان افزایش می‌یابد [۵ و ۱۵].

خوردگی آند سربی یکی دیگر از مشکلات فرایند الکترووینینگ روی می‌باشد. آند سربی با یک درصد نقره دارای مقاومت به خوردگی مناسبی نسبت به سرب خالص می‌باشد. با اضافه کردن کلسیم به آندهای سربی با آلیاژ سرب - نقره مقاومت به خوردگی آن افزایش داده می‌شود [۱۸-۱۶]. برای کاهش خوردگی علاوه بر موارد قبلی مواد افزودنی دیگری نیز به الکترولیت اضافه می‌کنند که مهمترین آنها ترکیبات حاوی یون منگنز از قبیل پرمنگنات پتاسیم و سولفات منگنز می‌باشند. یون منگنز در آند اکسید شده و بصورت اکسید منگنز روی آند نشسته و خوردگی را کم می‌کند [۱۸].

هرچند روش هیدرومتالورژیکی استخراج روی سالهاست مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی به دلیل میزان مصرف بالای انرژی فرایند، هنوز مطالعات گسترده‌ای در زمینه بهینه سازی این فرایند در حال اجرا می‌باشد. در این مقاله با توجه به پارامترهای بهینه شده در فرایند غیر پیوسته الکترووینینگ روی اثر این متغیرها بر روی مورفولوژی رشد رسوب و ارتباط آن با مصرف انرژی و راندمان احیاء کاتدی در شرایط پیوسته مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

اسید سولفوریک استفاده شده برای انجام تمامی آزمایشات با خلوص ۹۸٪ از محصولات شرکت باران بوده است. سولفات روی با هفت آب تبلور، پرمنگنات پتاسیم، سولفات منگنز با هفت آب تبلور و سولفات آهن دو ظرفیتی از محصولات شرکت پانراک اسپانیا^۱ و صمغ عربی استفاده شده نیز از محصولات

امروزه بیش از ۸۰ درصد روی تولید شده به روش هیدرومتالورژی تهیه می‌شود. در این روش روی موجود در کانه پس از لیچینگ و تصفیه با فرایند الکترووینینگ استخراج می‌شود. برتری عمده این روش به سایر روشهای تولید روی مصرف انرژی کم در طی این فرایند و آلودگی کمتر محیط زیست می‌باشد. با این حال کاهش میزان انرژی مصرف شده در طی این فرایند می‌تواند اهمیت زیادی داشته باشد [۲-۱]. بازده جریان و ولتاژ سلول دو فاکتور مهم برای تعیین میزان مصرف انرژی می‌باشند. به علاوه، غلظت روی و اسید، چگالی جریان، دما، مقدار و نوع ناخالصی ها، مقدار و نوع مواد افزودنی، جنس آند و کاتد، نوع جریان (پالسی، مستقیم و موارد مشابه) و تلاطم پارامترهایی هستند که بر روی این دو فاکتور موثر می‌باشند [۴ و ۵].

مهمترین عامل در الکترووینینگ روی خالص بودن الکترولیت است. وجود مقادیر جزئی ناخالصی‌ها در الکترولیت باعث کاهش فراولتاژ هیدروژن در کاتد شده و در نتیجه آزاد شدن هیدروژن در کاتد افزایش می‌یابد. این عامل حتی می‌تواند باعث انحلال دوباره روی رسوب کرده در کاتد شود [۲ و ۴]. افزودن ترکیبات آلی به محلول الکترولیت سبب بهبود خواص رسوب روی و افزایش راندمان کاتدی می‌شود. افزودن ترکیب تری اتیل-بنزئیل آمونیوم کلراید^۱ به الکترولیت روی باعث کاهش انحلال دوباره روی، افزایش بازده جریان و بهبود مورفولوژی سطح روی احیاء شده می‌گردد [۶]. افزودن ترکیب آلی پرفلوئوروکربوکسیلیک اسید^۲ نیز باعث کاهش مصرف انرژی، بهبود بازده جریان و بهبود مورفولوژی سطح می‌شود [۷]. اضافه کردن ترکیب سولفات لائوریل سدیم^۳ به محلول الکترولیت باعث کاهش اثر مخرب آنتی‌مان (III)، بهبود بازده جریان و بهبود مورفولوژی سطح می‌گردد [۸ و ۹].

بررسی‌های انجام شده بر روی اثر غلظت اسید سولفوریک نشان داده است که با افزایش غلظت اسید سولفوریک بازده جریان کاهش می‌یابد و سطح رسوب بصورت اسفنجی و خزه مانند در می‌آید. این در حالی است که در غلظتهای پایین اسید و بالای روی رسوب به شکل سوزنی در می‌آید [۵ و ۱۰]. کاهش غلظت روی تا ۴۰ گرم بر لیتر تاثیر شدیدی بر بازده جریان و شکل رسوبات ندارد ولی در کمتر از آن بازده جریان به شدت افت می‌کند [۲ و ۱۱].

برای بهبود مورفولوژی سطح رسوب روی و کاهش اثر ناخالصیها مقداری مواد افزودنی به الکترولیت اضافه می‌شود

استفاده از قانون دوم فاراده محاسبه می‌شود. انرژی مورد نیاز برای تولید ۱ کیلوگرم روی (Q) با استفاده از مقادیر ولتاژ (V) و جریان (I) در زمان (t) آزمایش محاسبه می‌شود:

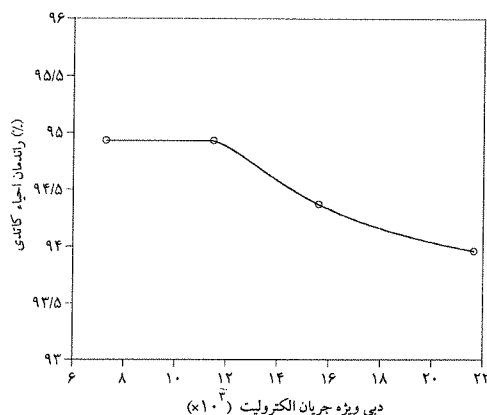
$$Q = \int V I dt \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر دبی ویژه الکترولیت

برای بررسی تاثیر دبی ویژه الکترولیت آزمایشاتی با تغییر جریان الکترولیت از ۳۰ تا ۸۰ میلی لیتر بر دقیقه صورت گرفت. مقدار دبی ویژه الکترولیت با استفاده از محاسبه نسبت دبی الکترولیت و حجم محفظه واکنش (نزدیک به 3600 cm^3) بدست آمد. همانگونه که در شکل (۲) دیده می‌شود با تغییر دبی ویژه جریان الکترولیت راندمان جریان کاتدی ابتدا به مقدار بسیار کمی افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. دلیل تغییرات جزئی یاد شده می‌تواند به علت کاهش شیب غلظتی ایجاد شده در سلول باشد. کاهش راندمان کاتدی با افزایش دبی ویژه جریان الکترولیت می‌تواند در اثر تسهیل چرخه یون‌های آهن در الکترولیت باشد که این یافته منطبق بر نتایج تحقیقات قبلی می‌باشد [۳ و ۱۱]. با توجه به اینکه در این بررسی سایر پارامترها ثابت بوده انتظار می‌رود که با کاهش بازده جریان، انرژی مصرفی افزایش یابد. نتایج بدست آمده از شکل (۳) این روند را تایید می‌کند.

بررسی‌های مورفولوژی رسوبات روی ایجاد شده بر روی سطح برای نمونه های کاتد تولید شده در دبی ویژه جریان الکترولیت $10^{-3} \times 8/3$ و $10^{-3} \times 22/2$ در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-الف) دیده می‌شود در دبی ویژه



شکل (۲) تاثیر دبی ویژه جریان الکترولیت بر بازده جریان کاتدی در غلظت اسید 120 gr/L ، روی 60 gr/L ، صمغ عربی 50 ppm ، پرمنگنات پتاسیم 350 ppm و دانسیته جریان 300 amp/m^2 .

شرکت مرک[®] بوده است. همه محلول های شیمیائی با حل کردن ترکیبات یاد شده با غلظت مورد نظر در آب شهر با سختی کمتر از 300 ppm تهیه شده است. آزمایشات الکتروپولینگ انجام شده به صورت پیوسته در سلولی با جنس پلی اکسی گلاس با ابعاد $7 \times 9 \times 62 \text{ cm}$ انجام شد. در این سلول تعداد آندها و کاتدها در مجموع ۱۳ (۶ کاتد و ۷ آند) عدد و فاصله آندها و ابعاد 5×10 سانتی متر از جنس سرب و آلومینیوم و به ضخامت یک میلی متر آماده شدند و بر روی پایه های نگه دارنده با جنس برنج نصب شدند. در شکل ۱ شمای کلی دستگاه استفاده شده، نمایش داده شده است.

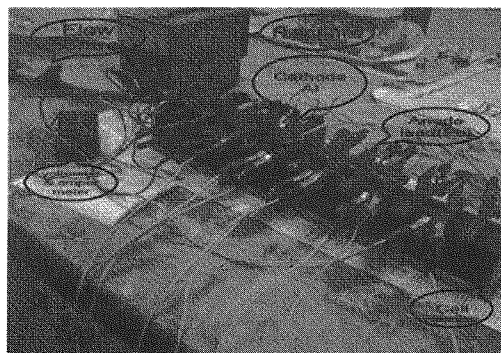
برای این آزمایش جریان ثابت مورد نیاز با استفاده از یکسو کننده منبع جریان مدل 8302 ساخت شرکت صنایع الکترونیک ایران (صا ایران) فراهم گردید. برای اندازه گیری آمپراژ و ولتاژ از مولتی متر مدل SONAR DT - 838B استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلیپس مدل XL30 از سطح رسوب عکس برداری شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش

محلول با غلظت های مشخص اسید، فلز روی و سایر مواد افزودنی توسط سیستم تغذیه محلول با دبی ثابت به داخل محفظه الکتروپولینگ منتقل گردید. عملیات الکتروپولینگ به مدت سه ساعت انجام می‌شود. کاتدها پس از خشک شدن وزن و افزایش وزن بدست آمده اندازه گیری می‌شود. در طول مدت الکتروپولینگ، ولتاژ هر سلول (V) هر پنج دقیقه یکبار توسط ولت متر اندازه گیری می‌گردید. برای بدست آوردن بازده جریان از رابطه (۱) استفاده شد:

$$C.E = \frac{\Delta m}{m_{\text{theo}}} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه Δm اختلاف جرم نمونه آزمایش قبل و بعد از آزمایش و m_{theo} مقدار جرم تئوریک فلز احیاء شده است که با



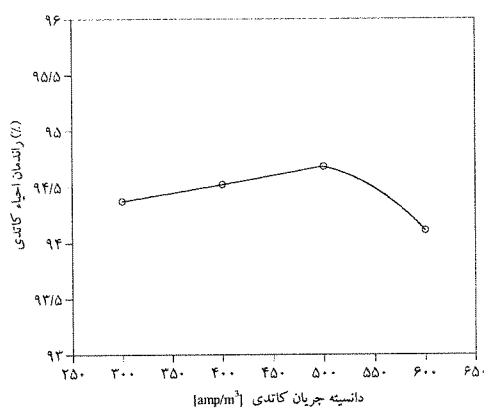
شکل (۱): سلول الکتروپولینگ به همراه تجهیزات جانبی

باشد که با افزایش دبی ویژه الکترولیت، پلاریزاسیون غلظتی اطراف کاتدها کاهش یافته و در نتیجه جوانه زنی فلز روی در سطح کاتد با افزایش دبی ویژه سخت تر می شود و صفحات به میزان خیلی کمی درشت تر می شوند ولی از طرف دیگر به دلیل همگن شدن محلول در دبی های ویژه بالاتر، رسوب یکنواخت تر و صاف تر می شود.

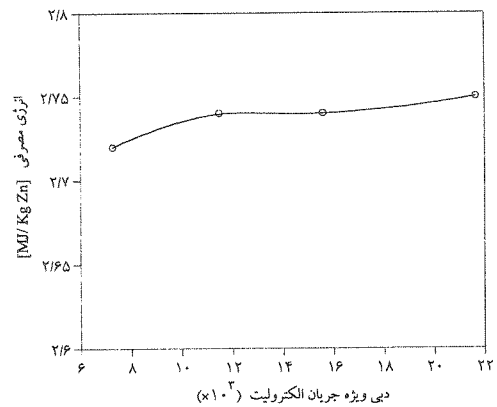
۳-۲- تاثیر دانسیته جریان

نتایج بررسی های انجام شده بر روی دانسیته جریان در شکل (۵) دیده می شود، با افزایش دانسیته جریان از ۳۰۰ تا ۵۰۰ آمپر بر متر مربع بازده جریان کاتدی افزایش و سپس کاهش می یابد. بر اساس اطلاعات موجود [۳] با افزایش دانسیته جریان فراولتاژ هیدروژن افزایش می یابد. از این رو در شرایط گفته شده آزاد شدن هیدروژن سخت تر شده و در نتیجه در دانسیته های بالاتر فلز روی راحت تر احیاء شده و از اینرو بازده جریان کاتدی افزایش می یابد. این افزایش در بازده جریان بوسیله افزایش دانسیته جریان توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۵]. بر اساس نتایج ارائه شده با افزایش دانسیته جریان نزدیک به ۶۰۰ آمپر بر متر مربع بازده جریان افزایش می یابد ولی پس از آن تغییر چندانی نمی کند و حتی به دلیل خوردگی دوباره و یا آزاد شدن روی به صورت پودر به دلیل رشد دندریتی و بسیار تند روی در گوشه های کاتد، بازده جریان کاهش می یابد.

با توجه به شکل (۶) دیده می شود با افزایش دانسیته جریان انرژی مصرفی برای تولید هر کیلوگرم روی افزایش می یابد. این افزایش انرژی در دانسیته جریانهای بالای ۵۰۰ amp/m² شدیدتر می باشد. با افزایش دانسیته جریان تا

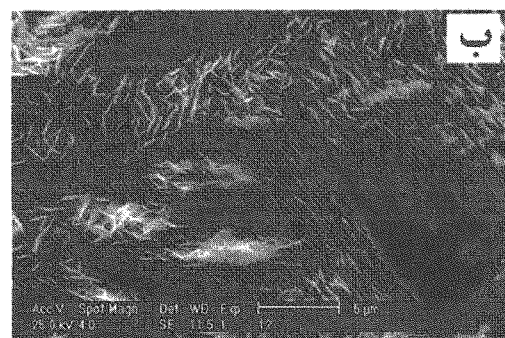
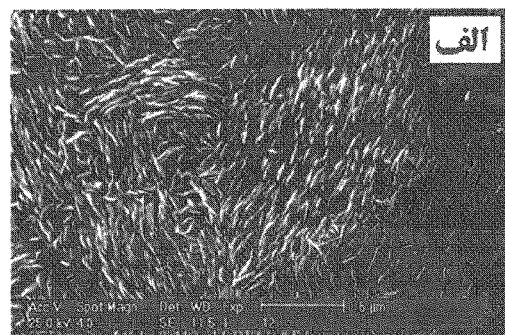


شکل (۵) تاثیر دانسیته جریان بر بازده جریان کاتدی در غلظت اسید ۱۲۰ gr/L، روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۱۰-۳/min × ۱۶/۶

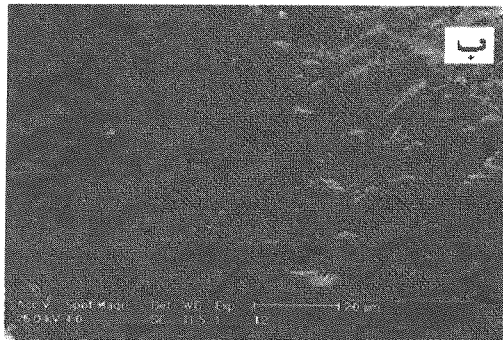
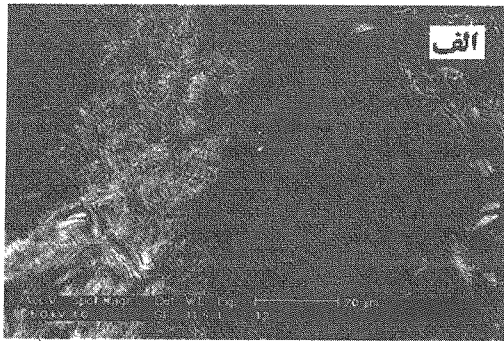


شکل (۳) تاثیر دبی ویژه جریان الکترولیت بر انرژی مصرفی در غلظت اسید ۱۲۰ gr/L، روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²

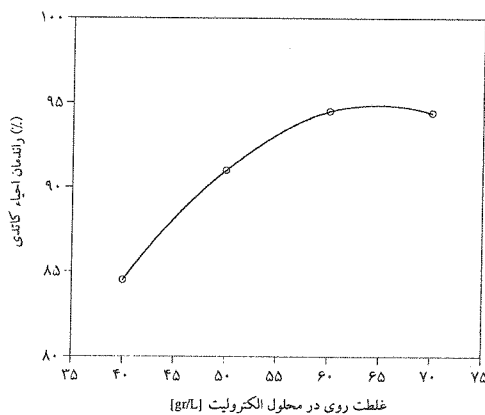
۱۰-۳/min × ۲۲/۲ سطح صاف تر می باشد و جهت گیری صفحات مشابه یکدیگر است و تخلخل آن نیز کمتر می باشد. این در حالی است که در نمونه کاتد بدست آمده در دبی ویژه ۱۰-۳/min × ۸/۳ (شکل ۴-ب)) سطح دارای حفره و پستی بلندی می باشد ولی صفحات در این دبی ویژه کوچکتر از صفحات در نمونه قبلی می باشند. این نتایج می تواند به این دلیل



شکل (۴) تاثیر دبی ویژه جریان الکترولیت بر مورفولوژی رشد در غلظت اسید ۱۲۰ gr/L، روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m² (الف) ۱۰-۳/min × ۲۲/۲، (ب) ۱۰-۳/min × ۸/۳

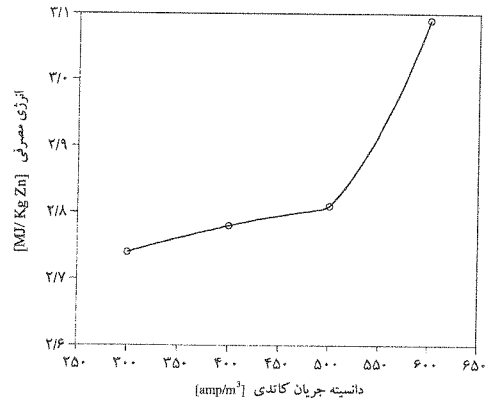


شکل (۷) تاثیر دانسیته جریان بر مورفولوژی رشد در اسید
 ۱۲۰ gr/L، روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم
 ۳۵۰ ppm، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²، دبی ویژه ۱۰-۳/۶ × ۱۶/۶
 (الف) ۳۰۰ amp/m²، (ب) ۵۰۰ amp/m²



شکل (۸) تاثیر غلظت روی بر بازده جریان کاتدی در غلظت اسید
 ۱۲۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی
 ویژه ۱۰-۳/۶ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²

الکترولیت مقاومت الکتریکی محلول افزایش می‌یابد. این در حالی است که پتانسیل تئوریک احیاء بر اساس معادله نرنست کاهش می‌یابد. بنابراین در دانسیته جریان احیائی ثابت افزایش غلظت فلز روی حل شده در محلول الکترولیت دارای تاثیر دوگانه خواهد بود. این افزایش به دلیل کاهش پتانسیل احیائی موجب کاهش انرژی مصرفی شده و از طرفی به دلیل افزایش



شکل (۶) تاثیر دانسیته جریان بر انرژی مصرفی در غلظت اسید
 ۱۲۰ gr/L، روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم
 ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۱۰-۳/۶ × ۱۶/۶

اندازه ۵۰۰ amp/m² به دلیل افزایش ولتاژ اهمی مقدار انرژی مصرفی با شیب ثابتی به آرامی افزایش می‌یابد. ولی در دانسیته جریان ۶۰۰ amp/m² به دلیل کاهش راندمان تولید فلز، میزان انرژی مصرفی بصورت ناگهانی افزایش می‌یابد.

شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) تصاویر میکروسکوپ SEM را در دانسیته‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ آمپر بر متر مربع نشان می‌دهند. بررسی این شکل‌ها نشان می‌دهد با افزایش دانسیته جریان حفرات و ترکها در رسوب زیاد و اندازه صفحات نیز بزرگتر و کمی صافتر می‌شوند. ایجاد حفره‌ها و ترکها می‌تواند به دلیل رشد دندریتی و شیب غلظتی زیاد در پتانسیل بالا باشد. در این شرایط چون بازده جریان بالا می‌باشد و هیدروژن کمتری آزاد می‌شود سطح کمی صافتر می‌شود. از سوی دیگر این صافی می‌تواند به دلیل موازی شدن صفحات روی رسوبی در دانسیته های بالا با زیر لایه آلومینیومی باشد. در تحقیقات دیگر ارتباط صافی سطح با بازده جریان بررسی شده است [۳].

۳-۳- تاثیر غلظت فلز روی

با افزایش غلظت روی، اکتیویته روی و پتانسیل شیمیائی آن در محلول زیاد می‌شود و با توجه به رابطه نرنست انتظار می‌رود ولتاژ به میزان خیلی کمی کاهش یابد که در عمل نیز اتفاق افتاد. علاوه بر این با افزایش غلظت فلز روی در محلول، غلظت روی در اطراف الکترودها نیز زیاد می‌شود. در این شرایط به دلیل افزایش پتانسیل احیائی روی، این فلز آسان‌تر از هیدروژن احیاء می‌شود و انتظار براین است که با افزایش غلظت روی بازده جریان افزایش یابد که در عمل نیز همانطور که در شکل (۸) دیده می‌شود با افزایش غلظت روی بازده جریان افزایش یافته است.

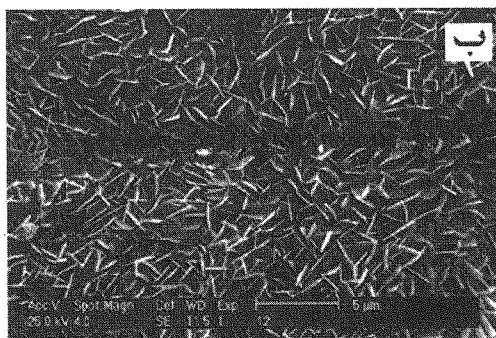
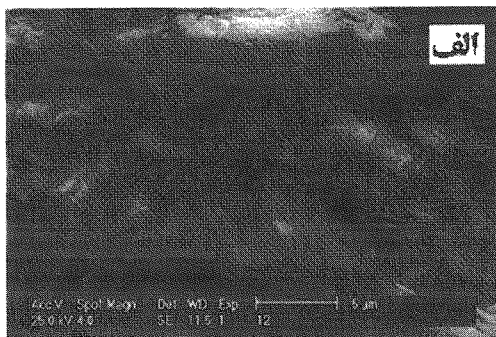
بطور کلی با افزایش غلظت فلز روی حل شده در محلول

غلظت بهینه روی در محلول الکترولیت این مورد را در نظر گرفت. در پایان با توجه به موارد گفته شده به نظر می‌رسد میزان بهینه برای غلظت روی نزدیک به ۵۰ تا ۶۰ گرم بر لیتر باشد و اگر عملیات الکتروپلینگ در این محدوده انجام گیرد بازده بالاتر و انرژی مصرفی نیز کمتر خواهد بود.

با توجه به اشکال (الف-۱۰) و (ب-۱۰) دیده می‌شود که با افزایش غلظت روی در محلول الکترولیت سطح کاتد صاف‌تر شده است. علاوه بر این صفحات با روشنی بیشتری دیده شده و رشد این صفحات بر روی کاتد عمودی‌تر صورت گرفته است. این تغییرات به دلیل افزایش بازده جریان و در نتیجه کاهش حبابهای گاز هیدروژن آزاد شده می‌باشد. از اینرو فرصت برای جوانه زنی و رشد صفحات فراهم می‌گردد. براساس تحقیقات انجام شده مورفولوژی سطح تابعی از میزان گاز هیدروژن آزاد شده و بازده جریان می‌باشد. در اثر آزاد شدن گاز هیدروژن در سطح کاتد بازده جریان کاتدی کاهش یافته و سطح دارای تخلخل و عیوب بیشتری خواهد بود [۳].

۳-۴- تاثیر غلظت اسید سولفوریک

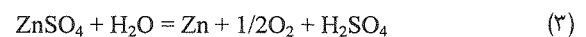
باتوجه به نمودارهای (۱۱) و (۱۲) دیده می‌شود که با افزایش غلظت اسید سولفوریک بازده جریان کاهش می‌یابد و



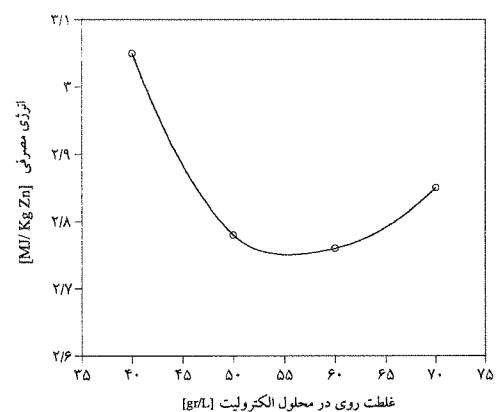
شکل (۱۰) تاثیر غلظت روی بر مورفولوژی رشد روی رسوبی در اسید ۱۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۳-۱۰ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m² (الف) غلظت روی ۶۰ گرم بر لیتر.

مقاومت اهمی الکترولیت انرژی مصرفی افزایش می‌یابد. در شکل (۹) تاثیر غلظت روی بر روی انرژی مصرفی نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود افزایش غلظت فلز روی تا ۵۰ گرم بر لیتر به دلیل کم شدن پتانسیل احیائی باعث کاهش انرژی مصرفی شده است. افزایش غلظت فلز روی از ۵۰ تا ۶۰ گرم بر لیتر تغییرات قابل توجهی را بر روی مقاومت الکترولیتی محلول ایجاد نمی‌کند. همچنین در این محدوده افزایش غلظت فلز روی تاثیر قابل توجهی بر روی پتانسیل احیائی ندارد. بنابر این تغییر در انرژی مصرفی قابل توجه نمی‌باشد. افزایش میزان انرژی مصرفی با افزایش غلظت محلول بعد از غلظت ۶۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش مقاومت اهمی الکترولیت است. تحقیقات انجام شده، نشان می‌دهد که با کاهش غلظت روی از ۵۰ گرم بر لیتر و به ویژه ۴۰ گرم بر لیتر انرژی مصرفی برای تولید هر کیلو گرم روی به شدت افزایش می‌یابد. از این رو سفارش می‌شود که در کمتر از ۵۰ گرم بر لیتر روی و به ویژه کمتر از ۴۰ گرم بر لیتر عملیات الکتروپلینگ انجام نشود [۵، ۱۷].

استفاده از محلول های الکترولیتی غلیظتر علاوه بر اینکه باعث افزایش میزان انرژی مصرفی می‌شود، بلکه کاهش راندمان و در پایان افزایش مضاعف انرژی مصرفی را نیز باعث می‌گردد. با توجه به واکنش احیاء الکتروشیمیائی روی:



به ازای رسوب هر یک مول روی در کاتد یک مول اسید سولفوریک در آند تولید می‌شود. تحت این شرایط اسید آزاد شده باعث افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول الکترولیت می‌گردد. همانطور که در بخش بعد نشان داده شده است، افزایش غلظت اسید سولفوریک باعث کاهش بازده جریان و افزایش انرژی مصرفی خواهد شد. از اینرو باید در انتخاب



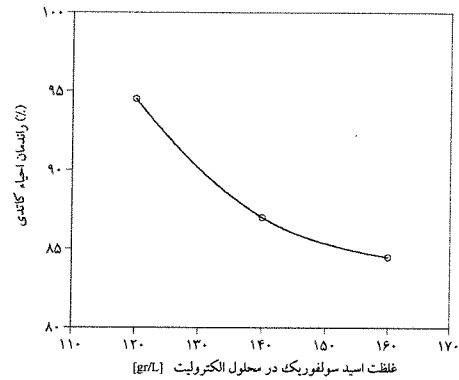
شکل (۹) تاثیر غلظت روی بر مقدار انرژی مصرفی در غلظت اسید ۱۲۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۳-۱۰ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²

جریان به میزان زیادی کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل (۱۱) دیده می‌شود کاهش بازده جریان در اثر افزایش غلظت اسید از ۱۴۰ تا ۱۶۰ گرم بر لیتر بیشتر از کاهش بازده جریان در اثر افزایش غلظت اسید از ۱۲۰ تا ۱۴۰ گرم بر لیتر می‌باشد. از اینرو سفارش می‌شود در غلظتهای اسید بالاتر از ۱۴۰ گرم بر لیتر و به ویژه بالای ۱۶۰ گرم بر لیتر عملیات الکترووینینگ انجام نشود. یکی از دشواری‌های افزایش غلظت اسید افزایش مه اسیدی در کارگاه و واحد الکترووینینگ است. مه اسیدی برای سلامتی افرادی که در محیط کارگاه الکترووینینگ کار می‌کنند زیان‌آور می‌باشد. براساس مطالعات انجام شده حتی در صورت افزودن مواد افزودنی نظیر لیکوریس^۱ افزایش غلظت اسید تاثیر مثبتی بر کاهش میزان مه تشکیل شده ندارد [۱۹].

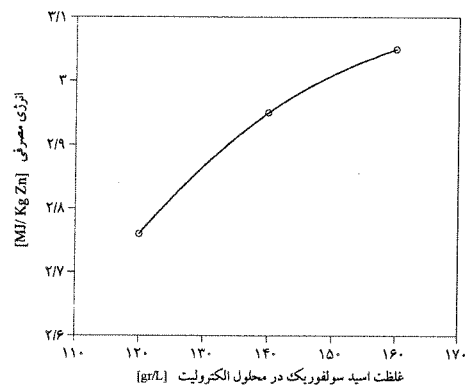
با توجه به شکل‌های (۱۳-الف) و (۱۳-ب) چنین به نظر می‌رسد که در غلظتهای بالاتر اسید سولفوریک سطح ناصاف‌تر و رسوب اسفنجی می‌شود. علاوه بر این رسوبات تشکیل شده در این شرایط دارای حفرات بیشتری بوده و اندازه صفحات در غلظتهای بالاتر اسید سولفوریک بزرگتر و در غلظتهای پایین‌تر این صفحات بر سطح کاتد عمودتر هستند. بر اساس دانسته‌های پیشین مورفولوژی و صافی سطح تابعی از میزان آزاد شدن هیدروژن می‌باشد [۱۴]. پس در غلظتهای بالاتر حبابهای هیدروژن بیشتر آزاد می‌شوند و در نتیجه کیفیت سطحی بدتر می‌شود.

۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعه انجام شده نتیجه می‌شود که افزایش دبی ویژه محلول الکترولیت از $۸/۳ \times 10^{-3}$ تا $۱۲/۵ \times 10^{-3}$ /min تاثیر قابل توجهی بر روی بازده جریان کاتدی ندارد. افزایش دبی ویژه محلول الکترولیت بعد از $۱۲/۵ \times 10^{-3}$ /min نیز باعث کاهش راندمان احیاء کاتدی به میزان بسیار کمی می‌شود. بنابراین پیشنهاد می‌شود دبی ویژه محلول الکترولیت برابر $۱۶/۶ \times 10^{-3}$ /min در نظر گرفته شود. با افزایش دانسیته جریان کاتدی، بازده جریان و میزان انرژی مصرفی به ازاء هر کیلوگرم روی تولید شده افزایش یابد. بنابر این از آنجاکه برای افزایش حجم تولید افزایش دانسیته جریان مفید بوده و از طرف دیگر برای کاهش مصرف انرژی افزایش دانسیته جریان مفید نیست، باید دانسیته جریان بکار گرفته شده از ۴۰۰ amp/m^2 بیشتر نباشد. با افزایش غلظت روی بازده جریان افزایش و انرژی مصرفی به ازاء هر کیلوگرم روی تولید شده کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت روی سطح رسوب تولید شده صاف‌تر و دانه بندی ریزتر می‌شود. در این شرایط دانه‌های روی با روشنی بیشتری دیده می‌شوند و تخلخل آن نیز کمتر می‌شود.



شکل (۱۱) تاثیر غلظت اسید بر بازده جریان کاتدی در غلظت روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۳-۱۰ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²

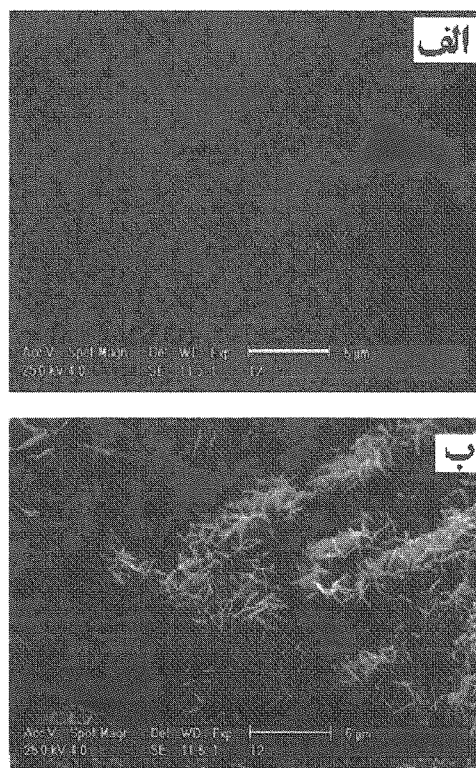


شکل (۱۲) تاثیر غلظت اسید بر انرژی مصرفی در غلظت روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمنگنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و ویژه ۳-۱۰ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m²

انرژی مصرفی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک پتانسیل و اکتیویته هیدروژن افزایش یافته و در نتیجه مقدار بیشتری از جریان برای آزاد شدن گاز هیدروژن به کار می‌رود که نتیجه آن افت بازده جریان می‌باشد. دلیل دیگر کاهش بازده جریان افزایش احتمال خوردگی رسوبات و دندریتهای روی با زیاد شدن غلظت اسید می‌باشد. از طرف دیگر با افزایش غلظت اسید سولفوریک در مقدار روی ثابت ولتاژ دو سر سلول به دلیل کاهش مقاومت اهمی محلول الکترولیت کم می‌شود. با توجه به اینکه مقاومت الکتریکی محلول بشدت تابع غلظت یون H⁺ بوده و افزایش غلظت این یون مقاومت اهمی محلول الکترولیت را خیلی کاهش می‌دهد، انتظار می‌رود میزان انرژی مصرفی به ازاء واحد جرم فلز روی کاهش یابد. ولی در عمل به دلیل کاهش بازده جریان مصرف انرژی افزایش می‌یابد.

با افزایش غلظت اسید از ۱۲۰ به ۱۶۰ گرم بر لیتر راندمان

افزایش غلظت روی تاثیر خوبی روی مورفولوژی می‌گذارد. بر اساس اطلاعات بدست آمده غلظت مناسب فلز روی در محلول الکترولیت برای الکترووینینگ روی بین ۵۰ تا ۶۰ gr/L می‌باشد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک بازده جریان کاهش و انرژی مصرفی افزایش می‌یابد. نرخ این تغییرات در غلظتهای بالاتر از ۱۴۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک بیشتر می‌باشد. از اینرو عملیات الکترووینینگ در غلظتهای بالا سفارش نمی‌شود. در غلظتهای بالاتر اسید سطح ناصاف‌تر می‌شود و رسوب اسفنجی می‌شود و دارای حفرات بیشتری می‌شود همچنین دانه‌ها در غلظت‌های بالای اسید بزرگتر می‌باشند. با افزایش غلظت اسید ولتاژ سلول کاهش می‌یابد در حالی که با افزایش غلظت روی و دانسیته جریان ولتاژ سلول افزایش می‌یابد. غلظت مناسب اسید سولفوریک غلظت‌های بین ۱۲۰ تا ۱۴۰ gr/L است.



شکل (۱۳) تاثیر غلظت اسید بر مورفولوژی رشد رسوب در غلظت روی ۶۰ gr/L، صمغ عربی ۵۰ ppm، پرمکنات پتاسیم ۳۵۰ ppm و دبی ویژه ۳-۱۰ × ۱۶/۶، دانسیته جریان ۳۰۰ amp/m² (الف) غلظت اسید ۱۲۰ گرم بر لیتر، (ب) غلظت اسید ۱۶۰ گرم بر لیتر.

۵- مراجع

- I: Effects of sodium lauryl sulfate", Journal of Applied Electrochemistry 27 (6) pp. 673-678, 1997
- Tripathy, B.C.; Das, S.C.; Misra, V.N.; "Effect of antimony(III) on the electrocrystallisation of zinc from sulphate solutions containing SLS", Hydrometallurgy 69 (1-3), p.p 81-88, 2003. [۹]
- Alfantazi, A.M., and Dreisinger, D.B.; "The role of zinc and sulfuric acid concentrations on zinc electrowinning from industrial sulfate based electrolyte", Journal of Applied Electrochemistry 31 (6) pp. 641-646, 2001. [۱۰]
- Marco, R.D.; Pejicic, B.; Loan, M.; Wilcox, M.; "Continuous flow analysis of iron in zinc electrowinning electrolyte using an iron chalcogenide glass ion-selective electrode Part I. Synthetic media", Talanta 57 (1-2), p.p 115-121, 2002. [۱۱]
- Ohgai, Fukushima, Baba, Akiyama, "Effect of Polymer Additives on Zinc Electrowinning", Lead-Zinc 2000 Symposium as held at the TMS Fall Meeting; Pittsburgh, PA; USA; 22-25 Oct. pp. 855-863, 2000. [۱۲]
- Alfantazi, A.M.; Dreisinger, D.B.; "An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte", Hydrometallurgy 69 (1-3), p.p 99-107, 2003. [۱۳]
- a, Graf, G.G.; Zinc, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002 [۱]
- b, Rohe, D.M.M.; Wolf, H.U.; Zinc Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002 [۲]
- وقار، رامز، هیدرومتالورژی، انتشارات صنایع مس ایران، تهران ۱۳۷۸، ص ۳۲۱-۳۴۸. [۳]
- JACKSON, E.; Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, Ellis Harwood Limited., 1986. [۴]
- Rosenqvist Terkel, Principles of Extractive Metallurgy, 4th Edition, McGraw-Hill, 1988. [۵]
- Saba, A.E., Elsherief, A.E.; "Continuous electrowinning of zinc", Hydrometallurgy 54 (2-3), pp. 91-106, 2000. [۶]
- Ivanov, I.; "Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors", Hydrometallurgy, 72 (1-2), p.p 73-78, 2004. [۷]
- Tripathy, B.C.; Das, S.C.; Singh, P.; Hefter, G.T.; Misra, V.N.; "Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions Part IV1: effects of perfluorocarboxylic acids", Journal of Electroanalytical Chemistry 565 (1), p.p49-56, 2004. [۸]
- Tripathy, B. C.; Das, S. C.; Hefter, G. T.; Singh, P.; "Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions Part

Symposium as held at the TMS Fall Meeting; Pittsburgh, PA; USA; 22-25 Oct. pp. 599-614, 2000.

Surassawadee P aliphot, T orranin Chairuangri, Noppadol Yottawee and Suwit Uawanichkul, "Surface Structure of Pb-0.5%Ag Anode Used in Zinc Electrowinning", Chiang Mai J. Sci, 33(1) p.p 67-77, 2005.

Cheng, C.Y.; Urbani, M.D.; Mioviski, P.; Kittelty, D.; Otero, A.F.; San Marti; R.M.; "Evaluation of saponins as acid mist suppressants in zinc electrowinning", Hydrometallurgy 73 (1-2) 133-145, 2004.

Tripathy, B.C.; Das, S.C.; Hefter, G.T.; Singh, P.; "Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions Part II: Effects of triethylbenzylammonium chloride", Journal of Applied Electrochemistry 28 (9), pp. 915-920., 1998. [۱۴]

شیخ غفور، امیر، شیخ شاب بافقی، محمد، تاثیر ناخالصیها و صمغ عربی بر الکترووینینگ روی، اولین سمینار فلزات غیر آهنی ایران، ۱۳۷۵، مجتمع مس سرچشمه ص ۲-۱۱. [۱۵]

Jin, Ghali, Amant, Cloutier, Houlachi, "The Effect of Microstructure on the Electrochemical Behavior of Lead-Silver Alloy Anodes during Zinc Electrowinning", Lead-Zinc 2000 Symposium as held at the TMS Fall Meeting; Pittsburgh, PA; USA; 22-25 Oct. pp. 845-854, 2000. [۱۶]

Y. Takasaki, Koike, Masuko, "Mechanical Properties and Electrolytic Behavior of Pb-Ag-Ca Ternary Electrodes for Zinc Electrowinning", Lead-Zinc 2000 [۱۷]

۶- زیر نویس ها

¹ Triethy - benzyl ammonium chloride(TEBA)

² Perfluorocarboxylic Acid

³ Sodium lauryl sulphate

⁴ Panreack, Spain

⁵ Merck

⁶ Ligurex