

**Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák
Doktori Iskola**

**A SÓSAVAS ÓNRAFFINÁLÁS
ELEKTRÓDFOLYAMATAINAK ÉRTÉKELÉSE ÚJSZERŰ
VIZSGÁLATI RENDSZEREK FEJLESZTÉSE ALAPJÁN**

PhD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

KULCSÁR TIBOR
OKLEVELES KOHÓMÉRŐK

TUDOMÁNYOS VEZETŐ:
DR. KÉKESI TAMÁS
EGYETEMI TANÁR



Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Metallurgiai Intézet

MISKOLC

2017.

1. BEVEZETÉS

Az ön számos különleges tulajdonságával kitűnik az ismert fémek közül. Kiemelkedő a jelentősége az elektronikai iparban, ahol az áramkörti elemek összekötésére és a kivezetések, csatlakozási pontok felületmódosítására használják különböző ötvözteit, illetve a gyakorlatilag tiszta fémeket. Az elektronikai eszközök folyamatos fejlődésével nagy léptékben fejlődtek a különböző forrasztások és hozzá felhasznált forrasztóanyagok is.

Az elektronikai gyártó kapacitások folyamatosan növekednek, miközben nagy mennyiségben képződik a forrasztási technológiából származó ön-alapú hulladék tömege is. Az ön alapú lágyforrasztók területén a korábban általánosan használt 37 % ólom tartalom kiváltása más ötvözőkkel jelentős minőségbiztosítási nehézséget, valamint a gyártási hulladék nagyobb arányú keletkezését okozta. Ugyanakkor a szigorodó feltételek miatt, folyamatosan növekszik az ólom-mentes forrasztóanyagok alkalmazása. Az előrejelzések szerint ez az arány 2020-ra elérheti akár a 85 %-ot. Az ólom kiváltása, a nagyobb alapfém koncentráció és a gyártáskor képződő hulladék nagyobb aránya miatt az ön felhasználás növekedését is okozza. Az ön alapú hulladékok mennyiségi és értékbeli növekedése a visszajáratás igényét jelentősen fokozza. A nagy termelékenységet biztosító hullámforrasztási technológia során a fürdő felszínén – a technikai megvalósítás minőségétől függő mértékben - folyamatosan képződik egy oxidos, de nagy elragadott fém tartalmú „ónsalak” hulladék. Egyes elektronikai gyártóüzemek rendelkeznek a forrasztó fürdő tetején képződő salakos ötvözet fémes alkotójának a különböző hatékonyságú fizikai elkülönítésére alkalmas technológiákkal. Azonban a forrasztás során az olvadt ötvözet réztartalma folyamatosan emelkedik az alkatrészek részleges oldódása következtében. A közvetlenül visszajáratott fém így jelentős réz szennyezést visz a rendszerbe, amit csak rézmentes alapanyaggal hígítva lehet a határérték alá szorítani. A doktori kutatás gyakorlati célja az ónsalakból, illetve elektronikai hulladékokból fizikailag elkülönített fémes fázis réz- és egyéb oldott összetevőinek az eltávolítására, vagyis tiszta ön kinyerésére hosszú távon is megbízhatóan alkalmas elektrolitos raffináló eljárás kifejlesztése. A munkának voltak a törekvések helyességét bizonyító előzményei, azonban a megvalósítást számos akkor még nem értelmettel jelenség nehezítette. Az újszerű vizsgáló technikán alapuló kutatás a korábban megválaszolatlanul maradt, de egy ilyen módszer megbízható megvalósítása szempontjából lényeges kérdéseket célozta.

A megvalósítás során kinyert tiszta ön kiválóan alkalmas lehet a forrasztófürdők frissítésére, illetve egyéb felhasználásokra. A forrasztási hulladék képződésének az elektronikai ipar központjaihoz kötődése és a létező önkohászati központok ritkasága miatt egyre erősebb igény jelentkezik a

kisebbségi volumenekre is gazdaságos, rugalmasan és viszonylag kis beruházási igények mellett megvalósítható modern metallurgiai eljárás kifejlesztése.

A doktori kutatási témám kidolgozása a fenti szempontok és az indokolt gyakorlati célok figyelembevételén alapult. Ennek megfelelően választottam a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola keretében kiírt „Az elektrolitos ónraffinálás hatékonyságának fejlesztése különleges elektrolizáló rendszerek kidolgozása, valamint az elektród-folyamatok folyamatos regisztrálása és anyagmérleg szemléletű értékelése alapján” kutatási témát. A célok elérése érdekében több újszerű kísérleti eszköz fejlesztése valósult meg egyedi módon. Ezek használatával több folyamat és mechanizmus vált jobban értelmezhetővé. A kísérleti eredmények értelmezése alapján végül sikerült kifejleszteni az egyszerű híg sósavas ón-kloridos közeggel szobahőmérsékleten megbízhatóan működő elektrolitos ónraffinálási módszert, amely alkalmas tiszta ón közvetlen kinyerésére a rézzel nagymértékben szennyezett és ezüsttel is ötvöztött – legelterjedtebb ölommentes - forrasztanyag salakjából elkülönített fémről. Az eljárás alkalmas lehet a kommunális eredetű elektronikai hulladékokból elkülöníthető fémes alkotó óntartalmának a kinyerésére is.

A témához kapcsolódó TÁMOP projekt lehetőséget adott számomra a tervezett kísérleti rendszerek fizikai kiépítésére és az alapanyagok biztosítására. A működést képező folyamatok mélyebb megismerése az oldat, az elektromos megtáplálás, a működési idő, valamint az alapanyag összetétele tekintetében sok paraméter kombinációjának a vizsgálatát igényelte. A különleges potenciodynamikus mérőrendszer, az in-situ elektródtömeg regisztrálás, a hengeres forgó elektród működtetését jelentő kísérleti eszközfejlesztésekben a Műszaki Anyagtudományi Karon elérhető kollegiális együttműködést, az alapanyag biztosítása terén pedig az érdekelt ipari partnerek segítségét tudtam igénybe venni.

- Az első célkitűzés szerint az anódos oldódás és a katódos fémleválás mechanizmusait igyekeztem tisztázni egy olyan különlegesen kialakított mérőcellával, amelyben az elektrolízis folyamán „in-situ” tömegméréssel volt megvalósítható. A rendszerrel lehetőség nyílt a különböző összetételű elektrolit oldatok, és áramsűrűségek alkalmazásával vizsgálni az ötvözetek oldódását, valamint a katódos fémleválás folyamatait. A technikai kialakítás és a kifejlesztett számítógépes adatgyűjtő és adatfeldolgozó rendszer biztosította továbbá a kísérletek közben az elektród folyamatos potenciálregisztrációt is.

- A második célkitűzés volt a sósavas ón-klorid - ón elektrokémiai rendszer potenciodynamikus vizsgálata. Az ón katódos leválását jellemző gyors felületi változás mellett is értelmezhető eredmények egyedi fejlesztésű, különlegesen gyors reakció-képességű potenciosztát megépítését és

számítógépes vezérlését igényelte. Erre – mint a legtöbb kifejlesztett mérőrendszer esetében - a LabView virtuális eszközfejlesztő szoftver használatán alapuló megoldást alkalmaztam. Nagy sebességű adatgyűjtéssel és jelvezérléssel széles paraméter-tartományban vizsgáltam a polarizációs jellemzőket az eltérő ón-klorid és sósavtartalmú elektrolitoldatokban anódos és katód irányban egyaránt. Továbbá összefüggést keresve, vizsgáltam a különböző ötvözetek anódos oldódásának polarizációs jellemzőit is.

- Harmadik célkitűzés volt a különböző összetételű anódok oldódására, az anódiszap keletkezésére, feldolgozhatóságára vonatkozó folyamatok elmélyült vizsgálata.

- A negyedik célkitűzésként a doktori kutatás elméleti és gyakorlati eredményeit felhasználva a kifejlesztett rendszer optimális működtetésének a feltételeit igyekeztem meghatározni, amely során kis energiafelhasználással a lehető legnagyobb fém-tisztaság érhető el huzamos idejű működés során.

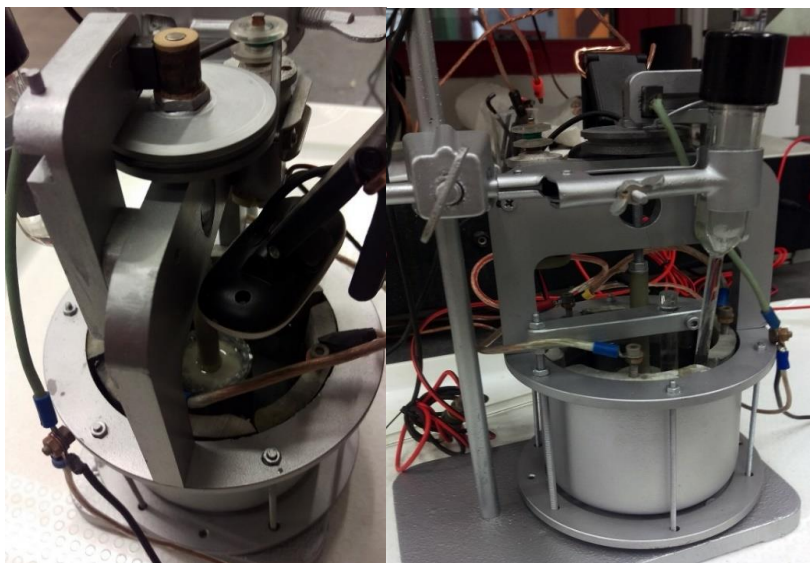
A témában számos újdonságtartalmú eredmény született, melyek megalapozzák a különböző összetételű ónalapú hulladékfémek híg sósavas elektrolízissel végzett hatékony raffinálását, tiszta ón kinyerését egy speciálisan erre a célra kifejlesztett elektrolizáló berendezésben. A kifejlesztett módszer számos olyan nehézséget (rendezetlen kristályszerkezet növekedés, automatizálható működés, oldat homogenizálás) megoldott, amelyek korábban gátolták az alkalmazást. .

2. KUTATÓMUNKA FŐ KÍSÉRLETI RENDSZEREI

Az ón elektrolízis folyamatainak a vizsgálata a hagyományos eszközökkel számos nehézség miatt nehezen értelmezhető és kevésbé reprodukálható eredményeket adott. Így alapvető feladat volt egy megbízhatóan működő, modern digitális technikát alkalmazó és reprodukálható eredményeket nyújtó mérőrendszer kifejlesztése, mind a hosszabb távú elektrolízises, mind pedig a megfelelő sebességű potenciodynamikus vizsgálatok számára. A kísérletekhez kifejlesztett fő egységeket ebben a fejezetben mutatom be.

2.1 A folyamatos elektrolízist biztosító kísérleti cella fejlesztése

A hosszabb időtávú folyamatos működés esetében fontos volt a hagyományos síkfelületű katódon tapasztalható rendezetlen és az élekre koncentrálnódó leválást kiküszöbölni egy közel állandó katódfelületet biztosító megoldással. Ezért terveztem meg és kari együttműködésben viteleztem ki a forgó katóddal és a katódfelületet folyamatosan tömörítő mechanizmussal, valamint a hengeres cella oldalfala mentén körben elhelyezett gyűrűs anóddal működő elektrolizáló rendszert, melyet az 1. ábra mutatja be.

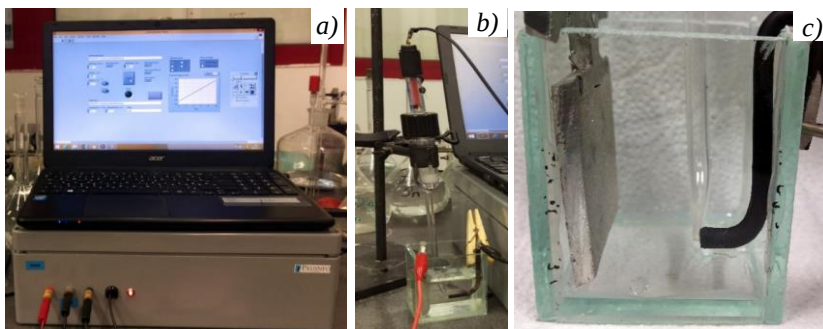


1. ábra Az ón elektrolitikus raffináló elektrolízisének vizsgálatára épített folyamatos katódtömörítést biztosító forgókatódos hengeres cella.

A forgó katódos rendszerben a vertikális koncentrációváltozás az oldatban csökkenthető, valamint a katódfelület egyenletes tömörítésével az árameloszlás vertikálisan is homogenizálható.

2.2. A potenciodinamikus és galvanosztatikuss vizsgáló rendszerek

Az elektródfolyamatok vizsgálatára a klasszikus voltammetriás elrendezést alkalmaztam. A mérőcella az ón munkaelektrod mellett egy szintén ón ellen-elektrodot és egy telített kalomel referencia elektrodot tartalmazott. Az ón kloridos közegből történő katódos leválása esetében nehezíti a folyamatok értékelését a durva dendrites, illetve tús elektro-kristályosodás. A katódosan polarizált felület gyors durvulása miatt a munkaelektrod és a referencia elektrod között beállított potenciálhoz egyre nagyobb áram tartozhat. Ezért csak egy megfelelően gyors áramfelfutást biztosítani képes „nagy teljsítményű” potenciosztát felelhet meg az ón-kloridos közegben végzett potenciodinamikus mérésekre. Ezt a célt figyelembe véve került kifejlesztésre a 2. ábrán látható elektronikus rendszer, valamint az hozzá tartozó mérőcella.



2. ábra A potenciosztát és adatgyűjtő kísérleti rendszer (a), a mérés összeállított cella (b), és három elektródás mérőcella közelről (c)

A bemutatott elrendezés képes volt biztosítani gyorsan durvuló elektródfelülettel is a programszerű potenciálnövelést, valamint a nagy adatgyűjtési sebességet.

Az elektrolit ónkoncentrációjának vizsgálatához 0, 0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,25, 0,5, 0,63, 0,75 és 1 mol/dm³ Sn(II) és 1 mol/dm³ HCl összetételű oldatokat készítettem, a vizsgálatokhoz felhasznált ötvözet típusokat az 1. táblázat mutatja be.

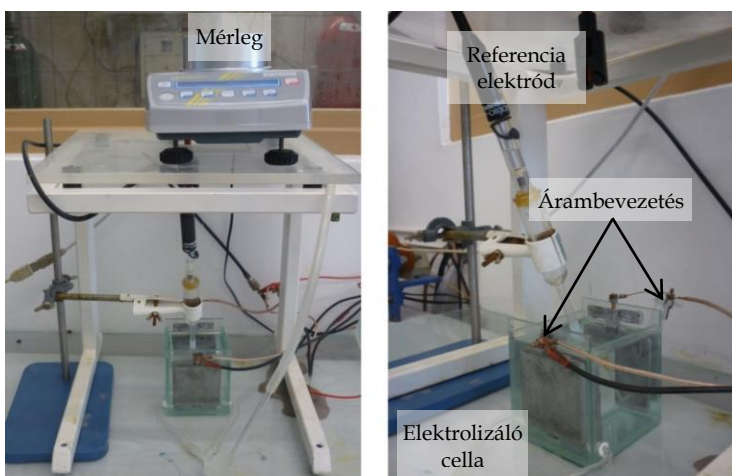
1. táblázat Az anódos oldódás vizsgálatára felhasznált ötvözetek

Azonosító	Alkotóelemek, m/m%										
	Ag	Al	Bi	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Sn 999	0,009	<0,01	<0,005	0,0001	0,003	0,004	0,0005	0,0017	0,0025	0,003	99,97
SnAg3Cu9	2,83	0,01	0,004	0,0001	9,04	0,011	0,0038	0,001	0,0017	0,008	86,40
SnAg3	3,34	0,02	<0,005	0,0001	0,152	0,02	0,0014	<0,002	0,0054	0,007	96,26
SnAg2Pb18	2,26	<0,01	0,211	0,0001	0,129	0,002	0,0100	17,81	0,081	0,002	79,48

2.3 Az in-situ elektródtömeg változásának regisztrálása

A folyamatos tömegmérésre egy KERN KB-240-N típusú 0,001 g érzékenységgű alsó erőmérő cellával felszerelt mérleget használtam. Az erőmérő cellához került felfüggesztésre a mérni kívánt elektróda. Az oldat felhajtóerejét a közvetlenül mutatott tömeg értékének az oldat összetételének a függvényében előre meghatározott sűrűség függvény alapján figyelembe vettem. A kísérletek esetén a viszonylag rövid, 5 perces kísérletek biztosították, hogy a cella alsó térrészében ne alakulhasson ki jelentősen megnövekedett ónkoncentrációjú réteg. A számítógépes adatgyűjtő rendszer regisztrálta a mérlegtől érkező adatokat, a cellán átfolyó áram erősségét, a

cellafeszültséget, valamint a kalomel referencia elektród és az anód vagy katód közötti potenciál-különbséget az elektrolízis közben. A 3. ábra a kialakított mérőrendszert mutatja be, ahol az elektród mérleghez függesztését biztosító hagyományos elrendezésű cellát használtam. Az érzékeny tömegmérés miatt a cellában keverést nem lehetett alkalmazni. Az „in-situ” tömegméréshez egy erre a célra kialakított fémkokillába öntött elektródokat használtam. Az elektródok homloklapfelülete 6X6 cm volt, az anód esetében 15 mm, a katód esetében pedig 7 mm vastagsággal. Az effektív anódfelület nagysága az elektrolízis során jelentősen nem változik. A katód esetében, viszont a folyamatos tömegmérés nem tette lehetővé a rendezetlen kristályokkal eldurvuló felület folyamatos tömörítését, így az elektrolízis idejét igyekeztem az információ nyeréséhez szükséges minimális hosszúságúnak megválasztani.



3. ábra Az in situ folyamatos elektródtömeg mérésre alkalmas rendszer

Az elektrolizáló kád üvegből készült saját kivitelezésben, térfogata 450 cm³. A kísérletek elvégzésére felhasznált oldatok szobahőmérsékletűek voltak (25 °C) minden esetben. Az oldat felhajtóerejét a közvetlenül mutatott tömeg értékének a korrekciójánál figyelembe vettem. A korrekció érdekében egy kalibrációs sorozatot hoztam létre az oldat összetétele és a sűrűsége közötti összefüggés megállapítására az alkalmazni kívánt tartományra vonatkozóan.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A korábbi kutatások megmutatták az eljárás lehetőségét. A hagyományos eszközökkel és berendezésekkel alkalmazható módszerre is született megoldás, azonban az anódos oldódási és katódos leválási folyamatainak maradtak a gyakorlat számára fontos, de elméletileg nem értelmezett vonatkozásai. A fő elektrolízis paraméterek hatásai sem voltak kielégítő pontossággal ismertek, hiszen a zavaró faktorok sok esetben bizonytalanná tették az értelmezéseket. Jelen doktori kutatási program célja alapvetően ezeknek a hiányosságoknak a pótlása és a sósavas közegű elektrolitos ónraffinálás elektródfolyamatainak a pontosabb feltárása volt. Ehhez az irodalom és a folyamatok elméleti hátterének a részletesebb tanulmányozása után új vizsgáló és kísérleti eszközök kifejlesztésére volt szükség. Ezeket felhasználva részletesen kellett vizsgálni az anód és a katód reakcióit, valamint a rendszer hosszabb távú működésének a jellemzőit. Az átfogó vizsgálatok és kísérletek alapján új tudományos megállapításokra jutottam:

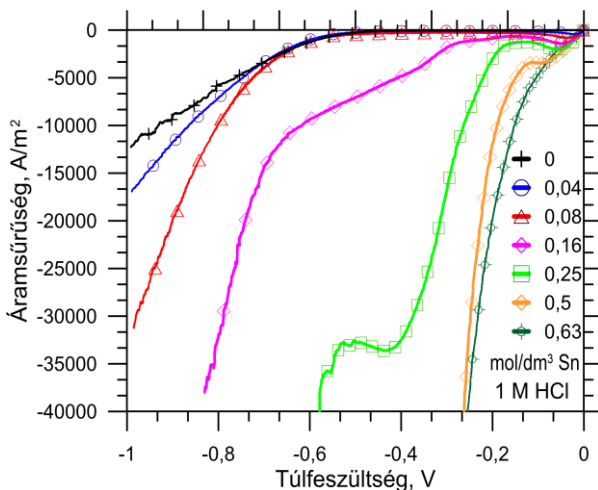
A kifejlesztett potenciodynamikus és galvanosztatikuss, mérőrendszerekkel minimalizáltam a zavaró tényezőket, így reprodukálhatóan vizsgálhattam a széles tartományban változtatott paramétereket. Így az egyszerűbb módon végzett korábbi vizsgálatok alapján alkotott képet az új és megbízható összefüggéseket mutató eredmények alapján részben át kellett értékelni és ki kellett egészíteni. A folyamatok anyagmérleg formában történő megfigyelését az elektródok tömegváltozását működés közben „in-situ” mérni képes mikromérleges és számítógépes regisztrálási rendszere tette lehetővé. A folyamatok potenciodynamikus, galvanosztatikuss, valamint mikromérleges vizsgálati eredményeinek az összessége alapján értelmeztem a fő faktorok (oldat összetétel, áramsűrűség, túlfeszültség, felületi jellemzők, koncentráció eloszlás és ion speciáció) hatásait.

A katódos folyamatok helyes értelmezése érdekében megvalósítottam a közel állandó felületi állapotot adó folyamatosan tömörített forgókatódos kísérleti elektrolízis berendezést. Ezzel a rendszerrel nemcsak rövidtávú, hanem hosszú időtartamú galvanosztatikuss kísérleteket is lehetett reprodukálható eredményekre jutni. Hosszabb távú elektrolízises kísérletek alapján értékeltem a gyakorlati megvalósításnál várható működési jellemzőket és a kapható termékeket. Műszeres analitikai vizsgálatokkal jellemeztem a katódon leválasztott fő termék mellett az anódon képződő iszapot is, amelyben koncentrálnak az ónnál nemesebb ötvözőelemek. A hosszú távú kísérletek eredményei lehetőséget adtak a kifejlesztett módszer megvalósításánál tervezhető hatékonysági és fajlagos energiafogyasztási jellemzőket is.

1. Az ón katódos leválásának a **polarizációs görbéje** nem határozható meg olyan hagyományos potenciosztátokkal, amelyek a katódosan polarizált munkaelektrod felületén **leváló rendezetlen dendritekből gyorsan kialakuló laza szerkezetből adódó gyorsan változó valós felületet** nem képesek a program szerint növelt potenciálnak megfelelő árammal ellátni. A kifejlesztett különlegesen **gyors reakcióidejű** számítógépes vezérléssel és **folyamatos polarizációval** működő rendszer azonban alkalmas áram-potenciál karakterisztika meghatározására a **határáram beálltáig, illetve ezt követően is.**

2. A katódos **polarizációs görbék** kezdeti reguláris szakasza csak **0,6 M feletti Sn(II) koncentrációk** esetén mutatja a várt **exponenciális jelleget** **1 M sósavtartalmú oldatokban.** A felület menti **ónkoncentráció csökkenése** miatt a 0,6 M Sn(II) koncentráció **alatti tartományban gyorsan kialakul az ónkoncentrációtól függő értékű határáram.** A határáramot a $\sim -0,6$ V túlfeszültségnek megfelelő potenciálon intenzíven induló **hidrogénfejlődés oldja fel.** A hidrogénleválás polarizációs görbéjének a meredeksége az oldat óntartalmával nő, amit a felületnek az ón együtt-leválásával kapcsolatos durvulása okoz.

A hivatkozott katódos polarizációs görbéket a 4. ábra mutatja be illusztrációként.

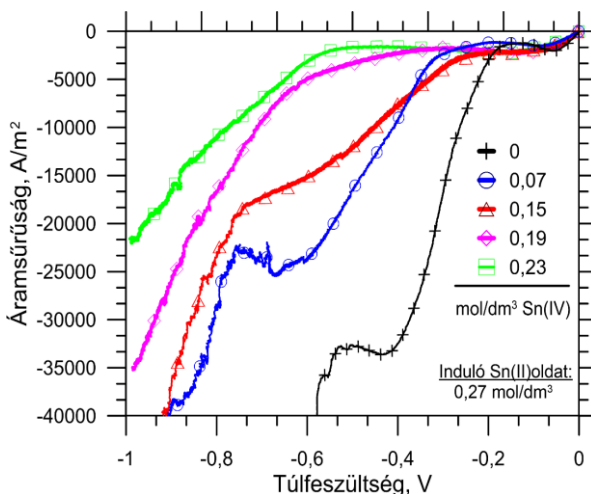


4. ábra Különböző ónkoncentrációjú oldatok katódos polarizációs görbéi széles tartományban

3. Friss ón elektródfelület esetén a **rézszennyezett ón-klorid – HCl** oldatokban a polarizációs görbék **kezdeti szakasza** a hidrogénleválás megindulásáig **azonos jellegű** a tiszta ón oldatokéval. Azonban nagyobb katódos polarizáció mellett, a **hidrogénleválás intenzitása a rézkoncentráció növekedésével jelentősen csökken**, ami jelzi, hogy a **réz együtt-leválása gátolja a nagyobb ón dendritek kialakulását** a katód felületén. Ez megjelenik a katód elstötédésében is.

4. A potenciodinamikus eredmények igazolják, hogy az **Sn(IV) ionok** nem vesznek részt a katódos folyamatban számottevően és közvetlenül. Az összes ónkoncentráción belül az Sn(IV) arányának az oxidálószerrel történő növelése csak az **Sn(II) koncentrációnak a csökkenésének megfelelő hatással** van a **katódos polarizációs** görbékre. A katódos folyamatokban az **Sn(II) állapotú ionok és a hidrogénionok a meghatározóak**. Az **Sn(IV) ionok redukciója** számszerűen csak kb. az Sn(IV) ionok arányának a huszadrészt jelentő arányú növekedést jelent azonos Sn(II) koncentrációjú, de mellette Sn(IV) komponenst nem tartalmazó oldatokban.

Az Sn(IV) ionok hatását bemutató polarizációs görbék az 5. ábra ad illusztrációt.

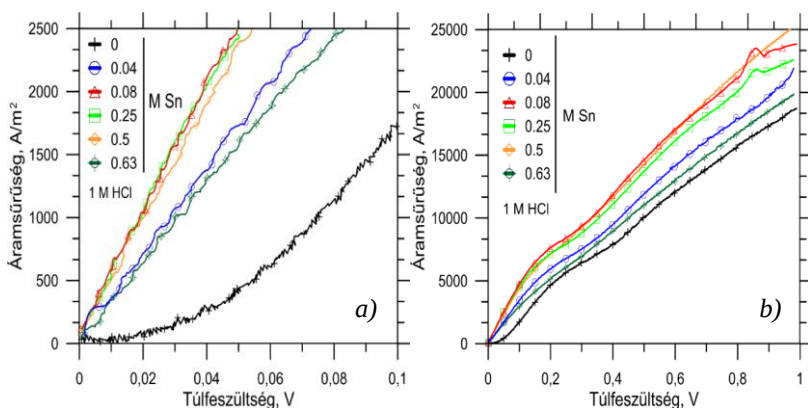


5. ábra Állandó összes ónkoncentráció mellett az $Sn(IV)$ tartalom hatása a katódos folyamatra

5. Tiszta ón elektróddal, 1 M HCl és 0,08 - 0,5 mol/dm³ $Sn(II)$ oldatokban növelve az **anódos túlfeszültséget**, igen **nagy** (akár 10000 A/cm²

feletti) áramsűrűségek érhetőek el anélkül, hogy gátoltá válna az oldódás. Az anódos áramsűrűség nő az Sn(II) oldott kémiai mennyiségét a HCl kémiai mennyiségének a feléig emelve, ameddig legalább neutrális komplexeként lehet oldatban az ón. Az anionos komplexek töltésének és arányának a csökkenése az anód transzportfolyamatainak kedvez. Azonban az ónkoncentráció további növelése, a szabad kloridionok relatív mennyiségének a túlzott csökkenésével már kevésbé stabil, kevésbé oldható (kationos) ón-komplexek jelennek meg – részleges kristályosodási jelenséget és ezáltal ismét az anódos transzport folyamatok zavarát okozva – így csökkentve az ón oldódási hajlamát.

6. Az anódos irányú polarizációs görbék kezdeti szakaszán egy részleges telítődés lép fel, ami összefüggésben van az Sn(II)/Sn(IV) stabilitási átmenettel. Az anódos polarizációs görbén látható inflexiót követő ismét meredekebb emelkedés az anódon megkezdődő növekvő arányú Sn(IV) formában történő oldódást jelzi. A kb. 0,7 V túlfeszültségen jelentkező második inflexió pont pedig egy újabb jelenségből, az anód részbeni passziválódásából adódhat. Nagy potenciál (~0,5 V) és kis HCl (< 1M), valamint Sn (<0,08 M) átlagos koncentrációk mellett egy fehér réteg jelenik meg az anód felületén, ami azonban a program lefutásakor azonnal eltűnik. Ezt a lokális koncentrációváltozások nyomán fellépő ón-vegyület kiválás okozza. Az anódos irányú polarizációs görbékre a 6. ábra mutat jellemző illusztrációt.

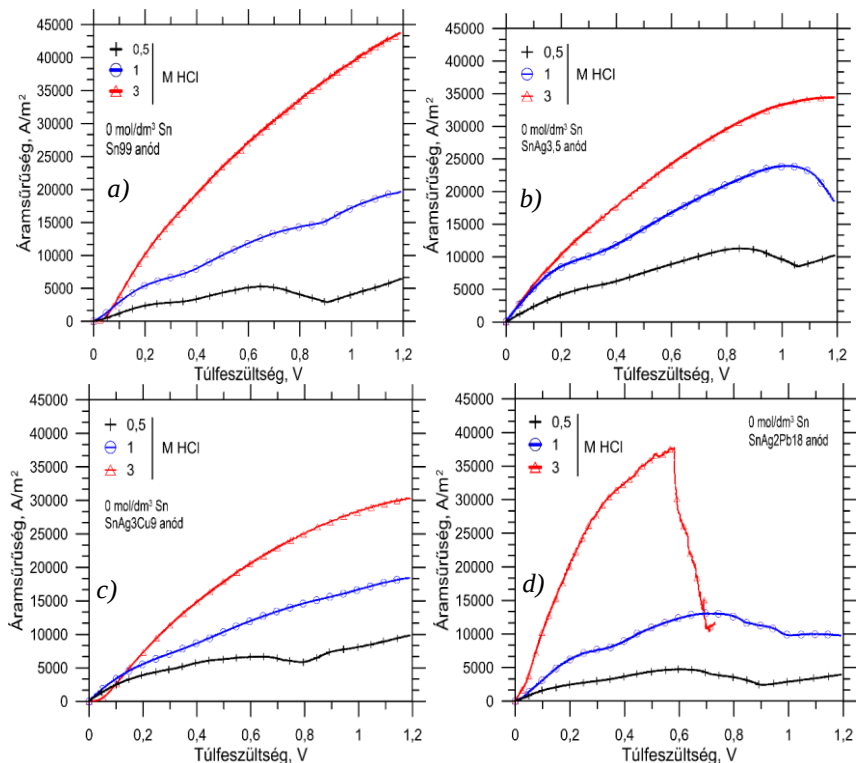


6. ábra Különböző Sn(II) koncentrációjú oldatok anódos polarizációs görbéi, az a) 0.1 V-ig terjedő, valamint az b) 1 V-ig terjedő túlfeszültség tartományokban

7. Adott anódos túlfeszültség mellett, a HCl koncentráció növelésével erősen nő a kapott áramsűrűség, különböző anódotvözetek esetén is. A különböző ónotvözetek esetén a gyakorlatban hasznos áramsűrűség

tartományon belül ($< 1000 \text{ A/m}^2$) kialakuló anódos polarizációs jellemzők nem térnek el a jelentős mértékben. Azonban egyes ötvözetek polarizációs görbéinek a **nagyobb túlfeszültségek tartományában az Sn(IV)/Sn(II) stabilitási határhoz köthető inflexiós pontjai eltolódnak.**

A sósav koncentráció hatását a különböző önötvözetek alkalmazásakor mért polarizációs görbéket a 7. ábra mutatja be illusztrációként.

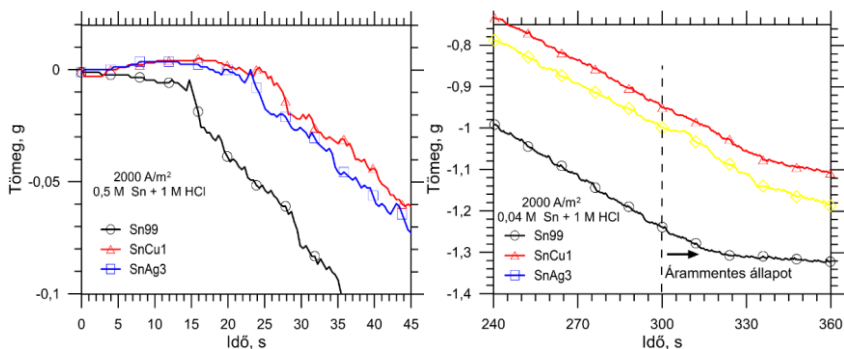


7. ábra Eltérő elemi összetételű anódok polarizációja $0 \text{ g/dm}^3 \text{ Sn}$ és különböző HCl koncentrációk esetén (a- Sn999; b- SnAg3,5; c – SnAg3Cu9; d – SnAg2Pb18)

8. Az **in-situ tömeg regisztráláson** alapuló kísérletek bizonyították, hogy az áram be- illetve lekapcsolását követően (4-5 másodperc) **nem indulnak meg, illetve nem állnak meg azonnal az elektródfolyamatok.** Az elektród kezdetben „kondenzátorként” viselkedik, ami a kettősréteg kialakulását jelzi. A cella ilyen integráló jellegű viselkedése miatt **tompul a nagy frekvenciájú szaggatott vagy periodikusan irányváltott (PCR) áramnak az elektro-kristályosodás jellegére gyakorolt hatása,** hiszen a

rendszer tranziens ideje több másodperben mérhető. Ezért nem lehet hatékony a mikro-impulzusos, illetve a nagy frekvenciájú PCR áram alkalmazása által a katódosan leválasztott ón kristályok szerkezeti finomítása. Ezt korábbi kísérletek sikertelensége is igazolja.

Az „in-situ” tömegmérésen alapuló kísérletek esetén tapasztalt jelenséget a 8. ábra illusztrálja.



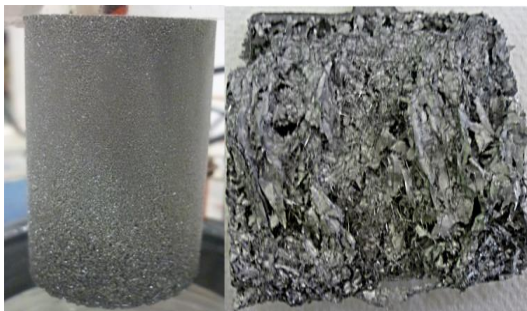
8. ábra Az elektrolízis a) indulásakor és b) az áram kikapcsolását követő időszak tömegváltozása

9. A függőleges tengelyű központi **forgó katóddal** felszerelt cella esetében, a hengersizmetrikus kialakításának köszönhetően, az **árameloszlás egyenletes**. Továbbá, az elektród viszonylag lassú forgó mozgása is gyakorlatilag biztosítja az elektroditoldat homogenitását. A levált réteg vastagsága és felületi minősége a magasság mentén is **közel állandó**.

10. Az állandó katódfelület megvalósítható a forgó katódhenger palástjával párhuzamosan elhelyezett és a felületre szabályozott nyomást gyakorló tömörítő rúddal. A levált kristályok tökéletesen besimíthatók hosszú elektrolízis folyamán is a katód felületébe. Így a forgókatódos rendszer, az alkalmazott tömörítéssel a **fő zavaró tényezőket kiküszöbölve**, jobb referenciát ad az elektrolízis paramétereinek a hatására. Ugyanakkor a hidrogén leválása jelentős lehet a folyamatosan egyenletes és simított katódfelület kisebb valódi területe miatt a hagyományos, dendrites katódok esetében optimálisnak ítélt ónkonzentráció mellett. A **folyamatos kristálytömörítést alkalmazó forgó katóddal** működő cella esetében a **viszonylag kicsi ($250 \sim 500 \text{ A/m}^2$) katódos áramsűrűségek és a $0,25 \sim 0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Sn(II)}$ a legkedvezőbbek** a stabilitást is biztosító **1 M HCl** koncentráció háttér mellett.

A 9. ábra szemlélteti a hagyományos és forgó katóddal működő cellák esetében termelt katódfém morfológiát, mely nemcsak a cella zavartalan

működése szempontjából, hanem a későbbi olvasztási műveletnél is előnyösebben.

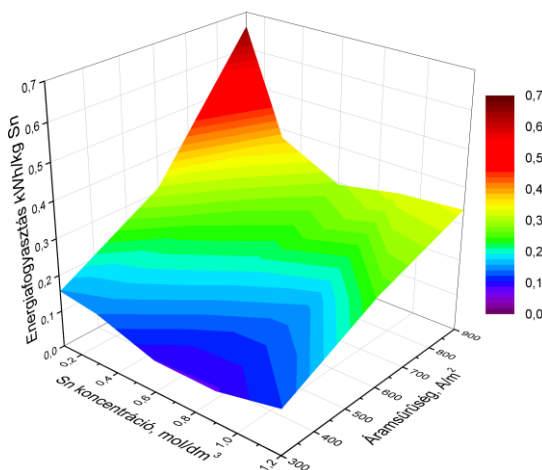


9. ábra A forgó (a) és a hagyományos (b) katóddal termelt fém makroszerkezete (1000 A/m² névleges áramsűrűség, 1 M HCl, 0,08 M Sn)

11. A kifejlesztett forgókatódos cellával az elektrolitos ónraffinálás fajlagos elektromos energiaigényét elsősorban az áramsűrűség növelése emeli. A fajlagos energiafogyasztás szempontjából **legkedvezőbb beállítással elérhető a csupán kb. 0,3 KWh/kg Sn a fajlagos elektromos energiaigény.**

A legkisebb energiafelhasználás a 0,5 mol/dm³ Sn tartalmú és viszonylag kis áramsűrűségek alkalmazása során jelentkezik.

A cella hatékonyságát az eredményekből készített diagramot a 10. ábra szemlélteti.



10. ábra A forgó katóddal működő rendszer fajlagos energiafelhasználása

12. . Alapvetően az **anódon** kialakuló **potenciál** határozza meg az **oldódási folyamatot** és a keletkező **ionok jellemzőit**. Az anód potenciálja még galvanosztatisztikus üzemmódban is növekedhet, hiszen a felület állapota, valamint az ott folyamatosan képződő és **vastagodó iszapréteg** az oldódás, illetve az oldott ionok transzportjának a körülményeit megváltoztathatja. Hosszabb elektrolízis során ezért fontos az anód **potenciál korlátozó szabályozása**. Ezzel összefüggésben szükséges az anódiszap rendszeres eltávolítása. Iszaprétegre azonban szükség van az Sn(IV) kontakt redukcióját biztosító diszpergált ón jelenlétének a biztosítására, ami az eredő Sn(II) formájú anódos oldódást biztosíthatja nagyobb potenciálokon is. Így nagyobb mértékben **el lehet kerülni** az ón **Sn(IV) formában** történő oldódását, ami az oldat stabilitását, az anódos és a katódos folyamatok hatásfokát is veszélyeztetné.

13. Az **öntött anód szövetszerkezetére**, az **intermetallikus fázisok mennyiségére** jelentős hatással van az olvadátnak a formába öntésénél alkalmazott hűtési sebesség. A speciális vízhűtésű acélkokillában kialakított **gyors hűtés (2- 3 °C/s)** esetén a kiváló intermetallikus fázisok mennyiségének csökkenésével az iszap mennyisége kevesebb, és ebben az ezüst és réz elemi formában marad vissza nagyrészt. Az ilyen anód **kisebb túlfeszültségeken oldódik**, valamint **kisebb** a keletkező iszap **óntartalma**, mivel kisebb az intermetallikus fázisok mennyisége. Továbbá, a viszonylag homogénebb kristályrács oldódásakor kevésbé jellemző a szemcsék kipergése. Az ilyen anódiszap későbbi hidrometallurgiai feldolgozása is kedvezőbb.

4. AZ ÉRTEKEZÉS TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEINEK JELENTŐSÉGE ÉS HASZNOSÍTÁSUK LEHETŐSÉGEI

Gyakorlati szempontból is fontos volt bizonyítani, hogy az ón elektródon kialakuló anódos és katódos folyamatok stabilizálhatóak a sósavas közegben, amennyiben a meghatározó ionok megfelelő ütemű transzportja biztosított. Az ón ionok lassú transzportját a potenciodynamikus eredmények igazolták. A polarizációs görbék felfedték a katódos leválás különböző rezsimjeit. A folyamatosan növelt túlfeszültség mellett ezek a lokális ionkoncentráció által táplált kezdeti növekedés, majd az ezt követő és az iontranszport sebessége által megszabott határáram szakasza, továbbá, a dendrites leválás miatti felületmódosulás következtében újra induló katódos áram növekedése. A hidrogén leválásának a feltételei a kis óntartalmú oldatokban hamar megteremtődhet, amit nemcsak a potenciodynamikus, hanem a rövid- és hosszú távú galvanosztatikus kísérletek is megmutattak.

Az anódos irányú potenciodynamikus vizsgálatok, valamint a rövid távú galvanosztatikus kísérletek jó alapot adtak az anódos oldódás mechanizmusának a megállapításához. A cella egész működése szempontjából alapvető jelentősége van az adott anódos áramsűrűséget kialakító túlfeszültségnek. Nagyobb anódpotenciálokra előtérbe kerülhet az Sn(IV) ionokat adó anódos reakció. Ez veszélyezteti az oldat stabilitását és – ha az Sn(IV) ionok a katód felületéhez kerülnek – rontja a katódos folyamat hatékonyságát. A hosszú távú galvanosztatikus kísérletek azonban megmutatták, hogy az anódon primeren keletkező Sn(IV) ionok az anódiszap finoman diszpergált fém szemcséivel reagálva végül Sn(II) alakban juthatnak el a katódhoz, amit a külső levegő oxidáló hatása kissé torzíthat. Az ónkoncentrációnak mind a katód, mind pedig az anód folyamatai tekintetében fontos szerepe van. A kifejlesztett folyamatos felületi tömörítésű forgókatód áramhatásfoka a 0,25 – 0,5 M Sn koncentráció esetén a legnagyobb - az oldat stabilitását már biztosító és - általában alkalmazott 1M HCl háttér mellett, de ez a koncentráció kedvező az anód oldódási folyamataira is. A nagyobb ón koncentráció gátolja az anódos oldódást, részben az oldat nagy oldott fémion tartalma, másrésztől a szabad komplexképző kloridionok koncentrációjának csökkenésével. A túl kicsi és a túl nagy ónkoncentráció tehát mindkét elektród esetében kedvezőtlen.

Sikerült kimutatni az elektrolitoldat réztartalmának a káros hatását, ami nemcsak a tisztítási hatásfok romlásában nyilvánul meg, hanem a katódos fémleválás jellemzőit is megváltoztatja. A fémes ón redukáló hatása miatt a katódon akár árammentes állapotban is megjelenhet a réz. A réz alapvetően visszamarad az anódiszapban vagy oldatlanul, vagy pedig primer oldódás után az iszap fémszemcséin cementálódva. Az anódiszapnak tehát nemcsak az Sn(IV), hanem a Cu(II) ionok redukációjában is fontos szerepe van, ezért

megfelelő állapotban biztosítani kell az anód felületén. Túl vastag iszapréteg azonban az anódpotenciált annyira megemelheti, hogy dominánssá válhat az Sn(IV) ionok keletkezése a réz oldódása mellett. Ekkor az anódiszap fémtartalma erősebben elfogyhat és az Sn(IV), valamint a Cu(II) ionok eljuthatnak a katód felületére. Ennek elkerülésére az ön elektrolitos raffinálása során az anód megfelelő működését szabályozott potenciállal és megfelelő anódiszap réteggel biztosítani szükséges.

A sósav koncentrációja viszonylag kis mértékben hat a folyamatokra, amennyiben az eléri az oldat stabilitását biztosító 1 mol/dm^3 értéket. A nagyobb sósav koncentráció ugyan kis mértékben növeli az anódos áramot, azonban a katódon növekvő mértékű hidrogénleválást okozhat. Forgó katóddal a $0,25\text{--}0,5 \text{ mol/dm}^3$ ön és 1 mol/dm^3 sósav koncentráció ajánlható, amely az anód és katód elektródfolyamatai szempontjából is megfelelő. Azonban, különösen nagyobb öntartalmú oldatok esetén biztosítani kell a katód folyamatos tömörítését a laza szerkezetű dendrites leválás miatt.

A technikai tisztaságú önnel szemben a réz és ezüst tartalmú öntvözetek anódos oldódása nem jelent kedvezőtlenebb feltételeket. A kristályrácsban megjelenő idegen atomok akár növelhetik az anód oldódási hajlamát. A kis anódpotenciál értékek kedvezően hatnak az anódos folyamatokra, és egy viszonylag rézben és ezüstben koncentrált anódiszapot eredményeznek. Az ólom, kisebb anódpotenciálok esetén nem gátolja az ön oldódását.

Az olvadék formába öntésekor kialakuló szövetszerkezetnek is nagy jelentősége van az anódos folyamatokra. A kis anódpotenciálok esetében egy egyensúlyi szerkezetű anód anyagban a kristálytanilag kedvező irányok intenzívebb oldódási reakciói miatt erősen bemaródások és hasadékok képződnek, ami nagyobb mennyiségű fémcsiszolást okozza a mátrixból. A lassan hűtött anódfém mikro-szerkezetében nagy arányban jelentkeznek az ötvözőkkel alkotott intermetallikus vegyületek, amelyek szintén hajlamosak kiperegve az anódiszapba kerülni. A vízhűtésű kokillában kristályosított anódok esetén viszont homogénebb a kapott szövetszerkezet és az oldódás egyenletesebb, valamint kisebb mértékű iszapképződéssel jár. Ez lehetővé teszi a nemesfém ötvözők hatékonyabb koncentrációját is az anódon képződő melléktermékben.

A kutatás eredményei alapján megállapíthatóvá váltak a sósavas közegű ön elektrolitos raffinálás megvalósítását szolgáló kedvező feltételek, valamint a fontosabb hatások jelentősége. A folyamatok tisztázásával, biztonsággal üzemeltethetővé vált a módszer. A hosszú időtávú elektrolitos raffináló kísérletekkel megállapítottam a módszer zavartalan működéséhez szükséges feltételeket és ennek az energetikai és minőségi jellemzőit. Az eljárás – értékes - melléktermékeként keletkező anódiszap minőségére vonatkozó vizsgálatok eredményei a javasolt módszernek a nyersanyag teljes feldolgozhatóságára való alkalmasságát mutatják.

5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓK

1. Kulcsár T., Tóth, G. B., Kékesi, T.: Complex evaluation and development of electrolytic tin refining in acid chloride media for processing tin-based scrap from lead-free soldering, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, pp. 228-237.,2016.
2. Kulcsár T., Dobó Zs., Kékesi T., The Effect of Tin Concentration on the Electrode Processes of Tin Electro-Refining in HCl Solutions, MultiScience - XXX. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, pp. B5. 12 p., 2016.
3. Kulcsár T, Kékesi T., Az ónraffinálás optimalizálása forgó katódos elektrolizáló cellában sósavas oldatokban végzett potenciodinamikus és galvanosztikus módszerekkel, XVIII. Nemzetközi Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia, Brasso, pp. 235., 2016.
4. Kulcsár T., Kékesi T., Investigation and characterization of the anodic and cathodic processes of tin and Sn-Ag-Cu alloys in HCl solutions, Material Science and Engineering, 40, pp. 75-87., 2015
5. Kulcsár T., Kékesi, T.: Nagytisztaságú ón előállításának lehetősége forrasztási ónhulladékból vizes közegű speciális elektrolizáló rendszerben, XVII. Nemzetközi Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia, Deva, 55-60. 2015.
6. Harangi Z., Kulcsár, T., Kékesi, T.: Hydrometallurgical Processing of Anode Slimes Obtained from the Electrolytical Refining of Soldering Scrap, Materials Science and Engineering, 40, pp64-74.,2015.
7. Kulcsár T.: Sósavas oldatokban folyamatos tömegméréssel felszerelt álló elektródokkal, valamint forgó katóddal végzett ónraffinálás folyamatainak meghatározása, Diplomamunka, Metallurgiai Intézet, 2014.
8. Kulcsár T., Kékesi T., Az elektrolitos ónraffinálás kísérleti vizsgálata és az elektród folyamatok értékelése, BKL-KOHÁSZAT 147:(2) pp. 47-52. 2014.
9. Kulcsár T., Dobó, Zs., Kékesi, T.: The Effect of Micro-impulse Current on the Morphology of Tin Electrodeposited from Chloride Solutions. Material Science Forum, p. 294-303.,2013.
10. Kékesi, T., Rimaszéki, G., Dobó, Zs., Kulcsár, T., Programozott katódtömörítéssel és áramvezérléssel működő berendezés forrasztási ónhulladék elektrolitos raffinálására és eljárás ennek megvalósítására. Lajstromszám: 229836, 2014.