

پالایش الکترولیتی مس

تقریباً تمام مس تولید شده از کانه درجهان، تحت عملیات الکترولیتی قرار میگیرد. این عملیات به دو صورت پالایش الکترولیتی مس از مس ناخالص آندی یا استخراج الکترولیتی از محلول های حاصل از انحلال یا استخراج از حلال صورت می گیرد. ابتدا (در این فصل) به بررسی پالایش الکترولیتی مس به دلیل حجم انبوه تولید مس کاتدی (حدود ۹۵٪ تولید) نسبت به طریقه استخراج الکترولیتی^۱ (حدود ۵٪) میپردازیم.

پالایش الکترولیتی شامل جدا کردن مس به طریقه الکتروشیمیایی از آند ناخالص و رسوب ترجیحی مس حل شده به شکل خالص بر روی صفحه نازک کاتد مسی است. پالایش مس به دو منظور انجام می گیرد:

الف) حذف ناخالصیها به منظور بالا بردن خواص الکتریکی و مکانیکی مس. درجه خلوص مس پالایش شده ۹۹/۹٪ می باشد. که شامل ۰/۰۰۵ درصد ناخالصی فلزی(شامل گوگرد) است. مس پالایش شده قابلیت کاربرد در تمام صنایع از جمله مهندسی برق را دارد. این درجه خلوص به وسیله فنون پالایش گرمایی به دست نمیآید.

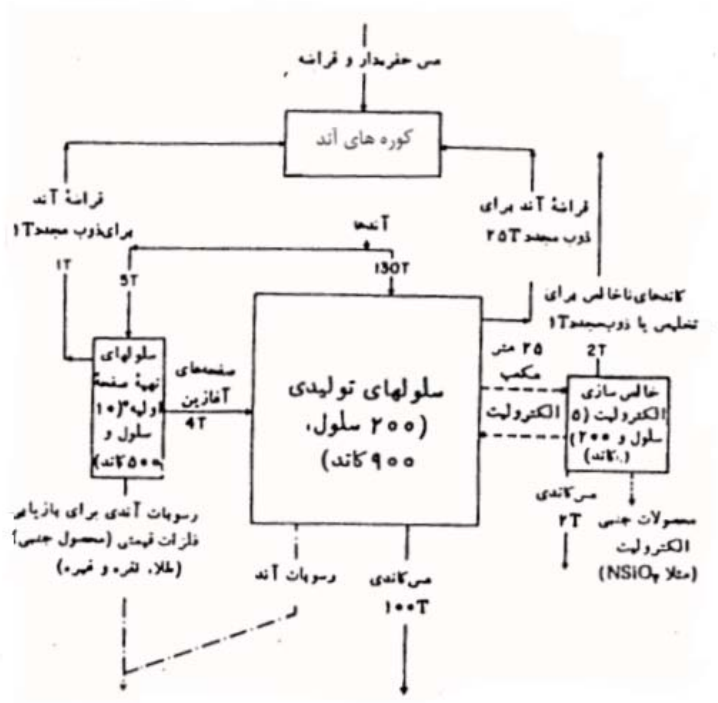
جدول ۱. محدوده صنعتی ترکیب شیمیایی آند و کاتد در پالایشگاههای نوین

عنصر	آند(حدود درصد)	کاتد(حدود درصد)
Cu	۹۹/۴-۹۹/۸	۹۹/۹۹+
O	۰/۱-۰/۳	ذکر نشده است
Ni	۰-۰/۵	۰-۰/۰۰۱ ناچیز
Pb	۰-۰/۱	۰-۰/۰۰۰۵ ناچیز
As	۰-۰/۳	۰-۰/۰۰۰۲ ناچیز
Sb	۰-۰/۳	۰-۰/۰۰۰۲ ناچیز
Se	۰-۰/۰۲	۰-۰/۰۰۰۲ ناچیز
Fe	۰/۰۰۲-۰/۰۳	۰/۰۰۰۲-۰/۰۰۲
Te	۰-۰/۰۰۱	۰-۰/۰۰۰۱ ناچیز
S	۰/۰۰۱-۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۴-۰/۰۰۱
Bi	۰-۰/۰۱	۰-۰/۰۰۰۱ ناچیز
Ag	۰/۱-ناچیز	۰/۰۰۰۵-۰/۰۰۱
Au	۰-۰/۰۰۵	۰-۰/۰۰۰۰۱

ب) با استفاده از این روش می توان ناخالصیها را به عنوان تولیدات جنبی بازیابی کرد.

گستره صنعتی ترکیب شیمیایی آند و کاتد مسی در صنعت در جدول ۱ و نمودار جریان عملیات پالایش مس در شکل ۱ نشان داده شده است.

^۱ استخراج الکترولیتی مس آخرین مرحله شیمیایی عملیات هیدرومتالورژی آن است. ترتیب صحیح مطالعه استخراج هیدرومتالورژی عبارت است از حلال، استخراج الکترولیتی مس.



شکل ۱- نمودار جریان در پالایشگاه مس. وزن های تقریبی (باجم ها) به طور متوسط برای هر ۱۰۰ تن کات مسی نشان داده شده اند → حرکت مس، ---- حرکت الکتریت، - - - - - حرکت رسوب).

۱. اصول پالایش الکترولیتی مس

کاربرد پتانسیل الکتریکی بین آند مسی (الکتروود مثبت) و کاتد مسی (الکتروود منفی) که هر دو در یک سلول حاوی محلول مس سولفات اسیدی فرو برده شده اند، باعث انجام واکنش های زیر می شود:

الف) مس به طور الکتروشیمیایی از آند جدا شده و وارد محلول می شود، یعنی:



کاتیون های مس و الکترون تولید می شود.

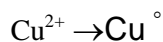
ب) الکترون های تولید شده به وسیله واکنش ۱ از طریق مدار خارجی و منبع نیرو به طرف کاتد هدایت میشوند.

ج) کاتیونهای Cu^{2+} در محلول به طرف الکتروود منفی (کاتد) هدایت میشوند.

د) الکترون ها و یونهای Cu^{2+} در سطح کاتد با هم ترکیب می شوند تا فلزی را تولید کنند که بر صفحه کاتد می نشیند، یعنی:



تأثیرات اصلی عبارت اند از انحلال الکتروشیمیایی مس از آند ؛ انتقال الکترونها و یونهای مس به طرف کاتد و رسوب مس بر سطح کاتد. واکنش کلی الکتروشیمیایی حاصل از مجموع واکنش های ۱ و ۲ بصورت زیر میباشد:



که برای آن پتانسیل نظری (برگشت پذیر) (یعنی اختلاف بین پتانسیل های الکترودها) برابر صفر ولت است .

در عمل باید برای غلبه بر مقاومت در برابر هدایت یون های Cu^{2+} در الکترولیت و مقاومت در برابر شارش الکترون در خطوط انتقال و اتصالات الکتریکی بین آند و کاتد ولتاژی بکار برد. در ضمن ، مقدار کمی ولتاژ اضافی (حدود ۰/۰۶ ولت) جهت نشان دادن مس بر روی کاتد و مقدار کمتری برای آند لازم است. ولتاژ در سلول های صنعتی، یعنی بین آند و کاتد حدود ۰/۳۷-۰/۲۵ می باشد.

۲- رفتار ناخالصی های موجود در آند حین پالایش الکترولیتی

جدول ۱ نشان میدهد که ناخالصیهای اصلی در آندهای مسی عبارتند از $\text{Se, Sb, Pb, Ni, Fe, Bi, As, Te}$. این ناخالصیها باید از مس جدا شوند علاوه بر این معمولا مقادیری Au و Ag به مقدار زیادی همراه مس یافت میشوند که ارزش بازرایی را دارند. رفتار این ناخالصیها در طی پالایش الکترولیتی به شرح زیر میباشد :

الف) Au, Ag و فلزات خانواده پلاتین . طلا و فلزات خانواده پلاتین در الکترولیت سولفاتی حل نمی شوند و از این رو وارد الکترولیت نمی شوند و بر صفحه کاتد نمی نشینند . نقره تا حدی در آند حل می شود اما برای رسوب دادن آن مقدار از نقره که در الکترولیت حل شده کافی است کمی نمک طعام به الکترولیت افزوده شود تا نقره به شکل رسوب سفید رنگ AgCl رسوب کند . میزان افزایش NaCl در حدود 0.5 kgm^{-3} است و به جای آن می توان مقداری HCl به الکترولیت افزود . چون این فلزات نسبت به مس نجیبترند (یعنی این فلزات تحت ولتاژ کمتری نسبت به ولتاژ مس بروی کاتد می نشینند) ، جدول ۲) خوشبختانه وارد الکترولیت نمی شوند . ظهور این گونه فلزات در کاتد ناشی از جذب مقدار کمی رسوبات آندی است .

ب) Te, Se, S . گوگرد ، سلنیم و تلوریم در آندها به صورت ترکیبات همراه مس یا نقره موجودند و ترکیبات مختلف نظیر Ag_2Se ، Cu_2S ، Ag_2Te_4 ، Cu_2Se را تشکیل می دهند که این ترکیبات به طریقه الکتروشیمیایی در الکترولیت حل نمیشوند. بنابراین مانند فلزات نجیب (جدول ۳) عمدتا وارد رسوبات آند (لجن) می شوند .

ج) Sn و Pb . سرب و قلع هر دو به شکل سولفات های غیر محلول در الکترولیت اند (PbSO_4 و $\text{Sn(OH)}_2\text{SO}_4$) و از این رو به مقدار زیاد وارد الکترولیت نمی شوند .

د) $\text{Sb, Ni, Fe, Co, Bi, As}$. مس از تمام این فلزات نجیبتر است. آنها با واکنش های الکتروشیمیایی همراه مس (و حتی مقدم بر آن) از آند جدا شده و حل میشوند. این ناخالصی ها باید از الکترولیت جدا شوند و گرنه کاتد مسی را ، از طریق جذب الکترولیت ناخالص بر سطح کاتد آلوده می کنند .

جدول ۲) پتانسیل استاندارد الکتروود عناصر مهم در پالایش الکترولیتی (C ° ۲۵, فعالیت واحد

پتانسیل استاندارد(احیا)، ولت	واکنش شیمیایی
۱/۴۲	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au^{\circ}$
۰/۸	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag^{\circ}$
۰/۳۴	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{\circ}$
۰/۳۲	$BiO^{+} + 2H^{+} + 3e^{-} \rightarrow Bi^{\circ} + H_2O$
۰/۲۵	$HAsO_4 + 2H^{+} + 3e^{-} \rightarrow As^{\circ} + 2H_2O$
۰/۲۱	$SbO^{+} + 2H^{+} + 3e^{-} \rightarrow Sb^{\circ} + H_2O$
۰/۰۰۰۰	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
PH=0, pH ₂ =1atm	
-۰/۱۳	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{\circ}$
-۰/۲۳	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni^{\circ}$
-۰/۴۱	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe^{\circ}$

جدول ۳) نمایانگر نحوه توزیع ناخالصی ها بین رسوبات آندی و الکترولیت است , وازطرفی نمایانگر این حقیقت است که مقدار قابل توجهی As و Sb در رسوبات آندی وجود دارد که به احتمال زیاد ناشی از تشکیل ترکیباتی با مس در آند است . Bi مانند As و Sb عمل می کند. علاوه براین تصور می شود که Bi,As و Sb تا حدی مشترکا تشکیل رسوب آرسنیکی بدهند که وارد رسوب آندی می شود .

Sb, Ni, Fe, Co, Bi, As همه تا حدودی در الکترولیت حل می شوند به طوری که باید از ازدیاد آن ها در الکترولیت جلوگیری کرد. به این منظور این ناخالصیها (به ویژه Ni, As) در قسمت تخلیص پالایشگاه از الکترولیت جدا می شوند . حدود ترکیبات این ناخالصی ها در الکترولیت پالایشگاه ها در جدول ۴ ذکر شده است.

جدول ۳: نسبت ناخالصیهای آند که بر اساس برآوردهای ایچروت و شلوتن وارد رسوب ها والکترولیت می شوند .

فلز	نسبت ورود به رسوبات آندی (%)	نسبت ورود به الکترولیت , مقدار حل شده به اضافه وارد شده (%)
Au	99	<1
Ag	98	2
Se,Te	98	2
Pb	98	2
Sb	60	40
As	25	75
Ni	5	95
Bi	0	~100
Fe	0	~100

(به ویژه Ni,As) در قسمت تخلیص پالایشگاه از الکترولیت جدا می شوند. حدود ترکیبات این ناخالصی ها در الکترولیت پالایشگاه ها در جدول ۴ ذکر شده است.

۳- تجهیزات صنعتی پالایشگاه (جدول ۵)

پالایش الکترولیتی به وسیله سیستمهای چندگانه (موازی) که در آن آندها و کاتدها در هر سلول الکترولیز به صورت موازی با یکدیگر متصل شده اند (شکل ۲ الف) انجام می شود . در این سیستم تمام آندهای یک سلول دارای یک پتانسیل الکتریکی اند و تمام کاتدها نیز پتانسیل دیگری (کمتر) دارند . هر آند بین دو کاند قرار می گیرد به طوری که تمام آندها با آهنگ تقریباً مساوی در الکترولیت حل می شوند .

جدول ۴. گستره ترکیبات شیمیایی الکترولیت در پالایشگاه های مدرن مس (جدول ۵). داده ها همانند داده های گزارش داده شده توسط ایچروت هستند . الکترولیت های پالایش مس حاوی " واکنشگرهای افزودنی " آلی نیز هستند .

غلظت	تشکیل دهنده
(kgm^{-3})	
40-50	Cu
170-200	H ₂ SO ₄ (آزاد)
حدود بالایی	
20 (اینکو)	Ni
10	As
2	Fe
0/5	Sb
0/2	Bi
0/03	Cl
۱/۲۵±۰/۰۳	وزن مخصوص
60-65°C	دما

سلول ها خودشان به صورت سری به هم متصل شده اند تا بخش ها را تشکیل دهند (شکل ۲) . هر بخش (۲۶ الی ۴۰ سلول) یک پالایشگاه مستقل است که می توان عملیات الکتروشیمیایی آن را جداگانه کنترل کرد و بدین ترتیب عملیات گذاشتن الکتروود برداشتن آن ، تمیز کردن رسوبات آندی جمع شده در کف سلول و تعمیرات را در هر مقطع زمانی لازم می توان انجام داد . بخش ها به صورت سری از لحاظ الکتریکی با هم مرتبط می شوند به طوری که ولتاژ کلی هر مجموعه در حدود $250V - 100$ است و به تجهیزات یکسو کنندگی کارخانه بستگی دارد .

الف) نمای شمایی اتصال های آندها ، کاتدها و سلول ها

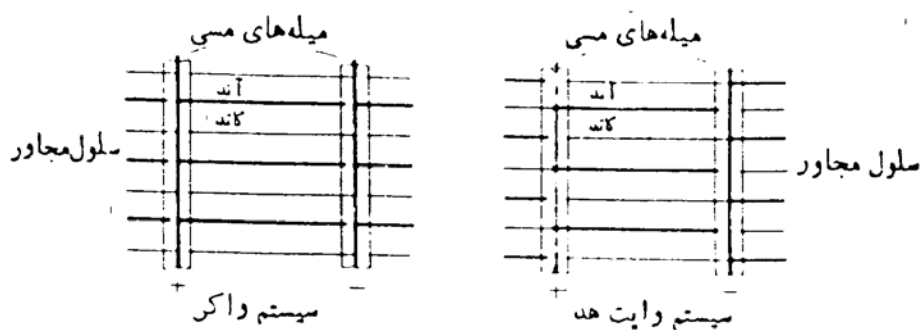
ب) سلول های صنعتی

سلول های آنها با هم به روش اتصال واکر و قرار دادن مواد عایق به طور یک در میان بین میله های توزیع نیرو ، به هم مرتبط شده اند . چون سلول های مجاور به صورت سری به هم وصل شده اند، کاتدهای هر سلول با آندهای سلول بعدی ارتباط مستقیم دارند (هم پتانسیل اند) و الی آخر . این اتصال ها (شکل ۲ الف) به یکی از روش های زیر برقرار می شوند : الف) گذاشتن گیره کاتد در سوراخ آند سلول مجاور (سیستم وایت هد) یا ب) قرار دادن کاتد یک سلول و آند سلول مجاور بر روی میله مسی انتقال نیرو (سیستم واکر) . نوع (ب) در سال های اخیر متداولتر شده است و علت آن شکل ساده تر دسته آند و روش ساده تر پر کردن سلول است .

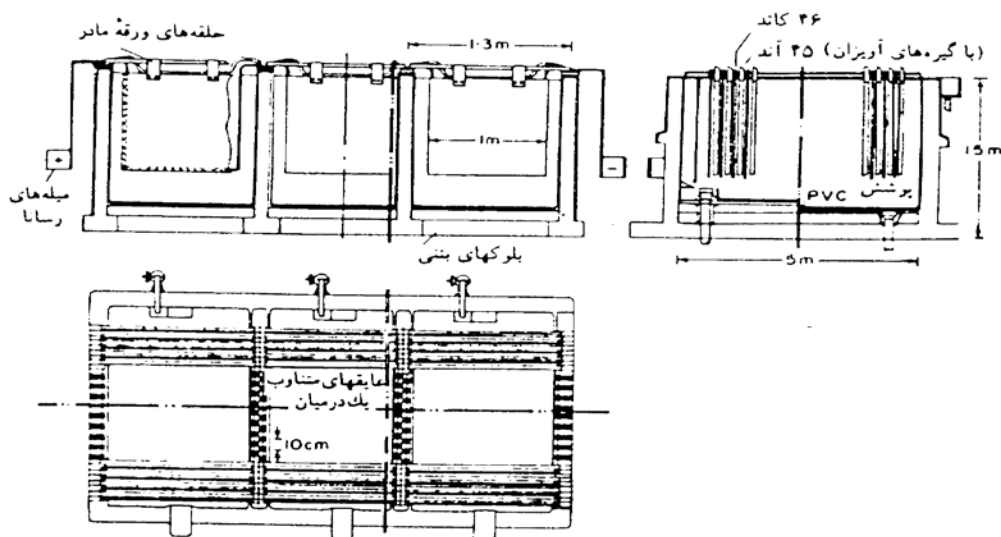
جدول ۵. جزئیات فنی پالایشگاه صنعتی (تمام موارد به جز موفولیرا در ۱۹۷۸ تجدید نظر شده اند).

آماریلو (آسارکو)	ساوث وایر (برانسن و استون، ۱۹۷۵)	موفولیرا (بلیر و ورنی، ۱۹۷۰)	پالابورا (تیبلت و همکاران، ۱۹۶۹)	اناهاما، شماره ۳ (موریساک ی وایکدا، ۱۹۶۹)	کمپانی مس ماگما (آرمسترانگ ومک ایور، ۱۹۷۳)	
۱۰۷۰	۱۸۰	۵۰۰	۳۵۵	۴۰۰	۶۲۰	تولید پالایشگاه (تن کاند مس بر روز)
۲۴۰۰	۴۶۸	۱۶۸۲	۹۸۱	۸۰۸	۱۰۹۲	محفظه های الکترولیت تعداد (کل)
قطعات پیش ریخته بتن مسلح	بلوکهای پیش ریخته مسلح	بلوکهای پیش ریخته مسلح	بلوکهای پیش ریخته بتنی	بلوکهای پیش ریخته بتنی	بتن مسلح یکپارچه	مصالح ساخت
پی وی سی نرم	سرب آنتیموان دار ٪۶	سرب آنتیموان دار ٪۶	سرب آنتیموان دار ٪۶	پی وی سی	پی وی سی	پوشش داخلی
۴/۵۹×۱/۲۱×۱/۲۹-۱/۳۷	۳/۸×۱/۱×۱/۵۱	۳/۸×۱/۱×۱/۵۱	۳/۸×۱/۱×۱/۵۱	۴/۸×۱/۲×۱/۳	۴/۸×۱/۱×۱/۲	عمق×عرض×طول (داخل m)
۴۴	۳۲	۳۶	۳۲	۴۵	۴۶	تعداد آندهای هر محفظه
واکر	واکر	واکر	واکر	واکر	واکر	ارتباط الکتریکی آندها
۹۹/۵	۹۹/۵	۹۹/۸	۹۹/۵	۹۹/۶	۹۹/۷	درصد مس
۰/۹۷×۰/۸۹×۰/۰۴۵	۰/۹×۰/۹×۰/۰۴	۰/۹×۰/۹×۰/۰۴	۰/۹×۰/۹×۰/۰۴	۱×۱×۰/۰۴	۱/۱×۰/۹×۰/۰۵	ضخامت×عرض×طول (m)
۳۳۰	۳۶۰	۳۱۰	۳۱۵	۳۸۰	۳۷۳	وزن (Kg)
۰/۱۳	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	فاصله (m)
۲۸	۲۸	۲۸	۲۰	۲۸	۲۸	عمر (روز)
۲۰	۱۸	۱۷-۱۸	۱۷	۱۵	۱۳	درصد قراضه کاتدها
۱۴	۱۳	۱۴	۱۰	۱۴	۱۴	عمر (روز)
۶	۶		۵	۶	۶	وزن ورقه آغازی
۱۳۶	۱۳۰	۱۳۰	۱۳۵	۱۶۰	۱۶۵	وزن کاتد (Kg)
۰/۰۰۱۴	<0/003	<0/002	<0/002	<0/002	<۰/۰۰۳	کل ناخالصی های فلزی (٪)
۰/۰۱۹	۰/۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱۸	۰/۰۲	۰/۰۲	گردش (متر مکعب بر دقیقه بر محفظه)
۰/۰۵۵ چسب ۰/۰۳۵ تیورا ۰/۰۱۴ آوتیون	۰/۰۳ چسب ۰/۰۳ تیورا HCl ۰/۰۰۲	۰/۰۵ چسب ۰/۰۲ تیورا ۰/۰۳ آوتیون	۰/۰۵ چسب ۰/۰۳ تیورا ۰/۰۲ آوتیون	۰/۰۴ چسب ۳ گرم بر متر مکعب سافرانین اکا (بصورت HCl ۳۰ گرم بر متر مکعب)	۰/۰۵ چسب تیورا ۰/۲ سولفات لیگنون	واکنشگر افزودنی (کیلوگرم بر تن کاتد)
۱۸۸	۲۵۰	۲۰۰	۲۷۷	۲۱۰	۲۹۵	توان (قدرت) چگالی جریان کاتد (Am ^{-۲})
۹۳	۹۶	۹۲	۹۵	۹۵	۹۰-۹۵	بازده جریان (٪)
۰/۲۶	۰/۲۹		۰/۳	۰/۲۵	۰/۲۵	ولتاژ محفظه (ولت)
۲۳۰	۲۵۰		۲۷۰	۲۲۰	۲۳۰	کیلو وات ساعت بر تن مس (جریان مستقیم)

ترکیب شیمیایی الکترولیت	کمپانی مس ماگما (آرمسترانگ ومک ایور، ۱۹۷۳)	آناهاما، شماره ۳ (مورسیاکی وایکدا ۱۹۶۹)	پالابورا (تیپلت و همکاران ۱۹۶۹)	موفولیرا (بلیر و ورنی ۱۹۷۰)	ساوث وایر (برانسن و استون، ۱۹۷۵)	آماریلو (آسارکو)
Cu	۵۰	۴۳	۴۳	۴۳	۴۵	۴۴
H ₂ SO ₄	۱۹۵	۲۰۰	۱۹۵	۱۹۰	۱۸۰	۱۹۵
Ni	۳/۵	۱۷	۱۴	۲	۱۲	۸/۵
As	۰/۲	۳/۵۵	<۰/۰۱	۰/۳	۰/۶	۱۰
Fe	۰/۶	۱/۰۴	۰/۲	۰/۶	۲	۰/۵۵
Sb	۰/۱۵	۰/۳۵	-	گزارش نشده	۰/۲	۰/۲
Bi	۰/۱۵	۰/۱	۰/۰۴	۰/۲	۰/۰۲	-
Cl	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲



الف) نمای شمایی اتصال های آندها، کاتدها و سلول ها.



ب) سلولهای صنعتی (آناهاما، مورسیاکی و ای کدا)

شکل ۲. سیستم های پالایش الکترولیتی. سلولهای آناهاما به روش اتصال واکر و قرار دادن مواد عایق بطور یک درمیان. بین میله های توزیع نیرو، به هم مرتبط شده اند.

سلولهای پالایش الکترولیتی (شکل ۲) با بتون مسلح ساخته می شوند و معمولاً داخل آنها را با ورقه های سربی آنتیموان دار (۶Sb-۳٪) (عمر حدود ۲۰ سال) می پوشانند. در سال های اخیر گرایش به سوی استفاده از پوشش های آلی و مواد ضد خوردگی به ویژه پلی وینیل کلرید در پالایشگاه ها، دیده شده است. این موارد به مراتب از سرب سبکترند و مقاومت آنها در برابر خرابی ناشی از محیط اسیدی رضایتبخش است.

مواد زیر برای استفاده در پالایشگاه ها توصیه می شوند:

سلول های الکترولیز	لوحه های پیش ریخته سیمانی
پوشش سلول	ورقه ی سربی (۶ Sb)
کلاهک و لوله های محلول	پلی وینیل کلرید پلاستیکی شده
مخزن نگهداری الکترولیت	فولاد زنگ نزن
مبادله کن های گرما	فولاد زنگ نزن و تیتانیوم
کف ها	سیمان پوشیده شده با رزین اپوکسی

۱.۳ تجهیزات الکتریکی

یکی از مهمترین لوازم پالایشگاههای مس تجهیزات یکسوکننده AC/DC است. یکسو کنندههای اولیه مجهز به موتور ژنراتورهای یکسو کننده بودند اما این تجهیزات به تدریج با یکسو کننده های کارا تر مانند یکسو کننده با قوس جیوه یا نیمرساناها (سیلیسیم و ژرمانیم) جایگزین می شوند. امروزه یکسو کننده های نیمرسانا به ویژه نوع سیلیسیمی در تمام صنایع به کار گرفته می شوند و این به خاطر بازده تبدیل انرژی زیاد (۹۶-۹۲٪) و نیاز کم آنها به تعمیر است.

۴ - شیوه کار در پالایشگاه

۱.۴ ورقه های مادر

همیشه برای تهیه ورقه مادر از مس خالص استفاده می شود و این بدان معناست که بعد از پالایش الکترولیتی کاتد برای ذوب مستقیم آماده است. ورقه های مادر در سلول های مخصوص جداکننده به روش الکترولیز یعنی نشان دادن مس بر روی ورقه های تیتانیوم یا مس سخت نورد شده تولید می شوند ورقه های مادر در ضخامتی در حدود $0.5 - 0.3$ cm و وزنی در حدود 5kg دارند، آند به کار رفته در سلول های جداکننده از نوع آندهای معمولی پالایشگاه های مس است، اما معمولاً مساحت رخ آنها کمی بیشتر است تا از تشکیل لبه های ناصاف بر روی ورقه های مادر جلوگیری شود. روش نشان دادن مس بر روی کاتدها مشابه کار در سلولهای تولیدی است با این تفاوت که چون در این جا لازم نیست تمام آند بر یک کاتد بنشینند از این رو کاتد زود به زود عوض می شود و یا ورقه نازک مس که بر روی کاتد نشسته زود به زود جدا می شود.

آخرین مراحل آماده سازی ورقه مادر شامل شستن ، صاف کردن و اتصال این ورقه ها (با حلقه های مس ورقه ی مادر) به میله های نگهدارنده ی مسی است (شکل ۲،۸.۱). یک پیشرفت مهم در تولید ورقه های مادر جایگزینی ورقه های مسی نورد شده با تیتانیوم است. مس سخت نورد شده را باید بسیار روغنکاری کرد تا بتوان ورقه مادرنشسته بر آن را جدا کرد. اما تیتانیوم یک لایه نازک رسانا و جسبنده تشکیل می دهد که جدا کردن ورقه مادر را تسهیل می کند. (بعضی اوقات این کار با وسائل مکانیکی خودکار انجام می شود). لبه های ورقه تیتانیوم معمولاً با تکه های پلاستیکی پوشیده شده است. این عمل نیز باعث تسهیل در جدایش می شود ، چرا که از رسوب کردن مس بین دو روی تیتانیوم جلوگیری می کند. عملیات صاف کردن ، حلقه کردن و قرار دادن ورقه ها در سلول در بسیاری از پالایشگاه ها مکانیزه شده است و این اقدام در کاهش هزینه های تولید بسیار موثر بوده است .

۲.۴- تولید به روش پالایش الکترولیتی + جدول ۵

تولید به روش پالایش الکترولیتی با وارد کردن جریان الکترولیت به قسمت های تمیز شده (سلول ها) پالایشگاه مس آغاز می شود و با فروبری آندها و ورقه های مادر در هر سلول ادامه می یابد . در پالایشگاه های نوین مس آندها و ورقه های مادر به فاصله های مساوی از یکدیگر نگه داشته می شوند تا امکان هرگونه اتصال کوتاه از بین برود .

هنگامی که آندها و ورقه های مادر در محل نصب شوند، جریان برق برقرار می شود و با عبور جریان مس به تدریج از آند خورده شده و بر روی کاتد می نشیند . شیوه معمول این است که از هر آند دو کاتد به دست آید و زمان لازم برای تولید هر کاتد ۱۴-۱۲ روز باشد. وزن هر کاتد پس از پالایش در حدود ۱۵۰kg-۱۰۰ است و با چنین وزنی حمل و نقد کاتدها در حین عملیات ذوب یا برش به سهولت انجام می شود . سلول ها به طور مرتب در طی پالایش الکترولیتی بازرسی می شوند ، محل اتصال کوتاه جفت آند و کاتد مشخص می شود . اتصال کوتاه آند و کاتد باعث پایین آمدن بازده جریان و افزایش مصرف انرژی می شود . بنابراین باید تا حد امکان از برقراری اتصال کوتاه جلوگیری کرد . بازرسی دائمی هر سلول با گوسمتر دستی (این دستگاه مقدار شدت جریان در هر کاتد را مشخص می کند). یا میلی ولت متر یا از طریق رویش دائمی فروسرخ (که کاتدهای گرم را که جریان زیادی عبور می دهند، مشخص می کند) انجام می شود . دو روش آخر شیوه های پالایش را بهبود بخشیده اند که در بخش ۲۰۱۱ نیز تشریح شده است . زوج های کاتد و آند اتصالی کرده را با تنظیم بین فاصله آنها یا با برداشتن مس غده مانندی که بین آند و کاتد رشد کرده است ترمیم می کنند .

در پایان چرخه ، در حدود ۸۵٪ از هر آند به طریقه الکتروشیمیایی حل شده است . باقیمانده آند (قراضه) را از ردیف سلول ها جدا می کنند و بعد از شستشو آنها را ذوب کرده و دوباره به شکل آندهای تازه می ریزند . الکترولیت سلول ها تخلیه شده و لجن آندی به داخل یک سیستم جمع آوری فرستاده و از آنجا به واحد بازیابی فلزات قیمتی ارسال می شود . سپس چرخه پالایش دوباره آغاز می شود .

۵- کنترل شیوه پالایش

مهمترین عوامل فنی موثر در پالایش الکترولیتی عبارت اند از :

الف (خلوص کاتد

ب) آهنگ تولید

ج) مصرف انرژی برای تولید هر تن کاتد

مهمترین متغیرهایی که بر این عامل ها تاثیر می گذارند عبارتند از:

الف) کیفیت آند (همگونی شکل و وزنی)

ب) شرایط الکترولیت (خلوص، دما، آهنگ گردش)

ج) چگالی جریان کاتدی

کنترل فاصله الکترودها و جلوگیری از اتصال کوتاه نیز مسئله مهمی است.

در ادامه این فصل به تشریح روش های موثر در بهینه سازی کار پالایشگاه اختصاص پرداخته می شود.

۶ - الکترولیت

چنانکه در جدول ۴ نشان داده شد، الکترولیت حاوی $40-50 \text{ kgm}^{-3}$ مس و $180-200 \text{ kgm}^{-3}$ سولفوریک اسید آزاد و ناخالصی ها (به طور عمده Sb, Fe, As, Ni) است. الکترولیت حاوی مواد آلی شفاف کننده و هموار کننده (بخش ۸) نیز هست. الکترولیت (با گرمای بخار) در دمای $60-65^\circ \text{C}$ نگه داشته می شود. (ورودی سلول) که در خلال گردش الکترولیت در سلول این دما به $55-60^\circ \text{C}$ (خروجی از سلول) کاهش می یابد. الکترولیت در میان سلول ها با سرعتی در حدود دقیقه $0.2 \text{ m}^3 / \text{mi}$ گردش و این بدان معنی است که الکترولیت هر سلول بعد از $5-6 \text{ h}$ عوض می شود. نقش گردش الکترولیت این است که ناخالصی های حل شده در سلول را به بیرون حمل کند و غلظت یون مس در سطوح الکترودها را یکنواخت کند.

رسانندگی الکترولیتهای پالایش مس در حدود $0.5-0.7 \Omega \text{ cm}^{-1}$ می باشد. رسانندگی با افزایش غلظت سولفوریک اسید و دما افزایش یافته و با افزایش غلظت یون فلزی کاهش می یابد، که این ناشی از تحرک کمتر این یون ها نسبت به یون هیدروژن است. معادله تعیین رسانندگی در الکترولیت با ترکیب شیمیایی معمولی عبارت است از:

$$\frac{1}{k(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})} = 2/78 + 10^{-3} (9C_{Cu} + 10/9C_{Ni} + 1/1C_{As} + 11/6C_{Fe} - 5/8C_{H_2SO_4} - 11/6T^{\circ}C)$$

تمام غلظت ها بر حسب Kgm^{-3} است.

این معادله از داده های ارائه شده به وسیله ایچروت و شلوئن (۱۹۵۴) به دست آمده است. رسانندگیهایی که با این فرمول محاسبه شده اند، در گستره الکترولیت هایی با ترکیب شیمیایی متداول، تا $\pm 5\%$ دقت دارند.

غلظت زیاد مس در الکترولیت ($40-50 \text{ kgm}^{-3}$) برای تولید مس کاتدی با خلوص زیاد ضروری است. غلظت زیاد مس منجر به نشستن محکم و هموار مس بر روی کاتد و مانع جذب رسوب های آندی و الکترولیت به همراه مس می شود.

مقاومت بین یک آند و کاتد را می توان با معادله ی زیر تعیین کرد:

$$R(\Omega) = \frac{1}{k} \cdot \frac{d}{A}$$

که k رسانندگی $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ، d فاصله رخ به رخ آند و کاتد (cm)، A مساحت رخ به رخ آند و کاتد (cm^2) . در این معادله ضریب ثابت سلول برابر واحد فرض شده است که برای مساحت های رخ به رخ زیاد و فواصل رخ به رخ کم صدق می کند.

مقدار ناخالصی های محلول در الکترولیت (Sb,Fe,Co,Bi,As) نیز در تعیین خلوص کاتد تولید شده موثر است. این ناخالصی ها ممکن است همراه مس بر روی کاتد بنشینند اما مهمتر این است که مقداری الکترولیت (با ناخالصی هایش) همیشه (همراه نشستن مس) جذب و گرفته می شود . به همین دلایل مقدار ناخالصی های الکترولیت با گذراندن مداوم بخشی از آن از یک مقدار خالص سازی ، تا حد قابل قبول پایین نگه داشته می شود .

۷. خالص سازی الکترولیت

خالص سازی الکترولیت ناخالص شامل سه مرحله اصلی است :

الف) جدا کردن و بازیابی مس از الکترولیت

ب) جدا کردن آرسنیک، آنتیموان و بیسموت از الکترولیت به وسیله استخراج الکترولیتی آنها به شکل کاتد مس ناخالص

ج) تبخیر آب از الکترولیت بدون مس و ته نشین کردن نیکل و آهن و کبالت به شکل سولفات ها از محلول تغلیظ شده .

مقدار الکترولیتی که برای خالص سازی ارسال می شود با مقدار ناخالصی آند تغییر می کند ، اما در حدود $0.1-0.5 \text{ m}^3$ الکترولیت بر تن کاتد تولید شده خالص سازی می شود .

متداول ترین روش جدا کردن مس از الکترولیت روش استخراج الکترولیتی است (استفاده از آند سرب آنتیموان دار خنثی و ورقه ی مادر از جنس مس معمولی) . این کار معمولاً در سه مرحله ی " آزاد ساز " انجام می گیرد (جدول ۶) .

یک روش جایگزین برای دو مرحله استخراج الکترولیتی ، رسوب سولفات مس تجارتي (حاوی $0.15\% \text{ Ni}$ و $0.2\% \text{ Fe}$) از الکترولیت است . این عمل به وسیله ی خنثی کردن الکترولیت با ساچمه های مسی (که به همین منظور از مذاب حاصل از کوره های ذوب کاتد ریخته می شوند) انجام می گیرد ، یعنی



که این باعث اشباع از $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ می شود. سولفات مس از سرمایش و تبخیر جزئی این محلول خنثی به دست می آید ، ۹۰-۸۰٪ از مس موجود در الکترولیت اصلی به این روش و بقیه به روش استخراج الکترولیتی ، همانند مرحله ۳ جدول ۶ جدا می شود .

بیشتر Sb و Bi,As که در الکترولیت ناخالص موجود بودند بر کاتدهای سومین مرحله ی آزادسازی می نشینند . این کاتدها به عنوان مواد مادر برای تولید As به کار می روند یا دوباره جهت ذوب کامل به کارخانه ذوب فرستاده می شوند . Sb و As,Bi به شکل سربار (فصل ۴) یا گردو غبار کنورتر (فصل ۹) از مدار پالایش گرمایی جدا می شوند .

سومین (آخرین) مرحله آزاد سازی با تبخیر قسمت بیشتر آب از الکترولیت ادامه می یابد . این کار باعث می شود که نیکل سولفات و همراه آن آهن سولفات و کبالت سولفات از محلول ته نشین شوند و بدین ترتیب آخرین قسمت از ناخالصی های مضر نیز جدا می شود . نیکل سولفات (آلوده به Fe,Bi,Sb,As,Cu و Co) خالص شده و برای آب نیکل کاری و سایر کاربردهای شیمیایی فروخته می شود .

اسید باقیمانده تغلیظ شده (1000 kgm^{-3} سولفوریک اسید بعد از تبخیر) دوباره به جریان الکترولیت بازگردانده می شود تا موازنه اسید پالایشگاه را برقرار کند اما مقدار کمی از آن باید خنثی و دور ریخته شود تا از تشکیل یونهای Na و K ، Mg ، Ca در الکترولیت جلوگیری شود.

هنوز قانون اکیدی برای تعیین میزان قابل قبول ناخالصی ها در الکترولیت پالایشگاه های مس تدوین نشده است. اما این ناخالصی ها به طور عمده جذب سطح کاتد می شوند، بنابراین استفاده از الکترولیت باناخالصی کم همیشه منجر به تولید کاتدهای با درجه خلوص بالا می شود، با استفاده از الکترولیت کمتر ناخالص، می توان عملیات را با چگالی جریان بیشتر انجام داد، زیرا جذب بیشتر الکترولیت به سطح کاتدها ناشی از این امر که بر اثر زیاد شدن چگالی جریان سطح کاتد ناهموارتر خواهد شد، با توجه به پایین بودن عیار ناخالصیها، در الکترولیت جبران می شود.

۸. افزودن مواد آلی به الکترولیت

همچنان که در سیستمهای آب فلزکاری رایج است رسوبات کاتدی حاصل از پالایش الکترولیتی را می توان با افزودن مواد آلی به الکترولیت شفاف و هموار کرد. در حقیقت ته نشستههای کاتدی حاصل از الکترولیت سولفوریک اسید- مس سولفات بدون افزودن مواد آلی نرم و دارای بلورهای درشت دانه یا گرهی است. این نوع ته نشست تمایل به جذب الکترولیت و رسوبهای آندی دارد. در نتیجه کاتدهای ناخالصی به دست می آید. تمام پالایشگاه های مس از مواد افزودنی آلی استفاده می کنند. یکی از معمولی ترین واکنشگرها چسب استخوان است که دارای پروتئین طبیعی است (مخلوط ترکیبات دراز زنجیره ای اسید آمینی) چسب در آب حل می شود و مرتباً به الکترولیت افزوده می شود. معمولاً این ماده درست قبل از پمپ به مدار افزوده می شود تا مخلوط شدن بهتر انجام گیرد. این ماده آلی به آهنگی در حدود $0.05 - 0.1$ kg به ازای هر تن کاتد مس به مدار وارد می شود (جدول ۵) که برابر ۱-۱۰ قسمت چپ برهرمیلیون قسمت الکترولیت است.

عمل چسب در هموار کردن ته نشستههای کاتدی ناشی از جذب چسب بر سطح دانه های تازه شکل گرفته مس است. در اصل هر دانه مس که می خواهد بیش از حد رشد کند، یک لایه چسب نارسانا جذب می کند. این عمل باعث می شود که این دانه مسی پوشش داده شده نسبت به بقیه سطح کاتد نارسانا شده و به این ترتیب از رشد ناموزون آن دانه جلوگیری شود. نتیجه این کار به دست آمدن سطح هموارتر و سخت تر با خلوص بیشتر است.

یکی از تاثیرات جنبی نامطلوب افزودن چسب، نیاز به افزایش ولتاژ در حدود $0.5 - 0.3$ V در سطح کاتد است که این افزایش ناشی از جذب ملکولهای مواد آلی نارسانا است. به خاطر این افزایش ولتاژ برمیزان مصرف انرژی در خلال پالایش افزوده می شود. اما امتیاز داشتن کاتد مرغوبتر افزایش هزینه انرژی را تحت تاثیر قرار می دهد.

مواد آلی متمم نیز در بیشتر پالایشگاه ها به کار می روند برای مثال کاسئین هیدرولیز شده (یک نوع پروتئین تیوریا^۲) $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$ ، یا الیاف چوبی سولفوناتی شده یا مایعات نفتی (آویتون آ)^۳. واکنشگرهای سطحی فعال متعددی همچون منعقد کننده پلی مری قابل حل (سپاران)^۴، نیز برای کمک به ته نشینی رسوبات آندی به کار برده می شود. رضایتبخش ترین راه تعیین غلظت بهینه چسب در الکترولیت و مشخص کردن موثرترین واکنشگرهای متمم این است که کاتدهای صنعتی و درجه خلوص آنها مورد مطالعه قرار گیرد. اکثر پالایشگاه های مس یک بخش آزمایش صنعتی دارند که گردش الکترولیت در آن از سایر قسمت های پالایشگاه جدا شده است. تاثیر تغییر مواد افزودنی (یا سایر اصلاحات انجام شده بر روی الکترولیت) در این بخش مورد ارزیابی قرار می گیرد بدون آنکه با عملیات صنعتی پالایشگاه تداخل کند.

۹: شدت جریان و آهنگ تولید

چگالی جریان کاتدی در پالایش الکترولیتی مس معمولاً در حدود $260 - 190 \text{ Am}^{-2}$ است که در بخش ۱۱.۱۵ نیز منعکس شده است. استفاده از فنون برگشت متناوب جریان به کارگیری چگالی جریان تا 300 Am^{-2} را ممکن می کند.

جدول ۷. علائم به کار رفته در پالایش مس، معنی آنها و واحدهای مربوطه

علامت و واحدها	معنی	
i	جریان الکتریکی در یک محفظه	آمپر (A)
S	سطح کل رخ کاتدها در یک محفظه	m ²
CD	چگالی جریان، i/s	Am ⁻²
t	زمان عبور جریان	ثانیه یا ساعت
q	مقدار بار یا الکتریسیته = i×t	کولن یا آمپر ساعت (Ah)
F	ثابت فارادی، ۹۶۵۰۰ کولن	
<p>قانون فارادی بیان می کند که ۹۶۵۰۰ کولن به طور نظری مقدار ۱ اکی والان گرم مس (باهر فلز دیگر) را رسوب می دهد. در مورد واکنش</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$ <p>این برابر ۱۰^{-۳} × ۳ کولن بر گرم یا ۱۰^{-۵} × ۸/۴ آمپر بر تن مس است.</p>		
CE	بازده جریان (کاتد) (الف)	%
	$= \frac{\text{وزن واقعی مس رسوب کرده}}{\text{وزن مس آورده شده توسط قانون فارادی}}$	
V	ولتاژ اعمالی بین آند و کاتد های یک محفظه	ولت

الف) بازده جریان آند بازدهی است که در آن مس از آندها وارد الکترولیت می شود و اندکی بیشتر از بازده جریان کاتد است.

$$(\approx 1/2 \%)$$

آهنگ نظری (قانون فارادی) رسوب الکتروشیمیایی مس بر هر کاتد به چگالی جریان کاتدی وابسته است ، یعنی :

$$\frac{dw_{Cu}}{di} (\text{تن بر ساعت}) = \frac{CD \times S}{8/4 \times 10^5 (\text{آمپر ساعت بر تن})} \quad (۶)$$

که نشان می دهد به ازای هر تعداد و اندازه کاتد (و بنابراین ظرفیت پالایشگاه) آهنگ کل تولید مس با چگالی جریان کاتدی تناسب مستقیم دارد. در شرایط واقعی عملیات این آهنگ نظری باید در کسر بازده جریان کاتدی ضرب شود. (معمولا ۰/۳ تا ۰/۹۵) بازده جریان نشان دهنده مقدار جریانی است که واقعا برای نشان دادن مس مصرف شده است. بر اساس آهنگ تولید بهتر است

چگالی به کارگرفته شده در سلولهای پالایش واحد امکان زیاد باشد. اما انجام عملیات با چگالی جریان زیاد دو نتیجه زیان بار به همراه دارد:

الف) خلوص کاتدها کاهش می یابد؛

ب) آندها تمایل به اثر ناپذیر شدن پیدا می کنند، یعنی از حل شدن در الکترولیت باز می مانند.

درجه خلوص کاتد بر اثر افزایش چگالی جریان کم می شود زیرا ناهمواری سطح رسوب افزایش پیدا می کند و باعث می شود که رسوبات آندی و الکترولیت بیشتری جذب کاتد شود. این زبری سطح ممکن است ناشی از خالی شدن جای یونهای مس نزدیک سطح کاتد در نتیجه آهنگ بالای آبکاری باشد.

اما زیان آورترین اثر عملیات با چگالی جریان زیاد افزایش دفعات اثرناپذیری آند(حل ناپذیر شدن آن) است که تحت شرایط معمولی جریان مستقیم در چگالی جریانهای بیشتر از 250 Am^{-2} اتفاق می افتد.

متداول ترین توجیه این اثر آن است که سرعت زیاد حل شدن مس در چگالی جریان زیاد منجر به غلظت اضافی مس در اطراف سطح آند و رسوب لایه جامد $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ بر آند می شود. این لایه مس سولفات مانع حل شدن بیشتر آند می شود و در موارد بحرانی آند باید مجددا ذوب و ریخته شود که وقفه ای در تولید به شمار می آید.

بنابراین چگالی جریان همیشه در سطح کمی پایینتر از نقطه اثرناپذیری آند نگه داشته می شود. با کاهش غلظت مس در الکترولیت (40 kgm^{-3})، با افزایش دمای الکترولیت ($65-60^\circ\text{C}$)، و با گسترش مناسب الکترولیت در اطراف رخ الکترودها می توان اثرناپذیری را کاهش داد.

۱۰- بازده جریان ، ولتاژ ، انرژی مورد نیاز

بازده جریان کاتدی در پالایشگاه های الکترولیتی مدرن مس حدود ۹۶-۹۰٪ است، (جدول ۵.۱۵) بازده جریان آندی کمی بالاتر است. جریان مصرف نشده به شکل زیربه کار می رود:

جریان هرز به زمین: ۱-۳٪

اتصال کوتاه آند- کاتد: ۱-۳٪

اکسایش مجدد مس کاتد با هوا (O_2) و Fe^{3+} : ۱٪

اتلاف جریان هرز به طور عمده از عبور جریان به زمین از طریق الکترولیت به زمین ریخته یا پاشیده شده ناشی می شود و برای جلوگیری از چنین اتلافی باید از ریختن الکترولیت به زمین جلوگیری کرد. اتصال کوتاه بین آند و کاتد اکثرا ناشی از رشد گره های مس بر روی کاتد است که این عمل آن قدر ادامه پیدا می کند تا این گره ها به آند برسند. برای جلوگیری از چنین پیشامدهایی افزودن واکنشگرهای آلی، اجتناب از چگالی جریان زیاد و بالاخره قطع تماس کاتد و آند، موثر است. استفاده از نور فرو سرخ یا دستگاه های کامپیوتری عیب یاب به پیدا کردن سریع محل اتصال کوتاه کمک می کند.

حلالیت CuSO_4 و $5\text{H}_2\text{O}$ در 60°C ، 200 kgm^{-3} H_2SO_4 حدود 105 کیلوگرم مس بر متر مکعب محلول است (لینکه، ۱۹۵۸) ، حلالیت با کاهش دما و افزایش غلظت سولفوریک اسید پایین می آید

ولتاژ سلول معمولاً در حدود $V 25/0$ و مربوط است به:

$V 13/0 - 11/0$	افت ولتاژ در الکترولیت ($V=I \times R$)
$0/04 - 0/08$	پتانسیل اضافی کاتد ناشی از افزودن مواد آلی و قطبش
$0/03 - 0/06$	اتصالات آند و کاتد
$0/01 - 0/02$	تلفات در سیمها و انتقال دهنده های برق
$0 - 0/01$	قطبش آند

مقدار انرژی لازم برای نشان دادن یک تن مس بر کاتد با معادله زیر محاسبه می شود (علائم, جدول ۷).

$$W \text{ (کیلو وات ساعت بر تن)} = \frac{V \times 8,4 \times 10^5 \text{ (آمپر ساعت بر تن)}}{1000 \times \frac{CE}{100}} \quad (7)$$

که نشان می دهد انرژی لازم با ولتاژ به کار برده شده تناسب مستقیم و با بازده جریان نسبت معکوس دارد.

در یک مثال محاسبه انرژی که ولتاژ نمونه وار $V 25/0$ و بازده جریان 95% فرض شده است مقدار انرژی لازم 220 کیلو وات ساعت بر تن به دست می آید. این مقدار انرژی برای جریان مستقیم (DC) است و برای به دست آوردن انرژی حقیقی لازم است که این مقدار انرژی به نسبت تبدیل انرژی AC/DC که معمولاً در حدود $0/95$ است مستقیم شود. بنابراین انرژی (AC) که مستقیماً در عمل الکترولیز یک تن کاتد مس به کار رفته در حدود 230 kWh (جدول ۵.۱۵) است.

با افزایش بازده جریان و کارکردن در شرایطی که به ولتاژ کم نیاز است می توان مصرف انرژی را به حداقل رساند. باید توجه داشت که بیشتر انرژی مصرف شده در سلول صرف ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت (60°C) می شود، یعنی این انرژی کاملاً تلف نمی شود.

جدول ۸

220 kWh	انرژی پالایش الکترونیکی (محفظه های تولید و ورقه مادر)
25	محفظه های استخراج الکترولیتی (آزاد کننده)، قسمت خالص سازی
15	اتلاف سرب و شمش مس منتقل کننده نیرو
260	انرژی کل جریان مستقیم
15	اتلاف تبدیل به ازای 95% بازده تبدیل انرژی
275	کل انرژی جریان مستقیم لازم برای آبکاری
35	تجهیزات کمکی
310 kWh برتن کاتد	کل انرژی جریان متناوب

کل انرژی الکتریکی (AC) که در یک پالایشگاه مس برای تمام فعالیتهای (ماشینها، خالص سازی الکترولیت و استفاده عمومی الکترولیز مصرف می شود در حدود ۳۰۰ کیلو وات ساعت بر تن کاتد است، در جدول ۸. نسبت مصرفی هر دو واحد به طور جداگانه مشخص شده است.

1.1. پیشرفتهای اخیر در پالایش الکترولیتی

۱.۱.۱ برگشت متناوب جریان

بارزترین پیشرفت اخیر در پالایش مس استفاده از برگشت متناوب جریان (PCR) است که افزایش آهنگ پالایش را تا حد ۱۵٪ بدون کاهش خلوص کات امکان پذیر کرده است. این روش در پالایشگاه های متعددی آزمایش شده و بخشهایی از صنعت آن را پذیرفته اند تا توان افزایش سریع آهنگ تولید را داشته باشند.

چنان که در بخش ۹.۱۵ ذکر شد آهنگ تولید کاتد معمولا با چگالی جریان محدود کننده ای در حدود 250 Am^{-2} مهار می شود. در شدت جریان بالاتر از این حد (250 Am^{-2}) آندها به اثر ناپذیری تمایل می کنند و درجه خلوص کاتد کم می شود. برای فائق شدن بر این مسائل استفاده از فن برگشت متناوب جریان برای مدت کوتاهی (برای مثال هر ۲۰۰ ثانیه جریان، ۱۰ ثانیه برگشت جریان) تا حد زیادی موثر افتاده است. این عمل به نوبه خود افزایش آهنگ پالایش (یعنی استفاده چگالی جریانهای بالاتر) را ممکن می سازد.

تأثیرات مهم برگشت جریان مستقیم عبارتند از:

الف) درآند. یونهای مس مجاور آند دوباره بر روی آند می نشینند و بدین ترتیب غلظت یونهای مس در اطراف سطح آند را کاهش می دهند. این عمل موقتا شرایط اشباع سولفات مس را در سطح آند به هم زده و گرایش به رسوب $5\text{H}_2\text{O}$ و CuSO_4 را معکوس می کند. از این گذشته تشکیل $5\text{H}_2\text{O}$ و CuSO_4 حتی وقتی که مسیر جریان به پیش است انجام نمیگیرد که شاید ناشی از سینتیک کند تشکیل مس سولفات باشد. به هر صورت، آزمایشهای صنعتی نشان داده است که در چگالی جریانهای 270 Am^{-2} با اعمال جریان به مدت ۲۰۰ ثانیه به پیش و ۱۰ ثانیه به پس، اثر ناپذیری آند را می توان کاملا برطرف کرد. نتایج حاصل از یک واحد پیشاهنگ را اعلام کرده اند که نمایانگر این حقیقت بوده است که عملیات تا حدود 400 Am^{-2} را می توان بدون اثر ناپذیر شدن آند ادامه داد.

ب) در کاتد. برگشت جریان مستقیم باعث می شود که مس کاتد با واکنش الکتروشیمیایی به طریق ترجیحی از نزدیکترین نواحی به آند یعنی گره ها، جایی که چگالی جریان از همه جا بیشتر است، مجددا حل شود. نتیجه این است که گره های چسبیده به کاتد حل می شوند و مس نشسته بر کاتد از حالت معمولی هموارتر (و خالصتر) می شود. خلوص کاتد تا چگالی جریان تا 270 Am^{-2} یا 300 Am^{-2} رضایتبخش است.

واضح است که برگشت متناوب جریان امکان انجام عملیات با چگالی جریان بیشتر را فراهم می آورد بدون اینکه به کیفیت پالایش خللی رساند. کوششهای زیادی برای بهینه سازی شرایط PCR انجام گرفته و نتایج زیر به دست آمده است:

الف) بهترین نسبت: $\frac{\text{زمانپرجریان به پیش}}{\text{زمان جریان به پس}}$ برابر ۲۰ تا ۳۰ به ۱ (در صورتی که چگالی جریان به پیش و به پس یکسان باشد) و کل زمان چرخه ۱/۲ تا ۳(۱/۲) دقیقه است.

(ب) افزایش نسبت: $\frac{\text{زمانپیش}}{\text{زمان}}$ باعث افزایش دفعات اثر ناپذیری آند می شود.

(ج) افزایش زمان جریان به پس (یعنی کاهش نسبت: $\frac{\text{زمانپیش}}{\text{زمان}}$) به خاطر عمل

«فلزبرداری» در دوره جریان به پس، باعث کاهش بازده متوسط جریان کاتدی می شود. تاثیر چرخه هایی با چگالی جریان کاملاً مختلف بر مراحل به پیش و به پس گزارش نشده است.

برگشت متناوب جریان (PCR) منجر به حل شدن مس کاتد در خلال چرخه برگشت می شود که نمایانگر استفاده منفی از جریان وانرژی است. افزایش آهنگ تولید کاتد به واسطه برگشت متناوب جریان همراه با افزایش انرژی مصرفی به ازای هر تن کاتد است.

این افزایش انرژی طبیعتاً مانعی در راه عملی ساختن کامل این روش بوده است اما پالایشگاه های جدید به تیرستو فورمر مجهز می شوند تا بتوان برگشت متناوبه جریان را در هر زمانی انجام داد. برگشت متناوب جریان در حال حاضر در پالایشگاه های متعدد به کار گرفته شده تا افزایش ظرفیت تولید در زمان نیاز زیاد به مس امکانپذیر باشد.

2.11 - بهبود روشهای بازرسی سلولها

تاچندی پیش بازرسی سلولهای پالایش برای جستن اتصال کوتاه با گوس متردستی انجام می شد، که این شیوه احتیاج به کارگر زیاد دارد. از طرف دیگر اجرای این فن مستلزم حرکت کارگرها بر روی سلول ها در خلال بازرسی است و این خود به خاطر جا به جا شدن لجن از سطوح آندها باعث تداخل در فرآیند پالایش می شود.

امروزه بازرسی سلول ها توسط دو فن نوین مکانیزه شده است:

الف) جاگذاری دائمی میلی ولت سنج در هر سلول و قرائت مداوم میلی ولت سنجها (و در نتیجه سلول های) پالایشگاه به وسیله کامپیوتر

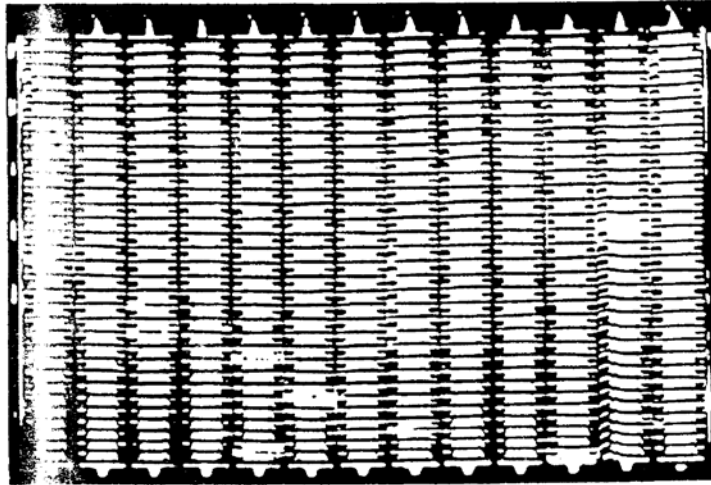
(ب) پویش تمام کاتدها با اشعه فرورسرخ به وسیله یک بازوی مجهز به دریافتگر اشعه فرورسرخ.

سیستم بازرسی با کامپیوتر الف) این امتیاز را دارد که به کمک آن میتوان هر ۱۰-۵ دقیقه یکبار تمام پالایشگاه را برای جستن شرایط غیرعادی الکتریکی در سلول ها بازرسی کرد. اما سلول های غیرعادی را باید با دست هم (به وسیله گوس متر) بازرسی کرد تا محل دقیق اتصال کوتاه زوج آند و کاتد مشخص شود.

پویش اشعه فرورسرخ ب) در بسیاری از پالایشگاه ها پذیرفته شده است: ۱) زیرا به آسانی با پالایشگاه های موجود سازگار می شود؛ ۲) زیرا به سیستم سیم کشی گسترده ای نیاز ندارد؛ ۳) زیرا کاتدهای اتصالی مستقیماً مشخص می شوند. سیستم پویش اشعه فرورسرخ شامل یک بازوست که دریافتگر اشعه فرورسرخ را از روی سلول های پالایشگاه عبور می دهد. هنگامی که این بازو از بالای سلولی عبور می کند دریافتگر کاتدهایی را که گرمتر از حد طبیعی باشند یعنی جریان اضافی ناشی از اتصال کوتاه کاتد و آند داشته باشند پیدا می کند. دریافتگر بر مبنای وضع گرمایی سلول سیگنال های الکترونیکی تولید می کند که برای بازرسی به نقشه گرمایی پالایشگاه ارسال می شود. (شکل ۳)

شکل ۳. نقشه گرمایی فرورسرخ یک نیم بخش را در پالایشگاه مس شرکت ساوث وایر (کارلتون، جورجیا) نشان می دهد. کاتدهای داغ با اتصالی به وسیله تصویرهای شکسته یا محوشده کاتد ردیابی می شوند، این تصویرها محل دقیق هر اتصالی را نشان می دهند

و به بازرسی امکان می دهند که بدون بازرسی بیشتر، اتصال کوتاه را برطرف کند(بخش ۲.۴.۱۵) نمودار دما الکترولیت (به رنگ سفید چون گرمترین قسمت سیستم است)



شکل ۳.۱۵ نقشه گرمایی فرورسرخ یک نیم بخش پالایش الکترولیتی (۱۳ سلول) تصویر نمایانگر، الف) الکترولیت گرم (سفید) ؛ ب) دسته ها سرد آند (سیاه)؛ ج) میله های سرد نگهدارنده کاتد (سیاه) ، اتصالی به وسیله دسته های گرم که روی نقشه جای خالی کاتدها را به جا گذاشته اند مشخص می شوند.

و دسته های آند را نیز نشان می دهد (باقیمانده آند در الکترولیت فرو رفته است) .

بعضی جزئیات سیستم بازرسی اشعه فرورسرخ پالایشگاه ساوث وایر (برانستون استون، ۱۹۷۵) عبارت اند از :

دقت آشکارسازی دما	1°C
ارتفاع دستگاه دریافتگر از بالای سلول ها	3m
سرعت حرکت	$20-25\text{ mmmin}^{-1}$
پهنای میدان احساس	4m
تعداد کاتدهای بازرسی شده در دقیقه	≈ 700
بسامد پویش	دو بار در روز
وزن دریافتگر	تقریبا یک تن

احتیاطهای لازم بالای کاتد باید شسته شود تا تغییر گسیلمندی ناشی از الکترولیت خشک شده پدید نیاید .

طور خلاصه هر دو روش جدید مکانیزه بازرسی سلول ها را تا حد زیادی آسان کرده است. به نظر می رسد که سهولت استفاده از سیستم روش فرو سرخ در پالایشگاه های موجود و دقت کار آن باعث شود که روش مناسب برای اغلب پالایشگاه های مس به شمار آید.

۱۲ - خلاصه مطلب فصل

در این بخش نشان داده شد که پالایش الکترولیتی روش اصلی تولید مس در مقیاس صنعتی با درجه خلوص بالاست. پالایش الکترولیتی شامل حل کردن آند ناخالص مس به طریقه الکتروشیمیایی ($99/4-99/8\%Cu$) در یک الکترولیت سولفوریک اسید و نشان دادن مس حل شده بر روی کاتد خالص ($99/99\%Cu$) در حدود $0/004\%$ ناخالصی های فلزی) است. ناخالصی های غیر قابل حل به شکل رسوب در کف سلول الکترولیز در پای آند جمع می شوند. ناخالصیهای قابل حل به وسیله خالص سازی در قسمت خالص سازی پالایشگاه از الکترولیت جدا می شوند.

چگالی جریان کاتدی در پالایش مس در حدود $2-260 Am^{-2}$ و ولتاژ آن در حدود $0/25-0/3 V$ است. تقریباً $300 kWh$ انرژی الکتریکی برای تولید هر تن مس کاتد لازم است.

مهمترین پیشرفت اخیر در پالایش، برگشت متناوب جریان، سیستم (PCR) است. به بکارگیری این فن اثرناپذیر شدن آند و ناهمواری کاتد به حداقل می رسد و آهنگ تولید کاتد، بدون کاهش یافتن خلوص، افزایش می یابد.

پیشرفتهای مهم دیگر در زمینه پالایش الکترولیتی استفاده از یکسو کننده حالت جامد، کاتد آغازین تیتانیومی و سیستمهای مکانیکی بازرسی اتصال کوتاه است.

استخراج الکترولیتی مس

در عملیات انحلال همراه با استخراج از حلال محلول هایی حاوی $30-60 kgm^{-3}$ مس تولید می شود. مس این محلول ها به وسیله کاتد مسی به وسیله استخراج الکترولیتی بازیابی می شود. فرایند استخراج الکترولیتی به این ترتیب است که اختلاف پتانسیل الکتریکی بین آند خنثی (معمولاً سرب آنتیموان دار) و کاتد مسی، که هر دو در محلول محتوی مس فرو رفته اند برقرار می شود. سالانه حدود $550/000$ تن مس با روش استخراج الکترولیتی به دست می آید.

سلول های الکترولیز و مدار الکتریکی (جدول ۱۱۶)، مشابه سلولها و مدار الکتریکی پالایش الکترولیتی (فصل ۱۵) است. اختلاف اصلی بین دو روش به شرح زیر است:

الف) در پالایش الکترولیتی از آند مسی استفاده می شود که در خلال عملیات، مس از این آند جدا شده وارد الکترولیت می شود.

ب) در استخراج الکترولیتی از آندهای خنثی (غیرمحلول) استفاده می شود. بنابراین تمام مسی که بر روی کاتد می نشیند از الکترولیت به دست می آید.

جدول ۱.۱۶ جزئیات مخزن های استخراج الکترولیتی.

سیتیز سرویس.میا می ، آریزونا (۱۹۷۸)	نچانگا (زامبیا)مخزن جدید استخراج توسط حلال (۱۹۷۴) (۱۹۷۹)	بغداد ، آریزونا(بغداد، (۱۹۷۱) استخراج توسط حلال	بلورد، میامی ، آریزونا(پاور، ۱۹۷۰) استخ راج حلال تجدید نظر شده (۱۹۷۸)	چاکوئی کاماتا(شیلی) مک آرتورولدبور، (۱۹۶۱)	شیتورو(زئیر) تیس، (۱۹۷۰)	نچانگا (زامبیا)مخز ن انحلال متلاطم) (۱۹۷۹)	شام بیشی (زامبیا)ورن ی ۱۹۶۹، تجد ید نظر شده (۱۹۷۸)	آهنگ تولید (تن بر سال)
5500	80000	6500	6800	130000	125000	96000	18000	الکترولیت ورودی به محفظه
۳۳	۵۵	۵۰	۴۲	۲۲	۵۵	۴۵	۴۰	Cu (Kgm ⁻³)
۱۳۵	۱۵۰	۱۵۰	۱۴۶	۵۴	۲۰-۲۵	۲۹	۱۲	H ₂ SO ₄ آزاد (Kgm ⁻³)
۱/۵	۰/۱		۰/۲	۳/۴	۱/۸	۲/۳	۲-۴	Fe ²⁺ (Kgm ⁻³)
				۱/۴	۱	۱	۶	Fe ³⁺ (Kgm ⁻³)
Co در ۰/۰۶ کنترل شده ۰/۱Al ۰/۰۴Ca ۰/۰۰۱K ۰/۰۶Mg ۰/۰۰۹Mn ۰/۰۰۴Na ۰/۰۰۱Zn				۰/۰۴Sb, ۰/۳۵A s ۰/۱۱Cl ۰/۴۵Mo ۰/۷HNO ₃		۵/۵Mg ۰/۷Co ۱/۴P ۲/۴Mn ۱/۱Al	۰/۲Co ۰/۵Mn ۰/۱Ni	(Kgm ⁻³) تآخالصیها
					0/13	0/25	0/1	جامدها (Kgm ⁻³)
43	43	27	25	30	62	50	45	دما
								الکترولیت خروجی از محفظه
30	30	25	35	8	30	28	25	Cu(Kgm ⁻³)
160	185	185	151	60	62	55	30	H ₂ SO ₄ آزاد (Kgm ⁻³)
								آنها
0/06% Ca-Pb	6%Sb 94%Pb		8%Sb 92%Pb	14/5%Sb 0/6%Ag	6%Sb 94%Pb	6%Sb 94%Pb	سرب آنتیموان دار	ماده
x0/95 x81 102	88x1/5 106x			130x85x1	75x1/1 115x	85x1/2 110x	x86x4 110	ضخامت عرض طول
10	10		11	8	9	10	13	فاصله (Cm)
	2			6-7	2-3	2	2	عمر (روز)
								کاتدها
ورقه آغازین کارخانه	ورقه آغازین پالایشگاه	ورقه آغازین کارخانه	ورقه آغازین کارخانه	ورقه آغازین پالایشگاه	ورقه آغازین پالایشگاه	ورقه آغازین پالایشگاه	ورقه آغازین پالایشگاه	مواد به کار رفته به عنوان

استخراج الکترولیتی		استخراج الکترولیتی	استخراج الکترولیتی					کاتد
87x108	95x95		9x90	9x120	85x105	95x95	95x95	عرض × طول (Cm)
5	5		5	5	5	5	5	وزن ورقه اولیه (Kg)
7	5		8	5-8	6	5	5	زمان رسوب (روز)
100	80		60	70	45	35-50	50	وزن نهایی (kg)
99/99	99/94	99/9	99/9	99/9	99/75	O.K.	69/8	ترکیب شیمیایی (درصد مس)
S < ۲۰ O ₂ > 100 Pb < ۴ Fe < ۵ سایرین > ۱ Sb < ۱/۴		۰/۳Bi, ۱As, ۱Ag, ۲Pb, ۴Ni, ۴Fe ۲Sn, ۲Sb, ۵-۱۰S ۲Te		۳۳Fe, ۶۵Cl ۴Sb, ۲۹Pb ۱Ag		۰/۶Sc, ۱/۱Ni ۰/۲As, ۰/۲Bi	۵Pb, ۲۰Se ۱Bi, ۲Fe ۰/۲As, ۱Ni	ناخالصیها (قسمت بر میلیون)
								محفظه های استخراج الکترولیتی
6) 60 ورقه آغازین، 49 تولیدی، 5 آزاد ساز)	320	48) 6 ورقه آغازین، 42 تولیدی)	48	682	160	800	140 تولیدی 60 جدا کننده	تعداد
۱/۶×۱/۴×۱/۴ ۲	۱/۶×۱/۱×۱/۳ ۶			۱/۸×۱/۱×۱/۵ ۵	۱/۲×۱/۳ ۲۰	۴/۵×۱/۲×۱	۲/۵×۱×۱/۲	قطر × عرض × طول (ل)
۲۱ و ۲۲		۴۸ و ۴۹	۴۰ و ۴۱	۷۲ و ۷۳	۱۹۵	۴۰ و ۴۱	۳۲ و ۳۳	اندها، کاتدها
				آجر و آسفالت	یکپارچه، مسلح	یکپارچه، مسلح	پیش ریخته؛ مسلح	ساختمان بتنی
	پیش ریخته، مسلح pvc	پیش ریخته، مسلح pvc	پیش ریخته pvc	خمیر گل	پلی استر	پلی استر	سرب آنتیموان دار	پوشش داخلی
۰/۰۴۵	۰/۱-۰/۲	۰/۳	۰/۰۵		۰/۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱	گردش (m ³ min ⁻¹)
								شرایط الکتریکی
دیود سیلیسی	دیود سیلیسی		دیود سیلیسی	مولد برق	مولد برق	دیود سیلیسی	دیود سیلیسی	یکسو سازی
۱۰۰۰۰	۳۶۰۰۰	۱۶۰۰۰	۱۷۰۰۰	۲۰۰۰۰	۲۸۰۰۰	حداکثر ۱۶۰۰۰	۱۶۰۰۰	جریان محفظه A)
۲۶۰	۳۲۰	۱۹۵	۲۵۰	۱۳۰	۲۳۵	حداکثر ۲۰۰	۲۷۵	چگالی جریان Am ⁻²)
۹۰	۸۸		۹۰	۷۶	۸۸	۸۵	۸۵	بازده کاتد
۱/۹	۲	۲	۲	۲/۰۵	۲/۱۵	۲/۲۵	۲/۵	ولتاژ اعمالی

انرژی بر تن کاتد (KWh)	۲۷۰۰ (جریان مسقیم)	۲۴۰۰ (جریان متناوب)	۲۰۰۰ (جریان مسقیم)	۲۲۰۰ (جریان مسقیم)	۱۹۰۰ (جریان مسقیم)	۲۲۰۰ (جریان متناوب)	۲۲۰۰ (جریان متناوب)	۱۸۷۰ (جریان متناوب)
------------------------	--------------------	---------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------

۱.۱۶ واکنشهای استخراج الکترولیتی

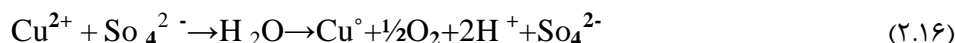
واکنش کاتد در روش استخراج الکترولیتی مشابه واکنش کاتد در پالایش الکترولیتی است، یعنی :



اما واکنش آند کاملا متفاوت است. چون آند خنثی است از آن مس وارد الکترولیت نمی شود. بنابراین واکنش دیگری باید انجام شود. این واکنش تشکیل گاز اکسیژن است که می توان آن را به شکل زیر نوشت



واکنش کلی استخراج الکترولیتی (شامل یونهای سولفات) عبارت است از:



که پتانسیل استاندارد سلول برای آن برابر است با:

$$E^{\circ}_{16/2} = E^{\circ}_{15/1} - E^{\circ}_{16/1} = -0.89 \text{ V}$$

از معادله (۲.۱۶) مشخص می شود که محصولات استخراج الکترولیتی عبارت اند از مس در کاتد و گاز اکسیژن در آند و سولفوریک اسید که مجدداً به مدار انحلال برگشت داده می شود.

۲.۱۶ ولتاژ سلول و انرژی مصرفی

روش کلی استخراج الکترولیتی شامل تغییر حالت یونی عناصر به حالت اتمی است به طوری که انرژی و ولتاژ معینی برای تجزیه لازم است. ولتاژ نظری لازم را می توان با توجه به پتانسیل استاندارد واکنش (۲.۱۶) و فعالیت یونها در محلول محاسبه کرد، یعنی

$$E = E^{\circ}_{16/2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^{+}})^2}{(a_{\text{Cu}^{2+}})} \quad (3.16)$$

(به فرض اینکه محصولات الکترودها مس خالص Cu° و اکسیژن O_2 باشد).

مقدار Cu^{2+} تقریباً برابر ۰/۱ (محلول ۰/۵ مولار، ضریب فعالیت ۰/۲؛ ویست، ۱۹۷۴) است در حالی که aH^{+} در محلول غلیظ اسیدی تقریباً ۱ است که از آن نتیجه می شود

$$E^{\circ} = -0.92\text{V} (318^{\circ}\text{K})$$

علاوه بر این پتانسیل تجزیه نظری، تولید گاز اکسیژن در آند به مقدار زیادی «ولتاژ اضافی»، در حدود ۰/۵ ولت، نیاز دارد. این مقدار ولتاژ اضافی که علاوه بر ولتاژ نظری اعمال می شود باید انرژی فعال سازی برای ترکیب اتمهای اکسیژن جذب شده (در آند) و تبدیل آنها به گاز اکسیژن (O_2) را تامین کند. بنابراین پتانسیل دقیق تجزیه حدود ۱/۵ ولت و پتانسیل کل سلول (با چگالی جریانی در حدود 180 Am^{-2}) مجموع ولتاژهایی است که در جدول ۲.۱۶ داده شده است.

ولتاژ کل سلول برای استخراج الکترولیتی در حدود $2-2/5 V$ در مقایسه با $0/2 - 0/25V$ برای پالایش الکترولیتی است. همان طور که در جدول مشاهده می شود بیشتر این پتانسیل اضافی به خاطر $1/5V$ پتانسیل تجزیه است اما علاوه بر این، افت ولتاژ IR در محلول استخراج الکترولیتی نیز بالاست که ناشی از کمی غلظت سولفوریک اسید است. رسانندگی الکترولیتهای حاصل از انحلال در حدود $0/2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ است. رسانندگی الکترولیت در روش استخراج از حلال در حدود $0/6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ رسانندگی الکترولیت پالایشگاه $0/7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ است معادله (۳.۱۵).

چون انرژی الکتریکی برای تولید هر تن کاتد مسی مستقیماً متناسب به ولتاژ سلول است یعنی :

$$7. (الف) = \frac{V \times 8/4 \times 10^5 \text{ (آمپر ساعت بر تن)}}{1000 \times \frac{CE}{100}} \text{ (تن کاتد / kwh)}$$

ملاحظه می شود که انرژی مصرف شده در استخراج الکترولیتی تقریباً ۱۰ برابر مقداری است که در تهیه مس به روش پالایش الکترولیتی مصرف می شود، یعنی تن / $2000-2700 \text{ KWh}$ انرژی AC. با حساب آوردن یکسوکندگی مصرف انرژی با کاهش چگالی جریان (که افت ولتاژ IR را کاهش می دهد، اندکی کاهش می یابد. اما این عمل یعنی کاهش چگالی جریان تاثیر منفی پایین آوردن آهنگ تولید کاتد مسی را به همراه دارد

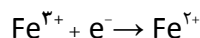
جدول ۲.۱۶

0/9	Cu°	پتانسیل تجزیه برای تولید
0/6		ولتاژ اضافی آند
0/5	$(V=I \times R)$	افت ولتاژ در الکترولیت
0/05		پتانسیل کاتد ناشی از وجود مواد آلی و قطبش
0/05		اتصال آند و کاتد و اتلاف در سیستمهای انتقال برق
2/1 V		ولتاژ کل سلول

الف) در این فرمول از نمادهای جدول ۱۵۰۷ استفاده شده است .

۳.۱۶ بازده جریان کاتدی، واکنشهای تداخلی آهن

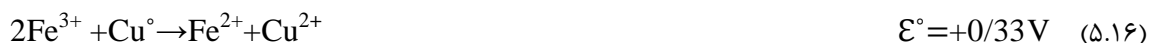
بازده جریان کاتدی در واحدهای استخراج الکترولیتی بین ۷۶ تا ۹۰٪ متغیر است (جدول ۱.۱۶) این مقادیر کم نمایانگر مصرف بالای انرژی (برتن کاتد) و آهنگ تولید است. بازده کم جریان ناشی از تمرکز زیاد یونهای آهن سه ظرفیتی در الکترولیت است که قسمتی از جریان کاتد را طبق واکنش زیر مصرف می کند:



$$E^{\circ} = +0/77V$$

از این گذشته ممکن است یونهای Fe^{2+} دوباره توسط اکسیژن حل شده در محصول (اکسیژن هوا یا اکسیژن حاصل از آند) اکسید شوند به طوریکه یونهای Fe^{2+} دوباره تولید شوند. نتایج طوری هستند که واکنش های اکسایش و احیای آهن به صورت چرخه ای درآمده ، در نتیجه مقدار قابل توجهی جریان در کاتد مصرف می شود. بنابراین الکترولیت چامبیشی ($Fe^{3+}:Fe^{2+}$ ، $6kgm^{-3}$ ، Fe^{3+} و $0/9kgm^{-3}$) بازده جریان بیش از ۹۰٪ است (جدول ۱.۱۶). بنابراین جدا کردن آهن از الکترولیت در پایین آوردن هزینه انرژی و افزایش آهنگ تولید بسار موثر است.

مسئله دیگری که به وسیله یونهای فریک به وجود می آید این است که آنها، طبق واکنش زیر، باعث خوردگی حلقه های کاتد از سطح محلول می شوند.



این واکنش زمان ماندن کاتد را در سلول محدود می کند. به همین دلیل کاتدهای استخراج الکترولیتی ($100-40kg$) کمی سبکتر از کاتدهای پالایش الکترولیتی ($160-100kg$) اند. برای حل این مسئله می توان سطح الکترولیت را تغییر و دمای الکترولیت را به 30 الی $35^{\circ}C$ کاهش داد.

آهن همیشه در کانیتهایی که وارد انحلال می شوند وجود دارد و همیشه تا حدودی در الکترولیت حل می شود. بنابراین باید از محلول جدا شود تا از تجمع آن در خلال استفاده از الکترولیت در چرخه های پی در پی جلوگیری شود. نحوه جدا کردن آهن چنین است :

الف) جدا کردن مس و دور ریزی قسمتی از محلول انحلال (روشی که اهمیت آن به خاطر ایجاد آلودگی و مصرف اسید رو به کاهش است) .

ب) اکسید کردن محلول با MnO_2 و خنثی کردن آن با آهک زنده تا pH ۲ الی ۲/۵. این شیوه باعث رسوب هیدروکسیدهای آهن یا ترکیبات آهن با Na یا NH_3 می شود، که با استفاده از واکنشگرهای آلی کلوخه ساز ته نشین می شوند. روش دوم متداولترین روش بوده و اغلب با کمی تغییر برای هماهنگ شدن با شرایط محلی به کار برده می شود. برای مثال از فسفات های کانه های زئیر برای رسوب دادن فریک فسفات هیدرولیز شده که نسبت به $Fe(OH)_3$ نیاز کمتری به خنثی کردن دارد (مقدار کمتری آهک زنده باید به آن افزود) استفاده می شود.

* الکترولیت استخراج از حلال حاوی مقدار بسیار کمی آهن است. آهن از محلول انحلال از طریق حلال به الکترولیت منتقل می شود و می توان با ریختن بخش کوچکی از الکترولیت مصرف شده به مقدار انحلال مقدار آهن را کنترل کرد.

۴.۱۶ خلوص کاتد : رفتار ناخالصی های الکترولیت

خلوص کاتدهای استخراج الکترولیتی ($99/99 - 99/75$ ، جدول ۱.۱۶) نسبت به کاتدهای حاصل از پالایش الکترولیتی کمتر است ($99/99$ یا کمتر از $0/004$ ناخالصی فلزی). اما کاتدهای استخراج الکترولیتی برای تمام مصارف غیر الکتریکی مناسب اند. تنها در عملیات چامبیشی کوشش های انجام شده تا درجه خلوص کاتد افزایش یابد اما هنوز درصد $Se-Bi$ و سرب در کاتد بالاست. سرب ناخالصی است که به سختی می توان درصد آن را پایین آورد زیرا در آندها وجود دارد. سرب تأثیری زیان بخش بر مشخصه های تابکاری سیم مسی دارد و به همین دلیل ، مشکل کیفی جدی در کاتدهای استخراج الکترولیتی به شمار میرود.

اکثر ناخالصی های کاتد به دلیل جذب مواد جامد است که می تواند ناشی از : الف) تصفیه ی نا تمام محلول انحلال و ب) محصولات خوردگی (سولفات سرب جامد با اکسید سرب) ناشی از آند سربی باشد . تشکیل گاز اکسیژن در آند شرایط متلاطمی در سلول های استخراج الکترولیتی به وجود می آورد که باعث می شود ذرات جامد به سطح کاتد , جایی که احتمال زیادی دارد که جذب انجام گیرد, برسند . بنابراین مهم است تا حد امکان ذرات جامد را از محلول حاصل از انحلال جدا کرد (به وسیله تصفیه و صاف کردن) .

مهمترین منبع ناخالصی ها آند سربی است . سطح سرب اکسید می شود تا لایه اکسیدی حل نا پذیری را تشکیل دهد (PbO_2), اما این لایه تا حدی پوسته پوسته شده و به تدریج به سوی کاتد کشیده می شود و بر آن می نشیند . برای به حداقل رساندن پوسته پوسته شدن و مقدار خوردگی آند استفاده از آلیاژ سرب با Sb (۱۵-۶٪) , یا بدون نقره (۶ / ۰ - ۵۱ / ۰٪) پیشنهاد می شود .

یک راه حل برای جلوگیری از انتقال سرب به کاتد این است که از آندهای زنگ نزن استفاده شود . فلزاتی که تحقیقات زیادی بر روی آنها انجام گرفته فلزات دیر گدازند (به ویژه تیتانیم) که با لایه نازکی از فلزات نجیب پوشش داده شده باشند . این لایه آخری از این جهت اهمیت دارد که یک لایه اکسیدی نارسانا بر سطح لایه قبل ایجاد می کند . یعنی آنها را آند کاری میکند , طلا , پلاتین , ایریدیم , ردیم و روتنیم پوشش های مناسبی اند . می توان سطح فلز دیر گداز اکسید شده را به وسیله خوراندن سایر کاتیون های فلزی به آن , به اندازه کافی رساننده کرد تا تشکیل یک لایه نیمه رسانا را بدهد . اما تمام این الکترودها گران قیمت اند و تا به امروز استفاده از آنها محدود به مرحله ی آزمایشی بوده است .

مواد آلی اصلی که به محلول استخراج الکترولیتی افزوده می شوند, منعقد کننده هایی اند که در تحت نشین سازی جامدات و به حداقل رسانیدن جذب در کاتد کمک می کنند. از انواع متداول می توان پلی ساخاریدهای کلوییدی (گوارتک , جاگوار) پلی اکریلونیتریل ها یا پلی اکریل آمیدها (سپاران و آتروفلوکس) را نام برد. مواد مانع مه ماندروغن های آلی را اغلب بر روی الکترولیت شناور می کنند تا مقدار بخار سولفوریک اسید تولید شده به وسیلهء ترکیدن حباب های اکسیژن در سطح الکترولیت - آندرا به حداقل برسانند .

۵. عملیات استخراج الکترولیتی

استفاده از آندهای خنثی و استفاده از ولتاژ بالا در استخراج الکترولیتی تنها اختلاف های فاحش این روش با روش پالایش الکترولیتی است . سلول ها سیمانی اند و با سرب یا PVC پوشش داده شده اند (اغلب با صفحه های چوبی یا پلاستیکی حمایت می شوند) و اغلب همان ابعاد سلول های پالایش الکترولیتی را دارند (جدول های ۵ و ۵) . الکترودهایی که به عنوان کاتد به کار می روند اغلب ورقه های آغازینی هستند که از پالایشگاه های مس به دست می آیند . در یک مورد ورقه های آغازین حاصل از استخراج الکترولیتی به کار گرفته شده اند . اما این ورقه تا تمایل به شکنندگی دارد .

آندهای سربی به دور میله های نگهدارنده مسی ریخته می شوند . وزن آنها به حدود 100 kg می رسد و از آنجا که به کندی خورده می شوند, در سلول به طور دائم باقی می مانند (یعنی ۷-۲ سال دوام می آورند) .

آنها و کاتدها مانند حالت پالایش الکترولیتی یک در میان و به طور متناوب قرار گرفته اند و اتصال موازی دارند . سلول ها و بخش ها به طور سری به هم مرتبط شده اند . کاتدهای کامل شده هر ۸-۵ روز یکبار بیرون کشیده می شوند, بسته به چگالی جریان بعد از بیرون کشیدن وزن آنها 100 kg -۴۰ است . هر بار فقط نیمی از کاتدها بیرون کشیده می شوند (ورق های آغازین جدید جایگزین آنها می شود) تا عبور جریان الکتریکی و نشست مس مختل نشود . مقدار بسیار کمی رسوب یا لجن در سلول تشکیل می شود یا

بر روی سطح آند می ماند و سالی یک یا دوبار باید آنها را تمیز کرد، چون مواد تشکیل دهنده آند تمایل به آلودن محصول کاتدی دارند الکترودها اغلب به وسیله فاصله گذارهای چینی، لاستیکی، یا پلاستیکی یا میله های وصل شده به آند از هم جدا نگه داشته می شوند.

الکترولیت هنگام عبور سلول های استخراج الکترولیتی مس خود را از دست می دهد (جدول ۱) و بیشتر اسیدی می شود [معادله ۲]. این الکترولیت مصرف شده مجدداً به مدار انحلال (فصل ۱۳) یا در روش استخراج از حلال به جدا کننده های همزن، ته نشین ساز (فصل ۱۴) برگشت داده می شود.

کاتد های نهایی مستقیماً به بازار عرضه می شوند، یا ذوب شده به صورت شمش در می آیند که در تهیه آلیاژها از آن استفاده می کنند یا ذوب شده، با مس پالایش شده مخلوط می شوند که برای هر نوع مصرف صنعتی مناسب است.

۶. مسائل ویژه الکترولیت های روش استخراج از حلال

الکترولیت های مورد استفاده در روش استخراج از حلال با الکترولیت های حاصل از انحلال مستقیم از این لحاظ تفاوت دارند که مقدار سولفوریک اسید آنها بالاست (150 kgm^{-3}) ناخالصی های آنها بسیار کم است و به حلال مورد استفاده آلوده می شوند.

مقدار زیاد سولفوریک اسید از این لحاظ که رسانندگی الکترولیت را افزایش می دهد، امتیاز محسوب می شود اما از طرف دیگر باعث افزایش آهنگ خوردگی می شود و ورقه شدن PbO_2 در آند را به دنبال می آورد. محصول نشسته بر کاتد مقداری از ذرات جامد حامل سرب را جذب می کند و اصولاً کاتد اغلب حاوی بیش از ۱۵ppm سرب است. در عمل این بدان معنی است که کاتد مسی برای آلیاژ سازی و کاربرد مکانیکی کاملاً مناسب است ولی برای مصارف الکتریکی مناسب نیست.

افزایش خلوص کاتد حاصل از الکترولیت روش استخراج از حلال، مستلزم داشتن آند غیر حلال از نوع ذکر شده در بخش ۴ است.

وجود مقدار کمی فازهای آلی منتقل شده از فرآیند استخراج توسط حلال باعث از جلا افتادن رسوبات کاتدی به ویژه در بالای کاتد ولبه های جانبی می شود. این قسمت شکلاتی رنگ " سوخته آلی " نامیده می شود. رسوبات در نواحی سوخته آلی نرم و پودر ماندند و این احتمال وجود دارد که مقدار زیادی ذرات ناخالصی وارد ناحیه سوخته شده باشند.

هایکینز و همکاران نشان داده اند که این سوخته آلی نتیجه مستقیم انتقال حلال (مثلاً لیکس ۶۴N) به سلول های الکترولیز است. رقیق کننده های مورد استفاده در استخراج از حلال (مثلاً نفت) و مقدار کمی حلال حل شده به تنهایی این شرایط را ایجاد نمی کنند. طراحی خوب همزن- ته نشین ساز مقدار انتقال حلال را به حداقل رسانیده و از پیدایش سوخته آلی جلوگیری می کند.

به طور اجمال مشاهده می شود چنانچه آندهای خنثی به کار نروند میزان خلوص کاتد حاصل از استخراج از حلال کمتر از میزان خلوص مس حاصل از پالایش الکترولیتی است، اما برای مس غیر الکترولیتی بازار خوبی وجود دارد و کاتدهای مس حاصل از استخراج از حلال برای این بازار مناسب اند.

۷. پیشرفت های اخیر در استخراج الکترولیتی

پیشرفت های اخیر در استخراج الکترولیتی مشابه پیشرفت های پالایش الکترولیتی است. استخراج الکترولیتی با چگالی جریان بالا و برگشت متناوب جریان در حال توسعه است و در واحدهای استخراج الکترولیتی در زئیرجا باز کرده است.

آزمایش های اولیه ی گزارش داده شده توسط لیکس نشان می دهد که افزایش چگالی جریان به دو برابر ، از $240 \text{ Am}^{-2} \text{DC}$ به 480 Am^{-2} ، با برگشت متناوب جریان (۹ ثانیه به پیش ، ۱/۲ ثانیه به پس . همیشه 250 Am^{-2}) هیچ خرابی در ظاهر کاتد به وجود نمی آورد . متأسفانه داده ها محدود است و هیچ رقمی در مورد خلوص کاتد یا آهنگ تولید در دست نیست گزارش داده است که انرژی مصرف شده به ازای هر تن کاتد، در صورت دو برابر شدن چگالی جریان ، در حدود ۲۰٪ افزایش می یابد .

سایر پیشرفت ها نیز مانند حالت پالایش الکترولیتی ، در زمینه کنترل و مسائل مکانیکی بوده است، از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد :

الف) امکانات بهتر برای صاف کردن و ته نشین سازی در واحد انحلال برای به حداقل رسانیدن ذرات ناخالصی موجود در الکترولیت ؛

ب) استفاده از ابزار مکانیکی برای صاف کردن ورقه های آغازین و استفاده از وسائل مکانیکی بارگیری سلول برای سازی تعداد کارگر مورد نیاز و بازده سلول ؛

ج) استفاده از یکسو کننده های حالت جامد که در تبدیل انرژی موثر، و برای هر سیستم برگشت متناوب جریان لازم اند . این پیشرفت ها همگی به بهبود کیفیت کاتد، آهنگ تولید، بازده انرژی و بهبود شرایط کار منجر شده اند .

۸ . خلاصه مطالب فصل

در این فصل نشان داده شد که استخراج الکترولیتی مس از محلول حاصل از انحلال و استخراج از حلال منجر به نشست مس بر کاتد و آزاد شدن اکسیژن در آند (خنثی) می شود . این فرآیند برای تولید هر تن کاتد مسی $2500-2000 \text{ kWh}$ انرژی الکتریکی با اختلاف پتانسیل $2-2/5 \text{ V}$ مصرف می کند، که هر دو عامل (انرژی و اختلاف پتانسیل) ۱۰ برابر مقدار لازم برای تهیه مس از طریق پالایش الکترولیتی است.

خلوص کاتدهای استخراج الکتریکی نسبت به کاتدهای پالایش الکترولیتی کمتر است اما این کاتدها برای تمام مصارف غیر الکتریکی مناسب اند . یک منبع مهم ناخالصی ها محصولات جامد ناشی از خوردگی آند سربی آنتیموان دار است که بر روی کاتد جذب می شوند . استفاده از آندهای زنگ نزن (مثل تیتانیوم پوشش داده شده با پلاتین) ممکن است درجه خلوص کاتد کمی بهبود بخشد . تأثیر تصفیه محلول حاصل از انحلال در جهت به دست آوردن کاتد با درجه خلوص بالا نیز اهمیت بسیار دارد .

برگشت متناوب جریان با توجه به افزایش آهنگ تولید آزموده می شود اما اجرای آن در مقایسه با حالت پالایش الکترولیتی هنوز عملی نیست .