



مطالعه تأثیر دما بر فرایند الکترولیز آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی

سید محسن موسوی نژاد*

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، خراسان رضوی، ایران

چکیده در این تحقیق، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی آنتیموان از محلول سولفیدی قلیایی مطالعه شد. اثر دما (بازه دمایی ۴۵ تا ۶۵ درجه سلسیوس) و زمان الکترولیز (صفر تا ۶ ساعت) بر میزان بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان و انرژی مخصوص بررسی شد. همچنین سینتیک رسوب‌دهی شیمیایی مطالعه و از نتایج آن برای توسعه الگوی ریاضی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای الکترولیز باعث کاهش بازیابی آنتیموان، کاهش بازدهی جریان و همچنین افزایش مصرف انرژی می‌شود. آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد در غلظت‌های پایین آنتیموان در محلول و همچنین انجام واکنش‌های ناخواسته در مجاورت آند و کاتد، باعث مصرف جریان الکتریکی می‌شود و بازدهی جریان و بازیابی آنتیموان را کاهش می‌دهد. بیشترین بازیابی آنتیموان در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و در ۶ ساعت، ۷۰ درصد وزنی و بیشترین بازدهی جریان در همان دما و پس از یک ساعت الکترولیز، به میزان ۹۰ درصد به دست آمد. مقدار انرژی مصرفی برای رسوب یک کیلوگرم آنتیموان در بازه دمایی آزمایش‌ها، ۱/۳۵ تا ۲/۲۸ کیلووات ساعت بود. همچنین، کمترین میزان انرژی مصرفی، مربوط به دمای ۴۵ درجه سلسیوس بود. بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد که معادله اویلر-اروفیف می‌تواند با دقت بالایی در تخمین میزان بازیابی آنتیموان برحسب زمان و دما استفاده شود.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۱۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۱۳

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۸

کلیدواژه‌ها:

بازیابی آنتیموان،

رسوب‌دهی الکتریکی،

محلول سولفیدی قلیایی،

اثر دما،

سینتیک

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>URL: http://www.jamt.ir/article_127949.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 47-58

The Effect of Temperature on the Electrowinning of Antimony from Alkaline Sulfide Solution

Seyed Mohsen Moosavi Nezhad*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Gonabad, Gonabad, Khorasan Razavi, Iran

Paper History:

Received: 2020-08-02

Revised in revised form: 2020-09-03

Accepted: 2021-03-08

Keywords:Antimony Recovery,
Electrodeposition,
Alkaline Sulfide Solution,
Temperature Effect,
Kinetic

Abstract In this research, the electrodeposition of antimony was studied in alkaline sulfide solution. The effect of time and temperature of electrowinning step on antimony recovery, current efficiency and specific energy in the temperature range of 45-65 °C for 0-6 h was investigated. Furthermore, the kinetics of electrodeposition was studied, and the results were used in developing mathematical model. Results show that increasing the temperature of electrowinning decreases antimony recovery, current efficiency and increases energy consumption. Hydrogen evolution at the cathode at low concentration of antimony in the solution and occurrence of harmful reactions at the electrodes lead to energy consumption and decrease current efficiency and antimony recovery. Maximum antimony recovery was 70 % after 6 h electrodeposition at 45 °C and maximum current efficiency was 90 % after one hour electrodeposition at the same temperature. The energy consumed per one kilogram of deposited antimony in the temperature range of the experiments was in the range of 1.35-2.28 kWh. Minimum value of consumed energy was achieved at 45 °C. The kinetic investigation shows that Avrami-Erofev equation can be used for prediction of antimony recovery with high accuracy.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>URL: http://www.jamt.ir/article_127949.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، خراسان رضوی، گناباد، مجتمع آموزش عالی گناباد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۱، دورنگار:

۰۵۱-۵۷۲۲۹۷۰۲

پيام نگار: mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir

Please cite this article as: Moosavi Nezhad, S. M., "The effect of temperature on the electrowinning of antimony from alkaline sulfide solution", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 47-58. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.238557.1102>).2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC. This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

۱- مقدمه

آنتیموان یک عنصر ارزشمند است که به طور گسترده در پیش‌گیرنده‌های شعله، آلیاژهای آهنی و غیرآهنی، لنت‌های ترمز، کاتالیست‌ها و باتری‌های سربی استفاده می‌شود [۱] و [۲]. در میان سنگ‌های معدنی آنتیموان، سنگ‌های سولفیدی از جمله استینیت^۱ (Sb_2S_3) و جمسونیت^۲ ($Pb_4FeSb_6S_{14}$)، اقتصادی‌ترین سنگ‌ها جهت تولید آنتیموان محسوب می‌شوند و از میان این دو، استینیت از اهمیت و جذابیت بیشتری برخوردار است. رسوبات معدنی استینیت معمولاً با ناخالصی‌هایی همچون کوارتز^۳، پیریت^۴، اسفالریت^۵، کلسیت^۶، باریت^۷ و مقادیر اندکی از عناصر فلزی همچون آرسنیک، مس، جیوه، نقره و طلا همراه است [۳، ۴، ۵]. معادن سولفیدی آنتیموان بیشتر در چین، بولیوی، برمه، روسیه و تاجیکستان وجود دارند. در حال حاضر، حدود ۹۰ درصد آنتیموان جهان در چین تولید می‌شود [۳]. در ایران نیز معادن مختلف آنتیموان در شرق، شمال شرق، شمال غرب و مرکز ایران وجود دارند که مهم‌ترین آن‌ها، معادن چلپو در کاشمر، آق دره در تکاب، داشکسن در قروه، سفیدابه و لخشک در نهبندان هستند [۵].

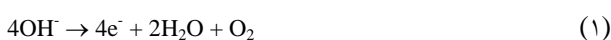
روش‌های تولید آنتیموان بسته به میزان خلوص آن، متفاوتند و اغلب به دو دسته روش‌های دمای بالا و هیدرومتالورژی طبقه‌بندی می‌شوند. گرچه ۹۰ درصد تولید آنتیموان دنیا، برمبنای روش‌های دمای بالا انجام می‌شود، اما در دهه‌های اخیر، روش‌های هیدرومتالورژی؛ به دلیل مصرف انرژی و آلودگی زیست‌محیطی کمتر؛ بیشتر مورد توجه بوده‌اند [۶].

تولید آنتیموان از سنگ معدن آن برمبنای روش‌های هیدرومتالورژی، از دیرباز مورد استفاده بوده است. در میان روش‌های هیدرومتالورژی، روش‌های مبتنی بر محلول‌های قلیایی سولفیدی، از استقبال و کاربرد صنعتی بیشتری برخوردارند [۷ و ۸]. در این روش‌ها که برای بازه گسترده‌ای از غلظت آنتیموان قابل‌استفاده هستند، ماده اولیه پس از خرد

شدن در محلول قلیایی حاوی سود و گوگرد، در دمای بیش از ۸۰ درجه سلسیوس حل می‌شود. سپس محلول، پالایه شده و به صورت مستقیم و یا پس از بلورینه سازی و انحلال مجدد بلورها در محلولی آبی، وارد فرایند رسوب‌دهی الکتریکی یا به اصطلاح رایج، «الکترولیز» می‌شود. در این مرحله، یون‌های پیچیده آنتیموان؛ همچون SbS_3^{3-} و SbS_4^{3-} ؛ در مجاورت کاتد و با اعمال جریان الکتریکی، احیاء شده و بر روی ورقه‌های فلزی کاتد رسوب می‌کنند. در انتهای این مرحله، آنتیموان از کاتد جدا شده و پس از ذوب‌سازی، به صورت شمش فلزی با خلوص بیش از ۹۸ درصد، استفاده می‌شود [۹ و ۱۰].

مرحله الکترولیز، گامی تعیین‌کننده در فرایند نشست الکتروشیمیایی است و در این مرحله، پارامترهای مختلف باید به دقت مورد بررسی و تحلیل قرار گیرند [۱۱ و ۱۲]. خلوص آنتیموان تولیدی، اغلب به این مرحله وابسته است و با توجه به تعدد عوامل مختلف تأثیرگذار در مرحله الکترولیز، انجام تحقیقات گسترده برای بررسی جامع این مرحله، ضروری است. در رسوب‌دهی الکتریکی آنتیموان از محلول‌های قلیایی سولفیدی، پارامترهایی همچون دانسیته جریان آندی و کاتدی، غلظت اولیه آنتیموان، غلظت پلی‌سولفیدها، سولفات‌ها، سولفیت‌ها، تیوسولفات‌ها، کربنات‌ها، هیدروکسید و همچنین دما و سرعت همزدن، بر روی فرایند تأثیرگذارند. اثر این پارامترها، عمدتاً براساس سرعت بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان، کیفیت رسوب‌دهی آنتیموان بر روی کاتد و میزان انرژی مصرف‌شده به ازای یک کیلوگرم آنتیموان، اندازه‌گیری می‌شوند.

اغلب تحقیقات انجام‌شده در زمینه الکترولیز محلول آنتیموان، در ارتباط با ترمودینامیک فرایند الکترولیز و بررسی واکنش‌های انجام‌شده در مجاورت آند و کاتد بوده است. روابط ۱-۲ و واکنش‌های اصلی آندی و روابط ۳-۴ و واکنش‌های اصلی کاتدی در فرایند الکترولیز آنتیموان را نشان می‌دهند.



¹ Stibnite

² Jamesonite

³ Quartz

⁴ Pyrite

⁵ Sphalerite

⁶ Calcite

⁷ Baryte

(XRF)، تفرق اشعه ایکس^۶ (XRD) و پلاسمای جفت شده القایی^۷ (ICP) بررسی شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات سنگ معدن، توسط دستگاه الکترونیک آزمایشگاهی تعیین شد. جدول (۱)، ترکیب شیمیایی سنگ معدن را نشان می‌دهد. عنصر اصلی باقی مانده، اکسیژن است. عناصر دیگری همچون منیزیم، پتاسیم، سدیم و تیتانیم نیز در مقادیر کمتر از یک درصد وزنی، وجود دارند که به دلیل دقت اندازه‌گیری پایین، گزارش نشدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سنگ معدن آنتیموان

عنصر	سیلیسیم	آنتیموان	گوگرد	کلسیم
درصد وزنی	۱۹/۹۸	۱۷/۲۰	۱۱/۹۵	۸/۰۲
عنصر	آرسنیک	آهن	آلومینیم	
درصد وزنی	۲/۲۰	۴/۱۱	۱/۴۳	

از سود سوزآور (NaOH) و گوگرد با خلوص آزمایشگاهی و همچنین آب مقطر دو بار تقطیر شده، برای آماده‌سازی محلول مرحله فروشویی استفاده شد.

۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها

بازیابی آنتیموان از سنگ معدن، در دو مرحله؛ شامل انحلال و رسوب‌دهی الکتریکی (الکترولیز)؛ انجام شد. در مرحله اول، یک لیتر محلول اولیه (حاوی سود و گوگرد به ترتیب به مقدار ۴۰۰ و ۱۰۰ گرم بر لیتر) از طریق انحلال مقادیر متناسب سود و گوگرد در آب مقطر، در دمای ۹۰ درجه سلسیوس تولید شد. سپس ۱۰۰ گرم سنگ معدن سفیدابه به کمک همزن حرارتی - مغناطیسی به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، در این محلول حل شد. محلول نهایی، پالایه شد تا رسوبات باقی مانده، از محلول جدا شوند. غلظت آنتیموان در این محلول، ۱۶ گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. این فرایند در چند مرحله تکرار شد تا حجم مناسبی از محلول حاوی آنتیموان حاصل شود. در ادامه، محلول، حرارت داده شد تا تغلیظ شود و غلظت آنتیموان، به ۵۶ گرم بر لیتر برسد. از این محلول، جهت رسوب‌دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز استفاده شد.

نوردویک^۱ و اندرسن^۲ [۱۳] در سال ۱۹۹۳، اثر پارامترهای مختلف مرحله الکترولیز را بر روی میزان بازیابی آنتیموان و بازدهی جریان بررسی نمودند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که غلظت اولیه آنتیموان، غلظت یون سولفید، پلی-سولفید و دما، تأثیرگذارترین پارامترها در مرحله الکترولیز هستند. بررسی‌های آن‌ها نشان داد که واکنش‌های ناخواسته و مضر آندی و کاتدی، تأثیر بسزایی بر کاهش بازدهی جریان و نرخ رسوب‌دهی آنتیموان دارند. در سال‌های اخیر نیز او^۳ [۱۴-۱۶] تحقیقاتی را برای بازیابی آنتیموان از کنسانتره مس از طریق انحلال در محلول قلیایی سولفیدی انجام داده است. او و همکارش نشان دادند که تغییر دمای سلول الکترولیز در بازه ۹۰-۴۵ درجه سلسیوس، باعث تغییر ولتاژ سلول و بازدهی جریان می‌شود [۱۵]. تحقیقات موردی ذکر شده، نشان می‌دهد که دما بر راندمان فرایند الکترولیز محلول‌های قلیایی حاوی آنتیموان، تأثیر مهمی دارد.

در حالی که مقالات فراوانی به بررسی سینتیک انحلال آنتیموان در مرحله فروشویی^۴ پرداخته‌اند، مقالات اندکی، سینتیک رسوب‌دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز را بررسی کرده‌اند [۱۷ و ۱۸]. در این تحقیق، اثر تغییر دمای محلول الکترولیت در بازه ۶۵-۴۵ درجه سلسیوس و اثر پارامترهای سینتیکی بر روی فرایند الکترولیز، بررسی شده است. پژوهش حاضر، بر روی سنگ معدن سولفیدی آنتیموان سفیدابه (از توابع شهرستان نیمروز واقع در استان سیستان و بلوچستان) انجام شده است.

۲- روش تحقیق

۱-۲- مواد و تجهیزات

از سنگ معدن استینیت استخراج شده از معدن سفیدابه؛ واقع در فاصله ۱۵۰ کیلومتری شمال غرب زابل؛ به عنوان منبع آنتیموان استفاده شد. ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری این سنگ معدن به کمک روش‌های فلورسانس اشعه ایکس^۵

¹ Nordwick

² Anderson

³ Awe

⁴ Leaching

⁵ X-Ray Fluorescence

⁶ X-Ray Diffraction

⁷ Inductively Coupled Plasma

$$\alpha = m \cdot 100 / m_0 \quad (5)$$

$$\eta = m \cdot 100 / m_t \quad (6)$$

$$m_t = M \cdot I \cdot t / v f \quad (7)$$

$$E = V \cdot I \cdot t / m \quad (8)$$

در روابط بالا، α درصد بازیابی آنتیموان، m جرم آنتیموان رسوب کرده، m_0 جرم اولیه آنتیموان در محلول، m_t جرم آنتیموان براساس قانون فارادی (رابطه ۳)، η بازدهی جریان، M جرم مولی آنتیموان (۱۲۱/۷۵ گرم بر مول)، I جریان سلول برحسب آمپر، V ولتاژ متوسط سلول برحسب ولت، E انرژی مصرفی برحسب کیلووات ساعت بر کیلوگرم، t زمان الکترولیز، f ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ آمپر ثانیه) و v ظرفیت آنتیموان است.

به منظور انجام بررسی های سینتیکی، از داده های بازیابی بر حسب زمان، استفاده شد. بر همین مبنای درصد پیشرفت واکنش های رسوب دهی، همان درصد بازیابی آنتیموان در نظر گرفته شد. سرعت از طریق درون یابی خطی و لگاریتمی ثابت، محاسبه و مقایسه برای سه دما، انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی سنگ معدن آنتیموان

الگوی تفرق اشعه ایکس سنگ معدن به کمک دستگاه Siemens D-500 Cu(K α) اندازه گیری شد، براساس شکل (۱)، فازها و ترکیبات اصلی سنگ معدن، شامل SiO_2 ، Sb_2S_3 ، FeS_2 و CaCO_3 است. شناسایی دیگر ترکیبات موجود در سنگ معدن، چون از نظر کمی به روش پراش پرتوی ایکس مقدور نبود، در پراش مشاهده نمی شوند.

نتایج بررسی توزیع اندازه ذرات سنگ معدن، حاکی از توزیع نرمال دوقله ای است که یک قله در حوالی ۳۰۰ میکرون و دیگری در حدود ۶۰۰ میکرون واقع است. بیش از ۹۰ درصد ذرات در بازه ۲۰۰-۹۰۰ میکرون و کمتر از ۱ درصد آن ها، بیشتر از ۹۰۰ میکرون بودند.

در هر مرحله از فرایند رسوب دهی، ۲۰۰ میلی لیتر از محلول مرحله قبل، وارد سلول الکترولیز (از جنس پلاستیک) شد. جهت تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز، از منبع تغذیه جریان مستقیم ۶ آمپر و ولتاژ ۳۰ ولت؛ با قابلیت تثبیت جریان و ولتاژ؛ استفاده شد. از ورقه های آهنی به ضخامت ۲ میلی متر، برای ساخت آند و کاتد استفاده گردید. دانسیته جریان، دمای سلول و سرعت همزدن محلول در طول فرایند، ثابت نگه داشته شد. مقادیر مربوط به پارامترهای مرحله الکترولیز، در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲. شرایط مرحله رسوب دهی الکتروشیمیایی

حجم محلول (مترمکعب)	غلظت اولیه آنتیموان (کیلوگرم بر مترمکعب)	جریان (آمپر)	مساحت کاتد (مترمربع)
۰/۰۲	۵۶	۲/۵	۰/۰۳۱
مساحت آند (مترمربع)	فاصله آند و کاتد (متر)	تعداد کاتدها	تعداد آندها
۰/۰۳۱	۰/۰۲	۱	۱

برای بررسی اثر دما در مرحله رسوب دهی الکتریکی، از سه دمای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس استفاده شد. در هر دما، پس از گذشت یک ساعت از شروع الکترولیز، کاتد از محلول خارج شده، به آرامی با آب گرم شستشو داده شد، سپس خشک و توزین گردید. بعد از آن، کاتد مجدداً وارد سلول شده و اتصالات الکتریکی برقرار شد. این مرحله با دقت انجام شد تا شرایط سلول الکترولیز، قبل و بعد از خروج کاتد، تغییری نکند. زمان تلف شده در این مرحله جزو زمان فرایند محسوب نمی شود. پس از گذشت ۶ ساعت، جریان، قطع شد و آند و کاتد از سلول خارج شده و با آب گرم شستشو و خشک شدند. بازیابی آنتیموان، بازدهی جریان و انرژی مصرفی برای بازه های زمانی یک ساعته، دو ساعته، سه ساعته، چهار ساعته، پنج ساعته و شش ساعته اندازه گیری شد. به منظور محاسبه انرژی مصرفی، ولتاژ منبع تغذیه دائماً اندازه گیری و ثبت گردید. دما نیز در طول الکترولیز با دقت ± 1 درجه سلسیوس در دمای مورد نظر تثبیت شد.

بازدهی جریان، انرژی مصرفی و درصد بازیابی آنتیموان

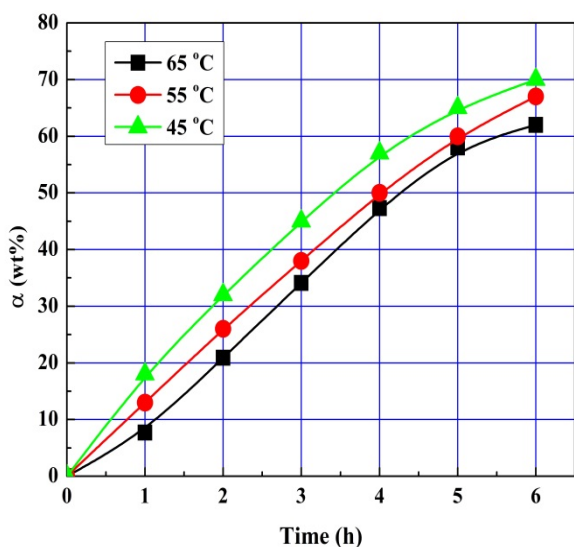
از روابط زیر محاسبه می شود.

سلسیوس، ۷۰ درصد است. در همین زمان، میزان بازیابی در دماهای ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس، به ترتیب ۶۷ و ۶۲ درصد اندازه‌گیری شده است. شیب منحنی‌های بازیابی با افزایش زمان کاهش می‌یابد.

براساس مطالعات انجام شده در منابع، نرخ بازیابی آنتیموان در فرایندهای رسوب‌دهی الکتریکی در غلظت‌های کمتر از ۱۵ گرم بر لیتر، به شدت کاهش می‌یابد [۱۳ و ۲۱]. این مسئله، از آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد ناشی می‌شود. در غلظت‌های پایین آنتیموان در محلول، مقدار یون‌های حاوی آنتیموان (SbS_3^{3-} و SbS_4^{3-}) به قدری کاهش می‌یابد که پتانسیل رسوب‌دهی آنتیموان به مقادیر منفی، تغییر پیدا می‌کند و بنابراین کاهش اورولتاژ هیدروژن، باعث آزاد شدن هیدروژن در کاتد می‌شود. این مسئله، علاوه بر مصرف جریان و کاهش بازدهی جریان، براساس واکنش زیر، باعث تولید گاز سمی SbH_3 و تلفات آنتیموان می‌شود:

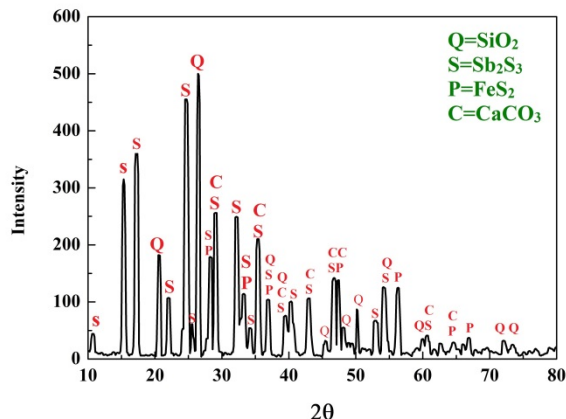


از طرف دیگر اورولتاژ هیدروژن در دماهای پایین، افزایش می‌یابد و آزاد شدن هیدروژن در کاتد محدودتر می‌شود.



شکل ۲. بازیابی آنتیموان برحسب دما و زمان الکترولیز

تأثیر مثبت کاهش دما بر افزایش بازدهی الکترولیز، در فرایندهای صنعتی تولید روی نیز، گزارش شده است [۱۳]. درعین‌حال، افزایش دما می‌تواند بر روی افزایش راندمان



شکل ۱. پراش اشعه ایکس سنگ معدن اولیه آنتیموان

۳-۲- مرحله انحلال

انحلال سنگ معدن آنتیموان در محلول سولفیدی قلیایی، مطابق با شرایط گزارش شده در بخش روش تحقیق، انجام شد. براساس نتایج آنالیز شیمیایی محلول فروشویی، ۹۳ درصد وزنی آنتیموان موجود در سنگ معدن، وارد محلول شده است.

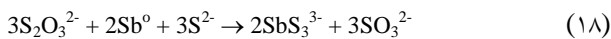
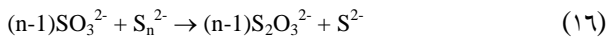
همچنین بررسی‌ها نشان داد، بیش از ۹۰ درصد وزنی آرسنیک موجود در سنگ معدن، وارد محلول شده است. آرسنیک به شدت سمی است و مشکل بزرگ آن، آزاد شدن در حین فرایند الکترولیز است. کمتر از ۲ درصد وزنی سیلیسیم و آلومینیم موجود در سنگ معدن اولیه، وارد محلول فروشویی شده است. این مقدار برای آهن و کلسیم، حدود ۵ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. از آنجاکه این ناخالصی‌ها باعث ایجاد مزاحمت در مرحله الکترولیز می‌شوند، می‌توان غلظت آن‌ها را در محلول از طریق فرایند بلورینه‌سازی، تا حد زیادی کاهش داد. جزئیات بیشتر فرایندهای انحلال و بلورینه‌سازی، در تحقیق‌های دیگری که توسط نگارنده انجام شده است، آمده است [۱۹ و ۲۰].

۳-۳- مرحله رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- اثر دما

شکل (۲) اثر دمای الکترولیت را بر روی درصد بازیابی آنتیموان برحسب زمان الکترولیز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دما، باعث کاهش بازیابی آنتیموان می‌شود. این روند در طول فرایند الکترولیز برقرار است. بیشترین میزان بازیابی آنتیموان پس از ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه

آنتیموان رسوب کرده بر کاتد (واکنش های ۱۷-۱۸) و کاهش بازجایی آنتیموان می شوند.



براساس آنچه گفته شد، افزایش دما می تواند از طریق افزایش ضریب نفوذ یون ها در الکترولیت، باعث افزایش سرعت نفوذ آن ها به سمت کاتد شود. رقابت یون های مفید (حاوی آنتیموان) و مضر (پلی سولفیدها، سولفیت و تیوسولفات) در حرکت به سمت کاتد و واکنش در آن، تأثیر واقعی دما را مشخص می کند. در این تحقیق، نتایج نشان داد افزایش دما بر مهاجرت یون های مضر و همچنین کاهش اورولتاژ هیدروژن تأثیر داشته و باعث کاهش رسوب آنتیموان بر روی کاتد و بازدهی جریان شده است.

شکل (۳) تغییرات بازدهی جریان و انرژی مصرفی

برحسب زمان الکترولیز را برای سه دمای مختلف، نشان می دهد. بازدهی جریان در همه زمان ها برای دمای ۴۵ درجه سلسیوس از دو دمای ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس، بیشتر است. این اختلاف در ابتدای شروع فرایند، بیشترین مقدار را داشته و باگذشت زمان کم می شود. به نحوی که پس از گذشت یک ساعت از شروع الکترولیز، بازدهی جریان برای سه دمای ۴۵، ۵۵، و ۶۵ درجه سلسیوس به ترتیب ۸۹/۲، ۶۴/۴ و ۳۸/۱ درصد می شود؛ اما پس از گذشت ۶ ساعت از شروع الکترولیز، بازدهی جریان به ترتیب به مقادیر ۵۷/۸، ۵۵/۳ و ۵۱/۲ درصد تغییر می کند. کاهش مستمر بازدهی جریان با گذشت زمان در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ناشی از افزایش غلظت یون های مزاحمی همچون پلی سولفیدها و تیوسولفات هاست. همان طور که قبلاً بحث شد، غلظت این ترکیبات در ابتدای الکترولیز، اندک است؛ اما به مرور زمان، غلظت آن ها در اثر واکنش های آندی، افزایش یافته و با مهاجرت به سمت کاتد، واکنش های مضر انجام می شوند. در نتیجه، بازدهی جریان، کاهش و مصرف انرژی افزایش می یابد. روند کاهشی بازدهی جریان در دمای

الکترولیز نیز، تأثیرات مثبتی داشته باشد. او و سنداستورم^۱ [۱۵] اثر دما را بر روی بازجایی جریان و انرژی مصرفی در الکترولیز آنتیموان از محلول های سولفیدی قلبایی، بررسی کردند. آن ها نشان دادند افزایش دمای محلول الکترولیز می تواند باعث افزایش بازدهی جریان و کاهش مصرف انرژی شود. آن ها دلیل این مسئله را افزایش سیالیت محلول و کاهش مقاومت آن در برابر نفوذ یون های حاوی آنتیموان به سمت کاتد گزارش کردند. هرچند افزایش دما باعث افزایش سرعت جابجایی یون های حاوی آنتیموان در محلول می شود؛ با این وجود، تأثیر مشابهی بر روی جابجایی یون های مضر مانند سولفیدها، پلی-سولفیدها و همچنین سینتیک پیشرفت این واکنش ها دارد. این یون ها؛ که بخشی از آن ها از ابتدا در محلول هستند و بخش دیگر نیز باگذشت زمان الکترولیز، در آند تولید می شوند؛ می توانند به سمت کاتد مهاجرت کرده و با انجام واکنش های مضر، باعث کاهش راندمان، افزایش مصرف انرژی و کاهش بازدهی جریان شوند.

واکنش هایی که در آند اتفاق می افتند، براساس روابط زیر، باعث تولید گوگرد و اکسیژن می شوند:



اکسیژن و گوگرد، باعث اکسایش محلول شده و سبب شکل گیری پلی سولفید، سولفیت و تیوسولفات براساس واکنش های زیر می شود.

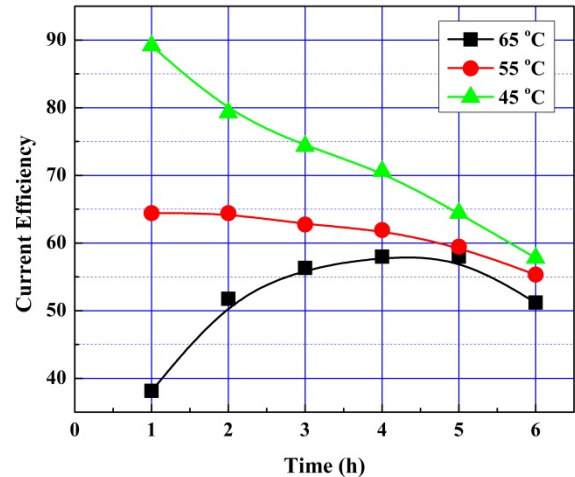


محصول های واکنش های بالا با مهاجرت به سمت کاتد و واکنش در اطراف آن (واکنش های ۱۵-۱۸)، علاوه بر این که بخشی از جریان الکتریکی را مصرف می کنند، باعث انحلال

¹ Sandstrom

می‌دهند. مصرف انرژی در یک‌زمان مشخص، با افزایش دما افزایش یافته است. براساس رابطه (۸)، در یک‌زمان و جریان ثابت، افزایش ولتاژ و کاهش بازایی، باعث افزایش انرژی مصرفی برای تولید یک کیلوگرم آنتیموان می‌شود. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، به‌استثنا ساعت اولیه الکترولیز، ولتاژ ثبت‌شده برای هر سه دما در زمان‌های دیگر، اختلاف محسوسی نداشته و مقادیر تقریباً یکسانی دارند؛ لذا عامل تعیین‌کننده در مصرف انرژی، مقدار آنتیموان رسوب‌کرده است. از طرفی براساس شکل (۲)، مقدار بازایی آنتیموان در دماهای پایین‌تر، بیشتر بوده و لذا مصرف انرژی به ازای واحد جرم آنتیموان تولیدی، کمتر است. براساس شکل (۵) باگذشت زمان الکترولیز، مصرف انرژی در هر سه دما افزایش یافت. با توجه به تغییرات اندک در ولتاژ، علت اصلی افزایش انرژی مصرفی، مصرف جریان اضافی در اثر انجام واکنش‌های مضر و ناخواسته در کاتد است. همچنین آزاد شدن گاز هیدروژن در ساعات پایانی الکترولیز، باعث مصرف جریان و انرژی الکتریکی می‌شود. کمترین مقدار انرژی مصرفی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و پس از یک ساعت الکترولیز، ۱/۳۶ کیلووات ساعت بر کیلوگرم و بیشترین مصرف انرژی پس از ۶ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۲/۲۸ کیلووات ساعت بر کیلوگرم است. عامل اساسی در تغییر ولتاژ سلول، تغییر در مقاومت الکتریکی سلول است. از طرفی، مقاومت الکتریکی سلول، تحت تأثیر غلظت و دمای محلول است. با افزایش دمای محلول، مقاومت آن کاهش یافته و موجب کاهش ولتاژ سلول در ساعت ابتدایی الکترولیز می‌شود. باگذشت زمان، غلظت آنتیموان در محلول کاسته شده و لذا رسانایی الکتریکی محلول کاهش می‌یابد. این مسئله، موجب افزایش ولتاژ سلول می‌شود. واکنش‌های دیگری که در محلول رخ می‌دهند و منجر به تولید یون‌هایی همچون $S_2O_3^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، S_n^{2-} می‌شوند، تأثیر دوگانه‌ای بر ولتاژ سلول دارند. از یک طرف، این یون‌ها باعث افزایش رسانایی الکتریکی محلول می‌شوند و از طرف دیگر، سیالیت محلول را کاهش داده و مقاومت آن را افزایش می‌دهند. به‌نظر می‌رسد کاهش ولتاژ سلول از ۱/۱ به ۱ ولت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ناشی از تأثیر مثبت افزایش غلظت این یون‌ها در محلول بر روی رسانایی الکتریکی محلول است.

۵۵ درجه سلسیوس نیز، با شیب کمتری رخ می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که بازدهی جریان در ابتدای فرایند از ۶۴/۴ درصد به ۵۵/۳ درصد در انتهای آن کاهش می‌یابد.



شکل ۳. بازدهی جریان برحسب دما و زمان الکترولیز

برخلاف دمای ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس، بازدهی جریان در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، با افزایش زمان الکترولیز افزایش یافته است. براساس مشاهدات عینی، درحین انجام رسوب‌دهی الکتریکی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس و در ساعات ابتدایی فرایند، چسبندگی رسوبات آنتیموان بر روی کاتد کم بود و بخشی از این رسوبات به داخل محلول سقوط کردند. درحقیقت جرم واقعی آنتیموان رسوب‌کرده از جرم اندازه‌گیری‌شده، بیشتر بود. البته این مشکل به مرور زمان کمتر شد و پس از گذشت حدود ۴ ساعت از شروع الکترولیز، ریزش آنتیموان رسوب‌کرده بر روی کاتد، دیگر مشاهده نشد. بررسی‌های دیگر محققین نیز نشان داده است، افزایش دما باعث افزایش ناصافی سطحی و درشت شدن رسوبات کاتدی درحین رسوب‌دهی الکتریکی می‌شود [۲۱ و ۲۲]. به‌نظر می‌رسد درشت‌تر بودن ذرات رسوب‌کرده‌ی آنتیموان در دماهای بالاتر و وزن بیشتر آن‌ها، باعث ریزش آن‌ها شده است. گذشت زمان باعث می‌شود، خوشه‌های اتمی جدید آنتیموان، بر روی آنتیموان اولیه جوانه‌زنی کنند و از این‌رو، از چسبندگی و استحکام بیشتری برخوردار باشند.

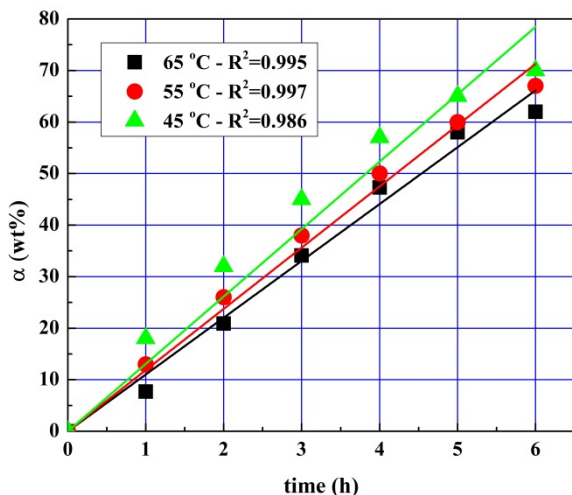
شکل (۴) و (۵) به‌ترتیب ولتاژ و انرژی مخصوص (E) سلول را درحین الکترولیز محلول، در سه دمای مختلف نشان

که در آن C_i ، غلظت آنتیموان در محلول در ابتدای فرایند و C_t غلظت آن در لحظه t است. k ثابت سرعت واکنش است و در واقع شیب منحنی، خطی است که بر داده‌ها برازش شده است. شکل (۶)، منحنی‌های خطی برازش‌شده بر داده‌ها را به همراه معادله خطوط و رگرسیون (R^2) به دست آمده، نشان می‌دهد. اعداد بالای رگرسیون برای هر سه دما، نشان‌دهنده انطباق مناسب رابطه خطی (درجه صفر) برای سینتیک رسوب-دهی آنتیموان است. نکته‌ای که نباید فراموش شود این است که میان غلظت و زمان در بازه زمانی ۶-۰ ساعت، رابطه خطی برقرار است و قطعاً با افزایش زمان واکنش، شیب منحنی کاهش یافته و تدریجاً صفر می‌شود. بر اساس مشاهدات عینی، به دلیل کاهش شدید غلظت آنتیموان در محلول، افزایش زمان الکترولیز بر بازیابی آنتیموان تأثیری نداشته و رسوب‌دهی آن عملاً متوقف می‌گردد. اگر ثابت سرعت به دست آمده برحسب دما رسم شود (شکل ۷)، رابطه (۲۰) میان دما و ثابت سرعت به دست می‌آید.

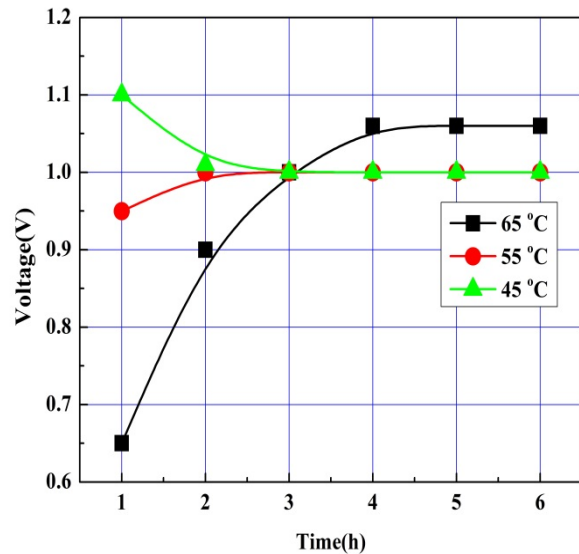
$$k = 17.66 - 0.1 * T \quad (20)$$

$$\alpha = (17.66 - 0.1 * T) * t \quad (21)$$

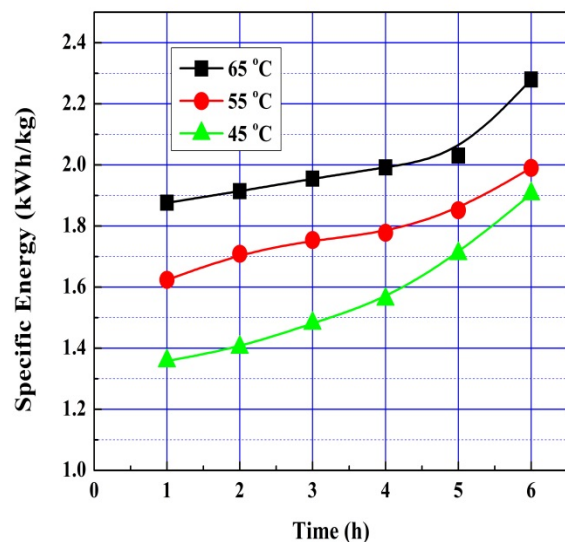
با ادغام روابط (۱۹) و (۲۰)، رابطه (۲۱) به دست می‌آید. از این رابطه می‌توان با دقت بالایی برای به دست آوردن بازیابی آنتیموان در فرایند الکترولیز برحسب زمان و دما (در محدوده ۶۵-۴۵ درجه سلسیوس و ۶-۰ ساعت) استفاده کرد.



شکل ۶. برازش منحنی خطی (رابطه ۱۵) بر نتایج بازیابی آنتیموان برحسب زمان و دما



شکل ۴. تغییرات ولتاژ سلول برحسب زمان و دمای الکترولیز

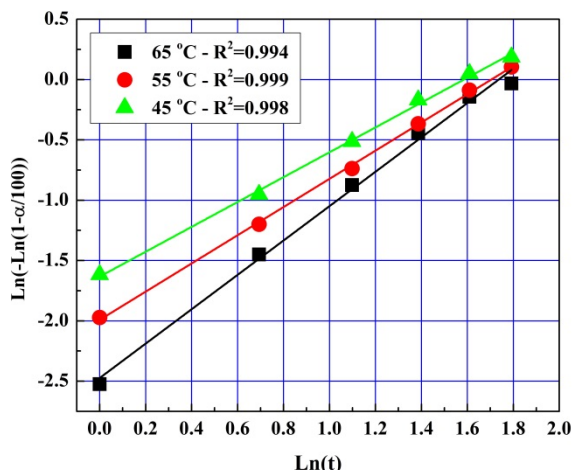


شکل ۵. انرژی مخصوص برحسب دما و زمان مرحله الکترولیز

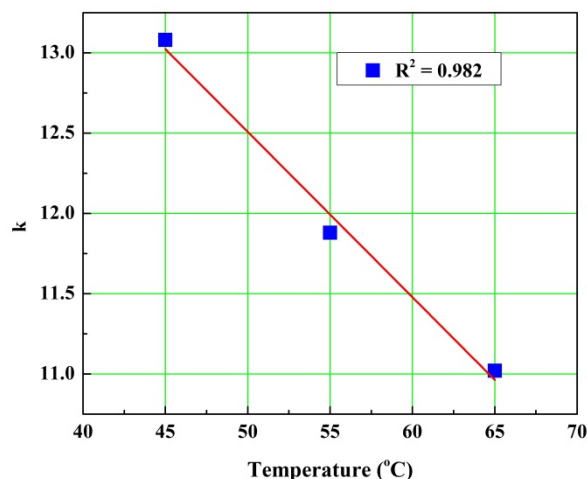
۳-۲-۳- بررسی‌های سینتیکی

اثر سینتیکی دما بر رسوب‌دهی الکتریکی آنتیموان در حین الکترولیز محلول سولفیدی قلبایی آنتیموان، بررسی شد. نتایج به دست آمده از درصد پیشرفت فرایند رسوب‌دهی (α) برحسب دما (شکل ۲)، از رابطه خطی میان دما و زمان رسوب‌دهی، با دقت بالایی حکایت می‌کند و با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$\alpha = (C_i - C_t) / C_i = kt \quad (19)$$



شکل ۸. برازش منحنی بر داده‌های بازیابی آنتیموان براساس معادله سینتیکی اورامی-اروفیف (رابطه ۱۹)



شکل ۷. تغییرات ثابت سرعت (به‌دست آمده از شکل ۶ و رابطه ۲۰) برحسب دما

جدول ۳. مقادیر n و k به‌دست آمده از معادله اورامی-اروفیف

برحسب دما

دما	۴۵	۵۵	۶۵
k	۰/۱۹۶	۰/۱۳۷	۰/۰۸۵
n	۱/۰۳۰	۱/۱۶۸	۱/۴۲۴

مقایسه نتایج به‌دست آمده از دو معادله سینتیکی (معادله

خطی و معادله اورامی) با داده‌های واقعی، نشان می‌دهد که روش اورامی برای برون‌یابی نتایج بازیابی آنتیموان در زمان‌های بالاتر الکترولیز، از قابلیت بیشتری برخوردار است. براساس برون‌یابی خطی (به کمک رابطه ۲۱)، در دمای ۴۵ درجه سلسیوس تنها پس از ۷/۶ ساعت (۷ ساعت و ۴۰ دقیقه)، ۱۰۰ درصد بازیابی آنتیموان حاصل می‌شود. این زمان برای دمای ۵۵ درجه سلسیوس، ۸/۳ ساعت و برای دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۹ ساعت به دست می‌آید. این در حالی است که در پژوهش دیگری که در همین زمینه انجام شده است، حتی پس از ۲۴ ساعت الکترولیز، بازدهی بیش از ۹۵ درصد، قابل‌دستیابی نیست [۲۳]. لذا معادله خطی به‌دست آمده، به‌هیچ‌وجه قابل‌تعمیم به زمان‌های بیشتر نیست.

به‌منظور بررسی میزان انطباق نتایج، تعداد محدودی آزمایش برون‌یابی شده توسط معادله اورامی (رابطه ۱۸)، با نتایج تجربی مقایسه شد. در این آزمایش‌ها، الکترولیز به مدت ۱۲ ساعت در سه دمای موردنظر انجام و مقدار بازدهی آنتیموان محاسبه شد. شکل (۹) نتایج به‌دست آمده از این

از آنجاکه نرخ رسوب‌گذاری آنتیموان، با زمان کاهش یافته است، به نظر نمی‌رسد رابطه خطی در زمان‌های بیشتر از ۶ ساعت الکترولیز، قابل‌تعمیم باشد. لذا سینتیک رسوب‌دهی آنتیموان در مرحله الکترولیز، به کمک معادله اورامی-اروفیف^۱ نیز بررسی شد. رابطه (۲۲)، تشریح‌کننده این معادله سینتیکی است.

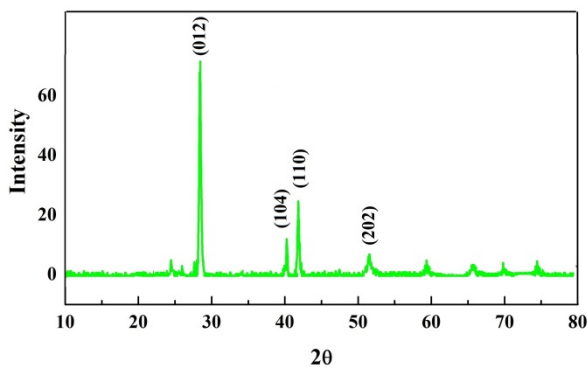
$$1-(\alpha/100) = \exp(-kt^n) \quad (22)$$

$$\ln(-\ln(1-(\alpha/100))) = \ln k + n \ln t \quad (23)$$

رابطه (۲۳) به‌منظور سهولت در رسم نمودار و با دوبار لگاریتم گرفتن از رابطه (۲۲) به‌دست آمده است. شکل (۸) نمودار $\ln(-\ln(1-(\alpha/100)))$ برحسب لگاریتم طبیعی t را برای سه دمای مختلف، نشان می‌دهد. مقادیر رگرسیون به‌دست آمده نشان می‌دهد معادله اورامی-اروفیف نیز می‌تواند با دقت بالایی، بیانگر ارتباط سینتیکی میان داده‌های بازیابی-زمان باشد. در رابطه اورامی-اروفیف، هر چه n بزرگ‌تر باشد، تأثیر زمان بر پیشرفت واکنش بیشتر است. جدول (۳) مقادیر n و k را برای سه دمای مختلف، نشان می‌دهد. با افزایش دما، n نیز افزایش یافته است. این بدین معناست که بازیابی آنتیموان در دماهای بالاتر، تأثیرپذیری بیشتری نسبت به زمان، از خود نشان می‌دهد.

¹ Avrami – Erofeev

ترکیب شیمیایی سه رسوب کاتدی برای محلول‌های که به مدت ۱۲ ساعت در دماهای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس الکترولیز شدند، مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها نیز، تقریباً یکسان بود. جدول (۴) این نتایج را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود گوگرد و آهن، اصلی‌ترین بخش ناخالصی محصول نهایی را تشکیل می‌دهند. نتایج بررسی‌های دیگری که در همین رابطه انجام شده است، نشان می‌دهد که اضافه نمودن مرحله بلورینه‌سازی، می‌تواند باعث حذف بخش زیادی از این ناخالصی‌ها در محلول الکترولیز شود و از این طریق، خلوص محصول نهایی را افزایش دهد [۱۹].



شکل ۱۰. الگوی پراش پرتوی ایکس از آنتیموان رسوب‌کرده بر کاتد (الکترولیز شده در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت)

جدول ۴. ترکیب شیمیایی آنتیموان رسوب‌کرده بر کاتد

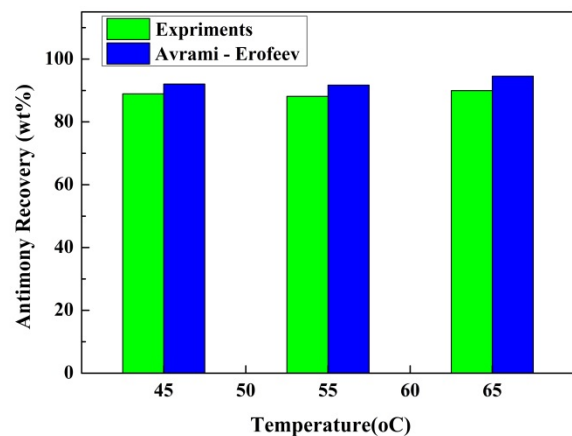
(الکترولیز شده در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت)

عنصر	سیلیسیم	آنتیموان	گوگرد	کلسیم
درصد وزنی	۰/۱۴	۹۸/۵	۰/۰۲	۰/۱۲
عنصر	آرسنیک	آهن	آلومینیم	
درصد وزنی	۰/۰۴	۰/۷۲	۰/۰۹	

۴- نتیجه‌گیری

اثر دما (در بازه ۶۵-۴۵ درجه سلسیوس) بر فرایند رسوب‌دهی الکتریکی محلول سولفیدی قلیایی حاوی آنتیموان، بررسی شد. نتایج حاصل از الکترولیز به مدت ۶ ساعت نشان می‌دهد:

آزمایش‌ها را با نتایج تخمین زده‌شده توسط معادله اورامی (براساس ضرایب جدول ۳)، مقایسه کرده است. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که میزان بازیابی برای هر سه دما، تقریباً یکسان بوده و در بازه ۸۸-۹۰ درصد قرار دارد. از طرفی، نتایج محاسبات، مقادیر بین ۹۵-۹۲ درصد را نشان می‌دهد که از انطباق نسبتاً مناسبی با نتایج تجربی برخوردار است. نکته قابل توجه آن است که برخلاف روند موجود در ۶ ساعت ابتدایی الکترولیز، مقدار بازیابی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، بیشتر از مقادیر به‌دست‌آمده برای دماهای ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس است. این روند، در نتایج به‌دست‌آمدهی تجربی نیز صادق است. به‌عنوان مثال، مقدار بازیابی پس از ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، ۹۰ درصد به‌دست‌آمده است که از ۸۹ درصد بازیابی به‌دست‌آمده در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، بیشتر است.



شکل ۹. مقایسه میزان بازیابی آنتیموان براساس نتایج تجربی و

معادله اورامی-اروفیف

۳-۳-۴- خلوص آنتیموان تولیدی

پراش اشعه ایکس از آنتیموان رسوب‌کرده بر روی کاتد؛ برای نمونه‌ای که در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت الکترولیز شده؛ در شکل (۱۰) نشان داده شده است. تمام قله‌های موجود در این نمودار مربوط به بلور آنتیموان خالص است. این موضوع حاکی از آن است که ناخالصی‌های موجود در آنتیموان تولیدی، کمتر از حد تشخیص در روش پراش اشعه ایکس بوده است. آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه‌های دیگر نیز، نتایج نسبتاً مشابهی داشتند.

آموزش عالی گناباد که در پیشبرد این تحقیق، همکاری‌های گسترده‌ای داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

مراجع

- Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., "Ferric chloride leaching of antimony from stibnite", *Hydrometallurgy*, Vol. 189, (2019), 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.021>
- Sun, Q., Liu, C., Alves, M. E., Ata-Ul-Karim, S. T., Zhou, D. M., He, J. Z., Cui, P. X., Wang, Y. J., "The oxidation and sorption mechanism of Sb on $\delta\text{-MnO}_2$ ", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 342, (2018), 429-437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.091>
- Anderson, C. G., "The metallurgy of antimony", *Chemie der Erde*, Vol. 72, (2012), 3-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>
- Anderson, C. G., Nordwick, S. M., Krysa, L. E., "Antimony separation process", *USA Patent*, No. 5290338, (1994). <https://patents.google.com/patent/US5290338A/en>
- Abdollahy, M., Raissi, A., Naderi, H., "Beneficiation of Lakhshak antimony ore using flotation method", *Oloome Zamin*, Vol. 17, No. 65, (2007), 60-69. (In Farsi). http://www.gsjournal.ir/article_58187.html
- Yang, J. G., Tang, C. B., Chen, Y. M., Tang, M. T., "Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO_2 emission", *Metallurgical and Materials Transactions. B*, Vol. 42, No. 1, (2011), 30-36. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9453-6>
- Smincakova, E., Komova, L., "Behaviour of stibnite in alkaline leaching", *Journal of Engineering: Annals of Faculty of Engineering Hunedoara*, Vol. 1, (2007), 183-188. <https://docplayer.net/156487514-Behaviour-of-stibnite-in-alkaline-leaching.html>
- Anderson, C. G., Twidwell, L. G., "Antimony, arsenic, gold, mercury and tin separation, recovery and fixation by alkaline sulfide hydrometallurgy", *Proceedings of 6th International Symposium on Hydrometallurgy*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Incorporation, Phoenix, AZ (USA), (2008), 348-356. <https://www.tib.eu/en/search/id/BLCP%3ACN072912881/Antimony-Arsenic-Gold-Mercury-and-Tin-Separation/>
- Zhang, Y., Wang, C., Ma, B., Jie, X., Xing, P., "Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis", *Hydrometallurgy*, Vol. 186, (2019), 284-291. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9453-6>
- Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., Wang, H., Xiao, L., Liu, S., "Selective separation of antimony from a Sb-Fe mixed solution by hydrolysis and application in the hydrometallurgical process of antimony extraction", *Separation and Purification Technology*, Vol. 228, (2019), 115753. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115753>
- Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 13-20. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
- Mobini Dehkordi, B., Shayeigh Borujeny, B., Saeri, M. R., Moradi Zadeh, M., Abdollahi, Y., Sharifian, Sh., "Investigation of electrical resistance and electrophoretic deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoparticles in different alcoholic environments", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 5, No. 2, (2016), 9-16. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2637.70333>
- Nordwick, S. M., Anderson, C. G., "Advances in antimony electrowinning at the sunshine mine", *Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations*, Salt Lake City, Utah (USA), (1993), 1107-1128. https://www.researchgate.net/publication/284345239_Advances_in_Antimony_Electrowinning_at_the_Sunshine_Mine

• باگذشت زمان الکترولیز، ترکیبات مضر گوگردی؛ همچون پلی‌سولفیدها، سولفیت و تیوسولفات؛ در اثر واکنش‌های آندی تولید می‌شوند. این ترکیبات، با نفوذ در الکترولیت و رسیدن به کاتد، باعث انجام واکنش‌های ناخواسته و مصرف جریان شده و بازدهی جریان را کاهش و مصرف انرژی الکتریکی را افزایش می‌دهند.

• افزایش دما بر روی میزان بازیابی آنتیموان و بازدهی جریان، تأثیر منفی دارد. این مسئله از افزایش سرعت نفوذ یون‌های مضر گوگردار به سمت کاتد و همچنین افزایش سرعت آزاد شدن گاز هیدروژن در کاتد، ناشی می‌شود. بیشینه میزان بازیابی آنتیموان پس از ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ۷۰ درصد وزنی به دست آمد. بالاترین نرخ بازدهی جریان پس از یک ساعت الکترولیز در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، ۹۰ درصد بود.

• انرژی مصرفی برای تولید یک کیلوگرم آنتیموان، با افزایش زمان و کاهش دما افزایش یافته است. کمترین مقدار انرژی مصرفی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس پس از ۶ ساعت، ۱/۹ کیلووات-ساعت بر کیلوگرم به دست آمد.

• محاسبات سینتیکی نشان می‌دهد که معادلات درجه صفر و اوایلر-اروفیف می‌توانند ارتباط میان بازیابی آنتیموان با زمان و دمای الکترولیز را با دقت بالایی پیش‌بینی کنند. معادله اوایلر برای تخمین میزان رسوب-دهی آنتیموان در کاتد در الکترولیزهای طولانی‌تر از ۶ ساعت، از دقت قابل‌قبولی برخوردار است.

• افزایش زمان الکترولیز تا ۱۲ ساعت می‌تواند باعث افزایش رسوب‌گذاری (بازیابی) آنتیموان تا ۹۰ درصد شود. درعین‌حال این مسئله از نظر اقتصادی، مقرون‌به‌صرفه نیست.

۵- سپاسگزاری

از جناب آقای دکتر حسین رضانی اول و جناب آقای سلمان صداقت، ریاست و کارشناس آزمایشگاه مرکزی مجتمع

- No. 38, (2020), 79-94. (In Farsi). http://jnm.miau.ac.ir/article_3903.html
20. Moosavi Nezhad, S. M., Farvandi, K., "Optimization of antimony leaching process from Sefidabeh ore using dissolution in alkaline sulfide solution", *Proceedings of 4th National Conference on Materials Engineering, Chemical Engineering and Industrial Safety*, Iran, 10 October 2018, (2018). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/839135/>
21. Awe, A., "Antimony recovery from complex copper concentrates through hydro- and electrometallurgical processes", Doctoral dissertation, Lulea University of Technology, Sweden, (2013). https://www.researchgate.net/publication/243971042_AntimonyRecovery_from_Complex_Copper_Concentrates_through_Hydro-and_Electrometallurgical_Processes
22. Ehsani, A., Yazıcı, E. Y., Deveci, H., "The effect of temperature on the electrowinning of copper", *Proceedings of 18th International Metallurgy & Materials Congress*, Turkey, 29 September-1 October 2016, (2016). https://www.researchgate.net/publication/309291893_The_Effect_of_Temperature_on_the_Electrowinning_of_Copper
23. Moosavi Nezhad, S. M., Ordooni, A., "Antimony extraction from Sefidabeh ore using leaching in alkaline solution of caustic soda", *Proceedings of 16th Student Scientific Conference On Iranian Materials and Metallurgical Engineering*, Iran, 18-19 Nov 2019, (2019). (In Farsi). <https://civilica.com/doc/824123/>
14. Awe, A., Sundkvist, J., Bolin, N., Sandstrom, A., "Process flowsheet development for recovering antimony from Sb-bearing copper concentrates", *Minerals Engineering*, Vol. 49, (2013), 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.026>
15. Awe, A., Sandstrom, A., "Electrowinning of antimony from model sulphide alkaline solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 137, (2013), 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.04.006>
16. Awe, A., Sandstrom, A., "Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution", *Minerals Engineering*, Vol. 23, No. 15, (2010), 1227-1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>
17. Smincakova, E., Komorova, L., "Kinetic study of leaching stibnite in sodium hydroxide solution", *International Journal of Engineering: Annals of Faculty of Engineering Hunedoara*, Vol. 1, (2010), 183-187. <http://annals.fih.upt.ro/pdf-full/2009/ANNALS-2009-3-38.pdf>
18. Mahlangu, T., Gudyanga, F. P., Simbi, D. J., "Reductive leaching of stibnite (Sb₂S₃) flotation concentrates using metallic iron in a hydrochloric acid medium II: Kinetics", *Hydrometallurgy*, Vol. 88, No. 1-4, (2007), 132-142. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.011>
19. Moosavi Nezhad, S. M., "Investigation on effect of crystallization step in antimony recovery using hydrometallurgical method in alkaline sulphide solutions", *Journal of New Materials*, Vol. 10,