

## بررسی عوامل موثر بر کیفیت ریز ساختاری و سطحی رسوب آهن به روش احیای الکتریکی

بهنام حسن پورمحمی آبادی<sup>۱\*</sup>، ابولقاسم نورمحمدی<sup>۲</sup>، سیدامیرحسین امامی<sup>۳</sup>، محمدحسین حسین زاده<sup>۴</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، مربی موسسه آموزش عالی کار رفسنجان، کرمان، ایران

۲- استادیار گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۴- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، هیئت علمی موسسه آموزش عالی کار رفسنجان، کرمان، ایران

\* Behnam.hasanpor@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۲۱، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۴/۰۲)

### چکیده

احیای الکتریکی آهن از محلول های سولفاتی به منظور خالص سازی و بهبود کیفیت سطحی و ریز ساختاری محصول به دست آمده از فرآیند الکترولیز انجام شد. محصول این فرآیند، پودر یا رسوب آهن بوده که در صنایع متالورژی پودر و در کاربردهای پیشرفته فناوری نظیر آلیاژهای پیشرفته مغناطیسی نرم کاربرد دارد. در تحقیق حاضر برای تولید یک محصول با کیفیت بر روی سطح کاتد به بررسی یک سری از عوامل تاثیر گذار پرداخته شد، با بررسی بر روی رسوب آهنی تولید شده مشاهده شد که ماده افزودنی گوار از رشد غده‌ای و غیر هم سطح رسوب آهنی بر روی سطح کاتد جلوگیری می‌کند، و باعث عدم ریزش این رسوب از سطح کاتد می‌شود. نتایج مطالعاتی ریز ساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که سه عامل دما، pH، غلظت اولیه آهن، علاوه بر تاثیر داشتن بر روی کیفیت رسوب آهنی بیشترین تاثیر را بر روی ریز ساختار آن بر سطح کاتد دارند، به نحوی که افزایش هر یک از این عوامل منجر به تولید ریز ساختاری درشت دانه همراه با تخلخل زیادتر می‌شود.

### واژه‌های کلیدی:

احیای الکتریکی، مواد افزودنی، رسوب آهن، ریز ساختار.

### ۱- مقدمه

کانی‌های مس حاوی پیریت) یکی از منابع مهم تولید آلودگی معادن به شمار می‌آید. آهن موجود در این محلول‌ها می‌تواند به صورت یون فریک در آمده که توانایی حل بسیاری از فلزات سنگین را دارد و از طرفی با وارد شدن به آب‌های زیر زمینی یا رودخانه‌ها ایجاد رسوبات ضخیمی از هیدروکسیدهای آهن تولید می‌شود که بر روی اکوسیستم تاثیر منفی قابل ملاحظه‌ای دارند [۳].

امروزه توسعه هر کشور را می‌توان با میزان تولید صنایع فولاد آن سنجید. عمده تولید آهن توسط کوره بلند بوده که میزان ۶۵ درصد از تولید کل آهن در دنیا با این روش انجام می‌شود. با این وجود میزان آلاینده‌گی ناشی از تولید گازهای گلخانه‌ای و دی اکسید گوگرد همواره جایگزین نمودن یک روش جدید را اجتناب ناپذیر ساخته است [۱-۲].

آهن موجود در پساب‌ها و محلول‌های لیچینگ (عمدتا لیچینگ

اتمفسر گاز بی اثر آرگون برای خشک کردن محصول آهنی استفاده شد.

کاتد و آند مورد استفاده در این تحقیق به ترتیب ورق استیل 316-L و آلیاژ سرب آنتیموان [۴-۶]، دستگاه رکتیفایر مدل ZCM 761 برای کنترل پتانسیل و جریان، سلول شیشه ای ۲/۵ لیتری پیرکس به عنوان سلول الکترولیز، pH متر مدل Mettler، و همزن مغناطیسی مدل Heidolph نیز برای کنترل دور همزنی و دما استفاده شد. همچنین از یک دستگاه آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) جهت انجام آزمایش های عیار بر روی نمونه های تولید شده استفاده گردید و از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CAMBRIDGE برای انجام مطالعات ریز ساختاری نیز استفاده شد.

با توجه به احیای یون هیدروژن در خلال عملیات الکترولیز و تاثیر یون هیدروژن بر تخلخل آهن تولید شده با افزودن اسید سولفوریک به محلول به بررسی pH در طول عملیات پرداخته شد و تاثیر دما بر روی کیفیت آهن تولید شده بر روی سطح کاتد در دو دمای ۲۵ و ۶۰°C مورد بررسی قرار گرفت، سپس با انجام آزمایش های الکترولیز چند مرحله ای، و با در نظر گرفتن pH ثابت و متغیر در غلظت های ۵ و ۲۵ گرم بر لیتر محصول تولید شده بر روی سطح کاتد استیل در دو دمای ۲۵ و ۶۰°C مورد بررسی ریز ساختاری قرار گرفت [۲-۸].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر pH

با توجه به نتایج آزمایش های الکترولیز، و از آن جائیکه آهن در pH های بالاتر به صورت هیدروکسید راسب می شود، لذا حد بالای افزایش pH بین ۲/۵ تا ۳ می باشد. همچنین یون هیدروژن رقیب آهن محسوب می شود و با افزایش pH غلظت یون  $H^+$  در محلول کاهش می یابد، لذا شکل (۱) مطابق با روابط (۱)، (۲)، (۳) می باشد، که در آن محدوده ای از pH را نشان می دهد. این نمودار معروف به نمودار پوربه آهن می باشد.



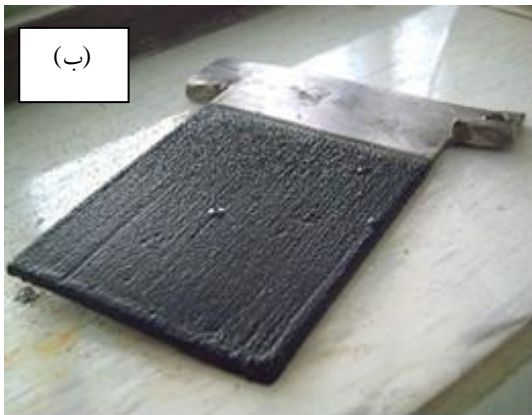
روش مورد استفاده در این تحقیقات استخراج آهن به روش احیای الکتریکی می باشد. محصول این روش آهن خالصی بوده که از کیفیت مناسبی برخوردار می باشد و می تواند خسته های آهنی یا پودر آهن باشد که بسته به شرایط انجام آزمایش می توان نوع محصول را تعیین نمود. آهن تولید شده توسط احیای الکتریکی با توجه به اهمیت آهن در فرآیندهای متالورژیکی و خواص برتر این فلز، کاربردهای فراوانی به آن داده است ( نظیر کاربرد در ساخت مواد مغناطیسی نرم).

در این تحقیق آزمایش هایی بر روی احیای الکتریکی آهن با استفاده از الکترولیز انجام گرفت و سپس به بررسی پارامترهای موثر بر کیفیت سطحی و ریز ساختاری محصول آهن تولید شده بر روی سطح کاتد پرداخته شد [۴-۵].

### ۲- مواد و روش تحقیق

انتخاب یک آند آهنی با خلوص بالا به عنوان روش اول در نظر گرفته شد اما به علت سرعت بسیار پایین واکنش و تولید آهن فریک در اثر مدت زمان طولانی و همچنین ریزش آهن از سطح کاتد به ته سلول که موجب تولید پودر آهن آبدار می شد، از مکانیزم دوم یعنی از پودر سولفات آهن (۲) هفت آبه که منبع تولید آهن با فرمول شیمیایی  $(FeSO_4 \cdot 7 H_2O)$  می باشد برای تولید محصول آهنی (رسوب آهن) استفاده شد. همچنین از محلول اسید سولفوریک ۹۵ تا ۹۷ درصد به عنوان الکترولیت استفاده شد. همچنین برای اولین بار جهت یک دست نمودن سطح آهن تشکیل شده بر ورقه کاتد و جلوگیری از رشد دندریتی و تاثیر آن بر مورفولوژی محصول تولیدی بر سطح کاتد از پودر گوار با ترکیب  $(C_6H_{12}O_6)_n$  به عنوان ماده افزودنی استفاده شد.

ماده افزودنی گوار پیش از این در فرآیند احیای الکتریکی مس مورد استفاده قرار گرفته است. اما تا آنجا که بررسی ما نشان می دهد اثر این افزودنی بر احیای الکتریکی آهن بررسی نشده است. همچنین به علت تمایل بالای محصول آهن تولید شده بر سطح کاتد به اکسید شدن و حفاظت نمونه ها از جذب رطوبت، از

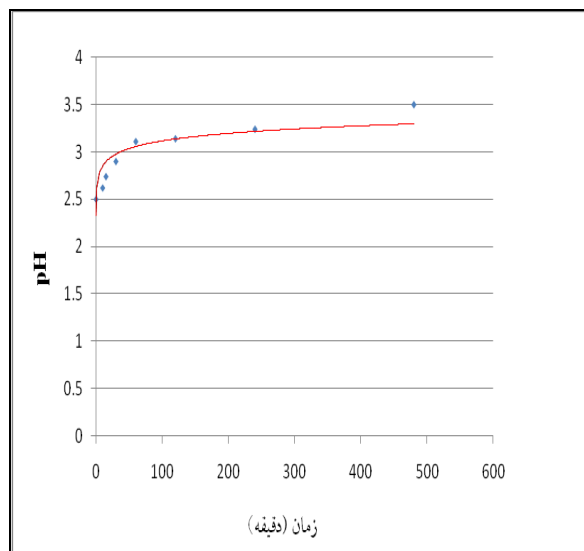


با کاهش یون  $\text{H}^+$  یون های فرو بیشتری احیا خواهند شد و از طرفی کاهش یون  $\text{H}^+$  و احیای کمتر یون هیدروژن موجب تخلخل کمتر نمونه می گردد، که در شکل (الف) pH ۳ و (ب) pH ۱ تاثیر

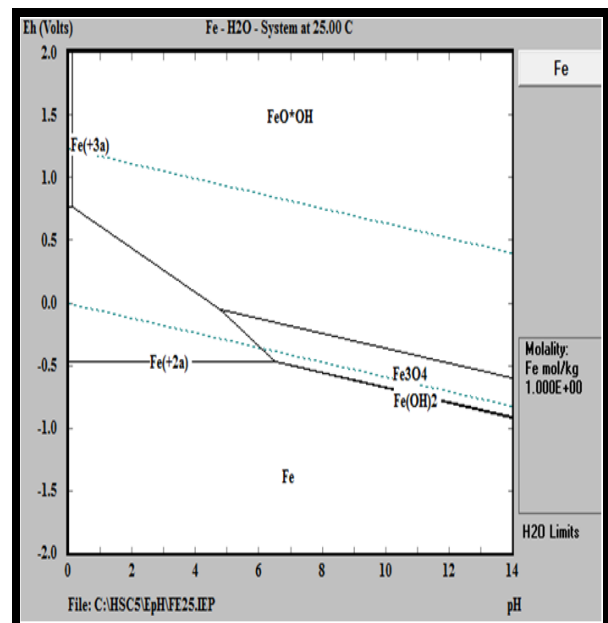
بر روی ساختار رسوب آهن تولید شده مشاهده می گردد. همان طور که مشاهده می شود. در واقع خارج شدن pH از حالت بهینه منجر به تولید هیدراکسید در سطح خسته می شود، که این ویژگی به صورت تخلخل های نسبتا ریز همراه می باشد. تغییرات pH نسبت به زمان نیز در شکل (۳) نشان می دهد که در شروع الکترولیز pH کاهش می یابد اما با گذشت زمان تقریبا ثابت می شود. در واقع در شروع واکنش به علت مشکل در جوانه زایی آهن، بیشتر احیای هیدروژن غالب است و با جوانه زنی آهن بر سطح کاتد فرآیند احیا را تحت تر صورت گرفته و هیدروژن کمتر آزاد خواهد شد، که در نتیجه آن pH به مقدار ثابتی نزدیک می شود.

شکل (۲): (الف): رسوب تولید شده در pH ۳، (ب): رسوب تولید شده در

pH



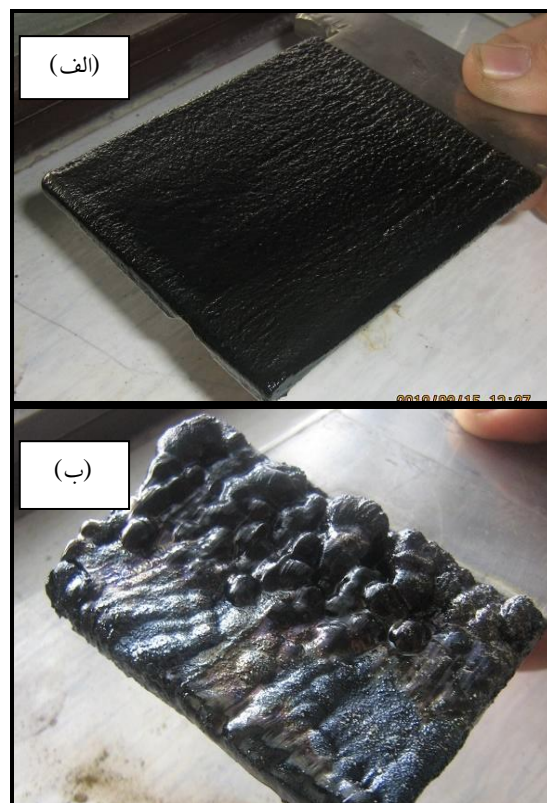
شکل (۳): تاثیر pH در زمان های مختلف



شکل (۱): نمودار پوربه آهن (ترسیم شده توسط نرم افزار HCS)

## ۳-۲- افزودنی گوار

با توجه به ریزش رسوب آهن بر روی سطح کاتد و اینکه این محصول بر روی کاتد از استحکام مناسبی برخوردار نبود برای اولین بار از ماده معدنی گوار استفاده شد. با استفاده از این ماده علاوه بر چسبندگی، رشد محصول آهنی بر روی کاتد نیز منظم تر شد و رسوب در هر دو طرف سطح کاتد با سرعت یکسان و با ضخامتی در حدود ۰/۷۵ سانتی متر تشکیل شد. شکل (۴) تاثیر عدم استفاده از گوار (الف) و استفاده از گوار (ب) بر تولید یک رسوب آهن خالص را نشان می‌دهد. عدم استفاده از گوار علاوه بر کاهش یک دستی و چسبندگی از رشد غده‌ای در آن نیز به شدت می‌کاهد [۸-۹]. همچنین پس از خشک کردن رسوب (محصول آهنی بر سطح کاتد) با انجام آزمایش XRF مشخص شد که تغییری در عیار محصول حاصل نشده است.

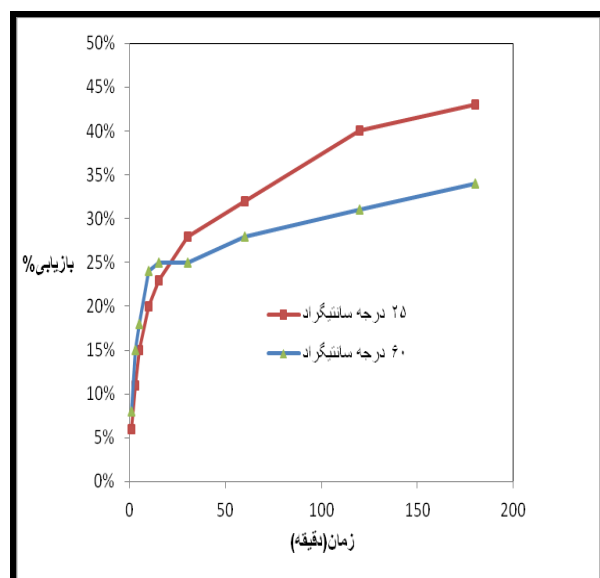


شکل (۴): (الف): عدم استفاده از گوار، (ب): استفاده از گوار؛ در

تولید رسوب آهن بر سطح کاتد

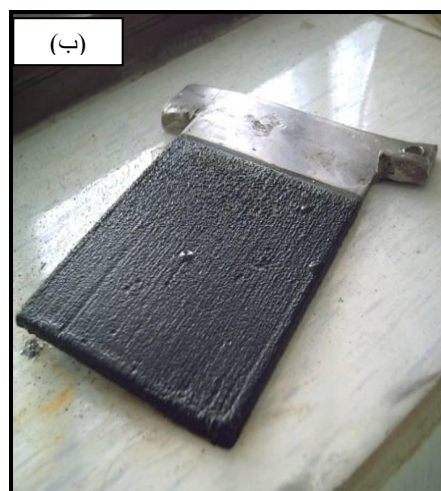
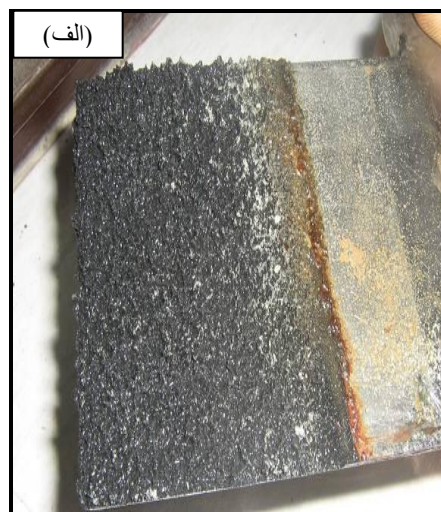
## ۳-۳- اثر دما

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، نمودار تاثیر دما با افزایش زمان بر میزان بازیابی آهن بررسی شده است. در زمان های اولیه، سرعت بازیابی برای هر دو دمای ۲۵°C و ۶۰°C زیاد است ولی پس از گذشت حدوداً ۲۰ دقیقه با کاهش سرعت بازیابی رو برو می‌باشیم. از طرف دیگر پس از این زمان سرعت بازیابی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بالاتر از ۶۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. علت این امر در واقع تاثیر درجه حرارت بر تولید یون فریک است. افزایش درجه حرارت موجب می‌شود تا یون فریک بیشتری تولید شود که این یون فریک با احیای مجدد در کاتد به یون فرو تبدیل می‌گردد و موجب ایجاد چرخه آهن در سلول می‌شود [۲]، لذا با افزایش درجه حرارت و افزایش میزان یون فریک، بازیابی بتدریج سرعت کمتری را نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتیگراد پیدا می‌کند. از طرفی افزایش میزان یون فریک و احیای آن موجب ناصافی و رشد دندردینی آهن بر سطح کاتد می‌شود، البته محصول بدست آمده دارای حفره‌های ریز بر روی سطح کاتد می‌باشد، که در شکل (۶) دمای محیط (الف) و دمای ۶۰ درجه سانتیگراد (ب) مشاهده می‌شود [۸ و ۱۰-۱۱].

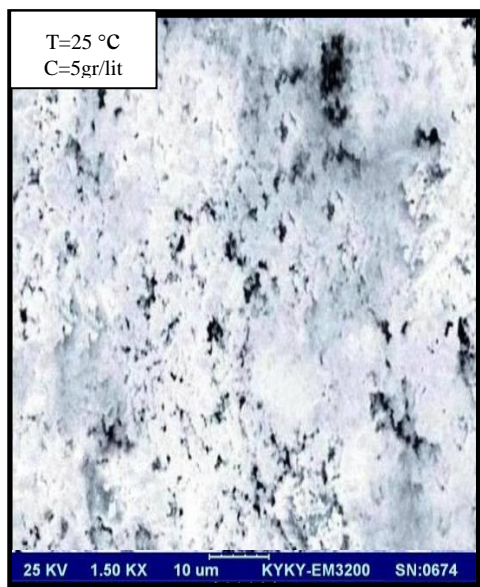


شکل (۵): تاثیر دما بر میزان بازیابی در زمان های مختلف

الکترونی روبشی (SEM) در شکل (۷) در دمای ۲۵°C نشان می دهد که یک ساختار ظریف تر نسبت به شکل (۸) تولید می شود. در واقع با استفاده از تصاویر تولید شده می توان دریافت که افزایش دما باعث درشت شدن ذرات آهن بر سطح کاتد می شود، این بدان معنی است افزایش دما باعث تشدید سرعت واکنش الکترولیز بین آند و کاتد می شود، در جایی که pH ثابت است دما نقش اصلی را برای تولید رسوب ایفا می کند [۱۰ و ۲]. رسوب حرارتی معمولاً ناپایدار بوده و باعث تخلخل در ریز ساختار رسوب تولید شده میشود. همچنین با افزایش درجه حرارت عملاً بسیاری از نمک های فلزی که با افزایش غلظت در الکترولیت به وجود آمده اند سریعتر رسوب می کنند و موجب ناخالص شدن رسوب تولیدی نیز می شوند [۶]. افزایش غلظت آهن منجر به افزایش بازیابی آهن تا حد مشخصی می شود، در این حالت بحث محلول فوق اشباع پیش می آید که سطح الکتروود نیز از یون های فلزی اشباع می شود و این اشباع شدن منجر به کاهش بازیابی آهن و ریزش آهن از سطح کاتد که نتیجه آن تولید رسوب با ریز ساختار نامناسب با تخلخل زیاد می شود [۲ و ۱۰-۱۱].



شکل (۶): تاثیر دما بر روی شکل ظاهری رسوب آهن بر سطح کاتد (الف): دمای ۲۵°C و (ب): دمای ۶۰°C



شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط SEM نمونه مربوط به تاثیر دما بر روی رسوب آهن در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

### ۳-۴- بررسی ریز ساختاری رسوب آهن

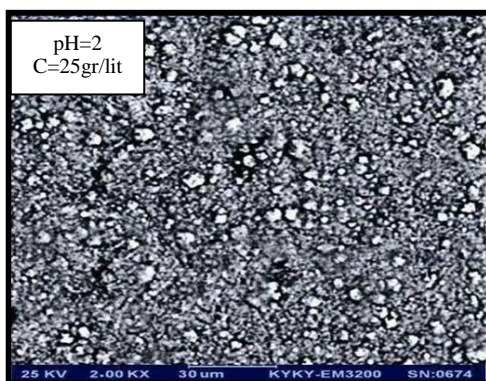
#### ۳-۴-۱- تاثیر دما و غلظت

شکل (۷) و (۸) به ترتیب مربوط به غلظت اولیه آهن ۵ و ۲۵ گرم بر لیتر آهن می باشد. pH آزمایش برابر با ۲ و همزنی نیز در داخل سلول با استفاده از یک مگنت مغناطیسی سفید رنگ انجام شده است، و مقدار ۰/۷۵ گرم گوار برای چسبندگی رسوب به سطح کاتد به الکترولیت سولفاتی اضافه شد. ولتاژ نیز بر روی ۲/۵ ولت مطابق با شرایط بهینه به دست آمده از انجام آزمایش های ولتاژ می باشد. تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ

افزایش باشد، سینتیک انجام واکنش آهسته تر می شود و جوانه های تشکیل شده فرصت کافی برای درشت شدن را دارند و رسوب تولید شده درشت دانه تر می شود که جدایش آن از سطح کاتد آسانتر می شود. [۲ و ۴ و ۶-۷ و ۱۰]



شکل (۹): تصویر تهیه شده توسط SEM از رسوب آهن تولید شده در غلظت ۵ گرم بر لیتر در pH ۱



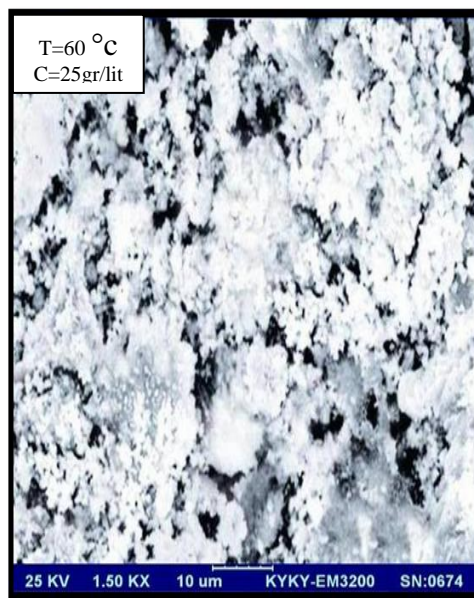
شکل (۱۰): تصویر تهیه شده توسط SEM از رسوب آهن تولید شده در غلظت ۲۵ گرم بر لیتر در pH ۲

#### ۴- نتیجه گیری

به طور کلی دستاوردهای این تحقیق عبارتند از:

۱- بررسی حاضر نشان داد که در فرآیند احیای الکتریکی آهن در محلول های اسیدی حاوی سولفات آهن کنترل و انتخاب pH بهینه یک عامل مهم در تولید رسوب با کیفیت بر سطح کاتد می باشد.

۲- مشخص شد که ماده افزودنی گوار علاوه بر تولید رسوب با کیفیت بر روی سطح کاتد می تواند کمترین تاثیر را بر روی



شکل (۸): تصویر تهیه شده توسط SEM نمونه مربوط به تاثیر دما بر روی رسوب آهن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد

#### ۳-۴- دو تاثیر pH و غلظت

شکل (۹) مربوط به غلظت اولیه ۵ گرم بر لیتر و شکل (۱۰) مربوط به غلظت اولیه ۲۵ گرم بر لیتر می باشد. دمای آزمایش در دو آزمایش ۲۵ درجه سانتیگراد و pH در غلظت ۵ گرم بر لیتر برابر با ۱ و در غلظت ۲۵ گرم بر لیتر برابر با ۲ می باشد. تصاویر SEM نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه آهن، اندازه ذرات تشکیل شده بزرگتر می شود. در واقع با افزایش همزمان pH و غلظت ریز ساختار تولید شده دارای یک سری حفره های ریزی می شود. البته در این آزمایش ۰/۷۵ گرم گوار نیز استفاده شد. دور همزنی نیز در ابتدای آزمایش ۱۰۰ rpm و بعد از مدت ۲ دقیقه کاهش یافت و در نهایت به صفر رسید. وجود دو موضوع می تواند در این امر دخیل باشد، اولاً pH عامل مهمی در رسوب گذاری بوده و در رسوب دهی برای مواد مختلف pH می بایست به صورت بهینه انتخاب شود، در این حالت زمانی که pH از حالت بهینه خود خارج شود، رسوب تولیدی به صورت هیدراکسید ظاهر می شود که هیدراکسیدهای فلزی به خصوص هیدراکسیدهای آهن ژلاتینی بوده و بسیار آهسته رسوب می کنند. ثانیاً وقتی که غلظت محلول نیز همسو با pH در حال

- [11] R. D. G. Pike, H. West. L. V. Steck., R. Cummins, & B. P. Little, , "Electrolytic iron from sulfideores", Trans AIMS, Vol. 30 P. 311, 1930.

عیار رسوب آهن در فرآیند الکترولیز داشته باشد، و این ماده می تواند علاوه بر الکترولیز مس در الکترولیز آهن نیز کاربرد داشته باشد.

۳- افزایش دما موجب تخلخل کیفی و ریز ساختاری محصول آهن تولید شده بر روی سطح کاتد می شود.

## ۵- مراجع

- [۱] و. ژاک مترجم گک. ایروانلو، "محیط زیست" تهران، شرکت انتشارات علمی و فرهنگی، ص ۲۹، ۱۳۷۰.
- [۲] وقار، رامز، "هیدرومتالورژی"، شرکت ملی صنایع مس ایران ۱۳۷۸.
- [3] A. NiKola, H. Eichberger, "LowCo2 emissiron steel making as well as titania slag production" , Menrl Engneyring, Vol.20, pp.854-861,2007.
- [4] E. Mostada. J. RoandThonstad, "Electrowinning of iron from sulphate solutions", Hydrometallurgy, Vol.90, PP.213-220, 2008.
- [5] B .Yuan, O. E kongstein & G. M. Haarberg, "Electrowining of Iron in Aqueous Alkalin Solution Using a Rotating cathode", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 156, p.164,2008.
- [6] M .Holm, T. J. O keefe, "Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes "Minerals Engineering, Vol. 13, pp. 193-200, 2000.
- [۷] روزنکوئیست، ترکل، م. کرمی نژاد، "اصول متالورژی استخراجی" دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.
- [8] S .Jin, E .Ghali ., "effect of some Aromatic Nitro compou- nds on the passivation of copper Anodes during Electrorefining ", jornal of Applied Electrochemistry , Vol. 21, pp. 247-254, 1991.
- [9] S. Jin, H. Djellab. & E. Ghali ., " Effect of Some Amino Acide chelating Agents on passivation of Copper Anodes in Copper Sulfate /sulfuric Acide Electrolyte " hydrometallurgy , Vol. 24, pp. 53-65,1990.
- [۱۰] حبشی، فتحی، شفائی، سیدضیا، عبدالهی، محمود، "هیدرومتالورژی" دانشگاه صنعتی شاهرود.