

## تحضير فلز الزارصين من محلول كبريتات الزارصين بالأسلوب الكهروكيميائي

م.م. جميل يوسف عبد الرضا  
قسم الباثولوجي- المعهد الفني -كوفة  
(استلم بتاريخ ١٤/١١/٢٠١٠؛ قبل بتاريخ ١١/١٠/٢٠١١)

### الخلاصة :

أشتمل البحث أستحصل النتائج العملية لتحضير معدن الزارصين باستخدام الأسلوب الكهروكيميائي. تم استخدام خلية تحلل كهربائي مختبريه تحوي على قطب أنود من الرصاص وقطب كاثود من الألمنيوم لأجراء التجارب اللازمة لإنجاز هذا البحث ، في هذه التجارب تم استخدام محلول من كبريتات الزارصين بتركيز زارصين بحدود 121 gm-Zn / L وبأسلوب الوجبات وبكثافة تيار بالمدى 0.03 – 0.1 Amp. /cm<sup>2</sup> وبدرجة حرارة 40-45 °C ، وتم أيضا دراسة تأثير تركيز المحلول الابتدائي والتركيز النهائي للمحلول. كفاءة تيار بمقدار 92% تم الحصول عليها وبنسبة استخلاص للزارصين من المحلول الابتدائي بمقدار 75% باعتماد كثافة تيار بمقدار 0.08 Amp. / cm<sup>2</sup> ودرجة حرارة بحدود 40 °C وكفاءة التيار هذه مشابهة إلى ما مثبت في المصادر العلمية ذات العلاقة .

### Abstract :

Experimental result are presented for the preparation of zinc metal from Zinc Sulphate solution using electrochemical process.

Laboratory cell which equipped with lead anode and aluminum cathode, was designed and utilized to obtain experimental result which was necessary for proceeding of the designated objective of this work. In the present experiment about 121 gm.-Zn / L solution was electrolyzed batch-wise at a current density rang 0.03-0.1 Amp./cm<sup>2</sup> at a temperature of 40 to 45 °C. The effect of electrolytes concentration and the final concentration of zinc ions and sulphuric acid formed were also tested.

The current efficiency of about 92% was obtained for 75% zinc ions conversion, at optimum condition mainly current density of 0.08 Amp./cm<sup>2</sup>, temperature of about 40 °C. The above current efficiency is similar to that reported in related studies.

**Key Words:** Electro wining of metals, Economic grounds, Carbon reduction of the oxide, Electrolytic reduction, Cathodic reaction, Current efficiencies.

## المقدمة :

أن فلز الخارصين . هو أحد عناصر المجموعة الانتقالية ضمن الزمرة 11B. في الجدول الدوري ذو وزن جزيئي (65.37) ويعتبر من الفلزات الفعالة نسبيا ألا أن مركباته تكون مستقرة [1]. لفلز الخارصين عدة استخدامات في الصناعة [1],[2] .

لا يوجد فلز الخارصين في الطبيعة بصورة حرة بل بهيئة خام كبريتيد الخارصين (Sphalerite) [ 2 ] يتم استخلاص الخارصين أما من الخامات الحاوية على مركباته أو من المخلفات المعدنية الناتجة من معامل تشكيل القوالب والخراطة وغيرها . [ 2 ] [ 3 ] .

هنالك طريقتان لاستخراج الخارصين من خامات معروفة على المستوى الصناعي الأولى تعرف بالطريقة التعدينية والثانية بالطريقة الكهروكيميائية [ 3 ] [ 4 ] .

يتم في الطريقة التعدينية تركيز الخامات الحاوية على الخارصين بمستوى واطئ الى حوالي 50-65% لكبريتيد الخارصين ومن ثم تحويله الى اوكسيد الخارصين بالتحميص وبعد ذلك يتم أختزال اوكسيد الخارصين بالكربون وأول أوكسيد الكربون بمعدل مقبول في درجات حرارية بين 1100-1300 C حيث يتم الحصول على الخارصين بهيئة بخار والذي يتم تكثيفه بسرعة للتقليل إلى أدنى حد ممكن من أكسدته بثاني أكسيد الكربون المتكون أثناء عملية الاختزال [ 3 ] [ 4 ] .

أن نسبة استرجاع الخارصين بهذه الطريقة تتراوح ما بين 90-95% وبالإمكان الحصول على خارصين نقي ألا أن الطاقة المستهلكة عالية وتبلغ 137,9 GJ/ ton [ 3 ] .

أما الطريقة الكهروكيميائية يتم فيها استخلاص حامضي لخام اوكسيد الخارصين بحامض الكبريتيك و منه ثم تنقية المحلول الناتج و إجراء عملية تحليل كهربائي له لترسيب الخارصين بهيئة صفائح على أقطاب كاثودية من الألمنيوم [ 3 ] ، [ 5 ] .

أن المادة الأولية الرئيسية المستخدمة من هذه الطريقة هي خام الخارصين المكلسن " Zinc calcine " و التي يتم الحصول عليها بواسطة التحميص للخام الحاوي على مركبات الخارصين [ 3 ] .

ان مرحلة التحلل الكهربائي يتم فيها استخراج فلز الخارصين من محلول كبريتات الخارصين النقية و من ثم صهره بهيئة ألواح [ 2 ] [ 3 ] .

تتم عملية التحلل الكهربائي باعتماد خلايا تحليل كهربائي ذات أقطاب انود من الرصاص و كاثود من الألمنيوم و بجهد تشغيلي بالمدى 3.7 – 3 فولت [ 4 ] [ 6 ] [ 7 ] .

إن التركيز الابتدائي لايون الخارصين في المحلول يختلف من مصنع لآخر اعتمادا علي عملية الاستخلاص الحامضي ، لذا نجد ان هنالك مصانع تعمل بتراكيز واطنة بحدود 110 – 135 g/L بينما تعمل مصانع اخرى

بتراكيز عالية بحدود 170 – 215 g/L وتبعاً لذلك تكون كثافة التيار المستخدمة متغيرة اعتماداً على تركيز الخارصين الابتدائي في المحلول وتتراوح ما بين  $0.03 - 0.1 \text{ Amp/cm}^2$  [ 2 ] [ 6 ] .  
أما درجة الحرارة المفضلة للعملية  $30 - 35^\circ \text{C}$  ويتم استخلاص الخارصين من المحلول الالكتروليتي في معظم المصانع بنسبة استخلاص أعلى من 50 % و بكفاءة تيار أعلى من 90 % و القدرة المستهلكة بحدود 4000 Kwh/ton.-Zn (14.4 GJ/ ton.) [ 5 ] [ 6 ] [ 8].

### المواد و طرائق العمل :

#### - المواد الكيماوية تشمل

- \* كبريتات الخارصين النقية ( 99 % ) - لتحضير محاليل كبريتات الخارصين المستخدمة في التجارب .
- \* كلوريد الامونيوم - لاستخدامه كعامل مساعد في عملية صهر الخارصين الناتج.

#### - الأجهزة و المعدات المستخدمة :

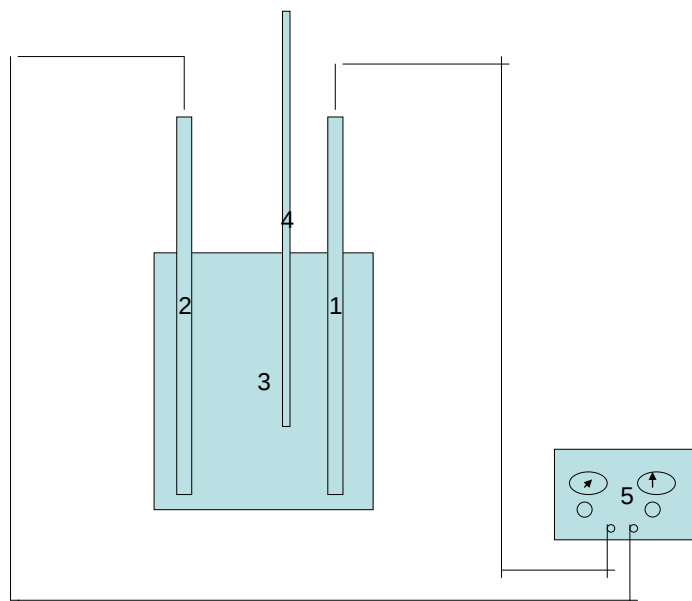
- \* خلية تحليل كهربائي مختبرية
- \* تتألف من وعاء زجاجي مثبت فيه قطب الكاثود المصنع من الألمنيوم ذو شكل صفائحي و بمساحة فعالة 83  $\text{cm}^2$  وقطب انود مصنع من صفيحة من الرصاص .
- \* محرار لقياس درجة الحرارة .
- \* زجاجيات لتحضير المحاليل و مناقلتها من مختلف الأنواع .
- \* مجهز قدرة تيار مستمر بالمواصفة التالية : فرق جهد من صفر إلى 35 فولت و تيار مستمر من صفر إلى 12 أمبير من شركة

Nippon Electric Co. Ltd. Model PAD 35 – 10 L

- \* فرن صهر .

Muffle furnace Carbolit, Furnace U.K. for temperature up to  $1100^\circ \text{C}$

- \* ميزان حساس



شكل رقم (١) مخطط توضيحي لمنظومة التحلل الكهروكيميائي

|   |             |   |             |
|---|-------------|---|-------------|
| 1 | قطب الأنود  | 4 | محرار       |
| 2 | قطب الكاثود | 5 | مجهز القدرة |
| 3 | حوض الخلية  |   |             |

### - طريقة العمل :

من المهم كمرحلة أولى تنظيف كافة أجزاء خلية التحلل والأدوات المختبرية المساندة وشطفها بالماء ألا أيوني. تحضير الأليكتروليت : يتم تحضيره بإذابة كمية محسوبة من كبريتات الخارصين بنقاوة 99% في ماء ألا أيوني لتحضير محلول كبريتات خارصين بحجم 500 ml وتركيز 121-123 gm./L لكل تجربة .

الاختبارات العملية : يتم نصب خلية التحلل الكهربائي مع مجمع الأقطاب ، ربط أسلاك التوصيل الكهربائي بين الخلية و مجهز القدرة ونصب المحرار لمراقبة درجة الحرارة أثناء التشغيل . ملئ الخلية بالمحلول الأليكتروليتي بحجم 500 ml وحسب التركيز المطلوب لكل تجربة ، مع ملاحظة أن تكون المسافة الفاصلة بين الأقطاب بحدود 3.5 cm و المساحة السطحية الفعالة للأقطاب وخاصة قطب الكاثود (قطب مهبط الالكترونات ) يجب أن تكون مغمورة بالمحلول و بحدود 83 cm<sup>2</sup> . تشغيل مجهز القدرة للحصول على تيار ثابت وبما يحقق كثافة التيار المطلوب تطبيقها على سطح قطب الكاثود . خلال مدة عملية التحلل الكهربائي وبفترات منتظمة يتم قراءة التيار ، فرق الجهد ودرجة الحرارة وتسجيلها . عند انتهاء الزمن المحسوب نظريا على أساس نسبة استخلاص الخارصين من مجمل كمية الخارصين في المحلول يتم إطفاء مجهز القدرة ورفع الأقطاب من حوض الخلية ، قياس حجم الأليكتروليت النهائي وأخذ نموذج منه لقياس تركيز

كبريتات الخارصين المتبقي وتركيز حامض الكبريتيك الناتج خلال عملية التحلل الكهربائي ، أما الخارصين المترسب على قطب الكاثود فيتم قشطه عن سطح القطب ، غسله بالماء ألا أيوني ، تجفيفه ووزنه ومن ثم إضافة مادة كلورد الخارصين إلى الخارصين المجفف الناتج و بنسبة 5% كمادة مساعدة للصهر ، وتنجز عملية الصهر بدرجة حرارة 650 درجة مئوية وتسجيل الوزن النهائي للخارصين الناتج ولكل تجربة .

## النتائج و المناقشة :

### 1- تأثير كثافة التيار على كفاءة التيار :

تلعب كثافة التيار دورا مهما في العمليات الكهروكيميائية حيث إنها تشير إلى معدل الإنتاج ، ويعتبر الحصول على أعلى معدل إنتاج بأفضل كفاءة تيار العامل الأساسي في تحديد كلفة استخلاص المعدن بالأسلوب الكهروكيميائية مقارنة بالطرق الأخرى .

أجريت عدة تجارب ثم فيها دراسة تأثير كثافة التيار على كفاءة التيار و ذلك باستخدام محلول نقي من كبريتات الخارصين بتركيز 300 g/l ( 121.5 gm Zn / l ) ونسبة استخلاص بمقدار 50% و النتائج مبينة في الجدول ( 1 ) أدناه :

جدول رقم (1)- يمثل تأثير كثافة التيار على كفاءة التيار

| ت | كثافة التيار<br>A/cm <sup>2</sup> | التيار<br>Amp. | فرق الجهد<br>Volt | قدرة التحلل<br>hr | تركيز ايون<br>الخارصين |                | درجة الحرارة<br>°C | كمية الخارصين<br>الناتج |               | تركيز<br>التيار<br>Amp/l | كفاءة<br>التيار<br>% |
|---|-----------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------------------------|----------------|--------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|----------------------|
|   |                                   |                |                   |                   | البدائي<br>g/l         | النهائي<br>g/l |                    | النظري<br>gm.           | العملي<br>gm. |                          |                      |
| 1 | 0.03                              | 2.5            | 4.0               | 10                | 121.5                  | 61.3           | 30                 | 30.5                    | 23.1          | 5                        | 75.7                 |
| 2 | 0.06                              | 5              | 4.6               | 5                 | 121.3                  | 63.1           | 34                 | 30.5                    | 28.1          | 10                       | 92                   |
| 3 | 0.08                              | 6.7            | 4.9               | 3.8               | 121.6                  | 60.7           | 40                 | 30.4                    | 28.5          | 13                       | 93.8                 |
| 4 | 0.1                               | 8.5            | 5.8               | 3                 | 121.5                  | 61.3           | 50                 | 31.1                    | 28.8          | 17                       | 92.6                 |
| 5 | 0.12                              | 10             | 5.6               | 2.5               | 122.0                  | 65.0           | 52                 | 30.5                    | 28.1          | 20                       | 92.2                 |

تشير النتائج إلى انه بزيادة كثافة التيار تزداد كفاءة التيار ابتداء بكثافة 0.03A/cm<sup>2</sup> وصولاً إلى كثافة تيار 0.08 A/cm<sup>2</sup> و بعد ذلك تبدأ كفاءة التيار بالانخفاض هذا من جهة و من جهة أخرى نجد انه في حالة استخدام كثافة تيار أعلى من 0.08 A/cm<sup>2</sup> فان درجة الحرارة تصبح أعلى من 45°C وهذا يتطلب إجراء عملية تبريد لغرض الحفاظ على درجة الحرارة اقل من 45 و هذا يمثل كلف إضافية من الجانب الاقتصادي وكذلك فان طبيعة الترسبات في كثافة التيار الأعلى تكون شجرية و تنمو بشكل أفقي و بسرعة باتجاه قطب

الرصااص مما سبب حدوث دائرة قصيرة short circuit أثناء عملية التحلل الكهربائي وهذا بدوره يؤدي إلى اضطراب ظروف التشغيل في حالة الانتقال إلى المستوى الصناعي .

و بناء على ما ذكر في أعلاه ثم اعتماد كثافة تيار بمقدار  $0.08 \text{ A/cm}^2$  كأفضل كثافة تيار للحصول على أفضل كفاءة تيار 93.8 ضمن حدود درجة حرارة ما بين  $40-45^\circ\text{C}$  و النتائج أعلاه تقع ضمن المديات التشغيلية لكثافة التيار الواردة في المصادر رقم [ 4 ] [ 6 ] [ 8].

## 2- تأثير التركيز الابتدائي على كفاءة التيار :

إن التركيز الابتدائي للمحلول الالكتروليتي تتحدد قيمته اعتمادا على تركيز الخارصين من الخام و الظروف التشغيلية المستخدمة في مرحلتي الاستخلاص الحامضي و التنقية اللتان تسبقان عملية التحلل الكهربائي ، لذلك أجريت مجموعة من التجارب تم فيها دراسة تأثير التركيز الابتدائي لكبريتات الخارصين في المحلول على كفاءة التيار و ذلك باستخدام كثافة تيار  $0.08 \text{ A/cm}^2$  و اعتماد نسبة استخلاص نظرية تقدر بـ ( 50 % ) ، و حجم محلول 500 مللتر لكل تجربة و تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول ( 2 ) أدناه :

جدول رقم (2)- تأثير تركيز كبريتات الخارصين الابتدائي على كفاءة التيار

| ت | التركيز الابتدائي<br>لكبريتات<br>الخارصين g/L | فرق<br>الجهد<br>Volt | تركيز<br>الحامض<br>النهائي<br>g/L | درجة حرارة<br>المحلول<br>$^\circ\text{C}$ | كمية الخارصين<br>النتيجة. gm |                  | كفاءة<br>التيار<br>% |
|---|-----------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------|
|   |                                               |                      |                                   |                                           | المحسوب<br>نظريا             | الناتج<br>الفعلي |                      |
| 1 | 450                                           | 5.1                  | 137                               | 38                                        | 45.57                        | 43.14            | 94.67                |
| 2 | 300                                           | 4.7                  | 98                                | 40                                        | 30.38                        | 28.52            | 93.8                 |
| 3 | 150                                           | 4.8                  | 52.4                              | 37                                        | 15.28                        | 14.12            | 92.8                 |

تشير النتائج إلى انه في حالة استخدام تراكيز عالية (  $450 \text{ g/L}$  ) من كبريتات الخارصين تكون كفاءة التيار أعلى نسبيا مما هو عليه في التراكيز الواطئة .

إن كفاءة التيار تكون أعلى من 92 % في حالة استخدام تراكيز ابتدائية تتراوح ما بين  $150 - 450 \text{ g/L}$  من كبريتات الخارصين لذا بالإمكان استخلاص فلز الخارصين بنسبة 50 % باعتماد تراكيز ابتدائية ضمن المدى المشار إليه أعلاه و بكفاءة عالية و النتائج أعلاه تقع ضمن المديات الواردة في المصادر [ 4 ] [ 6 ] ، إلا انه يفضل استخدام الحد الأعلى من المدى لكي يتم التداول مع اقل ما يمكن من حجوم السوائل في حالة التشغيل بأسلوب الوجبات مع ملاحظة إن ارتفاع تركيز الحامض في المحلول النهائي و الذي يتطلب إجراءات مشددة عند تصميم الخلايا و مناقلة المحاليل .

## 3- تأثير نسبة الاستخلاص على كفاءة التيار :

أن المستهدف من عمليات الاستخلاص بالأسلوب الكهروكيميائي هو الحصول على أعلى نسبة استخلاص للمعدن المطلوب من خاماته ، إلا إن هذا الأمر يتحدد بكفاءة التيار و بالتالي الطاقة المستهلكة للحصول على المعدن .

لقد أجريت عدة تجارب لدراسة تأثير نسبة الاستخلاص على كفاءة التيار وذلك باستخدام محلول لكبريتات الخارصين بتركيز 300 g/L و كثافة تيار  $0.08 \text{ A/cm}^2$  و حجم محلول 500 ml لكل تجربة و النتائج التي تم الحصول عليها مبينة في الجدول ادناه ( 3 )

جدول رقم (3)- تأثير نسبة الاستخلاص على كفاءة التيار

| ت | نسبة الاستخلاص % | زمن التحلل hr | فرق الجهد Volt | درجة الحرارة °C | تركيز الحامض النهائي g/l | كمية الخارصين الناتج gm | كفاءة التيار % |
|---|------------------|---------------|----------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|----------------|
|   |                  |               |                |                 |                          | النظري                  | الفعلي         |
| 1 | 50               | 3.83          | 4.8            | 40              | 98                       | 30.38                   | 28.52          |
| 2 | 60               | 4.6           | 4.7            | 40              | 110.5                    | 36.46                   | 34.25          |
| 3 | 75               | 5.76          | 4.6            | 38              | 135                      | 45.57                   | 42.0           |
| 4 | 90               | 6.9           | 4.5            | 37              | 158                      | 54.68                   | 46.0           |

تشير النتائج إلى إن كفاءة التيار تنخفض في حالة تجاوز نسبة استخلاص اعلى من 75 % ، إن سبب ذلك يعود الى الانخفاض بتركيز ايونات الخارصين في المحلول و زيادة الحامض ( ايونات الهيدروجين ) مما يؤدي الى تحرر غاز الهيدروجين بدلا من ترسب فلز الخارصين على قطب الكاثود ، لذلك لايفضل تجاوز نسبة استخلاص اكثر من 75 % للحفاظ على كفاءة تيار مقبولة و خاصة ان المحلول المنضب يعاد تدويره الى مرحلة استخلاص الخارصين المكلسن ( المرحلة السابقة لعملية التنقية و التحلل الكهربائي ) و بالتالي فليس هناك خسارة في المواد . و النتائج أعلاه تتفق مع ماورد في المصادر [ 5 ] [ 6 ] بان نسبة الاستخلاص تكون اعلى من 50% .

## 4 - تأثير نسبة كلوريد الامونيوم على كفاءة عملية الصهر :

يستخدم كلوريد الامونيوم كمساعد صهر في عملية صهر الخارصين الكاثودي لذلك اجريت مجموعة تجارب لتحديد افضل نسبة وزنية لكلوريد الامونيوم باعتماد درجة انصهار  $650^{\circ}\text{C}$  و لمدة ساعة واحدة و تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول رقم ( 4 ) ادناه :

و تشير النتائج الى ان افضل نسبة وزنية لكلوريد الامونيوم تقع ما بين % 5 – 10 تم فيها الحصول على نسبة استرجاع 87% .

جدول رقم (4)- تأثير نسبة كلوريد الأمونيوم على كفاءة عملية الصهر

| رقم التجربة | كمية الخارصين المستخدمة gm | كمية كلوريد الامونيوم gm | نسبة كلوريد الامونيوم % | كمية الخارصين الناتجة gm | نسبة الاسترجاع wt. % | الملاحظات |
|-------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|-----------|
| 1           | 5                          | بدون اضافة               | -                       | -                        | -                    | لم ينصهر  |
| 2           | 5                          | 0.25                     | 5                       | 4.36                     | 87.2                 |           |
| 3           | 5                          | 0.5                      | 10                      | 4.353                    | 87.06                |           |
| 4           | 5                          | 1.25                     | 25                      | 4.216                    | 84.32                |           |

## الاستنتاجات:

- 1 - إن استخدام كثافات تيار اعلى من  $0.08 \text{ A/cm}^2$  يؤدي الى انحدار كبير على كفاءة التيار اضافة الى الحرارة المتولدة و التي تزيد من تأثير الشوائب على عملية التحلل الكهربائي خاصة اذا كان المحلول غير نقي بالمستوى المطلوب مما يسبب تلوث الخارصين الناتج و ان ازالة هذا التأثير يتطلب استخدام منظومة تبريد لمحلول الخلية .
- 2 - إن أفضل نسبة استخلاص متحقق لفلز الخارصين تقع ضمن حدود % 75 و يجب عدم تجاوز هذه النسبة لان ذلك يؤدي الى انحدار كبير في كفاءة التيار بسبب تحرر غاز الهيدروجين المنافس لترسيب الخارصين على قطب الكاثود .
- 3 - يفضل أن لا يتجاوز تركيز الحامض النهائي في المحلول بعد انتهاء عملية التحلل الكهربائي  $135 \text{ g/l}$  حيث ان التركيز الاعلى يؤدي الى زيادة سرعة تحرر الهيدروجين و زيادة سرعة تاكل قطب الانود .

## المصادر :

- [1] R.C. Weast et.al. CRC Hand book of chemistry and physics, CRC, press-Inc. USA 1981.
- [2] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, .5<sup>th</sup> Edition, Wiley Interscience Pub., New York vol. 24 (2004)
- [3] S.W.K Morgan ,Zinc & its alloys and Compounds, 1985 . P . 32 & P 103.
- [4] A. T. Kuhn. Industrial Electrochemical processes, 1971.
- [5] John C. Davis , chemical Engineering, 62, March 5. 1973.
- [6] Fumio Hine ,Electrode processes and Electrochemical Engineering, 1985, P-228.
- [7] A. Hamble, The Encyclopedia of Electrochemistry , Chapman and Hall ,Ltd London (1964 ), P-1180
- [8] M.Kalbasi et al., "Optimization of Energy and Production process Modeling of Zinc " , World Applied Sciences Journal 11(2) pp.228-234 , 2010