Autumn 2025, Volume 28, Nummber 3

METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Kinetic study of nickel ion cementation from zinc sulfate solution by nanoporous zinc foam in a batch reactor

***Mehdi Salimi[1,2,3], Eskandar Keshavarz Alamdari[1], Seyed Mohammad Mousavi Khoiee[1]**

1- Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnique), Tehran, Iran
2-Metallurgy research Center Islamic Azad university Zanjan branch Zanjan,Iran
3-Metallurgy department Islamic Azad university Zanjan branch Zanjan,Iran

Citation: Salimi M, Keshavarz Alamdari E, Mousavi Khoiee S.M. Kinetic study of nickel ion cementation from zinc sulfate solution by nanoporous zinc foam in a batch reactor, Metallurgical Engineering, 2025: 28(3):175-190 https://doi.org/10.22076/me.2025.2052824.1421

doi: https://doi.org/10.22076/me.2025.2052824.1421

ABSTRACT

In the zinc production Nickel are removed from zinc solution by cementation with zinc powder. The high consumption of zinc powder lead to increased production costs. Undoubtedly, increasing the speed and efficiency of the process can help improve the process. In this study, an attempt was made to produce zinc foam with a very high specific surface area by creating nanostructured zinc foam with nano-pore structure via the electrodeposition method. Zinc foam with a very high specific surface area was produced and used in the cementation process. The specific surface area of the obtained foams, which was measured by the BET method, was found to be between 8 and 480 m^2/g. A kinetic study of the cementation rate was conducted with the produced foams in a non-continuous reactor by examining parameters such as temperature, time, pH, stirring speed, and Zinc stokiometry. The decrease in the concentration of the nickel over time was investigated, and the Avrami and shrinking core models were found to have a better fit with the obtained results. Ultimately, the Avrami kinetic model was proposed for this reaction. The results indicated that control is exerted by the diffusion of ions from the boundary layer. Temperature was found to increase the reaction rate, and the activation energy was calculated to be 4.7 kJ/mol. It was observed that increasing the temperature and stirring speed has an increasing effect on the Avrami exponent n, and the values of n increase from 0.82 to 0.9 and from 0.73 to 0.89, respectively.

Keywords: Nickel ion cementation, Cementation Kinetic,Zinc foam,Avrami Model, nano structure Zinc,nanoporous zinc.

Received: February 14, 2025 | Accepted: July 10, 2025

* ***Corresponding Author:***
Mehdi Salimi, PhD
Address: 1- Amirkabir University of technology, 2- Metallurgy Research Center Islamic Azad university Zanjan Branch
Tel: +98 (9121412476)
E-mail: mehdi.salimi1383@gmail.com

بررسی سینتیکی سمنتاسیون یون نیکل از محلول سولفاتی روی بوسیله فوم روی نانو حفره در رآکتور غیر پیوسته

*مهدی سلیمی[۱،۲،۳]، اسکندر کشاورز علمداری[۱]، سید محمد موسوی خویی[۱]

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران ، ایران

۲- مرکز تحقیقات متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی زنجان، زنجان، ایران

۳- گروه مهندسی متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی زنجان، زنجان ، ایران

چکیده

یون نیکل در فرایند تولید روی، به روش سمنتاسیون با پودر روی، از محلول سولفاتی روی حذف می‌شود. مصرف زیاد پودر روی باعث افزایش هزینه تولید می‌شود. بی شک افزایش سرعت و راندمان فرایند می‌تواند به بهبود فرایند کمک کند. در این پژوهش سعی شد با ایجاد فوم روی نانو ساختار دارای نانو حفره، با روش رسوب‌دهی الکترولیتی، فوم روی با سطح ویژه بسیار بالا تولید و از آن در فرایند سمنتاسیون استفاده شود. سطح ویژه فوم‌های بدست آمده که با روش BET اندازه‌گیری شد بین ۸ تا ۴۸۰ متر مربع بر گرم بدست آمد. مطالعه سینتیکی سرعت سمنتاسیون با فوم‌های ایجاد شده در راکتور غیر پیوسته با بررسی پارامترهایی مانند دما، زمان، اسیدیته محلول، سرعت همزنی و استوکیومتری روی انجام گرفت و کاهش غلظت یون نیکل محلول با زمان مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، در دو مدل سینتیکی آورامی و هسته کاهنده تطابق بیشتری یافت شد و نهایتا مدل آورامی برای سینتیک این فرایند پیشنهاد گردید. نتایج بدست آمده کنترل به وسیله نفوذ یون از لایه مرزی را نشان داد. دما باعث افزایش سرعت واکنش بوده و انرژی اکتیواسیون۴/۷ کیلو ژول بر مول محاسبه گردید. مشاهده شد افزایش دما و سرعت همزنی بر ضریب n معادله آورامی‌تاثیر افزایشی دارد و مقادیر n رابه ترتیب از ۰/۸۲ به ۰/۹ و از ۰/۷۳ به ۰/۸۹ افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: سمنتاسیون یون نیکل، سینتیک سمنتاسیون، مدل آورامی، فوم روی، روی نانو ساختار، روی نانو حفره.

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۲۶ | پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۹

تاریخچه تحقیق

مقدمه

سمنتاسیون (احیا فلزات با استفاده از فلزی فعال‌تر) سابقه‌ای بسیار طولانی در علم متالورژی دارد [۱]. این واکنش بر پایه‌ی جایگزینی یک فلز نجیب (کم‌فعال) توسط فلزی فعال‌تر انجام می‌شود و در صنایع مختلف برای تصفیه و استخراج فلزات کاربرد دارد. یکی از رایج‌ترین فلزات مورد استفاده در این فرآیند، فلز روی است. در بیشتر موارد، روی به شکل پودر یا غبار به کار می‌رود. در فرآیند تصفیه فلز روی، از سمنتاسیون با پودر روی برای حذف نیکل و کادمیم استفاده می‌شود. این فرآیند در صنعت با نام تصفیه سرد شناخته می‌شود. این فرایند اغلب با استفاده از پودر معمول تجاری روی با سطح ویژه حدود ۸ تا ۱۲ متر مربع بر گرم انجام می‌گیرد. زمان این فرآیند صنعتی بسته به مقدار نیکل و کادمیم حدود ۴ تا ۸ ساعت است، [۲-۵]. واکنش سمنتاسیون نیکل معمولاً در دمای ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و به شکل معادله۱ زیر است:[۲, ۶]

$$Zn + Ni^{2+} = Zn^{2+} + Ni\downarrow \qquad E^0_{cell} = 0.513\ v$$

(معادله۱)

برای کامل شدن این واکنش، باید تعادل ترمودینامیکی برقرار شود و غلظت یون نیکل تا حد زیادی کاهش یابد. از نظر سرعت واکنش نیز باید نیکل در زمان مناسبی نیکل حذف شود. برای بررسی رفتار سینتیکی این واکنش، از مدل هسته کاهنده استفاده می‌شود [۷]. این مدل در حالتی کاربرد دارد که لایه‌ای نسبتاً متراکم از محصول (مثلاً نیکل)

* نویسنده مسئول:

دکتر مهدی سلیمی

نشانی: ۱- دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ۲- مرکز تحقیقات متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی زنجان

تلفن: (۹۱۲۱۴۱۲۴۷۶) ۹۸+

پست الکترونیکی: mehdi.salimi1383@gmail.com

سطح ذرات را بپوشاند، مانند آنچه در سمنتاسیون کادمیم و سرب مشاهده می‌شود[۵, ۸]. اما اگر محصول تشکیل‌شده به‌طور کامل سطح فلز کاهنده (مثل روی) را نپوشاند، استفاده از این مدل مناسب نیست در چنین شرایطی می‌توان از مدل دیگری به نام مدل آورامی بهره گرفت. این مدل بر پایه‌ی سینتیک رشد کریستال‌ها بنا شده است و واکنش را با معادله‌ای متفاوت توصیف می‌کند [۹, ۱۰]. این معادله به عنوان معادله ۲ ارائه شده است.

$$X = 1 - Exp(-k * t^n) \quad \text{(معادله۲)}$$

که در اینجا x کسر پیشرفت واکنش t زمان و K ثابت سینتیکی واکنش است. با لگاریتم‌گیری از طرفین معادله ۲ بدست آمده و سپس معادله ۳ بازنویسی کرد.

$$\ln(1 - X) = -Kt^n \quad \text{(معادله۳)}$$

و با گرفت ریشه n از طرفین

$$K' * t = (-\ln(1 - X))^{\frac{1}{n}} \quad \text{(معادله۴)}$$

بدست می‌آید.که به عنوان معادله اصلی در بررسی‌های سینتکی منطبق با مدل آورامی استفاده می‌شود.در این معادله n به عنوان ضریب معادله آورامی نقش بسیار مهمی در سرعت واکنش‌ها و مورفولوژی محصولات تشکیل شده منطبق با مدل آورامی دارد[۹, ۱۰].

پیشینه تحقیق

در فرآیند تولید روی در ایران، پس از افزودن پودر روی به محلول، کیکی (پسماند جامد) باقی می‌ماند که همچنان حاوی مقادیر زیادی فلز روی واکنش‌نداده است. این کیک شامل تا ۱۷ درصد کادمیم و حدود ۱ درصد نیکل است [۱۱]. این پسماند برای بازیافت مجدد روی استفاده می‌شود و معمولاً تا سه مرتبه روی آن بازیافت می‌گردد. اما پس از چند مرحله بازیافت، مقدار نیکل موجود در کیک به ۲ تا ۴ درصد افزایش می‌یابد. در این حالت، کیک دیگر برای بازیافت مناسب نیست و در محوطه کارخانه‌ها یا محل‌های انباشت کیک‌های ضایعاتی دپو یا به عنوان منبع نیکل صادر می‌شود. دپو این کیک باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شده و در مواردی کادمیم و نیکل به منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کنند[۱۲, ۱۳].
مخلوفی و همکارانش [۱۴] با استفاده از دیسک چرخان روی برای سمنتاسیون نیکل از محلول سولفاتی، نتیجه گرفتند که واکنش سمنتاسیون کنترل‌شونده توسط نفوذ و از درجه اول است. آنها نشان دادند که افزایش سطح ویژه، غلظت اولیه نیکل و دما تأثیر زیادی در افزایش سرعت واکنش دارند. انرژی فعال‌سازی این واکنش نیز ۲۴ کیلوژول بر مول محاسبه شد. کاساروی و همکاران [۲] اعلام کردند که افزودن پودر روی به مقدار کم (نزدیک به مقدار استوکیومتری) نمی‌تواند نیکل را تا حد لازم حذف کند. اما استفاده از مقدار اضافی پودر روی (بیشتر از استوکیومتری) در دستیابی به خلوص بالا مؤثر است. مقدم و همکاران [۱۵] در بررسی سمنتاسیون نیکل از محلول آمونیاکی، شرایط بهینه تعیین کردند: مطابق این پژوهش دما: ۳۵ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۴۵ دقیقه، مقدار پودر روی:۱/۶ گرم در لیتر، اندازه متوسط ذرات: ۷۰ میکرومتر به عنوان بهینه تعیین شد.مخلوفی و دیب [۱۶]، با بررسی انتقال جرم در سیستم الکترودی دیسک چرخان روی از محلول سولفات نیکل، مدل‌هایی برای انتقال جرم ارائه دادند. آن‌ها همچنین با استفاده از پودر روی [۱۷]، معادلات انتقال جرم در سمنتاسیون نیکل و کبالت از محلول‌های حاوی مس را نیز ارائه کردند. صفرزاده و همکاران [۶، ۱۸] در فرآیند بازیافت روی از فیلترکیک حاوی کادمیم و نیکل، شرایط بهینه سمنتاسیون نیکل را دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان واکنش ۱۵ دقیقه،سرعت هم‌زدن ۵۰ دور بر دقیقه، pH بین ۴/۱ تا ۳/۹و مقدار پودر روی برابر با مقدار استوکیومتری اعلام کردند.
اثر عواملی مانند اولترا سوند کردن حین سمنتاسیون [۱۹] استفاده از فعال کننده ها [۲۰-۲۲]، استفاده از سورفکتانت [۲۱] [۲۳] در فرایند سمنتاسیون نیز مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین سینتیک واکنش‌های سمنتاسیون نیز در کارهای بسیاری بررسی شده است[۵, ۸, ۲۶-۲۴] که در بعضی بررسی‌ها گزارش شده که واکنش با نفوذ از خاکستر (لایه فلز سمانته شده) کنترل می‌شود و بر اثر صافی سطح بسیار تاکید شده است[۲۶] همچنین در بعضی پژوهشها کنترل توسط لایه مرزی اعلام شده و سرعت همزدن پارامتر موثری گزارش شده است[۲۴] بخشی از داده های سینتیکی با مدل هسته کاهنده در حالتی که ذره به صورت کره و کنترل کننده نفوذ از خاکستر است، تطابق داده شده است. هر چند این مدل برای شکل ذرات مختلف نیز معادله ارایه داده است.
با توجه به اهمیت سطح واکنش در فرآیند سمنتاسیون[۱۷,۲۱-۲۶] استفاده از فوم‌های فلزی با سطح ویژه بالا می‌تواند موجب افزایش راندمان این فرآیند شود. فوم‌های فلزی به‌طور کلی به دو نوع سلول باز و سلول بسته تقسیم می‌شوند که هر کدام با روش‌های متفاوتی تولید می‌شوند [۲۷-۲۹]. برخی از این روش‌ها به‌طور خاص برای تولید فوم‌های سلول بسته طراحی شده‌اند، در حالی که روش‌های دیگر، برای تولید فوم‌های سلول باز به کار می‌روند [۳۰-۳۲]. در این پژوهش، یکی از اهداف اصلی، استفاده از فوم روی سلول باز با سطح ویژه بسیار بالا در واکنش سمنتاسیون است، چرا که این نوع ساختار می‌تواند به‌طور مؤثری سطح تماس بین واکنش‌دهنده‌ها را افزایش داده و بازده واکنش را بهبود بخشد.
یکی از روش‌های مؤثر برای تولید فوم فلزی سلول باز، استفاده از فوم پلی‌یورتان به عنوان پایه و تبدیل آن به ساختاری رسانا از طریق اعمال پوشش فلزی با روش الکتروپلیتینگ (آبکاری الکتریکی) است. این روش قادر است فوم‌هایی با تخلخل بسیار بالا، تا حدود ۹۸ درصد ایجاد کند [۴، ۳۳-۳۷]. فرآیند ساخت این فوم به‌صورت گام‌به‌گام شامل مراحل. فعال‌سازی سطح فوم پلی‌یورتان ، ایجاد پوشش نازک مسی با روش الکترولس

(بدون جریان برق) و تقویت پوشش فلزی از طریق آبکاری الکتریکی است: با اجرای این مراحل، می‌توان به فوم فلزی روی با تخلخل بیش از ۹۰ درصد دست یافت [۳۸].علاوه بر این، برای افزایش بیشتر سطح واکنش، استفاده از الیاف فلزی با سطح خشن و ناصاف پیشنهاد شده است. این ساختارها به دلیل سطح ویژه بالا می‌توانند نقش مؤثری در بهبود فرآیند سمنتاسیون ایفا کنند. یکی از روش‌های تولید این الیاف، ریختن باریکه مذاب فلز روی بر روی دیسک چرخان است، که باعث ایجاد الیاف فلزی با قطر کم و زبری بالا می‌شود [۳۹]. استفاده از فوم‌های فلزی با ساختار دندریتی یکی از راهکارهای نوین برای افزایش سطح ویژه و بهبود عملکرد سمنتاسیون محسوب می‌شود. فوم روی دندریتی توانسته است سطح ویژه‌ای در حدود ۱۲ متر مربع بر گرم ایجاد کند. همچنین، اندازه نانوذرات دندریتی حاصل از این ساختار، در بازه‌ای بین ۵۴ تا ۹۶ نانومتر گزارش شده است [۴۰]. در مطالعه‌ای دیگر، از طریق انجماد پودر معلق در محیط مناسب، فوم‌هایی با حفراتی به اندازه ۸ نانومتر تا ۲۰ میکرومتر تولید شد که توانسته‌اند تا حدود ۲۲۰ میلی‌متر مکعب حفره در هر گرم فوم ایجاد کنند[۴۱, ۴۲]. افزون بر این، پوشش‌های فوق دندریتی ، با استفاده از آبکاری ذرات روی در اندازه ۳۵ تا ۴۵ نانومتر بر سطح ورق روی اعمال شده‌اند [۴۳]. این نوع پوشش همچنین بر سطح فیبرهای گرافیتی و نانولوله‌های کربنی نیز با موفقیت اعمال شده و ساختارهایی با سطح ویژه بسیار بالا فراهم آورده است [۴۴, ۴۵].از سوی دیگر، آبکاری فلز روی بر فوم‌های مس و نیکل نیز، به‌ویژه در شرایط چگالی جریان ثابت، منجر به تولید سطوحی با سطح ویژه بالا شده است [۴۶]. در راستای بهبود هدایت الکتریکی در حین ایجاد فوم به جای الکترولس در این ساختارها، از گرافیت و جوهر هادی به عنوان رساناساز سطحی بهره گرفته شده است. این مواد به دلیل هزینه پایین و سهولت استفاده مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۴, ۳۴, ۳۵]. در یکی از مطالعات، خواص رسانایی جوهر هادی بررسی و مشخص شد که مقاومت الکتریکی لایه ایجاد شده، کمتر از یک کیلو اهم بر سانتی‌متر بوده است [۲۸].برای بهینه‌سازی عملکرد جوهر هادی، ترکیبی از گرافیت و کربن بلک با نسبت وزنی ۸:۱ (گرافیت به کربن بلک) تهیه شد. این ترکیب توانسته کمترین مقاومت ویژه، معادل ۰/۰۴ اهم بر سانتی‌متر را ایجاد کند [۴۷].

در فرآیند سمنتاسیون، تاکنون از پودر روی به عنوان عامل احیاکننده استفاده شده و به‌طور عمومی استفاده از فوم‌های فلزی با سطح ویژه بالامورد توجه قرار نگرفته است. دلیل اصلی عدم بهره‌گیری از این فوم‌ها، هزینه بالای تولید آن‌ها است. در مقابل، فوم‌های تولیدشده از طریق آبکاری الکتریکی بر سطح پایه‌های پلیمری، به‌ویژه فوم‌های پلی‌یورتانی، مزایای قابل‌توجهی دارند. از جمله این مزایا می‌توان به امکان بازیافت فلز سمانته‌شده بر روی سطح فوم، قابلیت بازیافت خود فوم، و نیز امکان آبکاری مجدد فلز روی بر سطح فوم اشاره کرد. در این پژوهش، به دلیل وزن سبک و تخلخل بالای بیش از ۹۰ درصد، فوم پلی‌یورتان به عنوان بستر پایه انتخاب شده است. با توجه به اهمیت اقتصادی تولید فوم‌های فلزی، تلاش شد تا از روش‌های کم‌هزینه‌تر برای رساناسازی و تولید فوم استفاده شود. در مطالعات پیشین، برای رساناسازی سطح فوم، از روش‌هایی نظیر پوشش پلیمری رسانا یا آبکاری شیمیایی بدون برق استفاده شده که به دلیل استفاده از مواد اولیه گران‌قیمت، هزینه نهایی تولید را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دادند. در این پژوهش، به‌منظور کاهش هزینه‌ها، از روش تهیه فوم با استفاده از جوهر هادی بهره گرفته شد. تولید این فوم‌ها و بررسی خواص آن‌ها توسط نگارنده در مقاله‌ای پیشین ارائه شده است [۴۸]، و تحلیل ساختاری و آماری فوم ایجاد شده نیز در مقاله‌ای دیگر منتشر گردیده است [۴۹].

در این پژوهش، ابتدا سینتیک واکنش سمنتاسیون نیکل بر روی فوم روی مورد بررسی قرار گرفت و سپس تأثیر پارامترهای مختلف بر سرعت واکنش مطالعه شد. هدف اصلی مقاله، ارائه یک مدل سینتیکی مناسب برای توصیف فرآیند سمنتاسیون نیکل توسط فوم روی و تحلیل تأثیر پارامترهای کلیدی بر این مدل سینتیکی است.

مواد و روش‌ها

مواد

در این مطالعه از فوم پلی‌یورتان نرم تجاری با چگالی ۰/۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و حفره‌هایی با اندازه بین ۱ تا ۳ میلی‌متر به‌عنوان پایه استفاده شد. فوم‌ها پیش از استفاده، با اتانول ۹۶ درصد (تولید شرکت مرک) شست‌وشو داده شدند. برای چربی‌زدایی سطح فوم، از محلول ۵ درصد وزنی سود سوزآور (NaOH، خالص محصول مرک) و برای فعال‌سازی سطح و اسیدشویی، از پرمنگنات پتاسیم (خالص محصول مرک) با غلظت ۱ گرم بر لیتر و اسید سولفوریک ۹۸٪ (تولید شرکت دکتر مجللی) با غلظت ۰/۵ میلی‌لیتر بر لیتر استفاده شد. برای ساخت جوهر هادی، از پودر گرافیت ۹۹/۵٪ درصد خالص تجاری (محصول شرکت گرافیت سراج) استفاده شد که توسط آسیاب- مخلوط کن تا اندازه متوسط ۳ میکرومتر خرد گردید. آنالیز اندازه ذرات و سطح ویژه پودر گرافیت با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری لیزری مدل Analysette 22 Micro Tec Plus ساخت شرکت Frisch انجام شد. در فرمولاسیون جوهر هادی، از مایع سیلیکات سدیم تجاری (تولید شرکت آب شیشه زرین) به‌عنوان چسب استفاده شد.در تمامی مراحل آزمایش، از آب دیونیزه استفاده گردید. برای تهیه محلول آبکاری، از سولفات سدیم خالص (محصول شرکت مرک) و اسید استیک خالص(۱۰۰٪محصول شرکت مرک) بهره گرفته شد. ورق روی با خلوص ۹۸/۹۹٪ (تولید شرکت خالص‌سازان روی) به‌عنوان آند در فرایند آبکاری الکتریکی استفاده گردید.

برای تصویربرداری و آنالیز سطح، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FEI ESEM QUANTA 200 استفاده شد. وزن‌کشی نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱گرم (مدل KB 360، ساخت شرکتKERN) انجام شد. اندازه‌گیری pH توسط pH متر مدل ۷۸۰ ساخت شرکت متروهم

صورت گرفت. مقاومت الکتریکی فوم‌ها با استفاده از دستگاه مولتی‌متر مدل VC97 ساخت شرکتVICOR اندازه‌گیری شد. همچنین برای تأمین جریان در آبکاری الکتریکی، از رکتیفایر مدلSPS3610 ساخت شرکت GWINSTEK به‌عنوان منبع تغذیهDC استفاده گردید. برای اندازه‌گیری سطح ویژه فوم‌ها، از دستگاه BET مدل Belsorp mini II استفاده شد.

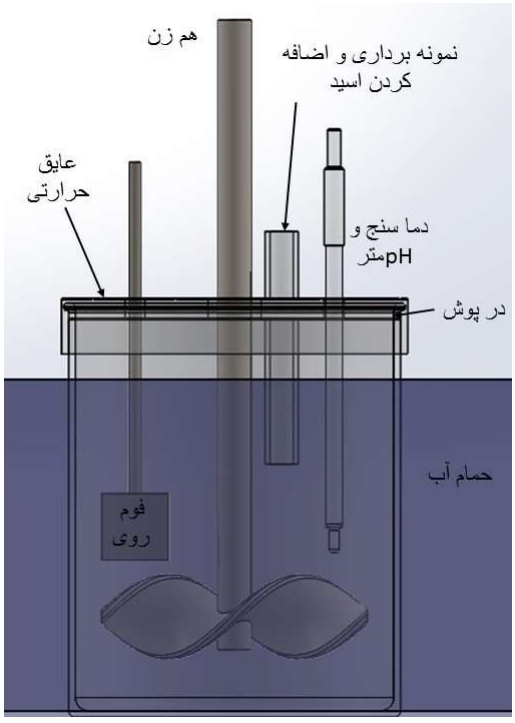
روش‌ها

آماده‌سازی فوم

برای تهیه فوم هادی، ابتدا فوم پلی‌یورتان به ابعاد ۱۰ × ۲۰ × ۲۰ میلی‌متر برش داده شد. نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول ۹۶ درصد غوطه‌ور شده و سپس با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد. پس از آن، فوم‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول ۵ درصد وزنی سود سوزآور (NaOH)) قرار گرفت و مجدداً با آب دیونیزه شسته شد. در مرحله بعد، به‌منظور فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول حاوی ۱٪حجمی اسید سولفوریک و پتاسیم پرمنگنات یک گرم بر لیتر غوطه‌ور شده و پس از شست‌وشو با آب دیونیزه، در دمای محیط خشک شد. برای تهیه جوهر هادی، مقدار ۵۰ گرم پودر گرافیت با اندازه میانگین ۳ میکرومتر در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۵ گرم سیلیکات سدیم مایع به مخلوط افزوده و محلول به‌مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد تا مخلوطی یکنواخت حاصل شود. فوم‌های خشک‌شده متصل شده به سیم مسی ، به مدت ۳۰ دقیقه در جوهر رسانا غوطه‌ور گردیده و پس از خارج شدن از جوهر، به مدت ۳۰ دقیقه آویزان شدند تا جوهر اضافی خارج شود و سپس در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای کنترل کیفیت، مقاومت الکتریکی فوم‌ها اندازه‌گیری شد؛ در صورت بیشتر بودن مقاومت از ۱۰۰ اهم، مراحل غوطه‌وری و خشک‌کردن تکرار گردید تا مقاومت به زیر این مقدار کاهش یابد. پس از تأیید رسانایی، وزن نمونه‌ها با دقت بالا اندازه‌گیری شد و سپس به‌عنوان کاتد به قطب منفی رکتیفایر متصل گردیدند. ورق روی به‌عنوان آند به قطب مثبت متصل شد. محلول الکترولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر سدیم سولفات و ۱۰٪ حجمی اسید استیک استفاده شد. در تمامی مراحل آبکاری، از حمام با حجم محلول ۴۰۰ میلی‌لیتر استفاده گردید.

آزمایشات سمنتاسیون

شکل ۱، نمایی از دستگاه طراحی‌شده جهت انجام آزمایش‌های سمنتاسیون را نشان می‌دهد. فهرست آزمایش‌های انجام‌شده به‌همراه غلظت‌های مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است. برای انجام آزمایش‌ها، از ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول نیکل (به‌صورت سولفات نیکل) و ۷۰ گرم بر لیتر روی در آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر دما، سرعت هم‌زدن و نسبت استوکیومتری استفاده شد. در آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر مورفولوژی فوم روی عملکرد سمنتاسیون، نیز از محلول ۴۰۰ میلی‌لیتری با غلظت ۱ گرم بر لیتر نیکل و ۷۰ گرم بر لیتر روی (به علت نزدیک بودن به غلظت محلول‌های استفاده شده در صنعت روی) بهره گرفته شد. برای کنترل دمای محیط واکنش، از یک حمام آب مجهز به همزن مکانیکی استفاده شد که دمای آن با دقت ±۱ درجه سانتی‌گراد تنظیم و پایدار نگه داشته شد. مقدار pH محلول به‌صورت پیوسته توسط pHمتر دیجیتال اندازه‌گیری شده و با افزودن اسید سولفوریک در محدوده pH بین ۱ تا ۲ کنترل می‌شد. لازم به ذکر است که در طول هر آزمایش، کمتر از یک میلی لیتر اسید به محلول افزوده شد، بنابراین تغییرات غلظت ناشی از افزودن اسید، قابل صرف‌نظر کردن بوده است. همچنین به‌منظور جلوگیری از تبخیر محلول، از ظرف دربسته استفاده شد. فوم روی با دقت ±۰/۰۰۱ گرم توزین و درون محلول واکنش قرار داده شد. نمونه‌برداری از محلول در زمان‌های مختلف به صورت مکرر از ۱۰ تا ۱۲۸۰۰ ثانیه صورت گرفت. برای این منظور، از سمپلر با حجم ۱ میلی‌لیتر و دقت ±۰/۰۰۱میلی‌لیتر استفاده شد. نمونه‌های برداشت‌شده، توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مورد آنالیز قرار گرفتند تا غلظت نیکل و روی در محلول مشخص شود. همچنین در زمان‌های مختلف، از فوم‌ها نیز نمونه‌برداری انجام شده و توسط آنالیز طیف‌سنجی انرژی تفکیکی(EDS) تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) به همراه نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) مورد بررسی ساختاری و ترکیبی قرار گرفت.



شکل ۱: دستگاه آزمایشات سمنتاسیون.

جدول۱: لیست آزمایشات گزارش شده

ردیف	دما	pH اولیه	Ni اولیه	سرعت همزنی	وزن روی فوم	ردیف	دما	pH اولیه	Ni اولیه	سرعت همزنی	وزن روی فوم
واحد	درجه سانتی‌گراد		ppm	دقیقه/دور	گرم	واحد	درجه سانتی‌گراد		ppm	دقیقه/دور	گرم
۱	۲۵	۱	۵۰۰	۱۵۰	۱	۷	۷۰	۱	۱۰۰۰	۱۵۰	۱
۲	۴۰	۱	۵۰۰	۱۵۰	۱	۸	۷۰	۱	۱۰۰۰	۲۵۰	۱
۳	۵۵	۱	۵۰۰	۱۵۰	۱	۹	۷۰	۱	۱۰۰۰	۳۰۰	۱
۴	۷۰	۱	۵۰۰	۱۵۰	۱	۱۰	۷۰	۱	۵۰۰	۱۵۰	۴
۵	۷۰	۱	۵۰۰	۳۰۰	۴	۱۱	۷۰	۱	۵۰۰	۱۵۰	۲
۶	۷۰	۱	۵۰۰	۲۵۰	۴	۱۲	۷۰	۱	۵۰۰	۱۵۰	۸

جدول۲: معادلات مدل هسته کوچک شونده[۷]

ردیف	نوع ذرات	نفوذ لایه‌ای کنترل کننده	نفوذ از میان خاکستر	کنترل توسط واکنش
قطعه با اندازه ثابت	صفحه مسطح $X_B = 1 - \frac{1}{L}$ L= نیمی از ضخامت صفحه	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B * L}{b * k_g * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = {X_B}^2$ $\tau = \frac{\rho_B * L^2}{2b * D_e * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B * L}{b * K'' * C_{Ag}}$
	استوانه $X_B = 1 - (\frac{r_c}{R})^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B * R}{2b * k_g * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B)\ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B * R^2}{4b * D_e * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = \frac{\rho_B * R}{b * K'' * C_{Ag}}$
	کره $X_B = 1 - (\frac{r_c}{R})^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B * R}{b * k_g * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B * R^2}{6b * D_e * C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B * R}{b * K'' * C_{Ag}}$
کرات کوچک= شونده	قطعه کوچک در نظام جریانی استوک	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B * {R_0}^2}{2b * D * C_{Ag}}$	صدق نمی‌کند	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B * R_0}{b * K'' * C_{Ag}}$
	قطعه بزرگ ثابت	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}}$ $\tau = (const.) * \frac{R^{\frac{3}{2}}}{C_{Ag}}$	صدق نمی‌کند	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}$ $\tau = \frac{\rho_B * R}{b * K'' * C_{Ag}}$

نتایج و بحث

انتخاب مدل سینتیکی

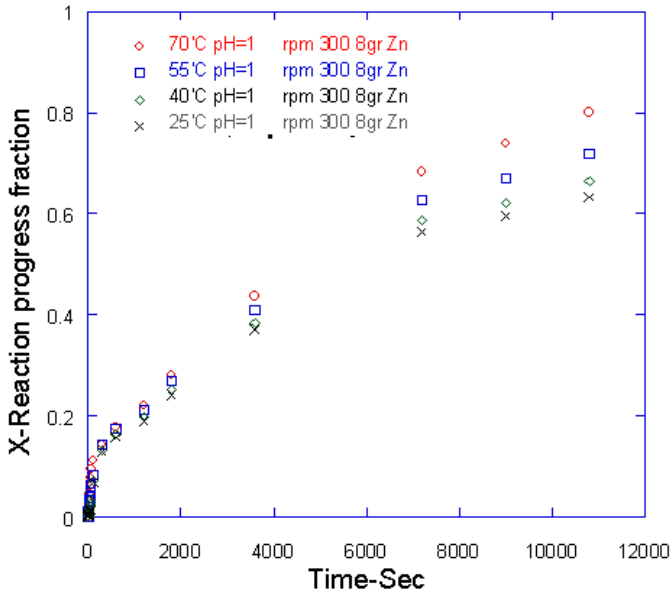
شکل ۲، داده‌های مربوط به کسر پیشرفت واکنش سمنتاسیون نیکل را در دماهای مختلف به‌صورت تابعی از زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان، واکنش سمنتاسیون پیشرفت می‌کند؛ با این حال، نرخ پیشرفت واکنش با گذشت زمان کاهش می‌یابد، تا جایی که واکنش به‌صورت محسوسی کند شده و به حالت تقریباً ایستا نزدیک می‌شود. همچنین، افزایش دما منجر به افزایش نرخ واکنش شده که نشان‌دهنده وابستگی سینتیکی فرایند به دما است. بر اساس مطالعات پیشین، دو مدل سینتیکی اصلی برای بررسی واکنش‌های سمنتاسیون فلزات پیشنهاد شده‌اند:

۱. مدل هسته کاهنده(Shrinking Core Model, SCM [7,8])

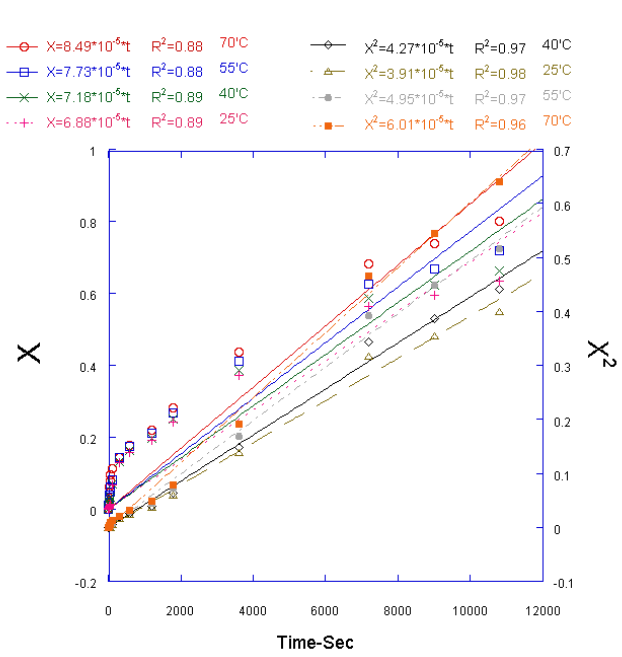
۲. مدل آورامی (Avrami Mode1[9,10])

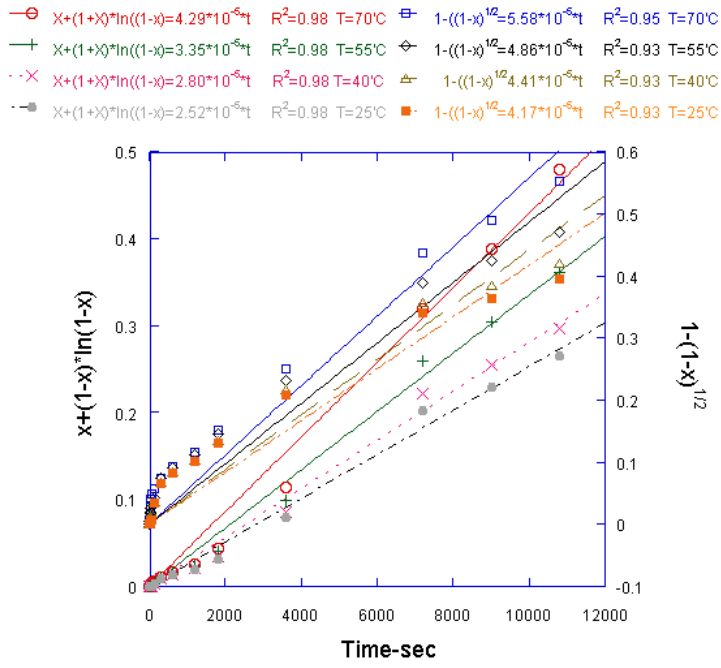
مدل هسته کاهنده عمدتاً در مواردی کاربرد دارد که یک لایه خاکستر پایدار و نسبتاً یکنواخت از محصول واکنش (در اینجا نیکل) پیرامون فلز سمانته‌کننده تشکیل می‌شود. این مدل سه مرحله کنترلی را در بر می‌گیرد. این سه مرحله شامل نفوذ از لایه خاکستر، نفوذ از لایه مرزی و واکنش شیمیایی است.معادلات مدل هسته کوچک شونده در حالت‌های مختلف حل شده و در جدول شماره ۲ آورده شده است[۷]. این معادلات بر مبنای شکل ذرات درگیر در واکنش متفاوت است. بدیهی است که بسیاری از این معادلات در واکنش سمنتاسیون صدق نخواهد کرد ولی با این حال تحت بررسی قرار گرفتند.

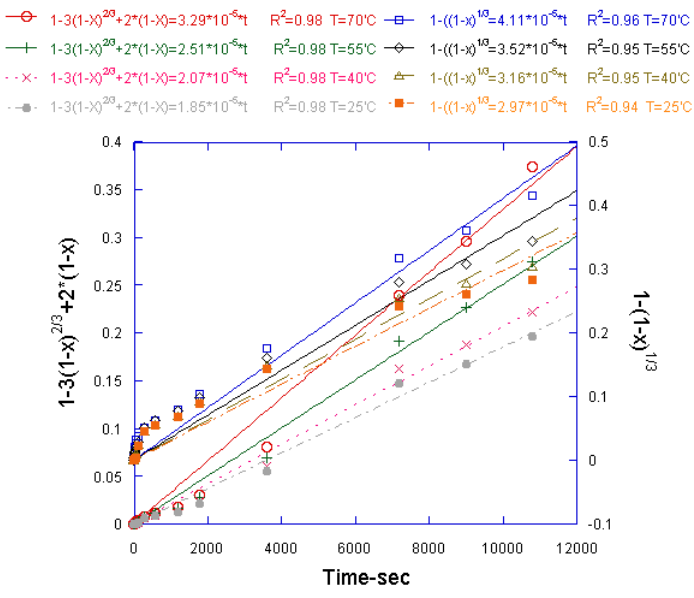
این معادلات با نتایج بدست آمده از آزمایشات تطبیق داده شد و نتایج این انطباق در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. مطابق این نتایج، در شرایطی که کنترل واکنش توسط نفوذ از لایه خاکستر در نظر گرفته شود، و با فرض شکل ذرات به صورت کروی یا استوانه‌ای (سیلندری)، بهترین تطابق با داده‌ها حاصل شد. با این حال، بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح فوم (شکل ۴)، نشان می‌دهد که ذرات روی به شکل صفحات نازک رشد کرده‌اند و ساختار کروی یا سیلندری قابل مشاهده نیست. این مسئله اعتبار فرض اولیه مدل هسته کاهنده را زیر سوال می‌برد. همچنین، تصاویر SEM از نیکل سمانته‌شده (شکل ۵) نشان می‌دهد که رسوبات نیکل نیز به صورت صفحات نازک تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، لایه خاکستری متراکم یا پیوسته‌ای که مانع پیشرفت واکنش شود و باعث کنترل نفوذی گردد، در تصاویر مشاهده نمی‌شود. بر این اساس و با توجه به: عدم تطابق شکل ذرات با مفروضات مدل SCM و عدم مشاهده لایه واکنشی بازدارنده، و انطباق ضعیف مدل با داده‌های تجربی، مدل هسته کاهنده به عنوان مدل سینتیکی مناسب کنار گذاشته شد و در ادامه، بررسی سینتیکی با استفاده از مدل‌های جایگزین پیگیری گردید.

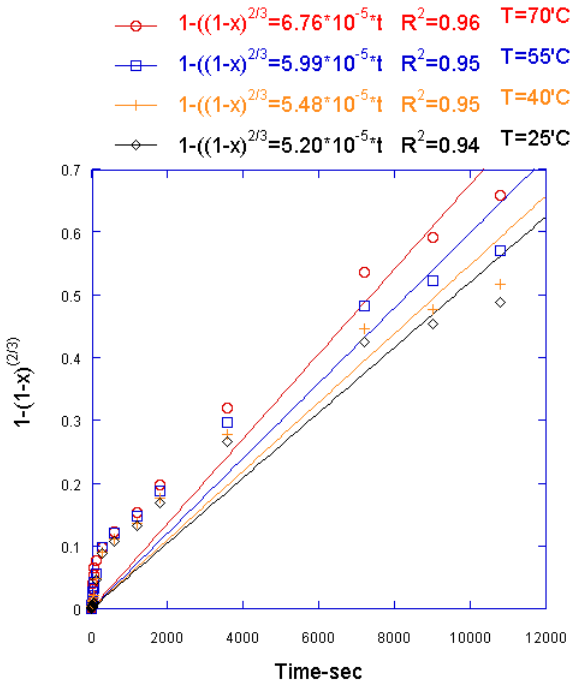


شکل ۲: نمودار کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان دردماهای مختلف ۳۰۰ دور بر دقیقه و روی ۸ گرم و pH=1.

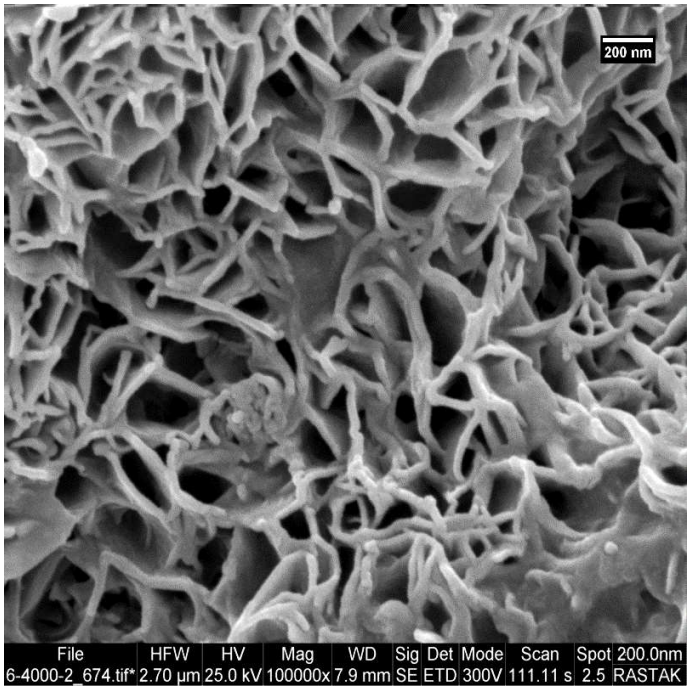








شکل ۳: نمودار حالت‌های مختلف در مدل هسته کاهنده بر حسب زمان دردماهای مختلف دور بر دقیقه ۳۰۰ و روی ۸ گرم و pH=1.



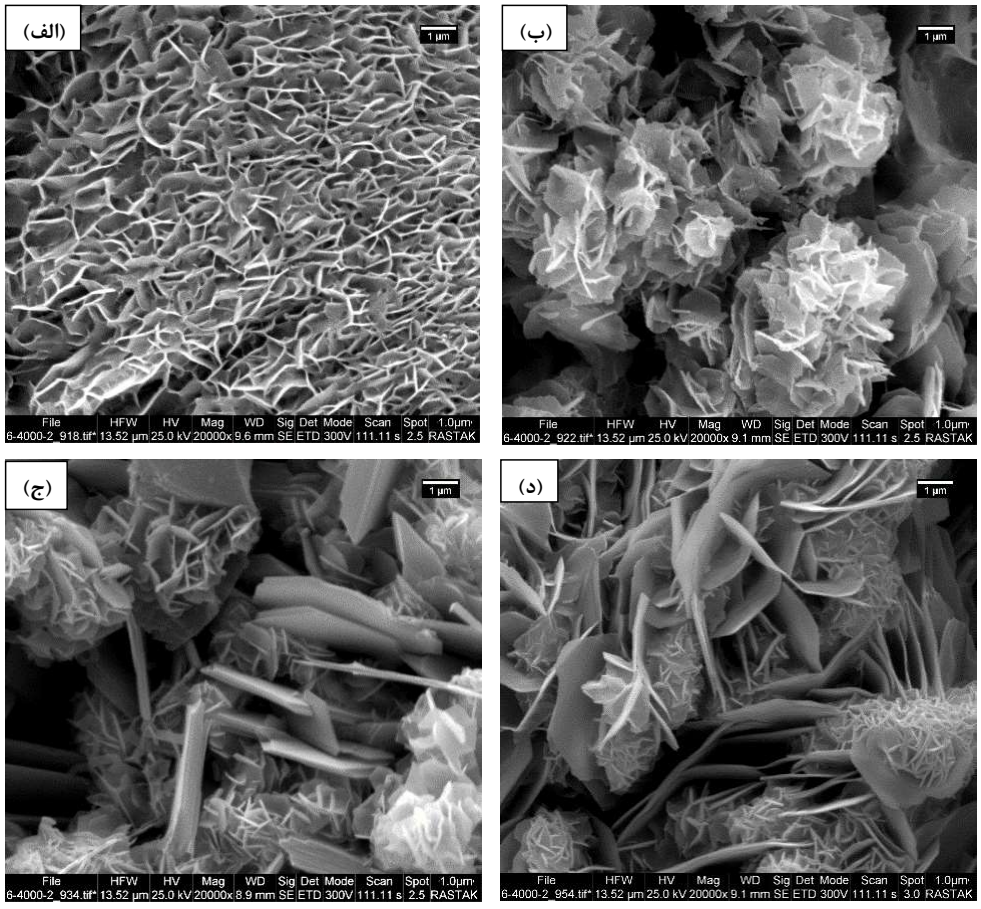
شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی فوم روی استفاده شده در سمنتاسیون.

شکل ۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختار فوم روی استفاده‌شده در آزمایش‌ها را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات روی به شکل صفحات بسیار نازک تشکیل شده‌اند. ضخامت این صفحات در حد چند ده نانومتر اندازه‌گیری شده است. این ساختار پلیت‌مانند منجر به افزایش قابل توجه سطح ویژه شده است. مقدار سطح ویژه فوم‌های تهیه‌شده (در نمونه‌هایی که به مدت ۶ ساعت پوشش داده شدند) با استفاده از دستگاه BET به‌طور متوسط ۳۸ متر مربع بر گرم تعیین شد. این مقدار سطح ویژه، در مقایسه با سایر ساختارهای فلزی، مقدار نسبتاً بالایی محسوب می‌شود. به عنوان نمونه، سطح ویژه پودرهای میکرونیزه معمولی روی که در فرآیندهای صنعتی سمنتاسیون به کار می‌روند و با دستگاه LPSA اندازه‌گیری شده‌اند، در محدوده ۸ تا ۱۰ متر مربع بر گرم قرار دارند. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، بر اساس مشاهدات میکروسکوپی و با توجه به پلیت بودن ساختار ذرات روی و این واقعیت که لایه نیکل سمانته‌شده سطح ذرات روی را به‌طور کامل نپوشانده است (مطابق تصاویر SEM در شکل ۵)، تشکیل یک لایه خاکستر منسجم و یکنواخت، که شرط لازم برای اعمال مدل هسته کاهنده است، مشاهده نمی‌شود. بنابراین، استفاده از مدل هسته کاهنده(Shrinking Core Model) که در بسیاری از مطالعات پیشین مرتبط با سمنتاسیون مورد استفاده قرار گرفته است [۸]، در این پژوهش فاقد اعتبار لازم می‌باشد. از سوی دیگر، الگوی رشد ذرات نیکل مشاهده‌شده در شکل ۵، شباهت زیادی به رشد بلوری(crystalline growth) دارد. در این شرایط، مدل آورامی (Avrami model) به عنوان یکی از مناسب‌ترین مدل‌های سینتیکی برای توصیف این نوع واکنش‌ها در نظر گرفته شد. مدل آورامی رشد فاز جدید از طریق جوانه‌زنی تصادفی و رشد متعاقب بلورها را توضیح می‌دهد و در اغلب موارد، کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان در این مدل دارای شکل S مانند(sigmoidal) است.

اگرچه در نمودار ارائه‌شده در شکل ۲، منحنی به‌وضوح شکل S ندارد، اما نتایج نشان می‌دهند که رسوب نیکل حتی در زمان ۱۰ ثانیه ابتدایی نیز تشکیل شده است. این موضوع حاکی از آن است که مرحله جوانه‌زنی در زمان بسیار کوتاهی (کمتر از چند ثانیه) انجام شده و بنابراین، بخش ابتدایی منحنی که معرف فاز جوانه‌زنی است، در مقیاس زمانی آزمایش قابل مشاهده نیست. در چنین حالتی، می‌توان فرض کرد که منحنی رشد بلورها شکلی نزدیک به تابع S دارد و به این ترتیب، استفاده از مدل آورامی برای تحلیل سینتیک واکنش قابل توجیه خواهد بود.

اثر دما

شکل ۶، نمودار اثر دما بر مقدار $(\ln(1-x))^{1/n}$- را نمایش می‌دهد. این نمودارها برای مقادیر مختلف n رسم شدند و در نهایت، مقداری از n که منجر به بهترین برازش خطی (بالاترین ضریب R^2 نزدیک به ۱) گردید، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که افزایش دما تأثیر قابل توجهی بر افزایش نرخ واکنش سمنتاسیون دارد. به‌طور خاص، با افزایش دما، شیب خطوط برازش افزایش یافته که بیانگر افزایش سرعت واکنش سمنتاسیون در دماهای بالاتر است. این رفتار را می‌توان با افزایش انرژی جنبشی یون‌های نیکل در محلول و کاهش مقاومت انتقال جرم در دماهای بالاتر توضیح داد. همچنین این یافته با نتایج گزارش‌شده در مطالعات پیشین نیز هم‌راستا بوده و اثر مثبت دما بر سرعت واکنش سمنتاسیون در تحقیقات پیشین تأیید شده است [۶, ۱۴, ۱۷, ۱۸, ۲۰].



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های سمانته شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با غلظت نیکل اولیه ۵۰۰ ppm و دور بر دقیقه ۱۵۰ در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهد.الف) ۱۰ثانیه ب)۱۲۰ ثانیه ج)۳۶۰۰ ثانیه د)۱۰۸۰۰ ثانیه

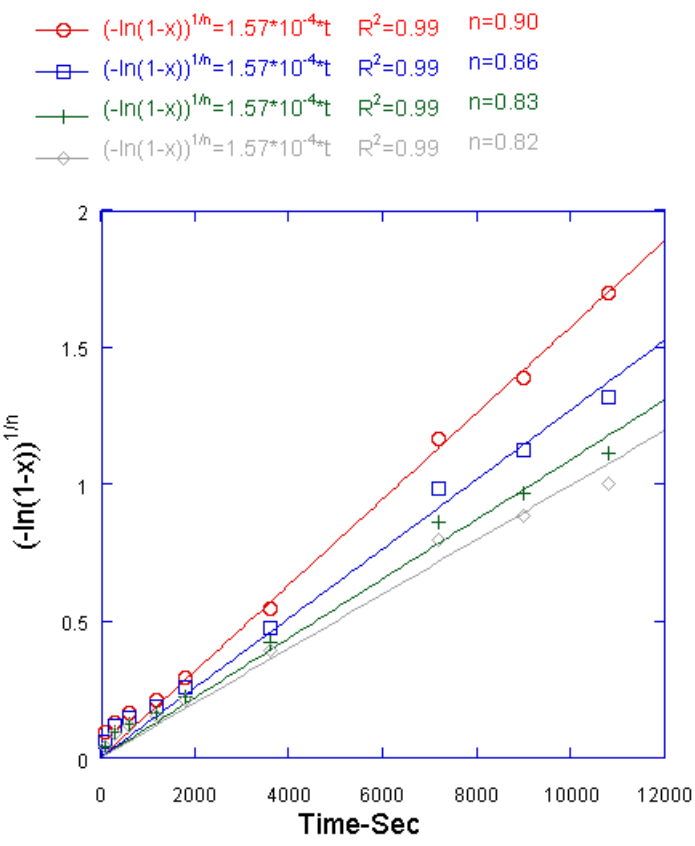
در شکل ۷، لگاریتم ثابت سرعت واکنش که از شیب نمودارهای شکل ۶ استخراج شده، بر حسب معکوس دما رسم شده است. مطابق رابطه آرنیوس، شیب خط به‌دست‌آمده از این نمودار امکان محاسبه انرژی فعال‌سازی واکنش را فراهم می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی واکنش برابر با ۴/۷ کیلوژول بر مول به‌دست آمده است. این مقدار نسبتاً پایین بوده و نشان‌دهنده آن است که واکنش سمنتاسیون در شرایط انجام آزمایش به‌طور عمده تحت کنترل واکنش سطحی قرار دارد.مطالعات پیشین نشان داده اند که در واکنش‌های کنترل‌شده توسط مرحله واکنش شیمیایی، انرژی فعال‌سازی بالاتری نسبت به واکنش‌های کنترل‌شده توسط نفوذ از لایه مرزی یا لایه خاکستر مشاهده می‌شود [۱۹]. به‌عنوان نمونه، در مطالعه‌ای که توسط مخلوفی انجام شده، مقدار انرژی فعال‌سازی برابر با ۲۴ کیلوژول بر مول برای حالتی که کنترل واکنش توسط نفوذ از لایه خاکستر انجام می‌شده، گزارش شده است [۱۴]. تفاوت قابل توجه بین انرژی فعال‌سازی گزارش‌شده در این پژوهش و مقادیر موجود در منابع قبلی را می‌توان به تفاوت در مکانیزم کنترل‌کننده واکنش نسبت داد. مشاهده می‌شود افزایش دما باعث افزایش مقدار n می‌شود که نشان از افزایش سرعت واکنش با افزایش دما می‌باشد. با توجه به مقادیر n ، واکنش کنترل شونده با نفوذ از لایه مرزی بوده و اثر افزایشی دما بر سرعت واکنش می‌تواند نتیجه افزایش دما بر سرعت نفوذ از لایه مرزی باشد.

در مدل سینتیکی آورامی، ضریب n بیانگر نحوه رشد کریستال‌ها می‌باشد. به‌طور کلاسیک، اگر مقدار n برابر با ۳ باشد، رشد به صورت سه‌بعدی و حجمی، اگر n برابر با ۲ باشد، رشد به صورت دوبعدی و صفحه‌ای و در صورتی که n برابر با ۱ باشد، رشد به شکل یک‌بعدی و خطی صورت می‌گیرد. به‌طور کلی، مقادیر بالاتر n نشان‌دهنده رشد سریع‌تر کریستال‌ها هستند. با این حال، در مطالعات تجربی، مقادیر صحیح برای n به‌ندرت گزارش شده و در بیشتر موارد، این مقدار به صورت اعداد اعشاری به دست می‌آید [۵۱–۵۵]. این موضوع با مدل رشد کریستالی با هندسه فرکتالی قابل توجیه است؛ چرا که در ساختارهای فرکتال، ابعاد غیرصحیح و اعشاری برای توصیف نحوه رشد ساختارها امری رایج است.

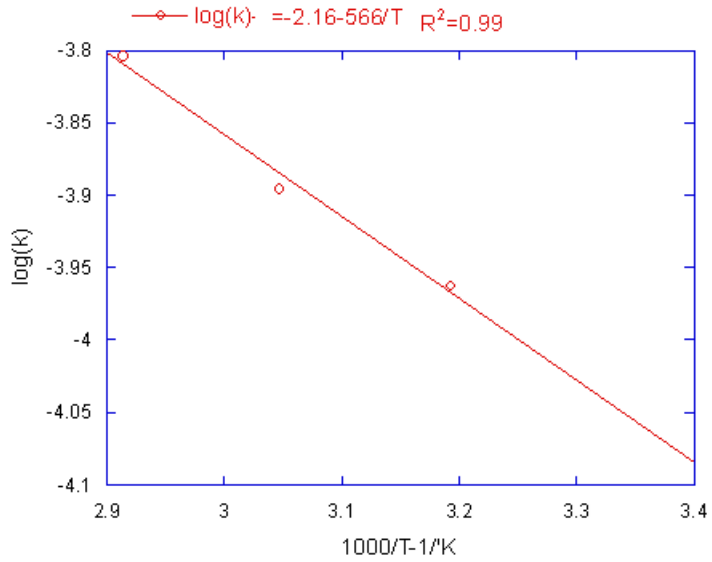
مطالعات پیشین نشان داده‌اند که: (جدول ۳)
* در مقادیر n بیشتر از ۲/۵ رشد به صورت نرمال و دانه‌درشت انجام می‌شود.
* در بازه ۱<n<۲/۵ رشد به صورت ریزدانه است.
* در مقادیر n کمتر از ۱ کریستال‌ها معمولاً به شکل ساختارهای بسیار ریز با فرم‌های سوزنی یا صفحات نازک و کشیده شکل می‌گیرند [۵۶, ۵۷].
این ویژگی‌ها با ابعاد فرکتالی ساختارهای رسوبی مرتبط دانسته شده‌اند [۵۸–۶۳]. همچنین، در مقادیر n کمتر از ۱ رشد بلورها با سرعت کمتری همراه بوده و واکنش با سینتیک کندتری پیش می‌رود [۵۰, ۶۴–۶۶]. بررسی‌های مورفولوژیکی رسوبات حاصل از چنین شرایطی نشان داده‌اند که ساختارهای تشکیل‌شده عمدتاً به صورت دندریتی، صفحات نازک، گل‌کلمی و متخلخل هستند [۶۲, ۶۵].در پژوهش حاضر نیز، مقادیر به‌دست‌آمده برای n کمتر از یک بوده و تصاویر میکروسکوپی از رسوب نیکل حاکی از رشد به صورت تیغه‌های نازک می‌باشند. این نتایج با مدل فرکتالی رشد و تفسیر ساختاری رسوب‌ها در مقادیر پایین n کاملاً تطابق دارند [۵۷, ۶۲, ۶۴, ۶۷].

جدول۳: تاثیر مقادیر n بر ساختار رسوب

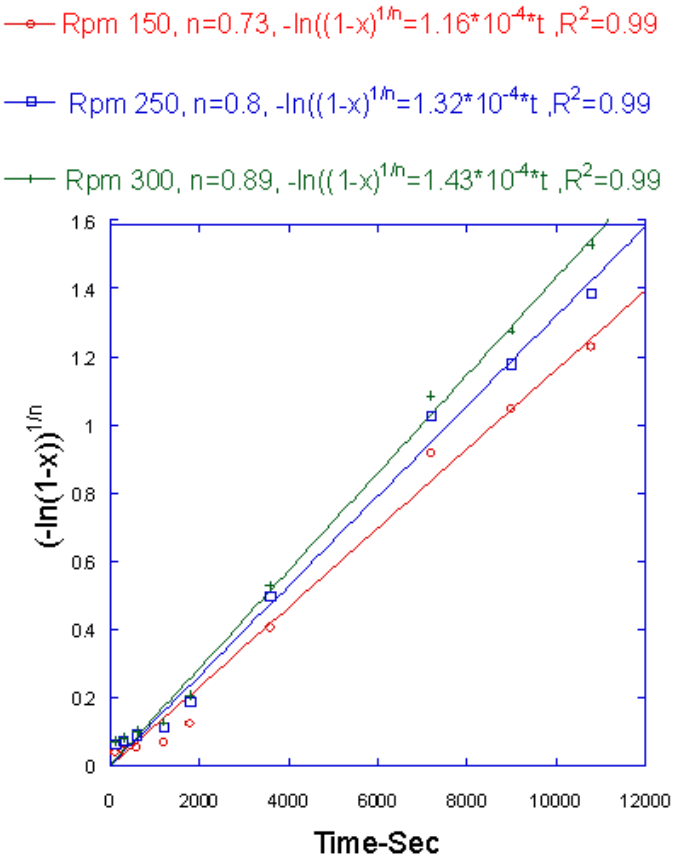
مقدار n	نوع رشد کریستالی	سرعت رشد	مورفولوژی معمول	ویژگی ساختاری غالب	منابع مربوط
2.5 < n	سه بعدی (حجمی)	بالا	دانه درشت	ساختار بلوری نرمال	[57], [56]
2.5 > n > 1	دوبعدی (صفحه‌ای)	متوسط	ریزدانه	کریستال‌های صفحه‌ای متراکم	[58], [56]
1 ≈ n	یک بعدی (خطی)	متوسط-پایین	تیغه‌ای محدود	رشد محدود با ساختارهای نواری	[60], [59]
1 > n	رشد یا سینتیک کند	پایین	سوزنی، دندریتی، گل‌کلمی	ساختارهای فرکتالی و متخلخل	[67], [65], [64], [62]



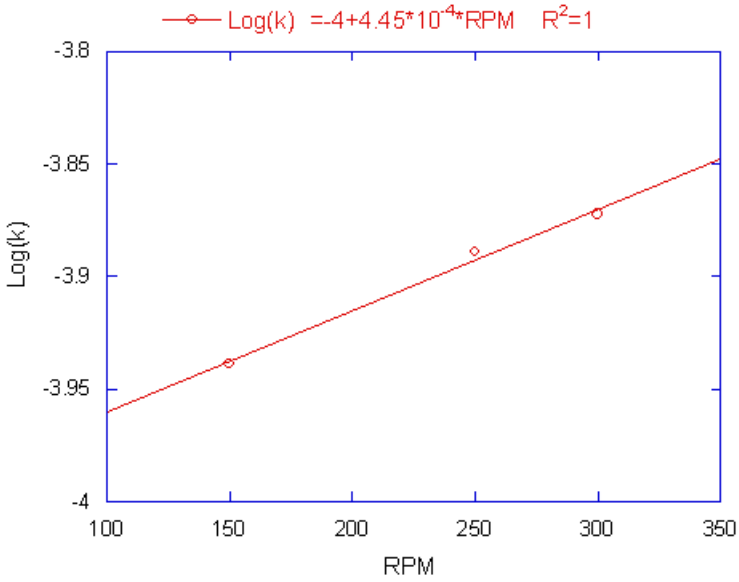
شکل ۶: نمودار $(-\ln(1-x))^{1/n}$ بر حسب زمان در دماهای مختلف در pH=1 با وزن فوم روی ۸ گرم و سرعت همزنی ۳۰۰ دور بر دقیقه با غلظت اولیه نیکل ۵۰۰ppm.



شکل ۷: نمودار لگاریتم ثابت واکنش بر حسب عکس دما.



شکل ۸: نمودار $(\ln(1-x))^{1/n}-$ بر حسب زمان در دور بر دقیقه‌های مختلف در pH=1 با وزن فوم روی ۴ گرم با غلظت اولیه نیکل ۵۰۰ppm.



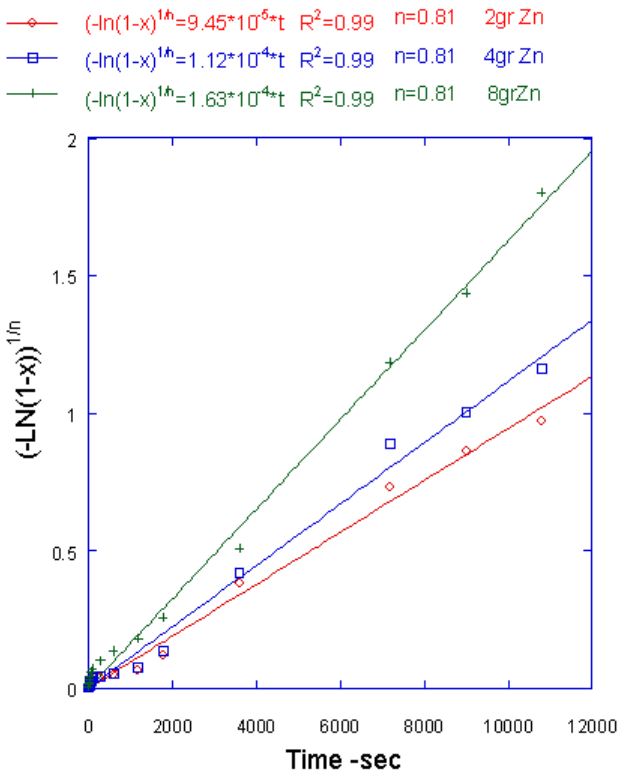
شکل ۹: اثر سرعت هم‌زنی بر لگاریتم k واکنش.

اثر سرعت هم زنی

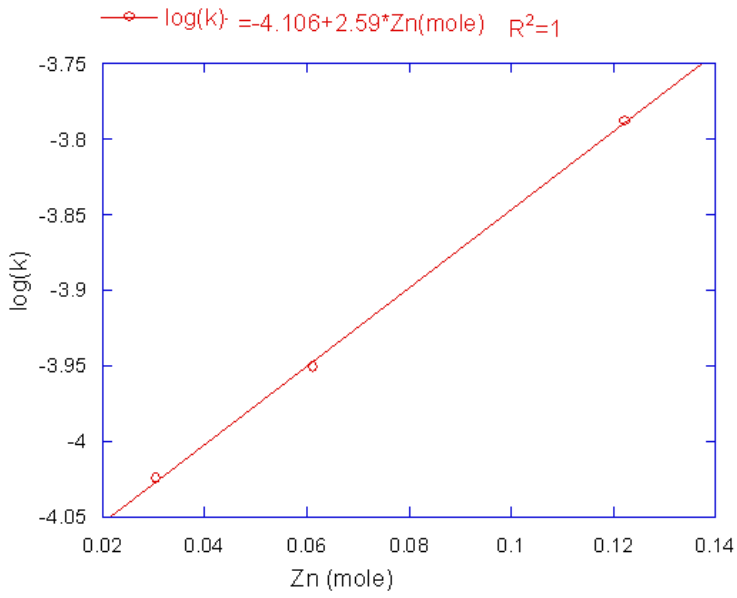
در شکل ۸ اثر زمان بر $(\ln(1-x))^{1/n}$- در سرعت‌های همزنی مختلف آورده شده است. ابتدا این منحنی ها به ازای مقادیر مختلف n(معادله آورامی)رسم و سپس خطی ترین حال انتخاب و در نمودار آورده شده است. مشاهده می‌شود که این نتایج تا حد زیادی خطی است که تطابق با معادله آورامی‌را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت همزدن سرعت واکنش بیشتر شده و هم زدن اثر افزایشی بر واکنش دارد که در کارهای گذشته نیز اشاره شده است[۲۲, ۱۸,۱۴,۱۷, ۱۶, ۲۰, ۶۸]. شکل ۹ نمودار لگاریتم k واکنش برحسب سرعت‌های همزنی مختلف را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که افزایش سرعت همزنی ثابت واکنش را افزایش داده و نقش مثبت بر سرعت واکنش دارد که نشان می‌دهد نفوذ از لایه مرزی نقش موثری در کنترل واکنش دارد[۲۰, ۱۱, ۲۲, ۱۹, ۲۳]. در شکل۸ مشاهده می‌شود با افزایش سرعت همزنی n افزایش یافته و از مقدار ۰/۷۳ در سرعت همزنی ۱۵۰ دور بر دقیقه تا ۰/۸۹ در ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایش می‌یابد. این نشان دهنده تاثیر بسیار زیاد سرعت همزنی بر سرعت واکنش است در کارهای گذشته نیز ذکر شده است.در مدل آورامی‌در مقادیرn کمتر از یک نفوذ از لایه مرزی کنترل کننده واکنش بوده و با افزایش سرعت همزنی ضخامت لایه مرزی کمتر شده و سرعت واکنش افزایش می‌یابد[۶۵]. اثر افزایش سرعت همزنی بر سرعت واکنش در نمودار شکل ۹ نیز مشاهده و تایید می‌شود. با توجه به مقادیر بدست آمده وn کمتر از یک رشد کریستال به صورت ساختارهای سوزنی یا پلیت‌های نازک و با تخلخل بالا خواهد بود. به طور مثال رشد ساختارهایی مانند زئولیت که به صورت گل کلمی‌و متخلخل است[۶۷]. چنین ساختار متخلخلی در نمونه‌های سمانته شده دیده شد. نمونه این ساختار در شکل ۵ب دیده می‌شود.

اثر استوکیومتری روی

شکل ۱۰ نمودار $(\ln(1-x))^{1/n}$- بر حسب زمان با مقدار مختلف استوکیومتری روی (وزن فوم روی استفاده شده برای سمنتاسیون) مورد استفاده برای سمنتاسیون را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار استوکیومتری روی سرعت واکنش افزایش یافته است. در شکل ۱۱ لگاریتم شیب نمودارهای شکل ۱۰ بر حسب مول روی رسم شده است که ملاحظه می‌شود افزایش مقدار استوکیومتری روی باعث افزایش سرعت واکنش شده است که این امر در کارهای گذشته نیز مورد تاکید قرار گرفته است [۲۲, ۱۴, ۲۰, ۱۶,۱۷, ۶۸]. این افزایش سرعت را می‌توان به افزایش سطح واکنش نسبت داد که با افزایش مقدار استوکیومتریک روی این سطح افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود اثر افزایش استوکیومتری روی بر n ناچیز و قابل صرف نظر بوده که این موضوع نشان می‌دهد که افزایش مقدار استوکیومتری روی تغییر زیادی را در مکانیزم واکنش و چگونگی رشد بلور و رشد ساختار ایجاد نمی‌کند.



شکل ۱۰: نمودار $(-\ln(1-x))^{1/n}$ بر حسب زمان در مقادیر روی مختلف در pH=1 با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزنی ۳۰۰ دور بر دقیقه با غلظت اولیه نیکل ۵۰۰ppm.



شکل ۱۱: اثر استوکیومتری روی بر لگاریتم شیب خطوط شکل.

تاثیر زمان برآنالیز و مورفولوژی نیکل رسوب

شکل ۵ ساختارهای مربوط به سمنتاسیون نیکل در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. این ساختار فرم دندریتی رسوب نیکل در سطح روی را نشان می‌دهد. شکل ۵ الف به علت فرصت کم برای واکنش، ساختار دندریتی روی را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود که با پیشرفت واکنش میزان نیکل افزایش پیدا کرده است. شکل رسوب نیکل به صورت پلیت می‌باشد. ابتدا پلیت‌های بسیار ریز و نانو ساختار تشکیل شده ولی به تدریج ضخامت این پلیت‌ها افزایش یافته و اندازه‌شان نیز بزرگ‌تر می‌شود تا اینکه در شکل۵ د پلیت‌های نسبتا درشت نیکل مشاهده می‌گردد. این ساختار چنانکه قبلا نیز ذکر شد با توجه به مقادیر n بدست آمده [۶۲, ۶۷] پلیت‌های بسیار نازک را می‌توان به الگوی رشد فراکتالی نسبت داد که ساختاری با سطح ویژه زیاد ایجاد می‌کند [۵۷, ۶۲, ۶۴, ۶۷] با توجه به مقادیر n گزارش شده نوع رشد نزدیک به رشد خطی خواهد بود و نفوذ از لایه مرزی کنترل کننده واکنش بوده [۶۵] و ساختار به صورت ساختارهای سوزنی یا پلیت‌های نازک و با تخلخل بالا خواهد بود. مانند ساختارهایی مانند زئولیت که به صورت گل کلمی و متخلخل گزارش شده است[۶۷].

نتیجه‌گیری

۱. مدل‌سازی سینتیکی واکنش:
* واکنش سمنتاسیون نیکل با استفاده از فوم روی در راکتور غیرپیوسته، با مدل آورامی به خوبی تطابق دارد.
* مقادیر به‌دست‌آمده برای ضریب n در نمودارهای مختلف و نیز تأثیر سرعت همزنی نشان می‌دهد که کنترل واکنش توسط نفوذ یون‌های فلزی از لایه مرزی انجام می‌شود.
* شکل رسوب‌های حاصل از واکنش (به‌صورت صفحات نازک) نیز با نتایج حاصل از مدل آورامی و مقادیر $n < 1$ تطابق دارد.
۲. اثر دما:
* افزایش دما موجب افزایش سرعت واکنش شده و انرژی فعال‌سازی واکنش برابر با ۴/۷ کیلوژول بر مول محاسبه گردید.
* همچنین افزایش دما باعث افزایش مقدار ضریب آورامی شده، به‌طوری‌که مقادیر n از ۰/۸۲ تا ۰/۹ افزایش یافته است.
۳. اثر سرعت همزنی:
* افزایش سرعت همزنی منجر به افزایش قابل توجه سرعت واکنش شده که این موضوع نیز تأییدی بر کنترل واکنش توسط لایه مرزی است.
* مقادیر n نیز با افزایش سرعت همزنی از ۰/۷۳ در ۱۵۰ دور بر دقیقه به۰/۸۹ در ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافته است.
۴. اثر نسبت استوکیومتری روی:
* افزایش میزان روی باعث افزایش سرعت واکنش شده که ناشی از افزایش تعداد مکان‌های جوانه‌زنی می‌باشد.
* اما تأثیر این پارامتر بر مقدار ضریب آورامی ناچیز بوده و نشان‌دهنده آن است که مکانیزم رشد بلور تغییر محسوسی نمی‌کند.

۵. مورفولوژی رسوب نیکل:
* ساختار رسوب نیکل به صورت صفحات نازک با ضخامت چند ده نانومتر مشاهده شده که با گذشت زمان، اندازه و ضخامت این صفحات افزایش یافته است.
* این صفحات در کنار هم ساختاری شبیه به ساختار گل‌کلمی و متخلخل ایجاد کرده‌اند که با گزارشات ساختارهای فراکتالی مطابقت دارد.
۶. تحلیل میکروسکوپی رشد نیکل:
* رشد تدریجی بلورهای نیکل در تصاویر میکروسکوپ الکترونی به وضوح دیده می‌شود.
* با افزایش زمان، رسوب‌ها درشت‌تر و پلیت‌ها ضخیم‌تر شده‌اند که تأییدی بر روند پیش‌بینی‌شده رشد کریستالی است.

References

۱. داود، ح.ش.ف.س. و ک.ع. اسکندر، مقدمه‌ای بر هیدرومتالورژی و الکترومتالورژی. 1393 :Vol.0. دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران).
2. Casaroli, S., et al., Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. Minerals Engineering, 2005. 18(13-14): p. 1282-1288.
3. Safarzadeh, M.S., D. Moradkhani, and M.O. Ilkhchi, Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007. 46(12): p. 1332-1340.
4. Liu, P., Effect of preparation conditions on relative elongation of nickel foam. Materials science and technology, 2004. 20(5): p. 669-672.
5. Younesi, S., et al., Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions. Hydrometallurgy, 2006. 84(3-4): p. 155-164.
6. Safarzadeh, M.S., D. Moradkhani, and P. Ashtari, Recovery of zinc from Cd–Ni zinc plant residues. Hydrometallurgy, 2009. 97(1-2): p. 67-72.
7. Levenspiel, O., Chemical reaction engineering. 1998: John wiley & sons.
8. Farahmand, F., et al., Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder. Hydrometallurgy, 2009. 98(1-2): p. 81-85.
9. Avrami, M., Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. The Journal of chemical physics, 1940. 8(2): p. 212-224.
10. Avrami, M., Kinetics of phase change. I General theory. The Journal of chemical physics, 1939. 7(12): p. 1103-1112.
۱۱. عبدالهی، م. و ش. شهسواری، شناسایی فازهای موجود در کیک فیلتر نیکل و کادمیم به دست آمده از فرایند تولید الکترولیتی روی و تعیین عوامل موثر در فرایند اسید شویی آن. علوم زمین. ۱۳۸۴. ۱۴(۵۵): p. -.
۱۲. شایسته، ک. et al.، ارائه راهکار عملی برای حل مشکلات زیست محیطی ناشی از پسماند (کیک) حاصل از فرایند تصفیه سرد در فرآیند تولید روی. علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۴۰۰. ۲۳(۱ (پیاپی ۱۰۴): p#001355). -.
۱۳. زارع، ا. م. عبدالهی، و م. محسنی، استحصال کادمیم و نیکل از فیلتر کیک سرد صنعت ذوب روی، هفتمین کنفرانس بین المللی شیمی و مهندسی شیمی. ۱۳۹۹،
14. Makhloufi, L., et al., Cementation of Ni2+ ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc. Electrochimica acta, 1998. 43(21-22): p. 3159-3164.
15. Moghaddam, J., et al., Purification of zinc ammoniacal leaching solution by cementation: Determination of optimum process conditions with experimental design by Taguchi's method. Separation and purification technology, 2006. 51(2): p. 157-164.
16. Dib, A. and L. Makhloufi, Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper: Part I: Onto rotating zinc electrode disc. Chemical Engineering Journal, 2007. 130(1): p. 39-44.
17. Dib, A. and L. Makhloufi, Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper: Part II: onto zinc powder. Chemical Engineering Journal, 2006. 123(1-2): p. 53-58.
18. Safarzadeh, M.S., D. Moradkhani, and M. Ojaghi-Ilkhchi, Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd–Ni zinc plant residues. Journal of Hazardous Materials, 2009. 163(2-3): p. 880-890.

19. Aurousseau, M., N. Pham, and P. Ozil, Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of cadmium by zinc powder. Ultrasonics sonochemistry, 2004. 11(1): p. 23-26.
20. Boyanov, B.S., V.V. Konareva, and N.K. Kolev, Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. Hydrometallurgy, 2004. 73(1-2): p. 163-168.
21. Karavasteva, M., The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles. Hydrometallurgy, 1997. 47(1): p. 91-98.
22. Rahman, H.H.A. and E.M.A. Wahed, Removal of nickel ions by cementation on zinc from NiSO4 solution in presence of accelerator non-toxic organic compounds. Hydrometallurgy, 2012. 129: p. 111-117.
23. Taha, A. and S. Abd El-Ghani, Effect of surfactants on the cementation of cadmium. Journal of colloid and interface science, 2004. 280(1): p. 9-17.
24. Amin, N., E.Z. El-Ashtoukhy, and O. Abdelwahab, Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor. Hydrometallurgy, 2007. 89(3-4): p. 224-232.
25. Jackson, E., Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. Eliss Horwod, ed. Limited. 1986, England: Halsted Press.
26. Lee, E., F. Lawson, and K. Han, Effect of precipitant surface roughness on cementation kinetics. Hydrometallurgy, 1978. 3(1): p. 7-21.
27. Gibson, L. and M. Ashby, Cellular Solids, Cambridge University Press. Cambridge, UK, 1997.
28. Banhart, J., Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. Progress in materials science, 2001. 46(6): p. 559-632.
29. Kulshreshtha, A. and S. Dhakad, Preparation of metal foam by different methods: A review. Materials Today: Proceedings, 2020. 26: p. 1784-1790.
30. Queheillalt, D.T., et al., Synthesis of open-cell metal foams by templated directed vapor deposition. Journal of Materials Research, 2001. 16(4): p. 1028-1036.
31. Paserin, V., et al., The chemical vapor deposition technique for Inco nickel foam production–manufacturing benefits and potential applications. Cellular Metals and Metal Foaming Technology, 2003: p. 31.
32. Drieschner, S., et al., High surface area graphene foams by chemical vapor deposition. 2D Materials, 2016. 3(4): p. 045013.
33. Liu, P., et al., Relationship between tensile strength and porosity for high porosity metals. Science in China Series E: Technological Sciences, 1999. 42(1): p. 100-107.
34. Liu, P. and K. Liang, Preparation and corresponding structure of nickel foam. Materials science and technology, 2000. 16(5): p. 575-578.
35. Liu, P., et al., Relationship between tensile strength and preparation conditions for nickel foam. Materials science and technology, 2001. 17(9): p. 1069-1072.
36. Tian, Q. and X. Guo, Manufacturing microporous foam zinc materials with high porosity by electrodeposition. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2011. 26(5): p. 843-846.
37. Tian, Q.-H. and X.-Y. Guo, Electroless copper plating on microcellular polyurethane foam. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. 20: p. s283-s287.
38. Tian, Q.H., et al. Electro-deposition for foamed zinc material from zinc sulfate solution. in Materials Science Forum. 2007. Trans Tech Publ.
39. Zhang, X.G., Fibrous zinc anodes for high power batteries. Journal of power sources, 2006. 163(1): p. 591-597.
40. Chamoun, M., et al., Hyper-dendritic nanoporous zinc foam anodes. NPG Asia Materials, 2015. 7(4): p. e178-e178.
41. Drillet, J.-F., et al., Development of a novel zinc/air fuel cell with a Zn foam anode, a PVA/KOH membrane and a MnO2/SiOC-based air cathode. ECS Transactions, 2010. 28(32): p. 13.
42. Stock, D., et al., Towards zinc-oxygen batteries with enhanced cycling stability: The benefit of anion-exchange ionomer for zinc sponge anodes. Journal of Power Sources, 2018. 395: p. 195-204.
43. Tanya Gupta , A.K., Satyajit Phadke, Shaurjo Biswas , Thao Luong ,Benjamin J. Hertzberg , Mylad Chamoun , Kenneth Evans-Lutterodt, and D.A. Steingart, Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dualion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate. 2016. 305: p. 22-29.
44. Wang, L.-P., et al., Conductive graphite fiber as a stable host for zinc metal anodes. Electrochimica Acta, 2017. 244: p. 172-177.
45. Zhou, Y., et al., 3D confined zinc plating/stripping with high discharge depth and excellent high-rate reversibility. Journal of Materials Chemistry A, 2020. 8(23): p. 11719-11727.
46. Li, C., et al., Spatially homogeneous copper foam as surface dendrite-free host for zinc metal anode. Chemical Engineering Journal, 2020. 379: p. 122248.
47. Phillips, C., et al., The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. Journal of materials science, 2017. 52(16): p. 9520-9530.
48 Salimi, M.; Mousavi Khoiee, S.M.; Keshavarz Alamdari, E.; Rezaei, M.; Karbasi, M. Nano Porous Zinc Synthesis on Soft Polyurethane Foam Using Conductive Ink and Electroplating Method. Metals 2022, 12, 1945.
49 Salimi, M.; Mousavi Khoiee, S.M.; Keshavarz Alamdari, M.; Karbasi, M. Structural investigation of zinc foam created by electroplating on conductive ink-enhanced soft polyurethane. IMAT 2022,
50 Asadrokht, M. and A. Zakeri, Effect of concurrent ball milling on cementation reactions: The case of Cu-Al system. Minerals Engineering, 2018. 125: p. 15-25.
51. Sun, N., X. Liu, and K. Lu, An explanation to the anomalous Avrami exponent. Scripta Materialia, 1996. 34(8): p. 1201-1207.
5
52. Tardif, X., et al., Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter. Polymer Testing, 2014. 36: p. 10-19.
53. Calka, A. and A. Radliński, Decoupled bulk and surface crystallization in Pd85Si15 glassy metallic alloys: description of isothermal crystallization by a local value of the Avrami exponent. Journal of Materials Research, 1988. 3(1): p. 59-66.
54. Zhang, Y., et al. Non—Isothermal Differential Scanning Calorimetry Studies on Nanocrystallization Kinetics of Fe81Si3. 5B13. 5C2 Amorphous Alloy. in Materials Science Forum. 2011. Trans Tech Publ.
55. Thompson, C., A. Greer, and F. Spaepen, Crystal nucleation in amorphous (Au100− yCuy) 77Si9Ge14 alloys. Acta Metallurgica, 1983. 31(11): p. 1883-1894.
56. Chong, W. and Z. Koon, Thickness dependent nano-crystallization in Ge2Sb2Te5 films and its effect on devices. Japanese journal of applied physics, 2007. 46(4S): p. 2211.
۵۷. ۲-TeO-داریوش، س.، مطالعه سنتیک بلورینگی و تعیین شاخص آورامی در نمونه های آمورف توسط تحلیل کالریمتری V2O2-NiO.
58. Toro-Vazquez, J.F., et al., The Avrami index and the fractal dimension in vegetable oil crystallization. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. 79(9): p. 855-866.
59. Wang, Y., A fractal model for the crystallization kinetics. Thermal Science, 2021. 25(2 Part B): p. 1313-1315.
60. He, J.-H., Fractal calculus and its geometrical explanation. Results in Physics, 2018. 10: p. 272-276.
61. Elabbar, A., On the application of the KJMA equation on the analysis of isothermal crystallization kinetics. Materials Chemistry and Physics, 2019. 238: p. 121896.
62. Besselink, R., et al., Not just fractal surfaces, but surface fractal aggregates: Derivation of the expression for the structure factor and its applications. The Journal of chemical physics, 2016. 145(21): p. 211908.
63. Fornalski, K.W. and L. Dobrzyński, Modeling of single cell cancer transformation using phase transition theory: application of the Avrami equation. Radiation and Environmental Biophysics, 2022. 61(1): p. 169-175.
64. Huang, Z., Q. Zhang, and R. Whatmore, Structural development in the early stages of annealing of sol–gel prepared lead zirconate titanate thin films. Journal of Applied Physics, 1999. 86(3): p. 1662-1669.
65. Lopes, E.C., et al., An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. Journal of Colloid and interface Science, 2003. 263(2): p. 542-547.
۶۶. شایان، ش.، بررسی سینتیک حذف مس از محیط آبی با استفاده از خاک اره.
67. Tatlier, M., Fractal growth of zeolite coatings prepared by the substrate heating method. Fractals, 2003. 11(01): p. 77-85.
68. Singh, V., Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption. Hydrometallurgy, 1996. 40(1-2): p. 247-262.