

گزارش طرح:

دستیابی به دانش فنی احداث اولین پایلوت استحصال روی از منابع اکسیدی و سولفیدی به
روش نوین لیچینگ مستقیم

عنوان گزارش: تصفیه و الکترووینینگ محلول سولفات روی (گزارش دوم)

مجری:

محمد مشکینی

جهد دانشگاهی واحد تربیت مدرس

مرداد ماه

۱۴۰۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱- مقدمه

تولید تجاری روی با الکترولیز در سال ۱۸۸۱ پس از ثبت اختراعی در فرانسه آغاز شد. این فرآیند تا به امروز اساساً بدون تغییر بوده است و از سه مرحله اساسی تشکیل شده است:

- لیچینگ کنسانتره روی تشویه شده در اسید سولفوریک رقیق، به عنوان مثال: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- تصفیه محلول سولفات روی حاصل

- الکترولیز برای بازیابی روی فلزی به عنوان یک محصول با خلوص بالا

الکترووینینگ روی عمدتاً کاتد روی یا الکترولیت آمونیوم تولید می‌کند. کارخانه مدرن الکترووینینگ روی معمولاً شامل سیستم گردش الکترولیت، منبع جریان الکترولیز، سیستم انتقال کاتد روی و سیستم کنترل اتوماسیون است. سیستم گردش الکترولیت به تصفیه الکترولیت، فلوئور زدایی و کلر زدایی و انتقال الکترولیت اشاره دارد. برای اطمینان از کیفیت کاتد روی، ناخالصی‌های موجود در محلول سولفات روی باید تا حداکثر میزان ممکن حذف شوند. الکترووینینگ روی فرآیند رسوب الکتریکی فلز روی بر روی صفحه کاتد از محلول سولفات روی با اعمال ولتاژ الکترولیز است. سیستم جریان الکترولیز شامل ترانسفورماتور مستقیم، شینه (میله) رسانا، سلول الکترولیتی، آند و کاتد، الکترولیت و کنترل کننده جریان است. این‌ها اساس تأمین جریان برای الکترولیز هستند. پس از یک چرخه آبکاری، کاتد روی به دست می‌آید، بنابراین سیستم حمل و نقل آند و کاتد برای بلند کردن، شستشو، جداسازی، انباشته کردن و بسته بندی به کار می‌روند. آند نیز پس از یک دایره آبکاری باید صاف شود.

کاتدهای آلومینیوم خالص از آغاز فرآیند الکترووینینگ روی استفاده شده است. با این حال، مشکل چسبیدن روی رسوب شده به کاتد آلومینیوم، سال‌هاست که این صنعت را با مشکل مواجه کرده است. این موضوع باعث تلفات فلزی می‌شود و از اتوماسیون جلوگیری می‌کند. یون‌های فلوراید موجود در محلول این چسبندگی را ایجاد می‌کنند که به کاتد

آلومینیوم حمله کرده و باعث خوردگی آن می‌شوند. رشد متقابل رسوب روی در حفره‌ها و شکاف‌ها منجر به قفل شدگی مکانیکی می‌شود که جداسازی رسوب روی را دشوار و حتی غیرممکن می‌کند.

در فرآیند الکترووینینگ روی، در راستای بهبود خواص آندهای آلیاژی سربی رویکردهای مختلفی در نظر گرفته شده که در حال حاضر نیز از آن‌ها استفاده می‌شود. هر آند نامحلولی که برای فرآیند الکترووینینگ روی از محلول‌های سولفاتی استفاده می‌شود، باید حداقل دارای سه ویژگی باشد: هدیت الکتریکی بالا، قابلیت کنترل مناسب برای تصاعد اکسیژن و پایداری و مقاومت به خوردگی بالا. علاوه بر این، آندها باید استحکام مکانیکی بالا مخصوصاً در مقابل خمش، پیچش و خزش در طول مدت زمان انجام آزمایش داشته باشند.

با وجود اینکه فرآیند الکترولیتی روی مدت‌هاست که انجام می‌شود، اما هنوز هم مشکل راندمان جریان در فرآیند کاتدی وجود دارد. راندمان پائین بازایی (۹۳٪-۸۸) نیز تأثیر جدی بر هزینه‌های مرتبط با مصرف انرژی دارد و نه تنها مصرف انرژی را می‌افزاید بلکه کیفیت محصول روی را نیز کاهش می‌دهد. علاوه بر ترکیب شیمیائی آند، پارامترهای الکترولیت مصرفی مانند چگالی جریان، دمای محیط الکترولیت اسید سولفوریک و غلظت بون روی نیز اهمیت دارند.

محلول خام (PLS) حاصل شده از مرحله انحلال، محتوی ناخالصی‌هایی مانند: مس، کبالت، نیکل، کادمیم و کلر است که برای عملیات الکترووینینگ مضر است. این عناصر در طی دو مرحله زیر از محلول خام حذف می‌گردند: مرحله اول: تصفیه گرم و مرحله دوم: تصفیه سرد. پس از فیلتراسیون پالپ لیچینگ، غلظت ناخالصی‌های محلول سولفات روی باید در حد مجاز باشد. جدول ۱ مقادیر مجاز ناخالصی‌ها در محلول ورودی به الکترووینینگ روی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که آنالیز هر عنصر در سه مرحله تکرار شده است و میانگین سه عدد به عنوان مقدار نهایی درج شده است.

جدول ۱: مقادیر مجاز ناخالصی‌ها در محلول سولفات روی ورودی به الکترووینینگ روی

نام عنصر	واحد	مقدار مجاز
آهن	گرم بر لیتر	۰/۰۲ تا ۰/۰۳
کبالت	گرم بر لیتر	۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۷
نیکل	گرم بر لیتر	۰/۰۰۲
کادمیم	گرم بر لیتر	۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۴
مس	گرم بر لیتر	۰/۰۰۰۱ تا ۰/۰۰۰۵

منیزیم	گرم بر لیتر	۵۰۰۰
منگنز	گرم بر لیتر	کمتر از ۰/۷
کلر	میلی گرم بر لیتر	۰/۲
فلوئور	میلی گرم بر لیتر	۰/۰۲

۲-مراحل تصفیه

۲-۱-تصفیه گرم

در مرحله تصفیه گرم، کبالت و آهن ۲ ظرفیتی با استفاده از اکسیدکننده‌هایی نظیر پرمنگنات پتاسیم، دی اکسید منگنز یا آب اکسیژنه (در مقیاس آزمایشگاهی) به شکل اکسید کبالت ۴ ظرفیتی و آهن ۳ ظرفیتی رسوب داده می‌شوند. دمای بیشتر از ۵۰ درجه سلسیوس برای ترسیب ناخالصی‌ها در $pH=4/5$ موثر است. بنابراین از پرمنگنات پتاسیم با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر برای ترسیب کبالت و آهن استفاده شد. جدول ۲ مشخصات محلول قبل از تصفیه گرم و جدول ۳ مشخصات محلول پس از تصفیه گرم را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزودن پرمنگنات پتاسیم، غلظت آهن از ۲۱۳۸ به ۲۲۲ ppm کاهش یافته است. غلظت کبالت در محدوده مجاز قرار دارد و نیازی به ترسیب آن نیست.

جدول ۲: مشخصات محلول سولفات روی قبل از تصفیه گرم (ppm)

نام عنصر	مقدار
آهن	۲۱۳۸
کبالت	۰/۷
نیکل	۲۵/۷۷
کادمیم	<۰/۲
مس	<۰/۸
منیزیم	۸۷۱/۱
سرب	<۱
منگنز	۶۰/۶۹
روی	۱۲۷۵۰۰

جدول ۳: مشخصات محلول سولفات روی پس از تصفیه گرم (ppm)

نام عنصر	مقدار
آهن	۲۲۲
کبالت	۰/۳
نیکل	۲۴/۷
کادمیم	<۰/۲

مس	۰/۵
منیزیم	۶۳۶
سرب	<۱
منگنز	۴۷۹
روی	۱۲۷۱۰۰

۲-۲- تصفیه سرد

نیکل و کادمیم در مرحله اسیدشویی اکسید روی به منظور تولید الکترولیتی روی، وارد محلول سولفات روی می‌شوند و فرایند الکترولیز را با مشکلات بسیار رو به رو می‌سازند. لذا این فلزها در کارخانه‌های تولید روی، در فرایند سیمانی شدن از محلول سولفات روی جدا می‌شوند. در کارخانه فرآوری روی، یونهای نیکل و کادمیم در فرآیندی به نام تصفیه سرد یا تصفیه نهایی در دمای ۵۰ الی ۷۰ درجه سانتیگراد، با افزودن مقادیر کافی پودر روی (با افزودن پودر روی با نسبت استوکیومتری ۱ به یک یا بیشتر از ۱) و سولفات مس نهشته می‌شوند که این رسوب، توسط فیلترهای تحت فشار، به صورت کیک فیلتر نیکل و کادمیم از محلول جدا می‌شود. با توجه به حجم ۱۰۰ لیتر محلول و غلظت ۲۴,۷ ppm نیکل، حداقل ۲,۴۷ گرم پودر روی برای ترسیب نیکل مورد نیاز است. با استفاده از اسید سولفوریک تنظیم pH در مقدار ۵ برای ترسیب نیکل و کادمیم صورت می‌گیرد. جدول ۴ مشخصات محلول سولفات روی پس از ۱ مرحله تصفیه گرم را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که غلظت ناخالصی‌هایی نظیر کادمیم و مس به زیر حد مجاز کاهش پیدا کرده است. همینطور غلظت آهن به کمتر از ppm ۰/۵ کاهش یافته است. ولی مشاهده می‌شود که غلظت نیکل بیش از ۲۲ ppm است لذا با افزودن مرحله‌ای سولفات مس به محلول و فیلتر کردن آن (ترسیب نیکل) و در ادامه افزودن پودر روی با هدف ترسیب مس، غلظت ناخالصی‌هایی مثل مس و نیکل در محلول سولفات روی به کمتر از حد مجاز خواهد رسید.

جدول ۴: مشخصات محلول سولفات روی پس از یک مرحله تصفیه گرم

نام عنصر	مقدار (ppm)
آهن	<۰/۵
کبالت	۰/۶
نیکل	۲۲/۷
کادمیم	۰/۲
مس	۰/۴
منیزیم	۵۸۸

سرب	<۱
منگنز	۴۶۲
روی	۱۱۶۱۰۰

به منظور ترسیب نیکل، سولفات مس به صورت مرحله‌ای به محلول سولفات روی افزوده شد تا با عمل جانشینی مس بجای نیکل، غلظت نیکل به کمتر از حد مجاز (۲ ppm) برسد. بنابراین در هر مرحله ۵۰ درصد استوکیومتری نیکل، سولفات مس اضافه شد و با گذشت ۳۰ دقیقه پودر روی با استوکیومتری ۲ برابر نیکل افزوده شد. این عمل در ۵ مرحله تکرار شد تا غلظت نیکل محلول به ۱,۸۳ ppm برسد. این محلول آماده برای ورود به مدار الکترووینینگ است. جدول ۵ مشخصات محلول نهایی سولفات روی (میکاب) برای ورود به الکترووینینگ را نشان می‌دهد.

جدول ۵: مشخصات محلول سولفات روی پس از اتمام تصفیه گرم

نام عنصر	مقدار (ppm)
آهن	<۰/۵
کبالت	<۰/۵
نیکل	۱/۸۳
کادمیم	۰/۲
مس	۰/۵
منیزیم	۵۹۵
سرب	<۱
منگنز	۴۵۹
روی	۱۰۸۰۰۰

شکل ۱ آزمایشهای انجام شده برای ترسیب ناخالصی‌های کبالت، آهن، کادمیم، نیکل و مس را در مقیاس پایلوت نشان می‌دهد.



شکل ۱: تصاویری از ترسیب ناخالصی ها از محلول سولفات روی در مقیاس پایلوت

۳-الکترووینینگ روی

شرایط مورد نیاز برای الکترووینینگ روی به صورت جدول ۶ است.

جدول ۶: پارامترهای مهم در الکترووینینگ روی

پارامتر	واحد	مقدار
محدوده غلظت روی	گرم بر لیتر	۷۰-۱۲۰
دما	درجه سانتیگراد	۳۰-۴۰
ولتاژ	ولت	۳
دانسیته جریان	آمپر بر متر مربع	۴۰۰-۵۰۰

با توجه به شرایط جدول ۶ مقدمات کار برای الکترووینینگ روی مهیا شد. بدین ترتیب ۱۰۰ لیتر محلول سولفات روی با غلظت ۱۰۱ گرم بر لیتر در داخل یک سل با حجم ۱۵۰ لیتر ریخته شد که در داخل آن ۴ آند سربی و ۳ کاتد آلومینیومی با ابعاد ۵۰ در ۵۲ سانتی متر مربع قرار داشت. فاصله هر آند با کاتد بعدی ۳ سانتی متر بوده است. در ابتدا با حرارت دادن به محلول، دما به ۳۰ درجه سانتیگراد رسید سپس ولتاژ ۳ ولت برای ترسیب روی بر کاتد برقرار شد که ضمن آن دانسیته جریان به ۴۵۰ آمپر بر متر مربع رسید. مقدار کل روی داخل ۱۰۰ لیتر محلول برابر ۱۰,۱ کیلوگرم است. پس از گذشت ۱۶ ساعت جریان برق بر محلول سولفات روی و در دو مرحله ورق کنی، مقدار ۷,۹۵۰ کیلوگرم ورق روی به دست آمد که بازیابی الکترووینینگ برابر ۷۸,۷۱ درصد بوده است. غلظت روی در محلول سولفات روی بی‌بار (اسپنت) برابر ۲۱,۵ گرم بر لیتر است. قابل ذکر است که در فرآیند صنعتی تولید الکترولیتی روی، اسپنت با عیار کمتر روی مجدداً به اول مدار لیچینگ بر گردانده می‌شود تا هم روی باقیمانده بازیابی شود و هم از اسید سولفوریک با غلظت بالا برای انحلال روی از خوراک استفاده شود.

$$V = 100 (l), [Zn] = 101 \left(\frac{g}{l}\right) \rightarrow \text{وزن فلز روی} = 101 \times 100 = 10.1 (Kg)$$

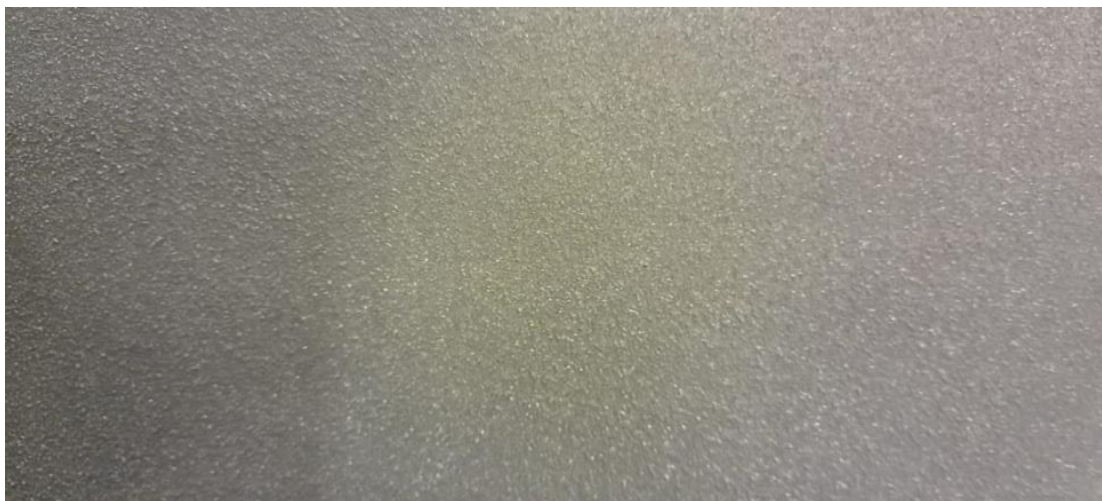
$$\text{وزن ورق روی} = 7.95 (Kg)$$

$$\text{راندمان الکترووینینگ} = \frac{\text{وزن ورق روی}}{\text{وزن کل فلز روی در محلول}} = \frac{7.95}{10.1} = 78.71 \%$$

شکل ۲ تصاویری از الکترووینینگ روی را نشان می‌دهد.



شکل ۲: تنظیم ولتاژ فرآیند



شکل ۳: مرفولوژی سطح صفحات کاتد



شکل ۴: رسوب روی بر روی صفحات کاتد



شکل ۵: روی تشکیل شده بر روی صفحات کاتد



شکل ۶: روی تشکیل شده بر روی صفحات کاتد



شکل ۷: کاتد روی تولید شده