

Synthesis of copper powder with different morphologies by electrochemical dissolution of brass alloy scrap and deposition of copper powder in the cathode

Saeid Karimi¹, * Samad Ghasemi², Shima Sadat Vaghar³

1- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan Engineering, University of Technology, Hamedan, Iran.

3- M.Sc., Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Citation: Karimi S, Ghasemi S, Vaghar Sh.S. Synthesis of copper powder with different morphologies by electrochemical dissolution of brass alloy scrap and deposition of copper powder in the cathode. Metallurgical Engineering 2024; 27(1): 4-19 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.562316.1370>

 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.562316.1370>

ABSTRACT

The effect of different additives on simultaneous electrochemical dissolution and precipitation of copper from brass scrap in H_2SO_4 solution with a constant current density ($250 A/m^2$) and ambient temperature has been investigated. The additives included chloride ion, nitrate ion, iron (II) and ammonium. Thermodynamic calculations of the electrochemical dissolution process and dominant species in the presence and absence of additives were analyzed. The changes in voltage and its percentage as well as the morphology of copper deposited on the cathode were investigated in the presence and absence of these additives. According to the results, with the increase in concentration of sulfuric acid, the amount of voltage required to provide the current density of $250 A/m^2$ decreases. The presence of chloride ions in electrolytes containing sulfuric acid with a concentration higher than $50 g/l$ increases the process voltage. Also, in the presence of chloride ion, cubic morphology is obtained. Nitrate ion, like chloride ion, in low concentrations of sulfuric acid causes a decrease in the copper reduction voltage in the cathode, and vice versa, in higher concentrations of sulfuric acid, an increase in voltage is observed. Also, by adding nitrate ion, an octahedral structure is created with preferential growth of $\{100\}$ and $\{110\}$ planes. The dissolution and electrochemical deposition of copper in the presence of iron (II) is associated with an increase in voltage and creates a completely disordered and dendritic structure. Adding ammonium ion to sulfuric acid increases the voltage required and creates a cubic structure.

Keywords: Electrochemical dissolution, Copper electrolysis, Morphology, Additives.

Received: 15 October 2022

Accepted: 6 May 2023

■ ■

* **Corresponding Author:**

Samad Ghasemi, PhD

Address: Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan Engineering, University of Technology, Hamedan, Iran.

Tel: +98 (81) 38411451

E-mail: samad.ghasemi@hut.ac.ir

سنتز پودر مس با مورفولوژی‌های مختلف در فرایند انحلال الکتروشیمیایی براده‌های آلیاژ برنج و ترسیب پودر مس در کاتد

سعید کریمی^۱، صمد قاسمی^۲، شیما سادات وقار^۳

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

چکیده

در این تحقیق، اثر افزودنی‌های مختلف بر انحلال و ترسیب الکتروکیمیایی هم‌زمان مس از ضایعات آلیاژ برنج در محلول اسید سولفوریک با چگالی جریان ثابت برابر با 250 A/m^2 و دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است. افزودنی‌های مورد استفاده در فرآیند شامل یون کلر، یون نیترات، یون آهن (II) و آمونیوم بوده است. تغییر ولتاژ و در صد آن و همچنین مورفولوژی مس رسوب داده شده بر روی کاتد در حضور و عدم حضور این افزودنی‌های بررسی شد. همچنین محاسبات ترمودینامیکی فرایند انحلال الکتروشیمیایی و گونه‌های غالب در حضور و عدم حضور افزودنی‌ها بررسی و تحلیل شد. طبق نتایج حاصل با افزایش غلظت اسید سولفوریک، مقدار ولتاژ لازم جهت تأمین چگالی جریان 250 A/m^2 کاسته می‌شود. حضور یون کلر در الکترولیت‌های حاوی اسیدسولفوریک با غلظت بالاتر از 50 g/l ، ولتاژ فرآیند را افزایش می‌دهد. همچنین در حضور یون کلر مورفولوژی مکعبی شکل به دست می‌آید. یون نیترات نیز همانند یون کلر در غلظت‌های کم اسید سولفوریک باعث کاهش ولتاژ احیای مس در کاتد شده و بالعکس در غلظت‌های بالاتر اسید سولفوریک افزایش ولتاژ مشاهده می‌شود. همچنین با افزودن یون نیترات ساختار هشت‌وجهی با رشد ترجیحی صفحات $\{100\}$ و $\{110\}$ ایجاد می‌شود. انحلال و رسوب الکتروکیمیایی مس در حضور آهن (II) با افزایش ولتاژ همراه است و ساختار کاملاً بی‌نظم و دندردینی ایجاد می‌کند. افزودن یون آمونیوم به اسید سولفوریک باعث افزایش ولتاژ مورد نیاز جهت تأمین جریان 250 A/m^2 از $0/62 \text{ V}$ به $0/68 \text{ V}$ می‌شود و ساختار مکعبی شکل ایجاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: انحلال الکتروشیمیایی، الکتروپولینگ مس، مورفولوژی، اثر افزودنی.

دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۳ | پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

۱. مقدمه

هیدرومتالورژیکی در محیط‌هایی مانند اسیدهای سولفوریک [۶-۸]، هیدروکسید سدیم [۹] و آمونیاک [۱۰، ۱۱] اختصاص یافته است. در این بین اسید سولفوریک به عنوان اسید متداول و در دسترس بیشتر به کار گرفته شده است. از طرفی با توجه به مقاومت شیمیایی بالای برنج در لیچینگ اسیدی، بازده انحلال شیمیایی آن در اسید سولفوریک بدون اکسید کننده نیز بسیار کم است [۳].

انحلال الکتروشیمیایی فلز از ضایعات آلیاژ به طور بالقوه از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی بسیار جذاب است. چندین فرآیند با استفاده از انحلال آندی برای بازیابی فلزات از ضایعات مسی توسعه یافته است [۳، ۱۲]. گزارش شده است که انحلال الکتروشیمیایی در محیط اسیدی می‌تواند تا ۵۰ درصد مصرف انرژی را نسبت به روش‌های دیگر کاهش دهد [۱۲]. با این

بازیافت فلزات از منابع ثانویه مانند قراضه، سرباره، خاکستر، غبار، لجن و پسماند حاصل از فرآیندهای متالورژیکی صورت می‌گیرد [۱]. این فرآیند می‌تواند با رهیافت‌های مختلفی همانند پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی یا الکترومتالورژی انجام شود [۲، ۳]. یکی از پسماندهای حاصل از فرآیندهای متالورژیکی ضایعات ماشین‌کاری قطعات برنجی هستند که می‌تواند به عنوان یکی از منابع مهم در زمینه تأمین فلزات مس و روی در صنعت ایفای نقش کند [۴، ۵]. راندمان بازیافت براده‌های برنجی در طی ذوب مجدد، به دلیل اکسیداسیون سطحی فلزات و تبخیر روی بسیار پایین است [۳].

تلاش‌های تحقیقاتی قابل‌توجهی به بازیافت فلزات با ارزش از ضایعات برنجی و مس از طریق فرآیندهای

* نویسنده مسئول:
دکتر صمد قاسمی

نشانی: همدان، دانشگاه صنعتی همدان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی.

تلفن: ۳۸۴۱۱۴۵۱ (۸۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: samad.ghasemi@hut.ac.ir

شده، خواص مکانیکی مس را تحت تاثیر قرار می‌دهد، بدون اینکه بر خواص الکتریکی آن تأثیر بگذارد [۱۸]. در مطالعات پولوویک و همکاران [۱۹] تاثیر شدت جریان بر مورفولوژی پودر مس بر روی کاتد مورد بررسی قرار گرفته است و طبق یافته‌های این گروه با افزایش چگالی جریان ذرات پودری مس از شکل فشرده و دندریتی به دندریتی پراکنده با مورفولوژی شبیه سرخس تبدیل می‌شوند. همچنین ایجاد مس پودری با ساختارهای متخلخل و سطح ویژه زیاد با کمک فرا ولتاژ زیاد در تکنولوژی‌های جدید مانند پیل‌های سوختی، باتری‌ها و سنسورهای شیمیایی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است [۲۰-۲۲]. بسیاری از خواص شیمیایی، فیزیکی و تکنیکی پودر مس وابسته به پارامترهایی مانند اندازه دانه، شکل دانه، چگالی ظاهری، سطح ویژه، نسبت حجمی آن است [۲۳-۲۵]. پودر فلز مس رسوب کرده به روش الکتروشیمیایی که از راه‌های الکترولیز تولید می‌شود دارای خصوصیات خاص هستند که از این خواص می‌توان به توجیه پذیر بودن تولید در مقیاس کم، تولید پودر با مورفولوژی برنامه‌ریزی شده از قبل، توزیع اندازه ذرات محدود، سطح ویژه قابل کنترل اشاره نمود [۲۶-۲۸]. اصولاً از نظر کاربردی پودرهای فلزی، اندازه دانه، توزیع اندازه دانه و شکل دانه‌ها سه پارامتر اساسی و تاثیرگذار بر خواص پودرهای فلزی می‌باشد. این سه مشخصه ی پودرهای فلزی بر رفتار خوردگی پودرها، تراکم پذیری پودرها در فرایندهای متالورژی پودر و ... تاثیرگذار هستند. به عنوان نمونه، در کار پژوهشی ژاو و همکاران [۲۹] پودر مس با مورفولوژی مختلف با روش احیا از اکسید مس سنتز شد. طبق یافته این گروه، پودر مس با مورفولوژی گل-مانند تمایل بیشتری به واکنش با اکسیژن نسبت به ساختار هشت-وجهی از خود نشان داد. هنگامی که نانو ساختارهای مس به عنوان حسگرهای غیر-آنزیمی گلوکز ساخته شدند، الکترواد اصلاح شده با پودر مس با مورفولوژی گل-مانند حساسیت بالاتری نسبت به ساختار هشت وجهی مس نشان داد. همچنین، تحقیقات گسترده‌ای در کاربرد پوشش مس به عنوان ضد باکتری صورت گرفته است [۳۰،۳۱]. طبق این تحقیقات ایجاد ذرات بسیار ریز در حد نانومتر، کارکرد ضد باکتری مس را تقویت می‌کند. در کاربردهای رزین‌های دارای هدایت الکتریکی یا حرارتی، ذرات کروی و نانوسیم‌ها شرایط بهتری را از لحاظ هدایت ایجاد می‌کنند [۳۲،۳۳] بنابراین تاثیر مورفولوژی در کاربردهای مختلف آن غیر قابل انکار است و چه بسا تولید با ساختارهای مختلف در مقیاس بزرگ می‌تواند راه‌گشای بسیاری از مشکلات در کاربردهای مس باشد.

مکانیسم‌های جوانه‌زنی و رشد مس از حمام مس اسیدی در مطالعات قبل مورد بررسی قرار گرفته است [۳۴] و به منظور اصلاح ریزساختار و پالایش دانه‌ها، نقش افزودنی‌ها و سورفکتانت‌ها در حمام سولفات مس اسیدی نیز گزارش شده است [۳۵]. گزارش شده است که مورفولوژی و اندازه

رویکرد، این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی در بازیافت فلزات از قراضه‌ها باشد. با این حال، در مورد انحلال الکتروشیمیایی مس و روی از ضایعات برنج، می‌توان گفت که این دو فلز هم‌زمان می‌توانند حل شوند. اما به دلیل پتانسیل کاهش استاندارد کمتر فلز روی نسبت به فلز مس (به ترتیب -0.76 و -0.34 ولت)، در شرایط متداول الکترووینینگ نمی‌توان آن را در کنار مس احیا کرد. این مسئله در دو کار محققان در زمینه انحلال الکتروشیمیایی ضایعات مسی گزارش شده است [۱۲،۳]. البته باید خاطر نشان کرد که رسوب الکتریکی هم‌زمان مس و روی فقط در محلول‌های سیانیدی قابل دستیابی است [۱۳]. در پژوهش وقار و همکاران [۳]، چهار پارامتر اصلی انحلال الکتروشیمیایی ضایعات آلیاژ برنج شامل غلظت اسید سولفوریک ($0-250$ g/l)، دمای انحلال ($27-54$ °C)، فاصله بین آند و کاتد ($1-9$ cm) و ولتاژ بدون هیچ افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان داد که در دمای محیط و چگالی جریان 250 A/m²، مس می‌تواند به شکل پودر با خلوص ۹۹/۹۸ درصد در کاتد رسوب کند. طبق نتایج آفازاده و همکاران [۱۲] یون روی در محدوده غلظتی تا ۴۰ گرم بر لیتر اثر بسیار ناچیزی بر روی کیفیت و خلوص مس رسوب کرده روی کاتد دارد.

در ادامه تحقیقات بر روی انحلال الکتروشیمیایی ضایعات برنجی یکی از موضوعات جالب، مطالعه اثر افزودنی‌های بر کیفیت و پارامترهای الکترووینینگ مس است. اکثر کارخانه‌های تولید کننده مس به روش الکترووینینگ، از مواد اصلاح کننده در الکتروولیت‌های خود برای بهبود کیفیت کاتد مس استفاده می‌کنند. افزودنی‌ها باعث رسوب الکتریکی رسوبات مسی صاف و متراکم با حداقل ناخالصی‌ها می‌شوند [۱۴]. علاوه بر استخراج مس از معادن، بسیاری از کشورها نیز به طور فعال در حال توسعه تولید مس از منابع ثانویه آن هستند. مس ثانویه مانند قراضه مس، ضایعات مس و ...، معمولاً دارای ناخالصی‌های جزئی و یا زیاد هستند و اثرات متنوعی بر فرآیند الکترووینینگ می‌گذارند [۱۵]. خواص ناهمسان‌گرد، مانند انرژی سطحی، مقاومت مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی و تنش پسماند مس رسوب داده شده، تحت تأثیر شدید مورفولوژی رسوب یافته است. به منظور دستیابی به شکل کریستالی و مورفولوژی مورد انتظار مس رسوب داده شده بر روی کاتد، شیمی الکتروولیت باید اصلاح شود. مکان‌های فعال چنین لایه‌هایی نه تنها با مورفولوژی پودر رسوب داده شده، بلکه با شکل‌های کریستالی تعادلی که دارای وجوه سطوح کاملاً مشخصی مانند (۱۰۰)، (۱۱۰) یا (۱۱۱) هستند نیز متفاوت است [۱۶،۱۷]. وجوه‌های کریستالی مختلف، انرژی‌های سطحی متفاوتی دارند که به طور قابل توجهی خواص کاتالیزوری، مورفولوژی پودر و غیره را تغییر می‌دهند. ساختار، مورفولوژی و انرژی مس رسوب داده

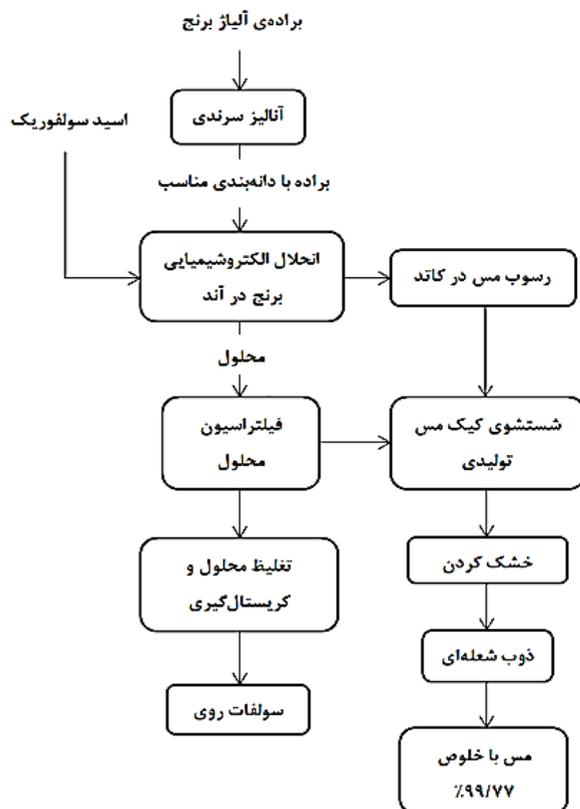
جدول ۱. آنالیز شیمیایی براده‌های آلیاژ برنج مورد استفاده در پژوهش حاضر (واحد %)

نوع عنصر	Cu	Zn	Pb	Sn	Ni	Al	Fe	Sb
درصد وزنی	۵۸/۶۰۸	۳۸/۳۶۹	۲/۱۰۲	۰/۲۳۱	۰/۱۵۲	۰/۰۴۲	۰/۴۷۰	۰/۰۲۲

جدول ۲. مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها

ردیف	ماده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	سازنده
۱	اسید سولفوریک	H ₂ SO ₄	٪ ۹۸	مجللی
۲	سولفات آهن	FeSO ₄ .7H ₂ O	٪ ۹۸	مجللی
۳	هیدروکسید آمونیوم	NH ₄ (OH)	٪ ۹۹/۵	Merck
۴	اسید نیتریک	HNO ₃	٪ ۶۰	Merck
۵	اسید کلریدریک	HCl	٪ ۹۸	مجللی

روند نمای کلی فرآیند بازیابی مس و روی از براده برنج در شکل ۱ ارائه شده است. در ابتدا آنالیز سرنندی براده‌های برنج انجام شد و تنها ذرات با دانه‌بندی بین ۸۵۰ و ۱۴۰۰ میکرون مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱. نمای کلی از پژوهش انجام شده.

دانه پودرهای مس به چگالی جریان و ترکیب شیمیایی الکترولیت بستگی دارد [۳۶،۳۷]. به طور مثال ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) بسیار مورد توجه است، زیرا از رشد صفحات (۱۱۱) جلوگیری می‌کند [۳۸،۳۹]. مقدار کمی از یون‌های ناخالصی باعث کاهش کیفیت محصولات کاتدی می‌شود [۴۰-۴۲]. با افزودن صمغ گوار و یون کلر به محلول سولفاتی مس موفق به کنترل رشد دندریتی مس شده و مس کاتدی با کیفیت سطحی به مراتب بهتر تشکیل شده است [۴۳]. تاثیر یون آهن نیز بر فرآیند الکتروکودینگ مس مورد بررسی قرار گرفته است و بیشتر نتایج مربوط به کاهش راندمان و همچنین مصرف انرژی در فرآیندهای در فرآیند احیا/اکسیداسیون آهن (III)/آهن (II) مورد بررسی قرار گرفته است [۴۴-۴۶]. در این بین اثر ناخالصی‌های مختلف حین فرآیند آنحلال الکتروشیمیایی ضایعات برنجی و رسوب الکتریکی مس بر روی کاتد مورد بررسی قرار نگرفته است. در این تحقیق، افزودنی‌های مختلف شامل یون کلر، نیترات، آهن (II) و آمونیوم بر ولتاژ آنحلال و رسوبدهی الکتروشیمیایی مس و همچنین مورفولوژی آن بر روی کاتد به منظور دستیابی به شکل کریستال و مورفولوژی یکسان مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش تحقیق

مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

در تحقیق حاضر از براده‌های آلیاژ برنج حاصل از فرآیندهای تراشکاری و ماشین‌کاری قطعات برنجی استفاده شده است. ترکیب شیمیایی این براده‌ها در جدول ۱ دیده می‌شود. برای انجام آزمایش‌های آنحلال و ترسیب الکتریکی براده‌های ضایعات برنجی از مواد شیمیایی با مشخصات ذکر شده در جدول ۲ استفاده گردید.

آزمایش‌ها

ابتدا انحلال الکتروشیمیایی پودرهای حاوی آلایز برنج در محیط اسید سولفوریک با استفاده از یک سبد تیتانیومی با ابعاد 30×10 سانتی‌متر مربع به عنوان آند و دو صفحه فولاد ضدزنگ 316 با ابعاد 20×10 سانتی‌متر مربع با ضخامت 3 میلی‌متر به عنوان کاتد انجام گرفت. شرایط دقیق و اثر پارامترهای مختلف در مقاله قبلی عنوان شده است [۳]. در ادامه اثر حضور افزودنی‌های مختلف همچون یون کلر، یون نیترات، آمونیوم و سولفات آهن بر مورفولوژی پودر مس و تغییرات ولتاژ طی فرآیند ترسیب الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه شرایط آزمایش‌ها جهت بررسی اثر افزودنی‌ها شرح داده شده است.

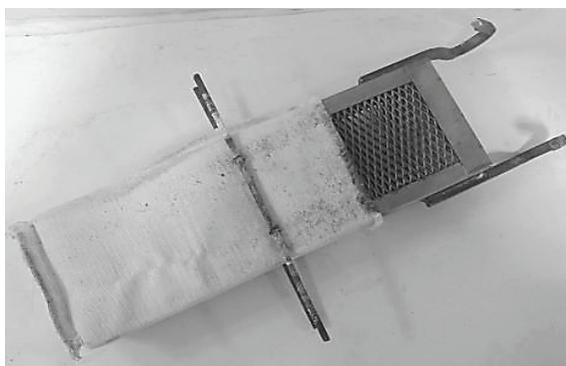
اثر یون کلر

در بررسی اثر یون کلر، الکترولیت‌هایی با غلظت‌های متفاوت 10 ، 50 و 250 g/l اسیدسولفوریک تهیه شد. پس از برقراری اتصالات و پایدار شدن فرآیند الکترولیز، غلظت یون کلر الکترولیت با افزودن اسیدکلریدریک (به عنوان تأمین کننده یون کلر) به 1000 ppm رسانده شد. سپس تغییرات ولتاژ ناشی از ورود یون کلر در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک ثبت شد.

اثر یون نیترات

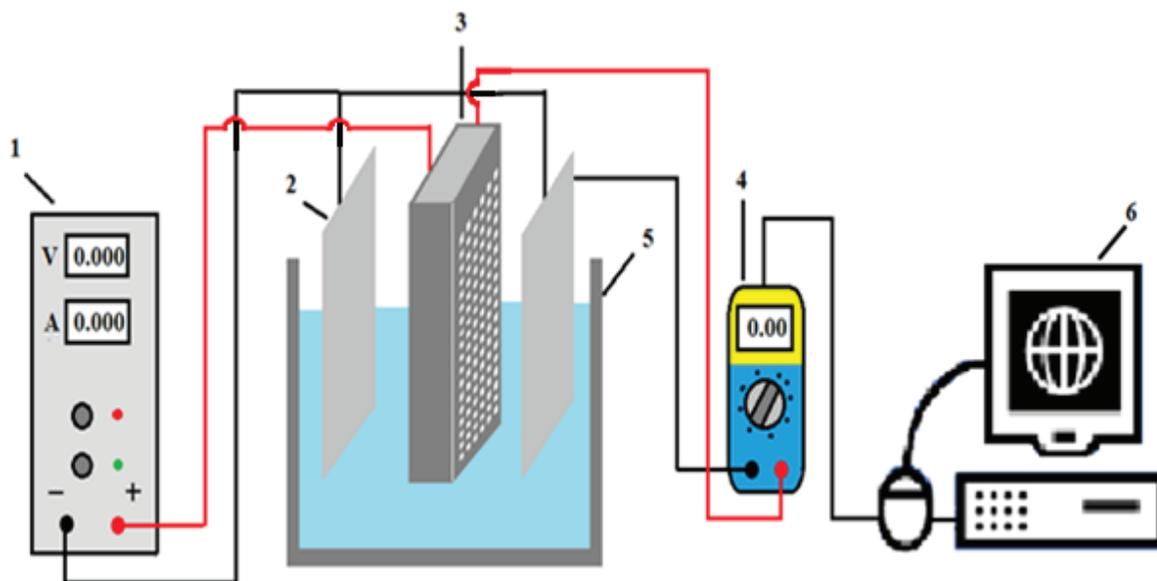
بررسی یون نیترات بر انحلال الکتروشیمیایی و ترسیب پودر مس بدین ترتیب انجام گرفت که الکترولیت‌هایی با غلظت‌های متفاوت 10 و 250 g/l اسیدسولفوریک تهیه شد. پس از برقراری اتصالات و پایدار شدن فرآیند الکترولیز،

فرآیند انحلال الکتروشیمیایی ضایعات برنجی و ترسیب الکتریکی پودر مس توسط دستگاه رکتیفایر (منبع تغذیه) مدل MCH-K2010DN، با بیشینه شدت جریان 10 A و ولتاژ 30 V انجام شد. به‌منظور ثبت تغییرات ولتاژ در طی آزمایش از دستگاه مولتی‌متر مدل WH5000 با قابلیت اتصال به کامپیوتر استفاده شد. جهت قرار دادن و اتصال الکتریکی براده‌های آلایز برنج از یک سبد آندی تیتانیومی استفاده شد و براده‌ها داخل آن شارژ شد. برای جلوگیری از خروج براده‌ها در حین فرآیند، قسمت بیرونی سبد تیتانیومی با یک لایه از جنس پارچه پلی‌استر پوشانده شد (شکل ۲).



شکل ۲. تصویر سبد آندی تیتانیومی با پوشش پارچه پلی‌استر مورد استفاده در آزمایش‌ها.

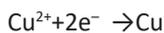
شکل ۳ نمایی از چگونگی اتصالات و تجهیزات مورد استفاده در فرایند انحلال و ترسیب الکتریکی را نشان می‌دهد. در شکل ۳ به ترتیب ۱- منبع تغذیه DC، ۲- کاتد، ۳- آند، ۴- مولتی‌متر، ۵- سلول الکتروشیمیایی و ۶- رایانه هستند.



شکل ۳. شماتیک نحوه‌ی قرارگیری اجزای سلول و اتصالات.

با توجه به پتانسیل استاندارد نیرو محرکه الکتریکی (EMF) پایین تر مس نسبت به فلز روی، احتمال رسوب الکتریکی آن در رقابت با روی بیشتر خواهد بود. بنابراین می توان در پتانسیل های پایین واکنش الکتروشیمیایی زیر به عنوان اصلی ترین واکنش کاتدی می باشد:

(۳)



$$E^{\circ} = +340 \text{ mV}$$

یکی دیگر از واکنش های کاتدی، احیای هیدروژن است و به دلیل راندمان های بالای فرآیند الکتروکاتدی از اهمیت بالایی برخوردار نیست. همچنین با توجه به توضیحات آمده در مقدمه، امکان رسوب الکتریکی همزمان روی و مس بروی کاتد در محلول سولفات وجود ندارد. بنابراین واکنش کلی به صورت زیر خواهد بود:

(۴)



$$E^{\circ} = +760 \text{ mV}$$

$$\Delta G = -nFE = -146.7 \text{ kJ/mol}$$

طبق محاسبات انرژی آزاد گیبس، فرآیند انحلال الکتروشیمیایی روی و مس و همزمان رسوب الکتریکی مس در کاتد امکان پذیر است. در این شرایط هر دو اتم روی و مس در آند حل شده و در کاتد مس رسوب می کند.

گونه های محلول

از عوامل بسیار مهم در محلول هایی که دارای افزودنی هستند، نوع گونه های موجود در آن است. بدین منظور انواع گونه های غالب مربوط به فلزات مس و روی را با استفاده از پایگاه داده نرم افزار PHREEQC (Version 3) استخراج شد و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است [۴۷]. جهت محاسبه فراوانی گونه ها شرایط مشابهی برای همه محلول ها از لحاظ غلظت مس، روی و اسید سولفوریک به ترتیب ۴۰ گرم بر لیتر، ۲۵ گرم بر لیتر و ۲۵۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. همچنین بیشترین غلظت افزودنی های کلر، نیترات، آهن دو ظرفیتی و آمونیوم به ترتیب برابر با ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۷۵۰ ppm در محاسبات ترمودینامیکی در نظر گرفته شد. همان گونه که در نتایج جدول ۳ مشخص است، در همه محیط ها (شامل بدون افزودنی و با افزودنی) گونه های غالب برای مس شامل Cu^{2+} و CuSO_4 است. فراوانی گونه Cu^{2+} در محدوده بین ۸۵/۳۴ تا ۸۶/۲۰ درصد در حضور افزودنی ها تغییر یافته است. بیشتر فراوانی گونه Cu^{2+} مربوط به محلول حاوی نیترات و آهن دو ظرفیتی بوده و کمترین آن مربوط به محیط دارای ۱۰۰۰ ppm کلر است. گونه CuSO_4 تغییرات ناچیزی در همه محلول ها را نشان می دهد و مقدار آن در محدوده ۰/۱ درصد

غلظت یون نیترات با افزودن اسید نیتریک به ۲۰۰۰ ppm رسانده شد.

اثر یون آهن (II)

در بررسی افزودن سولفات آهن بر انحلال الکتروشیمیایی و ترسیب پودر مس، الکترولیت با غلظت ۲۵۰ g/l اسیدسولفوریک تهیه شد. پس از برقراری اتصالات و پایدار شدن فرآیند الکترولیز، غلظت یون آهن (II) به تدریج به ۲۰۰۰ ppm رسانده شد.

اثر آمونیوم

در بررسی افزودن آمونیوم بر انحلال الکتروشیمیایی و ترسیب پودر مس، الکترولیت با غلظت ۲۵۰ g/l اسیدسولفوریک تهیه شد. پس از برقراری اتصالات و پایدار شدن فرآیند الکترولیز، غلظت آمونیوم به ۷۵۰ ppm رسانده شد.

مشخصه یابی پودر مس سنتز شده

برای تعیین فازهای موجود در فلز روی رسوب کرده بر روی کاتدها، از روش پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Unisantis مدل XMD 300، استفاده شد. آنالیز عنصری مس به دست آمده از فرآیند الکترولیز توسط دستگاه کوانتومتر مدل S4 Pioneer انجام شد. برای این منظور، مقداری از پودر مس تولیدی با استفاده از شعله اکسی استیلن تحت فرآیند ذوب شعله ای احیایی قرار گرفته و سپس مقطع سنباده خورده نمونه آماده شده آنالیز شد. برای ارزیابی تغییرات براده برنج در هنگام انحلال و نیز مورفولوژی پودر مس حاصل از فرآیند تصفیه الکتریکی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Jeol JSM-840 استفاده شد.

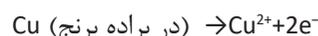
۳. نتایج و بحث

بررسی های ترمودینامیک

انحلال الکتروشیمیایی

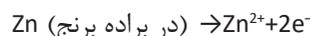
در بحث ترمودینامیک فرآیند انحلال الکتروشیمیایی براده های آلپاژ برنج باید حل شدن فلزی مس و روی را مد نظر قرار داد. طبق اکسیداسیون این فلزات یون مس و روی دو ظرفیتی در محلول تشکیل می شود. واکنش های انحلال الکتروشیمیایی فلزات مس و روی در آند انجام می شود و پتانسیل استاندارد آن به صورت زیر است:

(۱)



$$E^{\circ} = -340 \text{ mV}$$

(۲)

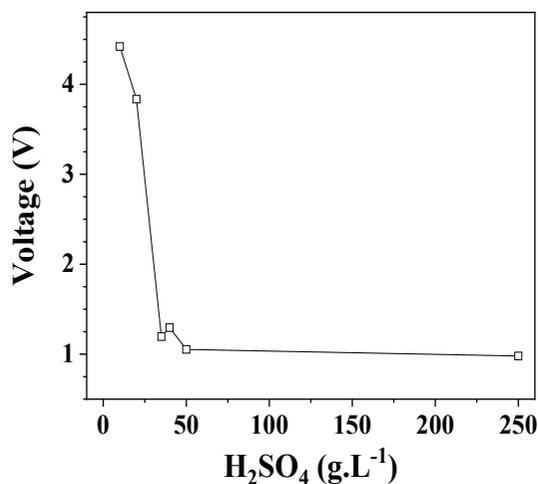


$$E^{\circ} = +760 \text{ mV}$$

جدول ۳. گونه‌های غالب مربوط به فلزات مس و روی محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC (Version 3) (غلظت مس: ۴۰ گرم بر لیتر، غلظت روی: ۲۵ گرم بر لیتر، غلظت اسید سولفوریک: ۲۵۰ گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) بر حسب درصد

فلزات	گونه‌ها	بدون افزودنی	کلر (۱۰۰۰ ppm)	نیترات (۲۰۰۰ ppm)	آهن دو ظرفیتی (۲۰۰۰ ppm)	آمونیم (۷۵۰ ppm)
Cu	Cu ²⁺	۸۶/۱۰	۸۵/۳۹	۸۶/۲۰	۸۶/۲۰	۸۶/۱۳
	CuSO ₄	۱۳/۸۹	۱۳/۷۸	۱۳/۸۰	۱۳/۷۹	۱۳/۸۶
	CuCl ⁺	-	۰/۸۳	-	-	-
Zn	Zn ²⁺	۸۸/۳۴	۸۷/۷۹	۸۸/۴۲	۸۸/۴۲	۸۸/۳۶
	ZnSO ₄	۱۱/۶۸	۱۱/۶۱	۱۱/۶۰	۱۱/۵۹	۱۱/۶۴
	ZnCl ⁺	-	۰/۶۱	-	-	-

افزایش غلظت اسید سولفوریک مقدار ولتاژ لازم جهت تأمین چگالی جریان 250 A/m^2 کاسته می‌شود. دلیل این امر در افزایش میزان هدایت محلول و کاهش انرژی آزاد جهت حل شدن مس در آند و حرکت کاتیون‌های مس به سمت کاتد می‌باشد. شایان ذکر است که کاهش شدید جریان در محدوده $10-50 \text{ g/L}$ رخ می‌دهد و بالاتر از این محدوده تغییرات ولتاژ چندان مشهود نیست. بنابراین می‌توان گفت غلظت 10 g/L اسید سولفوریک برای حل کردن و انتقال کاتیون مس به کاتد کافی نیست. برای انجام این انتقال باید انرژی بالاتری اعمال کرد که اعمال $4/6 \text{ V}$ کاملاً این پدیده را تأیید می‌کند. با افزایش غلظت اسید سولفوریک به 35 g/L شاهد کاهش شدید ولتاژ مورد نیاز برای تأمین چگالی جریان 250 A/m^2 هستیم. در این غلظت ولتاژ مورد نیاز انحلال در آند و احیا در کاتد به $1/3 \text{ V}$ رسیده است. در غلظت‌های بالاتر تنها کاهش $0/3 \text{ V}$ دیده می‌شود که نشان دهنده تأمین انرژی مورد نیاز انحلال در آند و احیا در کاتد است.



شکل ۴. اثر غلظت اسید سولفوریک بر ولتاژ انحلال برنج در آند و احیا کاتیون مس در کاتد.

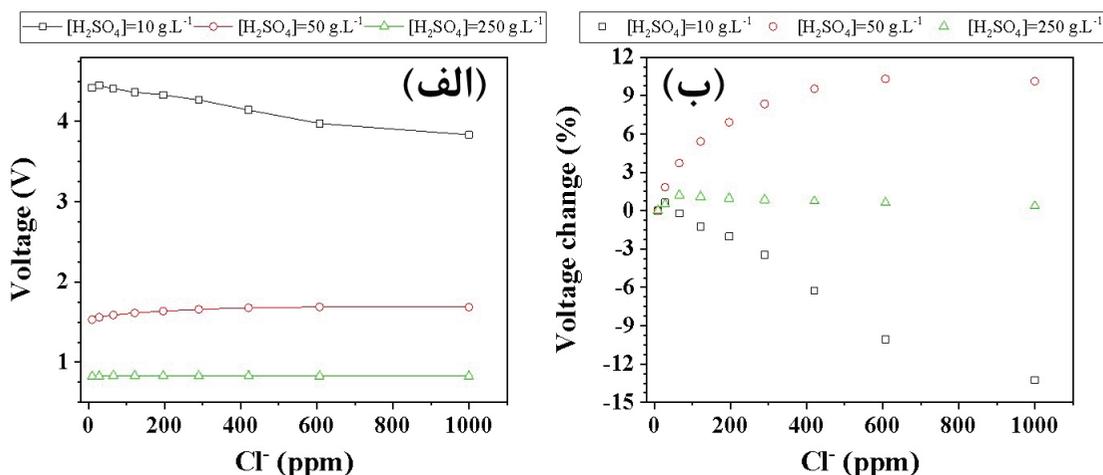
تغییر پیدا کرده است. نکته جالب اینجاست که به غیر از افزودنی کلر، هیچ کدام از عوامل دیگر (شامل نیترات، آهن دو ظرفیتی و آمونیم) باعث ایجاد گونه دیگر در مس نشده است. فقط در محلول حاوی 1000 ppm کلر مقدار بسیار جزئی (زیر ۱ درصد) از گونه CuCl^+ تشکیل شده است که نشان دهنده آن است که آنیون تاثیر گذار سولفات است. با افزودن 2000 ppm نیترات در محلول، تنها یون پایدار آن NO_3^- قابل شناسایی است و هیچگونه کمپلکسی با یون‌های مس ایجاد نکرده است. در محیط حاوی 2000 ppm آهن، عامل پایدار این کاتیون FeHSO_4^+ با فراوانی $77/02$ درصد و بعد از آن Fe^{2+} با فراوانی $20/18$ درصد شناسایی شدند. در محیط حاوی آمونیم نیز یون‌های NH_4^+ و NH_4SO_4^- با فراوانی $97/72$ درصد و $2/28$ درصد به عنوان کمپلکس‌های پایدار قابل تشخیص هستند.

نتایج مشابهی برای فلز روی در حضور و عدم حضور افزودنی‌ها به دست آمده است. دو عامل Zn^+ و ZnSO_4 به عنوان گونه‌های پایدار در محلول شناسایی شدند و مجموع این دو گونه تقریباً 100 درصد از گونه‌های فعال فلز روی را تشکیل داده‌اند (به استثنای افزودنی کلر). در محلول حاوی کلر فقط $0/61$ درصد از گونه‌های فعال روی مربوط به یون ZnCl^+ است. به احتمال بسیار قوی می‌توان ادعا کرد که در فرایند الکتروپلکی مس در حضور و عدم حضور این افزودنی‌ها شرایط متفاوتی از لحاظ یون‌های فعال و پایدار ایجاد نخواهد شد و واکنش رسوب الکتروکی مس احیای ساده مس دو ظرفیتی خواهد بود.

اثر یون‌ها بر فرآیند الکترولیز

اثر غلظت اسید سولفوریک

اثر غلظت اسید سولفوریک بر ولتاژ انحلال برنج در آند و احیا کاتیون مس در کاتد در محدوده 10 تا 250 g/L در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست با



شکل ۵. (الف) نمودار تغییر ولتاژ و (ب) درصد تغییر ولتاژ بر حسب مقدار یون کلر افزوده شده. چگالی جریان ۲۵۰ آمپر بر مترمربع و دما ۲۸ درجه سانتی گراد

اما در غلظت‌های بالای اسیدسولفوریک، هدایت الکتریکی محلول به حد کافی بالا بوده و افزودن یون کلر تاثیر قابل توجهی بر هدایت الکتریکی و ولتاژ سیستم نخواهد داشت. اما در غلظت‌های پایین‌تر اسیدسولفوریک، رسانایی محلول پایین‌تر است، بنابراین افزودن ماده‌ای با هدایت الکتریکی بالاتر از ماده‌ی اولیه‌ی الکترولیت، باعث افزایش چشمگیر در رسانش الکتریکی و در نتیجه کاهش در مقدار ولتاژ می‌شود. یکی دیگر از اثرات یون کلر، اثرگذاری آن بر نرخ انحلال آندی ضایعات برنجی است. بررسی‌ها نشان داده است که حضور اسیدکلریدریک در الکترولیت، باعث ساده شدن فرآیند انحلال و افزایش محسوس در سرعت خوردگی می‌شود که این موضوع در بحث الکترولیز و با هدف بهبود انحلال آندی مطلوب است. بنابراین افزودن این یون می‌تواند با بهبود روند انحلال آندی باعث کاهش ولتاژ سیستم شود [۴۸].

اثر افزودن یون نیترات

شکل ۶ اثر افزودن یون نیترات تا ۲۰۰۰ ppm بر ولتاژ انحلال آندی ضایعات برنجی و احیای یون مس بر روی کاتد را نشان می‌دهد. این یون به صورت اسید نیتریک به محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های ۱۰ و ۲۵۰ g/L افزوده شد. از آنجایی که یون نیترات رسانایی محلول را افزایش می‌دهد، در غلظت‌های کم اسید سولفوریک اثر بیشتری نشان می‌دهد. به طوری که در غلظت ۱۰ g/L اسید سولفوریک، ولتاژ مورد نیاز از ۹/۹۵ V بدون نیترات به حدود ۸/۱۲ V در غلظت نیترات ۲۰۰۰ ppm رسیده است. کاهش ۱۸/۳ درصدی ولتاژ نشان از افزایش هدایت محلول با کمک این یون می‌باشد. در کارهای پژوهشی قبلی گزارش شده است که رسانایی الکتریکی محلول‌های سولفاتی نسبت به محلول‌های نیتراتی کمتر است [۴۹]. علاوه بر افزایش هدایت محلول با افزودن نیترات به محلول اسید سولفوریک، قدرت اکسیدکنندگی زیاد این یون

اثر افزودن یون کلر

اثر یون کلر بر ولتاژ انحلال آندی برنج و احیای کاتیون مس در کاتد مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، مقدار بیشینه ۱۰۰۰ ppm از یون کلر در غلظت‌های مختلف اسیدسولفوریک به محلول افزوده شده و نتایج تغییر ولتاژ ثبت گردید. شکل ۵(الف) اثر افزودن یون کلر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، در غلظت ثابت از یون کلر با افزایش غلظت اسید سولفوریک مقدار ولتاژ مورد نیاز جهت تأمین چگالی جریان A/m^2 کاهش می‌یابد. به طور مثال در غلظت کلر برابر با ۱۰۰۰ ppm، ولتاژ از ۳/۸۳ V در غلظت اسید سولفوریک ۱۰ g/L به حدود ۰/۸۳ V در غلظت اسید سولفوریک ۲۵۰ g/L می‌رسد. این مقدار در غلظت اسید سولفوریک برابر با ۵۰ g/L حدود ۱/۶۹ V است. دلیل این پدیده این است که در غلظت‌های پایین‌تر اسید سولفوریک، به دلیل کم‌تر بودن مقدار یون‌های موجود در الکترولیت، هدایت الکتریکی محلول پایین‌تر است. بنابراین مقاومت الکتریکی افزایش یافته و در نتیجه آن ولتاژ نیز افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بالاتر، رسانایی محلول بالا بوده و در نتیجه شاهد کاهش مقاومت الکتریکی محلول و نهایتاً کاهش ولتاژ مصرفی خواهیم بود.

شکل ۵(ب) اثر افزودن یون کلر بر درصد تغییرات ولتاژ فرآیند انحلال آندی ضایعات برنجی و ترسیب پودر مس بر روی کاتد را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از افزودن یون کلر نشان می‌دهد که حضور یون کلر در الکترولیت‌های حاوی اسیدسولفوریک با غلظت بالاتر از ۵۰ g/L، ولتاژ فرآیند را افزایش می‌دهد. در حالی که در الکترولیت‌های حاوی اسیدسولفوریک رقیق‌تر از آن (یعنی ۱۰ g/L) باعث کاهش ولتاژ سلول الکترولیز و نیز افزایش نرخ انحلال برنج می‌شود. نکته‌ی قابل توجه این است که اسیدکلریدریک، از هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به اسیدسولفوریک برخوردار است؛

ولتاژ مورد نیاز افزایش می‌یابد [۴۹]. بنابراین با افزودن یک ماده با هدایت الکتریکی بالاتر باعث بهبود انتقالات یونی و کاهش مصرف انرژی به واسطه‌ی کاهش ولتاژ سیستم می‌شود.

اثر یون آهن (II)

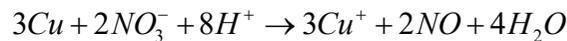
شکل ۷ اثر افزودن یون آهن (II) تا ۲۰۰۰ ppm بر ولتاژ انحلال آندی ضایعات برنجی و احیای یون مس بر روی کاتد را در محلول اسید سولفوریک با غلظت ۲۵۰ g/l و شدت جریان ۲۵۰ A/m² نشان می‌دهد. افزودن یون آهن به الکترولیت در غلظت اسید سولفوریک ۲۵۰ g/L به دلیل بالا بودن میزان هدایت محلول، اثر چندانی در هدایت نخواهد داشت. در حالی که در غلظت‌های کم آهن (II) افزوده شده به جای کاهش ولتاژ، مقدار آن افزایش یافته است. دلیل این پدیده می‌تواند در مصرف انرژی برای اکسیداسیون و احیای گونه‌های آهن در محلول باشد [۵۱]. براساس داده‌ها، حدود ۶۰ درصد افزایش ولتاژ جهت تأمین شدت جریان ثابت ۲۵۰ A/m² لازم خواهد بود. این مقدار از افزایش ولتاژ مورد نیاز نشان دهنده آن است که فرآیند اکسیداسیون آهن (II) بر روی آند و احیای آهن (III) انرژی بالایی را مصرف می‌کند. بنابراین افزودن یون آهن هیچ مزیتی از نظر کاهش ولتاژ و در نتیجه کاهش مصرف انرژی فرایند ایجاد نمی‌کند. از سوی دیگر، حضور یون آهن باعث کاهش خلوص پودر مس تولیدی در کاتد می‌شود و شستشوی بیشتر و چند مرحله‌ای پودر مس تولیدی را جهت دستیابی به پودر مس با خلوص بالا می‌طلبد.

اثر یون آمونیوم

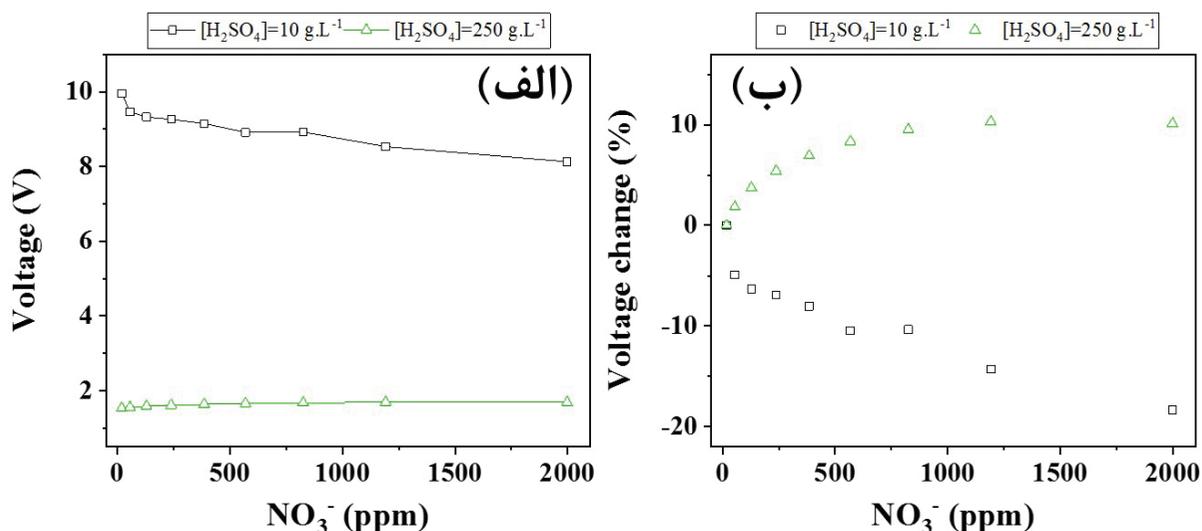
شکل ۸ اثر افزودن یون آمونیوم بر ولتاژ انحلال آندی ضایعات برنجی و احیای یون مس بر روی کاتد را نشان می‌دهد. جهت

نیز باعث انحلال راحت برنج در آند شده و طبق واکنش زیر مقداری بیشتری از مس وارد محلول می‌شود:

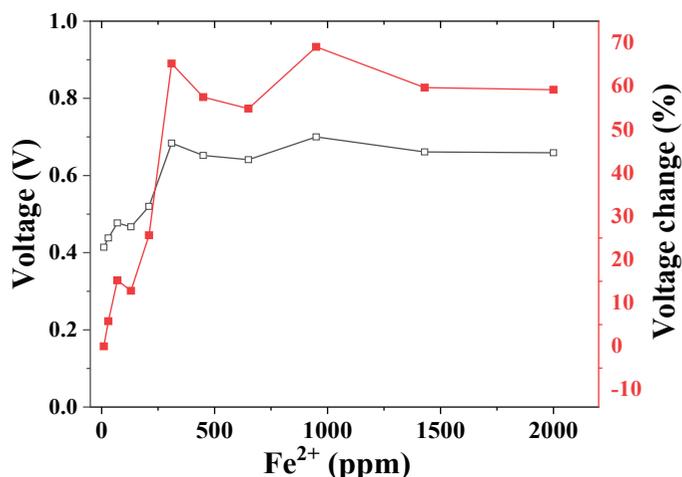
(۴)



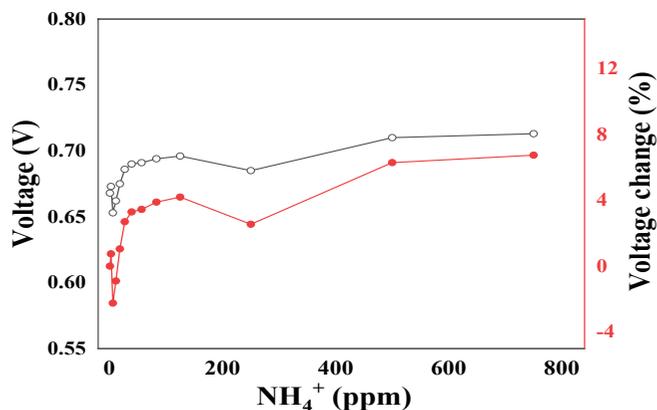
بنابراین در آند یک شرایط اکسید کننده شیمیایی نیز به کمک فرآیند انحلال الکتروشیمیایی می‌آید و در نتیجه به انحلال ساده‌تر برنج و در نتیجه کاهش ولتاژ الکترولیز کمک می‌کند. ککی و همکاران [۵۰] نیز در نتایج پژوهش خود در مورد رسوب‌گذاری مس در محلول حاوی نیترات مس این گونه بیان کردند که یون‌های نیترات طبق واکنش (۱) احیا می‌شوند [۵۰]. بر اساس شکل ۶ مربوط به انجام آزمایش در دو محلول با غلظت‌های ۱۰ و ۲۵۰ g/l اسیدسولفوریک، می‌توان اظهار کرد که اثر افزودن یون نیترات در کاهش مصرف انرژی در محلول با غلظت پایین‌تر اسیدسولفوریک، بیشتر است. به طوری که در غلظت ۱۰ g/l اسیدسولفوریک، افزودن ۲۰۰۰ ppm یون نیترات باعث کاهش ۱۸/۳ درصدی در ولتاژ مصرفی سیستم شده و در ۲۵۰ g/l باعث افزایش ولتاژ به میزان ۱۰/۱ درصد جهت تأمین ۲۵۰ A/m² می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد در غلظت‌های کم اسید سولفوریک یون نیترات اثر مثبت بر فرآیند انحلال و رسوب الکتریکی داشته و کاهش ولتاژ را شاهد هستیم. به احتمال زیاد این پدیده به قدرت اکسندگی بالای آن به همراه افزایش هدایت محلول مربوط می‌شود. در صورتی که در غلظت اسید سولفوریک زیاد، چون هدایت محلول به اندازه کافی بالاست و این میزان از نیترات تأثیری روی این مورد ندارد. از آنجایی که یون نیترات در مجاورت کاتد می‌تواند احیا شود و تبدیل به گونه‌های دیگر شود، باعث مصرف انرژی شده و نهایتاً میزان



شکل ۶. نمودار تغییر ولتاژ و درصد تغییرات ولتاژ بر حسب مقدار یون نیترات افزوده شده در دو غلظت اسیدسولفوریک ۱۰ و ۲۵۰ g/L. چگالی جریان = ۲۵۰ آمپر بر مترمربع.



شکل ۷. نمودار تغییر ولتاژ و درصد تغییرات ولتاژ بر حسب مقدار یون آهن (II) افزوده شده در غلظت اسیدسولفوریک ۲۵۰ g/L، چگالی جریان = ۲۵۰ آمپر بر مترمربع.

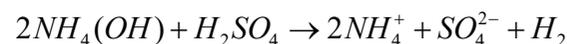


شکل ۸. نمودار تغییر ولتاژ و درصد تغییرات ولتاژ بر حسب مقدار آمونیوم افزوده شده در غلظت اسیدسولفوریک ۲۵۰ g/L، چگالی جریان = ۲۵۰ آمپر بر مترمربع.

سخت‌تر شدن احیای مس در کاتد خواهد شد و به همین دلیل نیاز به پتانسیل بالاتر خواهد بود.

افزودن آن از عامل هیدروکسید آمونیوم استفاده شد تا طبق واکنش زیر یون در محلول ایجاد گردد:

(۵)



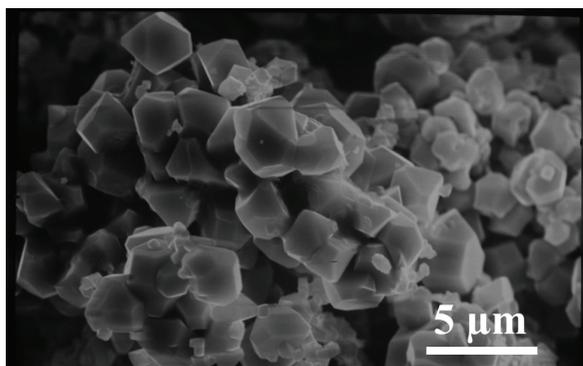
طبق واکنش بالا، به دلیل ماهیت بازی بودن هیدروکسید آمونیوم باعث خنثی کردن مقداری از اسیدیته محلول شده و به جای آن یون آمونیوم (به صورت ترکیب سولفات آمونیوم) در محلول ایجاد می‌کند. همانطور که مشخص است با افزودن این عامل ولتاژ مورد نیاز جهت تأمین جریان 250 A/m^2 از ۷ به 0.62 V افزایش می‌یابد. با توجه به غلظت زیاد اسید (در حدود 250 g/l) هدایت محلول به اندازه کافی بالا است و افزودن یون آمونیوم در محلول تغییری در هدایت محلول ایجاد نمی‌کند. از این رو باعث کاهش پتانسیل نخواهد شد. اما با توجه به افزودن یک عامل ناخالصی در محلول باعث

بررسی مورفولوژی مس بر روی کاتد

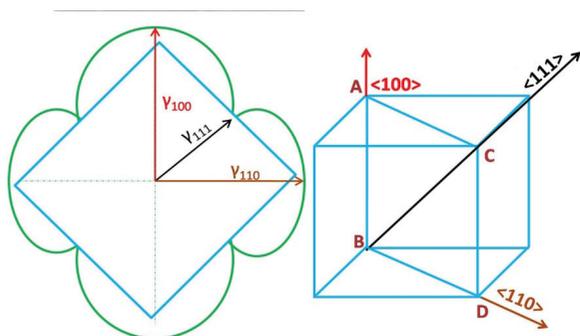
شکل ماکروسکوپی و فیزیکی مس رسوب کرده بر روی کاتد با افزودن کلر، نیترات، آهن دو ظرفیتی و آمونیوم به صورت پودری بود، ولی از لحاظ میکروسکوپی تفاوت چشمگیری با یکدیگر داشتند. ابتدا تأثیر اختلاف پتانسیل (ولتاژ اعمالی) بر میزان رسوب‌دهی و رشد مس بر روی کاتد بحث می‌شود. به طور کلی نرخ جوانه‌زنی (N) متناسب با انرژی آزاد گیبس است [۱۷]:

(۶)

$$N = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{n \times F \times \Delta E}{kT}\right)$$



شکل ۹. مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محیط حاوی اسید سولفوریک با غلظت g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت A/m^2 ۲۵۰ بدون افزودنی.



شکل ۱۰. صفحات و جهات رشد مس بر روی کاتد با استفاده از ساختار ولف [۱۷].

این صفحات شده و فقط صفحات $\{100\}$ باقی مانده و ساختار مکعب مربعی به دست خواهد آمد. نکته دیگر ذرات مس کاتدی در حضور یون کلر، اندازه ذرات آن است، همانطور که مشخص است، ذرات ابعاد زیر $1 \mu m$ دارند. این نتیجه نشان دهنده آن است که میزان جوانه‌زنی مس در حضور کلر بسیار بیشتر از محیط اسید سولفوریک بدون افزودنی است. با توجه به رابطه ۲، فراولتاژ مورد نیاز برای مس در این شرایط به احتمال بسیار قوی کاهش یافته و باعث کاهش انرژی آزاد گیبس می‌شود. در نتیجه تعداد جوانه‌ها بیشتر شده و اندازه ذرات به تبع کاهش خواهد یافت.

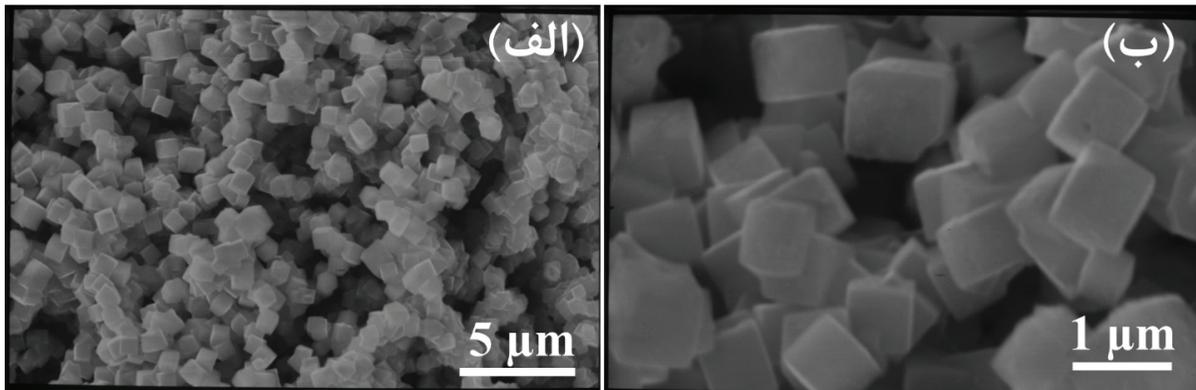
شکل ۱۲ مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی ppm ۲۰۰۰ یون نیترا در شرایط غلظت اسید سولفوریک g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت A/m^2 ۲۵۰ را نشان می‌دهد. رشد مختلط مس در اسید سولفوریک (شکل ۹) به ساختار هشت‌وجهی در حضور یون نیترا تبدیل می‌شود. وجه‌های هشت‌وجهی صفحات $\{111\}$ هستند. مجموعه صفحات $\{100\}$ و $\{110\}$ به سرعت رشد کرده و نهایتاً از بین می‌روند. در حالی که رشد کند صفحه $\{111\}$ باعث باقی ماندن آن تا انتهای رشد شده و شکل هشت‌وجهی را ایجاد می‌کنند. در منابع دیگر نیز با افزودن CTAB موفق به رشد هشت‌وجهی مس شده بودند [۱۷]. البته در این مطالعه

که در آن انرژی آزاد گیبس، n تعداد الکترون‌ها، F ثابت فارادی، ΔE فراپتانسیل، k ثابت بولتزمن و T دما است. با افزایش بیش از حد پتانسیل (ΔE)، نرخ جوانه‌زنی رسوب افزایش می‌یابد. در این صورت انتقال جرم یون‌های Cu^{2+} نمی‌تواند با جریان الکترون مقابله کند و منجر به تشکیل ساختار/مورفولوژی متفاوت می‌شود. در فراپتانسیل کم، انرژی آزاد گیبس کمتر است و به همین دلیل رسوب در سطوح با انرژی بالا از قبل موجود انجام می‌شود. این می‌تواند انرژی لازم برای هسته‌سازی را فراهم کند. نابعی پیچی که در سطح قرار می‌گیرد در حالت بسیار پرانرژی قرار دارد و به عنوان یک مکان جوانه‌زنی عمل می‌کند. هنگامی که فراپتانسیل افزایش می‌یابد، انرژی آزاد بیشتری برای رسوب در دسترس است. اما آن قدر بالا نیست که بتواند یک دانه جدید را ایجاد کند. با افزایش بیشتر پتانسیل، انرژی آزاد گیبس کافی برای جوانه‌زنی در دسترس خواهد بود، اما برای رشد مواد در همه جهات کافی نیست. از این رو، جوانه‌زنی تصادفی است و رشد جهت‌دار است. این پدیده منجر به تشکیل دندریت می‌شود. در آخرین مرحله که فراپتانسیل بسیار زیاد است، هر دو جهت هسته و رشد تصادفی می‌شود و ساختاری شبیه گل‌کلم تشکیل می‌شود [۱۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن مواد افزودنی مختلف بر روی فراولتاژ تاثیر گذاشته و نهایتاً باعث تغییر در رشد جوانه‌ها و مورفولوژی ذرات مس بر روی کاتد خواهد شد.

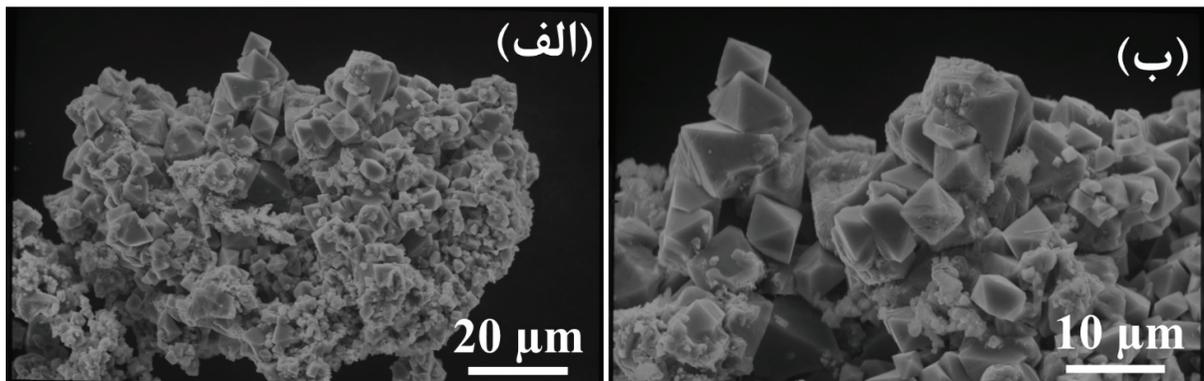
به جهت مقایسه بهتر مورفولوژی‌های مختلف ذرات مس بر روی کاتد، ابتدا بررسی سطحی در محیط اسید سولفوریک با غلظت g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت A/m^2 ۲۵۰ بدون افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ پیداست، یک رشد مختلط برای مس در حضور اسید سولفوریک دیده می‌شود. شکل ۱۰ جهات و صفحات رشد مس را حین فرآیند الکترولیز با استفاده از ساختار ولف^۱ نشان می‌دهد. طبق این تئوری جهات ترجیحی برای رشد صفحات کریستالی مس $\langle 100 \rangle$ ، $\langle 110 \rangle$ و $\langle 111 \rangle$ هستند. به طور مشابه برای صفحات $\{100\}$ ، $\{110\}$ و $\{111\}$ به عنوان صفحات فشرده هستند که رشد در این صفحات اتفاق می‌افتد. طبق این یافته‌ها، رشد پودر مس در محیط اسید سولفوریک بدون افزودنی ترکیبی از دو صفحه $\{100\}$ و $\{111\}$ است. اندازه کریستالیت‌های تشکیل شده در محدود $1-3 \mu m$ هستند.

شکل ۱۱ مورفولوژی مکعبی ذرات مس کاتدی در حضور ppm ۱۰۰۰ یون کلر با غلظت g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت A/m^2 ۲۵۰ را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. طبق ساختار ولف برای تغییر مورفولوژی ذرات مس به صورت مکعب مربعی، صفحات $\{100\}$ به عنوان وجه‌های آن باشند. از این رو رشد سریع صفحات $\{110\}$ و $\{111\}$ باعث حذف

1. Wulff construction



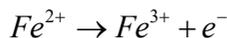
شکل ۱۱. مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی یون کلر در غلظت اسید سولفوریک ۲۵۰ g/l و شدت جریان ثابت ۲۵۰ A/m².



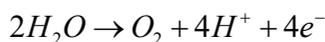
شکل ۱۲. مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی ۲۰۰۰ ppm یون نیترات با غلظت اسید سولفوریک ۲۵۰ g/l و شدت جریان ثابت ۲۵۰ A/m².

فرآیندهای اکسیداسیونی Cu/Fe^{3+} به Cu^{2+}/Fe^{2+} عمل می‌کند [۵۲]. اکسیداسیون یون آهن (II) به آهن (III) به عنوان جایگزین فرآیند تجزیه آب در آند می‌تواند انجام شود [۵۳]. طبق پتانسیل واکنش‌های زیر، واکنش ارجح اکسیداسیون آهن (II) در آند می‌باشد و دلیل آن در پتانسیل پایین آن است.

(۷)



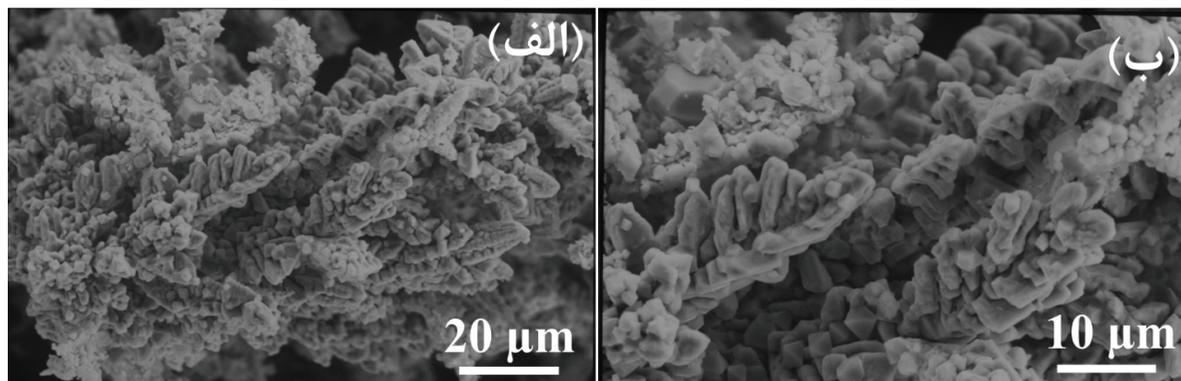
(۸)



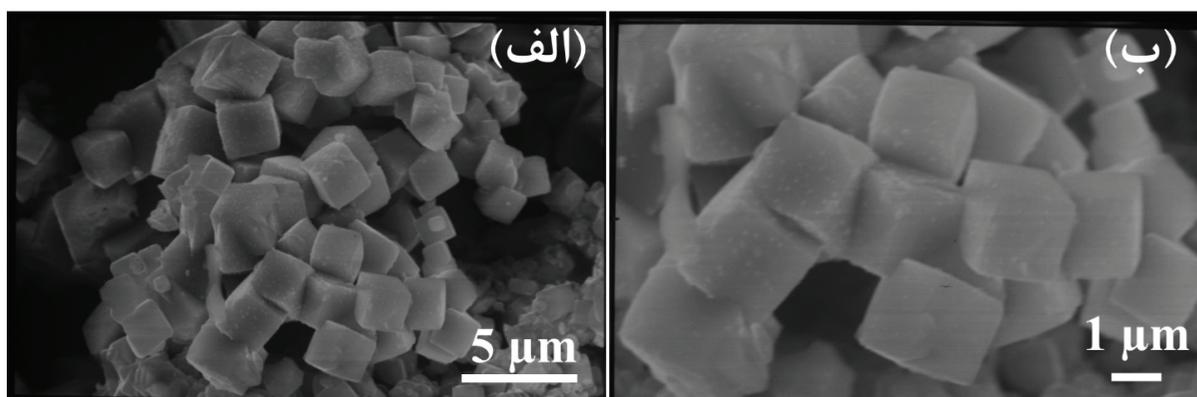
با توجه به دو پدیده ذکر شده در مورد کاهش راندمان الکترولیز و همچنین جایگزین شدن در فرآیند تجزیه آب در حضور آهن، می‌توان نتیجه گرفت که شرایط جوانه‌زایی در حضور آهن (II) بیشتر شده و ذرات در همه جهات به طور چشمگیری رشد می‌کنند. از همین رو مورفولوژی ذرات مس به طور کامل متفاوت از دیگر افزودنی‌ها خواهد بود.

رشد ذرات مس به صورت هشت‌وجهی به دلیل زمینه مسی کاتد یکی دیگر از دلایل بوده است. صفحه فشرده {۱۱۱} در جهت عمود آن [۱۱۱] رشد کرد و نهایتاً ساختار هشت‌وجهی را ایجاد می‌کند. اندازه ذرات کمی درشت‌تر از دو حالت قبل یعنی محلول اسید سولفوریک و افزودنی کلر است.

شکل ۱۳ مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی یون آهن (II) به میزان ۲۰۰۰ ppm را نشان می‌دهد. رشد کاملاً تصادفی و شکل دندریتی مس نشان می‌دهد که آهن (II) باعث رشد ترجیحی یک صفحه نمی‌شود و به نوعی همه صفحات فشرده ساختار FCC مس به طور هم‌زمان رشد کرده و شکل‌های بی‌نظم ایجاد می‌کنند. طبق نتایج پژوهش‌های گذشته، حضور آهن در محلول سولفات مس باعث کاهش راندمان فرآیند الکترولیز مس به میزان ۳ درصد به ازای هر ۱۰۰۰ ppm می‌شود و دلیل آن مصرف انرژی در فرآیند احیا/اکسیداسیون آهن (III)/آهن (II) می‌باشد [۴۴]. بنابراین جهت ایجاد چگالی جریان ثابت برابر با ۲۵۰ A/m²، باید مقدار ولتاژ افزایش یابد که این پدیده در شکل ۷ نشان داده شده است. البته این نکته را نیز باید متذکر شده که زوج آهن (II) و آهن (III) به عنوان کاتالیست در



شکل ۱۳. مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی ۲۰۰۰ ppm یون آهن (II) با غلظت اسید سولفوریک g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت 250 A/m^2 .



شکل ۱۴. مورفولوژی ذرات مس کاتدی در محلول اسید سولفوریک حاوی ۷۵۰ ppm آمونیوم با غلظت اسید سولفوریک g/l ۲۵۰ و شدت جریان ثابت 250 A/m^2 .

سولفوریک با چگالی جریان ثابت برابر با 250 A/m^2 و دمای محیط با افزودن یون کلر، نیترات و آهن قرار مورد بررسی گرفته است. یافته‌های مهم این پژوهش به شرح ذیل می‌باشد
۱- در شرایط عدم اضافه کردن افزودنی‌ها و تنها اسید سولفوریک، با افزایش غلظت اسید سولفوریک مقدار ولتاژ لازم جهت تأمین چگالی جریان 250 A/m^2 کاهش می‌یابد که این پدیده در غلظت‌های کم (زیر g/l ۳۵) با شدت بیشتری رخ می‌دهد. مورفولوژی مس در عدم حضور افزودنی به صورت ترکیبی از دو صفحه {۱۰۰} و {۱۱۱} است.

۲- افزودن یون کلر به الکترولیت‌های حاوی اسیدسولفوریک با غلظت‌های ۱۰، ۵۰، و g/l ۲۵۰ اثرات متفاوتی بر روی ولتاژ نشان داد. در غلظت g/l ۱۰ اسید سولفوریک ولتاژ کاهش، در غلظت g/l ۵۰ اسید سولفوریک باعث افزایش و در غلظت g/l ۲۵۰ تغییر بسیار ناچیزی در ولتاژ ایجاد می‌کند. نتایج SEM نشان می‌دهد که افزودن یون کلر باعث رشد کند صفحات {۱۰۰} شده و رشد سریع صفحات {۱۱۰} و {۱۱۱} که در نتیجه باعث حذف این صفحات می‌شود و ساختار مکعبی شکل ایجاد می‌شود.

شکل ۱۴ مورفولوژی ذرات رسوب داده مس بر روی کاتد در محلول حاوی حضور ۷۵۰ ppm یون آمونیوم و g/l ۲۵۰ اسید سولفوریک و شدت جریان ثابت 250 A/m^2 را نشان می‌دهد. طبق ساختار ولف مورفولوژی ذرات مس به صورت مکعب مربعی می‌باشد یعنی صفحات {۱۰۰} به عنوان وجه‌های آن هستند. می‌توان نتیجه گرفت که رشد سریع صفحات {۱۱۰} و {۱۱۱} باعث حذف این صفحات شده و رشد کند صفحات {۱۰۰} باعث ایجاد ساختار مکعبی شکل مس بر روی کاتد شده است. مقایسه بین یون کلر و یون آمونیوم نشان می‌دهد که هر دو ساختار به صورت مکعبی شکل هستند. اما تفاوت اساسی این دو در اندازه ذرات است که در حضور یون آمونیوم اندازه ذرات مس بزرگ‌تر از یون کلر است. می‌توان نتیجه گرفت که میزان جوانه‌زنی مس در حضور کلر بیشتر از محلول اسید سولفوریک حاوی آمونیوم می‌باشد.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، اثر افزودنی‌های مختلف بر انحلال و ترسیب الکتروکی هم‌زمان مس از ضایعات آلیاژ برنج در محلول اسید

References

- ۳- افزودن یون نیترات به صورت اسید نیتریک به محلول اسید سولفوریک با غلظت‌های ۱۰ و ۲۵۰ g/L باعث افزایش رسانایی الکترولیت در غلظت‌های کم اسید سولفوریک می‌شود و به تبع آن ولتاژ به میزان ۱۸/۳ درصد کاهش پیدا می‌کند. این یون با محدود ساختن رشد صفحات {۱۱۱} باعث ایجاد ساختار هشت‌وجهی پودرهای مس می‌شود.
- ۴- با افزودن ۲۰۰۰ ppm آهن (II) به محلول اسید سولفوریک با غلظت ۲۵۰ g/L باعث افزایش ولتاژ از ۷/۴۱ به حدود ۷/۶۹ شده است. به عبارت دیگر حدود ۶۰ درصد افزایش ولتاژ دیده می‌شود. مورفولوژی مس در حضور آهن (II) کاملاً متفاوت با دیگر افزودنی‌ها بوده و ساختار بی‌نظم و دندریتی ایجاد می‌کند.
- ۵- افزودن یون آمونیوم به محلول اسید سولفوریک با غلظت ۲۵۰ g/L باعث افزایش ولتاژ مورد نیاز جهت تأمین جریان ۲۵۰ A/m² از ۷/۶۲ به ۷/۶۸ می‌شود. نتایج SEM نشان می‌دهد که افزودن یون کلر باعث رشد کند صفحات {۱۰۰} شده و رشد سریع صفحات {۱۱۰} و {۱۱۱} که در نتیجه باعث حذف این صفحات می‌شود و ساختار مکعبی شکل ایجاد می‌شود.
- [1] Karimi S, Ashtari P, Rafatinia M, Mohammad-Alizadeh Z, Akbari M, Ghasemi S. Replacement of the Chloride Washing Process in the Recovery of Zinc From Steel-Making Dust with an Environmentally Friendly Method Based on Solvent Extraction. *Metallurgical Engineering* 2022; 24(4): 276-285 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.560065.1358>.
- [2] P. Khanmohammadi Hazaveh, S. Karimi, F. Rashchi, S. Sheibani, Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite, *Ecotoxicol Environ Saf*. 202 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110893>.
- [3] S. Vaghar, S. Ghasemi, M. Pourabdoli, Anodic dissolution of waste brass chips in sulfuric acid for the recovery of copper and zinc, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 19 (2022) 10933-10944. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04297-3>.
- [4] P. Sarfo, A. Das, G. Wyss, C. Young, Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag, *Waste Management*. 70 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.024>.
- [5] E.S. Kondratyeva, A.F. Gubin, V.A. Kolesnikov, Principal processing flowsheet of copper-brass wastes of metallurgical brass production, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 58 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1067821217030075>.
- [6] J.M. Martins, A.S. Guimarães, A.J.B. Dutra, M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 2319-2330. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.063>.
- [7] A.H. Kaksonen, S. Särkijärvi, E. Peuraniemi, S. Junnikkala, J.A. Puhakka, O.H. Tuovinen, Metal biorecovery in acid solutions from a copper smelter slag, *Hydrometallurgy*. 168 (2017) 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.014>.
- [8] G. Shi, Y. Liao, B. Su, Y. Zhang, W. Wang, J. Xi, Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid, *Sep Purif Technol*. 241 (2020) 116699. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116699>.
- [9] L. Qiang, I.S.S. Pinto, Zhao Youcai, Sequential stepwise recovery of selected metals from flue dusts of secondary copper smelting, *J Clean Prod*. 84 (2014) 663-670. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.085>.
- [10] R.K. Nadirov, M.D. Turan, G.A. Karamyrzayev, Copper ammonia leaching from smelter slag, *International Journal of Biology and Chemistry*. 12 (2019) 135-140. <https://doi.org/10.26577/ijbch-2019-i2-18>.
- [11] S. Roy, S. Sarkar, A. Datta, S. Rehani, Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of copper from copper smelter slag, *Sep Sci Technol*. 51 (2016) 135-146. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1073309>.
- [12] M. Aghazadeh, A. Zakeri, M.Sh. Bafghi, Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning, *Hydrometallurgy*. 111-112 (2012) 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.001>.
- [13] A. Chateauinois, *ASM Handbook: Surface Engineering (Vol 5)*, Tribol Int. 33 (2000) 67. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00006-2).

- [14] M. Schlesinger, M. King, K. Sole, W. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-64841-3>.
- [15] Y. Wang, B. Li, Y. Wei, H. Wang, Effect of Zn²⁺ on the extraction of copper by cyclone electrowinning from simulated copper-containing electrolyte, *Sep Purif Technol.* 282 (2022) 120014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120014>.
- [16] M. Mallik, A. Mitra, S. Sengupta, K. Das, R.N. Ghosh, S. Das, Effect of current density on the nucleation and growth of crystal facets during pulse electrodeposition of Sn-Cu lead-free solder, *Cryst Growth Des.* 14 (2014). <https://doi.org/10.1021/cg501440a>.
- [17] S. Banthia, S. Sengupta, M. Mallik, S. Das, K. Das, Substrate effect on electrodeposited copper morphology and crystal shapes, *Surface Engineering.* 34 (2018). <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1321265>.
- [18] V.K. Sheleg, M.A. Levantsevich, E. v. Pilipchuk, R.R. Dema, Study of the Performance of Copper Coatings Formed by Electroplating and Deformation Cladding with a Flexible Tool, *Journal of Friction and Wear.* 39 (2018). <https://doi.org/10.3103/S1068366618010117>.
- [19] M.G. Pavlović, L.J. Pavlović, V.M. Maksimović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes, *Int J Electrochem Sci.* 5 (2010).
- [20] H.C. Shin, J. Dong, M. Liu, Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process, *Advanced Materials.* 15 (2003). <https://doi.org/10.1002/adma.200305160>.
- [21] Q. Zhu, X. Sun, D. Yang, J. Ma, X. Kang, L. Zheng, J. Zhang, Z. Wu, B. Han, Carbon dioxide electroreduction to C₂ products over copper-cuprous oxide derived from electrosynthesized copper complex, *Nat Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11599-7>.
- [22] R. Johnsan, S. Das, C.S. Sujith Kumar, Changes in the Wettability of Microporous Copper Layers Prepared by Different Modes of Electrodeposition, *Chem Eng Technol.* 44 (2021). <https://doi.org/10.1002/ceat.202100026>.
- [23] O. Gladysz, P. Los, E. Krzyzak, Influence of concentrations of copper, levelling agents and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in industrial electro-refining electrolytes, *J Appl Electrochem.* 37 (2007) 1093-1097. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9363-8>.
- [24] M.G. Pavlovic, Lj.J. Pavlovic, E.R. Ivanovic, V. Radmilovic, K.I. Popov, The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper powder, *Journal of the Serbian Chemical Society.* 66 (2001) 923-933. <https://doi.org/10.2298/JSC0112923P>.
- [25] M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, The Effect of Some Parameters of Electrolysis on Apparent Density of Electrolytic Copper Powder in Galvanostatic Deposition, *Materials Science Forum.* 352 (2000) 65-72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.352.65>.
- [26] A. Ďurišínová, Factors Influencing Quality of Electrolytic Copper Powder, *Powder Metallurgy.* 34 (1991) 139-141. <https://doi.org/10.1179/pom.1991.34.2.139>.
- [27] K. Popov, S. Krstic, M. Obradovic, M. Pavlovic, L. Pavlovic, E. Ivanovic, The effect of the particle shape and structure on the flowability of electrolytic copper powder. III. A model of the surface of a representative particle of flowing copper powder electrodeposited by re, *Journal of the Serbian Chemical Society.* 69 (2004) 43-51. <https://doi.org/10.2298/JSC0401043P>.
- [28] K. Popov, M. Pavlovic, L. Pavlovic, E. Ivanovic, S. Krstic, M. Obradovic, The effect of the particle shape and structure on the flow ability of electrolytic copper powder II: The experimental verification of the model of the representative powder particle, *Journal of the Serbian Chemical Society.* 68 (2003) 779-783. <https://doi.org/10.2298/JSC0310779P>.
- [29] Y. Zhao, J. Zhao, D. Ma, Y. Li, X. Hao, L. Li, C. Yu, L. Zhang, Y. Lu, Z. Wang, Synthesis, growth mechanism of different Cu nanostructures and their application for non-enzymatic glucose sensing, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 409 (2012) 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.045>.
- [30] U. Rasool, S. Hemalatha, Marine endophytic actinomycetes assisted synthesis of copper nanoparticles (CuNPs): Characterization and antibacterial efficacy against human pathogens, *Mater Lett.* 194 (2017) 176-180. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.055>.
- [31] Y. Savelyev, A. Gonchar, B. Movchan, A. Gornostay, S. Vozianov, A. Rudenko, R. Rozhnova, T. Travinskaya, Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles, *Mater Today Proc.* 4 (2017) 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.196>.
- [32] K. Ahn, K. Kim, J. Kim, Thermal conductivity and electric properties of epoxy composites filled with TiO₂-coated copper nanowire, *Polymer (Guildf).* 76 (2015) 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.001>.
- [33] P. Zhang, Q. Li, Y. Xuan, Thermal contact resistance of epoxy composites incorporated with nano-copper particles and the multi-walled carbon nanotubes, *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 57 (2014) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.022>.
- [34] F. Scholz, Active sites of heterogeneous nucleation understood as chemical reaction sites, *Electrochem Commun.* 13 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.06.003>.
- [35] K.S. Kumar, K. Biswas, Effect of thiourea on grain refinement and defect structure of the pulsed electrodeposited nanocrystalline copper, *Surf Coat Technol.* 214 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.018>.
- [36] N.D. Nikolić, V.M. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, Cross-section analysis of the morphology of electrodeposited copper obtained in the hydrogen co-deposition range, *Journal of the Serbian Chemical Society.* 74 (2009). <https://doi.org/10.2298/JSC0906689N>.
- [37] W. Schwarzacher, Electrodeposition: A technology for the future, *Electrochemical Society Interface.* 15 (2006). <https://doi.org/10.1149/2.f08061if>.
- [38] S.R. Hosseini, S. Ghasemi, S.A. Ghasemi, Effect of surfactants on electrocatalytic performance of copper nanoparticles for hydrogen evolution reaction, *J Mol Liq.* 222 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.013>.
- [39] S.A. Al-Thabaiti, M.A. Malik, A.A.O. Al-Youbi, Z. Khan, J.I. Hussain, Effects of surfactant and polymer on the morphology of advanced nanomaterials in aqueous solution, *Int J Electrochem Sci.* 8 (2013).
- [40] Sudibyo, Darmansyah, A. Junaedi, A.S. Handoko, F.K. Mufakhir, F. Nurjaman, M. Amin, Y.I. Supriyatna, S. Sumardi, P. Salsabila, Nickel recovery from electrocoagulation sludge of hydrometallurgy wastewater using electrowinning, in: *AIP Conf Proc*, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0001929>.
- [41] L. Tang, Dissolved Copper Removal by Electrowinning Process from Waste Brine Solution, (2018).

- [42] W. Zeng, S. Wang, M.L. Free, C.-J. Tang, R. Xiao, Y. Liang, Design and Modeling of an Innovative Copper Electrolytic Cell, *J Electrochem Soc.* 165 (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0841814jes>.
- [43] N. Mkhawana, Effect of varying operating conditions on cathode surface roughness using guar as a smoothing agent in copper electrowinning, (2021).
- [44] P. Laforest, Understanding Impurities in copper electrometallurgy, Thesis. (2015).
- [45] M. Moats, Y. Khourabchia, Effective diffusivity of ferric ions and current efficiency in stagnant synthetic copper electrowinning solutions, *Minerals and Metallurgical Processing.* 26 (2009). <https://doi.org/10.1007/bf03402537>.
- [46] M.S. Moats, A. Luyima, W. Cui, Examination of copper electrowinning smoothing agents. Part I: A review, *Minerals and Metallurgical Processing.* 33 (2016). <https://doi.org/10.19150/mmp.6462>.
- [47] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, PHREEQC (Version 3)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, *Modeling Techniques, Book 6.* (2013).
- [48] Effects of Metallurgical Variables on Dealloying Corrosion[1], in: *Corrosion in the Petrochemical Industry*, 2020. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.cpi2.t55030082>.
- [49] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, Taylor and Francis Boca Raton FL. (2005).
- [50] A. Kekki, J. Aromaa, O. Forsen, Copper deposition on stainless steel sheets in copper nitrate solution, *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 51 (2015). <https://doi.org/10.5277/ppmp150122>.
- [51] Z. Zhang, J. Werner, M. Free, A current efficiency prediction model based on electrode kinetics for iron and copper during copper electrowinning, in: *Minerals, Metals and Materials Series*, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72131-6_10.
- [52] S.P. Sandoval, T.G. Robinson, P.R. Cook, Method and apparatus for electrowinning copper using the ferrous/ferric anode reaction, CA2533650C, 2003.
- [53] G. Cifuentes, J. Simpson, F. Lobos, L. Briones, A. Morales, An alternative copper electrowinning process based on reactive electro dialysis (RED), in: *Chem Eng Trans*, 2010. <https://doi.org/10.3303/CET1019026>.