

- beépülése a kapcsolódó rétegbe, ezen elemek direkt hatása a kötésre itt bebizonyosodott.
3. A bór szerepe a kötőrétegben nem volt ismert eddig, de vizsgálataink azt mutatják, hogy hasonló hatású, mint a jól ismert kötőoxidok elemei (Ni, Co).
 4. A bárium a 3 percig égetett mintától kezdődően dúsul a határfelületen a zománcoldalon, hatása nem egyértelmű. Lehetséges, hogy a zománcoldalról szintén segítheti a kötetést.
 5. A tapadásvizsgálat nincs összhangban a SEM-felvételekkel az 5 percig égetett mintánál. Ezt az magyarázhatja, hogy a bevonat belső összetételi / szerkezeti különbségei – egy adott égetési időn túl – a feszültségek miatt kettéválást okozhatnak, a tapadó réteg érintetlensége mellett.
 6. Míg az 1 percig égetett mintánál még nem voltak kötési reakciók, csak nedvesítés, addig az 5 percig égetett mintánál a kötési reakciók túlzott mértéke már roncsolhatta a bevonat belső szerkezetét.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Külön köszönet illeti a TOBIZO Kft.-t a mintadarabok legyártásáért (*Biri József és Víz Józsefné* közreműködésével), valamint *Bodnárné Nyári Napsugarat* a minták előkészítéséért.

Irodalom

- [1] *Barta E. – Török T. – Lassú G.*: Az acél és a tűzománc bevonat közötti kötésről, *Anyagok Világa (Materials World)* 10 (3) (2012) pp. 14–28.
- [2] *Pemco Brugge bvba*: *Pemco Enamel Manual*, 2008, pp. 193–194.
- [3] *Samiee, L. – Sarpoolaky H. – Mirhabibi, A.*: Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel: *Materials Science and Engineering A* 458 (2007) pp. 88–95.
- [4] *Barcova, K. – Mashlan, M. – Zboril,*

R. – Filip, J. – Podjuklova, J. – Hrabovska, K. – P. Schaaf: Phase composition of steel–enamel interfaces: Effects of chemical pre-treatment, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) pp. 1836–1844.

- [5] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels., *Materials Science and Engineering A366* (2004) pp. 254–261.
- [6] *Zucchelli, A. – Minak, G. – Ghelli, D.*: Low-velocity impact behavior of vitreous-enamelled steel plates, *International Journal of Impact Engineering* 37 (2010) pp. 673–684.
- [7] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel–enamel interface: *Thin Solid Films* 443 (2003) pp. 33–45.
- [8] *Silvano Pagliuca*: Project and Design of the Porcelain Enamelled Steel Composites: Turkish Ceramic Society (TDS) Porcelain (Vitreous) Enamels course, Anadolu University, 2011.
- [9] *Dr. M. Leveaux*: Research Report, Thin organic coated steel simplifies the enamelling process: 2011.
- [10] EN 10209-Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling Technical delivery conditions (annex D)

KULCSÁR TIBOR – KÉKESI TAMÁS

Az elektrolitos ónraffinálás kísérleti vizsgálata és az elektródfolyamatok értékelése

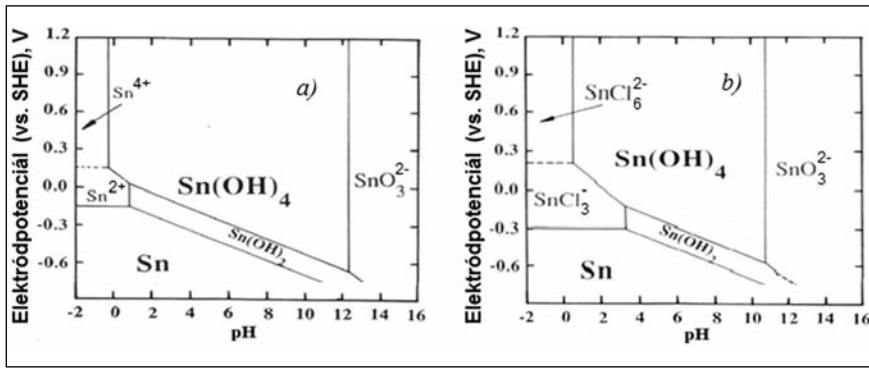
Az elektronikai forrasztás során nagy fémtartalmú oxidos hulladék, ónsalak keletkezik. A fejlesztett technológiával a salakból nagy tisztaságú ón nyerhető ki. Az elektrolízis során alkalmazott híg sósavas oldatok megfelelőnek bizonyultak, azonban a működés közben fellépő nehézségek, a romló áramhatásfok, az oldat instabilitása és a rendezetlen katódos leválási szerkezet elkerülése érdekében szükséges az elektródfolyamatok megértése. Ezért egy új mérőrendszert fejlesztettünk ki, mely képes nagy pontossággal regisztrálni az elektródok tömegváltozását a folyamat megszakítása nélkül. Az in situ tömegmérés mellett folyamatosan rögzítettük a cellafeszültséget, az elektródok potenciálját, valamint az áramot és az oldat összetételét klasszikus és műszeres analitikával követtük. A kapott eredmények megmutatták, hogy 1000 A/m² feletti anódos áramsűrűség esetén megnövekedő anódpotenciál miatt az Sn(IV) forma koncentrációja növekszik, ami kedvezőtlen kémiai reakciókhoz vezet. A folyamatokra gyakorlatilag nincs zavaró hatással az anód néhány százalékos ötvözőtartalma. Az oldat ónkoncentrációja azonban a katódos folyamatokat erősen befolyásolja. A katód működésében a leváló hidrogén zavaró hatása is kimutatható volt. A hosszú távú mérések során az elérhető legnagyobb tisztaság 99,99% fölötti értékűnek adódott.

1. Bevezetés

Az ólomtartalmú forrasztanyagokat kiváltó új ónalapú ötvözetek főleg Ag,

Cu, Bi, Sb, Ni ötvözőelemeket tartalmaznak. [1] Az összetétel beállítása igen fontos, hiszen számos minőségi elvárásnak kell megfelelnie az új

anyagoknak (kis likvidusz hőmérséklet, jó hő- és elektromos vezetés, jó mechanikai tulajdonságok és nedvesítés). Az új forrasztanyagok kellemet-



■ 1. ábra. Potenciál–pH diagram az Sn–H₂O (a) és az Sn–H₂O–Cl (b) rendszerekben [6]

len tulajdonsága a rézzel szembeni agresszivitás. Felhasználásuk során az olvadék érintkezik a réz alkatrészekkel, ennek következtében az ötvözet rézkoncentrációja folyamatosan növekszik. Az összetételi korrekció, valamint a fürdő felszínén az oxidáció következtében folyamatosan képződő jelentős mennyiségű felzék az ötvözet rendszeres hígítását, végső esetben a fürdő eltávolítását igényli a forrasztó kádakból. Az értékes alkotókat tartalmazó forrasztási hulladékok szelektív feldolgozására nincs közvetlen technológia. A nagy fémtartalmú ónsalagból – átolvasztás és az oxidos felzék eltávolítása után – anódokat lehet önteni, melyek vizes oldatokban tiszta ónra dolgozhatóak fel raffináló elektrolízissel. Az ónnál negatívabb elektródpotenciálú szennyező fémek az oldatban dúsulnak, míg az ónnál nemesebb elemek az anódon képződő iszapban összegyűjthetők. A pirometallurgiai eljárásokkal [1] szemben számos előnnyel rendelkezik ez a hidro-elektrometallurgiára épülő módszer. Egy lépésben képes kinyerni az alapfémeket, kis beruházási költség és jó hatásfok jellemzi, kis méretekben is gazdaságos lehet, valamint a nyersanyaggal szemben rugalmas.

Korábbi vizsgálatok [2, 3] már bizonyították a viszonylag híg és adalékmentes SnCl₂–HCl elektrolitoldatok alkalmazhatóságát, valamint az ultranagy tisztaságú ón előállításának lehetőségét. A fő problémát az erősen dendrites katódfelem, valamint az Sn(IV)-es forma megjelenésekor bekövetkező katódkorrózió és precipitáció jelenti. A magasabb oxidációs fokozatú ónionok jelenléte a levegővel való érintkezés, valamint az anód túlzott polarizációjából eredhet. Vég-

letes esetben az Sn(IV) hidrolízisével ónsav képződhet, mely az elektrolitoldat teljes szétesését is okozhatja. Ugyanakkor, a nagyobb Cl⁻ ion koncentráció növeli az oldat stabilitását, mivel [SnCl_x]^{y-} komplexek képződnek [4]. Az 1. ábra Pourbaix-diagramjai mutatják, hogy a kloridionok jelenlétében nő az oldott ón stabilitása.

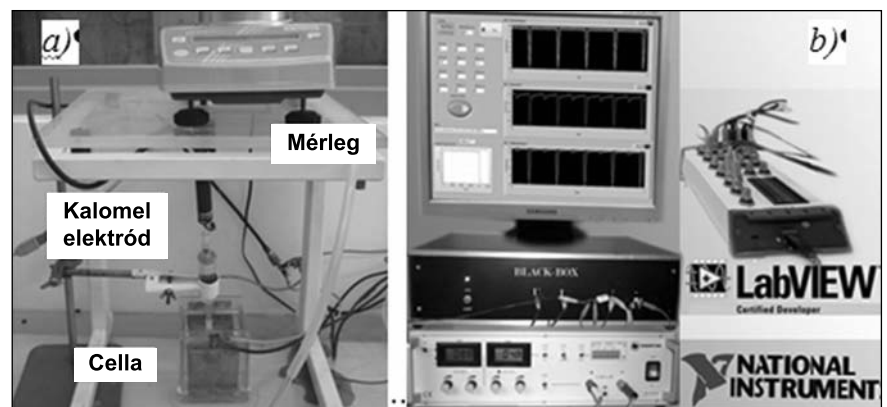
A légköri oxidáció viszonylag lassú folyamat az oldat kis fajlagos felülete miatt, [2, 3] az anódos potenciál szabályzásával pedig elvileg elkerülhető az Sn(IV) ionok képződése, valamint az anód passziválódása.

A termelt fém tisztasága függ a kiinduló anód és az elektrolitoldat összetételétől, különböző elemek oldatbeli koncentrációjától. A kiinduló ötvözetből a negatívabb elektródpotenciálú elemek (pl. Fe, Zn, Ni, Al, As, Co) oldódhatnak, de az ónnal együttes leválásuk a kritikus aktivitás ($a_{i,cr}$) eléréséig nem szennyezi a katódfeleket.

$$\alpha_{i,cr} = \exp\left(\frac{\nu_i F}{RT} [E_{Sn}^0 - E_i^0] + \frac{\nu_i}{2} \ln \alpha_{Sn(II)}\right) \quad (1)$$

ahol az E_{Sn}^0 az ón standard elektród-

potenciálja, E_i^0 a szennyező elem standard elektródpotenciálja, ν_i az adott ion töltésszáma, F a Faraday szám, R az általános gázállandó, T a hőmérséklet, és az $\alpha_{Sn(II)}$ a katódfelületen lévő Sn(II) ionok aktivitása. Az oldatban lévő szennyező ionok leválása elkerülhető nagyobb ónkoncentrációjú elektrolitoldat alkalmazásával, ez különösen fontos, ha a szennyező fém standard elektródpotenciálja közel van az ónéhoz. Az oldatban a szennyező elemek koncentrációjának folyamatos növekedése keringetéssel és külső cellában történő kezeléssel ellensúlyozható. Modern forrasztanyagokban a forrasztás közben jelentős intenzitással oldódó réz mellett olyan kémiaileg nemesebb ötvözőelem is előfordul, amely elektródpotenciálja az óné fölött található. Ezek az elemek a szabályosan működő anód esetén nem oldódnak be az elektrolitoldatba, hanem az anód felületén lazán megragadó iszaprétegbe kerülnek. Ez a melléktermék a nemesebb szennyezők mellett az alapfém részecskéit, intermetallikus vegyületeket, sőt ón-dioxidot is tartalmazhat [4, 5]. Alapvetően az anód oldódási jellemzői, valamint a katódok felületén kialakuló ionmegoszlási és koncentrációviszonyok határozzák meg a termelt fém tisztaságát. A töltésslépés az ón esetében gyors, azonban a diffúzió nagyon lassú, aminek következtében a katodon leváló fém hosszú dendritek formájában jelenik meg [6, 7]. Ez a hosszú távú működtetés szempontjából technikai nehézséget jelent. A tisztaságot két módon befolyásolja. A nagy felületű dendrites kristályokból álló termelt fém kiemelése során



■ 2. ábra. A folyamatos tömegmérés (a) és adatgyűjtés (b) biztosító rendszer

1. táblázat. Az alkalmazott anódok kémiai összetétele

Azonosító	Ag	Al	As	Bi	Cd	Cu	Fe	In	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Sn 999	0,0097	<0,01	<0,0004	<0,005	<0,0001	0,0030	0,0040	0,0037	<0,0005	0,0017	0,0025	0,0034	99,972
SnCu1	0,0288	0,2460	0,0004	<0,005	0,0001	1,061	0,0183	0,0042	0,0010	0,0022	0,0011	0,0021	98,627
SnAg3	3,34	0,2050	0,0003	<0,005	0,0001	0,1520	0,0208	0,0033	0,0014	<0,002	0,0054	0,0077	96,257
SnPb9	0,0210	0,0030	0,0011	0,0270	0,0004	0,6400	0,0028	-	0,0024	9,72	0,0370	0,0024	89,543

nehéz a szennyezett elektrolitoldat maradványait teljesen eltávolítani, így az olvasztással tömbösített termék tisztasága romolhat. Ugyanakkor az ónionok katódfelületi koncentrációja gyakorlatilag nem csökken, hiszen a kristályok kinőnek az oldat belső terébe. Mindez jelzi, hogy az ón elektrolitos raffinálása egy összetett és még kevésbé ismert feltételek mellett optimalizálható rendszer.

2. A kísérleti berendezés és eljárás

Az anódokat forrasztási ónhulladékból öntöttük acélkokillába az oxidos felzék eltávolítása után. Az anód és katód mérete 60×60×15 mm, az elektrolizáló cella térfogata 450 cm³ volt. A friss elektródfelületekkel indított 5 perc időtartamú kísérleti elektrolízisek során az elektródtömeg változását 1 mg pontossággal és másodpercenkénti gyakorisággal mértük, és számítógépes adatgyűjtő rendszerrel rögzítettük. Az elektrolitoldatok ónkoncentrációját 5–40 g/dm³ tartományban változtattuk, de a sósavtartalmat a korábbi kísérletek [6, 7] következtetései alapján 1 mol/dm³ értéken rögzítettük. A tö-

megmérésre való tekintettel keringtetést nem alkalmaztunk a cellában. A tömegmérést KERN-KB-240 típusú, alsó erőmérőcellával felszerelt mérleg segítségével valósítottuk meg. A felfüggesztett elektród érzékelt tömegét a leváló hidrogénionok felhajtóerejével korrigáltuk. Ehhez előzetes kísérletsorozattal meghatároztuk az elektrolitoldat sűrűségét az ón- és HCl-koncentráció függvényében. Az elrendezést a 2. ábra szemlélteti.

A hosszabb távú galvanosztatikus kísérletek során az elektródpotenciál-változásokat mértük egy kalomel referenciaelektrodhoz viszonyítva, amelyet egy Luggin-kapillárisal illesztettünk a vizsgált elektród felületének a középpontjába. Az analóg feszültségjeleket a National Instruments NI-USB 6212 típusú AD/DA adatgyűjtő egységgel digitalizáltuk, és a Labview 10.0 programozó környezetben kifejlesztett szoftverrel dolgoztuk fel. A komplex program az adatgyűjtés mellett a tápegység galvanosztatikusan szabályozott működtetését is ellátta.

A vizsgálatban az iparban alkalmazott leggyakoribb (Sn999, SnCu1, SnAg3) ötvözetekből készített anó-

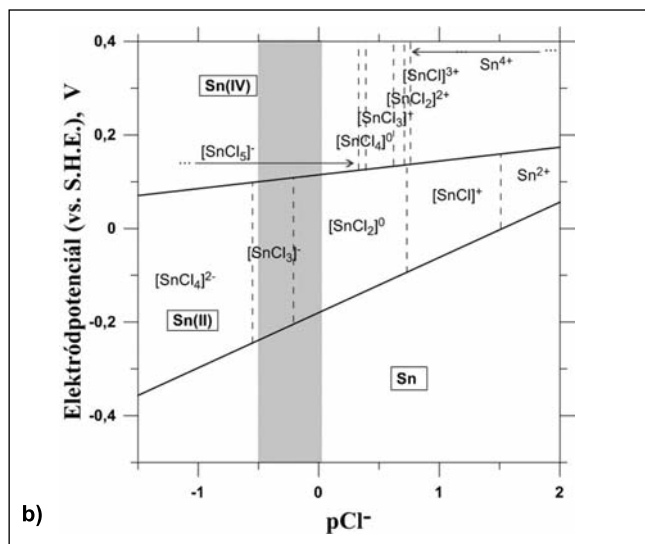
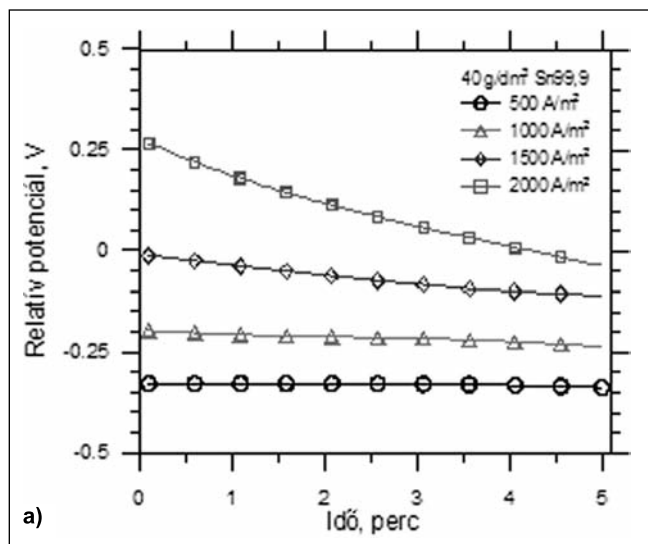
dok mellett a forrasztási hulladék esetleges keveredésére is tekintettel szerepelt egy ólommal szennyezett (SnPb9) ötvözet is. Az anódok összetételét az 1. táblázat foglalja össze. Az elektrolízis során törekedtünk az anód felületén képződő iszap stabilizálására, a szemcsék oldatba keveredésének az elkerülésére.

3. Kísérleti eredmények értékelése

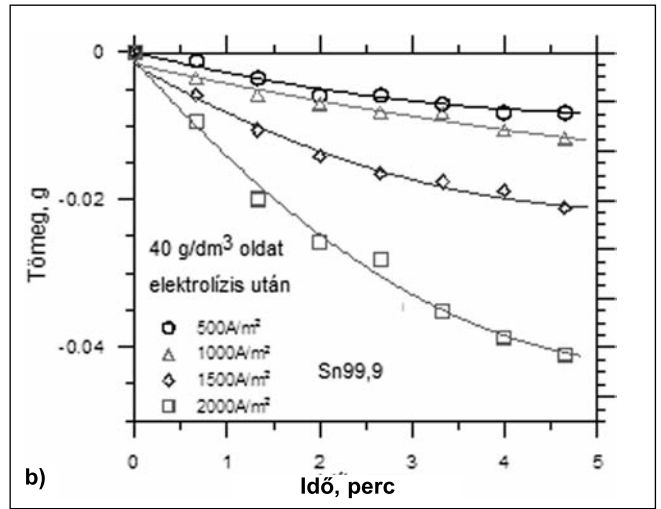
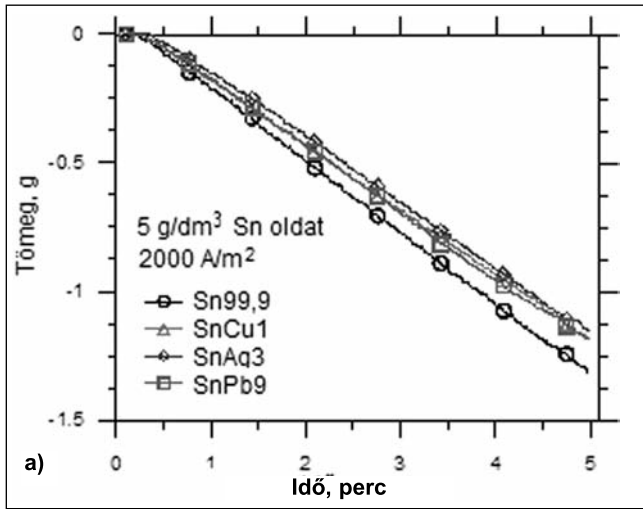
Az anód oldódási folyamataira közvetlen hatással van a tápegység által a kívánt áramsűrűség eléréshez biztosított túlfeszültség. A fémelektrodon kialakuló anódos rész-áramsűrűség (i_{ox}), azaz az egyensúlytól távolabbi potenciálon közelítőleg az eredő áramsűrűség (i) az aktiválási túlfeszültségtől (η_{akt}) függ. Ebből kifejezhető egy – nullától távoli – áramsűrűséghez szükséges anódos túlfeszültség közelítő értéke:

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha_{ox}2F} \ln \frac{i}{i_o} \quad (2)$$

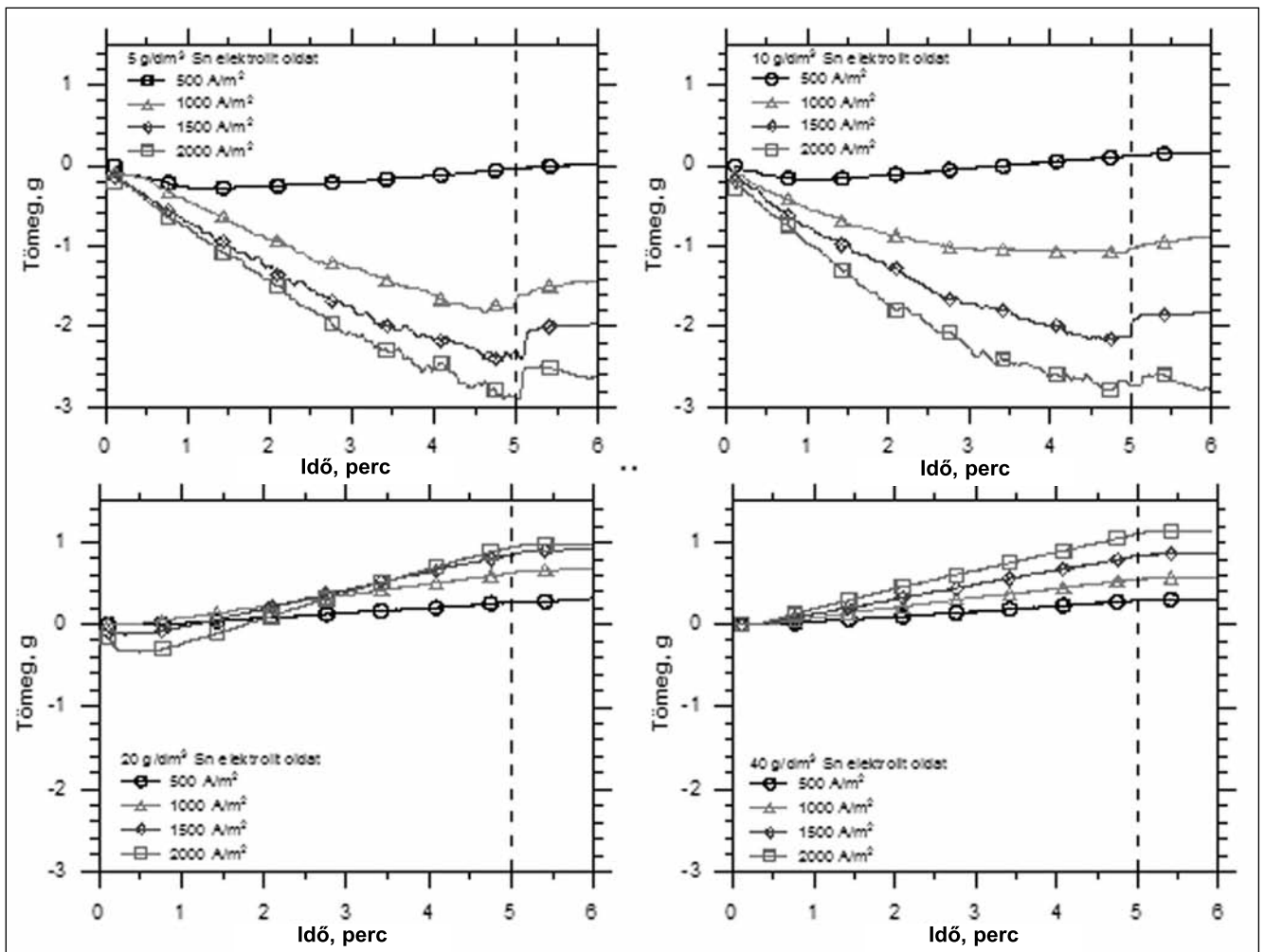
ahol az aktív ón ionok töltésszáma 2, és i_o a csere-áramsűrűség, α_{ox} az anódos részfolyamatra vonatkozó töltésátlépési koeficiens, F a Faraday-



3. ábra. Az anódpotenciál (kalomel ref. = 0,283V) különböző áramsűrűségeken (a), valamint az ón-klorid oldat E–pCl⁻ egyensúlyi diagramja (b)



■ 4. ábra. Különböző anódok tömegváltozása elektrolízis közben (a) és az ónánód tömegváltozása különböző áramsűrűségű elektrolízisek után (b)



■ 5. ábra. A friss ónkatód kezdeti tömegváltozása

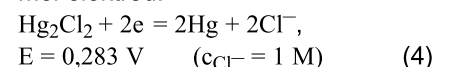
állandó, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet. Nagyobb anódos áramsűrűséghez pozitívabb elektródpotenciálra van szükség. Ha az oldódó ionok az anód mentén felszaporodnak, az anód potenciálja még a diffúziós túlfeszültség mértékével is pozitívabb lesz:

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Sn(II),f}}}{\alpha_{\text{Sn(II),b}}} \quad (3)$$

ahol $\alpha_{\text{Sn(II),f}}$ és $\alpha_{\text{Sn(II),b}}$ az ionok anódfelületi, illetve az oldatban érvényes aktivitása.

A 3a ábrán látható az anódpotenciál normál kalomel referenciára vonat-

kozó változása a 40 g/dm³ Sn-koncentrációjú elektrolitoldatban különböző áramsűrűségek alkalmazása esetén. A standard hidrogénelektrodra (SHE) vonatkozó értékeket a kalomel elektród:



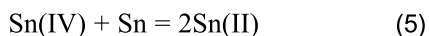
2. táblázat. A termelő kísérletben használt anód- és a katódtermékek összetétele

Azonosító	Ag	Al	As	Bi	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Anód SnAg ₃	2,58	0,011	0,0147	0,0036	0,0002	0,0002	0,049	0,029	0,004	0,0036	0,046	0,0097	0,0156	97,233
Elektrolízis 1h	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0008	0,001	0,0001	0,0002	0,0051	0,0003	0,0006	99,991
Elektrolízis 12 h	0,0022	0,0004	0,0001	0,0009	0,0001	<0,0001	0,0034	0,001	0,0001	0,0004	0,0072	0,0003	0,0003	99,984

potenciálját hozzáadva lehet megkapni. Ugyanakkor a 3b ábra az ismert standard elektródpotenciálok és az ón kloridos komplexeinek stabilitási állandói [5] alapján szerkesztett E–pCl⁻ diagram, amelyben a szaggatott nyíl jelöli az 1 mol/dm³ szabad HCl-koncentráció esetén érvényes egyensúlyi, kb. 0,12 V Sn(IV)/Sn(II) redox potenciált. Ezen az értéken a 3a ábrán legfeljebb az 1000 A/m² anódos áramsűrűséghez tartozó és SHE vonatkoztatásra konvertált anódpotenciál mért értéke nem lép túl.

A nagyobb áramsűrűségek alkalmazásakor az Sn(IV) forma képződése várható a megnövekedett potenciálértékek miatt. Noha az elektrolízis előrehaladásával a nagy áramsűrűségek mellett eleinte kimagaslóan nagy anódpotenciálok mérséklődnek. Ezt az indulásnál sima és vékony oxidréteggel gátolt anódfelület durvulása, illetve aktivizálódása okozza. A 4. ábra az anód tömegváltozását mutatja az elektrolízis közben, illetve az áram lekapcsolása utáni rövid időszakban.

A különböző – kis mértékben – ötvözött és az ötvözetlen ónanódok oldódása között nem látható egyértelmű különbség. A 4b ábra szemlélteti az anód kismértékű tömegcsökkenését az áram lekapcsolása után. Ez a képződött Sn(IV) ionok jelenléte ad közvetett bizonyítékot, ugyanis az:



reakció termodinamikai hajtóereje nagy [2, 3], ami az Sn(IV) fémes ónt oldó hatását jelzi. Hosszabb távú elektrolízis során az anódiszap vastagsága folyamatosan növekszik, ami a (3) összefüggés szerint szintén potenciálnövekedést eredményezhet. Az anód állapotának, potenciáljának a felügyeletével elkerülhető az

Sn(IV) forma képződése, így az elektrolízis hatékonysága és az oldat stabilitása biztosítható. Az anódiszap fémes óntartalma azonban az (5) reakció alapján segíti az Sn(IV) oxidációs állapot Sn(II) formává történő redukálódását, ezért egy megfelelő állapotú és vastagságú iszapréteg kedvezően befolyásolhatja az elektrolízis jellemzőit, és biztosíthatja, hogy a bruttó oldódási folyamat során lényegében Sn(II) formában kerüljön az ón az oldatba.

Az 5. ábra a katódon mérhető tömegváltozást mutatja az elektrolízis első 5 percében, majd további árammentes állapotban. Látható, hogy a nagyobb Sn-tartalmú oldatokkal azonnal megindul a tömegnövekedés, azonban ez erősen kinyúló dendritek formájában történik. A kis óntartalmú oldatokkal tapasztalt kezdeti negatív katódtömeg a hidrogén fejlődésére utal. A képződött gázbuborékok megtapadnak a felületen, valamint a kristályok között. Ez a jelenség nagyobb áramsűrűségek esetén tovább tart. A legkisebb vizsgált áramsűrűségeken azonban a hidrogénleválás a katódfelület növekedésével hamar megszűnik. A hidrogénfejlődés az elektrolízis későbbi szakaszában is felléphet, ha a levált réteg nagy porozitása miatt egyenetlen árameloszlás és túl nagy lokális áramsűrűség alakul ki. A nagyobb áramsűrűségeken erős kezdeti hidrogénfejlődés igazolja az ón ionok feltételezett lassú diffúzióját.

A hosszú távú elektrolízis kísérletek fő célja a módszerrel elérhető tisztítási hatékonyság, valamint a jellemző áramhatásfok meghatározása volt. Az elektrolízis 1-2 órás szakaszokban összesen 12 órán keresztül működött 20 g/dm³ ónt és 1 mol/dm³ sósavat tartalmazó oldattal, valamint SnAg₃ anódot alkalmazva. A katódon termelt fém legnagyobb tisztasága

99,9933% volt, a 2. táblázatban megadott összetétel szerint.

4. Következtetések

Alapvetően Sn(II) formában oldódik az ónanód a sósavas oldatban, azonban nagyobb potenciálok esetén már az Sn(IV) oxidációs állapot aránya megnövekedhet. A kis mennyiségű ötvöző anyagok az oldódási folyamatra nincsenek hatással. A katódos folyamatot kezdeti hidrogénleválás zavarja, ha az ónkoncentráció kicsi és az induló áramsűrűség nagy. A megtapadó hidrogénbuborékok gátolják a kristályképződést, amely szintén a felület eldurvulását eredményezi. A kristályok növekedésével megszűnik a hidrogénleválás, azonban a nagy dendritek leválása zavart okozhat a cella működésében. Potenciálszabályozással biztosítható az anód megfelelő oldódása, a katódon pedig sűrű, finom kristályok képződése a hidrogénleválás nélkül. Az ónkoncentráció hatása erős a rendszer működésére, így további vizsgálatok szükségesek ennek finomabb optimalizálására. Ugyanakkor homogén ónkoncentrációt is kell biztosítani az elektrolitoldatban.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg, valamint a kutatás személyi támogatása – az Eötvös Loránd Hallgatói Ösztöndíj – a Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott.

Irodalom

- [1] Halsall, P.: The Refining of Tin, Metall, 43, 1989., p.:131–136.
 [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat 144, 3, (2011) 29–33.
 [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Application of HCl solutions for recovering pure metal

- from tin scrap by electrorefining. Hydrometallurgy 8, 2012. 125–126.
 [4] Sillén, L. G. – Martell, A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement, Special Publ. No. 25, The Chem. Soc., London, 1964.
 [5] Kelsall G. H. – Gudyanga, F. P.: Thermodynamics of Sn-S-Cl-H₂O system at 298 K, Journal of Electroanal. Chem. and Interfacial

- Electrochem., 280 (1990), 267–282.
 [6] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Elektrolitos ónrafinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144, 5, (2011) 18–22.
 [7] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Investigation and optimization of tin electrorefining in hydrochloric acid, J. Appl. Electrochem. 42, 8 (2012), 573–584.

TÓTH GERGELY B. – MASAHITO UCHIKOSHI – KÉKESI TAMÁS

Az ón katódos leválását befolyásoló polarizációs jellemzők potenciodynamikus vizsgálata sósavas ón-klorid oldatokban

Sósavas közegű rafináló elektrolízissal az ólommentes forrasztási ónhulladékok feldolgozása hatékonyan kivitelezhető. Az eljárás hosszú távú működését azonban a katódfém szerkezete erősen befolyásolja. Krono-potenciometrikus technikát alkalmazó potenciodynamikus mérésekkel megállapítottuk az ónkatód polarizációs és kinetikai tulajdonságait különböző sósav- és ónkoncentrációjú oldatokban nyugvó állapot, illetve változó erősségű keverés mellett. A kapott polarizációs görbék kiemelik az elektród-folyamatok legfontosabb jellemzőit, melyek összefüggést mutatnak a katódos leválás szerkezeti jellemzőivel.

1. Bevezetés

A modern, ólommentes forrasztanyagok használatából jelentős mennyiségű és értékű óntartalmú hulladék keletkezik. A hagyományos kohászati hasznosítás helyett a vizes közegű rafináló elektrolízis kis volumenben is gazdaságos lehet, valamint nagy tisztaságú terméket adhat [1–3]. A sósavas közeg előnye a kis koncentráció, a jó oldhatóság [4], a drága

		Áramsűrűség / Fémionkoncentráció					
		Nagyon kicsi	Kicsi	Közepes	Nagy	Nagyon nagy	
Inhibíció	Nagyon kicsi	Vagy nincs leválás, vagy FI, aktív csavardiszlokáció esetén csíranövekedés nélkül.			FI dendritok	FI "por"	
	Kicsi				FI or	FI "por", vagy UD, ha nem megfelelő a kristályosodás.	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.
	Közepes			Z vagy FT	FT	UD	
	Nagy	Z	FT	FT	UD	UD por termék	
	Nagyon nagy	FT	UD	UD	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.		

(FI: Térirányú, elkülönülő növekedés, BR: egyirányú reprodukció, UD: diszperz, egybefüggő elrendeződés, Z: ikerkristályosodás, FT: térirányú, összefüggő leválás.)

■ 1. ábra. Polikristályos katódfém szerkezeti jellemzői különböző körülmények mellett [7]

adalékok nélkül is elérhető nagy áramhatásfok, valamint a nagy tisztaság [2]. A rendezetlen katódos leválási struktúra viszont reális problémát jelent a hosszú távú működésben. A katódfém szerkezetét általában se-

gédanyagokkal, speciális áramforrással [5] vagy mechanikus tömörítéssel [6] igyekeztek módosítani. Azonban az elektród kinetikai viszonyaival ez közvetlenül is befolyásolható. A túlfeszültség mellett az inhibíció és a