

إنتاج مسحوق الخارصين من محلول اوكسيد الخارصين وهيدروكسيد الصوديوم بالترسيب الكهربائي

سندس عباس جاسم

جامعة بابل / كلية هندسة المواد / قسم الهندسة المعدنية

الخلاصة :

تضمن البحث دراسة تأثير الجهد الكهربائي وزمن ترسيب مسحوق الخارصين باستخدام خلية كهروكيميائية تتكون اقطابها من الخارصين بنقاوة (97.4%) في محلول الكتروليتي يتكون من اوكسيد الخارصين وهيدروكسيد الصوديوم ، حيث تم تثبيت الظروف التشغيلية اللازمة لعملية ترسيب مسحوق الخارصين ودراسة المتغيرات المؤثرة في نعومة ونقاوة و وزن المسحوق المترسب . اجريت فحوصات فيزيائية على المسحوق المنتج متمثلة بتحديد شكل الدقائق ونقاوة المسحوق وقياس حجم الدقائق والتوزيع الحجمي .

النتائج اظهرت ان زيادة الجهد الكهربائي يعمل على زيادة وزن مسحوق الخارصين كما ان حجم دقائق الخارصين المترسب يقل مع زيادة الجهد الكهربائي . كما اوضحت الدراسة ان زيادة زمن ترسيب مسحوق الخارصين يعمل على زيادة وزن مسحوق الخارصين المترسب وان حجم دقائق مسحوق الخارصين يزداد مع زيادة زمن ترسيب مسحوق الخارصين .

اظهرت نتائج عملية الترسيب الكهربائي ترسب طبقات متعاقبة من مسحوق الخارصين على سطح قطب الكاثود ومن خلال الشكل الذي ظهر في المجهر الضوئي كان شكل الدقائق شجري الشكل (Dendritic Shape).

Production of the Zinc Powder from Zinc Oxide with Sodium Hydroxide Solution by Electro Deposition

Sundus Abbas Jasim

Babylon Un / College of Mat.Eng/ Met.Mat.Eng.Dep.

Abstract:

In study of the effect of deposition time and voltage in production of zinc powder by using electrochemical cell with zinc electrodes having purity of (97.4%) in electrolytic solution consisting mainly of zinc oxide (ZnO) and Sodium hydroxide (NaOH). the parameters affecting the electro deposition production of zinc powder .The physical test were done on the powder, such as particles shape, purity powder, particle size and size distribution.

The results showed that variation in voltage, the weight of zinc powder increased with the increase of voltage and particles size decreased with the increase of voltage.

While the results showed that variation in deposition time, the weight of zinc powder increased with the increase of deposition time and particles size of zinc powder increased with the increase of deposition time. The result of electro deposition process showed layers deposition for zinc powder on cathode electrode, and forming shape dendritic particles.

المقدمة :-

نتيجة التطبيقات الصناعية للمعادن النقية والتطور التكنولوجي الذي أدى الى استهلاك المعادن النقية الحرة أصبحت عمليات الاستخلاص عامل ضروري للحصول على المعادن النقية من خاماتها وقد تطورت الطرق التكنولوجية المستخدمة في استخلاص المعادن بعد ان كانت تعتمد على الطرق الحرارية والميكانيكية ، فقد دخلت فيها الان مبادئ الكيمياء الكهربائية والأسس الهندسية في الحصول على المعادن النقية (Gilchrist,1986).

تعتمد خواص منتجات ميتالورجيا المساحيق الى حد كبير على نوعية وطبيعة المساحيق المستعمله ، وهذا يتجسد في حجم جسيمات المسحوق والتوزيع الحجمي وشكلها الهندسي ونقاوتها . من هنا فأنه من الضروري اختيار اسلوب معين لإنتاج مسحوق من مادة معينة مع مراعاة الخواص المطلوبه في المسحوق والمنتج الذي يصنع منه (الخزرجي 1997).

بدأت مساحيق المعادن بالانتاج بكميات كبيره في السنوات الاخيره بواسطة الطريقه الكهروكيميائية او ما يعرف بالترسيب الكهربائي للمعادن في محاليلها المائية لما لهذه الطريقه من فائدة في الحصول على مساحيق ذات نوعيه عاليه بالنسبة الى شكل وحجم الدقائق واللذان يعدان الاكثر ملائمة للتطبيقات العملية (Frank&others,2008) .

بعد علم التشكيل (morphology) الخاصيه المخمة للترسيب الكهربائي للمعادن ويعتمد بصوره رئيسيه على حركية عملية الترسيب وعلى فوق جهد الترسيب (over potential) وكثافة التيار وزمن الترسيب حتى الوصول الى المنتج النهائي (konstantin&oters,2002).

هناك العديد من الدراسات التي سلطت الضوء على عملية الترسيب الكهربائي لانتاج مسحوق الخارصين من المحاليل المائية منها :-

- دراسة سلوك اضافة مادة (Benzylidene Acetone) الى محلول الكتروليتي يحتوي (ZnCl₂) و (KCl) و (H₃BO₃) عند درجة (42°C) في التفاعلات على سطح الكاثود اضافة الى ان وجود مادة (Carboxylic Acid) يحسن في قابليته الذوبانية للأنود اثناء عملية الترسيب الكهربائي للخارصين. (D.Mockut.1997) .

- تم دراسة مسحوق الخارصين المترسب (Nanocrystalline Zinc Chloride) باستخدام كثافة تيار (1000 mA/cm^2) وكان معدل الحجم الحبيبي للمسحوق المنتج (50-95 nm) وبعد اضافة مادة (Thiourea) في محلول ينتج حجم حبيبي ناعم جدا عند استخدام تركيز $0.7-0.05 \text{ g/l}$ من هذه المادة (Youssef&Khaled, 2003).
- انتاج مسحوق الخارصين في محلول حامضي ($\text{pH}=1.62$) ، المحلول الالكتروليتي فيه يحتوي على كبريتات الخارصين وكبريتات الالمنيوم ، حيث تم ترسيب مسحوق شجيرى الشكل على سطح قطب الكاثود وتكوين مسحوق ذات دقائق ابرية الشكل . (الحسناوي ، 2006).
- دراسة تأثير المجال المغناطيسي على الترسيب الكهربائي في وسط قاعدي وتأثير تدفق المجال المغناطيسي على الحمل الاجباري (Forced Convection) في السطح البيني الكاثودي ، وتحليل الإعاقة الكهربائي والتفاعلات للاصناف المنتشرة ($\text{Zn}^{+2}, \text{OH}^-$) وحركية الانتقال وكذلك العلاقة بين النتائج النظرية والعملية (Olivier & Others , 2009).

الجزء العملي :

1- الخلية الالكتروليتيه

لتهيئة الخلية الالكتروليتيه وتشغيلها ، استخدم بيكر زجاجي مقاوم للحراره اسطواناني الشكل كما تم تهيئة اقطاب من الخارصين والتي تعمل انود وكاثود في الخلية وقد تم تقطيع القطبين بأبعاد متساويه بطول (10 cm) وعرض (4 cm) وسمك (0.9 cm). زودت الخلية الالكتروليتيه بعارضه من الخشب لتثبيت القطبين ، حيث تم ثقب القطبين واستخدمت اسلاك نحاسيه لتعليقها بشكل شاقولي وغمرها داخل البيكر لضمان حرية تحريك موقع كل قطب داخل الخلية. والشكل (1-1) يوضح الخلية الالكتروليتيه في الترسيب الكهربائي تم ربط القطبين باستخدام الاسلاك الكهربائيه وبشكل محكم الى مجهز قدره (مولد تيار مستمر) ويعتبر المحلول الالكتروليتي الواسطه في نقل التيار والايونات فيما بينها وخلال الدائره تم تهيئة المحلول الالكتروليتي الخاص بانتاج مسحوق الخارصين بأذابة مادة اوكسيد الخارصين (ZnO) بمزج من الماء المقطر وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ($\text{pH}=13$) والجدول (1-1) يوضح نقاوة المواد المستخدمة .

جدول (1-1) نقاوة المواد المستخدمة

اقطاب الخارصين	هيدروكسيد الصوديوم	اوكسيد الخارصين	ترترات الصوديوم
97.4 %	98 %	99.7 %	99.5 %



الشكل (1-1) الخلية الالكتروليتيه المستخدمه في الترسيب الكهربائي .

2- عملية الترسيب الكهربائي

تبدأ عملية الترسيب الكهربائي بتثبيت المسافة بين القطبين وتعليق القطبين في المكان المخصص لهما وتوصل الدائره الكهربائيه لامرار التيار الكهربائي وتثبيت درجة حراره (25°C) مع مراقبه للوصول الى الأستقراريه ، كذلك لابد من تحريك المحلول وجعله في حالة دوران اثناء عملية الترسيب للتخلص من فقاعات غاز الهيدروجين المتحرر على سطح قطب الكاثود وكذلك لاجل التجانس ويتم ذلك بأستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) .

تم ملاحظة عملية الترسيب الكهربائي لإنتاج مسحوق الخارصين لبيان شكل الترسيب على سطح قطب الكاثود . وبعد اكتمال زمن التجربة يجمع المسحوق المترسب على الكاثود بالاستعانه بفرشاة وإناء زجاجي يحتوي على المحلول الالكتروليتي والبدء مباشرة بعمليات غسل المسحوق الذي تم جمعه داخل الاناء بالماء المقطر ولعدة مرات بعدها يعامل بمحلول من مادة ترترات الصوديوم بتركيز (6g /L) وبعد الانتهاء من عملية الغسل يرشح المسحوق المبلل ويجفف داخل فرن التجفيف وبدرجة حراره (80 °C) وبعد الانتهاء من عملية التجفيف يوزن

المسحوق بالاستعانة بميزان حساس (Sartorius الماني الصنع) وبدقة (± 0.0001) .
والجدول (1-2) يبين الظروف التشغيلية لانتاج مسحوق الخارصين .
جدول (1-2) الظروف التشغيلية لعملية الترسيب الكهربائي والمتغيرات المستخدمة .

زمن الترسيب	الجهد الكهربائي	درجة الحرارة	هيدروكسيد الصوديوم	أكسيد الخارصين
(15,30,45)min عند الجهد (2V)	(1,3,4) V عند زمن (30 min)	25°C	110g/L	9g/L

3- فحوصات المساحيق المنتجة

اجريت مجموعه من الفحوصات على المساحيق المنتجة شملت : شكل دقائق المسحوق باستخدام مجهر ضوئي نوع (Altay Biolab-100) بقوة تكبير مقدارها (400x) ونقاوة المسحوق وقد تم اجرائها في الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين . ولقياس حجم الدقائق والتوزيع الحجمي استخدم أسلوب الدائرة (Circular Method)، اذ تعد هذه الطريقة ملائمة لايجاد توزيع الحجم لجميع الدقائق ، وهذا القياس يجري عن طريق تصوير جميع نماذج مسحوق الخارصين بالاستعانة بمجهر ضوئي وبقوة تكبير مناسبة وباستخدام كاميرا رقمية حيث تزود الصور الناتجة بمسطرة قياس بالميكرون محددة القياس ، ومن ثم حساب القطر الكافي لكل حبيبه يجعلها اقرب الى الشكل الدائري.

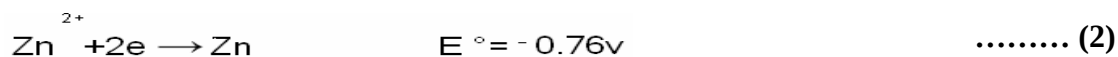
تم حساب توزيع الحجم الحبيبي والذي يتضمن ايجاد النسب التراكمية لقطر الدقائق اذ تم حساب توزيع حجم الدقائق لمسحوق الخارصين من خلال حساب عدد الدقائق لقطر معين نسبة الى عددها في النموذج الكلي . (American society, 1986)

$$\text{Particles size distribution} = \frac{\text{No. of particle}}{(\text{No. of particles})_{\text{total}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

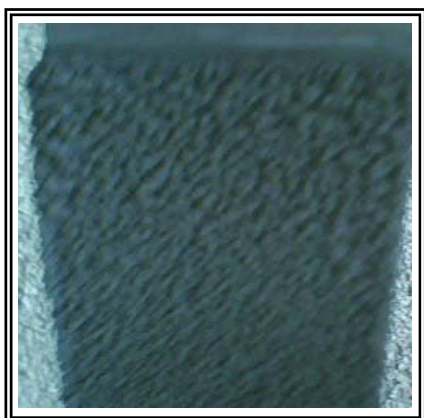
النتائج والمناقشة:

الترسيب الكهربائي

استخدم في عملية الترسيب الكهربائي محلول الكتروليتي من اوكسيد الخارصين ZnO وهيدروكسيد الصوديوم NaOH ، اذ يمكن تفريغ كل من ايوني الهيدروجين والكارصين على الكاثود .



واعتماداً على مقادير الجهد القياسي بأنه سيتم على الكاثود تحرر غاز الهيدروجين فقط الا انه تم عملياً ترسيب الخارصين بالتحليل الكهربائي مستفيدين من كون الجهد الحقيقي لتفريغ شحنات ايونات الهيدروجين عند قطب الكاثود هو اكثر سالبيه من قيمه التوازنية ، حيث ان ايوناته تفرغ شحناتها بسرعه تقل عن سرعة ايونات الخارصين فكلما كانت كمية غاز الهيدروجين المتصاعد على الكاثود اقل كلما زادت كفاءة التيار لترسيب مسحوق الخارصين. والشكل (2-1) يوضح الترسيب الكهربائي للخارصين ،اذ يبين الشكل سطح قطب الكاثود قبل الترسيب وبعد الترسيب ، حيث نلاحظ ترسب مسحوق الخارصين على شكل طبقات متعاقبه على سطح قطب الكاثود وهذا يدل على ترسب مسحوق الخارصين بكفاءة تيار عاليه نتيجة لزيادة الفرق في الجهد اللازم لترسيب ايونات الهيدروجين والخارصين .



b- بعد الترسيب



a- قبل الترسيب

الشكل (2-1) الترسيب الكهربائي للخارصين

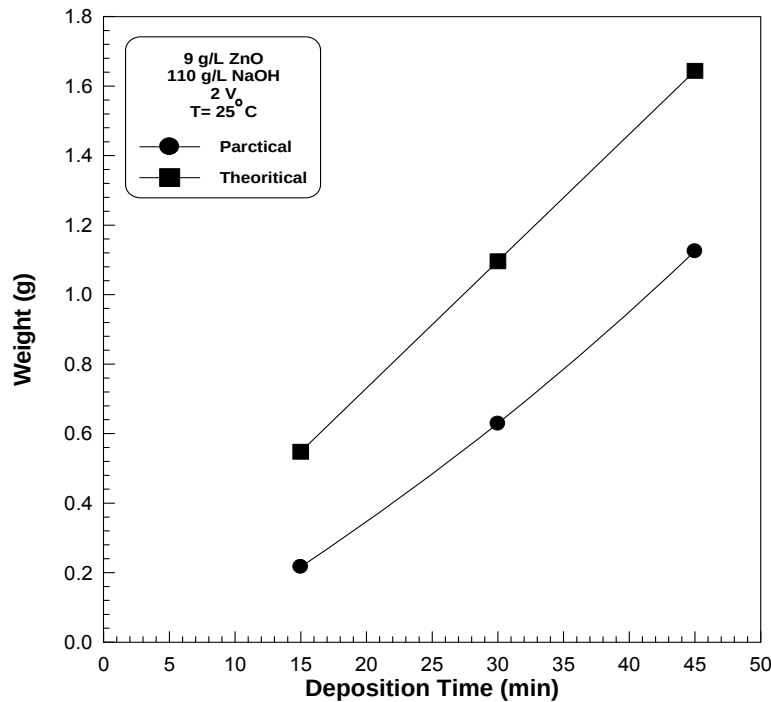
متغيرات ترسيب مسحوق الخارصين :

1- زمن الترسيب

لبيان تأثير زمن الترسيب على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخارصين في خليه الكتروليتيه ، تم اجراء التجارب العمليه بالاعتماد على قيم مختلفه من ازمان الترسيب هي (15،30،45 min) ،حيث تحتوي الخليه الالكتروليتية على محلول الكتروليتي من اوكسيد

الخاصين ويتركز (9g/L) وهيدروكسيد الصوديوم يتركز (110g/L) والشكل (1-3) يوضح تأثير زمن الترسيب على وزن المسحوق المترسب عمليا ونظريا .

لقد اظهرت النتائج التي تم التوصل اليها من عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخاصين ، ان زمن الترسيب عامل مؤثر على وزن المسحوق المترسب ، اذ ان وزن المسحوق المترسب اثناء عملية الترسيب الكهربائي يزداد مع زيادة زمن الترسيب بسبب زيادة كفاءة التيار ، اذ تصل كفاءة التيار (68.5%) عند زمن (45 min.) وجهد (2V) بينما تصل الى قيمة (57.3%) عند زمن (30 min.) وجهد (2V) وتنخفض الى قيمة (39.5%) عند زمن (15 min.) وجهد (2V) . ان الزيادة في زمن ترسيب مسحوق الخاصين يؤدي الى زيادة مرور التيار الكهربائي خلال اقطاب الخاصين وهذا يؤدي الى حدوث تفاعلات اكسدة واختزال ، وتفريغ ايونات الخاصين المنتشرة وانفصال مسحوق الخاصين على سطح قطب الكاثود.



الشكل (1-3) تأثير زمن الترسيب على وزن المسحوق المترسب

2- الجهد الكهربائي

لبيان تأثير الجهد الكهربائي على عملية الترسيب الكهربائي لمسحوق الخاصين في خليه الكتروليتيه ، تم اجراء التجارب العمليه بالاعتماد على قيم مختلفه من الجهد الكهربائي (1،3،4V). تحتوي الخلية الالكتروليتيه على محلول الكتروليتي من اوكسيد الخاصين ويتركز (9g/L) وهيدروكسيد الصوديوم يتركز (110g/L) والشكل (1-4) يوضح تأثير الجهد الكهربائي على وزن المسحوق المترسب عمليا ونظريا .

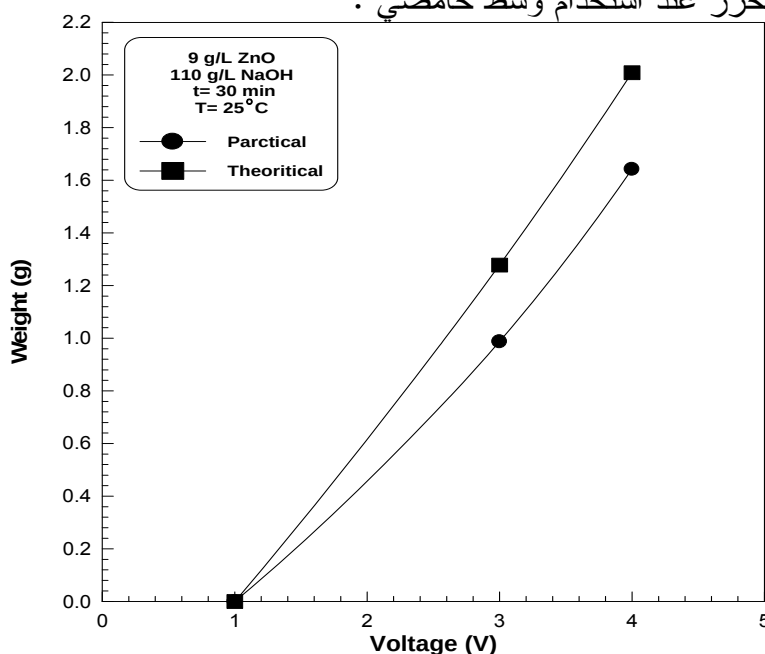
نلاحظ من الشكل زيادة وزن المسحوق المترسب مع ارتفاع قيمة الجهد الكهربائي بسبب زيادة كفاءة التيار اذ تصل كفاءة التيار (81.7%) عند الجهد (4V) بينما تصل الى القيمة (77.2%) عند الجهد (3V) وتتنخفض الى القيمة (48.7%) عند الجهد (1V).

ان زيادة قيمة الجهد الكهربائي نجعل المحلول مشبعاً أكثر بالايونات بسبب زيادة معدل التيار المار في الخلية الالكتروليتيه الذي يؤدي الى حدوث وفرة من ايونات الخارصين المنتشرة والتي تترسب على سطح الكاثود.

ان سير عملية التحليل الكهربائي يعتمد كثيراً على الدالة الحامضية (pH) للمحلول الالكتروليتي فعندما تكون هذه الدالة عالية (وسط قلوي) يكون التفاعل كما يلي :



اذ ان الفاعليه التحفيزيه لعمليات الترسيب في حالة وجود ايونات الهيدروجين تتطلب استقطاب اكبر مما هو عليه في حالة عدم وجود الهيدروجين لتحديد سرعة الترسيب الكهروكيميائي ، لذا نلاحظ تحرر غاز الاوكسجين وتكون الماء عند استخدام وسط قاعدي بدلا من الهيدروجين الذي يتحرر عند استخدام وسط حامضي .



الشكل (1-4) تأثير الجهد الكهربائي على وزن المسحوق المترسب

نتائج فحوصات المساحيق :

1- شكل الدقائق

تم استخدام المجهر الضوئي لمعرفة وتحديد شكل دقائق مسحوق الخارصين المنتج وبيين الشكل (1-5) صورة دقائق المسحوق المنتج ، حيث يبين الشكل ان شكل الدقائق هو شجري الشكل (Dendritic shape) .

يعزى سبب ذلك الى تحرر غاز الهيدروجين عند سطح الكاثود ، حيث يدخل جزء قليل منه في تركيب طبقة المسحوق ويجعلها ذات طبيعة غير منتظمة مما يجعل الدقائق تنمو بشكل شجري.



الشكل (5-1) شكل دقائق المسحوق المترسب

2- نقاوة المسحوق

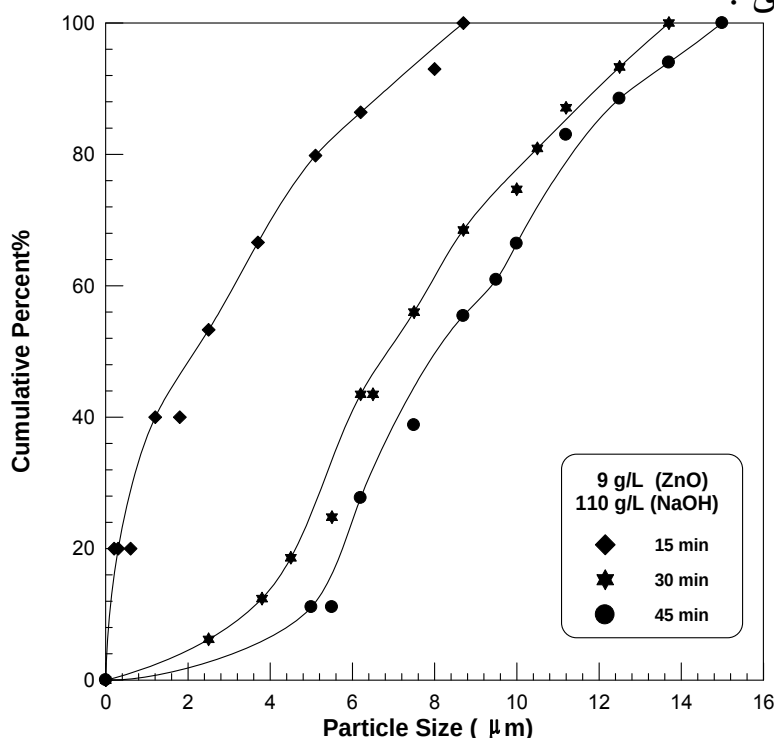
تستند عملية الترسيب الكهربائي لانتاج مسحوق الخارصين على اذابة الخارصين عند قطب الانود غير النقي كهروكيميائيا ومن ثم تترسب دقائق المسحوق النقية على سطح قطب الكاثود عبر الالكتروليت . وقد اظهرت نتائج التحليل لنقاوة المسحوق التي اجريت في الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين لتحديد نقاوة مسحوق الخارصين المترسب انة تم الحصول على نقاوة بلغت (99.4%) ، اذ يتم عزل الشوائب الضاره التي تؤثر على المسحوق المترسب ، حيث يعتمد سلوك الشوائب في معدن الانود على قيمة جهدها الكهربائي في سلسلة الجهود الكهروكيميائية فيما اذا كانت اعلى او ادنى من الجهد الكهربائي للمعدن المراد ترسيبه وتنقيته الكتروليتيا وترسيبها في قعر الالكتروليت.

3- حجم الدقائق والتوزيع الحجمي

تم دراسة النسب التراكمية لقطر الدقائق بالاعتماد على حساب حجم الدقائق والتوزيع الحجمي بهدف بيان تأثير الجهد الكهربائي وزمن الترسيب على حجم دقائق المسحوق المنتج . اظهرت النتائج التي تم التوصل اليها من تغير زمن ترسيب المسحوق ان حجم دقائق مسحوق الخارصين يزداد مع زيادة زمن الترسيب والشكل (6-1) يوضح ان اعلى قيمة لحجم

الدقائق عند زمن (45 min.) بلغت (15 μm) ، بينما بلغت (13.7 μm) عند زمن (30 min.) اما عند الزمن (15 min.) فقد بلغ حجم الدقائق (8.7 μm) عند النسبة 100% .

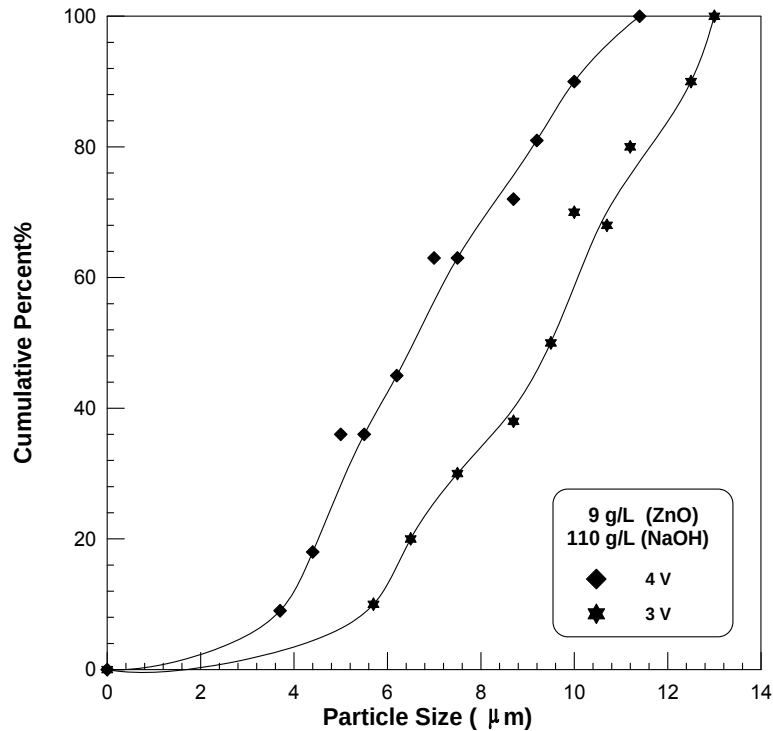
ان زيادة زمن ترسيب مسحوق الخارصين يؤدي الى زيادة قوة قذف الايونات بسبب زيادة سرعة التفاعلات الكيميائية مما يؤدي الى حصول تصادم واعاقه لمرور الايونات عند انتقالها بين الانود والكاثود وهذا يؤدي الى حصول التصادم وتكتل دقائق المسحوق وبالتالي زيادة حجم هذه الدقائق .



شكل (6-1) النسب التراكمية لحجم الدقائق تحت تأثير اختلاف زمن الترسيب

اما نتائج تغير الجهد الكهربائي فنلاحظ ان حجم الدقائق يقل مع زيادة الجهد الكهربائي والشكل (7-1) يوضح ان حجم الدقائق بلغ (13 μm) عند الجهد (3V) بينما عند الجهد (4V) بلغ حجم الدقائق (11.4 μm) عند النسبة (100%) .

ان زيادة الجهد الكهربائي يعني زيادة كثافة التيار وكلما زادت كثافة التيار كلما قل حجم حبيبات المسحوق المترسب وزادت رخاوته وتفسر هذه الظاهرة بأنه عند ارتفاع كثافة التيار يزداد عدد نويات البلورات المنفصلة على الكاثود وهذا يؤدي الى انفصال وتكوين دقائق ناعمة للمسحوق.



شكل (7-1) النسب التراكميه لحجم الدقائق تحت تأثير اختلاف الجهد الكهربائي

الاستنتاجات :

- 1- تؤدي زيادة قيمة الجهد الكهربائي الى زيادة وزن مسحوق الخارصين المترسب .
- 2- اثبتت الدراسة ان زيادة قيمة الجهد الكهربائي يؤدي الى نقصان الحجم الحبيبي لدقائق مسحوق الخارصين المترسب.
- 3- اوضحت النتائج ان زيادة زمن ترسيب مسحوق الخارصين يؤدي الى زيادة وزن المسحوق المترسب .
- 4- ان زيادة زمن ترسيب مسحوق الخارصين تؤدي الى زيادة الحجم الحبيبي لدقائق المسحوق المترسب.
- 5- اظهرت النتائج ترسيب المسحوق على شكل طبقات متعاقبه على سطح قطب الكاثود ذات دقائق شجيريه الشكل.

المصادر:

- American Society for Metals, Powder Metallurgy, 1986, Metals Hand Book, Vol .7.
- D.Mockut and G.Bernotiene, 1997,"Behaviour of benzylidene acetone during zinc electrode position in weakly acid solution containing a nonionic surfactant and / or carboxylic acid", Journal of Applied Electrochemistry, Vol .27, No. 6, pp 691-694.

-
- Frank Endres, Andrew P.Abbott and Douglas R.Macforlane , 2008 , "Electrode position from Ionic Liquids" , Wiley – VCH,. Verlag Gmbh& Co.Kga A. Weinheim.
 - J.D.Gilchrist, 1986, "Extraction Metallurgy", Pergamon Press, 2^{ed} edition.
 - Kobstantin I.Popov, Stojan S.Djokic and Branimir N.Grgur, 2002, "Fundamental aspects of electrometallurgy". Kluwer Academic Puplishers, New York.
 - Olivier Devos, Omar Aaboubi, Jean Paul Chopart, 2009, "EIS Investigation of zinc electrodeposits in basic media at low mass transfer rates induced by a magnetic field". American chemical Society, Washington, DC20036.
 - Youssef, Khaled Mohamed Saber Abdel-Hamid, 2003,"synthesis, structure and properties of nanocrystalline zinc by pulsed-current Electodeposition".
Kmsaber@eos.ncsu.edu
 - الحسنوي ، سندس عباس جاسم ، 2006 ، إنتاج مساحيق النحاس والخارصين بالطريقة الكهروكيميائية ، رسالة ماجستير مقدمه الى قسم هندسة المواد / جامعة بابل
 - د. قحطان خلف الخزرجي ، ميتالورجيا المساحيق ، 1997، قسم المواد/جامعة بابل