

## تولید اکسید مس به روش الکتروشیمیایی

محمد شیخ شاب بافقی، محمدرضا افشارمقدم و احسان علوی

**چکیده:** روش الکتروشیمیایی تولید اکسید مس (I) مبتنی بر انحلال آندی مس فلزی در الکترولیت آبی حاوی یون کلرید و تشکیل کمپلکس‌های کلریدی مس و سپس هیدراته شدن آنها توسط یونهای هیدروکسیل ناشی از آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد می‌باشد و نتیجه واکنش شیمیایی هیدراتاسیون، تشکیل اکسید مس (I) است. در این پژوهش تأثیر متغیرهای موثر بر الکترولیز شامل غلظت دی کرومات پتاسیم به عنوان افزودنی، بازیسیته محلول، غلظت کلرور سدیم، دانسیته جریان و دما بر دو شاخص مهم الکترولیز، یعنی راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. بر این اساس شرایط بهینه به شرح زیر به دست آمده است:  
 $NaOH = 0.5 \text{ g/l}$ ,  $K_2Cr_2O_7 = 0.1 \text{ g/l}$ ,  $90.0 \text{ Am}^{-2}$  دانسیته جریان،  $NaCl = 240 \text{ g/l}$ ,  $75-80^\circ\text{C}$  دما

**واژه‌های کلیدی:** الکترولیز، ممانعت کننده، انحلال آندی، پایدارسازی، راندمان جریان، اکسیدمس

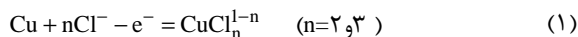
### ۱. مقدمه

مس است. رسوب حاصل از الکترولیز جهت زدودن کلرید با آب شستشو و با محلول پایدار ساز تثبیت و سپس تحت خلاء نسبی خشک می‌شود. خلوص محصول نهایی به حدود ۹۷ درصد  $Cu_2O$  می‌رسد.

برای جلوگیری از آلوده شدن محصول با پودر مس اسفنجی در طی الکترولیز، استفاده از بعضی افزودنی‌ها مانند نیترات سدیم، دی کرومات سدیم و گلوکونات سدیم ضروری است.

با توجه به دیاگرام پوربه (Eh-pH) مربوط به سیستم سه تایی  $Cu-Cl-H_2O$ ، در غلظت‌های بالای نمک طعام شاهد پایداری کمپلکس محلول  $CuCl_n^{1-n}$  ( $n=2$  و  $3$ ) در pH بالای ۸ می‌باشیم، در حالی که در pH های پایین‌تر کلرید نامحلول  $CuCl$  پایدار است و به منظور جلوگیری از آلوده شدن محصول به کلر pH کاری بالای ۸ و عملاً حدود ۹-۱۱ تنظیم می‌شود [۲].

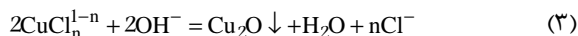
برای توصیف تشکیل پودر اکسید مس حین الکترولیز در محلول قلیایی غنی از نمک طعام، از مکانیسم انحلال آندی و سپس رسوب‌دهی توسط هیدراته‌شدن (هیدرولیز) استفاده می‌شود. واکنش اساسی آندی شامل انحلال آندی مس می‌باشد:



واکنش اساسی کاتدی شامل آزاد شدن هیدروژن می‌باشد:



واکنش شیمیایی شامل هیدراته‌شدن و تشکیل رسوب می‌باشد:



امروزه روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای تولید اکسید فلزات مختلف، نظیر  $Ag_2O$ ،  $Ti_2O_3$ ،  $ZnO$ ،  $Cu_2O$  مورد توجه قرار گرفته است، این روش خصوصاً برای تولید اکسید مس به واسطه مراحل کوتاه تولید، هزینه کمتر، راهبری آسان‌تر، انعطاف‌پذیری در کنترل متغیرها، تولید بیشتر و کیفیت بالاتر محصول، برای تولید در مقیاس انبوه در بین روش‌های دیگر مناسب‌تر است [۱ و ۲].

از اکسید مس (I) در صنایع کشاورزی به عنوان ضد قارچ و در صنایع رنگ به عنوان ماده زیست‌کش در رنگ بدنه کشتیها استفاده می‌شود [۳]. اکسید مس (I) در صنایع سرامیک به عنوان رنگ دهنده مصرف می‌شود. همچنین، به عنوان کاتالیزور در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی کاربرد دارد. اخیراً به واسطه خاصیت نیمه هادی اکسید مس (I)، از آن در ساخت سلول‌های خورشیدی ارزان قیمت استفاده شده است [۴].

روش الکتروشیمیایی تولید اکسید مس مبتنی بر الکترولیز محلول آبی نمک طعام با افزودن سود می‌باشد. در این روش، آند از جنس

تاریخ وصول: ۸۵/۷/۱۵

تاریخ تصویب: ۸۵/۹/۲۰

دکتر محمد شیخ‌شاب بافقی، دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، mbafghi@iust.ac.ir

محمدرضا افشارمقدم، دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، mrafshar@iust.ac.ir

احسان علوی، فارغ‌التحصیل کارشناسی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشجوی کارشناسی ارشد MBA، دانشگاه کارلتون، اتاوا، کانادا، ealavi@connect.carleton.ca

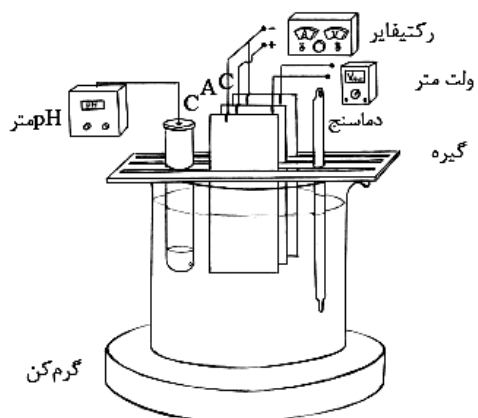
## ۲. آزمایشهای انجام شده

### ۲-۱. مواد اولیه

جنس آند و کاتد از تسمه نازک مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد انتخاب شد. عرض این تسمه‌های ۴۱/۵ mm و ضخامت آنها ۱ mm است. حجم محلول الکترولیت در کلیه آزمایش‌ها ثابت و برابر  $500 \text{ cm}^3$  بوده و محلول الکترولیت غنی از NaCl (۲۴۰-۲۲۰ g/l) می‌باشد که برای تنظیم pH به الکترولیت NaOH افزوده و به عنوان ماده افزودنی از دی‌کرومات پتاسیم  $0.1 \text{ g/l}$  استفاده می‌شود.

### ۲-۲. تجهیزات مورد استفاده و روش آزمایش

سلول الکترولیز شامل یک بشر  $500 \text{ cm}^3$ ، آند و کاتدمسی به صورت تسمه می‌باشد، که در شکل ۱ نشان داده شده است. در این سلول از یک آند در وسط و دو کاتد در طرفین آن جهت حصول خوردگی یکنواخت در سطح آند استفاده شد. راندمان جریان با ثبت کاهش وزن آند بعد از الکترولیز و مقایسه با کاهش وزن تئوری (مطابق قانون فاراد) بر اساس درصد بیان شده و مصرف ویژه انرژی عبارت از انرژی مصرفی بر حسب کیلووات ساعت برای تولید یک کیلوگرم  $\text{Cu}_2\text{O}$  می‌باشد.



شکل ۱. شکل شماتیک سلول

مقدار  $\text{Cu}_2\text{O}$  تولید شده از روی کاهش وزن آند محاسبه می‌شود. فاصله آند از کاتد برابر ۲۴ mm مدت زمان انجام الکترولیز در کلیه آزمایش‌ها ثابت و برابر ۳۰ دقیقه بوده است. در خلال الکترولیز مقادیر ولتاژ، pH و دما هر یک دقیقه یکبار ثبت گردید و در انتها میانگین ولتاژهای ثبت شده به عنوان ولتاژ کاری متوسط سلول منظور گردید.

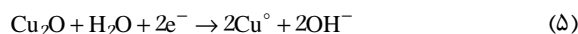
با اتمام زمان الکترولیز، جریان قطع و آند و کاتد در داخل محلول شستشو می‌شوند. سپس آند با پارچه‌ای نرم بطور کامل از رسوبات چسبنده باقیمانده تمیز و با آب مقطر شسته و با سشوار خشک و توسط ترازوی دیجیتال توزین می‌گردید و کاهش وزن برای محاسبه راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی بدست می‌آمد.

بنابراین واکنش کلی سلول، حاصل جمع معادلات ۱ تا ۳ می‌باشد:



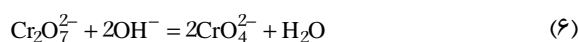
یونهای هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) برای تشکیل  $\text{Cu}_2\text{O}$  مورد نیاز می‌باشند. در این راستا افزودن NaOH به عنوان ماده افزودنی در محلول الکترولیت، موجب افزایش بازبسته محلول، یعنی افزایش غلظت یون هیدروکسیل شده و pH کاری را به اندازه کافی به دور از منطقه پایداری  $\text{CuCl}$ ، که تقریباً از  $\text{pH}=8$  به پایین شروع می‌شود، منتقل می‌کند.

بر طبق واکنش شیمیایی اصلی (واکنش ۳)، یونهای هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) در واکنش کاتدی تولید شده و با مهاجرت، نفوذ و همرفت به قسمت آندی می‌رسند. برای جلوگیری از احیاء  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مس فلزی افزودنی‌هایی مانند دی‌کرومات پتاسیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. واکنش احیاء  $\text{Cu}_2\text{O}$  چنین است:

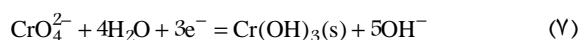


دی‌کرومات پتاسیم به عنوان ممانعت کننده یا باز دارنده توانایی جلوگیری از انجام واکنش احیاء  $\text{Cu}_2\text{O}$  به پودر مس فلزی در کاتد (واکنش ۵) را دارد [۲].

مکانیسم ممانعت کنندگی به این صورت است که در ابتدا یونهای دی‌کرومات در محلول بازی به طور جزئی به آنیونهای کرومات تجزیه می‌شوند:



سپس یونهای کرومات در کاتد به صورت زیر احیاء می‌شوند:

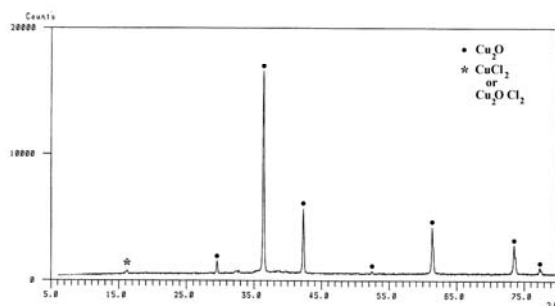


هیدروکسید نامحلول تشکیل شده به صورت لایه نازکی روی کاتد را می‌پوشاند، این لایه هادی الکتریسیته است. بنابراین واکنش کاتدی آزاد شدن هیدروژن همچنان ادامه پیدا می‌کند در حالی که از احیاء  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مس فلزی ممانعت می‌شود.

از نظر شرایط بهینه، مقادیر مختلفی برای دانسیته جریان و غلظت NaOH در گزارش‌های تحقیقات سایرین [۲ و ۵] ارائه شده است که این اختلاف‌ها می‌تواند ناشی از تفاوت در طراحی سلولها، شکل و ابعاد الکترودها و تغییر در هیدرودینامیک الکترولیت در حین دوره‌های الکترولیز باشد [۶].

در مطالعه فرآیند الکترولیز در پژوهش حاضر، به بررسی تغییرات دو شاخص مهم یعنی تغییرات راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی پرداخته شده و با هدف دستیابی به شرایط بهینه کاری، تأثیر عواملی چون دانسیته جریان آندی، غلظت نمک طعام، بازبسته محلول الکترولیت، دما و استفاده از افزودنی دی‌کرومات پتاسیم بر این دو شاخص اصلی بررسی شده است.

همانطور که اشاره شد، علت استفاده از دی‌کرومات پتاسیم به عنوان مادهٔ افزودنی به خاطر نقش ممانعت‌کنندگی آن از انجام واکنش احیاء دوبارهٔ  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مس فلزی در سطح کاتد می‌باشد و استفاده از آن برای رسیدن به محصول عاری از مس فلزی الزامی است. آند در حضور دی‌کرومات به صورت غیر یکنواخت (حفره حفره) خورده می‌شود که دال بر اختلال در واکنش آندی در حضور دی‌کرومات می‌باشد. از طرف دیگر، در صورت عدم استفاده از دی‌کرومات پتاسیم، رسوب محصول به صورت کلوخه (آگلومره) به کاتدی می‌چسبد. اما علیرغم اثرات منفی دی‌کرومات پتاسیم استفاده از آن جهت بدست آمدن محصول عاری از مس فلزی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. توصیه می‌شود غلظت آن در همین حد حفظ شود. این مقدار دی‌کرومات برای حذف کامل مس فلزی از محصول کفایت می‌کند. مس فلزی با توجه به نتیجه آنالیز XRD بر روی محصول به دست آمده (شکل ۲) در شرایط بهینه به طور کامل حذف شده است. پیک اول در الگوی پراش اشعه X احتمالاً مربوط به ترکیبات کلریدی ( $\text{CuCl}_2$ ) یا اکسی کلریدی ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) می‌باشد. با توجه به شدت ناچیز متعلق به پیک اول مقادیر ناخالصی اندک پیش‌بینی می‌شود.



شکل ۲. پراش XRD نمونه حاصل در شرایط بهینه

### ۳-۲ اثر غلظت NaOH (بازرسیته)

برای بررسی اثر غلظت NaOH، آزمایش‌ها در دمای  $70-80^\circ\text{C}$  و غلظت کلرید سدیم برابر  $240\text{ g/l}$  و افزودنی دی‌کرومات به مقدار  $0.1\text{ g/l}$  با اعمال دانسیته جریان آندی برابر  $900\text{ Am}^{-2}$  و با غلظتهای NaOH از  $0.1-8.0\text{ g/l}$  و زمان ثابت ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از این سری آزمایش‌ها در شکل‌های (۳) و (۴) آورده شده است. همانگونه که از نمودارها مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت NaOH مصرف ویژه انرژی افزایش می‌یابد و در غلظتهای بالا مصرف ویژه انرژی تقریباً ثابت می‌شود. همچنین با افزایش غلظت NaOH تا میزان  $0.5\text{ g/l}$  افزایش جزئی راندمان جریان و سپس کاهش آن در مقادیر بالاتر مشاهده می‌شود. علت افت راندمان جریان و افزایش مصرف ویژه انرژی در غلظتهای بالای NaOH یعنی pH بالا را می‌توان به انجام واکنشهای فرعی که منجر به تشکیل

برای مطالعه و آنالیز رسوب حاصل باید فرآیندهای تکمیلی بر روی رسوب انجام شود. برای این منظور به محلول الکترولیت فرصت داده شد تا رسوب درون آن کاملاً ته‌نشین شود. سپس به مدت ۱۱ بار محلول سرریز و با آب مقطر  $80-75^\circ\text{C}$  جایگزین می‌شد. و همیشه مقداری آب روی سطح رسوب باقی می‌ماند تا از اکسید شدن رسوب جلوگیری شود. برای اطمینان از تکمیل مرحلهٔ شستشو و زدایش کامل کلرید هر بار محلول سرریز با افزودن نیترات نقره تست می‌شد. زمانی که رسوب کلرید نقره  $\text{AgCl}$  تشکیل نمی‌شد، شستشو کامل تلقی می‌گردید. بعد از مرحلهٔ شستشو، عملیات پایدارسازی توسط محلول بنزوتریازول (Benzotriazole) با غلظت  $2/0\text{ g/l}$  اتانل خالص انجام می‌شد، برای این کار، محلول پایدار کننده بر روی رسوب که در یک ظرف سر بسته ریخته شده بود افزوده می‌شد. پس از پایدارسازی که به مدت ۲۴ ساعت به طول می‌انجامد، درب ظرف باز و محلول پایدار ساز از روی آن سرریز گردید و پس ظرف در باز را در یک دسیکاتور گذاشته و خلاء نسبی ایجاد گردید. پس از آن دسیکاتور درون خشک کن قرار داده می‌شود تا رسوب در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت یک شبانه‌روز خشک شود و رسوب قرمز رنگ اکسید مس (I) در کف ظرف بدست آید.

### ۳. نتایج و بحث

در این پژوهش تأثیر پارامترهای غلظت افزودنی دی‌کرومات پتاسیم، بازسیستهٔ محلول الکترولیت، غلظت نمک طعام، دانسیتهٔ جریان آندی و دما بر شاخصهای الکترولیز، جهت دستیابی به شرایط بهینهٔ کاری بررسی شده است.

### ۳-۱ اثر غلظت دی‌کرومات پتاسیم

برای بررسی اثر افزودنی دی‌کرومات، آزمایشها برای سه غلظت  $0.1$ ،  $0.1$  و  $0.2$  گرم بر لیتر از دی‌کرومات پتاسیم تحت شرایط ثابت  $0.1\text{ g/l}$  و  $240$  نمک و  $0.5\text{ g/l}$  سودسوزآور با دانسیته جریان  $900\text{ Am}^{-2}$  و دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. با افزایش غلظت دی‌کرومات، راندمان جریان کاهش و مصرف ویژه انرژی به تبعیت از افزایش ولتاژ متوسط افزایش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به تشکیل رسوبهای نامحلول کرومات مس (I, II) در حین انحلال آندی مربوط دانست.

### جدول ۱. نتایج حاصل از تغییر غلظت دی‌کرومات پتاسیم

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (g/l)	۰/۰	۰/۱	۰/۲
راندمان جریان (%)	۹۳/۲۹	۹۲/۱۷	۸۸/۲۶
$V_{\text{Ave}}$ (V)	۱/۲۷۹	۱/۵۹۰	۱/۶۶۶
I (A)	۳	۳	۳
مصرف ویژه انرژی (kWhkg <sup>-1</sup> Cu <sub>2</sub> O)	۰/۵۱۰۴	۰/۶۴۲۴	۰/۷۰۲۸

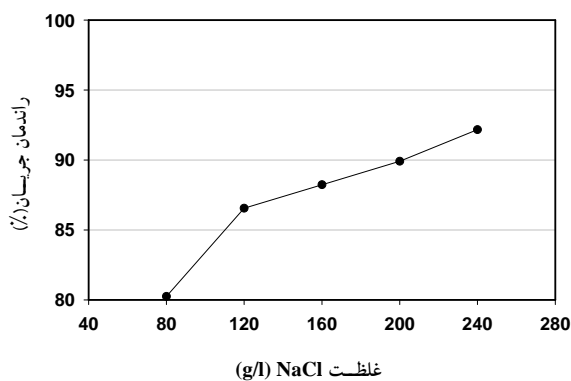
## جدول ۲. تغییرات pH و رنگ محلول در آزمایش تغییر

غلظت NaOH،  $\Delta pH = pH_{final} - pH_{initial}$ 

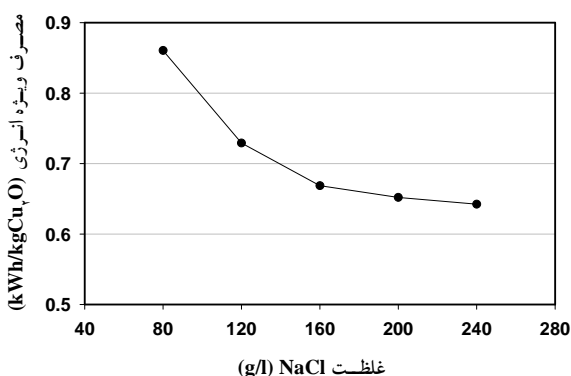
NaOH (g/l)	۰/۰	۰/۵	۱	۲	۸
pH <sub>initial</sub>	۹/۳۰	۱۰/۳۰	۱۰/۴۷	۱۰/۶۸	۱۰/۷۷
pH <sub>final</sub>	۹/۷۱	۱۰/۴۸	۱۰/۵۳	۱۰/۶۳	۱۰/۵۸
$\Delta pH$	-۰/۴۱	-۰/۱۸	-۰/۱۲	-۰/۰۵	-۰/۱۹
Color	Bright-Red	Red-Violet	Dark-Red	Dark-Red	Dark-Red

## ۳-۳. اثر غلظت NaCl

به منظور تعیین غلظت بهینه، تعدادی آزمایش در دمای ۷۵-۸۰°C، غلظت NaOH برابر ۰/۵ g/l و غلظت دی کرومات پتاسیم مساوی ۱ g/l انجام شد. در این آزمایشها غلظت NaCl در محدوده ۰/۱ تا ۲۴۰ g/l تغییر داده شد. مدت زمان آزمایش ۳۰ دقیقه و دانسیته جریان برابر  $900 \text{ Am}^{-2}$  ثابت نگه داشته شد، نتایج این آزمایشها در شکل های (۵) و (۶) نشان داده شده است.



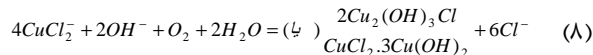
شکل ۵. اثر غلظت NaCl بر راندمان جریان



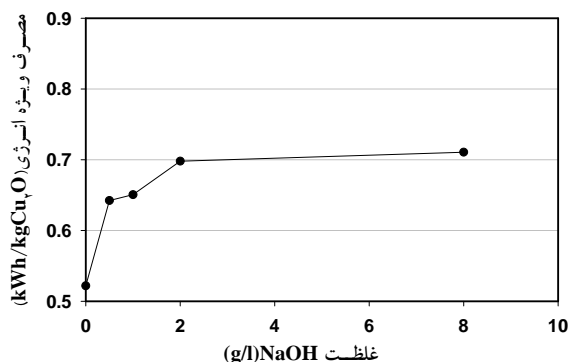
شکل ۶. اثر غلظت NaCl بر مصرف ویژه انرژی

همانطوریکه در شکل های (۵) و (۶) مشاهده می شود، افزایش غلظت NaCl تا ۱۶۰ g/l باعث افزایش راندمان جریان و افت مصرف ویژه انرژی می شود ولی از ۱۶۰ g/l تا ۲۴۰ g/l افت مصرف ویژه انرژی

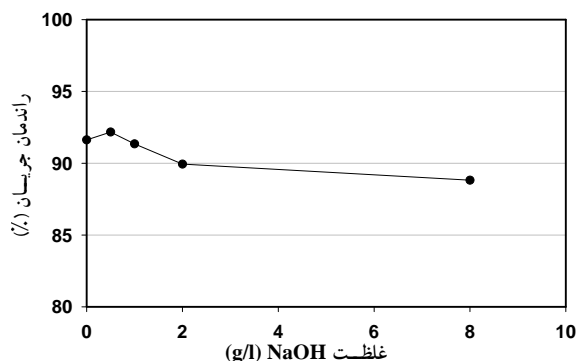
محصولات چسبنده روی آند می شوند نسبت داد. نمونه ای از این واکنشهای فرعی چنین است:



حضور این ترکیب در دیگرام پوربه در حالت غلظت بالای NaCl قابل مشاهده است. این محصولات چسبنده بر روی آند باعث می شوند که انحلال آندی سخت تر انجام شده و راندمان جریان کاهش یابد. در آزمایشی که با ۸/۰ g/l سود سوزآور انجام شد، منطقه سیاه رنگی روی آند مشاهده گردید که احتمالاً CuO می باشد. این لایه شدیداً به آند چسبیده بود.



شکل ۳. اثر غلظت NaOH بر مصرف ویژه انرژی

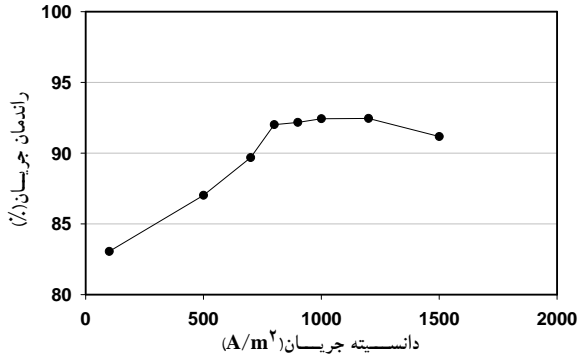


شکل ۴. اثر غلظت NaOH بر راندمان جریان

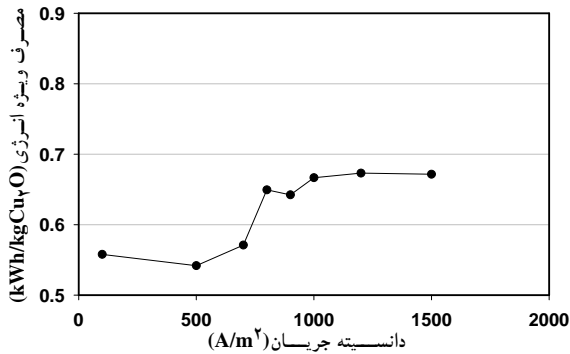
با بررسی اختلاف pH بین دو زمان آغاز و پایان آزمایش ( $\Delta pH$ ) مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه NaOH مقدار  $\Delta pH$  منفی تر می شود که می تواند دلیل بر انجام واکنشهای مصرف کننده یون  $\text{OH}^-$  باشد. تغییرات pH و همچنین مشاهدات رنگ محصول در جدول ۲ ثبت شده است.

بر اساس مشاهدات Figuera [۵] برای مقادیر منفی اختلاف pH رنگهای تیره برای الکترولیت و برای مقادیر مثبت آن مشاهدات روشن تر انتظار می رود. نتایج حاصل از این پژوهش نیز این مشاهدات را تأیید می کند. مقدار بهینه برای غلظت NaOH، بطوری که هم از تشکیل  $\text{CuCl}$  جلوگیری شود و هم از انجام واکنشهای فرعی مصرف کننده یون  $\text{OH}^-$  اجتناب شود، حدود ۰/۵ g/l پیش بینی می شود.

راندمان جریان کاهش یابد، در حالی که در اینجا عکس این مطلب مشاهده می‌شود. از آنجا که در محاسبه مصرف ویژه انرژی، ولتاژ کاری سلول دخالت دارد، لذا عوامل سینتیکی چون پلاریزاسیون غلظتی محلول الکترولیت نیز در مقدار آن دخیل هستند.



شکل ۷. تأثیر چگالی جریان آندی بر بازده جریان



شکل ۸. تأثیر چگالی جریان آندی بر مصرف ویژه انرژی

اگر ولتاژ تئوری لازم برای فرآیند الکترولیز،  $E'$  در نظر گرفته شود ولتاژ کاری لازم برای الکترولیز علاوه بر  $E'$ ، شامل فراولتاژهای دیگری نیز می‌باشد، اختلاف غلظت یونهای مس حل شده در سطح الکترود با مقدار این غلظت در توده محلول، باعث بوجود آمدن پلاریزاسیون یا فراولتاژ غلظتی می‌شود که افزایش ولتاژ کاری سلول و به تبع آن مصرف ویژه انرژی را در پی دارد. افزایش دما و غلظت و به هم زدن محلول الکترولیت، مقدار پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می‌دهند، در صورتیکه با افزایش چگالی جریان آندی، اختلاف غلظت یونی روی سطح آند با توده الکترولیت، به علت افزایش سرعت خوردگی آند، بیشتری می‌شود و پلاریزاسیون غلظتی افزایش می‌یابد. که این امر افزایش ولتاژ مصرفی و به تبع آن مصرف ویژه انرژی را باعث می‌شود. در چگالی جریان‌های آندی بالا، ناپایداری فرآیند الکترولیز و نوسانات ولتاژ و جریان مشاهده گردید. این ناپایداری را می‌توان به انحلال غیر یکنواخت آند مسی نسبت داد. همچنین در چگالی جریان‌های بالا بخشی از انرژی الکتریکی صرف گرم شدن محلول شده و در حقیقت تلف می‌شود که این خود نیز

آهنگ کمتری دارد. غلظت‌های بیشتر از  $240 \text{ g/l}$  نمک طعام باعث اشباع شدن محلول از نمک و ترسیب  $\text{NaCl}$  در محلول می‌شود که هم بر فرآیند الکترولیز اثر منفی دارد و هم محصول را آلوده و شستشوی آن را مشکل‌تر می‌کند.

تأثیر افزایش غلظت  $\text{NaCl}$  بر پیشرفت فرآیند را می‌توان به تشکیل کلرید کمپلکس آنیونی محلول  $\text{CuCl}_n^{1-n}$  نسبت داد. با افزایش  $\text{NaCl}$  تمایل به تشکیل این کمپلکس مطابق واکنش انحلال آندی بیشتر می‌شود.



بنابراین واکنش، افزایش غلظت یون  $\text{Cl}^-$  باعث پیشرفت واکنش به سمت راست می‌شود و این امر انجام آسانتر واکنش آندی، افزایش راندمان جریان و کاهش مصرف انرژی را به همراه می‌آورد، از طرفی، افزایش غلظت  $\text{NaCl}$  باعث افزایش هدایت یونی الکترولیت و کاهش ولتاژ کاری سلول می‌شود. تأثیر مثبت افزایش غلظت  $\text{NaCl}$  تا مقادیر نزدیک به حد اشباع، بیشتر بر روی واکنش آندی است، در صورتی که در غلظتهای بالای  $\text{NaCl}$  (اشباع) تأثیر منفی آن روی هر دو واکنش آندی و کاتدی نمایان می‌شود، به طوری که در غلظت‌های بالا، کریستال‌های  $\text{NaCl}$  روی سطح آند و کاتد جوانه زده و رشد می‌کنند و باعث مشکل شدن واکنش انحلال آندی و همین طور ایجاد حائل بین الکترولیت و سطح کاتد می‌شوند و در نتیجه، سطح موثر کاتد در تماس با محلول آبی الکترولیت را کاهش می‌دهد که این امر باعث کند شدن واکنش کاتدی آزاد شدن گاز هیدروژن می‌شود.

با توجه به نتایج بدست آمده و توضیحات فوق، غلظت بهینه  $\text{NaCl}$ ،  $240 \text{ g/l}$  پیشنهاد می‌شود تا هم انحلال آندی تسهیل شده و از تشکیل ترکیب نامحلول  $\text{CuCl}$  ممانعت شود و هم از اشباع نمک طعام در محلول اجتناب گردد.

#### ۴-۳. اثر دانسیته جریان آندی

برای بررسی اثر دانسیته جریان آندی در فرآیند الکترولیز، تعدادی آزمایش با تغییر دانسیته جریان آندی در محدوده  $1500 \text{ Am}^{-2}$  -  $100$  تحت شرایط ثابت  $240 \text{ g/l}$  کلرید سدیم،  $0.5 \text{ g/l}$  سود سوزآور،  $0.1 \text{ g/l}$  دی‌کرومات پتاسیم و در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت  $30$  دقیقه انجام گرفت. نتایج این آزمایشها در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است.

همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان آندی تا حدود  $1200 \text{ Am}^{-2}$  راندمان جریان افزایش می‌یابد و پس از آن رو به کاهش می‌گذارد. از طرفی، مصرف ویژه انرژی تا چگالی جریان‌های حدود  $1200 \text{ Am}^{-2}$  روند افزایشی کندی دارد و از این نقطه به بعد، تقریباً ثابت می‌ماند. از آنجا که افزایش راندمان جریان به این معنی است که مقدار بیشتری از انرژی صرف واکنش ترسیب  $\text{Cu}_2\text{O}$  می‌شود پس باید انتظار داشت که مصرف ویژه انرژی با افزایش

دما:  $80-75^{\circ}\text{C}$ ، غلظت NaCl:  $240\text{ g/l}$ ، چگالی جریان:  $900\text{ Am}^{-2}$ ، غلظت NaOH:  $0.5\text{ g/l}$  و غلظت  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  $0.1\text{ g/l}$ . با در نظر گرفتن شرایط فوق می‌توان بهترین نتایج را از نظر راندمان جریان و مصرف ویژه انرژی الکتریکی بدست آورد.

### تشکر و قدردانی

از آزمایشگاه هیدرومتالورژی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه علم و صنعت ایران و همکاری آقای حسین مهرجو، به خاطر فراهم نمودن امکانات لازم جهت انجام آزمایشها تقدیر و تشکر می‌شود.

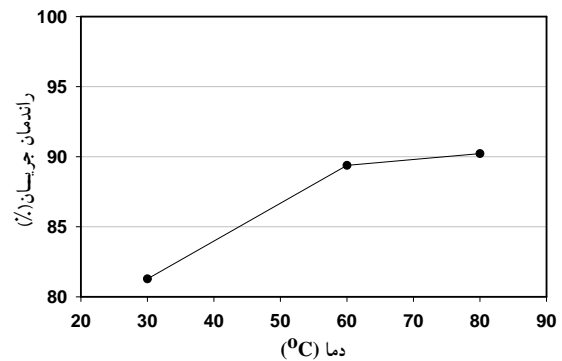
### مراجع

- [1] Lee, J., Tak; Y., "Epitaxial Growth of  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  by Electrodeposition", Electrochemical and Solid- State Letters, Vol. 2, No. 11, 1999, PP. 559-560.
- [2] Ji, J., Cooper; W.C., "Electrochemical Preparation of Cuprous Oxide Powder: Part I. Basic Electrochemistry", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 20, 1990, PP. 818-825.
- [3] Lossion, A., Westhoff, F.J., "The Production and Application of Cuprous Oxide and Cupric Hydroxide", JOM, Vol. 49, Oct 1997, 38.
- [4] Musa, A.O., Akomolafe, T., Carter; M.J., "Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of its Physical and Electrical Properties", Vol. 51, Feb. 1998, PP. 305-316.
- [5] Figueroa, M.G., Gana, R.E., Cooper; W.C., "Electrochemical Production of Cuprous Oxide Using the Anode-Support System", Journal of Applied Electrochemistry, Vol.23, Apr. 1993, PP. 308-315.
- [6] Stankovic, Z.D., Rajcic Vajasinovic, M., Krcobic, S., Wragg; A.A., "Electrochemical Synthesis of Cupric Oxide Powder- Part II: Process Condition", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 29, 1999, PP. 81-85.

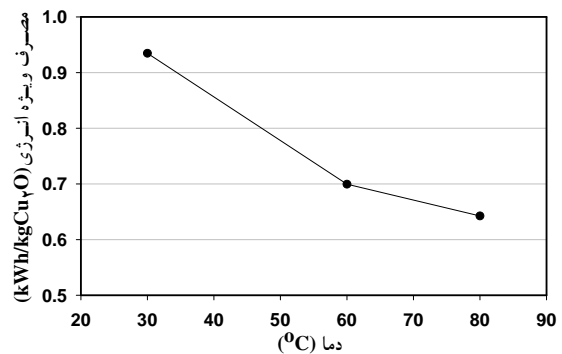
افزایش مصرف ویژه انرژی را به همراه دارد. با توجه به این نتایج، مشاهدات و توضیحات فوق، مقدار بهینه چگالی جریان آندی در محدوده  $800-1000\text{ Am}^{-2}$  پیشنهاد می‌گردد.

### ۳-۵. اثر دما

برای بررسی تأثیر دما تعدادی آزمایش در دماهای  $30$ ،  $60$  و  $80$  درجه سانتی‌گراد و در شرایط غلظت کلرید سدیم برابر  $240\text{ g/l}$  سودسوزآور و  $0.5\text{ g/l}$  و دی‌کرومات سدیم  $0.1\text{ g/l}$  و با اعمال چگالی جریان آندی  $900\text{ Am}^{-2}$  در زمان  $30$  دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل‌های (۹) و (۱۰) آمده است. چون با افزایش دما هدایت الکترولیت بیشتر و مقاومت آن کم‌تر می‌شود، لذا ولتاژ کاری سلول و مصرف ویژه انرژی الکتریکی با افزایش دما، کاهش می‌یابند. رنگ رسوب در دماهای بین  $25-30^{\circ}\text{C}$  زرد نارنجی است و با افزایش دما به قرمز تیره نزدیک می‌شود. دمای بهینه بین  $70-80^{\circ}\text{C}$  توصیه می‌شود. دماهای بالاتر به خاطر جوشش محلول و تولید حبابهای هوا و اکسید شدن  $\text{Cu}_2\text{O}$  تولیدی توصیه نمی‌شود.



شکل ۹. اثر دما بر بازده جریان



شکل ۱۰. اثر دما بر مصرف ویژه انرژی

### ۴. خلاصه و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده در این پژوهش شرایط بهینه برای تولید اکسید مس (I) به روش الکتروشیمیایی، به صورت زیر می‌باشند: