

الکترووینینگ نیکل از محلول سولفاتی رقیق

محمدحسن بخشی و علیرضا ذاکری*

آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای نوین استخراج فلزات، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی،

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۰۶)

چکیده - الکترووینینگ یکی از روش‌های بازیابی نیکل از محلول‌های حاصل از فروشویی ماده اولیه نیکل‌دار است. در فرایند صنعتی، غلظت نیکل در الکترولیت به‌طور معمول بالاتر از ۸۰ گرم بر لیتر است. این در حالی است که عیار بیشتر محلول‌های حاصل از فرآوری مواد ثانویه نیکل‌دار بسیار کمتر است و این موضوع، الکترووینینگ چنین محلول‌هایی را با دشواری روبه‌رو می‌سازد. در پژوهش حاضر، الکترووینینگ نیکل از محلول سولفاتی حاوی ۳۰ گرم بر لیتر نیکل با انتخاب سه متغیر چگالی جریان، دما و غلظت اسید بوریک مورد آزمایش قرار گرفته و تأثیر این سه عامل بر دو ویژگی بازده جریان و کیفیت محصول کاتدی با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش تعیین شده است. از تجزیه و تحلیل آماری نتایج عوامل معنی‌دار مورد شناسایی قرار گرفت و مدل مناسب برای هر کدام از متغیرهای پاسخ به‌دست آمد. نتایج تحقیق، اثر متقابل دما - غلظت اسید بوریک و چگالی جریان - غلظت اسید بوریک را به‌صورت تأثیرات منفی آشکار کرد، به این معنی که بالا بردن دما و چگالی جریان تنها در غلظت‌های پایین اسید بوریک به بهبود بازده جریان و کیفیت رسوب منجر می‌شود. در نهایت، از بهینه‌سازی هم‌زمان دو پاسخ به کمک نمودار خطوط هم‌تراز بر هم نهاده، شرایط بهینه برای دستیابی به بازده جریان بالاتر از ۹۵ درصد و رسوب یکنواخت و ورقه‌ای به‌صورت چگالی جریان ۲-۲/۵ آمپر بر دسی‌مترمربع، دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد، و غلظت اسید بوریک ۱۰ گرم بر لیتر تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: الکترووینینگ نیکل، بازده جریان، کیفیت رسوب، طرح مرکب مرکزی، بهینه‌سازی چند گانه، نمودار خطوط هم‌تراز بر هم نهاده.

Electrowinning of Nickel from Dilute Sulfate Solution

M. H. Bakhshi and A. R. Zakeri *

Metal Extraction Research Laboratory, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract: *Electrowinning is one of the methods for recovery of nickel metal from pregnant leach solutions. In industrial practice, the Ni content in electrolytes is usually above 80 g/L. However, many nickel solutions obtained from processing of secondary nickel resources are much less concentrated and this makes the electrowinning of such solutions difficult. In the present study, Nickel electrowinning from 30 g/L sulfate solutions has been investigated and the effect of the parameters such as current density (CD), temperature (T) and boric acid concentration (BA) on the current efficiency and nickel deposit quality has been determined using a central composite design methodology. The statistical analysis of experimental results revealed the significant factors and a proper model was obtained for each response variable. The results revealed two important negative interaction effects of $T \times BA$ and $CD \times BA$ which means that increasing temperature and current density could result in a higher current efficiency and satisfactory Ni deposit quality only at lower boric acid concentrations. By using overlaid contour plot method for multiple response optimization, the optimum condition for attaining current efficiencies of >95% and a smooth*

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: zakeria@iust.ac.ir

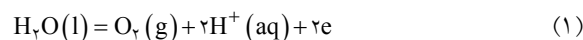
and compact Ni deposit quality was determined as $CD = 2-2.5 A/dm^2$, $T = 25-30 ^\circ C$, and $BA = 10 g/L$.

Keywords: Nickel electrowinning, Current efficiency, Deposit quality, Central composite design, Multiple response optimization, Overlaid contour plot.

۱- مقدمه

الکترووینینگ نیکل یکی از روش‌های معمول برای تهیه محصول نیکلی از محلول حاصل از فروشویی در فرایندهای هیدرومتالورژی است. این فرایند در هر دو محیط کلریدی و سولفاتی انجام می‌گیرد. گزارش شده است که الکترووینینگ نیکل در محیط سولفاتی، نسبت به محیط کلریدی برتری دارد، چرا که در حمام کلریدی روی آند گاز سمی کلر آزاد می‌شود و همچنین ورق نیکل رسوب داده شده تنش داخلی بالایی دارد. با وجود این برتری‌ها، رسوب نیکل از الکتروولیت سولفاتی در مقایسه با محیط کلریدی به شدت به pH حساس است. در محیط سولفاتی پتانسیل اضافی هیدروژن روی نیکل کم است، لذا یون‌های هیدروژن می‌توانند به سادگی به شکل گاز هیدروژن روی کاتد احیا شوند. احیای هیدروژن علاوه بر کاهش بازده جریان کاتدی، کیفیت سطحی رسوب را نیز به واسطه شکل‌گیری و حبس حباب‌های گاز تنزل می‌دهد. لذا برای غلبه بر این مشکلات لازم است با تمهیداتی پتانسیل اضافی هیدروژن روی نیکل را افزایش داد تا جلوی احیای هیدروژن گرفته شود. به علاوه، اگر خاصیت ترکندگی الکتروولیت به کمک مواد افزودنی بهبود پیدا کند، حباب‌های گاز هیدروژن سطح کاتد را راحت‌تر ترک می‌کنند [۱].

برای بالا بردن پتانسیل اضافی هیدروژن، باید غلظت یون هیدروژن را پایین نگاه داشت، لذا در الکترووینینگ نیکل pH حمام را معمولاً در بازه ۳ تا ۵ نگه می‌دارند [۲ و ۳]. اما مشکل اینجا است که بر آند، در نتیجه انجام واکنش آندی رابطه (۱) مدام یون هیدروژن تولید می‌شود:



به همین جهت لازم است که از رسیدن یون‌های هیدروژن به اطراف کاتد جلوگیری شود. برای این منظور می‌توان از غشا کمک گرفت. غشا بخش آندی و کاتدی حمام را از هم جدا می‌کند و اجازه عبور یون هیدروژن تولید شده در بخش آندی به بخش

کاتدی را نمی‌دهد. اما در صنعت، بیشتر از دیافراگم به‌عنوان جدا کننده استفاده می‌شود. دیافراگم کیسه‌ای از جنس پلی‌استر است که دور آند یا کاتد کشیده می‌شود [۲ و ۴] و تنها یک مانع فیزیکی ایجاد می‌کند. همچنین گاهی برای اعمال فشار هیدرواستاتیکی، سطح کاتولیت را مقداری بالاتر از سطح آنولیت نگه می‌دارند [۴]. عامل مهم دیگر در فرونشاندن نرخ احیای هیدروژن غلظت نیکل در محلول است. به‌طور کلی، با افزایش غلظت نیکل در الکتروولیت، شرایط در رقابت بین نیکل و هیدروژن به نفع احیای نیکل تغییر می‌کند و بازده جریان بهتر می‌شود. از این رو، در صنعت الکترووینینگ نیکل معمولاً از غلظت‌های حدود ۸۰ گرم بر لیتر به بالای نیکل استفاده می‌شود [۵]. اما بیشتر محلول‌های حاصل از فرآوری هیدرومتالورژی پسماندهای نیکل دار (نظیر کاتالیست‌های مستعمل) از عیارهای بسیار کمتری برخوردارند و این موضوع، الکترووینینگ چنین محلول‌هایی را با دشواری روبه‌رو می‌سازد.

گزارش‌های منتشر شده در خصوص الکترووینینگ نیکل از محلول‌های رقیق کم هستند. جدول (۱) خلاصه‌ای از شرایط الکترووینینگ در این گزارش‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، غلظت بهینه نیکل الکتروولیت در تمام این پژوهش‌ها ۴۰ گرم بر لیتر گزارش شده است. سایر گزارش‌ها اغلب الکتروولیت‌هایی با غلظت ۶۰ گرم بر لیتر و بالاتر را مورد آزمایش قرار داده‌اند. در مورد محلول‌های خیلی رقیق (زیر ۱۰ گرم بر لیتر) نیز اغلب روش‌های بازیابی متفاوتی (نظیر سنتز پودر نیکل) دنبال شده است [۶]. در تحقیق رن و همکاران [۷] افزایش غلظت نیکل الکتروولیت از ۲۰ تا ۴۰ گرم بر لیتر، در دمای محیط و pH اولیه ۵/۲ با اعمال چگالی جریان ۳ آمپر بر دسی‌مترمربع، منجر به افزایش بازده جریان از ۸/۸ به ۸/۹۰ درصد شده، در حالی که با افزایش غلظت نیکل به ۷۰ گرم بر لیتر، بازده جریان به ۹۴/۲ درصد افزایش یافته است. در

جدول ۱- خلاصه‌ای از شرایط بهینه الکترووینینگ نیکل از محلول‌های سولفاتی در گزارش‌های موجود

مرجع	[۷]	[۸]	[۱۶]	[۱۷]	[۱۸]
بازده جریان (درصد)	۹۵	۹۹	۷۱	۹۹	۹۹
pH	۶	*	۲/۵	۴	۵
چگالی جریان (آمپر بر دسی مترمربع)	۳	۰/۸	۳/۵	۴	۱
زمان (ساعت)	۲	*	*	۲	۱
دما (درجه سانتی‌گراد)	۴۶	*	۴۰	۳۰	*
سرعت هم‌زنی (دور بر دقیقه)	-	*	*	*	چرخش الکترولیت با پمپ
غلظت سولفات سدیم (گرم بر لیتر)	-	-	۱۵۰	۱۲	-
غلظت سدیم لاریل سولفات (گرم بر لیتر)	-	-	-	-	-
غلظت سدیم دودسیل (گرم بر لیتر)	-	۱۸۰	-	-	۱۰۰
غلظت اسید بوریک (گرم بر لیتر)	۴۰	۸	-	۱۲	۸
غلظت نیکل (گرم بر لیتر)	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
جنس کاتد	SS-۳۰۱	SS	SS-۳۱۶	SS	SS
جنس آند	تیتانیوم با پوشش RuO _۲	Pb	*	Pb-VSb	Pb

اسید بوریک باشد، در اثر تصاعد شدید هیدروژن در جوار کاتد، pH به صورت موضعی بالا رفته و زمینه تشکیل رسوب سبز رنگ هیدروکسید نیکل فراهم می‌شود و این امر توانایی تشکیل رسوب کاتدی نیکل را از میان می‌برد. از این رو، حضور این ماده برای جلوگیری از تولید هیدروکسید نیکل در کاتد ضروری است. از دیگر اثراتی که برای افزودنی اسید بوریک ذکر شده، اصلاح مورفولوژی محصول است [۱۰]. در پژوهش مندکاریان و همکاران [۸] بیان شده است که با افزایش غلظت این افزودنی، شکل رسوب از حالت پوسته‌ای به ورقه‌ای تغییر می‌کند. آنان مشکل افزایش این اسید را کاهش راندمان جریان در اثر کاهش pH عنوان کرده‌اند. در عین حال، در مقالات و گزارش‌های مورد بررسی در مورد میزان اسید بوریک و رابطه آن با سایر عوامل نظیر دما و چگالی جریان بحثی به میان نیامده و تنها روی تأثیر مثبت آن تأکید شده است.

به‌طور کلی در مورد شرایط الکترووینینگ نیکل از محلول سولفاتی با توجه به مطالب عنوان شده در بالا می‌توان نتیجه گرفت که غلظت بالای نیکل تضمین کننده بازده جریان بالا و کیفیت سطحی مناسب برای محصول کاتدی است. در مورد

پژوهش مندکاریان و همکاران [۸] نیز تأثیر مثبت افزایش بازده جریان با افزایش غلظت نیکل به دلیل بهبود شرایط سینتیکی احیای نیکل در مقایسه با هیدروژن گزارش شده است؛ اما بحث دیگری که توسط این محققان مطرح شده، بهبود مورفولوژی رسوب در اثر افزایش غلظت نیکل است که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۶۰ گرم بر لیتر، رسوب از حالت پوسته‌ای به حالت ورقه‌ای تغییر کرده است.

استفاده از اسید بوریک در محلول الکترووینینگ نیکل به‌عنوان بافر امری متداول است [۲] و در اکثر مقالات مورد بررسی نیز استفاده از این ماده گزارش شده است. در پژوهش جینگ و همکاران [۱] نتیجه شده است که با افزایش مقدار اسید بوریک از ۶ تا ۱۴ گرم بر لیتر در بازه pH ۳ تا ۴، سطح محصول کاتدی صیقلی‌تر و شفاف‌تر می‌شود. از سوی دیگر بیان شده است که اسید بوریک مانع از تصاعد گاز هیدروژن روی سطح کاتد شده و بازده جریان را نیز بهبود می‌بخشد. این عمل، ناشی از تشکیل یون بورات نیکل است که هم نقش بافری در محلول را ایفا می‌کند و هم مانع تصاعد هیدروژن می‌شود. گزارش‌ها [۳ و ۹] حاکی است که چنانچه الکترولیت فاقد

شرکت هچ آمریکا استفاده شد. همچنین برای تأمین جریان الکتریکی مورد نظر برای الکترووینینگ، دستگاه منبع تغذیه مستقیم مگاتک مدل MP-۳۰۰۵ ساخت تایوان با دقت ۰/۰۱ آمپر به کار گرفته شد.

بر اساس تجربیات اولیه، برای کنترل pH در حین الکترووینینگ، آزمایش‌های الکترووینینگ در شرایط ثابت غلظت نیکل ۳۰ گرم بر لیتر، pH اولیه ۶ و زمان ۱۵ دقیقه به انجام رسید. پیش از شروع هر آزمایش، سطح کاتد سنباده‌زنی (مش ۲۵۰۰) و چربی‌زدایی و جرم کاتد خشک اندازه‌گیری شد. پس از خاتمه هر آزمایش، کاتد با آب مقطر شسته شد و بعد از خشک شدن کامل، جرم کاتد و رسوب روی آن اندازه‌گیری و اختلاف جرم اول و آخر کار، به‌عنوان جرم نیکل کاتدی ثبت شد. بازده جریان به کمک رابطه (۲) محاسبه شد:

$$CE(\%) = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه Δm اختلاف جرم کاتد قبل و بعد از الکترووینینگ (معادل جرم نیکل رسوب کرده) (g)، z ظرفیت یون نیکل (+۲)، F ثابت فاراده، M جرم اتمی نیکل (گرم بر مول)، I شدت جریان اعمالی (A)، و t زمان (s) است.

طراحی آزمایش‌های این پژوهش بر مبنای متدولوژی رویه پاسخ^۱ و طرح مرکب مرکزی^۲ بوده است. این طرح درون خود، شامل یک طرح عاملی دو سطحی است که با تعدادی نقاط به اصطلاح «ستاره» تقویت می‌شود. به این ترتیب، این طرح هم توانایی انجام غربالگری به‌منظور تعیین میزان اثرگذاری عوامل مختلف را دارد، و هم اینکه انحنای پاسخ را (در صورت وجود) تشخیص می‌دهد و برای تعیین مدل رویه پاسخ روش کارآمدی است. برای تحقق اهداف این پژوهش، سه عامل دما، چگالی جریان و غلظت اسید بوریک به‌عنوان متغیر انتخاب شدند. برای اطمینان از چرخش‌پذیری^۳ طرح، فاصله نقاط ستاره از نقطه مرکزی با توجه به تعداد متغیرها ۱/۶۸ انتخاب شد. در جدول (۲) متغیرهای پژوهش حاضر و مقادیر مربوط به سطوح هر کدام معرفی شده است. طرح مورد استفاده در مجموع شامل ۱۴ آزمایش با ۵ نقطه مرکزی تکرار شده و در مجموع ۱۹

اثرات چگالی جریان و دما مشاهده شد که در برخی موارد افزایش این دو عامل موجب افزایش بازده جریان و در برخی شرایط دیگر موجب کاهش آن شده است. این تفاوت‌ها به عوامل متعددی می‌تواند نسبت داده شود که مهم‌ترین آنها غلظت نیکل است. حضور اسید بوریک نیز عاملی مناسب قلمداد می‌شود، اما اینکه چه مقدار از آن در چه شرایطی مناسب است اساساً از گزارش‌های موجود معلوم نیست. همچنین در خصوص بهبود هم‌زمان بازده جریان کیفیت فیزیکی محصول نیز در منابع بحثی مطرح نشده است.

پژوهش حاضر در راستای تکمیل پژوهش قبلی [۱۱] با موضوع فروشویی کاتالیست نیکلی مستعمل توسط محلول اسید سولفوریک رقیق، الکترووینینگ نیکل از محلول حاصل از فروشویی کاتالیست را مورد بررسی قرار داده است. برای جلوگیری از تداخل اثرات احتمالی یون‌های ناخالصی (هر چند اندک) موجود در محلول فروشویی، تصمیم بر این شد که در مرحله نخست، آزمایش‌ها روی محلول سولفاتی ساختگی با غلظت نیکل ۳۰ گرم بر لیتر (عیار محلول فروشویی) انجام گیرد. هدف از این مقاله، بررسی تأثیر سه عامل دما، چگالی جریان و غلظت اسید بوریک بر بازده جریان و کیفیت رسوب و تعیین شرایط بهینه الکترووینینگ برای چنین الکترولیتی بوده است.




۲- مواد و روش تحقیق

جهت ساخت الکترولیت از سولفات نیکل ۵ آبه محصول کشور آلمان با خلوص ۹۸ درصد و برای تنظیم pH از محلول آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد مرک استفاده شد. سلول الکترولیز به حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلس مورد استفاده قرار گرفت. کاتد از ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ به ابعاد ۸۰×۳۰×۰/۳ میلی‌متر و آند گرافیتی (با چگالی ۱/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب) به ابعاد مشابه انتخاب شد. از پارچه پلی‌استر مورد استفاده در صنعت آبکاری نیکل به‌عنوان کیسه آند استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH الکترولیت از دستگاه pH متر دیجیتال ساخت

جدول ۲- عوامل و سطوح انتخاب شده برای الکترووینینگ

سطح	دما (درجه سانتی‌گراد)	چگالی جریان (آمپر بر دسی مترمربع)	غلظت اسید بوریک (گرم بر لیتر) C
	A	B	
+۱/۶۸	۷۰	۷	۵۰
+۱	۶۰	۶	۴۰
۰	۴۵	۴/۵	۲۵
-۱	۳۰	۳	۱۰
-۱/۶۸	۲۰	۲	۰

جدول ۳- درجات کیفی تعریف شده برای رسوب کاتدی در پژوهش حاضر

توضیح	شاخص کیفیت رسوب	تصویر رسوب کاتدی*
رسوب ورقه‌ای یکنواخت، با چسبندگی خوب و جلای سطح، بدون هرگونه ساختار دندردیتی	۵	
رسوب ورقه‌ای یکنواخت با چسبندگی کم و جلای سطح، بدون هرگونه ساختار دندردیتی	۴	
رسوب ورقه‌ای زیر با چسبندگی زیاد و ساختار دندردیتی در گوشه‌ها	۳	
رسوب پودری با چسبندگی متوسط و ساختار دندردیتی در گوشه‌ها	۲	
رسوب پودری بدون چسبندگی، با ساختار دندردیتی در گوشه‌ها	۱	

* تصاویر با دوربین عکاسی دیجیتال گرفته شده است

داده شد (۵ بالاترین و ۱ پایین‌ترین کیفیت). ویژگی‌های در نظر گرفته شده برای این موضوع چسبندگی محصول به کاتد، یکنواختی، وجود یا عدم وجود ساختار دندردیتی در گوشه‌ها، ورقه‌ای یا پودری بودن نیکل کاتدی و زبری و براقی آن بوده است که شرح آن در جدول (۳) آمده است. همچنین از نرم‌افزار

آزمایش بود. همچنین دو معیار مهم الکترووینینگ یعنی بازده جریان و کیفیت رسوب به عنوان متغیر پاسخ انتخاب شدند. ویژگی اول به کمک رابطه (۱) محاسبه شد. برای ویژگی دوم، با الگوگیری از آفازاده و همکاران [۱۲]، به هر محصول کاتدی با توجه به ویژگی‌های ظاهری رسوب عددی بین ۱ تا ۵ نسبت

جدول ۴- جدول آزمایش‌های طرح مرکب مرکزی به همراه پاسخ‌ها

ترتیب استاندارد	ترتیب تصادفی	دما (درجه سانتی‌گراد)	چگالی جریان (آمپر بر دسی مترمربع)	غلظت اسید بوریک (گرم بر لیتر)	بازده جریان (درصد)	درجه کیفی رسوب
۱	۷	-۱	-۱	-۱	۹۵/۰	۵
۲	۹	+۱	-۱	-۱	۸۶/۹	۱
۳	۸	-۱	+۱	-۱	۹۱/۳	۳
۴	۱۳	+۱	+۱	-۱	۸۷/۷	۱
۵	۱۱	-۱	-۱	+۱	۹۸/۶	۵
۶	۴	+۱	-۱	+۱	۸۱/۲	۱
۷	۲	-۱	+۱	+۱	۸۴/۵	۳
۸	۵	+۱	+۱	+۱	۷۹/۵	۱
۹	۱۲	-۱/۶۸	۰	۰	۹۱/۰	۴
۱۰	۱۵	+۱/۶۸	۰	۰	۷۷/۹	۱
۱۱	۱۸	۰	-۱/۶۸	۰	۹۵/۵	۴
۱۲	۳	۰	+۱/۶۸	۰	۸۹/۷	۱
۱۳	۱۶	۰	۰	-۱/۶۸	۸۷/۷	۴
۱۴	۱۷	۰	۰	+۱/۶۸	۸۵/۲	۲
۱۵	۱	۰	۰	۰	۹۳/۸	۲
۱۶	۶	۰	۰	۰	۹۶/۸	۲
۱۷	۱۰	۰	۰	۰	۹۲/۵	۲
۱۸	۱۴	۰	۰	۰	۹۷/۴	۲
۱۹	۱۹	۰	۰	۰	۹۷/۴	۲

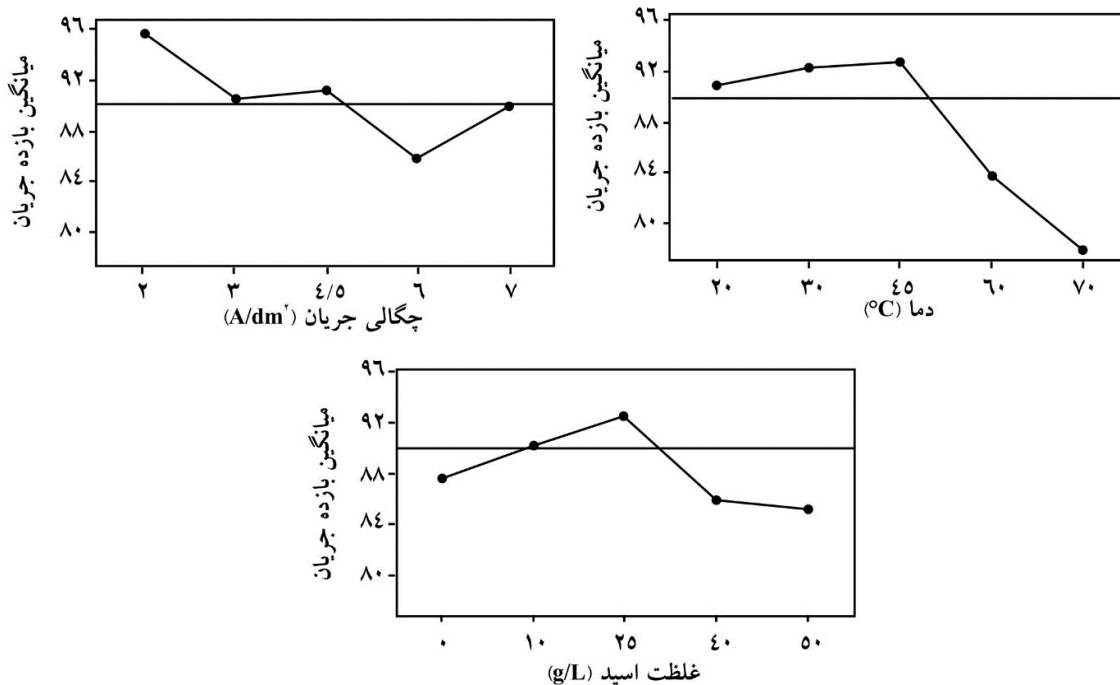
مینی‌تب^۴ نسخه ۱۶ برای تجزیه و تحلیل آماری نتایج کمک گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مرور کلی نتایج

جدول (۳) تصاویر مربوط به کیفیت‌های سطحی متفاوت محصول کاتدی به دست آمده را در ۵ درجه کیفی مختلف نشان می‌دهد. همچنین در جدول (۴) نتایج مربوط به آزمایش‌های الکترووینینگ را برای دو پاسخ بازده جریان و کیفیت رسوب ارائه شده است. کمترین مقدار بازده جریان با ۷۷/۹ درصد مربوط به آزمایش دهم با شرایط دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی جریان ۴/۵ آمپر بر دسی مترمربع و غلظت اسید بوریک ۲۵/۲۵ گرم بر لیتر است. بیشترین مقدار این پاسخ نیز با مقدار ۹۸/۶ درصد، مربوط به آزمایش پنجم با شرایط دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی جریان ۳ آمپر بر دسی مترمربع و غلظت

۴۰/۲۵ گرم بر لیتر اسید بوریک بوده است. نکته جالب توجه در اینجا این است که در آزمایش دهم در عین حالی که کمترین بازده جریان حاصل شده، کیفیت رسوب هم در پایین‌ترین سطح، و در آزمایش پنجم بیشترین بازده جریان با بالاترین کیفیت رسوب همراه بوده است. به‌طور کلی در بررسی نتایج مربوط به کیفیت رسوب می‌توان این نکته را دریافت که بالا بودن دما یا چگالی جریان، اثر کاهشی روی کیفیت رسوب گذاشته و هر چه این دو عامل به سمت مقادیر کمتر رفته‌اند، رسوب با کیفیت بهتری حاصل شده است. نکته دیگری که ذکر آن در اینجا لازم به نظر می‌رسد، موضوع تکرارپذیری نتایج از طریق بررسی نتایج مربوط به پنج نقطه مرکزی است. در مورد کیفیت رسوب، هر ۵ نقطه از شاخص کیفی یکسانی برخوردارند. اما در مورد بازده جریان با محاسبه میانگین و درصد خطای استاندارد می‌توان دقت اندازه‌گیری را بررسی کرد. میانگین بازده جریان برای نقاط مرکزی ۹۵/۶ درصد



شکل ۱- نمودار اثرات اصلی برای پاسخ بازده جریان

بازده جریان را باید در غلظت پایین نیکل جستجو کرد که بسیار کمتر از مقدار معمول در صنعت است [۱۳ و ۱۴]. افزایش اولیه بازده جریان با افزایش دما در شکل (۱) را می‌توان به افزایش سرعت جابه‌جایی یون‌ها در محلول نسبت داد که سرعت احیای نیکل روی کاتد را نیز افزایش می‌دهد؛ در حالی که در دماهای بالاتر از مقدار میانی، شرایط برای احیای هیدروژن به دلیل کاهش ولتاژ اضافی هیدروژن فراهم‌تر است. با توجه به شکل (۲)، در خصوص اثر کاهشی دما بر کیفیت رسوب نیز این‌گونه می‌توان استدلال کرد که در دماهای بالا، با غلبه هیدرون بر نیکل در احیای کاتدی، به دلیل تضاد هیدروژن روی کاتد امکان تشکیل یک ورقه یکنواخت از اتم‌های نیکل احیا شده گرفته می‌شود و این امر دلیل ناپیوستگی و پودری شدن نیکل در دماهای بالا است.

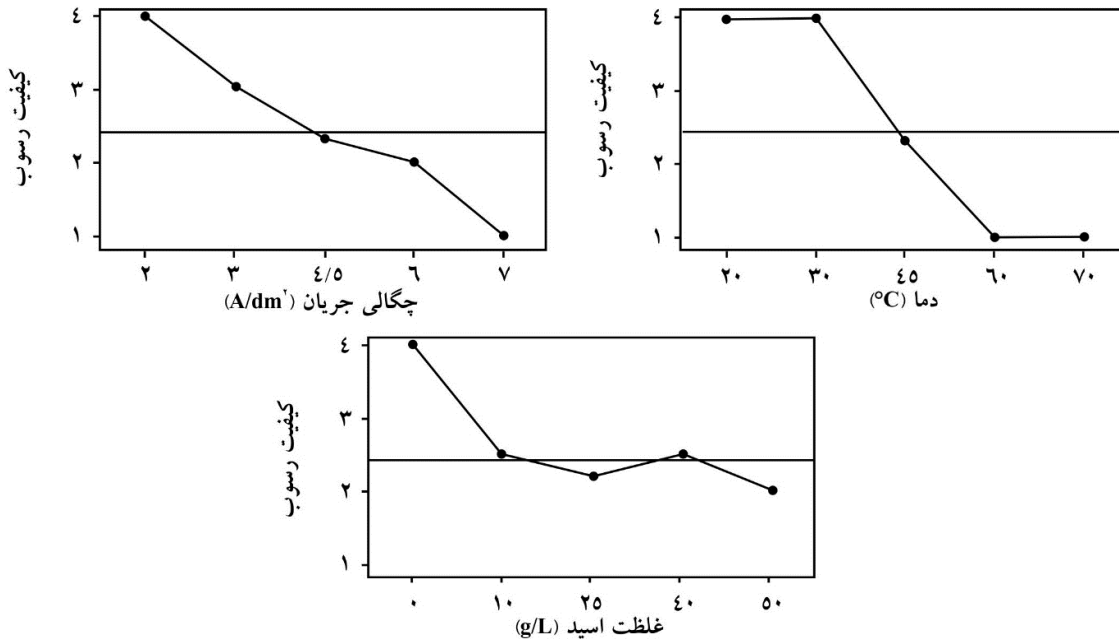
افزایش چگالی جریان با اینکه منجر به افزایش میزان محصول تولیدی و افزایش راندمان جریان شده، منجر به کاهش کیفیت رسوب تولیدی می‌شود [۱۵]. همان‌طور که در

محاسبه می‌شود و خطای استاندارد نیز ۱/۰ درصد است. به این ترتیب می‌توان تکرارپذیری نتایج را با خطای استاندارد یک درصد قابل قبول دانست.

۳-۲- بررسی اثرات اصلی روی پاسخ‌ها

نمودارهای شکل (۱) و شکل (۲) نحوه اثرگذاری هر یک از عوامل مورد بررسی را بر بازده جریان و کیفیت رسوب نشان می‌دهند. اولین نکته‌ای که از بررسی این نمودارها درمی‌یابیم، تفاوت نحوه اثرگذاری این سه عامل روی بازده جریان و کیفیت رسوب است. به نظر می‌رسد که رفتار بازده جریان با تغییر عوامل مورد مطالعه سهموی است، حال آنکه در مورد کیفیت رسوب، رفتار تقریباً یکنواخت کاهشی مشاهده می‌شود.

در مورد اثر دما همان‌طور که از شکل (۱) پیداست، ابتدا تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد روند افزایشی بازده جریان مشاهده شده و در ادامه با افزایش دما به ۷۰ درجه سانتی‌گراد بازده جریان دچار افت محسوس شده است. دلیل این رفتار دوگانه دما بر



شکل ۲- نمودار اثرات اصلی برای پاسخ کیفیت رسوب

جدول (۱) آمده است، چگالی جریان در پژوهش‌های مختلف از ۰/۸ تا ۴ آمپر بر دسی مترمربع متغیر بوده است. در پژوهش کومار و همکاران [۱۴] که غلظت نیکل در الکترولیت ۸۰ گرم بر لیتر بوده است، بیان شده که افزایش چگالی جریان بین ۱ تا ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع منجر به افزایش بازده جریان از ۶۷ تا ۹۵ درصد شده است و افزایش بیش از آن، در شرایط مورد بررسی روی بازده جریان بی‌اثر بوده است. در حالی که در پژوهش رن و همکاران [۷] که غلظت نیکل و اسید بوریک ۴۰ گرم بر لیتر، pH اولیه ۵/۲ و دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد بوده است، افزایش چگالی جریان از ۲/۵ تا ۴ آمپر بر دسی مترمربع، موجب افت بازده جریان از ۹۱/۹۶ به ۸۶/۴۷ درصد شده است و با افزایش بیشتر چگالی جریان تا ۵ آمپر بر دسی مترمربع افت شدید بازده جریان تا ۷۷/۸۵ درصد مشاهده شده است. ایشان علت این رفتار را ناشی از افزایش احیای هیدروژن در اثر افزایش ولتاژ سلول قلمداد کرده‌اند. مشابه همین نتیجه در پژوهش مندکاریان [۸] به دست آمده است، البته آنان در گزارش خود به افت کیفیت رسوب از ورقه‌ای به پوسته‌ای در اثر افزایش چگالی جریان نیز اشاره داشته‌اند. این نتایج نشان می‌دهند که افزایش چگالی جریان در مواردی که غلظت نیکل بالا بوده و یا تا محدوده ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع بوده است، افزایش بازده جریان را به دنبال داشته است. در حالی که در پژوهش حاضر مطابق با شکل (۱) افزایش چگالی جریان تا حدود ۶ آمپر بر دسی مترمربع، موجب افت بازده جریان شده است. این موضوع نیز به خاطر غلظت پایین نیکل در این تحقیق در مقایسه با شرایط معمول و بالا بودن نسبی چگالی جریان برای این مقدار از غلظت نیکل (۳۰ گرم بر لیتر) است که افزایش چگالی جریان تا ۶ آمپر بر دسی مترمربع، شرایط را برای احیای هیدروژن روی کاتد نسبت به نیکل تسهیل می‌کند. در مورد اثر این عامل بر کیفیت رسوب نیز تأثیر منفی مشاهده می‌شود، به طوری که با هر مقدار افزایش چگالی جریان کیفیت رسوب با روندی یکنواخت کاهش پیدا کرده است. این موضوع نیز دقیقاً نتیجه تصاعد هیدروژن در کاتد است که بحث آن پیش تر ارائه شد. به طور کلی باید به این نکته توجه داشت که چگالی جریان بهینه تابع عواملی نظیر ترکیب الکترولیت، دمای الکترولیت، فاصله بین الکترودها و افزودنی‌های مورد استفاده بوده [۱۵] و مؤید این نکته مهم است که صرف افزایش چگالی

دهند که افزایش چگالی جریان در مواردی که غلظت نیکل بالا بوده و یا تا محدوده ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع بوده است، افزایش بازده جریان را به دنبال داشته است. در حالی که در پژوهش حاضر مطابق با شکل (۱) افزایش چگالی جریان تا حدود ۶ آمپر بر دسی مترمربع، موجب افت بازده جریان شده است. این موضوع نیز به خاطر غلظت پایین نیکل در این تحقیق در مقایسه با شرایط معمول و بالا بودن نسبی چگالی جریان برای این مقدار از غلظت نیکل (۳۰ گرم بر لیتر) است که افزایش چگالی جریان تا ۶ آمپر بر دسی مترمربع، شرایط را برای احیای هیدروژن روی کاتد نسبت به نیکل تسهیل می‌کند. در مورد اثر این عامل بر کیفیت رسوب نیز تأثیر منفی مشاهده می‌شود، به طوری که با هر مقدار افزایش چگالی جریان کیفیت رسوب با روندی یکنواخت کاهش پیدا کرده است. این موضوع نیز دقیقاً نتیجه تصاعد هیدروژن در کاتد است که بحث آن پیش تر ارائه شد. به طور کلی باید به این نکته توجه داشت که چگالی جریان بهینه تابع عواملی نظیر ترکیب الکترولیت، دمای الکترولیت، فاصله بین الکترودها و افزودنی‌های مورد استفاده بوده [۱۵] و مؤید این نکته مهم است که صرف افزایش چگالی

جریان، لزوماً به بهبود بازده جریان منجر نمی‌شود.

در مورد تأثیر غلظت اسید بوریک بر بازده جریان شکل (۱) نیز مشاهده می‌شود که تا نقطه میانی افزایش غلظت اسید بوریک منجر به افزایش بازده جریان شده اما این روند در ادامه معکوس شده است. البته میزان افت بازده جریان در بازه ۴۰ تا ۵۰ گرم بر لیتر از غلظت اسید بوریک زیاد نیست و می‌توان گفت که افزایش غلظت بیش از ۴۰ گرم بر لیتر اسید بوریک اثر چندانی بر بازده جریان نداشته است. این نکته‌ای است که گزارش مندکاریان و همکاران [۸] نیز مؤید آن است. البته در مورد نقش اسید بوریک بر کیفیت رسوب، نتیجه پژوهش حاضر با نتیجه این محققان در توافق نیست، چرا که در آنجا با افزایش غلظت اسید بوریک بهبود کیفیت رسوب حاصل شده در حالی که در پژوهش حاضر عکس این موضوع نتیجه شده است. علت این عدم توافق را می‌توان به غلظت پایین نیکل حمام در پژوهش حاضر نسبت داد. باید به این نکته توجه کرد که در غلظت‌های پایین نیکل، در رقابت بین یون‌های نیکل و هیدروژن برای احیا شدن روی کاتد شرایط به نفع هیدروژن تغییر می‌کند. همان‌طور که در مقدمه گفته شد، نقش اسید بوریک کنترل pH و تسهیل شرایط ترسیب نیکل از طریق تشکیل کمپلکس‌های بورات نیکل است. با توجه به نمودار اثر اصلی غلظت اسید بوریک بر بازده جریان در غلظت‌های بیش از حدود ۲۵ گرم بر لیتر، این گونه به نظر می‌رسد که غلظت اسید بوریک بیش از حد مورد نیاز برای تشکیل کمپلکس بورات نیکل بوده و از این رو شاهد کاهش حدود ۴ درصدی بازده جریان هستیم. در مورد اثرگذاری اسید بوریک بر کیفیت رسوب نیز باید گفت که در مقادیر بالاتر از ۱۰ گرم بر لیتر اسید بوریک، از کیفیت رسوب کاسته شده ولی تغییر این عامل تأثیر چندانی بر کیفیت رسوب نگذاشته است. در اینجا یادآوری این نکته خالی از لطف نیست که در نمودار اثر اصلی اسید بوریک، دو متغیر دیگر یعنی دما و چگالی جریان در مقدار میانی (به ترتیب ۴۵ درجه سانتی‌گراد و ۴/۵ آمپر بر دسی متر مربع) ثابت نگه داشته شده و

تغییر این مقادیر ثابت می‌تواند بر نحوه اثرگذاری غلظت اسید بوریک بر کیفیت رسوب مؤثر باشد.

۳-۳- تهیه مدل

اولین قدم در تعیین مدل، تعیین تأثیرگذاری یا عدم تأثیرگذاری عوامل مختلف و همچنین تعیین میزان تأثیرگذاری هر یک از این عوامل است. برای این منظور باید از آنالیز واریانس کمک گرفت. نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دوم برای پاسخ بازده جریان در جدول (۵) نشان داده شده است. با کمک این جدول تأثیرگذاری یا عدم تأثیرگذاری عوامل بر بازده جریان قابل بررسی است. این مهم با در نظر گرفتن درجه احتمال p امکان پذیر است. به این ترتیب که هر عاملی که درجه احتمال آن از سطح معناداری مفروض ۰/۰۵ بیشتر باشد، بی‌اثر و هر کدام کمتر باشد، عامل مؤثر شناخته می‌شود. از این رو، عامل توان دوم زمان (B^2) و اثر متقابل دما- غلظت اسید بوریک (AC) در این مدل بی‌اثر شناخته می‌شوند. اما با توجه به اینکه در اثر حذف این دو عامل و تکرار مجدد آنالیز واریانس، $R-Sq(adj)$ کاهش پیدا می‌کند، برای مدل بازده جریان از تمام عوامل ارائه شده در جدول استفاده می‌شود. به این ترتیب این مدل در حالت کد شده به صورت رابطه (۳) خواهد بود:

$$CE(\%) = 95/55 - 4/11A - 2/08B - 1/56C + 2/11A.B - 1/34A.C - 1/62B.C - 3/79A^2 - 0/89B^2 - 3/08C^2 \quad (3)$$

اما در مورد کیفیت رسوب، با آنالیز واریانس مدل درجه دوم معلوم شد که توان دوم هیچ یک از عوامل و نیز هیچ کدام از اثرات دوتایی معنی‌دار نیستند و تنها اثرات درجه اول در آن دخیل هستند. به این ترتیب، با پالایش مدل جدول آنالیز واریانس مدل درجه اول برای پاسخ کیفیت رسوب مطابق جدول (۶) نتیجه می‌شود. رابطه (۴) نیز معادله مربوط به مدل کیفیت رسوب را در حالت کد شده نشان می‌دهد:

$$D.Q = 2/42 - 1/25A - 0/66B - 0/25C \quad (4)$$

سرانجام، به کمک نمودارهای باقی‌مانده می‌توان کفایت مدل‌ها را بررسی کرد (شکل‌های ۳ و ۴). با توجه به نرمال بودن توزیع

جدول ۵- جدول آنالیز واریانس برای پاسخ بازده جریان

عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	واریانس	آماره F	درجه احتمال p
مدل	۶۷۸/۲۸	۹	۷۵/۳۶	۱۷/۵۴	۰/۰۰
A	۲۳۰/۵۹	۱	۲۳۰/۵۹	۵۳/۶۸	۰/۰۰
B	۵۹/۳۴	۱	۵۹/۳۴	۱۳/۸۱	۰/۰۰
C	۳۳/۰۶	۱	۳۳/۰۶	۷/۷۰	۰/۰۲
B×A	۳۵/۴۹	۱	۳۵/۴۹	۸/۲۸	۰/۰۲
C×A	۱۴/۳۹	۱	۱۴/۳۹	۳/۳۵	۰/۱۰
C×B	۲۰/۹	۱	۲۰/۹	۴/۸۷	۰/۰۵
A ^۲	۱۹۵/۹۲	۱	۱۹۵/۹۲	۴۵/۶۱	۰/۰۰
B ^۲	۱۰/۸۸	۱	۱۰/۸۸	۲/۵۳	۰/۱۵
C ^۲	۱۲۹/۱۶	۱	۱۲۹/۱۶	۳۰/۰۷	۰/۰۰
باقی مانده	۳۸/۶۶	۹	۴/۳۰	-	-
عدم برازش	۱۸/۰۰	۵	۳/۶۰	۰/۷۰	۰/۶۵
خطای خالص	۲۰/۶۶	۴	۵/۱۶	-	-
R-Sq.=۰/۹۵		R-Sq.(Adj)=۰/۸۹		R-Sq.(Pred)=۰/۷۵	

جدول ۶- جدول آنالیز واریانس برای پاسخ کیفیت رسوب

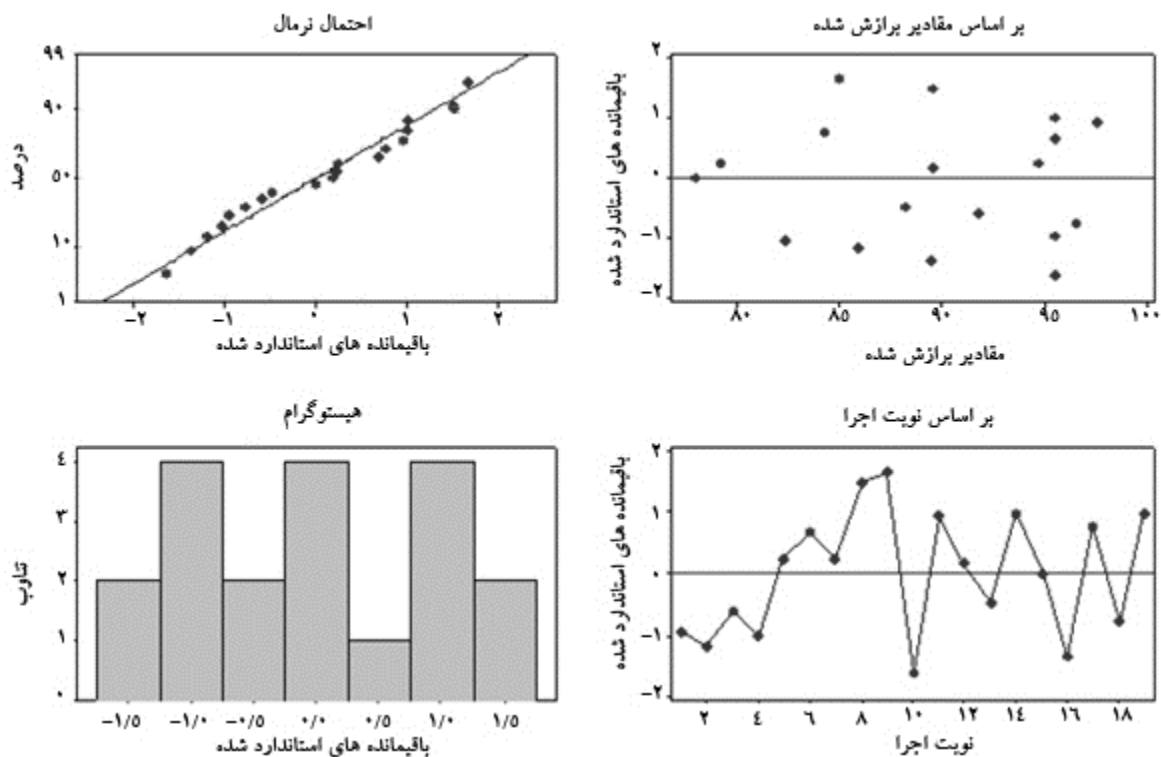
عامل	مجموع مربعات	درجه آزادی	واریانس	آماره F	درجه احتمال p
مدل	۲۸/۰۹	۳	۹/۳۶	۲۱/۴۹	۰/۰۰
A	۲۰/۲۷	۱	۲۱/۲۷	۴۸/۸۱	۰/۰۰
B	۵/۹۹	۱	۵/۹۹	۱۳/۷۵	۰/۰۰
C	۰/۸۳	۱	۰/۸۳	۱/۹	۰/۱۹
باقی مانده	۶/۵۴	۱۵	۰/۴۴	-	-
عدم برازش	۶/۵۴	۱۱	۰/۵۹	-	-
خطای خالص	۰/۰۰	۴	۰/۰۰	-	-
R-Sq.=۰/۸۱		R-Sq.(Adj)=۰/۷۷		R-Sq.(Pred)=۰/۶۷	

جریان نمایش داده شده است. نمودار اثر دوتایی دما- چگالی جریان نشان می‌دهد که در دمای پایین، افزایش چگالی جریان نقش پررنگی در کاهش بازده جریان دارد، اما در دمای پایین تغییر چگالی جریان بر بازده جریان بی‌تأثیر است. همچنین در سطوح مختلف چگالی جریان، با افزایش دما کاهش بازده جریان رخ می‌دهد، اما این موضوع در سطح پایین چگالی

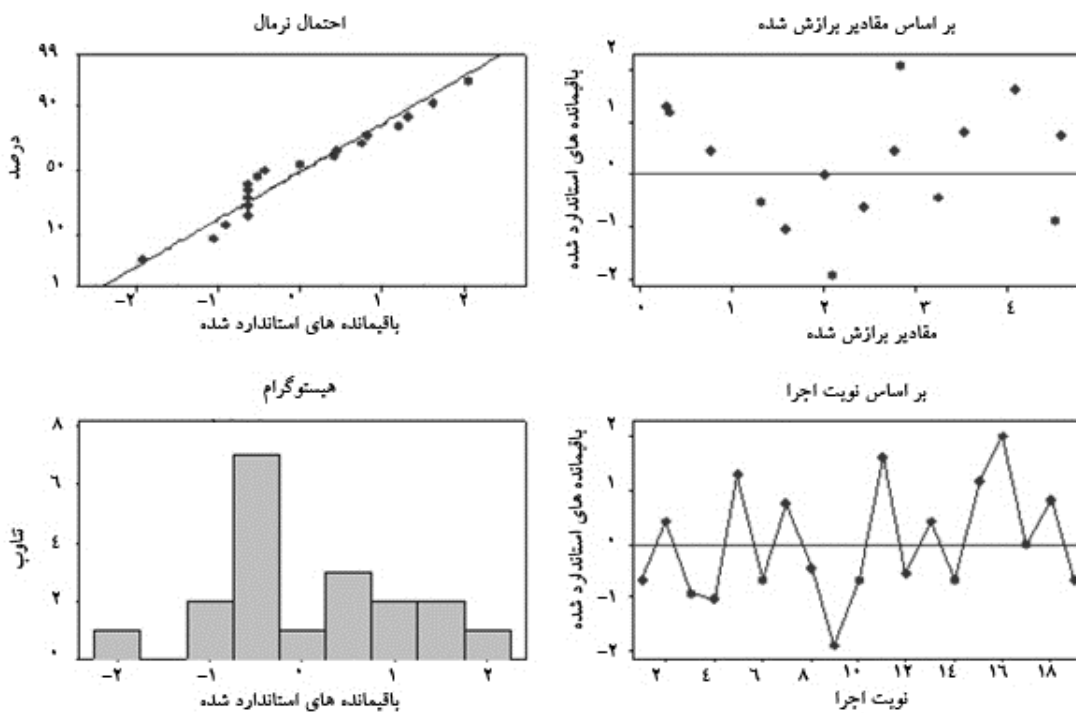
باقی مانده‌ها و مستقل بودن مقادیر باقی مانده نسبت به مقادیر پاسخ و همچنین نسبت به ترتیب انجام آزمایش‌ها کفایت مدل تأیید می‌شود.

۳-۴- اثرات متقابل دوتایی در مدل بازده جریان

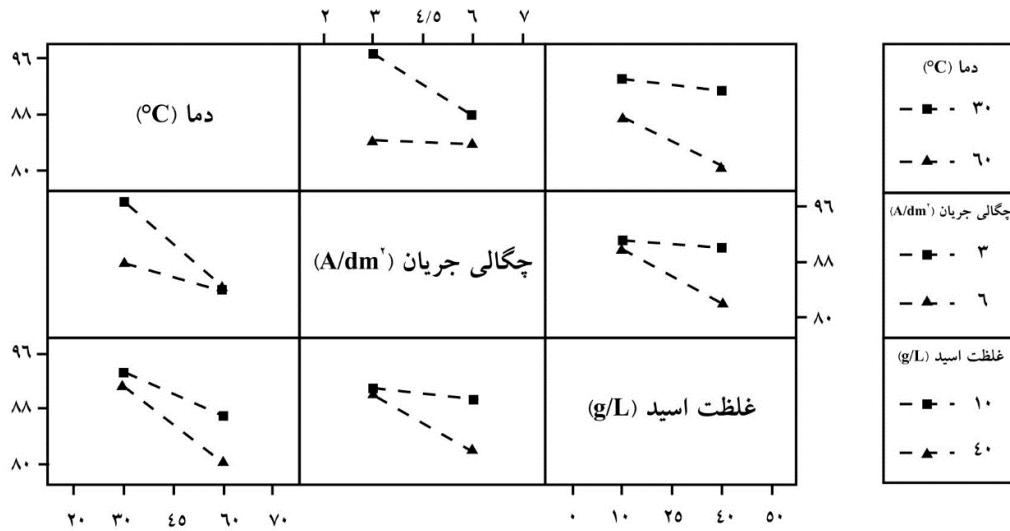
در شکل (۵) اثرات متقابل دوتایی عوامل مورد بررسی بر بازده



شکل ۳- نمودارهای باقی مانده برای پاسخ بازده جریان



شکل ۴- نمودارهای باقی مانده برای پاسخ کیفیت رسوب



شکل ۵- نمودار اثرات متقابل دوتایی عوامل مورد مطالعه بر بازده جریان

دو عامل به عنوان متغیر اختیار شده، سایر عوامل ثابت در نظر گرفته می‌شوند. به این ترتیب، چگالی جریان و دما متغیر و غلظت اسید بوریک ثابت اختیار شدند و نمودار خطوط هم‌تراز برای دو پاسخ در سطح پایین غلظت اسید بوریک، به صورت نمودار شکل (۶) به دست آمد. به منظور بهینه‌سازی هم‌زمان شرایط، یعنی دست یافتن به بازده جریان بالا و رسوب کاتدی با کیفیت، می‌توان از نمودار خطوط هم‌تراز بر هم نهاده^۶ دو پاسخ کمک گرفت. برای این منظور باید نمودار خطوط هم‌تراز مربوط به بازده جریان را بر نمودار خطوط هم‌تراز مربوط به کیفیت رسوب (هر دو نمودار در شرایط ثابت یکسان) منطبق کرد (شکل ۷). در این صورت، منطقه‌ای از نمودار که در آن هر دو پاسخ مقدار مطلوبی را دارا باشند می‌تواند معرف شرایط بهینه الکترووینینگ باشد. در اینجا، چنانچه شرایط بهینه را بازده جریان بالای ۹۵ درصد و شاخص کیفیت رسوب ۵ در نظر بگیریم، شرایط بهینه مطابق شکل (۷) به صورت زیر تعیین می‌شود:

– دما: ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد

– چگالی جریان: ۲ تا ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع

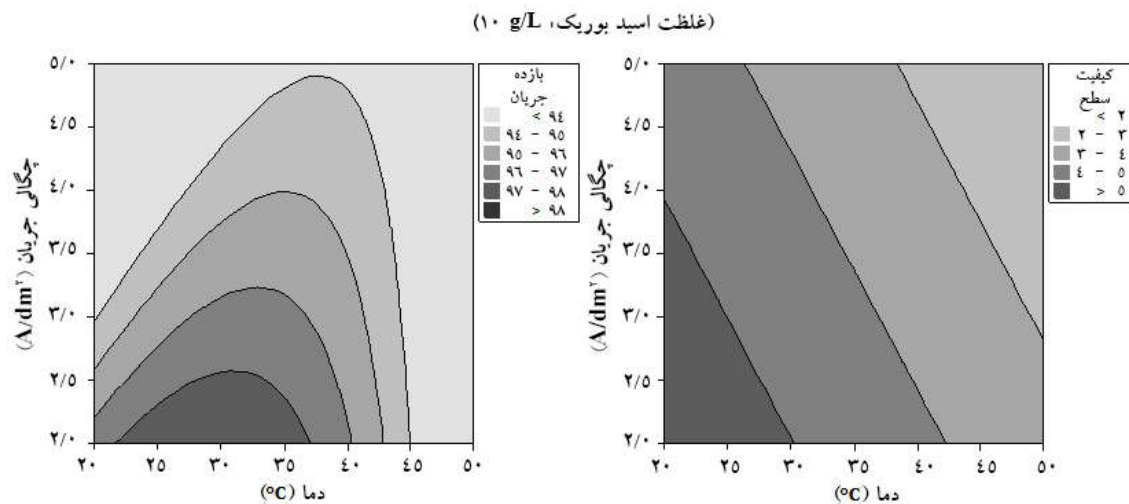
– غلظت اسید بوریک: ۱۰ گرم بر لیتر

جریان شدیدتر از سطح بالای آن است. این رفتار را این گونه می‌توان توضیح داد که افزایش دما به حدی شرایط را برای احیای یون هیدروژن تسهیل می‌کند که اثر چگالی جریان بر آن قابل چشم‌پوشی است.

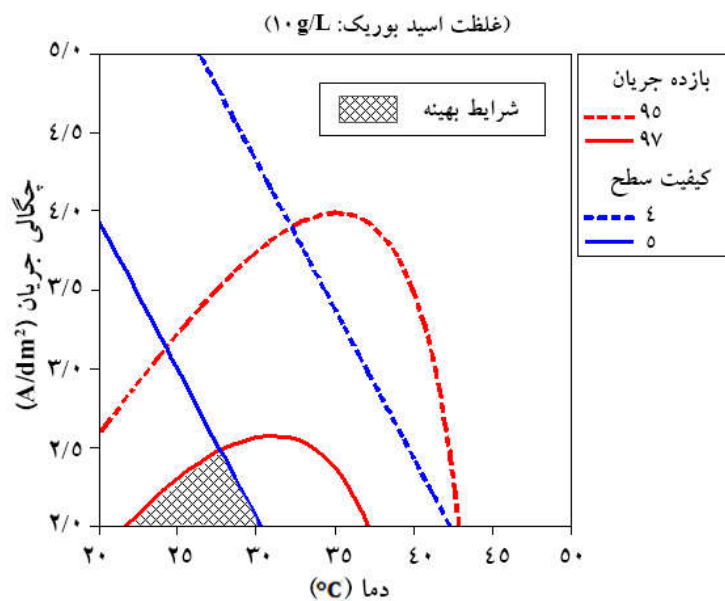
دیگر اثر دوتایی معنی‌دار مشاهده شده اثر چگالی جریان- غلظت اسید بوریک است. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، افزایش غلظت اسید بوریک در چگالی جریان بالا در مقایسه با چگالی جریان پایین، اثر کاهشی بیشتری روی بازده جریان از خود نشان داده است. به همین ترتیب، در سطح بالای اسید بوریک، افزایش چگالی جریان افت بازده جریان را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان این گونه نتیجه گرفت که حضور این افزودنی، با توجه به بحثی که در بخش قبل درباره اثرات اصلی عوامل انجام شد، علاوه بر اینکه وابسته به میزان غلظت نیکل است، تابع چگالی جریان نیز هست. به این ترتیب که در چگالی جریان‌های بالاتر، غلظت اسید بوریک مورد استفاده باید کمتر باشد.

۳-۵- بهینه‌سازی هم‌زمان دو پاسخ

با استفاده از مدل‌های به دست آمده می‌توان نمودار خطوط هم‌تراز^۵ را برای هر پاسخ رسم کرد. برای این منظور، اثرگذارترین



شکل ۶- نمودارهای خطوط هم‌تراز برای کیفیت رسوب و بازده جریان



شکل ۷- نمودار خطوط هم‌تراز برهم نهاده برای کیفیت رسوب و بازده جریان

جمع‌بندی کرد:

- ۱- تأثیر متغیرهای مورد بررسی روی بازده جریان به صورت سهموی است. تأثیر دما و غلظت اسید بوریک ابتدا افزایشی و سپس کاهش‌ی است، در حالی که برای چگالی جریان برعکس است.
- ۲- تأثیر متغیرهای مورد بررسی روی کیفیت رسوب به صورت

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش الکتروپولینگ نیکل از محلول سولفات با عیار ۳۰ گرم بر لیتر تحت تأثیر سه عامل چگالی جریان، دما و غلظت افزودنی اسید بوریک مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. اهم نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر

الکترولیت، به دما و چگالی جریان اعمالی نیز توجه داشت. ۶- با انجام بهینه‌سازی هم‌زمان مشخص شد که برای دستیابی به رسوب کاتدی با کیفیت مناسب و بازده جریان بالاتر از ۹۵ درصد، لازم است که دما بین ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد، چگالی جریان بین ۲ تا ۲/۵ آمپر بر دسی مترمربع و غلظت اسید بوریک ۱۰ گرم بر لیتر اختیار شود.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای مهندس حسین مهرجو مسئول آزمایشگاه علم مواد دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه علم و صنعت ایران که در ساخت سلول الکترووینینگ این پروژه کمک شایانی مبذول داشتند، قدردانی می‌شود.

کاهش است، یعنی به‌طور کلی، کیفیت رسوب کاتدی با افزایش چگالی جریان، دما و غلظت اسید بوریک کاهش پیدا می‌کند.

۳- در میان متغیرهای مختلف، به‌طور نسبی، دما بیشترین اثر و غلظت اسید بوریک کمترین اثر را بر هر دو پاسخ داشته‌اند.

۴- به‌کارگیری متدولوژی طراحی آزمایش در این پژوهش وجود تأثیرات متقابل دوتایی دما- چگالی جریان و چگالی جریان- غلظت اسید بوریک بر بازده جریان را آشکار کرد.

۵- نتایج این پژوهش نشان داد که در دما و چگالی جریان بالا، افزایش غلظت اسید بوریک منجر به کاهش بازده جریان می‌شود. از این‌رو در تعیین مقدار مناسب غلظت اسید بوریک، می‌بایست علاوه بر در نظر گرفتن غلظت نیکل

واژه‌نامه

1. response surface method
2. central composite design
3. rotatability

4. minitab, ver.16
5. contour plot
6. overlaid contour plot

مراجع

1. Jing, L. U., Yang, Q. H., Zhao, Z., Qi-hua, Y., and Zhao, Z., "Effects of Additives on Nickel Electrowinning from Sulfate System", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, pp. s97-s101, 2010.
2. Crundwell, F. K., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, 2011.
3. Park, S., Corporation, P., Island, G., Cliff, C., Refinery, C., and Cliff, C., "Borate Buffer Equilibria in Nickel Refining Electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 7, No. 6, pp. 495-500, 1977.
4. Gupta, C. K., *Electrometallurgy, in Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, John Wiley & Sons, pp. 581-735, 2003.
5. Pavlides, A. G., "Developements in Cobalt and Nickel Electrowinning Technology", paper presented at ALTA 2000 Nickel/Cobalt-6, 2000.
6. Viswanath, S. G., and Jachak, M. M., "Electrodeposition of Nickel Powder from Nickel Sulphate Solution in Presence of Glycerol and Sulphuric Acid", *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 19, No. 3, pp. 233-248, 2013.
7. Ren, X. L., Wei, Q. F., Liu, Z., and Liu, J., "Electrodeposition Conditions of Metallic Nickel in

8. مندکاریان، ن.، کشاورز علمداری، ا.، دانش پژوه، ش.، و آتش‌دهقان، ر.، "پارامترهای موثر بر الکترووینینگ نیکل"، *دهمین کنگره سالانه انجمن مهندسی متالورژی ایران*، ۱۳۸۵.
9. Yin, K. M., and Lin, B. T., "Effects of Boric Acid on the Electrodeposition of Iron, Nickel and Iron-Nickel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 78, No. 1-3, pp. 205-210, 1996.
10. Lupi, C. and Pasquali, M., "Electrolytic Nickel Recovery from Lithium-ion Batteries", *Minerals Engineering*, Vol. 16, No. 6, pp. 537-542, 2003.
۱۱. بخشی، م. و ذاکری، ع.، "بهینه‌سازی انحلال کاتالیست مستعمل نیکلی به کمک طرح مرکب مرکزی"، *چهارمین همایش بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی*، ۱۳۹۴.
12. Aghazadeh, M., Zakeri, A., and Bafghi, M. S., "Modeling and Optimization of Surface Quality of

- Copper Deposits Recovered from Brass Scrap by Direct Electrowinning”, *Hydrometallurgy*, Vol. 111-112, pp. 103-108, 2012.
13. Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH, Vol.2, pp. 750-752, 1997.
14. Kumar, V., Pandey, B. D., and Akerkar, D. D., “Electrowinning of Nickel in the Processing of Polymetallic Sea Nodules”, *Hydrometallurgy*, Vol. 24, No. 2, pp. 189-201, 1990.
15. Alfantazi, A. M., and Valic, D., “A Study of Copper Electrowinning Parameters Using a Statistically Designed Methodology”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, No. 2, pp. 217-225, 2003.
16. Holm, M., Keefe, T. J. O., and Okeefe, T. J., “Electrolyte Parameter Effects in the Electrowinning of Nickel from Sulfate Electrolytes”, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp. 193-204, 2000.
17. Gogia, S. K., and Das, S. C., “The Effects of Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} on the Nickel Deposit During Electrowinning from Sulfate Bath”, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 19, No. 6, pp. 823-830, 1988.
۱۸. لشگری، ع.، یوسفی، ن.، خدامراد، م.، و کشاورز علمداری، ا.، “الکترووینینگ پیوسته نیکل در مقیاس نیمه صنعتی”، یازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، ۱۳۸۶.