

۱- خلاصه

مس از محلول اسیدی سولفات در حضور اسید سولفور مس و یا استفاده از آندگرافیتی بررسی شده است. تأثیرات متغیرها نظیر غلظت دی اکسید سولفور، غلظت مس، غلظت اسید سولفوریک، دانسیته جریان و دما بر روی ولتاژ پیل، پتانسیل آندی، توان مصرفی، بازدهی جریان، کیفیت رسوب، مورفولوژی سطح، جهت یابی کریستالی و نوع پلاریزاسیون نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. سایر مواد بکار رفته در آند مانند pb/sb و ti $^{pb/pg}$ و $ti-IrO_2$ نیز برای بررسی تأثیراتشان روی فعالیت الکترولیت در اکسیداسیون SO_2 و نیز کیفیت رسوب انجام شده است. کاتدی مستطیل شکل از جنس فولاد زنگ نزن با ابعاد نول θ_{cm} و عرض s_{cm} و به ضخامت 2cm برای $e.w$ مس بکار برده شده است. افزایش غلظت SO_2 ، غلظت مس، غلظت اسید سولفوریک و دما، توان مصرفی را کاهش می دهند. این متغیرها تأثیری بر روی بازدهی جریان رسوب گذاری مس ندارند. حضور SO_2 در الکترولیک مس، منحنی های پلاریزاسیون آندی و کاتدی را تغییر می دهد. علاوه بر این باعث تغییر در جهات کریستالی در مورفولوژی سطح مس رسوب کرده نیز قابل مشاهده است. مشخص شده که توان مصرفی مینیمم و بازدهی جریان ماکزیمم و مورفولوژی بهبود یافته سطح با استفاده از آند گرافیکی، قابل دلتایابی است.

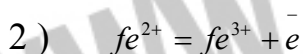
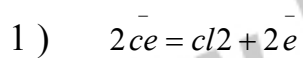
۲- مقدمه

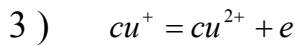
در طی ۲۰ سال گذشته استخراج مس دستخوش تحولات بسیاری قرار گرفته اند. فرآیندهای پیرو متالورژی و هیدرومتالورژی پیشرفت کرده اند و روشهای بدیعی برای انجام این فرآیندها گزارش شده است. مشکل اقتصادی تکنولوژی در ارتباط با SO₂ از مس توسط فرآیندهای پیروستالورژیکی سبب پیشرفت فرآیندهای هیدروستالورژیکی جهت بازیافت مس از کنساتره های بیان گشته است. عملیات عمده ای که در پروسه های هیدرومتالورژی بکار می روند شامل تشویه، لیچینگ و *e.w* می باشند.

در سالهای اخیر افزایش قابل توجهی در تولید مس به روش *e.w* صورت گرفته است. ایراد اصلی این عملیات، نیاز آن به انرژی فراوان جهت *e.w* مس در مقایسه با انرژی مصرفی *e.firing* مس می باشد.

این پروسه تقریباً نیاز به 8 تا 10 برابر توان مصرفی در *e.fin* دارد.

این نیاز بالا در انرژی *e.w* مس سبب انجام تحقیقاتی به منظور کاهش انرژی مصرفی شده است. یکی از راههای ارائه شده، جایگزین کردن یک واکنش آندی انتخابی به جای واکنش احیاء اکسیژن است. واکنش آندی انتخابی که ممکن است بکار رود بصورت زیر است:





واکنشهای فوق به غیر از واکنش ۱، در پتانسیل های پایین تری نسبت به پتانسیل احیاء اکسیژن می شوند. با این وجود، واکنش 4 جاذبه بیشتری برای محققین داشته است. اکسیداسیون so_2 محلول در آندهای کربن و گرافیتی توسط محققین متعددی بررسی شده است.

Wiesener به این نکته اشاره کرده است که آندهای کربنی بار یاکسیداسیون آندی so_2 مناسب نیست. Pace و stauter نیز دریافتند که توان مصرفی برخلاف مقدار بدست آمده در روشهای متداول، $1 \frac{kw}{h}$ به ازای یک kg از مس می باشد.

Bharucha، موفق به طراحی نوعی آندگرافیتی جهت $e.w$ مس شد. به این صورت که مخلوطی از هوا و 12% الی 15% so_2 بر روی یک گرافیت آندی متخلخل Spargod شد.

البته این روش بالاتر از محدوده مشخصی در مقیاس آزمایشگاه کاربرد ندارد. امروزه تلاش زیادی جهت بررسی تأثیرات اسید سولفوریک بر روی $e.w$ مس از الکترولین سولفاتی انجام می شود. اسید سولفوریک به عنوان منبع so_2 بکار می رود زیرا استخراج محیطی so_2 که عمدتاً به صورت اسید سولفوریک می باشد و انتقال آن به

پیل مس جهت تغییر آن به so_4^{2-} و کاهش هم زمان انرژی مصرفی ، سبب سهولت بیشتری می شود .

ترکیبات متداول دیگری نظیر Na_2so_3 و $(NH_4)_2so_3$ برای جلوگیری از تشکیل سولفات‌هاشان در پیل $e.w$ مس بکار نمی رود زیرا ممکن است در $e.w$ مس تأثیر بگذارند یک آند گرافیتی جهت بررسی تأثیرات اسید سولفوریک بر روی ولتاژ پیل ، توسط سر پوشی از جنس شیشه پلاستیکی و نیز تدارکات لازم به منظور داخل کردن آندو کاتد ، پوشیده شده است . کادهای بکار رفته مستطیل شکل و از جنس فولاد زنگ نزن هستند و ابعاد زیر را دارند : طول 8 cm ، عرض $s\text{ cm}$ و ضخامت 2 mm . جهت اتصال الکتریکی به کاتد نوارهایی با جنس مشابه و با ابعاد زیر بکار می روند:

طول 11 cm و عرض 1 cm و ضخامت 2 mm که این نوارها به مرکز لبه فوقانی صفحات مستطیل شکل ، جوش خورده اند . آندهای بکار رفته متشکل از گرافیت ، Pb/Sb (7%) ، Pb/Pg (1%) ، Ti و $ti-Iro_2$ می باشند . آندهای بکار رفته نیز ، ابعادی

مشابه کاتد دارند . یک الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع بکار می رود که یک سوکننده جریان برق می باشد و با ماکزیمم قدرت ، کالومل به عنوان الکتروود مرجع بکار می رود که یک سوکننده جریان برق می باشد و با وارد کردن ولتاژهای دقیق در مدار، اندازه گیری می شوند ، یک ترمستات نیز جهت فراهم کردن دمای مورد نیاز

الکترولیت بکار می رود . محلول الکترولیک از شناساگر سولفات مس ($cuso_4, SH_2o$)

اسید سولفوریک ، اسید سولفوروس و آب مقطر تشکیل شده است.

افزودن اسید سولفوروس به الکترولیت مس با افزودن حجم مناسبی از شناساگر به سیستم انجام گرفته است.

غلظت so_2 در محلول اسید سولفوروس ، قبل از آماده سازی محلول الکترولیتی برای آزمایش ، تجزیه و تحلیل شده است.

۲-۲- الکترولیز

آزمایش $e.w$ مس در طی 2 ساعت در دمای اتاق ($30 \pm 1^\circ c$) با چگالی جریان ($isop/m^2$)

و با بکار گیری یک مایع شستشو شامل $2g/L$ مس ، $H_2so_4 30g/L$ و $so_2.4.16g/L$ و

توسط یک آند گرافیتی انجام شده است . در تمام آزمایشات آند و کاتد به فاصله 3cm

مقابل یکدیگر قرار گرفته اند . در حین آزمایشهای $e.w$ ، ولتاژ پل و پتانسیل آندی به

فواصل زمانی ۱ ساعت اندازه گیری شدند و بعد از الکترولیز ، کاتدها با آن شیر و به

دنبال آن با آب مقطر و استون شسته و در هوا خشک شدند . و سپس بازدهی جریان از

روی وزن بدست آمده کاتد ، محاسبه گردید.

۳-۲- اندازه گیری پلاریزاسیون

LSV (ولتحتری با جریان بی وقفه) جهت آزمایش رفتار پلاریزاسیون آندی و کاتدی در حین در حضور و غیاب SO_2 بکار برده شد . پلاتین ($1cm^2$) و گرافیت ($1cm^2$) به عنوان الکترودهای مس کاربردی ، بکار رفتند . یک سیم پلاتینی و یک SCE نیز به عنوان شمارشگر الکترود و الکترود مرجع بکار رفتند . آزمایشها با 100ml محلول ترکیبات مختلف ، هدایت شدند.

یک برنامه ساز جهانی 175 PAR جهت سوق دادن Potentialsat به 173 PAR نیز بکار رفته است . پلاریزاسیون کاتدی و آندی بین $V -106$ تا 0.5 و LOV تا $+0.2$ باعث اسکن $10 \frac{mv}{s}$ بدست آمدند.

۳-۲-۴- آزمایش رسوب

پراش اشعه X ، بر جهت یابی کریستالوگرافی و مورفولوژی سطح رسوبات ، توسط SEM بکار رفته است.

۳- نتایج

۱-۳- غلظت دی اکسید سولفور

تأثیر غلظت های مختلف دی اکسید سولفور بر روی کاهش پتانسیل آندی در طی $e.w$ مس بررسی شده است Mishra و Coopen گزارش کرده اند که در حین 10 Sparging و 100 ، 20 درصد so_2 با چگالی جریان $200 \Delta/m^2$ ، کاهش مشاهده شده در پتانسیل آندی عبارتند از 100 و 700 و 1000 میلی ولتا ، Stualen و pace نیز متوجه شدند که توان مصرفی مس در حضور $103 g/l$ so_2 محلول در الکترولیک ، برابر با kw^h/jg امی باشد . در تحقیقات مربوط ، تأثیر غلظت so_2 در مایع حوضچه الکترولیت در حدود 0.25 الی 24 گرم بر لیتر بدست آمد . در شکل ۱ و ۲ دیده می شود که ولتاژ پیل و پتانسیل آندی ، با افزایش غلظت so_2 تا $1s g/l$ ، به سرعت کاهش می یابند و سپس با افزایش های بعدی در غلظت so_2 ، ثابت باقی می مانند . این به جهت اینست که so_2 در پتانسیل مثبت کمتری نسبت به پتانسیل احیا اکسیژن ، دی اکسید می شود . نتایج بدست آمده بر روی ولتاژ پیل و پتانسیل آندی در پایان 1 و 2 ساعت الکترولیز نشان می دهد که ولتاژ پیل به $\approx 0.3v$ و پتانسیل آندی به $0.23V$ افزایش می یابد . این ممکنست بخاطر کاهش در غلظت so_2 موجود در الکترولیت مس باشد . کاهش غلظت so_2 در حین الکترولیز ممکنست ناشی از مصرف و افت فشار اتمسفر باشد . شکل ۲ نمودار توان مصرفی در مقابل غلظت so_2 را نشان می دهد . تمایل در افت توان مصرفی مشابه

حالتی است که در ولتاژ پیل و پتانسیل آندی نشان داده شد. در آنجا توان مصرفی به

سرعت تا غلظت 1g/l so_2 ، کاهش یافت و سپس ثابت باقی ماند .

مشخص شده است که با افزودن so_2 به الکترولیت کاتدی ، انرژی مصرفی در حین $e.w$

مس می تواند کاهش یابد تا به $ssokwh/t$ مس در طی 2 ساعت الکترولیز برسد افزایش

در غلظت so_2 تأثیری بر روی جریان کاتدی ندارد و حدود 98% کل می باشد.

۲-۳- غلظت مس

Stauter و Pace ، کاتدهای با کیفیت بالا و بازدهی جریان 95% را در $e.w$ مس

بدست آوردند که غلظت مس در آنها از 10g/l تا 2g/l متغیر است . Mishra و worel

در $e.w$ مس تا 0.5g/l در محلولی با غلظت اولیه 20g/l از مس که توسط S%

$so_2 + N_2$ sparging در $200\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ بین الکترودها بدست آمده ، موفق بوده اند.

غلظت cu^{2+} در الکترولیت ، عملکرد دانسیته جریان راتحت تأثیر قرار می دهد .

آزمایشهایی با تغییر دادن غلظت مس در الکترولیت صورت گرفته است تا تأثیرات آن را

بر روی ولتاژ پیل ، پتانسیل آندی و توان مصرفی در حین $e.w$ مس در حضور دی اکسید

سولفور بررسی کند.

غلظت مس در محدوده 10 تا 50g/l تغییر کرده است و تغییرات ولتاژ پیل و پتانسیل

آندی به ازای غلظت مس ، بر روی نمودار شکل 3 نشان داده شده است . همان گونه که

انتظار می رفت ، ولتاژ پیل در غلظتهای پایین مس تا 30 g/L بالا است و پس از آن تقریباً ثابت باقی می ماند ، پتانسیل آندی تغییر چندانی نمی کند و همچنین تغییری در توان مصرفی دیده نمی شود (≈ 1400 تا $142 \frac{\text{KWH}}{t}$ مس) و بازدهی جریان حدود 98% کل است.

۳-۳- غلظت اسید سولفوریک

تأثیر غلظت اسید سولفوریک در طی $e.w$ مس در محدوده $30-150 \text{ g/L}$ بررسی شده است و تأثیرات آن بر روی پتانسیل آندی و ولتاژ پیل در جدول ۱ آورده شده است. ولتاژ پیل و پتانسیل آندی با افزایش غلظت اکسید تا 150 g/L کاهش می یابند . اگر چه کاهش در ولتاژ اندک است . تغییرات غلظت اسید سولفوریک تأثیر قابل توجهی بر روی بازدهی جریان و توان مصرفی ندارد. نتایج مشابهی در این باره توسط *vinshra* و *coopen* بدست آمده است . آنها ، مس را در محلولهایی حاوی غلظت بالای اسید سولفوریک در حدود $170-180 \text{ g/L}$ می کنند و تنها کاهش جزئی در بازدهی جریان حاصل می شود.

۳-۴- دما

تأثیرات دما در حین $e.w$ مس در محلولی حاوی آهن و so_2 ، توسط *coopen* بررسی شده است وی نتیجه می گیرد که دما نقش مهمی در تعیین کیفیت رسوب کاتدی بازی

می کند . در این بررسی ، تأثیر دما در محدوده 30 تا 60 درجه سانتیگراد بررسی شده است . ولتاژ پیل و پتانسیل آندی با افزایش دمای حوضچه کاهش می یابند (شکل 4) . هیچ تغییری در بازدهی جریان در محدوده دمای ذکر شده مشاهده نمی شود و حدود 98% کل می باشد . شکل 5 تأثیر دما را روی توان مصرفی نشان می دهد . با افزایش دما کاهش قابل توجهی در توان مصرفی مشاهده می شود . توان مصرفی تقریباً بصورت خطی با افزایش دمای حوضچه کاهش می یابد . مشخص شده که دمای بالاتر کیفیت رسوب را بهبود می بخشد و این مطابق با نتایج گزارش شده توسط Coopon می باشد.

۳-۵- چگالی جریان

تغییرات در چگالی جریان در حین $e.w$ مس در محدوده 100 الی $300 \frac{A}{m^2}$ بررسی شده است و تأثیرات آن بروی ولتاژ پیل ، پتانسیل آندی و توان مصرفی و بازدهی جریان مشاهده شده است . شکل 6 تأثیرات دانسیته جریان را بر روی ولتاژ پیل و پتانسیل آندی نشان می دهد . نتایج فوق نشان می دهند که ولتاژ پیل و پتانسیل آندی در حین $e.w$ مس با افزایش دانسیته جریان ، افزایش می یابند . افزایش در ولتاژ پیل و پتانسیل آندی ممکنست به جهت افزایش پلاریزاسیون آندی و کاتدی نیز باشد . توان مصرفی با افزایش دانسیته جریان افزایش می یابد (شکل 7) ، بازدهی جریان ثابت می ماند

(98%) تا محدود $\frac{A}{m^2}$ ۲۰۰ و رسوبات پودری با افزایش دانسیته جریان تشکیل می

شوند. طبق گزارش misha و coopen، این مسئله ممکنست بخاطر تجاوز دانسیته
جریان از حد بحرانی باشد.

۶-۳- جایگزینی آند

جنس آند، نقش مهمی در اکسیداسیون الکتریکی SO_2 دارد. تأثیرات جنسهای مختلف

آند بر روی $e.w$ مس در حضور SO_2 بررسی شده اند. نتایج در جدول 2، در حضور و

غياب SO_2 جهت مقایسه آورده شده است. شکل 8، ولتاژ پیل را برای 4 آند مختلف

$\frac{pb}{sb}$ و $\frac{pb}{pg}$ و $Ti - Iro_2$ و گرافیت، نشان می دهد. در این آزمایشها $e.w$ در دمای

$50^\circ C$ انجام شده است.

از آنجا که در همه آزمایشها، ترکیب حوضچه، دما، فاصله الکترودها، دانسیته جریان و

جنس کاتد، ثابت نگه داشته شده است، تغییرات مشاهده شده در ولتاژ پیل ممکنست

بخاطر جنس های مختلف آند باشد. در زیر افت آندهای مختلف آورده شده است:

جدول 2

آند گرافیتی بهتر از سایر آندهای بکار رفته در این تحقیق، عمل می کند. ولتاژ پیل و

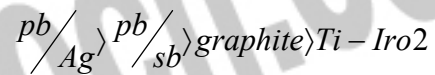
پتانسیل آندی، 1.64 و 1.53V بدست آمده اند (جدول 2)

در غیاب SO_2 ، ولتاژ پیل و پتانسیل آندی تا $1,012$ و 0.945 ولت کاهش می یابند اما این دو طی زمان $e.w$ تا ۱ ساعت تدریجاً افزایش می یابند و سپس تقریباً ثابت می مانند (شکل ۸) . افزایش در ولتاژ پیل و پتانسیل آندی با زمان ، ممکنست به خطا و مصرف SO_2 در طی پروسه $e.w$ باشد . رسوبات کاتدی که در حضور و غیاب SO_2 بدست آمده اند صاف و درخشانند . در حضور و غیاب SO_2 ، ولتاژ پیل و پتانسیل آندی در آندهای Pb/Pg و Pb/Sb بیشتر از آند گرافیتی است . (جدول ۲) . در حضور SO_2 تغییری در پتانسیل آندی و ولتاژ پیل مشاهده نمی شود . شکل ۸ تغییرات ولتاژ پیل را زمان توسط این آندها ، نشان می دهد رفتار این آندها مشابه رفتار گرافیت است . کاتدی از جنس مس در حضور SO_2 متفاوت با آند گرافیتی است . در این حالت رسوبات ، در حضور SO_2 ، بدون شکل و متخلخل هستند . بکار بردن Ti به عنوان آند جانشین به جهت غیرفعال بودن تیتانیوم تحت شرایط آزمایشگاهی ، بسیار نامطلوب است . آند تیتانیوم که توسط Iro_2 پوشیده شده است ، بسیار متفاوت از آند تیتانیوم بدون پوشش عمل می کند . این آند نتایج مطلوبتری نسبت به گرافیت ، Pb/Sb و Pb/Pg در غیاب SO_2 حاصل می کند . اما در حضور SO_2 هیچ کاهشی در ولتاژ پیل و یا پتانسیل آندی مشاهده نشده است (جدول ۲) نمودار تغییرات ولتاژ پیل سازمان به ازای آندهای مختلف کاملاً متفاوت است. (شکل ۸)

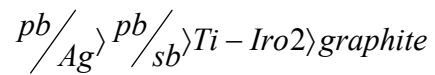
رسوبات بی شکل در حضور so_2 - $Ti - Iro_2$ مانند pb/sb و pb/Ag تشکیل شده است .

توان مصرفی در حین $e.w$ مس در حضور so_2 و با آندهای با جنس های مختلف به

ترتیب عبارتند از :



اما در حضور so_2 ترتیب تغییرات توان مصرفی عبارتند از



۳-۷- رفتار پلاریزاسیون

رفتار پلاریزاسیون آندی و کاتدی so_2 در حین رسوب گذاری الکتریکی مس بر روی

اند گرافیتی و پلاتینی با استفاده از LSV بررسی شده است . شکل ۹ و ۱۰ رفتار

پلاریزاسیون آندی so_2 را بر روی گرافیت و پلاتین نشان می دهد . شکل ۱۱ تأثیر دی

پلاریزاسیون so_2 را بر روی سرعت رسوب گذاری الکترکی مس در الکتروود پلاتینی،

نشان می دهد.

۳-۷-۱ رفتار پلاریزاسیون آندی so_2

پلاریزاسیون آندی so_2 بر روی آند پلاتینی و گرافیتی بین 5.2 تا +2 ولت مشاهده شده

است . SCE . شکل ۶ تأثیر so_2 را روی آند پلاتینی در الکترولیتی با ترکیبات مختلف

نشان می دهد . اکسیداسیون so_2 در 30 g/L H_2so_4 (منحنی b) یک منطقه بزرگ و

platue را بین 0.45 و 0.85 ولت در مقایسه با اکسیداسیون so_2 در cus_4 (منحنی d)

یا $H_2so_4 + cus_4$ (منحنی d) نشان می دهد.

ناحیه plate در منحنی d بین +0.8 تا 1.1 ولت و در منحنی f بین 0.8 تا 1.0 ولت می

باشد ، این نواحی plate مربوط به شکل گیری یونهای سولفات از یونهای سولفیت می

باشد که متناسب با ترکیب الکترولیت ، تغییر می کند . همچنین نتایج نشان می دهد که

اکسیداسیون so_2 در پتانسیل بالا اتفاق می افتد و در صورت حضور یونهای cu^{2+}

متوقف می شود.

افزایش جریان در محدوده +0.4 ولت در منحنی d و f آغاز می شود و در منحنی b

افزایش جریان در محدوده +0.33 ولت آغاز می گردد . جریان ، با افزایش پتانسیل در

منحنی b , d , f کاهش می یابد . این کاهش جریان ، با شروع احیای اکسیژن ، در منحنی

f در محدوده +1.34 ولت دوباره افزایش می یابد . در منحنی b ، جریان در ولتاژ +1.4

ولت به صفر کاهش می یابد و در منحنی های f,d جریان نشان می دهد که اکسیداسیون

so_2 در حضور یونهای مس به طور کامل متوقف نمی شود و تا زمانی که احیاء اکسیژن

شروع شود ، ادامه دارد.

هنگامی که الکتروده های کربن و گرافیت در یک الکترولیت کمکی پلاریزاسیون آندی

شدند ، ممکنس احیاء مخلوطی از گازهای co_2, co, o_2 در سطح کاتد اتفاق بیفتد. مکانیزم

تشکیل این مواد گازی مشخص نیست اما با این وجود اکثر مطالعات نشان می دهد که

شارژ آندی از H_2O ، OH^- منتقل می شود. در این حالت یک platie ضعیف در ترکیبات الکترولیت مشاهده می شود.

در حالت d (شکل ۱۰) اکسیداسیون SO_2 در الکترولیتهای $CuSO_4$ و H_2SO_4 ، ۲ ناحیه بین 0.45 تا 0.25 و 1.3 تا 0.7 ولت مشاهده می شوند. انتظار می رود که یک لایه اکسیدی بر روی الکترولیت گرافیتی در حین پلاریزاسیون تشکیل شود. با این وجود، نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که لایه اکسیدی تشکیل شده، جذب عمقی SO_2 را در سطح الکتروود مختل نمی کند. در منحنی b - شکل ۱۰ - اکسیداسیون SO_2 در H_2SO_4 بین 0.25 تا 1.2 ولت مشاهده می شود.

در منحنی های a, b, c و d در شکل ۱۰ اندک می باشد.

همچنین مشاهده شده که اکسیداسیون SO_2 را تشدید می کند (منحنی b, d)

۲-۷-۳- پلاریزاسیون کاتدی

منحنی a در شکل ۱۱ احیاء هیدروژن را بر روی الکتروود پلاتینی در الکترولیت H_2SO_4 نشان می دهد. هیدروژن در پتانسیل SCE، 0.45 VVS شروع به احیا شدن می کند. هنگامی که محلول SO_2 به H_2SO_4 افزوده شود، واکنش احیا هیدروژن، پلاریزه می شود (منحنی b) در نتیجه، پتانسیل کاتدی به مقدار مثبت تری می رسد مثلاً -0.3V vs.SCE. علاوه بر این یک plate در محدوده پتانسیل -0.65 تا -0.55 ولت

مشاهده می شود. این plate ممکنست به احیاء H_2SO_3 به S که منجر به تشکیل H_2S

می شود، بیانجامد.

طبق واکنشهای زیر:



تشکیل سولفور و H_2SO_4 نیز در طی آزمایش ها مشاهده می شود. پلاریزاسیون در

تشکیل رسوب Cu در منحنی C، نشان داده شده است. هنگامی که SO_2 به الکترولیت

$CuSO_4 + H_2SO_4$ افزوده می شود.

۲- جریان مشاهده می شود اولی بین $0.85 V$ vssce الی 0.8 که به دانسیته جریان

محدود کننده جهت احیاء Cu^{2+} مربوط می شود. و دومی بین $1.0 V$ vssce الی -0.9

که به احیاء H_2SO_4 مربوط می شود (منحنی d)

در حضور SO_2 ، احیاء کاتدی مس دی پلاریزه می شود و رسوبات سیاه رنگ در

پتانسیل منفی تری تشکیل می شوند مثلاً $-100V$ که ممکن است بخاطر تشکیل CUS

باشد.

Lichusina، دی پلاریزاسیون SO_3^{2-} را حین رسوب گذاری الکتریکی مس، مطالعه کرد

. علاوه بر این، H_2SO_3 در حضور Cu^{2+} پلاریزه می شود (منحنی d).

۸-۳- جهت یابی کریستالوگرافی

رسوبات مس که تحت شرایط متفاوت $e.w$ بدست آمده اند توسط روش XRD آزمایش شده اند تا ترتیب سطوح کریستالی توجیحی کنند نتایج در جدول 3 آورده شده است .

جهت کریستالی رسوبات مس که در غیاب so_2 بدست آمده اند به ترتیب عبارتند از :

(220) (11) (200) (311)

اما هنگامی که so_2 4.16 g/L به حوضچه مس افزوده می شود ، اکثر سطوح کریستالی از

(220) به (111) تغییر جهت می دهند و به ترتیب زیر در می آیند :

(11) (200) (220) (311)

افزایش غلظت so_2 (4.16 تا 15.30 g/L) رشد کریستالی را عمدتاً تغییر نمی دهد و

سطح (11) در همان جهت باقی می ماند . متغیرهای نظیر غلظت مس ، غلظت H_2so_4 ،

دمای حوضچه و چگالی جریان رشد کریستالی را تغییر نمی دهند و سطح (111) ثابت

باقی می ماند . با این وجود ، برخی تغییرات جزئی به ترتیب سطوح ، در اثر افزایش

چگالی جریان مشاهده می شود.

۹-۳- شکل شناسی (مورفولوژی) رسوب

مورفولوژی رسوبات مس که از الکترولیت سولفاتی در حضور اسید سولفوروس تحت

شرایط آزمایشگاهی بدست آمده در شکل 12 آورده شده است . مورفولوژی سطح

رسوبات مس در غیاب so_2 در شکل 12a نشان داده شده است . شکل 12.b

مورفولوژی رسوب را در حضور 4.16 g/L so_2 نشان می دهد. افزودن so_2 به

حوضچه مس، مورفولوژی رسوب را کاملاً تغییر می دهد و رشد گروه b مشاهده می

شود و سطح (220) به (111) تغییر جهت جهت می دهد. این تغییرات ناگهانی از روی

جهت یابی کریستالی نیز قابل دریافت است.

حضور so_2 عمدتاً ابعاد کریستالی را افزایش می دهد. هنگامی که غلظت so_2 به

$1s - \text{g/L}$ (شکل 120C) افزایش یابد. ابعاد هم ریشه می کنند. تغییر آن مورفولوژیک

رسوبات و افزایش سایز کریستالی، افزودن H_2so_3 به الکترولیت مس، ممکن است

ناشی از حضور so_3^2 باشد که رسوب گذاری الکترویکی مس را دی پلاریزه می کند.

گزارش داده شده که در حین رسوب گذاری الکترویکی مس، رشد پلی کریستالی، وابسته

به حضور آنیون در حوضچه است.

Story, Barnes, از مطالعاتشان بر روی مس رسوب کرده، مشاهده کردند که

مورفولوژی رسوب با افزایش پتانسیل تغییر می کند. Cook, walkes نیز مشاهده

کردند که افزودن cl^- ، مورفولوژی رسوبات مس را تغییر می دهد و با افزایش غلظت cl^-

رسوب داشته می شود.

Rouse , Aneel نیز مشاهده کردند که افزایش غلظت cl^- در الکترولیت مس،

پلاریزاسیون کاندی را کاهش می دهد . مشاهدات Rouse , Aneel توسط Lakshines نیز تأیید شد .

این اطلاعات بیان می کند که آنیونها که پروسه رسوب گذاری مس را دی پلاریزه می کنند ، در موروفولوژی با افزایش ابعاد نیز تأثیر می گذارند . احتمالاً این به علت ممانعت از تشکیل بلورهای با پوشش سطحی است که به خاطر جذب عمقی so_3^{2-} می باشد و در نتیجه ، ابعاد بلورها افزایش می یابند .

مثلاً دی پلاریزاسیون کاتد به علت حضور so_3^{2-} که مربوط به رشد ابعاد کریستالی است ، در تطابق با مطلبی است که در بالا ذکر شد .

به نظر می رسد که در غلظت های بالاتر مس ، رسوب فشرده تر ناهموارتر باشد (شکل d - ۱۲) . هنگامی که غلظت اسید سولفوریک در حمام مس افزایش می یابد ($cu20g/L$ و so_2 $4.16g/L$) ، یک تغییر عمده در موروفولوژی سطح دیده می شود (شکل 12e) . اینک ابعاد بلورین کاهش یافته اند اما این ابعاد بزرگ تر از ابعاد رسوبی هستند که در غیاب so_2 بدست آمده (شکل 12a) .

مورفولوژی نشان داده شده در دانسیته جریان پایین تر ، مثلاً $100A/m^2$ (شکل 12g) با چگالی جریان $1so\frac{a}{m^2}$ (شکل 12d,f) متفاوت است و مشابه حالتی است که در دمای

بالای حوضچه یا غلظت مس بدست آمده بود (شکل 12 af). اما هنگامی که دانسیته

جریان بیشتر از $1so \frac{A}{m^L}$ باشد ، مورفولوژی رسوب کاملاً تغییر می کند و رشد ورقه ای

مشاهده می شود (شکل 12f) .

۴ - نتیجه گیری

e.w مس در حضور اسیدسولفورس مطالعه گردید مشخص شد که افزایش غلظت so_2 در

الکترولیت :

۱ - ولتاژ پیل پتانسیل آندی و توان مصرفی را کاهش می دهد.

۲ - ابعاد کریستالی رسوبات مس را افزایش می دهد .

۳ - کاتد مس را دری پلارزه می کند.

۴ - بازدهی جریان رسوبگذاری مس را تصفیه نمی دهد.

به نظر می رسد که از اکسیداسیون دی اکسید سولفور در آندهای pb/pg و pb/sb

و $Ti - Iro_2$ ممانعت شده است . رسوبات زیر و غیر هم شکل که به سطح کاتد چسبیده

اند . هنگامی که آندهای pb/pg و pb/sb و $Ti - Iro_2$ در حضور so_2 بآزدهی جریان

8% می روند ، تشکیل می شوند .

غلظت مس ، غلظت H_2so_4 و دما تأثیری روی بازدهی جریان و مورفولوژی رسوبات

مس ندارند . دانسیته جریان بالا تا $200 \frac{A}{m^2}$ رسوبات صفحه ای تولید می کند و برای

دانسیتة جریان بالاتر از $200 \frac{A}{m^2}$ ، رسوبات پودری تشکیل می شوند . مشاهده شد که

گرافیت جایگزین آندی بهتری نسبت به آندهای (pb/sb و pb/pg و $Ti - Iro_2$) جهت اکیداسیون دائمی so_2 است.

شرایط لازم برای بدست آوردن رسوبات صاف ، درخشان و صف شده با مورفولوژی سطحی بهتر ، بازدهی جریان بالاتر و توان مصرفی کمتر عبارتست از :

$2 \frac{g}{L}$ مس	$1so \frac{A}{m}$ دانسیته جریان
$30 \frac{g}{L}$ اسید سولفوریک	$50^\circ C$ دما
$4.16 \frac{g}{L}$ دی اکسید سولفور	آندگرافیتی

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه کنید
یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۶۶۴۰۶۸۵۷ و ۰۶۶۴۱۲۶۰-۵۱۱ تماس حاصل نمایید

Filename: Document1
Directory:
Template: C:\Documents and Settings\hadi tahaghoghi\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dotm
Title:
Subject:
Author: mr arabi
Keywords:
Comments:
Creation Date: 4/15/2012 11:24:00 AM
Change Number: 1
Last Saved On:
Last Saved By: hadi tahaghoghi
Total Editing Time: 0 Minutes
Last Printed On: 4/15/2012 11:24:00 AM
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 21
Number of Words: 3,536 (approx.)
Number of Characters: 20,159 (approx.)