



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ
ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ ΤΩΝ
ΠΛΑΚΕΤΩΝ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ ΠΑΝ. ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΙΠΛ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων: Ι. Πασαλιάρης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΚΕΤΩΝ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ ΠΑΝ. ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΙΠΛ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΟΣ Ε.Μ.Π.

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή: Ι. Πασπαλιάρης, Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)

Μ. Τσέζος, Καθηγητής ΕΜΠ

Δ. Πάνιας, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την επιταμελή εξεταστική επιτροπή στις / /

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ,

Τσέζος Μάριος, Καθηγητής ΕΜΠ,

Πάνιας Δημήτριος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ,

Χαλκιά Ηλιάννα, Καθηγήτρια ΕΜΠ,

Καραγιάννη Χάιδω - Στεφανία, Καθηγήτρια ΕΜΠ,

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής Πολ/χνείου Κρήτης,

Ξενίδης Άνθιμος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ,

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

Copyright © *ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΝ. ΙΩΑΝΝΑ, 2013*

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα»
(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)*

Στους γονείς μου και στους δασκάλους μου

*«Πάσα τε επιστήμη χωριζομένη δικαιοσύνης και της άλλης αρετής
πανουργία, ου σοφία φαίνεται»*

Πλάτων

Αντί προλόγου ...

... Ο Faraday που γεννήθηκε το 1791, ήταν ιδιοφυΐα στην πειραματική φυσική· καταγόταν από μία φτωχή οικογένεια του Yorkshire – ο πατέρας του ήταν σιδεράς – και η μόρφωσή του ήταν φτωχή, συνίστατο, κατά τα ίδια του τα λόγια «κυρίως σε στοιχειώδη ανάγνωση, γραφή και αριθμητική που έμαθε σε ένα κοινό σχολείο». Σε ηλικία δώδεκα ετών ο Faraday έπιασε δουλειά ως «παιδί για θελήματα» σε ένα βιβλιοπωλείο και άρχισε από μόνος του να διαβάζει όσα βιβλία σχετικά με την επιστήμη περνούσαν από το μαγαζί. Όταν ήταν δεκαεννιά χρονών, επισκέφτηκε το κατάστημα κάποιος κ. Dance, ο οποίος έδωσε στον Faraday εισιτήρια για τις διαλέξεις του Βρετανού χημικού Sir Humphrey Davy, στο Λονδίνο. Ο Faraday εντυπωσιάστηκε τόσο από τις διαλέξεις του Davy, που αποφάσισε να υπηρετήσει την επιστήμη, έστω και εργαζόμενος χειρωνακτικά. Ζήτησε από τον Davy μια οποιαδήποτε δουλειά και, ως απόδειξη της ελικρίνειάς του, του υπέβαλλε τις σημειώσεις του, συμπληρωμένες με διαγράμματα που ο ίδιος είχε φτιάξει, από τις τέσσερις διαλέξεις που είχε δώσει ο Davy. Τον προσέλαβαν ως βοηθό εργαστηρίου το 1813 και άρχισε έτσι η σειρά των πειραμάτων που οδήγησαν τελικά στην ανακάλυψη, από τον ίδιο, της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής και της έννοιας του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

... Παρ' ότι η αφηρημένη αυτή ιδέα του «πεδίου» είναι κατ' ουσίαν μαθηματική, ο Faraday δεν είχε τη μαθηματική παιδεία, ή ίσως τη μαθηματική ικανότητα, ώστε να μετατρέψει όλα αυτά (παρατηρήσεις από τα πειράματά του) σε μία ποσοτική θεωρία. Αυτό, έγινε λίγο αργότερα από το Σκωτσέζο φυσικό Clerk Maxwell.

... Ο Maxwell γεννήθηκε στο Εδιμβούργο το 1831, τη χρονιά που ο Faraday ανακάλυψε την ηλεκτρομαγνητική επαγωγή, και ήταν ένα παιδί-θαύμα στα μαθηματικά, που είχε αρχίσει σοβαρές πρωτότυπες μαθηματικές εργασίες σε ηλικία δεκατεσσάρων ετών. Στα εικοσιτέσσερά του, ύστερα από μία λαμπρή σταδιοδρομία στο Καίμπριτζ, εξελέγη στην έδρα της Φυσικής στο Κολλέγιο Marischal του Aberdeen. Το έργο του κάλυπτε ουσιαστικά όλους τους τομείς της Φυσικής και ήταν τέτοιας ποιότητας ώστε ο Αϊνστάιν καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του εξέφραζε την άποψη ότι οι συνεισφορές του Maxwell στην επιστήμη ήταν σπουδαιότερες από τις δικές του. Κατά την έναρξη της σταδιοδρομίας του ο Maxwell άρχισε τη διατύπωση των εξισώσεων που φέρουν το

όνομά του και οι οποίες ποσοτικοποιούν τις δυναμικές γραμμές του Faraday και αποτελούν το σημείο εκκίνησης κάθε σύγχρονης πραγματείας για τον ηλεκτρισμό και το μαγνητισμό. ... Οι εξισώσεις του Maxwell ... θέτουν σε ακριβείς μαθηματικούς τύπους το είδος εκείνο των παρατηρήσεων που έκανε ο Faraday. Είναι ενδιαφέρον ότι, αν και ο Faraday δεν είχε τη μαθηματική παιδεία που θα του επέτρεπε να κατανοεί τις λεπτομέρειες των εξισώσεων του Maxwell, ένιωθε διαισθητικά τη δύναμη των εξισώσεων να εκφράσουν αυτό που ο ίδιος προσπαθούσε να πει. Σε ηλικία μόλις είκοσι έξι ετών και ενώ ακόμα πάλευε να φτάσει στην τελική μορφή των εξισώσεών του, ο Maxwell έλαβε το ακόλουθο γράμμα από τον Faraday, ο οποίος ήταν ήδη στα εξήντα έξι του:

«Υπάρχει κάτι το οποίο θα χαιρόμουν να σας ρωτήσω. Όταν ένας μαθηματικός, ο οποίος ασχολείται με τη διερεύνηση των φυσικών δράσεων και αποτελεσμάτων καταλήξει στα συμπεράσματά του, δεν θα ήταν άραγε δυνατόν να εκφραστούν αυτά στην κοινή γλώσσα με τρόπο εξίσου πλήρη, καθαρό και οριστικό με τους μαθηματικούς τύπους; Αν ναι, δεν θα ήταν ένα μεγάλο δώρο για ανθρώπους σαν εμένα η διατύπωσή τους κατ' αυτόν τον τρόπο – να μεταφραστούν από τα ιερογλυφικά τους ώστε και εμείς να μπορέσουμε να εργαστούμε γι' αυτές με το πείραμα; Πιστεύω πως αυτό είναι εφικτό, διότι πάντοτε έβρισκα ότι μπορούσατε να μου μεταδώσετε μία απόλυτα σαφή ιδέα των συμπερασμάτων σας, τα οποία, αν και δεν μου δίνουν μία πλήρη κατανόηση των βημάτων που ακολουθήσατε, μου δίνουν τα αποτελέσματά σας στην εντέλεια και τόσο καθαρά στα χαρακτηριστικά τους, ώστε μπορώ να σκεφτώ και να εργαστώ βάσει αυτών. Αν τούτο είναι δυνατόν, δεν θα ήταν καλό οι μαθηματικοί που εργάζονται πάνω στα θέματα αυτά να μας έδιναν τα αποτελέσματά τους σ' αυτήν την εκλαϊκευμένη, εύχρηστη, λειτουργική μορφή, παράλληλα με τη δική τους κανονική μορφή;»

Απόσπασμα από το βιβλίο του Jeremy Bernstein, «Αϊνστάιν»

*Απόδοση στα ελληνικά: Μιχάλης Παναγιωτάκης
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης – 2002 (Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας)*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Επιβλέπων, ήταν ο Καθηγητής ΕΜΠ κ. Ιωάννης Πασπαλιάρης και την τριμελή συμβουλευτική επιτροπή συμπλήρωναν αρχικά, η Καθηγήτρια ΕΜΠ κα. Παρασκευή Νέου - Συγκούνα και ο Καθηγητής ΕΜΠ κ. Μάριος Τσέζος. Μετά τη συνταξιοδότηση της κας Παρασκευής Νέου - Συγκούνα, στη θέση της στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή της διδακτορικής διατριβής, ορίστηκε ο κ. Δημήτριος Πάνιας, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ.

Με την ολοκλήρωση του παρόντος πονήματος επιθυμώ να ευχαριστήσω ιδιαίτερα:

Τον κ. Ιωάννη Πασπαλιάρη, Καθηγητή στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη, το ενδιαφέρον και την αμέριστη συμπαράσταση που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Η ηθική και επιστημονική υποστήριξη του, καθώς επίσης και η επιμονή και παρότρυνσή του για την ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής, συνετέλεσαν αναμφισβήτητα στο τελικό αποτέλεσμα.

Την κα. Παρασκευή Νέου - Συγκούνα, Καθηγήτρια στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων του Ε.Μ.Π. και τον κ. Μάριο Τσέζο, Καθηγητή στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων του Ε.Μ.Π., για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και επισημάνσεις τους κατά τη εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

Τον κ. Δημήτριο Πάνια, Αναπλ. Καθηγητή της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων του Ε.Μ.Π., για την ουσιαστική συνεργασία και επιστημονική υποστήριξη, σε όλα τα στάδια της διδακτορικής διατριβής. Η ανταλλαγή απόψεων, καθώς και οι συζητήσεις σε ζητήματα ουσίας που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής, συνέβαλαν καταλυτικά στο τελικό αποτέλεσμα.

Τον κ. Πλάτωνα Βούρο, Χημικό, προϊστάμενό μου στο τμήμα παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων της βιομηχανίας «Μ+Σ ΧΟΥΡΔΑΚΗΣ Α.Ε.» κατά τα έτη 1995-1997, για τη μοναδική ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω την παρούσα διδακτορική διατριβή, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη και παρότρυνσή του, σχετικά με τη δυνατότητα υλοποίησής της.

Τους γονείς μου, τον αείμνηστο πατέρα μου Παναγιώτη και τη μητέρα μου Μαρία, καθώς επίσης και τα αδέρφια μου Μπάμπη και Δημήτρη, για την ανεκτίμητη ηθική και υλική υποστήριξή τους και την έμπνευση της απαραίτητης δύναμης και πίστης για την υλοποίηση και περάτωση της διδακτορικής διατριβής. Ιδιαίτερα δε, τον αδελφό μου Δημήτρη, Μαθηματικό, για την πολύτιμη επιστημονική συμβολή του και καθοδήγηση, στην αντιμετώπιση σημαντικών ζητημάτων μαθηματικής φύσεως που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

Την κα. Θεοδώρα Περράκη, πρώην Καθηγήτρια στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων ΕΜΠ, για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση και το ενδιαφέρον της, στην υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής.

Τον κ. Κώστα Κορνίτσα, Καθηγητή στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Αναπλ. Καθηγητή στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων του ΕΜΠ, για την ηθική υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές τους που συνέβαλαν ουσιωδώς, στην ανάπτυξη ψυχικής δύναμης για την ολοκλήρωση της συγγραφής της διδακτορικής διατριβής. Επίσης, την κα. Ηλιάννα Χαλικιά, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων - Μετ/γων του ΕΜΠ και την κα Χάιδω - Στεφανία Καραγιάννη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τις ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις και επισημάνσεις τους που βελτίωσαν το κείμενο της διδακτορικής διατριβής.

Τους συναδέλφους και ξεχωριστούς φίλους μου, Ευαγγελία Μυλωνά, Μαρία Βεργίνη, Μαρία Γρέγου, Ειρήνη Χριστοδούλου, Αχιλλέα Αμανατίδη, Χριστόφορο Σκουφάδη και Γεώργιο Μπάρτζα, για την ουσιαστική συνεργασία στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ και την αμέριστη ηθική υποστήριξή τους στην ολοκλήρωση της διδακτορικής διατριβής.

Το προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ που διευκόλυνε την εργασία μου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της διδακτορικής διατριβής.

Ιωάννα Παν. Γιαννοπούλου

Αθήνα, Αύγουστος 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύσσεται μια νέα τεχνολογία για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, με έμφαση στα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Η τεχνολογία που αναπτύσσεται, επιτυγχάνει την αποδοτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα, ως καθαρό μέταλλο, σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια, από κοινά, εμπορικά μέταλλα / κράματα μετάλλων (κάθοδος από χαλκό και άνοδος από ανοξειδωτο χάλυβα), επιτρέποντας παράλληλα, την ανακύκλωση του τελικού υγρού αποβλήτου. Η υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα, ευνόησε την οξείδωσή τους κατά την ηλεκτρόλυση, προκαλώντας φαινόμενα έντονης διάβρωσης στις ανόδους του κελιού. Για την αποφυγή των φαινομένων αυτών, μελετήθηκε πειραματικά, η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής, κατά την οποία τα χλωριόντα ανταλλάχθηκαν με θειικά ιόντα, επιτρέποντας την ανάκτηση του χαλκού στο προαναφερόμενο κελί ηλεκτρόλυσης.

Η θερμοδυναμική του χαλκού σε πυκνά υδατικά αμμωνιακά διαλύματα μελετήθηκε σε πραγματικές συνθήκες θεωρητικά, με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ που αναπτύχθηκε για τους σκοπούς της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής και επιλύθηκε σε διάφορες συνθήκες δυναμικού υδρογόνου (pH), οξειδωαναγωγικού δυναμικού και ιοντικής ισχύος του συστήματος (θερμοκρασία συστήματος 25 °C και ολική πίεση 1 atm). Οι συντελεστές ενεργότητας των χημικών ειδών του συστήματος σε υψηλές τιμές ιοντικής ισχύος εκτιμήθηκαν σύμφωνα με το Μοντέλο Bromley. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος προσδιόρισε τα χημικά είδη που επικρατούν την περιοχή pH = 7-14, καθώς μεταβάλλεται η ιοντική ισχύς και το οξειδωαναγωγικό δυναμικό του συστήματος. Επιπλέον, επιβεβαίωσε το μηχανισμό δύο σταδίων της αναγωγής του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα, ενώ προσδιόρισε και το εύρος τιμών του καθοδικού δυναμικού που συνεπάγεται απόθεση μεταλλικού χαλκού σε αυτά τα διαλύματα, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού. Οι θεωρητικά προσδιοριζόμενες τιμές καθοδικού δυναμικού που οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλικού χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων χαλκού, επιβεβαιώθηκαν πειραματικά.

Η γεωμετρία του κελιού (διάταξη, απόσταση ηλεκτροδίων), η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, η πυκνότητα ρεύματος και η συγκέντρωση χαλκού αποδείχτηκαν κρίσιμες παράμετροι για τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, στο ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, καθώς επιδρούν άμεσα στην απόδοση ρεύματος και ενέργειας της διεργασίας. Η διάταξη A-K-A των ηλεκτροδίων του κελιού, όπου A: άνοδος και K: κάθοδος, αποδείχτηκε αποδοτική για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης στο συγκεκριμένο κελί, ενώ η μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων αύξησε την ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού και την απόδοση ρεύματος. Ευνοϊκή για την απόδοση της διεργασίας, ήταν επίσης, η εφαρμογή χαμηλών τιμών ανάδευσης του διαλύματος, καθώς προήγαγαν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί, χωρίς να παρεμποδίζεται η κίνηση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών προς τη διεπιφάνεια καθόδου / διαλύματος και να διαταράσσεται η στοιβάδα διάχυσης, πλησίον της καθόδου. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος επιτάχυνε την ανάκτηση του χαλκού και αύξησε την απόδοση ρεύματος, αλλά και την κατανάλωση ειδικής ενέργειας της διεργασίας, καθιστώντας απαραίτητη τη συνεκτίμηση των δύο αυτών κριτηρίων απόδοσης για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Η πυκνότητα ρεύματος επηρέασε επίσης, τη μορφή των καθοδικών αποθέσεων του χαλκού. Από τη μακροσκοπική παρατήρηση αυτών, έγινε αντιληπτό ότι, κατά την εφαρμογή χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος ελήφθησαν αποθέσεις χαλκού με ομαλή και συνεκτική μορφή, ομοιόμορφες και καλώς προσκολλημένες στο ηλεκτρόδιο ενώ αντίθετα, οι αποθέσεις που σημειώθηκαν στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ήταν χονδρόκοκκες και χαλαρές, χωρίς συνοχή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τέλος, η ελάττωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα με το χρόνο, επέδρασε αρνητικά, τόσο στην απόδοση ρεύματος, όσο και στην κατανάλωση ειδικής ενέργειας της διεργασίας.

Η μελέτη της κινητικής της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού στο κελί περιορισμένου όγκου, αποκάλυψε δύο διαφορετικές συμπεριφορές κινητικής για τη διεργασία. Στο αρχικό χρονικό διάστημα, η διεργασία ακολουθεί κινητική μηδενικού βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού και η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης που συνεπάγεται την ανάκτηση του χαλκού, ελέγχεται από την ταχύτητα της ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Στο επόμενο

χρονικό διάστημα και μέχρι το τέλος της διεργασίας, ακολουθείται κινητική πρώτου βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού και η ταχύτητα της διεργασίας περιορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Ο χρόνος μετάβασης του ελέγχου της κινητικής της διεργασίας από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου στην ταχύτητα μεταφοράς μάζας, είναι αντιστρόφως ανάλογος του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.

Για τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης στο κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με παράλληλα, επίπεδα ηλεκτρόδια, η διεργασία μοντελοποιήθηκε με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα των διαφόρων σταδίων της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στη Διδακτορική Διατριβή. Σύμφωνα με το μοντέλο που αναπτύχθηκε, προκειμένου να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση ρεύματος και ελάχιστη κατανάλωση ειδικής ενέργειας για τη διεργασία, είναι απαραίτητη η εφαρμογή σταδιακά μειούμενου ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Με βάση το μοντέλο αυτό, στοιχειοθετήθηκαν θεωρητικά σενάρια βελτιστοποιημένων συνθηκών για τη διεργασία που αποτιμήθηκαν πειραματικά, επιβεβαιώνοντας την αποδοτικότητα της της εφαρμογής της προτεινόμενης τεχνικής στην ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από πυκνά υδατικά αμμωνιακά διαλύματα.

ABSTRACT

In the current Thesis, a new technology for the recovery of copper from concentrated aqueous ammoniacal solutions, with emphasis on the waste effluent of copper ammoniacal etching of printed circuit boards' production, is developed. The new technology achieves the effective recovery of copper, as pure metal, in a simple undivided electrolytic cell with parallel plate electrodes of commercial metals / alloys, allowing the recycling of the resulted effluent. The high concentration of chlorides in the copper ammoniacal etching effluent favored their oxidation during electrolysis, resulting in intense corrosion phenomena on cell anode. In order to avoid such phenomena, the pre-treatment of the waste effluent of copper ammoniacal etching was experimentally studied, using the ion-exchange method; chloride ions were exchanged by the sulfate ones, which present their highest oxidation state, making impossible their oxidation on the cell anode.

Thermodynamics of copper in concentrated aqueous ammoniacal solutions was theoretically studied in real conditions, based on the thermodynamic model of the system $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ developed for the reasons of this Thesis. The speciation of copper vs. pH and redox potential was modeled in high ionic strength solutions, in which the activity coefficients of the system species were estimated according to the Modified Bromley's Methodology. The electrochemical behavior of the redox system $\text{Cu(0)/Cu(I)/Cu(II)}$ in concentrated aqueous ammoniacal solutions was studied at $\text{pH}=9.5$ and the cathodic reactions in these solutions were determined. It was found that metallic copper was formed under strongly reductive redox conditions, while under mildly reductive to mildly oxidative conditions the cuprous di-ammine complex species dominate; under highly oxidative conditions the cupric tetra-ammine complex species predominated. This study confirmed the two-step reduction mechanism of copper in concentrated aqueous ammoniacal solutions: the cupric ammine species are first reduced to cuprous di-ammine, which in turn is reduced to metallic copper. The theoretically investigated behavior of copper in the $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ system was also experimentally confirmed.

The electrodes arrangement and the inter-electrodes gap, the stirring rate of the

solution, the current density and the concentration of copper were proved as essential parameters for the optimization of copper electrorecovery; all these parameters affect directly current and energy efficiencies of the process. The electrodes arrangement A-C-A, where A: anode of SS316 and C: cathode of copper, was proved efficient for the recovery of copper in the undivided electrolytic cell used in this Thesis, while the reduction of electrodes gap increased the rate and the current efficiency of copper recovery. The application of low stirring rates also favored the current and energy efficiencies of copper recovery, as they promoted the mass transfer phenomena in the cell and the regular approach of the electrochemical species at the cathode / solution interface, without disorder the diffusion layer. The increase of current density increased the rate and current efficiency of copper recovery, as well as the specific energy consumption of the same process, rendering necessary the compromise of current and energy efficiencies for the optimization of copper recovery. The current density affected also the morphology of copper deposits. At low current densities, copper deposits were uniform, smooth, cohesive and well adherent on the cathodic electrode, while in opposite, at high current densities, the deposits of copper were granular and loose, without any coherence with the cathodic electrode. Concerning the decrease of copper concentration with time, it affected negatively both, current and energy efficiencies.

The experimental investigation of kinetics of copper recovery from concentrated aqueous ammoniacal solutions, in the electrolytic cell of limited volume used in this Thesis, revealed two different kinetic regimes. At the initial stages of the process, copper recovery followed zero order kinetics versus the concentration of copper; the rate of the cathodic reaction of copper reduction was controlled from the electron transfer rate on the cathodic surface. Thereinafter and until the end of the process, the recovery of copper followed firsts order kinetics versus the concentration of copper and the mass transfer from the bulk solution to the cathodic surface controlled the rate of copper reduction. The transition time of kinetics control from electron transfer to mass transfer is conversely proportional to the current applied on the electrolytic cell.

In order to optimize the electrorecovery of copper from concentrated aqueous ammoniacal solutions, such as the waste effluent of copper ammoniacal etching process are, a model based on the experimental results of the research performed in this Thesis

which was developed. According to this model, it was necessary to apply a gradually decreasing current on the electrolytic cell, as the concentration of copper in the solution was decreased, in order to achieve highest current efficiency together with lowest energy consumption for the recovery of copper. Based on the modeled technique of stepwise decreasing current, different theoretical scenarios for the effective recovery of copper were developed and evaluated experimentally. The experimental results confirmed the effectiveness of the proposed technique in the electrorecovery of copper from concentrated aqueous ammoniacal solutions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γενική περιγραφή του ζητήματος	0.1
Αντικείμενο και στόχος της Διδακτορικής Διατριβής	0.3
Συμβολή και πρωτοτυπία της Διδακτορικής Διατριβής	0.6
Δομή και περιεχόμενο της Διδακτορικής Διατριβής	0.8
Δημοσιεύσεις	0.13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1.1
1.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	1.3
1.3. ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ	1.15
1.4. ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΩΝΤΑΙ ΣΤΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ	1.21
1.5. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	1.23
1.6. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	1.28
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	1.29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2.1
2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΦΟΡΤΙΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	2.3
2.2.1. Μέθοδοι καταβύθισης των μεταλλικών ιόντων	2.3
2.2.2. Μέθοδοι διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων	2.8
2.2.3. Μέθοδοι ανάκτησης των μεταλλικών ιόντων	2.17
2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΑΝΤΛΗΜΕΝΩΝ / ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ	2.32
2.3.1. Ηλεκτρόλυση	2.33
2.3.2. Κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία	2.35
2.3.3. Εξαγωγή χαλκού με οργανικό διαλύτη	2.36
2.3.4. Εναλλακτικές μέθοδοι	2.40
2.4. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	2.43
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	2.44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3.1
3.2. ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	3.4
3.2.1. Βασικοί ορισμοί	3.4
3.2.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης	3.5
3.3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	3.8
3.3.1. Μοντέλο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας	3.8
3.3.2. Θερμοδυναμική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων	3.11
3.3.3. Κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων	3.17
3.4. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	3.30

3.4.1. Ηλεκτροδιακό δυναμικό	3.30
3.4.2. Υλικό και δομή ηλεκτροδίων	3.30
3.4.3. Συγκέντρωση ηλεκτρενεργών χημικών ειδών	3.32
3.4.4. Μέσο ηλεκτρόλυσης	3.32
3.4.5. Θερμοκρασία και πίεση	3.33
3.4.6. Συνθήκες μεταφοράς μάζας	3.33
3.4.7. Σχεδιασμός κελιού	3.34
3.5. ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ	3.35
3.5.1. Κλάσμα μετατροπής (<i>fractional conversion, X_A</i>)	3.35
3.5.2. Απόδοση ρεύματος (<i>current efficiency</i>)	3.36
3.5.3. Απόδοση ενέργειας (<i>energy efficiency</i>)	3.36
3.5.4. Κατανάλωση (ηλεκτρικής) ενέργειας (<i>energy consumption</i>)	3.37
3.5.5. Δυναμικό ηλεκτρολυτικού κελιού (<i>cell voltage</i>)	3.37
3.5.6. Ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (<i>electroactive area per unit volume, A_s</i>)	3.38
3.5.7. Συντελεστής μεταφοράς μάζας (<i>mass transport coefficient</i>)	3.39
3.5.8. Απόδοση χώρου - χρόνου (<i>space-time yield, ρ_{st}</i>)	3.40
3.6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ	3.41
3.6.1. Απλό κελί τμηματικής τροφοδοσίας - ασυνεχούς λειτουργίας	3.43
3.6.2. Κελί συνεχούς λειτουργίας	3.44
3.6.3. Κινητική των ηλεκτρολυτικών κελιών	3.47
3.6.4. Προσδιορισμός οριακού ρεύματος ηλεκτροδιακής αντίδρασης	3.50
3.6.5. Κατανομή δυναμικού και ρεύματος στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια	3.51
3.7. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	3.55
3.8. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	3.58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	3.60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ	
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4.1
4.2. ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	4.4
4.2.1. Κατηγορίες συνθετικών ιονεναλλακτικών ρητινών	4.5
4.2.2. Ιδιότητες των συνθετικών οργανικών ιονανταλλακτικών ρητινών	4.7
4.2.3. Τρόποι εφαρμογής των συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών	4.12
4.3. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ	4.14
4.3.1. Ισορροπία της ιονανταλλαγής	4.14
4.3.2. Κινητική της ιονανταλλαγής	4.25
4.4. ΥΛΙΚΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ, ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	4.31
4.4.1. Η συνθετική ιονανταλλακτική ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.31
4.4.2. Διαλύματα αναγέννησης και φόρτισης της ρητίνης	4.32
4.4.3. Πειραματική μεθοδολογία	4.32
4.4.4. Αναλύσεις και μετρήσεις	4.33
4.4.5. Πειραματικές σειρές	4.34
4.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	4.35
4.5.1. Ισόθερμη της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.35

4.5.2. Κινητική της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.43
4.5.3. Αναγέννηση της ρητίνης AMBERLITE IRA 900	4.51
4.5.4. Ανταλλαγή των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.52
4.6. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	4.55
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	4.58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu - NH₃ - Cl⁻ - SO₄²⁻ - H₂O	
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5.1
5.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu-NH ₃ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	5.4
5.2.1. Χημικά είδη	5.4
5.2.2. Κατάσταση χημικής ισορροπίας	5.6
5.2.3. Σταθερές ισορροπίας χημικών αντιδράσεων - οξειδωαναγωγικά δυναμικά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	5.8
5.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu-NH ₃ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	5.11
5.3.1. Το Μοντέλο Bromley (<i>Bromley's Model</i>)	5.11
5.3.2. Εφαρμογή του Μοντέλου Bromley στο σύστημα Cu-NH ₃ -Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ -H ₂ O	5.12
5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu - NH ₃ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻ - H ₂ O ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	5.32
5.4.1. Ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος	5.32
5.4.2. Επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος	5.34
5.4.3. Επίδραση βασικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του συστήματος	5.37
5.5 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	5.45
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	5.47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) ΣΕ ΠΥΚΝΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6.1
6.2 ΤΟ ΟΞΕΙΔΩΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	6.5
6.2.1. Διαγράμματα οξειδωαναγωγικού δυναμικού	6.5
6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	6.10
6.3.1. Θεωρητική προσέγγιση	6.10
6.3.2. Ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) στα υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα	6.12
6.3.3. Επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου	6.13
6.3.4. Πειραματική αποτίμηση του θερμοδυναμικού μοντέλου	6.18
6.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	6.32
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	6.34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ - I. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7.1
7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	7.5
7.2.1. Υλικά και πειραματική διάταξη	7.5

7.2.2. Μεθοδολογία διεξαγωγής των πειραμάτων – Μετρήσεις και αναλύσεις	7.6
7.2.3. Πειραματικές σειρές	7.7
7.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	7.10
7.3.1. Επίδραση της διάταξης των ηλεκτροδίων του κελιού	7.10
7.3.2. Επίδραση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού	7.12
7.3.3. Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης του ηλεκτρολύτη	7.15
7.3.4. Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος ηλεκτρόλυσης	7.22
7.3.5. Επίδραση της συγκέντρωσης χαλκού	7.32
7.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	7.38
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	7.40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ - ΙΙ. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	
8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8.1
8.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ ΤΜΗΜΑΤΙΚΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	8.4
8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ	8.9
8.3.1. Ταχύτητα της αντίδρασης	8.9
8.3.2. Σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης	8.13
8.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	8.18
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	8.20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ - ΙΙΙ. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	
9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9.1
9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ	9.4
9.2.1. Θεωρητική προσέγγιση	9.4
9.2.2. Πειραματική διαδικασία	9.7
9.2.3. Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων	9.9
9.2.4. Αποτίμηση του πειραματικού μοντέλου στην ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης	9.21
9.3 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ	9.24
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	9.25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10.1
10.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	10.2
10.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	10.10
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελίδα

Πίνακας 1.1.	Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των κυριότερων διεργασιών των διαφόρων σταδίων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων	1.8
Πίνακας 1.2.	Εκτίμηση του όγκου των υγρών αποβλήτων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων που παράγονται κατά την κατασκευή 100 m ² πολυεπίπεδων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων	1.12
Πίνακας 1.3.	Τυπικές τιμές συγκέντρωσης χαλκού στα υγρά απόβλητα των λουτρών έκπλυσης διαφόρων διεργασιών	1.13
Πίνακας 1.4.	Τυπικές συνθέσεις αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων αποχαλκωσης	1.17
Πίνακας 1.5.	Λειτουργία των βασικών συστατικών των αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων στη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων	1.17
Πίνακας 1.6.	Τυπικές συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας αμμωνιακών διαλυμάτων αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων	1.18
Πίνακας 1.7.	Ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικίνδυνων μετάλλων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα προς απόρριψη σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, σύμφωνα με την ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία	1.24
Πίνακας 1.8.	Ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικίνδυνων μετάλλων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα για απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες, σύμφωνα με τη Νομοθεσία διαφόρων Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης	1.26
Πίνακας 2.1.	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυριότερων μεθόδων απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα	2.4
Πίνακας 2.2.	Ικανότητα ρόφησης υλικών χαμηλού κόστους και ενεργού άνθρακα	2.17
Πίνακας 2.3.	Παράμετροι λειτουργίας διαφόρων εμπορικών ηλεκτρολυτικών κελιών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	2.29
Πίνακας 2.4.	Βιομηχανικές εφαρμογές του ηλεκτρολυτικού κελιού <i>en Viro</i> στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	2.29
Πίνακας 3.1.	Συνήθη υλικά ηλεκτροδίων	3.31
Πίνακας 3.2.	Χαρακτηριστικά των βασικών τύπων κατανομής ρεύματος	3.53
Πίνακας 4.1.	Φυσικές και χημικές ιδιότητες της ρητίνης AMBERLITE IRA 900	4.31
Πίνακας 4.2.	Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 ($T = 298 \text{ K}$)	4.37
Πίνακας 4.3.	Παράμετροι ισορροπίας για την ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.40
Πίνακας 4.4.	Παράμετροι μοντέλων κινητικής για την ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικούς λόγους m/V ($C_0 = 1000 \text{ ppm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.46
Πίνακας 4.5.	Παράμετροι μοντέλων κινητικής για την ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.50
Πίνακας 4.6.	Απομάκρυνση χλωριόντων από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης σε διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας της ρητίνης AMBERLITE IRA 900	4.54
Πίνακας 5.1.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{11}$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$	5.20
Πίνακας 5.2.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{12}$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2^0$	5.20

Πίνακας 5.3.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{13}$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	5.20
Πίνακας 5.4.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{14}$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	5.20
Πίνακας 5.5.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{22}$ της αντίδρασης $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	5.21
Πίνακας 5.6.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_1$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^{2+}$	5.21
Πίνακας 5.7.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_2$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.21
Πίνακας 5.8.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_3$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	5.22
Πίνακας 5.9.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_4$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.22
Πίνακας 5.10.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_5$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	5.22
Πίνακας 5.11.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta'_1$ της αντίδρασης $\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^+$	5.22
Πίνακας 5.12.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta'_2$ της αντίδρασης $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	5.23
Πίνακας 5.13.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_6$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$	5.23
Πίνακας 5.14.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_7$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^0$	5.23
Πίνακας 5.15.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_8$ της αντίδρασης $\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$	5.24
Πίνακας 5.16.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_9$ της αντίδρασης $\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	5.24
Πίνακας 5.17.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{10}$ της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4^0$	5.24
Πίνακας 5.18.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας 1k_w της αντίδρασης $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	5.25
Πίνακας 5.19.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας 1k_b της αντίδρασης $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	5.26
Πίνακας 5.20.	Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας 1k_a της αντίδρασης $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	5.26
Πίνακας 5.21.	Σειρές παραμετρικών εξισώσεων για τη μαθηματική επεξεργασία του χημικού μοντέλου του συστήματος	5.28
Πίνακας 5.22.	Θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων και παράμετροι Bromley των χημικών ειδών του συστήματος Cu(I)/(II)-NH ₃ -Cl-SO ₄ ²⁻ -H ₂ O (25 °C, 1 atm)	5.31
Πίνακας 7.1.	Πειραματικές μετρήσεις, σε συνθήκες περιβάλλοντος, του δυναμικού	

	υδρογόνου (pH), του οξειδωαναγωγικού δυναμικού (EMF) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού	7.34
Πίνακας 8.1.	Σταθερές της ταχύτητας της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα	8.14
Πίνακας 9.1.	Χαρακτηριστικά μεγέθη των διαφόρων πειραματικών σειρών	9.8
Πίνακας 9.2.	Τιμές ρεύματος για την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης χαλκού και εύρος κλασμάτων ανάκτησης χαλκού, εντός του οποίου η απόδοση ρεύματος είναι $> 80\%$ (και κατά περίπτωση, $> 70\%$ ή $> 60\%$) και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας είναι $< 3 \text{ kWh/kg}$	9.13
Πίνακας 9.3.	Διαστήματα βελτιστοποιημένων τιμών ρεύματος και βέλτιστη τιμή ρεύματος, για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, υπό συνθήκες αθροιστικής απόδοσης ρεύματος $> 80\%$ (ή κατά περίπτωση, $> 70\%$ και $> 60\%$) και αθροιστικής κατανάλωσης ειδικής ενέργειας $< 3 \text{ kWh/kg Cu}$	9.19
Πίνακας 9.4.	Θεωρητικά σενάρια ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης	9.21
Πίνακας 9.5.	Πειραματικά αποτελέσματα της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, σύμφωνα με τα βελτιστοποιημένα σενάρια του Πίνακα 9.4	9.22

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελίδα
Σχήμα 1.1.	Συνοπτικά διαγράμματα ροής της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων 1.5
Σχήμα 1.2.	Βασικές διεργασίες των κυρίων σταδίων της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων 1.6
Σχήμα 1.3.	Διάγραμμα χρήσης αποχαλκωτικών διαλυμάτων στις σύγχρονες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων 1.16
Σχήμα 1.4.	Διάγραμμα λειτουργίας αυτοματοποιημένου συστήματος αλκαλικής αποχάλκωσης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων 1.18
Σχήμα 1.5.	Ποσοστό απορριπτόμενου χαλκού στα υγρά απόβλητα των λουτρών βασικών διεργασιών της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων 1.20
Σχήμα 2.1.	Παράγοντες επίδρασης και πεδίο εφαρμογής τεχνικών διαχωρισμού επικίνδυνων ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα 2.9
Σχήμα 2.2.	Αρχή της μεθόδου της ηλεκτροδιάλυσης 2.13
Σχήμα 2.3.	Ηλεκτρολυτικά κελιά (α) παραλλήλων ηλεκτροδίων με εμφύσηση αέρα για την ανάδευση του ηλεκτρολύτη (<i>Reconwin cell</i>) και (β) διαχωριζόμενων χώρων με κυλινδρική, περιστρεφόμενη κάθοδο (<i>ECO cell</i>) 2.22
Σχήμα 2.4.	Ηλεκτρολυτικά κελιά (α) ρευστοποιημένης κλίνης, (β) σταθερής κλίνης (<i>en Viro</i>) και (γ) περιστρεφόμενης κλίνης 2.23
Σχήμα 2.5.	Σχηματικό διάγραμμα εφαρμογής της μεθόδου CEER στην επεξεργασία κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων αποχάλκωσης 2.34
Σχήμα 2.6.	Τυπικό διάγραμμα επεξεργασίας κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος αποχάλκωσης με τη μέθοδο εξαγωγής με υγρό διαλύτη 2.37
Σχήμα 3.1.	Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί 3.4
Σχήμα 3.2.	Σχηματική παράσταση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας 3.8
Σχήμα 3.3.	Κατανομή δυναμικού (Φ) κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας 3.9
Σχήμα 3.4.	Τυπικές καμπύλες Tafel για ανοδική και καθοδική δράση ($n = 1$, $a_C = a_A = 0,5$, $T = 298$ K και $j_0 = 10^{-6}$ A/cm ²) 3.27
Σχήμα 3.5.	(α) Πλήρης καμπύλη $I-E$ και (β) καμπύλη $\log(I/I_0)$ -η της αντίδρασης $O+ne^- \rightleftharpoons R$, όταν το διάλυμα περιέχει $C_R^\infty = 3C_O^\infty$ 3.28
Σχήμα 3.6.	Παράμετροι της ηλεκτρόλυσης 3.30
Σχήμα 3.7.	Κατηγορίες ηλεκτρολυτικών κελιών και αντίστοιχα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει του χρόνου ή της απόστασης: (α) απλό κελί τμηματικής λειτουργίας, (β) κελί συνεχούς ροής και (γ) κελί συνεχούς ανάδευσης 3.42
Σχήμα 3.8.	Κατηγορίες ηλεκτρολυτικών κελιών βάσει του τρόπου λειτουργίας τους: (α) τμηματικής (<i>batch</i>) τροφοδοσίας, (β) ροής άπαξ (<i>single-pass</i>), (γ) τμηματικής ροής (<i>batch-recirculation</i>) και (δ) διαδοχή (<i>cascade</i>) όμοιων κελιών 3.43
Σχήμα 3.9.	Μεταβολή (α) της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και (β) της απόδοσης ρεύματος, συναρτήσει του χρόνου, υπό συνθήκες σταθερής έντασης ρεύματος, όπου αρχικά $I < I_L$ 3.49
Σχήμα 3.10.	Τυπική καμπύλη πόλωσης ($I-\eta$) καθοδικής αντίδρασης ($O+ne^- \rightarrow R$), στην οποία διακρίνεται η περιοχή του ρεύματος ελέγχου της μεταφοράς μάζας (I_L) μεταξύ των υπερτάσεων η_1 και η_2 . Σε τιμές υπερτάσης αρνητικότερες της η_2 λαμβάνει χώρα επιπλέον μία δευτερεύουσα αντίδραση (έκλυση H_2) 3.50

Σχήμα 3.11.	(α) Σχηματικό διάγραμμα κελιού παραλλήλων ηλεκτροδίων σε πλήρως στρωτή ροή και (β) καμπύλες των βασικών τύπων κατανομής ρεύματος (κανονικοποιημένο ρεύμα συναρτήσει της αδιάστατης απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων)	3.54
Σχήμα 3.12.	Χαρακτηριστικές αποθέσεις μετάλλων για διαφορετικές συνθήκες $I-E$	3.56
Σχήμα 4.1.	Σχηματική απεικόνιση της ιονανταλλαγής. (α) Αρχική κατάσταση, όπου ρητίνη φορτισμένη με κατιόντα A έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα που περιέχει κατιόντα B. (β) Κατάσταση ισορροπίας, όπου τα κατιόντα A και B έχουν ανακατανεμηθεί μεταξύ ρητίνης και διαλύματος. ( : μήτρα ρητίνης με σταθερό αρνητικό φορτίο, A^+ και B^+ : ανταλλάξιμα κατιόντα και \ominus : ανιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα με τα κατιόντα B)	4.15
Σχήμα 4.2.	Σχηματική απεικόνιση ισόθερμων ιονανταλλαγής. Η διακεκομμένη ευθεία γραμμή (α) αντιστοιχεί σε ισόθερμη ενός θεωρητικού μέσου ιονανταλλαγής που δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα για κάποιο ιόν, ενώ οι καμπύλες (β) και (γ) αντιστοιχούν σε ισόθερμες μέσων που παρουσιάζουν εκλεκτικότητα για ένα ιόν A, έναντι ενός ιόντος B και το αντίστροφο, αντίστοιχα	4.17
Σχήμα 4.3.	Σχηματική απεικόνιση των ισόθερμων ανταλλαγής ιόντων χαλκού από ένα διάλυμα $\text{CuCl}_2 / \text{NaCl}$ στη ρητίνη Dowex 50-X8, όπως προέκυψαν από πειραματικά δεδομένα για διαφορετική κανονικότητα (<i>normality</i>) του διαλύματος σε χαλκό	4.18
Σχήμα 4.4.	Σχηματική απεικόνιση της πορείας ολοκλήρωσης επί της επιφάνειας της ισόθερμης για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας. Η πορεία οδηγεί από το σημείο <i>a</i> , μέσω των <i>a'</i> και <i>b'</i> , στο σημείο <i>b</i>	4.23
Σχήμα 4.5.	Γραμμές λειτουργίας για (α) σταθερό λόγο V/m , υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις C_0 και (β) σταθερή αρχική συγκέντρωση C_0 , υπό διαφορετικούς λόγους V/m	4.37
Σχήμα 4.6.	Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, σύμφωνα με τις ισόθερμες (α) Langmuir και (β) Freundlich ($T = 298 \text{ K}$, $pH = 7$, $m/V = 1 \text{ g/L}$, $t = 48 \text{ h}$, ταχύτητα ανάδευσης (SR) = 200 rpm)	4.40
Σχήμα 4.7.	Καμπύλη ισορροπίας (ισόθερμη Langmuir) της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900	4.41
Σχήμα 4.8.	Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διάφορες τιμές του λόγου m/V ($C_0 = 1000 \text{ ppm}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.45
Σχήμα 4.9.	Γραμμική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 με βάση τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικούς λόγους m/V ($C_0 = 1000 \text{ ppm}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.46
Σχήμα 4.10.	Θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διάφορες τιμές του λόγου m/V ($C_0 = 1000 \text{ ppm}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.47
Σχήμα 4.11.	Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.48
Σχήμα 4.12.	Γραμμική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 με βάση τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.49

Σχήμα 4.13.	Θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.50
Σχήμα 4.14.	Έκπλυση των χλωριόντων από τη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 με διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματα Na_2SO_4 και για διαφορετικούς λόγους V/m ($t = 48 \text{ h}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$)	4.51
Σχήμα 5.1.	Λογικό διάγραμμα επίλυσης του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$	5.36
Σχήμα 5.2.	Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M}$ ($Cu_T = 0,125 \text{ M}$, $N_T = 0,625 \text{ M}$, $CL_T = 0,056 \text{ M}$ και $S_T = 0,098 \text{ M}$) και $E_h = 0,4 \text{ V}$ (α), $0,2 \text{ V}$ (β) και 0 V (γ) vs. SHE	5.38
Σχήμα 5.3.	Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ M}$ ($Cu_T = 0,25 \text{ M}$, $N_T = 1,25 \text{ M}$, $CL_T = 0,113 \text{ M}$ και $S_T = 0,194 \text{ M}$) και $E_h = 0,4 \text{ V}$ (α), $0,2 \text{ V}$ (β) και 0 V (γ) vs. SHE	5.39
Σχήμα 5.4.	Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 2 \text{ M}$ ($Cu_T = 0,5 \text{ M}$, $N_T = 2,5 \text{ M}$, $CL_T = 0,225 \text{ M}$ και $S_T = 0,388 \text{ M}$) και $E_h = 0,4 \text{ V}$ (α), $0,2 \text{ V}$ (β) και 0 V (γ) vs. SHE	5.40
Σχήμα 5.5.	Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 3 \text{ M}$ ($Cu_T = 0,75 \text{ M}$, $N_T = 3,75 \text{ M}$, $CL_T = 0,338 \text{ M}$ και $S_T = 0,581 \text{ M}$) και $E_h = 0,4 \text{ V}$ (α), $0,2 \text{ V}$ (β) και 0 V (γ) vs. SHE	5.41
Σχήμα 5.6.	Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία. Συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,8 \text{ M}$ και $E_h = 0,402 \text{ V}$ vs. SHE	5.43
Σχήμα 6.1.	Διάγραμμα Latimer του χαλκού σε (α) αμμωνιακό διάλυμα 1 M NH_3 και (β) όξινο διάλυμα $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Οι τιμές των δυναμικών, αναφέρονται ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE).	6.7
Σχήμα 6.2.	Διάγραμμα Frost του χαλκού σε (α) αμμωνιακό διάλυμα 1 M NH_3 και (β) όξινο διάλυμα $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	6.8
Σχήμα 6.3.	Αλγόριθμος επίλυσης του ηλεκτροχημικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	6.14
Σχήμα 6.4.	Κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του δυναμικού, σε αμμωνιακά διαλύματα θεικού χαλκού με διάφορες συγκεντρώσεις ολικού χαλκού ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	6.16
Σχήμα 6.5.	Λογαριθμική συγκέντρωση ($\log I$) των χημικών ειδών του χαλκού, σε συνάρτηση με το οξειδωαναγωγικό δυναμικό και τη συγκέντρωση χαλκού στο σύστημα $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	6.17
Σχήμα 6.6.	Πειραματική διάταξη κελιού ηλεκτρόλυσης	6.19
Σχήμα 6.7.	Ανάκτηση χαλκού από αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[\text{Cu}] = 0,13 \text{ M}$, ως συνάρτηση του χρόνου και του δυναμικού ηλεκτρόλυσης ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	6.21
Σχήμα 6.8.	Ανάκτηση χαλκού συναρτήσει του χρόνου, από αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού (α) $0,06 \text{ M}$ και (β) $0,3 \text{ M}$ ($pH \sim 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	6.22
Σχήμα 6.9.	Χαρακτηριστικές περιοχές σιγμοειδούς καμπύλης ($[\text{Cu}] = 0,13 \text{ M}$, $V = 2 \text{ V}$, $pH = 9,5$ και $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	6.24

Σχήμα 6.10.	Πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού, ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,13 M, υπό δυναμικό κελιού $V = 2 \text{ V}$ ($pH = 9,5$ και $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)	6.24
Σχήμα 6.11.	Ανάκτηση χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, υπό την εφαρμογή δυναμικού ηλεκτρόλυσης 2 V ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	6.28
Σχήμα 6.12.	Κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του δυναμικού, σε αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,3 M, σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	6.29
Σχήμα 7.1.	Συγκέντρωση χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και της διάταξης των ηλεκτροδίων του κελιού ($d = 2,5 \text{ cm}$, $r = 514 \text{ rpm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.10
Σχήμα 7.2.	(α) Κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και (β) απόδοση ρεύματος, ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις δύο τιμές της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού που εξετάστηκαν (διάταξη A-K-A, $r = 514 \text{ rpm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.13
Σχήμα 7.3.	Δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού, ως προς το χρόνο και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (διάταξη A-K-A, $r = 514 \text{ rpm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.14
Σχήμα 7.4.	(α) Κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, ως προς το χρόνο και (β) απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ως προς την ανάκτηση χαλκού, για διάφορες τιμές ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.18
Σχήμα 7.5.	(α) Γραμμική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων και (β) μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας, συναρτήσει της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.22
Σχήμα 7.6.	(α) Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και (β) αθροιστική απόδοση ρεύματος, συναρτήσει της ανάκτησης χαλκού, για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.23
Σχήμα 7.7.	Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, ως προς το ηλεκτρικό φορτίο (Q) και την πυκνότητα ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.25
Σχήμα 7.8.	Δυναμικό ηλεκτρολυτικού κελιού, συναρτήσει (α) του χρόνου και (β) της ανάκτησης του χαλκού, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.27
Σχήμα 7.9.	Κατανάλωση αθροιστικής ειδικής ενέργειας ηλεκτρόλυσης, συναρτήσει του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού και της πυκνότητας ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.29
Σχήμα 7.10.	Κατανάλωση ολικής ειδικής ενέργειας (συνυπολογίζεται η κατανάλωση ενέργειας για την ανάδευση του διαλύματος), συναρτήσει της ανάκτησης χαλκού και της πυκνότητας ρεύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.30
Σχήμα 7.11.	Μεταβολή της συγκέντρωσης χαλκού, συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου, για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $j = 330 \text{ A/m}^2$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$)	7.32

Σχήμα 7.12.	Σύγκριση των τμημάτων της πειραματικής καμπύλης της μεταβολής του χαλκού, ως προς το χρόνο, του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 30 g/L, τα οποία αντιστοιχούν θεωρητικά, σε διαλύματα με συγκέντρωση χαλκού (α) 15 g/L, (β) 10 g/L και (γ) 5 g/L, με τις πειραματικές καμπύλες της μεταβολής του χαλκού, ως προς το χρόνο, διαλυμάτων με αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j = 330$ A/m ² , $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.33
Σχήμα 7.13.	Απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (α) αθροιστική και (β) διαφορική, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης χαλκού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j = 330$ A/m ² , $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.35
Σχήμα 7.14.	Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j = 330$ A/m ² , $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.36
Σχήμα 7.15.	(α) Κατανάλωση ειδικής ενέργειας ηλεκτρόλυσης, ως προς τη συγκέντρωση χαλκού, για διαλύματα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και (β) λεπτομέρεια του γραφήματος (α) (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j = 330$ A/m ² , $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.37
Σχήμα 8.1.	Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης και της έντασης ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	8.10
Σχήμα 8.2.	Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής της αντίδρασης σε κλίμακα (α) γραμμική και (β) λογαριθμική (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 514$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	8.13
Σχήμα 8.3.	Μεταβολή των σταθερών (α) k_0 και (β) k_1 της ταχύτητας της αντίδρασης, συναρτήσει του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 514$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	8.14
Σχήμα 8.4.	Μεταβολή του χρόνου μετάβασης της κινητικής της αναγωγής του χαλκού σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, ως συνάρτηση της έντασης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	8.16
Σχήμα 9.1.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 30$ g/L (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm)	9.9
Σχήμα 9.2.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 20$ g/L (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm)	9.10
Σχήμα 9.3.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 15$ g/L (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm)	9.10
Σχήμα 9.4.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}]$	

	= 5 g/L (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm)	9.11
Σχήμα 9.5.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 2$ g/L (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm)	9.11
Σχήμα 9.6.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 30$ g/L	9.15
Σχήμα 9.7.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 20$ g/L	9.15
Σχήμα 9.8.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 15$ g/L	9.16
Σχήμα 9.9.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 5$ g/L	9.16
Σχήμα 9.10.	Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 2$ g/L	9.17
Σχήμα 9.11.	Μεταβολή του βέλτιστου ρεύματος, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού, για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα	9.18
Σχήμα 10.1.	Απλοποιημένο διαγραμμα ροής της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, σύμφωνα με τη νέα τεχνολογία που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή	10.7

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

	<i>Σελίδα</i>
Εικόνα 7.1. Πειραματική διάταξη: (1) ηλεκτρολυτικό κελί, (2) ηλεκτρόδια, (3) εξωτερική πηγή ρεύματος κελιού, (4) συσκευή ανάδευσης και (5) θερμοστοιχείο	7.5
Εικόνα 7.2. Βάθμωση της συγκεντρώσης χαλκού στο κελί, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος χωρίς ανάδευση, σε χρόνο (α) 100 min και (β) 120 min, μετά από την έναρξη του πειράματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $j = 330$ A/m ² , $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.17
Εικόνα 7.3. Μορφή καθοδικής απόθεσης χαλκού, υπό ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος (α) 123 rpm και (β) 60 rpm (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $j = 330$ A/m ² , $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.22
Εικόνα 7.4. Μορφή καθοδικής απόθεσης χαλκού, για πυκνότητα ρεύματος (α) 170 A/m ² , (β) 250 A/m ² και (γ) 410 A/m ² (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M)	7.31

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενική περιγραφή του ζητήματος

Η τεράστια πρόοδος που σημειώνεται σήμερα παγκοσμίως, στην ηλεκτρονική και μικροηλεκτρονική τεχνολογία, επιφέροντας επανάσταση σε διάφορους τομείς υψηλής τεχνολογίας, οφείλεται κυρίως στην αλματώδη ανάπτυξη που συντελείται τις τελευταίες δεκαετίες στη βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Η ανάπτυξη αυτή, είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας προϊόντων προηγμένης τεχνολογίας (πολυεπίπεδες πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ελαχίστων διαστάσεων, εύκαμπτα και υβριδικά τυπωμένα κυκλώματα, κλπ.), ενώ έχει ως συνέπεια τη ραγδαία αύξηση της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων. Η παγκόσμια παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων το έτος 2000, υπολογίζεται ότι αυξήθηκε σε ποσοστό 23%, συγκριτικά με την αντίστοιχη παραγωγή του έτους 1999, ενώ τα έτη 2001 - 2005 παρατηρήθηκε μια συνεχής ετήσια αύξηση κατά 5-6%. Σύμφωνα με την ετήσια αναφορά του Ινστιτούτου Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ICP), η παγκόσμια παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων το έτος 2009 αυξήθηκε κατά 20%, σε σύγκριση με το έτος 2008, ενώ το έτος 2010 σημειώθηκε νέα αύξηση κατά 19% (<http://www.ipc.org/ContentPage.aspx?pageid=IPC-World-PCB-Production-Report-Shows-19-Percent-Growth-in-2010>, 5/12/2011). Ειδικότερα, η αύξηση του έτους 2010 αναφέρεται σε αύξηση της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων στη Βόρεια Αμερική κατά 6,9%, στην Ευρώπη κατά 14,4% και στην Ασία κατά 21,1%, αυξάνοντας το μερίδιο της τελευταίας στην παγκόσμια αγορά σε περίπου 87%, από 84% που κατείχε το έτος 2008. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το έτος 2008, το 22,5% της παγκόσμιας παραγωγής πραγματοποιήθηκε στην Ιαπωνία, το 31,5% στην Κίνα, το 12,9% στην Ταϊβάν, το 10,2% στην Νότια Κορέα, το 7% σε άλλες χώρες της Ασίας, το 1% σε χώρες της Μέσης Ανατολής, το 8,1% σε χώρες της Βόρειας Αμερικής και το 7,2% σε χώρες της Ευρώπης (http://www.ttiinc.com/object/me_custer_20100125.html#nada, 15/12/2010). Γενικά, στις χώρες της Ευρώπης και ιδιαίτερα σε αυτές της Ευρωπαϊκής Ένωσης, παρουσιάζεται κατά τα τελευταία έτη αύξηση της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, έπειτα από μια ραγδαία και συνεχή μείωση που παρατηρήθηκε μεταξύ των ετών 2000 - 2006. Ωστόσο, οι παραγωγικές μονάδες που δραστηριοποιούνται στις Ευρωπαϊκές χώρες δεν

ακολουθούν τον ίδιο ρυθμό μεταβολής. Συγκεκριμένα, το έτος 2004 λειτουργούσαν σε χώρες της Ευρώπης 426 μονάδες παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων που απασχολούσαν 28.400 εργαζόμενους, ενώ το έτος 2005, μόλις 379 μονάδες, στις οποίες απασχολούνταν 25.735 εργαζόμενοι (<http://www.eipc.org/>, 15/12/2011). Το έτος 2008, ο αριθμός των Ευρωπαϊκών μονάδων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων περιορίστηκε ακόμη περισσότερο, φτάνοντας στις 240 μονάδες περίπου, που αντιστοιχούσαν στο 10% της παγκόσμιας βιομηχανίας παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, γεγονός που επέφερε αντίστοιχη μείωση στο εργατικό δυναμικό. Βέβαια, η μείωση των εργαζομένων στη βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων οφείλεται, όχι μόνο στην παύση λειτουργίας αρκετών μονάδων, αλλά και στη βελτίωση του εξοπλισμού τους, ως συνέπεια της νέας τάσης που αναπτύσσεται στην Ευρώπη, προς την παραγωγή προϊόντων υψηλής τεχνολογίας (HDI/Microvia PCBs, Mixed signal Hybrid circuits, etc.). Περισσότερο από το ένα τρίτο της Ευρωπαϊκής παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων πραγματοποιείται στη Γερμανία (περίπου 39%) που μαζί με την Αυστρία, την Ιταλία, τη Γαλλία, την Ελβετία, τη Ρωσία και το Ηνωμένο Βασίλειο καλύπτουν περίπου το 85% της Ευρωπαϊκής παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων (<http://www.evertiq.com/news/13880>, 15/4/2009). Στην Ελλάδα, η βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων περιορίζεται σε έναν εξαιρετικά μικρό αριθμό παραγωγικών μονάδων, μικρού και μικρομεσαίου μεγέθους.

Για την παραγωγή των ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων ακολουθείται μία πολύπλοκη διαδικασία που αποτελείται από διάφορα στάδια, εξ' ίσου σημαντικά και απαραίτητα για την παραγωγή του τελικού προϊόντος, ανεξάρτητα από το μέγεθος και τη δυναμικότητά της βιομηχανικής μονάδας. Καθένα από τα στάδια αυτά, περιλαμβάνει μία ή περισσότερες χημικές διεργασίες που είναι παρόμοιες με εκείνες της επιφανειακής κατεργασίας των μετάλλων.

Στις διεργασίες αυτές, απαιτείται αυστηρός έλεγχος και συνεχής ρύθμιση της χημικής σύνθεσης των λουτρών των χημικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης και άμεση ανανέωση των εξασθενημένων διαλυμάτων. Η παραγωγική διαδικασία επιβάλλει επιπλέον, απόλυτη καθαρότητα των πλακετών των τυπωμένων κυκλωμάτων μεταξύ των διαδοχικών διεργασιών έτσι ώστε, να αποφεύγεται τυχόν μόλυνση των χημικών διαλυμάτων των λουτρών, γεγονός που συνεπάγεται ιδιαίτερα υψηλή

κατανάλωση νερού. Οι ιδιαιτερότητες αυτές, της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων όγκων υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι όξινα ή αλκαλικά υδατικά διαλύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, κυρίως χαλκού, μολύβδου και κασσιτέρου, καθώς επίσης και άλλων χημικών ουσιών, επικινδύνων για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

Σύμφωνα με τους όρους και τις προϋποθέσεις της ισχύουσας Ελληνικής και Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας για την ασφαλή απόρριψη των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον, η άμεση απόρριψη στο περιβάλλον όλων σχεδόν των ρευμάτων των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων καθίσταται απαγορευτική, ενώ επιβάλλεται η επεξεργασία τους σύμφωνα με συγκεκριμένα περιβαλλοντικά πρότυπα. Παράλληλα, η ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση μετάλλων που σημειώνεται στα υγρά απόβλητα ορισμένων διεργασιών της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων καθιστά οικονομικώς ενδιαφέρουσα την επεξεργασία τους με μεθόδους που επιτυγχάνουν την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων με τη μορφή καθαρών μετάλλων ή χημικών ενώσεων τους έτσι ώστε, να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή τους, ως πρώτη ύλη, σε διάφορες παραγωγικές διαδικασίες. Από την άποψη αυτή, τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, μεταξύ των υγρών αποβλήτων της παραγωγής των τυπωμένων κυκλωμάτων, λόγω της εξαιρετικά υψηλής συγκέντρωσης χαλκού που περιέχουν.

1.2. Αντικείμενο και στόχος της Διδακτορικής Διατριβής

Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η έρευνα για την αποτελεσματική εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτρόλυσης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων έτσι ώστε, να ανακτηθεί ο περιεχόμενος χαλκός με τη μορφή καθαρού μετάλλου και παράλληλα, να ανακυκλωθεί ή απορριφθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον, το διάλυμα - υγρό απόβλητο - που προκύπτει μετά την επεξεργασία. Δεδομένης της ευρείας χρήσης των αμμωνιακών διαλυμάτων χλωριούχου χαλκού στη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τις τελευταίες δεκαετίες, το ρεύμα των υγρών αποβλήτων που μελετάται συνιστά ένα αλκαλικό, υδατικό διάλυμα με ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση χαλκού, ολικής αμμωνίας και χλωριόντων. Προκειμένου η έρευνα που πραγματοποιείται να

οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας τεχνολογίας χαμηλού κόστους για τη διαχείριση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού μελετάται σε ένα απλό ηλεκτρολυτικό κελί, μη διαχωριζόμενων χώρων, το οποίο φέρει επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα / κράματα μετάλλων. Οι άνοδοι του κελιού είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα (316 SS) και οι κάθοδοι, από χαλκό. Λόγω της έντονης διάβρωσης των ανόδων του ηλεκτρολυτικού κελιού που δημιουργήσε ο σχηματισμός αερίου χλωρίου κατά την ανοδική οξείδωση των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων, ως συνέπεια της υψηλής συγκέντρωσής τους, προτείνεται και μελετάται η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής. Πιο συγκεκριμένα, διερευνάται η ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα, τα οποία δεν οξειδώνονται περαιτέρω, καθιστώντας εφικτή η ηλεκτρόλυση των υγρών αποβλήτων στο συγκεκριμένο κελί, χωρίς φαινόμενα ανοδικής διάβρωσης. Επομένως, η έρευνα που διεξάγεται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αφορά στην ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από ένα πυκνό, υδατικό, αλκαλικό, αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου και θεικού χαλκού.

Καθώς στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία σπανίζουν οι αναφορές, σχετικά με το σύστημα του χαλκού στα υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα και την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του μετάλλου από αυτά, η Διδακτορική Διατριβή επιδιώκει να τροφοδοτήσει με νέα δεδομένα που θα βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόηση ουσιωδών ζητημάτων στο συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο, λαμβάνοντας μάλιστα υπ' όψιν ότι, η χρήση των αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη διαχείριση του απόβλητου ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, λόγω της εξαιρετικά υψηλής εκχυλισιμότητας του χαλκού που επιτυγχάνεται.

Ειδικότερα, *στόχος* της Διδακτορικής Διατριβής είναι:

- (α) να διερευνήσει την εφαρμογή της ιονανταλλαγής για τη μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων στα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου χαλκού,
- (β) να συμβάλλει στην πληρέστερη γνώση της θερμοδυναμικής του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ και στην κατανόηση της συμπεριφοράς του οξειδωαναγωγικού συστήματος του χαλκού, στα πυκνά, υδατικά, αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα,

- (γ) να εμβαθύνει στη μελέτη της επίδρασης βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου και θειικού χαλκού, σε ένα κελί περιορισμένου όγκου και τμηματικής τροφοδοσίας, μη διαχωριζόμενων χώρων, με επίπεδα παράλληλα ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα / κράματα μετάλλων,
- (δ) να μελετήσει στο ίδιο κελί, την κινητική της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα προαναφερόμενα διαλύματα και
- (ε) να αναπτύξει μία πλήρη, πρακτικά εφαρμόσιμη και σύμφωνη με τα ισχύοντα ποιοτικά και περιβαλλοντικά πρότυπα τεχνική, για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης των πλακετών τοπωμένων κυκλωμάτων.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος της Διδακτορικής Διατριβής, (i) αναπτύχθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο του χημικού συστήματος $\text{Cu} - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ και προσδιορίστηκαν οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει της ιοντικής ισχύος, του δυναμικού υδρογόνου και του οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος, (ii) αναπτύχθηκε το ηλεκτροχημικό μοντέλο του συστήματος χαλκού σε πυκνά, αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα και προσδιορίστηκαν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που ελέγχουν την καθοδική απόθεση του χαλκού σε πραγματικές συνθήκες, συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού, (iii) διερευνήθηκε η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης για την απομάκρυνση των περιεχομένων χλωριόντων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής, έτσι ώστε να καταστεί εφικτή η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού σε ένα κελί περιορισμένου όγκου και τμηματικής τροφοδοσίας, μη διαχωριζόμενων χώρων με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα / κράματα μετάλλων, (iv) μελετήθηκε η επίδραση κρίσιμων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού στο προαναφερόμενο κελί και προσδιορίστηκαν οι συνθήκες που οδηγούν σε μεγιστοποίηση της ανάκτησης του χαλκού με τη μεγαλύτερη δυνατή απόδοση ρεύματος και τη μικρότερη δυνατή κατανάλωση ενέργειας, (v) μελετήθηκε η κινητική των καθοδικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ίδιο κελί, κατά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, (vi) βελτιστοποιήθηκε πειραματικά, η λειτουργία του προαναφερόμενου κελιού για την ηλεκτρανάκτηση του

χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα και (vii) αναπτύχθηκε μια νέα, πλήρης και πρακτικά εφαρμόσιμη τεχνολογία διαχείρισης των υγρών αποβλήτων της αμμωνιακής αποχάλκωσης των πλακετών τοπωμένων κυκλωμάτων.

1.3. Συμβολή και πρωτοτυπία της Διδακτορικής Διατριβής

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, οι ερευνητικές προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, σχετικά με την ηλεκτρολυτική ανάκτηση / απόθεση του χαλκού από υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, είναι ιδιαίτερα περιορισμένες. Στις ελάχιστες δημοσιευμένες σχετικές εργασίες, η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως, στη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην ποιότητα των μεταλλικών αποθέσεων του χαλκού, παρέχοντας επίσης περιορισμένες πληροφορίες για το μηχανισμό της ηλεκτραπόθεσης του μετάλλου, καθώς επίσης και στη μελέτη της οξείδωσης του χαλκού στα υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, προκειμένου αυτά, να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή του χαλκού από μεταλλεύματά του. Αξίζει βέβαια να τονιστεί ότι, σε όλες αυτές τις ερευνητικές εργασίες, το σύστημα του χαλκού μελετάται σε συνθήκες σχεδόν ιδανικές, καθιστώντας δύσκολη την εφαρμογή των συμπερασμάτων τους σε πραγματικά διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση χαλκού. Επιπλέον, στις εργασίες αυτές σπανίζουν οι πληροφορίες που αφορούν στην επίδραση των διαφόρων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση ρεύματος και ενέργειας, κατά την καθοδική απόθεση του χαλκού, καθώς επίσης και στις αιτίες που συνεπάγονται απώλειες ρεύματος και ενέργειας για τη διεργασία. Τέλος σημειώνεται ότι, οι ελάχιστες δημοσιευμένες ερευνητικές εργασίες που σχετίζονται με την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου χαλκού, αναφέρονται σε κελιά μεμβράνης, η οποία διαχωρίζει τον ανοδικό από τον καθοδικό χώρο, εμποδίζοντας την οξείδωση των χλωριόντων που περιέχονται στα διαλύματα ή σε κελιά που φέρουν αδρανή ηλεκτρόδια, κατασκευασμένα ή επικαλυμμένα από πολύτιμα μέταλλα. Τέτοιου είδους κελιά, έχουν γενικά υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης και η χρήση τους στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων καθίσταται μάλλον αντισυμβατική.

Με βάση τα προαναφερόμενα, η Διδακτορική Διατριβή *συμβάλλει* στη δημιουργία νέας γνώσης που εστιάζεται κυρίως:

- (i) Στη μελέτη της θερμοδυναμικής του συστήματος του χαλκού σε πυκνά υδατικά, αμμωνιακά, διαλύματα, χλωριούχα ή/και θειικά, σε συνθήκες ιοντικής ισχύος έως 4 M, θερμοκρασίας 25 °C και συνολικής πίεσης 1 atm,
- (ii) στη διερεύνηση της μεθόδου της ιονανταλλαγής για την απομάκρυνση των χλωριόντων από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου χαλκού,
- (iii) στη μελέτη της επίδρασης βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ανάκτησης του χαλκού από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου και θειικού χαλκού, σε ένα κελί μη διαχωριζόμενων χώρων με ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα και κράματα μετάλλων, καθώς επίσης και
- (iv) στην πειραματική προσέγγιση της κινητικής της διεργασίας αυτής, στο ίδιο κελί.

Ουσιαστικά, η θερμοδυναμική του συστήματος του χαλκού σε πυκνά υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, η εφαρμογή της μεθόδου της ιονανταλλαγής για τη μείωση της υψηλής συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου σε ανάλογα διαλύματα χλωριούχου χαλκού και η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από ανάλογα διαλύματα χλωριούχου και θειικού χαλκού, σε ένα απλό κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα ή κράματα μετάλλων μελετώνται για πρώτη φορά, στη Διδακτορική Διατριβή.

Σε αυτό το πλαίσιο, η *πρωτοτυπία* της έρευνας που επιτελείται στη Διδακτορική Διατριβή έγκειται:

- (1) Στην ανάπτυξη μιας νέας μεθοδολογίας για τη μελέτη της θερμοδυναμικής του συστήματος του χαλκού σε πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα που παρέχει ένα αξιόπιστο εργαλείο για τη θεωρητική μελέτη του συστήματος σε πραγματικές συνθήκες, ικανό να προβλέψει τις συνθήκες που οδηγούν σε καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων αυτών.
- (2) Στην ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για την αποδοτική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, η οποία βασίζεται στη βαθμιαία μείωση της έντασης ρεύματος του κελιού με τη μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας μεγιστοποίηση της ανάκτησης του μετάλλου με υψηλή απόδοση ρεύματος και χαμηλή κατανάλωση ειδικής ενέργειας.

(3) Στην ανάπτυξη μιας νέας τεχνικής για την αποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της αμμωνιακής αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, που περιλαμβάνει: (α) την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής για την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων και (β) την ηλεκτρόλυσή τους σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με επίπεδα παράλληλα ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα ή κράματα μετάλλων. Η νέα τεχνική που προτείνεται, επιτρέπει την ανάκτηση του χαλκού με τη μορφή εμπορικά εκμεταλλεύσιμου μετάλλου και παράλληλα, την ανακύκλωση του αποβλήτου διαλύματος της ηλεκτρόλυσης στη διεργασία της αποχάλκωσης, διατηρώντας χαμηλό το κόστος της επεξεργασίας.

1.4. Δομή και περιεχόμενο της Διδακτορικής Διατριβής

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιλαμβάνει συνολικά δέκα Κεφάλαια. Από αυτά, τα τρία πρώτα κεφάλαια, αναφέρονται στη βιβλιογραφική επισκόπηση που έγινε στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής, σχετικά με τα υγρά απόβλητα της παραγωγής ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων που φέρουν φορτίο επικίνδυνων μετάλλων, τις μεθόδους που εφαρμόζονται στη διαχείριση τέτοιου είδους υγρών βιομηχανικών αποβλήτων και την τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης, με έμφαση στην εφαρμογή της για την ανάκτηση μετάλλων. Το τέταρτο κεφάλαιο προσεγγίζει θεωρητικά, τη μέθοδο της ιονανταλλαγής και μελετά πειραματικά, την εφαρμογή της στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης. Τα δύο επόμενα κεφάλαια, πέμπτο και έκτο, αφορούν στη θερμοδυναμική και ηλεκτροχημική, αντίστοιχα, μελέτη του συστήματος του χαλκού στα πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, ενώ στα δύο κεφάλαια που ακολουθούν, έβδομο και όγδοο, διερευνάται πειραματικά, η επίδραση των βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης και η κινητική της διεργασίας, αντίστοιχα. Στο έννατο κεφάλαιο, επιχειρείται η πειραματική μοντελοποίηση της διεργασίας, μέσω της οποίας προσδιορίζονται θεωρητικά, βελτιστοποιημένες συνθήκες λειτουργίας που αποτιμώνται πειραματικά, ενώ στο τελευταίο κεφάλαιο της Διδακτορικής Διατριβής, συνοψίζονται τα συμπεράσματα της έρευνας που πραγματοποιήθηκε και διατυπώνονται σκέψεις και προτάσεις για τη συνέχιση της επιτελούμενης έρευνας.

Αναλυτικότερα, η Διδακτορική Διατριβή παρουσιάζει την ακόλουθη δομή:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Υγρά απόβλητα της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων

Στο πρώτο Κεφάλαιο παρουσιάζεται συνοπτικά, η παραγωγική διαδικασία των ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων και περιγράφονται τα ρεύματα των υγρών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο που προκύπτουν στα διάφορα στάδια αυτής. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην περιγραφή των υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά τη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, η επεξεργασία των οποίων αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Επιπλέον, παρουσιάζεται το ισχύον εθνικό και ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο, σχετικά με την ασφαλή απόρριψη των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο στο περιβάλλον, καθώς επίσης και τα περιβαλλοντικά πρότυπα επεξεργασίας τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο

Στο δεύτερο Κεφάλαιο παρουσιάζονται εν συντομία, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα, στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο. Αναλυτικότερη περιγραφή γίνεται για τις μεθόδους ανάκτησης των μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και ειδικότερα, για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση. Για την τελευταία, αναφέρονται βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, προσδιορίζεται το πεδίο εφαρμογής της και περιγράφονται οι κυριότεροι τύποι ηλεκτρολυτικών κελιών που χρησιμοποιούνται σήμερα για την επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο. Επιπλέον, γίνεται εκτεταμένη αναφορά στις διάφορες μεθόδους και τεχνικές που έχουν ερευνηθεί ή/και αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, για την επεξεργασία κορεσμένων, αμμωνιακών, αποχάλκωτικών διαλυμάτων της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Ηλεκτρόλυση και ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων

Το τρίτο Κεφάλαιο αναφέρεται στη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην εφαρμογή της για την ανάκτηση των μετάλλων. Διατυπώνονται οι βασικές αρχές και οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης και παρουσιάζονται συνοπτικά, η θερμοδυναμική και η κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, ενώ εξετάζονται οι παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση

της ηλεκτρόλυσης και τα κριτήρια που την ελέγχουν. Επιπλέον, περιγράφονται οι βασικοί τύποι ηλεκτρολυτικών κελιών και οι αρχές λειτουργίας τους και αναφέρεται συνοπτικά, ο μηχανισμός ηλεκτραπόθεσης των μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης

Το τέταρτο Κεφάλαιο, πραγματεύεται την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση των χλωριόντων και να καταστεί εφικτή η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού σε ένα κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, χωρίς την ανάπτυξη φαινομένων διάβρωσης στις ανόδους του κελιού. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η ισορροπία και η κινητική της ιονανταλλαγής, καθώς επίσης και η επίδραση βασικών παραμέτρων της στην απόδοση της ανταλλαγής των χλωριόντων με θειικά ιόντα, ενώ προσδιορίζονται τα κρίσιμα μεγέθη που θα επιτρέψουν τη βελτιστοποίηση της μεθόδου στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης. Επιπλέον, γίνεται πειραματική αποτίμηση βελτιστοποιημένων συνθηκών προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων, οι οποίες προσδιορίζονται θεωρητικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Θερμοδυναμική του συστήματος $Cu-NH_3-Cl-SO_4^{2-}-H_2O$

Στο πέμπτο Κεφάλαιο, προσδιορίζεται το χημικό σύστημα του χαλκού σε υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου και θειικού χαλκού ($Cu-NH_3-Cl-SO_4^{2-}-H_2O$) και αναλύεται η θερμοδυναμική του. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζονται τα χημικά είδη του εν λόγω συστήματος και εκτιμώνται οι συντελεστές ενεργότητας αυτών, σύμφωνα με τη Μέθοδο Bromley (Modified Bromley's Methodology), προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε πραγματικές συνθήκες. Αναπτύσσεται για το λόγο αυτόν, το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος που επιλύεται σε συγκεκριμένες συνθήκες, στις οποίες απαντώνται τα αλκαλικά, αμμωνιακά αποχάλκωτικά διαλύματα. Η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου οδηγεί στον εντοπισμό των περιοχών σταθερότητας των διαφόρων χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα, συναρτήσει του pH, της ιοντικής ισχύος και του οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Ηλεκτροχημική ανάλυση του συστήματος $Cu(0)/Cu(I)/Cu(II)$ σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα

Στο έκτο Κεφάλαιο, μελετάται η συμπεριφορά του οξειδοαναγωγικού συστήματος του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα, προκειμένου να προσδιοριστούν θεωρητικά, οι συνθήκες που συνεπάγονται την καθοδική απόθεση χαλκού, σε συστήματα αμμωνιακών υδατικών διαλυμάτων με υψηλή συγκέντρωση χαλκού. Για το λόγο αυτό, αναπτύσσεται το μοντέλο του ηλεκτροχημικού συστήματος $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$ στα αμμωνιακά διαλύματα και επιλύεται μαθηματικά, προσδιορίζοντας τις περιοχές καθοδικού δυναμικού, όπου παρουσιάζονται σταθερές οι τρεις οξειδωτικές βαθμίδες του χαλκού σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων χαλκού. Οι διαπιστώσεις που προκύπτουν, σε ό,τι αφορά την αποτελεσματική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, αποτιμώνται πειραματικά, μέσω της ηλεκτρόλυσης διαφόρων πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού που πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό ηλεκτρολυτικό κελί περιορισμένου όγκου και τμηματικής τροφοδοσίας, με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα - I. Μελέτη παραμέτρων της διεργασίας

Στο έβδομο Κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως η διάταξη των ηλεκτροδίων του κελιού, η μεταξύ τους απόσταση, η ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη και η πυκνότητα ρεύματος, στην απόδοση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από πυκνά υδατικά αμμωνιακά διαλύματα χλωριούχου και θεικού χαλκού, όπως είναι τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης. Για την αποτίμηση της απόδοσης της διεργασίας, θεωρήθηκαν ως κριτήρια ελέγχου, το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, η απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και η κατανάλωση ειδικής ενέργειας. Επιπλέον, στο έβδομο Κεφάλαιο, μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης του χαλκού στην απόδοση της ίδιας διεργασίας και συζητείται η μορφή των καθοδικών αποθέσεων που ελήφθησαν σε διάφορες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα - II. Κινητική της διεργασίας

Στο όγδοο Κεφάλαιο, διερευνάται πειραματικά, η κινητική της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα. Συγκεκριμένα, προσδιορίζονται

πειραματικά τα καθεστώτα κινητικής που ελέγχουν και καθορίζουν την ταχύτητα της διεργασίας, ενώ μελετώνται βασικοί παράγοντες που προκαλούν τυχόν διαφοροποίηση της κινητικής της διεργασίας, στο εργαστηριακό ηλεκτρολυτικό κελί περιορισμένου όγκου και τμηματικής τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε στη Διδακτορική Διατριβή. Η κινητική μελέτη της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, επιτυγχάνει την πειραματική προσέγγιση της ταχύτητάς της διεργασίας, καθώς επιτρέπει τον πειραματικό προσδιορισμό των σταδίων που ελέγχουν την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και τον υπολογισμό των σταθερών της ταχύτητας, σε καθένα από τα στάδια αυτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα - III. Βελτιστοποίηση της διεργασίας

Στο ένατο Κεφάλαιο, επιχειρείται η βελτιστοποίηση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης των πλακετών τοπωμένων κυκλωμάτων, εφαρμόζοντας την τεχνική της σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα που συμβαίνει, καθώς προάγεται η ανάκτηση του χαλκού. Η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης μοντελοποιείται πειραματικά, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενων Κεφαλαίων της Διδακτορικής Διατριβής, επιτρέποντας την ανάπτυξη θεωρητικών σεναρίων που οδηγούν, με την εφαρμογή της προτεινόμενης τεχνικής, στη μεγιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας, συνολικά. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής αποτίμησης ορισμένων από τα θεωρητικά σενάρια που αναπτύχθηκαν με βάση το πειραματικό μοντέλο βελτιστοποίησης της διεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Συμπεράσματα και Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στο δέκατο Κεφάλαιο, συνοψίζονται τα γενικά συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Διδακτορική Διατριβή και διατυπώνονται σκέψεις και προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας στο πεδίο της ηλεκτρανάκτησης μετάλλων από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα.

1.5. Δημοσιεύσεις

Σημαντικός όγκος των ερευνητικών αποτελεσμάτων της Διδακτορικής Διατριβής παρουσιάστηκε με τη μορφή δημοσιεύσεων, σε ελληνικά και διεθνή επιστημονικά περιοδικά, καθώς επίσης και ανακοινώσεων, σε ελληνικά και διεθνή επιστημονικά συνέδρια. Συνοπτικά, πρόκειται για τις ακόλουθες ερευνητικές εργασίες:

A. Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά:

1. Δ. Πάνιας, Μ. Κοκκολάκης, **I. Γιαννοπούλου** και I. Πασπαλιάρης (2000): “Διαγράμματα κατανομής ιόντων δισθενούς χαλκού σε υδατικά αμμωνιακά διαλύματα”, *Ορυκτός Πλούτος*, Νο 116, σελ. 47-56.
2. **I. Γιαννοπούλου**, D. Panias, I. Paspaliaris (2009): “Electrochemical modelling and experimental study of copper deposition from concentrated aqueous ammoniacal solutions”, *Hydrometallurgy*, 99, pp. 58-66.

B. Ανακοινώσεις σε επιστημονικά συνέδρια

1. **I. Γιαννοπούλου**, D. Panias, I. Paspaliaris (2002): “Electrochemical Recovery of Copper from Spent Alkaline Etching Solutions”, *Proceedings of the TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting*, 16-20 June 2002, Lulea - Sweden, Vol.1, pp. 631-641.
2. D. Panias, **I. Γιαννοπούλου**, I. Paspaliaris (2002): “Copper electrowinning from the ammoniacal etching effluents of printed circuit boards industry”, *Proceedings of the 7th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP)*, 7-10 October 2002, Cagliari, Sardinia - Italy, pp.1137-1142.
3. **I. Γιαννοπούλου**, D. Panias, I. Paspaliaris (2003): “Copper recovery from spent ammoniacal etching solutions” *European Metallurgical Conference 2003*, Hannover - Germany, September 2003, Volume 3, pp.1035-1046.
4. **I. Γιαννοπούλου**, D. Panias (2004): “Removal of chlorides from the waste effluents of the printed circuit boards production with a strong basic anionic resin”, *Τιμητική έκδοση στη μνήμη του Αντώνη Κοντόπουλου*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2004, σελ. 123-133.

5. **I. Giannopoulou**, D. Papias (2004): "Electrochemical Treatment of Spent Ammoniacal Copper Etchants", *Proceedings of the Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology - REWAS 2004*, 26-29 September 2004, Madrid - Spain, Volume II, pp. 1125-1134.
6. **I. Giannopoulou**, D. Papias (2008): "Application of electrochemical methods for the recovery of copper from spent acidic and ammoniacal process solutions", *Proceedings of the International Conference on Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants*, 02-04 of May 2008, Skiathos - Greece, pp.223-228.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

«Τα πάντα χωρεί και ουδέν μένει»

Ηράκλειτος

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ηλεκτρονικά τυπωμένα κυκλώματα (*printed circuit* ή *printed wiring*) παρέχουν ουσιαστικά, το μέσο των ηλεκτρικών συνδέσεων των διαφόρων μικροηλεκτρονικών εξαρτημάτων σε κάθε ηλεκτρική / ηλεκτρονική συσκευή. Από το 1936 που ο Αυστριακός μηχανικός Paul Eisler (1907 - 1995) εφηύρε την τεχνολογία των τυπωμένων κυκλωμάτων μέχρι σήμερα, η βιομηχανία κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων σημείωσε τεράστια πρόοδο, παράγοντας καινοτομικά προϊόντα υψηλής τεχνολογίας. Η πρόοδος αυτή συνετέλεσε ουσιωδώς στην αλματώδη ανάπτυξη της ηλεκτρονικής και μικροηλεκτρονικής τεχνολογίας, η οποία οδήγησε με τη σειρά της σε ένα πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών ευρείας χρήσης, καθώς επίσης και σε ειδικές εφαρμογές σε τομείς αιχμής της τεχνολογίας.

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται για την κατασκευή των τυπωμένων κυκλωμάτων είναι πολύπλοκη και περιλαμβάνει διάφορα στάδια διεργασιών, η ακολουθία των οποίων καθορίζεται από το επιθυμητό τελικό προϊόν. Σε ορισμένες περιπτώσεις κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων, το πλήθος των διεργασιών που απαιτούνται συνολικά ξεπερνά τον αριθμό 40.

Σε όλα τα στάδια παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων παράγονται υγρά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από την αντικατάσταση των εξαντλημένων χημικών διαλυμάτων των διαφόρων διεργασιών και από την απόρριψη του νερού έκπλυσης των πλακετών. Δεδομένου του πλήθους των διεργασιών που ακολουθούνται για την κατασκευή των τυπωμένων κυκλωμάτων, τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη χημική τους σύνθεση. Ωστόσο, στην πλειοψηφία τους είναι ισχυρά όξινα ή αλκαλικά υδατικά διαλύματα με αυξημένη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων ουσιών.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος, τα υγρά απόβλητα των περισσότερων διεργασιών των σταδίων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα ή εν δυνάμει επικίνδυνα για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή και η Ελληνική Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος επιβάλλουν, όπου αυτό είναι δυνατόν, την ανάκτηση κάθε χρήσιμης ουσίας που περιέχεται στα υγρά

απόβλητα, την ανακύκλωση των χημικών διαλυμάτων, τη μείωση της κατανάλωσης νερού και την ελαχιστοποίηση του όγκου των παραγομένων υγρών αποβλήτων, καθιστώντας αναγκαία την περιβαλλοντικά ολοκληρωμένη και ορθολογική διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Προς αυτή την κατεύθυνση, αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων μιά νέα φιλοσοφία διαχείρισης των υγρών αποβλήτων, η οποία βασίζεται στην εφαρμογή τεχνικών πρόληψης, ελέγχου και μηδενισμού ή ελαχιστοποίησης των υγρών αποβλήτων. Στις περισσότερες μονάδες εφαρμόζονται τεχνολογίες παραγωγής που συνεπάγονται δραστική μείωση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων, ενώ τα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από τις διάφορες διεργασίες της παραγωγής απομονώνονται ή συνδυάζονται κατάλληλα έτσι ώστε, να δημιουργούνται ρεύματα υγρών αποβλήτων που επιτρέπουν την αποτελεσματική εφαρμογή τεχνικών για την επεξεργασία τους με στόχο την ανάκτηση χρησίων ουσιών και την αξιοποίησή τους ως δευτερογενείς πρώτες ύλες. Με τον τρόπο αυτό, οι παραγωγικές μονάδες συμμορφώνονται με τις ισχύουσες νομοθετικές περιβαλλοντικές απαιτήσεις, ενώ παράλληλα αποκομίζουν σημαντικά επιπρόσθετα οικονομικά ωφέλη από την αξιοποίηση των δευτερογενών πρώτων υλών. Μεταξύ των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, το σημαντικότερο οικονομικό ενδιαφέρον από την άποψη της επεξεργασίας με στόχο την ανάκτηση χρησίων ουσιών παρουσιάζει το κορεσμένο διάλυμα της αποχάλκωσης των πλακετών, λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης συγκέντρωσης χαλκού που εμφανίζει και της συχνότητας με την οποία απορρίπτεται.

Στο Κεφάλαιο 1 της διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται συνοπτικά, η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται για την κατασκευή των ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων, με ιδιαίτερη έμφαση στα υγρά απόβλητα που παράγονται στα διάφορα στάδια της παραγωγής τους. Αναλυτική περιγραφή γίνεται για τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά τη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών, ενώ επιπλέον προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που μελετώνται στη διδακτορική διατριβή. Παράλληλα, συνοψίζεται το ισχύον ελληνικό και ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο που αφορά στη διαχείριση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων.

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Απαραίτητο υλικό για την κατασκευή των τυπωμένων κυκλωμάτων είναι η πλακέτα (*board*) που αποτελείται ουσιαστικά από ένα επίπεδο υπόστρωμα μη αγώγιμου υλικού (Alumina, FR4, Beryllium oxide, BT-Epoxy, Polyamide, PTFE/woven fiberglass, κλπ.), του οποίου η μία ή και οι δύο πλευρές καλύπτονται από χαλκό πάχους 5 μm - 105 μm [1,2], ανάλογα με τις απαιτήσεις του σχεδίου του τελικού προϊόντος. Επάνω σε αυτό το μη αγώγιμο υπόστρωμα (*substrate*) τυπώνονται τελικά, οι αγωγοί των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

Με βάση το υλικό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών αγωγών, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες [1]: (i) τις άκαμπτες (*rigid*) πλακέτες που έχουν σαν υπόστρωμα εποξικά υλικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού, (ii) τις εύκαμπτες (*flexible*) πλακέτες που έχουν ως υπόστρωμα πολυαμιδικά ή πολυεστερικά υλικά και (iii) τις άκαμπτες-εύκαμπτες (*rigid-flex*) πλακέτες, οι οποίες προκύπτουν από το συνδυασμό άκαμπτων και ευκάμπτων πλακετών που επιπεδώνονται μαζί κατά την κατασκευή τους, προκειμένου να παραχθούν τρισδιάστατα ηλεκτρονικά κυκλώματα. Ανάλογα με το πλήθος των επιπέδων των αγώγιμων κυκλωμάτων που περιέχουν, οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ταξινομούνται σε τρεις επιπλέον κατηγορίες: μονής όψης, διπλής όψης και πολυεπίπεδες [1]. Η κατασκευή πολυεπίπεδων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων αποτέλεσε ίσως τη μεγαλύτερη καινοτομία της βιομηχανίας παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, εφ' όσον κατάφερε να ελαχιστοποιήσει το μέγεθος των πλακετών πολύπλοκων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, σηματοδοτώντας μιά νέα εποχή σε τομείς αιχμής της τεχνολογίας.

Οι μέθοδοι που ακολουθούνται για την κατασκευή των αγώγιμων τμημάτων των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων είναι κυρίως δύο: (α) η αφαιρετική (*subtractive processing*), σύμφωνα με την οποία ο χαλκός του αγώγιμου επιπέδου υποστρώματος αφαιρείται επιλεκτικά, οδηγώντας στο σχηματισμό των αγώγιμων τμημάτων του ηλεκτρονικού κυκλώματος και (β) η προσθετική (*additive processing*), σύμφωνα με την οποία τα αγώγιμα τμήματα του ηλεκτρονικού κυκλώματος δημιουργούνται με επιλεκτική επιμετάλλωση χαλκού σε κατάλληλο υπόστρωμα. Σήμερα, το 90% περίπου

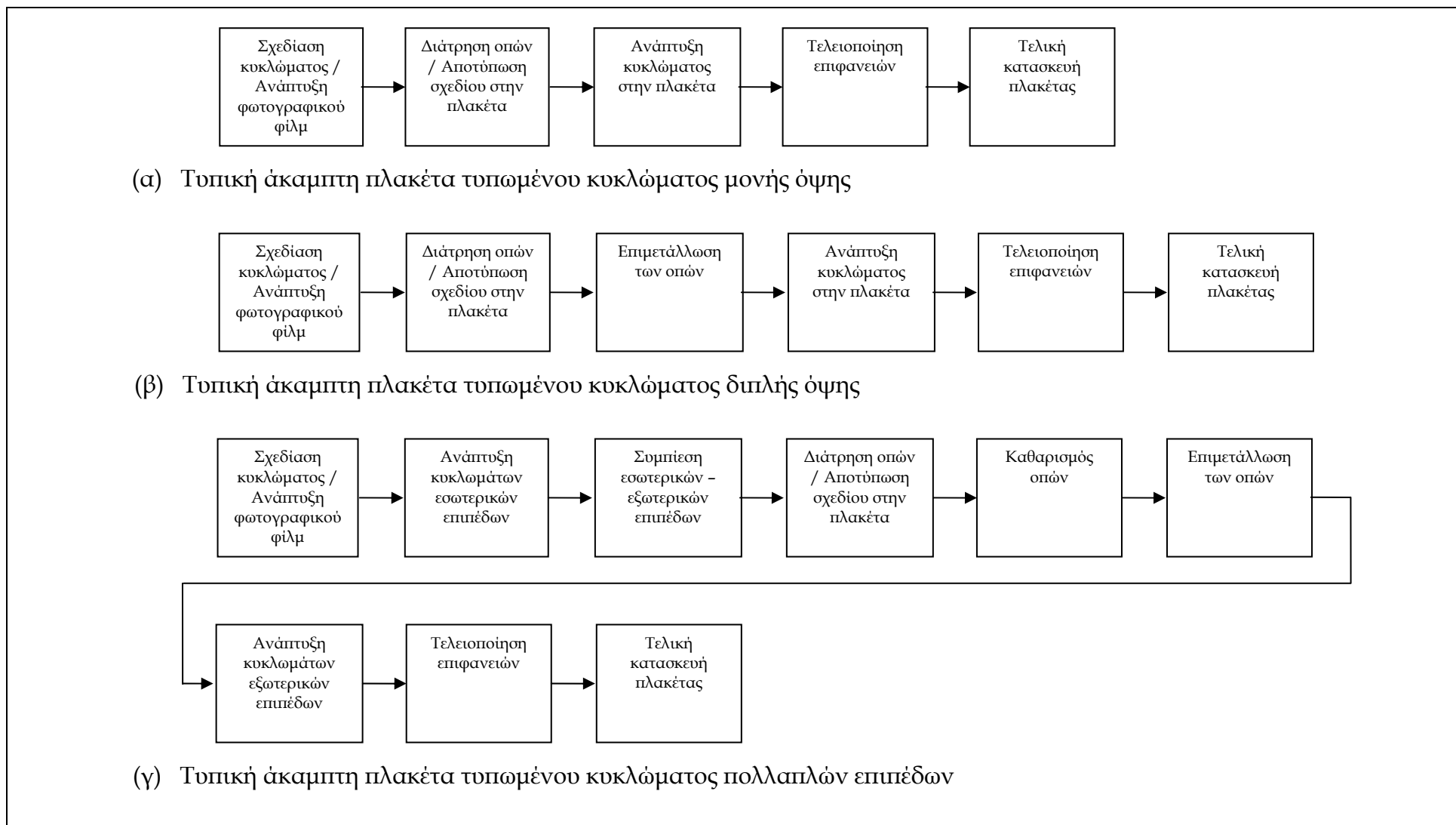
της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων παράγεται με εφαρμογή της αφαιρετικής μεθόδου [2].

Για την κατασκευή των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, ακολουθείται ένα σύνολο συγκεκριμένων, ανεξάρτητων μεταξύ τους σταδίων. Η παραγωγική διαδικασία είναι πολύπλοκη και η διαδοχή των διαφόρων σταδίων ή/και των διεργασιών τους, καθορίζεται από το είδος του τελικού προϊόντος που θα παραχθεί. Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται συνοπτικά διαγράμματα ροής της παραγωγής ακάμπτων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων μονής όψης, διπλής όψης και πολλαπλών επιπέδων [3], ενώ στο Σχήμα 1.2 περιγράφονται οι κύριες διεργασίες των βασικών σταδίων παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων [1,2].

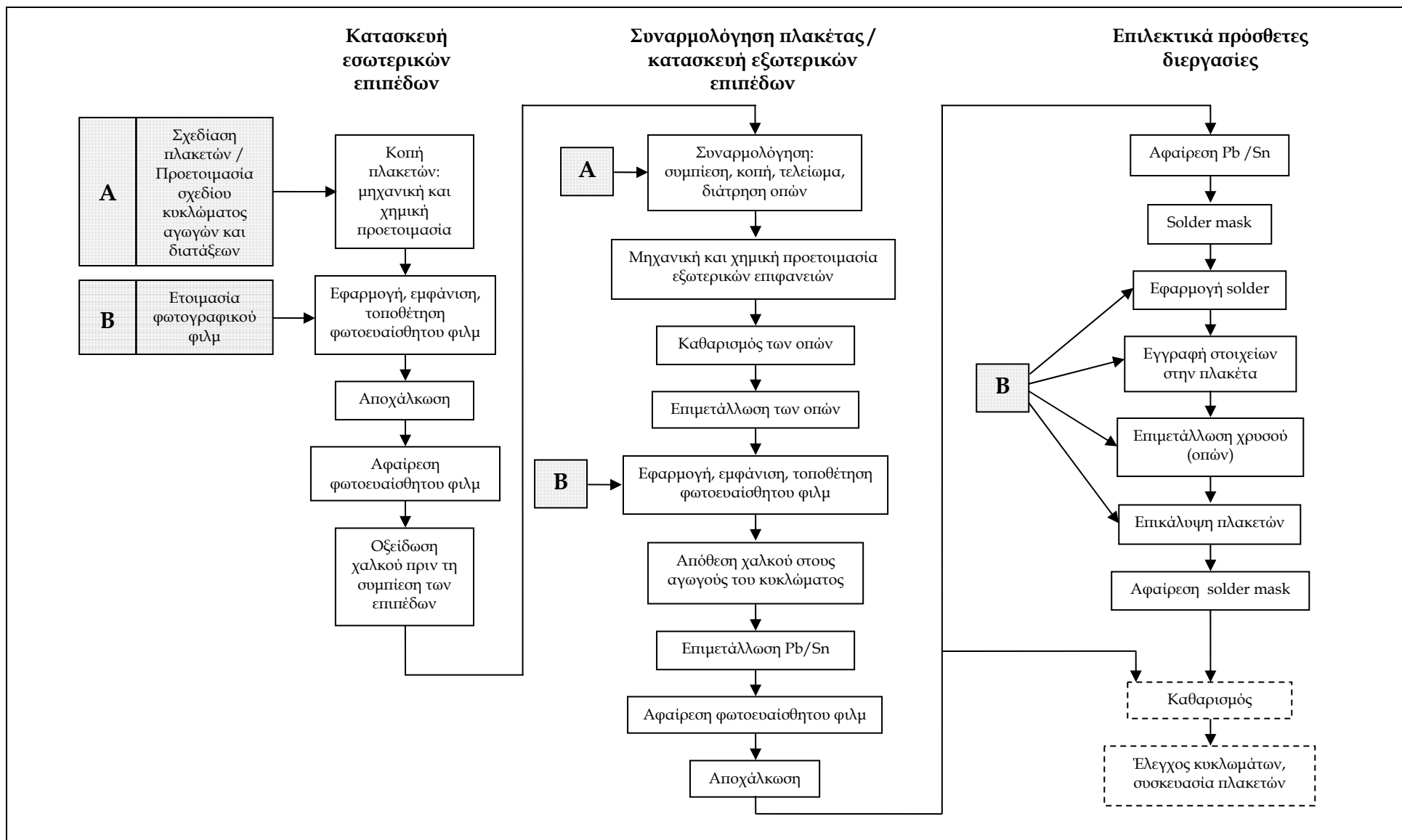
Η τήρηση αυστηρών προδιαγραφών ποιότητας που απαιτείται για την κατασκευή των τυπωμένων κυκλωμάτων επιβάλλει συνεχή έλεγχο και ρύθμιση των χημικών διαλυμάτων των λουτρών εργασίας σε όλες τις διεργασίες των σταδίων παραγωγής τους. Επιπλέον, η παραγωγική διαδικασία απαιτεί απόλυτη καθαρότητα των πλακετών μεταξύ των διαδοχικών διεργασιών ή/και σταδίων, προκειμένου να αποφευχθεί οποιοδήποτε είδος ρύπανσης των χημικών διαλυμάτων των διαφόρων λουτρών εργασίας. Οι ιδιαιτερότητες αυτές της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων συνεπάγονται τη δημιουργία μεγάλων όγκων υγρών αποβλήτων, τα οποία είναι είτε εξαντλημένα διαλύματα που προέρχονται από τα λουτρά χημικών διαλυμάτων των διαφόρων διεργασιών, είτε ρυπασμένο νερό που απορρίπτεται από τα λουτρά έκπλυσης των πλακετών μετά τις διάφορες χημικές διεργασίες.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων είναι η παρουσία μετάλλων, κυρίως χαλκού, με ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση. Γενικά, τα υγρά απόβλητα της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων διακρίνονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

- (α) υγρά απόβλητα που δεν περιέχουν μέταλλα,
- (β) υγρά απόβλητα που περιέχουν υπολείμματα μετάλλων, αλλά όχι χημικές ενώσεις τους και
- (γ) υγρά απόβλητα που περιέχουν μέταλλα με τη μορφή είτε απλών, είτε σύνθετων χημικών ενώσεων.



Σχήμα 1.1. Συνοπτικά διαγράμματα ροής της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.



Σχήμα 1.2. Βασικές διεργασίες των κυρίων σταδίων της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Στον Πίνακα 1.1 συνοψίζονται τα στάδια παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων στα οποία παράγονται υγρά απόβλητα, ενώ επισημαίνεται η περιεκτικότητα αυτών των υγρών αποβλήτων σε μέταλλα [3]. Σύμφωνα με τον Πίνακα 1.1, τα υγρά απόβλητα των διαφόρων σταδίων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων είναι όξινα ή αλκαλικά υδατικά διαλύματα με σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων, τα πλέον συνήθη εκ των οποίων είναι ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, το νικέλιο και ο άργυρος. Μεταξύ αυτών, ο χαλκός απαντάται στα υγρά απόβλητα όλων των σταδίων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις.

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων που εκτιμάται ότι απορρίπτεται από τα λουτρά χημικών διαλυμάτων των σχετικών διεργασιών της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων κατά την κατασκευή 100 m² πολυεπίπεδων πλακετών παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2 [3]. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1.2, ο μεγαλύτερος όγκος υγρών αποβλήτων που δημιουργείται κατά την παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων λόγω εξαντλημένων / κορεσμένων διαλυμάτων διεργασιών προέρχεται από τη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών. Λαμβάνοντας δε επιπλέον υπ' όψιν την ιδιαίτερα μεγάλη συγκέντρωση χαλκού που παρουσιάζουν αυτά τα υγρά απόβλητα (Πίνακας 1.1), είναι προφανές ότι πρόκειται για το σημαντικότερο ρεύμα υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, τόσο από την άποψη της περιβαλλοντικής ρύπανσης που είναι δυνατόν να επιφέρει, όσο και από την άποψη του οικονομικού οφέλους που μπορεί να προκύψει από την αξιοποίησή του.

Θεωρώντας, επιπλέον του όγκου των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από το εξαντλημένο διάλυμα του λουτρού κάθε διεργασίας και τον όγκο του ρυπασμένου νερού που απορρίπτεται από τα λουτρά έκπλυσης των πλακετών, τα οποία έπονται του λουτρού της διεργασίας, είναι προφανές ότι ο συνολικός όγκος των υγρών αποβλήτων κάθε διεργασίας είναι πολλαπλάσιος του μεγέθους που παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των κυριότερων διεργασιών των διαφόρων σταδίων παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων.

Διεργασία	Χημικό λουτρό	Χημική σύνθεση λουτρού	Συγκέντρωση μετάλλων στα υγρά απόβλητα
Στάδιο κατασκευής των εσωτερικών επιπέδων των πολυεπίπεδων πλακετών (Inner Layer Image Transfer)			
Χημικός Καθαρισμός (Chemical cleaning)	Όξινης απολίπανσης (Anti-tarnish remover)	Μίγμα ισχυρών οξέων	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-10g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Χημικής κατεργασίας επιφάνειας (Microetch)	Υπερθεϊκά άλατα ή υπεροξειδίο/θειικά	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 20-40 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Θεικού οξέος (Sulfuric acid dipper)	5% θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-2 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Αντιοξειδωτικής προστασίας (Anti-tarnish)	Ασθενές οξύ (κιτρικό)	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
Αποτύπωση σχεδίου αγωγίων τμημάτων (Imaging)	Εμφάνισης / φωτογραφικό φιλμ (Film developer)	Υγρά εμφάνισης	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει μικρές ποσότητες Ag. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης δεν περιέχει μέταλλα.
	Εμφάνισης / προστατευτικό φιλμ (Resist developer)	Ανθρακικό νάτριο	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και δεν περιέχουν μέταλλα.
Αποχάλκωση (Etching)	Αποχάλκωσης (Etchant)	Αλκαλικό αμμωνιακό ή όξινο διάλυμα χλωριούχου χαλκού	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει >140 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Εξουδετέρωσης (Neutralization)	Αραιό υδροχλωρικό οξύ	Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας δεν περιέχουν μέταλλα.
Αφαίρεση προστατευτικού φιλμ	Αφαίρεσης φιλμ (Resist stripper)	Υδροξείδιο του καλίου/ διαλύτες	Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας δεν περιέχουν μέταλλα.
Οξειδωση επιφανειών	Χημικής εκτράχυνσης επιφάνειας (Microetch)	Υπερθεϊκά άλατα ή υπεροξειδίο/θειικά	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 20-40 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Θεικού οξέος (Sulfuric acid dipper)	5% θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-2 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Οξειδωσης (Pre-dip / Conventional oxide)	Υδροξείδιο του νατρίου Αλκαλικό διάλυμα υποχλωρικών αλάτων	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας έχει εξαιρετικά μικρή συγκέντρωση Cu. Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας έχει μικρή συγκέντρωση Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.

Διεργασία	Χημικό λουτρό	Χημική σύνθεση λουτρού	Συγκέντρωση μετάλλων στα υγρά απόβλητα
Στάδιο καθαρισμού των οπών των πλακετών (Clean Holes)			
Καθαρισμός οπών (<i>Etchback</i>)	Χημικής προκατεργασίας	Οργανικοί διαλύτες, αμίνες, οξέα	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης δεν περιέχουν μέταλλα.
	Χημικής Κατεργασίας	Υπερμαγγανικό κάλιο	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης έχουν εξαιρετικά μικρή συγκέντρωση Cu.
	Εξουδετέρωσης	Θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-5 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
Στάδιο επιμετάλλωσης της εσωτερικής επιφάνειας των οπών (Plating Through Holes)			
Επιφανειακή κατεργασία (<i>Deburr and scrub</i>)	Μηχανικού καθαρισμού (<i>Mechanical scrub</i>)	Νερό	Το λουτρό έκπλυσης περιέχει σωματίδια μεταλλικού Cu με τη μορφή σκόνης και άλλους στερεούς ρύπους.
	Καθαρισμού του εσωτερικού των οπών (<i>Cleaner</i>)	Αλκαλικό διάλυμα, τριεθανολαμίνη ή άλλοι διαλύτες	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-5 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης έχει εξαιρετικά μικρή συγκέντρωση Cu.
	Χημικής εκτράχυνσης επιφάνειας (<i>Microetch</i>)	Υπερθειικά άλατα ή υπεροξειδίου/θειικά	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 20-40 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Θειικού οξέος (<i>Sulfuric acid</i>)	5% θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-2 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Προκατάλυσης (<i>Precatalyst</i>)	Υδροχλωρικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-2 g /L Cu.
	Κατάλυσης (<i>Catalyst</i>)	Υδροχλωρικό οξύ, SnCl ₂ , Pd	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει < 1 g /L Cu, < 1 g /L Pd και ~5 g /L Sn. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu, Pd και Sn.
	Ενεργοποίησης (<i>Accelerator</i>)	Φθοροβορικό οξύ ή θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 2-5 g /L Cu και Sn. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu και Sn.
	Εναπόθεσης χαλκού (<i>Electroless copper</i>)	Αλκαλικό διάλυμα, θειικός χαλκός, φορμαλδεΐδη, EDTA	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 3-7 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu και φορμαλδεΐδη.
Αντιοξειδωτικής προστασίας (<i>Anti-tarnish</i>)	Ασθενές οξύ (κιτρικό)	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.	

Διεργασία	Χημικό λουτρό	Χημική σύνθεση λουτρού	Συγκέντρωση μετάλλων στα υγρά απόβλητα
Στάδιο κατασκευής των εξωτερικών επιπέδων των πλακετών (Outer Layer Image Transfer)			
Αποτόπωση σχεδίου	Εμφάνισης σχεδίου	Ανθρακικό νάτριο	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και δεν περιέχουν μέταλλα.
Επιμετάλλωση του σχεδίου με Cu (Pattern plate copper)	Καθαρισμού (Cleaner)	Διάλυμα αιθυλενογλυκόλης	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και δεν περιέχουν μέταλλα.
	Χημικής εκτράχυνσης επιφάνειας (Microetch)	Υπερθειικά άλατα ή υπεροξειδίο/θειικά	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 20-40 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Θεικού οξέος (Sulfuric acid)	5% θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1-2 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
Επιμετάλλωση του σχεδίου με Pb/Sn (Pattern plate etch resist)	Ηλεκτρολυτικού χαλκού (Electrolytic copper)	Θεικός χαλκός, θειικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 10-20 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Ενεργοποίησης (Accelerator)	Φθοροβορικό οξύ (HBF ₄)	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 2-5 g /L Cu και Sn. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu και Sn.
Αφαίρεση πολυμερισμένης μεμβράνης	Ηλεκτρολυτικού μολύβδου - κασσιτέρου (Tin - lead)	Φθοροβορικός κασσίτερος, φθοροβορικός μολύβδος, βορικό οξύ, φθοροβορικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 20-30 g /L Sn και Pb. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Sn και Pb.
	Αφαίρεση του χαλκού της επιφάνειας (Etching)	Υδροξειδίο του καλίου/ διαλύτες	Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας δεν περιέχουν μέταλλα.
Αφαίρεση του χαλκού της επιφάνειας (Etching)	Αποχάλκωσης (Etching)	Αλκαλικό αμμωνιακό ή όξινο διάλυμα χλωριούχου χαλκού	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει >140 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Εξουδετέρωσης (Neutralization)	Αραιό υδροχλωρικό οξύ	Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης και το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας δεν περιέχουν μέταλλα.
Αφαίρεση μολύβδου - κασσιτέρου (Tin-lead stripping)		Νιτρικά άλατα, διφθοριούχο αμμώνιο	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 50-100 g /L Sn και Pb, ενδεχομένως και σημαντικές ποσότητες αρσενικού και άλλων μετάλλων από τις ανόδους Sn/Pb της ηλεκτρόλυσης. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Sn και Pb.

Διεργασία	Χημικό λουτρό	Χημική σύνθεση λουτρού	Συγκέντρωση μετάλλων στα υγρά απόβλητα
<i>Στάδιο τελειοποίησης των επιφανειών (Surface Finishing)</i>			
Προστατευτικό φιλμ (<i>Solder mask</i>)	Εμφάνισης (<i>Developer</i>)	Ανθρακικό νάτριο	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας και το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης δεν περιέχουν μέταλλα.
Αφαίρεση μολύβδου - κασσιτέρου (<i>Hot air solder level</i>)	Όξινου καθαρισμού (<i>Acid cleaner</i>)	Υδροχλωρικό οξύ	Το εξαντλημένο διάλυμα εργασίας περιέχει 1 g /L Cu. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Cu.
	Τήξης (<i>Flux</i>)	L-Glutamic acid HCL, Polyalkalene glycol	
	Εμβάπτισης μολύβδου - κασσιτέρου (<i>Solder Immersion</i>)	Tin-Lead	Τα ξαφρισμάτα (<i>dross</i>) περιέχουν ίχνη διαλυμένου Pb. Το απορριπτόμενο νερό έκπλυσης περιέχει Pb.

Πίνακας 1.2. Εκτίμηση του όγκου των υγρών αποβλήτων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων που παράγονται κατά την κατασκευή 100 m² πολυεπίπεδων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Διεργασία	Υγρά απόβλητα	Όγκος (L)
Αποχάλκωση (<i>Etching</i>)	Εξαντλημένο διάλυμα	570
Αφαίρεση Sn / Pb (<i>Tin-lead stripping</i>)	Εξαντλημένο διάλυμα	70
Χημικός καθαρισμός (<i>Microetch</i>)	Εξαντλημένο διάλυμα	65
Προετοιμασία επιφάνειας (<i>Sulfuric acid dip</i>)	Εξαντλημένο διάλυμα	50
Εναπόθεση χαλκού (<i>Electroless copper</i>)	Εξαντλημένο διάλυμα	105

Προκειμένου να μειωθεί ο όγκος του νερού που απορρίπτεται κατά την έκπλυση των πλακετών στις διεργασίες της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων, εφαρμόζεται συνήθως η τεχνική των διαδοχικών λουτρών έκπλυσης κατ' αντιροήν. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η χρησιμοποίηση ενός μόνο λουτρού έκπλυσης πλακετών μετά από το χημικό λουτρό μιας διεργασίας δημιουργεί υγρά απόβλητα με ταχύτητα ροής 19 – 26 L/min, η χρησιμοποίηση δύο διαδοχικών λουτρών έκπλυσης μειώνει την ταχύτητα ροής των υγρών αποβλήτων σε 11 – 19 L/min, ενώ η χρησιμοποίηση τριών διαδοχικών λουτρών έκπλυσης είναι δυνατό να περιορίσει την ταχύτητα ροής των αποβλήτων σε 2 – 4 L/min [3,4]. Σήμερα, στις περισσότερες διεργασίες της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων οι πλακέτες εκπλένονται σε τρία διαδοχικά λουτρά έκπλυσης κατ' αντιροήν. Στη διαδοχή αυτή των λουτρών έκπλυσης, εισέρχεται καθαρό νερό με σταθερή ταχύτητα ροής στο τελευταίο μόνο λουτρό και η περίσσεια όγκου που δημιουργείται καταλήγει διαδοχικά, μέσω του δεύτερου λουτρού, στο πρώτο λουτρό έκπλυσης (*counter current rinsing*), από το οποίο απορρίπτεται με ταχύτητα ροής 2 – 4 L/min [3,4], δημιουργώντας ουσιαστικά τον όγκο των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τα λουτρά έκπλυσης των πλακετών. Θεωρώντας ότι, σε μία μονάδα παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων που παράγει μηνιαίως 100 m² πολυεπίπεδων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων η κάθε διεργασία λειτουργεί κατ' ελάχιστο τέσσερις ώρες ανά ημέρα, εκτιμάται ότι ο ελάχιστος μηνιαίος όγκος υγρών αποβλήτων που

απορρίπτονται συνολικά από τα λουτρά έκπλυσης των διαφόρων διεργασιών για την προαναφερόμενη παραγωγή κυμαίνεται μεταξύ 10.000 L και 20.000 L. Τα υγρά αυτά απόβλητα είναι αραιά υδατικά διαλύματα με χημική σύνθεση ανάλογη του λουτρού εργασίας που προηγείται, δεδομένου ότι μέσω των πλακετών μεταφέρονται στο πρώτο κυρίως από τα διαδοχικά λουτρά έκπλυσης μικρές ποσότητες χημικών διαλυμάτων (*drag out*). Γενικά, η ποσότητα του χημικού διαλύματος που εξέρχεται από το λουτρό εργασίας μίας διεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 50 και 70 mL/m² πλακέτας. Το 90% της ποσότητας αυτής δεσμεύεται στο πρώτο από τα διαδοχικά λουτρά έκπλυσης των πλακετών [4]. Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται τυπικές συγκεντρώσεις χαλκού στα υγρά απόβλητα των λουτρών έκπλυσης διαφόρων διεργασιών [2,4].

Πίνακας 1.3. Τυπικές τιμές συγκέντρωσης χαλκού στα υγρά απόβλητα των λουτρών έκπλυσης διαφόρων διεργασιών.

Διεργασία	Συγκέντρωση Cu (mg/l)
Αποχάλκωση (<i>Etching</i>)	3000 - 5000
Χημικός καθαρισμός (<i>Microetch</i>)	50 - 100
Προετοιμασία επιφάνειας (<i>Sulfuric acid dip</i>)	5 - 10
Εναπόθεση χαλκού (<i>Electroless copper</i>)	10 - 20

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, γίνεται αντιληπτή η αδυναμία διαχείρισης των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων σε ένα συνολικό ρεύμα υγρών αποβλήτων. Η μεγάλη διαφοροποίηση που παρουσιάζουν μεταξύ τους τα υγρά απόβλητα των διαφόρων διεργασιών των σταδίων παραγωγής ως προς τη χημική σύνθεση, τον όγκο και τη συχνότητα απόρριψης, αποκλείουν ουσιαστικά τη δυνατότητα προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του συνολικού ρεύματος των υγρών αποβλήτων και επομένως, καθιστούν αδύνατη την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου ή τεχνικής διαχείρισης με στόχο την αξιοποίησή τους. Παράλληλα, οι ομοιότητες που παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα αρκετών διεργασιών δημιουργούν ενδιαφέρον για συνδυασμό τους σε ένα ρεύμα υγρών αποβλήτων που θα επιτρέπει την αποτελεσματική εφαρμογή μεθόδων και τεχνικών διαχείρισης με στόχο την αξιοποίησή τους. Επιπλέον,

σε συγκεκριμένες περιπτώσεις διεργασιών (αποχάλκωση πλακετών), τα υγρά απόβλητα του λουτρού εργασίας και των λουτρών έκπλυσης παρουσιάζουν ανάλογη χημική σύνθεση και απορρίπτονται με την ίδια συχνότητα, γεγονός που καθιστά ελκυστική την απομόνωση του ρεύματος των υγρών αποβλήτων της διεργασίας και την αξιοποίησή τους με κατάλληλες μεθόδους διαχείρισης.

Επομένως, η ορθολογική διαχείριση του συνόλου των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων επιβάλλει την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου σχεδίου διαχείρισης, στο οποίο θα συνεκτιμώνται αρκετές παράμετροι. Καθοριστικές προϋποθέσεις για την ανάπτυξη του σχεδίου διαχείρισης των υγρών αποβλήτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων είναι οι ακόλουθες [5]:

1. Συστηματική μελέτη των υγρών αποβλήτων. Η μελέτη θα πρέπει να προσδιορίζει απαραίτητα την προέλευση των υγρών αποβλήτων, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, τον όγκο τους και τη συχνότητα απορριψής.
2. Φιλοσοφία διαχείρισης των υγρών αποβλήτων. Βασισόμενη στα δεδομένα της μελέτης των υγρών αποβλήτων, η φιλοσοφία διαχείρισης θα πρέπει να οριοθετεί απόλυτα το στόχο που επιδιώκεται από την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων (ανακύκλωση, αναγέννηση διαλυμάτων, ανάκτηση χρησίων ουσιών, ελαχιστοποίηση του όγκου των αποβλήτων, κλπ.), λαμβάνοντας υπόψη τις σχετικές απαιτήσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας.
3. Ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Αξιολογώντας τα συμπεράσματα της φιλοσοφίας διαχείρισης των υγρών αποβλήτων, η ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών επεξεργασίας θα πρέπει να εξετάζει και να αξιολογεί την εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων και τεχνικών επεξεργασίας σε ρεύματα διαφόρων δυνατών συνδυασμών υγρών αποβλήτων, για την επίτευξη του επιδιωκόμενου στόχου από την αξιοποίησή τους. Για την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου ή τεχνικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων των μονάδων παραγωγής τυπωμένων θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη επιπλέον κριτήρια, που σχετίζονται κυρίως με τη βιωσιμότητα των μονάδων.

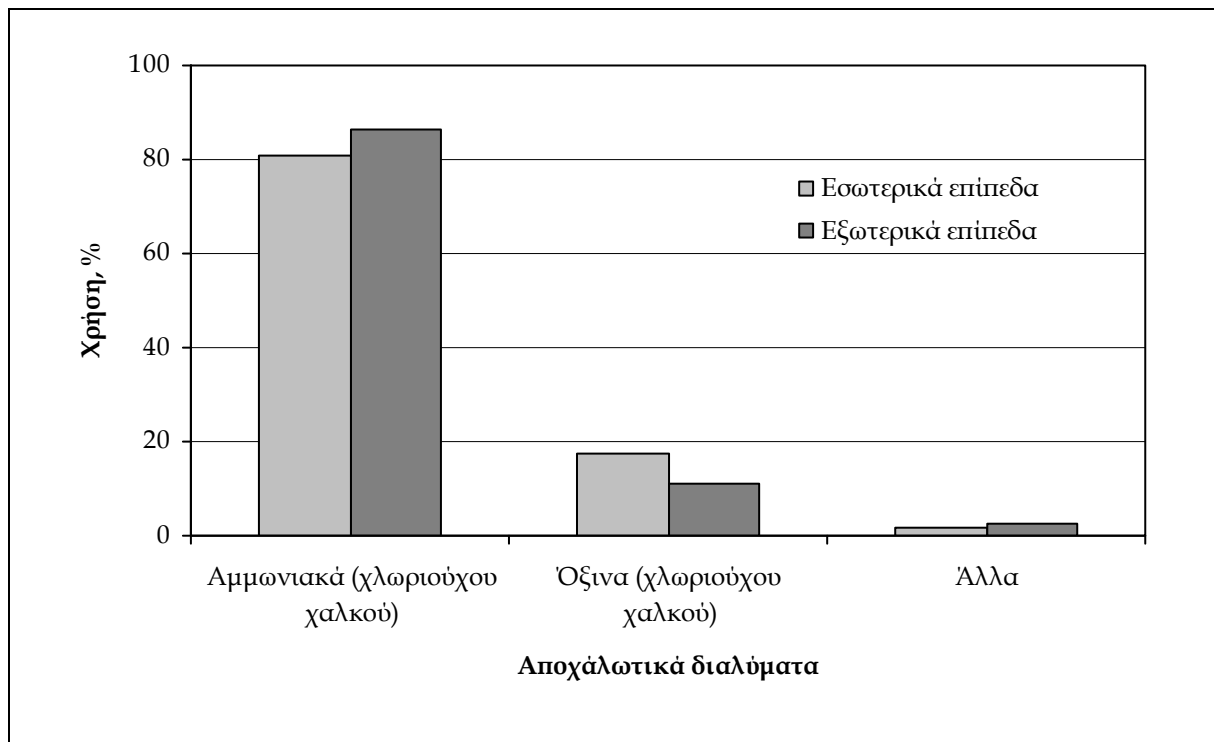
1.3 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ

Η αποχάλκωση των πλακετών είναι η βασικότερη διεργασία της αφαιρετικής μεθόδου παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων. Κατά τη διεργασία αυτή, ο μεταλλικός χαλκός της επιφάνειας των πλακετών αφαιρείται επιλεκτικά έτσι ώστε, να αναπτυχθεί (τυπωθεί) το επιθυμητό σχέδιο των αγωγών του τυπωμένου κυκλώματος. Η αφαίρεση του χαλκού από την επιφάνεια των πλακετών γίνεται σύμφωνα με μία σειρά χημικών αντιδράσεων οξείδωσης, διάλυσης και συμπλοκοποίησης, οι οποίες συμβαίνουν καθώς ο μεταλλικός χαλκός έρχεται σε επαφή με το χημικό διάλυμα του λουτρού εργασίας της αποχάλκωσης [6]. Κατά την επαφή αυτή, ο χαλκός της επιφάνειας των πλακετών που αντιστοιχεί στους αγωγούς του τυπωμένου κυκλώματος είναι καλυμμένος με κατάλληλο φωτοευαίσθητο φιλμ, ανθεκτικό στο διάλυμα της αποχάλκωσης (etch resist) που τον προστατεύει επιλεκτικά από τη διάλυση. Έτσι, μετά την αποχάλκωση των πλακετών και την αφαίρεση του φωτοευαίσθητου φιλμ από την επιφάνειά τους, αναπτύσσεται πάνω στο μη αγώγιμο υπόστρωμα των πλακετών το επιθυμητό σχέδιο των αγωγών του τυπωμένου κυκλώματος.

Η αποχάλκωση των πλακετών θεωρείται ιδιαίτερα κρίσιμη διεργασία για την κατασκευή των τυπωμένων κυκλωμάτων και απαιτείται αυστηρός έλεγχος και συνεχής ρύθμιση αρκετών παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοσή της, με στόχο την αποφυγή αστοχιών στην ανάπτυξη του τυπωμένου κυκλώματος που είναι δυνατόν να οδηγήσουν στη συνέχεια σε βραχυκύκλωμα του ηλεκτρικού κυκλώματος [6]. Το γεγονός αυτό, καθώς επίσης και οι υψηλές προδιαγραφές των τελικών προϊόντων της βιομηχανίας τυπωμένων κυκλωμάτων, οδήγησαν τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη πλήρως αυτοματοποιημένων συστημάτων αποχάλκωσης, καθώς επίσης και στη σύνθεση αποχαλκωτικών διαλυμάτων υψηλών αποδόσεων [6].

Τα πλέον διαδεδομένα αποχαλκωτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες στην παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων, σχεδόν αποκλειστικά, είναι τα αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα (*alkaline ammoniacal etchants*) και τα όξινα διαλύματα χλωριούχου χαλκού (*acidic cupric chloride etchants*). Τα διαλύματα αυτά, εφαρμόζονται σε συστήματα αποχάλκωσης συνεχούς λειτουργίας, παρουσιάζοντας υψηλή ικανότητα διάλυσης του χαλκού, επιτυγχάνοντας γρήγορους ρυθμούς αποχάλκωσης και

ελαχιστοποιώντας τη δημιουργία αστοχιών κατά την ανάπτυξη των αγωγών του τυπωμένου κυκλώματος. Μεταξύ των διαλυμάτων αυτών, τα αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα κυριαρχούν σήμερα στη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 1.3 [3], λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν.



Σχήμα 1.3. Διάγραμμα χρήσης αποχάλκωτικών διαλυμάτων στις σύγχρονες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων.

Τα αμμωνιακά διαλύματα επιτυγχάνουν υψηλή ταχύτητα αποχάλκωσης και μεγάλη ικανότητα διάλυσης του χαλκού, ενώ παρουσιάζουν συμβατότητα με όλα τα υλικά προστασίας των αγωγών κατά την αποχάλκωση (*etch resist*) και κυρίως με τα μεταλλικά (*metallic etch resists*), τα οποία χρησιμοποιούνται πλέον αποκλειστικά στο στάδιο της κατασκευής των τυπωμένων κυκλωμάτων των εξωτερικών επιπέδων των πλακετών [6]. Η δυσκολία διαχείρισης των υγρών αποβλήτων που δημιουργούν, είναι ίσως το μοναδικό μειονέκτημα των αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων. Στον Πίνακα 1.4 δίνονται τυπικές συνθέσεις αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων [6], ενώ ο Πίνακας 1.5 συνοψίζει το ρόλο κάθε βασικού συστατικού των διαλυμάτων αυτών στη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων [6].

Πίνακας 1.4. Τυπικές συνθέσεις αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων αποχάλκωσης.

Συστατικό	Συγκέντρωση (mol/l)		
NH ₄ OH	3,0 ⁽¹⁾	6,0 ⁽²⁾	2,0 - 6,0 ⁽³⁾
NH ₄ Cl	0 - 1,5	5,0	1,0 - 4,0
Cu (as metal)	-	2,0	0,1 - 0,6
NaClO ₂	10,375	-	-
NH ₄ HCO ₃	0 - 1,5	-	-
(NH ₄) ₃ PO ₄	-	0,01	0,05 - 0,5
NH ₄ NO ₃	0 - 1,5	-	-

⁽¹⁾ L. J. Slominski, U. S. Patent 3.466.208, 1996

⁽²⁾ D. J. Sykes, E. Papaconstantinou and K. Murshi, U. S. Patent 3.868.485, February 1975

⁽³⁾ J. G. Poor and G. F. Hsu U. S. Patent 3.753.818, August 1973

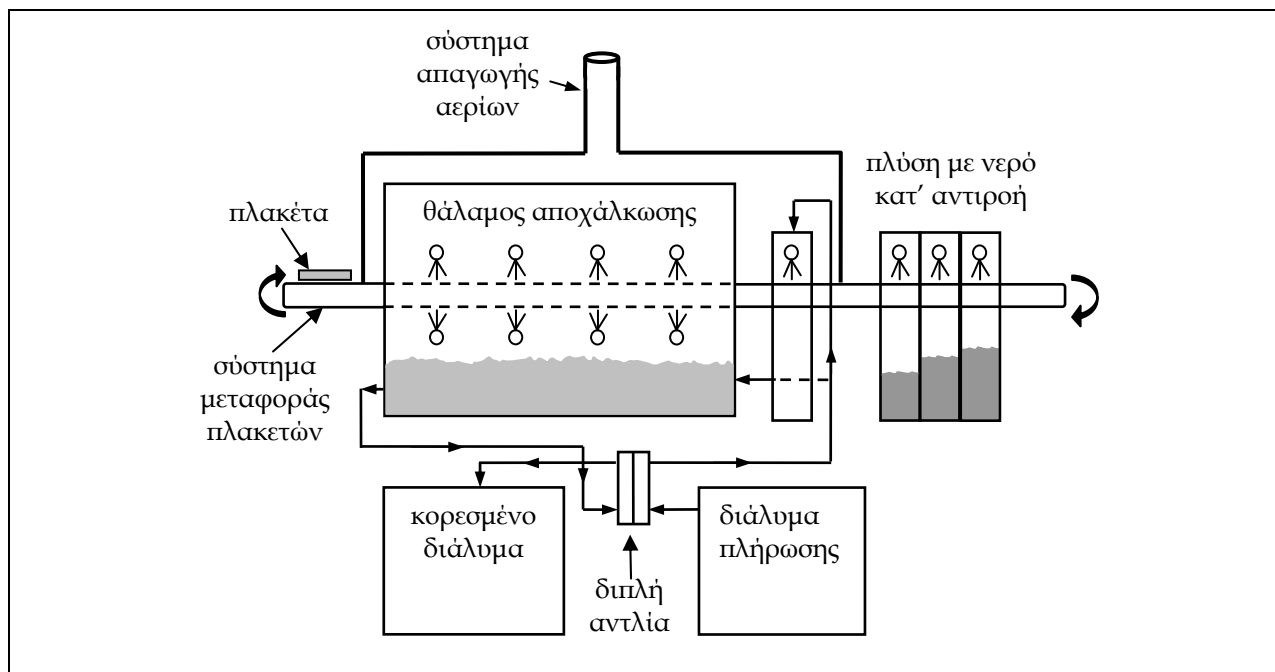
Πίνακας 1.5. Λειτουργία των βασικών συστατικών των αλκαλικών αμμωνιακών διαλυμάτων στη διεργασία της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Συστατικό	Λειτουργία
NH ₄ OH	Δρά ως μέσο συμπλοκοποίησης και διατηρεί το χαλκό εν διαλύσει
NH ₄ Cl	Αυξάνει την ταχύτητα αποχάλκωσης και τη σταθερότητα του διαλύματος και διατηρεί το χαλκό εν διαλύσει
Cu ²⁺	Δρά ως μέσο οξειδωσης (<i>oxidizing agent</i>), αντιδρά με το μεταλλικό χαλκό και τον διαλύει
NaClO ₂	Δρά ως ρυθμιστής, διατηρεί ανέπαφες τις επιμεταλλωμένες (Pb/Sn) οπές και επιφάνειες
(NH ₄) ₃ PO ₄	Διατηρεί ανέπαφες τις επιμεταλλωμένες (Pb/Sn) οπές
NH ₄ NO ₃	Αυξάνει την ταχύτητα αποχάλκωσης και διατηρεί ανέπαφες τις επιμεταλλωμένες (Pb/Sn) οπές

Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας των αλκαλικών αμμωνιακών αποχάλκωτικών διαλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.6 [2,6]. Στο Σχήμα 1.4 [6] δίνεται παραστατικά το διάγραμμα ροής ενός πλήρως αυτοματοποιημένου και συνεχούς λειτουργίας συστήματος αποχάλκωσης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, στο οποίο χρησιμοποιείται αλκαλικό αμμωνιακό διάλυμα.

Πίνακας 1.6. Τυπικές συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας αμμωνιακών διαλυμάτων αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

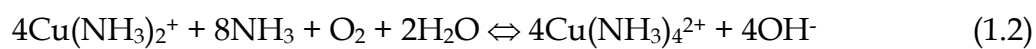
Παράμετρος	Τιμή
Θερμοκρασία	49 - 50 °C
Ειδικό βάρος (49°C)	1,207 - 1,227 g/cm ³
Πυκνότητα	25 - 27 Be°
pH	8,2 - 9,0
Redox potential	~ 600 mV versus SHE
Συγκέντρωση Cu ²⁺	135 - 165 g/L
Συγκέντρωση Cl ⁻	4,9 - 5,7 mol/L



Σχήμα 1.4. Διάγραμμα λειτουργίας αυτοματοποιημένου συστήματος αλκαλικής αποχάλκωσης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

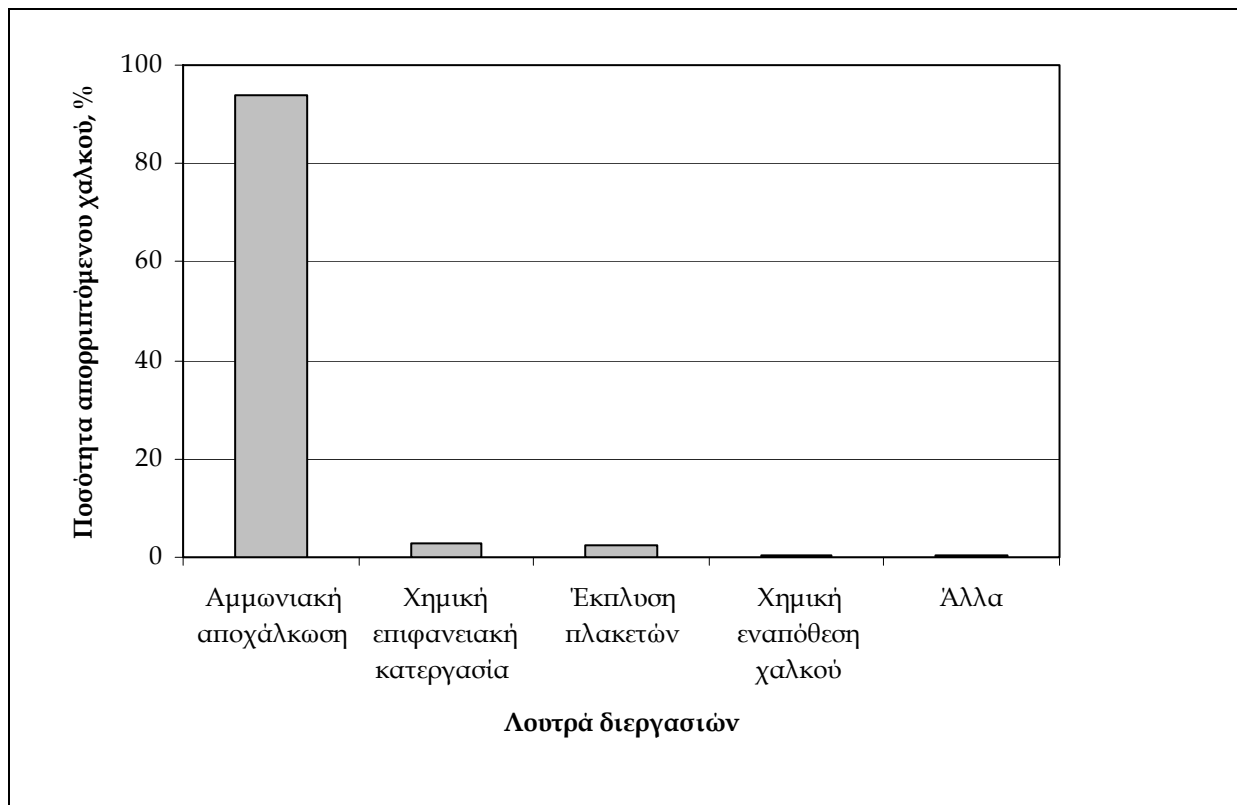
Κατά τη διεργασία της αποχάλκωσης, καθώς οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων εισέρχονται στο κλειστό λουτρό της αποχάλκωσης και το αποχάλκωτικό χημικό διάλυμα επιδρά στην επιφάνεια των πλακετών, ο μεταλλικός χαλκός της επιφάνειας οξειδώνεται σε μονοσθενή χαλκό, αντιδρώντας με το τετρα-αμινο-σύμπλοκο ιόν του δισθενούς χαλκού του διαλύματος (Εξίσωση 1.1), διαλύεται και παραμένει εν διαλύσει, λόγω του ισχυρού δι-αμινο-συμπλόκου ιόντος που σχηματίζει με την αμμωνία. Στη συνέχεια, μέσω του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα που εμφυσάται εντός του

λουτρού της αποχάλκωσης, ο μονοσθενής χαλκός οξειδώνεται σε δισθενή, σχηματίζοντας εκ νέου τετρα-αμινο-σύμπλοκα ιόντα δισθενούς χαλκού, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (1.2). Περίπου 50 - 70% του χαλκού της επιφάνειάς των πλακετών απομακρύνεται κατά την αποχάλκωση [2,6].



Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αποχαλκωτικού διαλύματος (Πίνακας 1.6) προϋποθέτουν συγκέντρωση χαλκού σε αυτό, μεταξύ 135 και 165 g/L. Όπως είναι προφανές, καθώς εξελίσσεται η διεργασία της αποχάλκωσης, η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα αυξάνεται συνεχώς, υπερβαίνοντας την ανώτερη επιτρεπτή τιμή των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του διαλύματος με συνέπεια, τη μείωση της απόδοσής του. Για το λόγο αυτό, απαιτείται συνεχής ρύθμιση της συγκέντρωσης του χαλκού στο αποχαλκωτικό διάλυμα. Στα σύγχρονα συστήματα αποχάλκωσης, η συγκέντρωση του χαλκού στο αποχαλκωτικό διάλυμα ελέγχεται συνεχώς, συνήθως μέσω πυκνόμετρου, ενώ ρυθμίζεται αυτόματα μέσω συστήματος αντλιών που αφαιρεί κατάλληλο όγκο εξαντλημένου / κορεσμένου αποχαλκωτικού διαλύματος (*spent etchant*) και τον αναπληρώνει με ίσο όγκο διαλύματος που περιέχει μόνο αμμωνία και αμμωνιακά άλατα (*replenisher*) [6], επιτυγχάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο τη διατήρηση της βέλτιστης συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα της αποχάλκωσης.

Τα υγρά απόβλητα που δημιουργούνται από την αναπλήρωση του εξαντλημένου / κορεσμένου χημικού διαλύματος της αποχάλκωσης είναι ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα με pH μεταξύ των τιμών 8,5 και 9,5, συγκέντρωση χαλκού υψηλότερη από 150 g/L και συγκέντρωση χλωριόντων μεταξύ 175 και 195 g/L [1,2]. Το χημικό διάλυμα του λουτρού της αποχάλκωσης αναπληρώνεται με ρυθμό 1,37 L/m² επιφάνειας πλακετών [3], επομένως ο όγκος των υγρών αποβλήτων που προκύπτει από το λουτρό εργασίας της αποχάλκωσης είναι ιδιαίτερα υψηλός. Επιπλέον, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα του Σχήματος 1.5, το 93,7% του χαλκού που περιέχεται συνολικά στα υγρά απόβλητα της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων συγκεντρώνεται στο εξαντλημένο διάλυμα της διεργασίας της αποχάλκωσης [3].



Σχήμα 1.5. Ποσοστό απορριπτόμενου χαλκού στα υγρά απόβλητα των λουτρών βασικών διεργασιών της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων.

1.4 ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΩΝΤΑΙ ΣΤΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Αντικείμενο έρευνας στην παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από το συνολικό ρεύμα των υγρών αποβλήτων της διεργασίας της αποχάλκωσης, το οποίο προκύπτει συνδιάζοντας το εξαντλημένο αμμωνιακό διάλυμα του λουτρού εργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με το απορριπτόμενο νερό των λουτρών έκπλυσης που ακολουθούν. Στο εξής, το ρεύμα αυτό των υγρών αποβλήτων θα αναφέρεται ως «*υγρά απόβλητα αποχάλκωσης*».

Ο υπολογισμός του όγκου και της χημικής σύνθεσης των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης έγινε θεωρώντας παραγωγή 120 m² πλακετών τυπωμένου κυκλώματος, για την αποχάλκωση των οποίων χρησιμοποιείται αλκαλικό, αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού με τις χαρακτηριστικές συνθήκες λειτουργίας που δίνονται στον Πίνακα 1.6. Η παραγωγή αυτή αποτελεί τοπική μηνιαία παραγωγή μιάς μικρού / μεσαίου μεγέθους μονάδας. Ο ρυθμός με τον οποίο απορρίπτεται το εξαντλημένο διάλυμα από το λουτρό εργασίας της αποχάλκωσης θεωρήθηκε ίσος με 1,2 L/m² πλακετών [3]. Συνεπώς, για τη δεδομένη παραγωγή πλακετών, υπολογίζεται ότι απορρίπτονται 140 L εξαντλημένου αποχάλκωτικού διαλύματος με την ακόλουθη χημική σύνθεση: Cu²⁺ = 155 g/L, NH_{3 Tot} = 9,5 mol/L και Cl⁻ = 185 g/L.

Ο όγκος των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από τα λουτρά έκπλυσης των πλακετών υπολογίστηκε θεωρώντας ότι, για την δεδομένη παραγωγή πλακετών η διεργασία της αποχάλκωσης λειτουργεί συνολικά 12 ώρες [3], καθώς επίσης και ότι τα υγρά απόβλητα των λουτρών έκπλυσης της διεργασίας απορρίπτονται με ρυθμό 0,8 L/min [1,3]. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης αυτών των υγρών αποβλήτων θεωρήθηκε ότι, μέσω των πλακετών μεταφέρεται στα λουτρά έκπλυσης ποσότητα αποχάλκωτικού διαλύματος ίση με 50 - 70 mL/m² πλακέτας [3]. Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, τα υγρά απόβλητα των λουτρών έκπλυσης των πλακετών της διεργασίας της αποχάλκωσης έχουν όγκο 600 L και την ακόλουθη χημική σύνθεση: Cu²⁺ = 2,35 g/L, NH_{3 Tot} = 0,35 mol/L και Cl⁻ = 4,85 g/L.

Ο συνδυασμός των υγρών αποβλήτων του λουτρού εργασίας και των λουτρών έκπλυσης της διεργασίας της αποχάλκωσης δημιουργεί τα *υγρά απόβλητα αποχάλκωσης*,

τα οποία συνιστούν ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα με pH μεταξύ των τιμών 9,5 και 10. Δεδομένης της παραγωγής 120 m² πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, το διάλυμα αυτό έχει συνολικό όγκο 740 L και παρουσιάζει την ακόλουθη χημική σύνθεση:

- $\text{Cu}^{2+} = 30,80 \text{ g/L}$
- $\text{NH}_3_{\text{Tot}} = 2,09 \text{ mol/L}$
- $\text{Cl}^- = 38,5 \text{ g/L}$

Η υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης κατέστησε αδύνατη τη διεξαγωγή πειραμάτων ηλεκτρόλυσης συνθετικών διαλυμάτων με τη χημική σύνθεση των υγρών αυτών αποβλήτων, λόγω έντονης διάβρωσης που σημειώθηκε στις ανόδους του ηλεκτρολυτικού κελιού συνεπεία της οξείδωσης των χλωριόντων που περιέχονταν στα διαλύματα προς το σχηματισμό χλωρίου. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, προκειμένου να είναι εφικτή η ηλεκτρόλυσή τους απουσία φαινομένων διάβρωσης στις ανόδους του κελιού, καθορίστηκε πειραματικά σε 8 g/L. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διδακτορική διατριβή προτείνεται η προκατεργασία (pre-treatment) των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης με τη μέθοδο της ιονεναλλαγής, έτσι ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση χλωριόντων σε αυτά. Ως ιόντα εναλλαγής των χλωριόντων επιλέγησαν τα θειικά ιόντα, δεδομένου ότι σε αυτά τα ιόντα το κεντρικό άτομο θείου βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (+6), καθιστώντας αδύνατη τη συμμετοχή των θειικών ιόντων στις αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα στις ανόδους του ηλεκτρολυτικού κελιού κατά την ηλεκτρόλυση των υγρών αποβλήτων.

Το διάλυμα που προκύπτει μετά την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης είναι αλκαλικό με pH μεταξύ των τιμών 9 και 10 και έχει την ακόλουθη χημική σύνθεση: $\text{Cu}^{2+} = 30,8 \text{ g/L}$, $\text{NH}_3_{\text{Tot}} = 2,09 \text{ mol/L}$, $\text{Cl}^- = 8 \text{ g/L}$ και $\text{SO}_4^{2-} = 35,75 \text{ g/L}$.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από το διάλυμα αυτό, το οποίο θα αναφέρεται στο εξής ως «*υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία*».

1.5 ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ

Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων [7] που καταρτίστηκε κατ' εφαρμογή του Άρθρου 1 στοιχείο (α) της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων περί των στερεών αποβλήτων (ΕΕ L 194, 25-7-1975, σ. 39) και του Άρθρου 1 παράγραφος 4 της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ (ΕΕ L 377, 31-12-1991, σ. 20) του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων για τα επικίνδυνα απόβλητα και ο οποίος θεσπίστηκε με την απόφαση 2000/532/ΕΚ (ΕΕ L 226, 6-9-2000, σ. 3) της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων και τροποποιήθηκε με την απόφαση 2001/118/ΕΚ (ΕΕ L 47, 16-2-2001, σ. 1) της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, χαρακτηρίζει τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από ανόργανες χημικές διεργασίες και περιέχουν βαρέα μέταλλα ως «επικίνδυνα» ή «εν δυνάμει επικίνδυνα» για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Τα υγρά απόβλητα αυτά, επισημαίνονται με αστερίσκο και ταξινομούνται στο Κεφάλαιο 06 04 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων υπό τον κωδικό 06 04 05* «*απόβλητα που περιέχουν άλλα βαρέα μέταλλα. Απόβλητα από ανόργανες χημικές διεργασίες*».

Για τους σκοπούς της απόφασης 2001/118/ΕΚ της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, ως «βαρύ μέταλλο» νοείται κάθε ένωση αρσενικού, αντιμονίου, καδμίου, χρωμίου (VI), χαλκού, μολύβδου, υδραργύρου, τελλουρίου, θαλλίου και κασσιτέρου, συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων αυτών στη μεταλλική μορφή, εφ' όσον χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες ουσίες.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα, είναι η παράμετρος που καθιστά τα απόβλητα αυτά «εν δυνάμει επικίνδυνα» για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, ενώ η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα είναι η καθοριστική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό τους ως «επικίνδυνα». Η Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος δεν θέτει ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα για την ασφαλή απόρριψή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Ωστόσο, μέσω διαφόρων νομοθετημάτων και κυρίως μέσω της Οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 [8], σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (ΕΕ L 257, 10-10-1996, σ. 26-40), υποχρεώνει τα

κράτη μέλη για τον καθορισμό αυτών των ορίων και τη λήψη των αναγκαίων μέτρων για την τήρησή τους.

Στην Ελληνική Νομοθεσία, σύμφωνα με την υπ' αριθμόν 13588/725 ΚΥΑ (ΦΕΚ 383/Β/28-03-2006) περί μέτρων, όρων και περιορισμών για τη διαχείριση των επικινδύνων αποβλήτων, η οποία αποσκοπεί στην πληρέστερη συμμόρφωση της ελληνικής νομοθεσίας με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ για τα επικίνδυνα απόβλητα αντικαθιστώντας την υπ' αριθμόν 19396/1546/1997 ΚΥΑ, τα υγρά απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως «εν δυνάμει επικίνδυνα» και ταξινομούνται στον Κατάλογο των Επικινδύνων Αποβλήτων του Παραρτήματος Ι της προαναφερόμενης ΚΥΑ υπό τον κωδικό 06 04 05. Επιπλέον, η υπ' αριθμόν 4859/726 ΚΥΑ (ΦΕΚ 253/Β/09-03-2001) καθορίζει για την ασφαλή απόρριψη των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον τις ανώτερες επιτρεπτές τιμές συγκέντρωσης των περισσότερων βαρέων μετάλλων (Πίνακας 1.7), οι οποίες ισχύουν στη θέση όπου τα υγρά απόβλητα εξέρχονται από τη βιομηχανική εγκατάσταση, ενώ επιβάλλει την τήρησή τους από την 01/01/2004.

Πίνακας 1.7. Ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικινδύνων μετάλλων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα προς απόρριψη σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες, σύμφωνα με την ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία.

Μέταλλο	Υδάτινοι αποδέκτες					
	Λίμνες		Ποτάμια		Παράκτια ύδατα	
	Τύπος μέσης τιμής					
	Μήνας	Ημέρα	Μήνας	Ημέρα	Μήνας	Ημέρα
Συγκέντρωση (mg/L)						
As	0,125	0,250	0,25	0,50	0,50	1,00
Cr(VI)	0,60	1,20	1,00	2,00	1,50	3,00
Ba	2,50	5,00	5,00	10,00	5,00	10,00
Cu	0,25	0,50	0,25	0,50	0,50	1,00
Co	0,25	0,50	0,25	0,50	0,50	1,00
Pb	0,10	0,20	0,10	0,20	0,20	0,40
Ni	0,20	0,40	0,20	0,40	0,50	1,00
Al	2,50	5,00	5,00	10,00	10,00	20,00
Mn	1,00	2,00	1,00	2,00	2,00	4,00
Zn	2,50	5,00	2,50	5,00	5,00	10,00

Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικίνδυνων μετάλλων που έχουν θεσπιστεί σε κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ασφαλή απόρριψη των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων σε υδάτινους αποδέκτες συνοψίζονται στον Πίνακα 1.8 [9]. Για συγκριτικούς λόγους, στον Πίνακα 1.8 παρουσιάζονται επίσης τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ορισμένων μετάλλων που έχουν θεσπιστεί από την EPA (*Environmental Protection Agency*) και ισχύουν στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής για την ασφαλή απόρριψη υγρών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες [10].

Όπως προκύπτει από τις οριακές τιμές συγκέντρωσης των μετάλλων που δίνονται στους Πίνακες 1.7 και 1.8, τα υγρά απόβλητα της παραγωγής τοπωμένων κυκλωμάτων που περιέχουν μέταλλα (Πίνακες 1.1 και 1.3) χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον και συνεπώς, επιβάλλεται η επεξεργασία τους πριν την απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία, η επεξεργασία των αποβλήτων θα πρέπει να στοχεύει στην αξιοποίησή τους, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του.

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 96/61/ΕΚ, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, προβλέπει όλα τα αναγκαία μέτρα που πρέπει να λαμβάνονται από τα κράτη μέλη για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών δραστηριοτήτων, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνεται και η επιφανειακή κατεργασία μετάλλων, με στόχο την εξάλειψη των αποβλήτων ή όταν αυτό δεν είναι δυνατόν την αξιοποίησή τους ή όταν αυτό είναι τεχνικά και οικονομικά αδύνατο τη διάθεσή τους με τρόπο που να αποφεύγονται ή να μειώνονται οι επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 96/61/ΕΚ εισάγει για ένα μεγάλο πλήθος βιομηχανικών μονάδων την έννοια των «βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών», οι οποίες αφορούν τόσο στη λειτουργία των παραγωγικών διεργασιών όσο και στη διαχείριση των αποβλήτων που παράγονται σε αυτές και συνιστούν τις πλέον αποτελεσματικές και προηγμένες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί και μπορούν να εφαρμοστούν υπό οικονομικώς και τεχνικώς βιώσιμες συνθήκες, επιτυγχάνοντας την αποφυγή και όταν αυτό δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμο, τη μείωση των αποβλήτων και των επικίνδυνων επιπτώσεων για το περιβάλλον στο σύνολό του.

Πίνακας 1.8. Ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικίνδυνων μετάλλων σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα για απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες, σύμφωνα με τη Νομοθεσία διαφόρων Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Μέταλλο	Βέλγιο	Γαλλία	Γερμανία	Ηνωμένο Βασίλειο	Ιταλία	Ολλανδία	Ισπανία	EPA ⁽¹⁾
	Επιφανειακά ύδατα			Δημόσιοι υπόνοιμοι	Επιφανειακά ύδατα			
Συγκέντρωση (mg/L)								
Cd	0,6	0,2	0,2	0,2	0,02	0,2	0,5	0,01
Cr (VI)	0,5	0,1	0,1		0,2	0,1	0,5	0,05
Cu	4,0	2,0	0,5	2,0	0,1	0,5	3,0	0,25
Hg		0,1			0,005	0,05	0,1	
Ni	3,0	5,0	0,5	2,0	2,0	0,5	5,0	0,2
Pb	1,0	1,0	0,5		0,2		1,0	
Sn	2,0	2,0	2,0		10,0	2,0	5,0	
Zn	7,0	5,0	2,0	5,0	0,5	0,5	10,0	1,0

⁽¹⁾ Environmental Protection Agency (EPA), the USA.

Αντίστοιχα, στην Ελληνική Νομοθεσία, η υπ' αριθμόν 13588/725 ΚΥΑ (ΦΕΚ 383/Β/28-03-2006) περί μέτρων, όρων και περιορισμών για τη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων, καθορίζει τις κατευθύνσεις για τη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων έτσι, ώστε να διασφαλίζεται ένα υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του και της δημόσιας υγείας. Πιο συγκεκριμένα, τα μέτρα που λαμβάνονται κατ' εφαρμογή της προαναφερόμενης απόφασης, επιδιώκουν τη μείωση του συνολικού όγκου των αποβλήτων, καθώς επίσης και της επικινδυνότητάς τους για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, ενώ απαιτούν την αξιοποίησή τους με ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση, ανάκτηση των χρησίμων ουσιών ή οποιαδήποτε άλλη διεργασία έχει σα στόχο την παραγωγή δευτερογενών πρώτων υλών.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, σχετικά με το Νομοθετικό πλαίσιο για τη διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, τα υγρά απόβλητα της διεργασίας της αποχάλκωσης (εξαντλημένο διάλυμα και απορριπτόμενο νερό των λουτρών έκπλυσης των πλακετών) χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Παράλληλα, η υψηλή περιεκτικότητα χαλκού που παρουσιάζουν, καθιστά ενδιαφέρουσα, από οικονομικής άποψης, την επεξεργασία τους με τεχνικές, οι οποίες θα ανακτούν τον περιεχόμενο χαλκό με τέτοια μορφή που θα επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή του σε διάφορες παραγωγικές διαδικασίες, επιφέροντας επιπλέον οικονομικά οφέλη από την εκμετάλλευσή του.

1.6 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία μεγάλων όγκων υγρών αποβλήτων, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και συνεπώς, χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία.

Η Ελληνική και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την προστασία του περιβάλλοντος επιβάλλουν την κατεργασία των επικίνδυνων υγρών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο για ασφαλή απόρριψη στο περιβάλλον ενώ επιπλέον, απαιτούν την εφαρμογή μεθόδων κατεργασίας που στοχεύουν στην ανάκτηση των περιεχομένων μετάλλων, στην ανακύκλωση των χημικών διαλυμάτων και του νερού και στη μείωση του όγκου των παραγομένων αποβλήτων έτσι ώστε, να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του και παράλληλα, να διαφυλάσσεται η αναγεννητική ικανότητα της φύσης.

Στα υγρά απόβλητα του λουτρού εργασίας της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, συγκεντρώνεται το 94% περίπου, του χαλκού που περιέχεται συνολικά στα υγρά απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας. Η υψηλή συγκέντρωση χαλκού που παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα του λουτρού εργασίας και των λουτρών έκπλυσης της διεργασίας, δημιουργούν ενδιαφέρον για την απομόνωση του ρεύματος των υγρών αποβλήτων της διεργασίας και την επεξεργασία τους, με στόχο την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού και την επαναχρησιμοποίησή του, ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη.

Τα υγρά απόβλητα που μελετώνται στην παρούσα διδακτορική διατριβή έχουν προκύψει από το συνδυασμό του εξαντλημένου διαλύματος του λουτρού εργασίας και του απορριπτόμενου νερού των λουτρών έκπλυσης της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών, στην οποία θεωρήθηκε ότι χρησιμοποιείται αλκαλικό αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού. Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης έχουν προσδιοριστεί θεωρητικά και αφορούν σε παραγωγή 120m² πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Hayao Nakahara (1988). Types of Printed Wiring Boards, in: Printed Circuits Handbook, C. F. Coombs, Jr., (Ed.), Mc Graw-Hill Book Company, Third Edition, USA, 2.1-2.11.
- [2] European Commission (2004). Integrated Pollution and Prevention Control. Draft Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment of Metals and Plastics, Chapter 2: Applied Processes and Techniques, 101-123.
- [3] EPA (1999). Printed Wiring Board Pollution Prevention and Control Technology: Analysis and Updated Survey Results. www.epa.gov/optintr/dfe/pwb/tech_reports/p2_tech/p2tech.pdf, 24-64.
- [4] G. Peter and P. E. Moleux (1988). Printed Circuits Handbook, Chapter 15: Pollution Control and Recovery Systems. Eds. Clyde, F. and Coombs, Jr., Mc Graw-Hill Book Company, USA, Third Edition (1988), 15.1-15.31.
- [5] Joseph D. Edward (1995). "Industrial Wastewater treatment", Lewis Publisher, CRC Press, USA.
- [6] E. F. Duffek (1988). Printed Circuits Handbook, Chapter 14: Etching. Eds. Clyde, F. and Coombs, Jr., Mc Graw-Hill Book Company, USA, Third Edition (1988), 14.1-14.36.
- [7] Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων ΕΕ L 47 της 16.2.2001. Απόφαση της επιτροπής της 16^{ης} Ιανουαρίου 2001 για τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων (2001/118/ΕΚ), 1-32.
- [8] Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων ΕΕ L 257 της 10.10.1996. Οδηγία 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου της 24^{ης} Σεπτεμβρίου 1996 σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, 26-40.
- [9] European Commission (2004). "Integrated Pollution and Prevention Control. Draft Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment of Metals and Plastics", Annex III: Examples of regulatory limit values, pp. 392.
- [10] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, S. Babel (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal, 118, 83-98.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ

«Τίποτα δεν είναι αδύνατο για την τεχνολογία»

Περίανδρος, ο Κορίνθιος

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δημιουργία υγρών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων, βαρέων ή/και τοξικών, συνδέεται κυρίως με τη μεταλλευτική και μεταλλουργική βιομηχανία, καθώς επίσης και με τη βιομηχανία επιφανειακής κατεργασίας των μετάλλων, στις παραγωγικές διαδικασίες της οποίας συμπεριλαμβάνεται η κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων [1].

Για πολλές δεκαετίες, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων στηριζόταν σχεδόν αποκλειστικά στη μέθοδο της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης (*neutralization / chemical precipitation*). Συνήθως, τα υγρά απόβλητα κάθε παραγωγικής μονάδας διαχειρίζονταν ως ένα συνολικό ρεύμα αποβλήτων που προέκυπε από την ένωση όλων των ρευμάτων υγρών αποβλήτων των διαφόρων διεργασιών της μονάδας. Σύμφωνα με τη μέθοδο της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης, τα μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα καταβυθίζονται με τη μορφή δυσδιάλυτων χημικών ενώσεων, συνήθως υδροξειδίων των μετάλλων ή σουλφιδίων, σε μία συγκεκριμένη περιοχή τιμών pH. Το κυριότερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι το ιδιαίτερα χαμηλό, συνολικό κόστος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ενώ μεταξύ των σημαντικότερων μειονεκτημάτων που παρουσιάζει συμπεριλαμβάνονται η δυσκολία εφαρμογής της σε υγρά απόβλητα με περιεκτικότητα περισσότερων του ενός μετάλλων, τα οποία παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα σε εντελώς διαφορετικές τιμές pH, καθώς επίσης και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων ιλός με αυξημένη συγκέντρωση επικίνδυνων μετάλλων, η οποία θεωρείται «*επικίνδυνο*» ή/και «*εν δυνάμει επικίνδυνο*» απόβλητο [2] και επομένως, η ασφαλής απόρριψή της στο περιβάλλον απαιτεί ειδικούς χώρους απόθεσης.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η παγκόσμια τάση για την προστασία του περιβάλλοντος και η θέσπιση συνεχώς αυστηρότερων μέτρων και όρων για τη διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων, διαμόρφωσαν μία νέα φιλοσοφία για τη διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που φέρουν επικίνδυνα μέταλλα και οδήγησαν στην έρευνα και ανάπτυξη νέων μεθόδων και τεχνικών για την επεξεργασία τους.

Η σύγχρονη φιλοσοφία για τη διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο επιδιώκει κυρίως στην αξιοποίησή τους, στοχεύοντας σε μηδενική

απορριψη αποβλήτων (*zero discharge*) στο περιβάλλον [1]. Βασικό χαρακτηριστικό αυτής της φιλοσοφίας είναι η διαχείριση των υγρών αποβλήτων των διαφόρων διαδικασιών κάθε παραγωγικής μονάδας σε μεμονωμένα ή κατάλληλα συνδυασμένα ρεύματα και η επεξεργασία τους με στόχο την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων και την ανακύκλωση ή/και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων - υδατικών διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την επεξεργασία. Παράλληλα, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται εντός των βιομηχανικών μονάδων (*on-site*), τείνοντας να αποτελέσει τμήμα της παραγωγικής διαδικασίας.

Οι νέες μέθοδοι/τεχνικές που αναπτύχθηκαν για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικινδύνων μετάλλων στοχεύουν πρωτίστως στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από αυτά έτσι ώστε, να καθίσταται δυνατόν τα υγρά απόβλητα - υδατικά διαλύματα που προκύπτουν μετά την επεξεργασία είτε να ανακυκλώνονται στην παραγωγική διαδικασία, είτε να απορρίπτονται στο περιβάλλον με ασφάλεια. Επιπλέον, ορισμένες από τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνουν την ανάκτηση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με τη μορφή είτε καθαρών μετάλλων, είτε διαφόρων χημικών ενώσεων τους, επιφέροντας πρόσθετα οφέλη από την αξιοποίησή τους. Το πεδίο εφαρμογής κάθε μεθόδου επεξεργασίας είναι ιδιαίτερο, ενώ η απόδοσή της εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους. Συνήθως, για την αποτελεσματική διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο εφαρμόζονται τεχνικές που συνδυάζουν διάφορες μεθόδους επεξεργασίας έτσι ώστε, να επιτυγχάνεται το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα παράλληλα με την υψηλότερη δυνατή απόδοση των μεθόδων.

Στο Δεύτερο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής γίνεται αναφορά στις βασικότερες μεθόδους που εφαρμόζονται σήμερα στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικινδύνων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφεται συνοπτικά η λειτουργία τους και αναφέρονται εν συντομία το πεδίο εφαρμογής τους, τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους, καθώς επίσης και οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοσή τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι σημαντικότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται τις τελευταίες δεκαετίες στην επεξεργασία των κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΦΟΡΤΙΟ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με περιεκτικότητα επικίνδυνων μετάλλων, στοχεύοντας στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες [3,4]: (α) μέθοδοι καταβύθισης (*precipitation*) των μεταλλικών ιόντων, (β) μέθοδοι διαχωρισμού (*separation*) των μεταλλικών ιόντων και (γ) μέθοδοι ανάκτησης (*recovery*) των μεταλλικών ιόντων. Οι μέθοδοι των κατηγοριών αυτών διακρίνονται επιπλέον σε φυσικές, χημικές, φυσικοχημικές, ηλεκτροχημικές και βιοχημικές [3,5].

Παρ' όλον ότι τα όρια μεταξύ των τριών προαναφερόμενων κατηγοριών δεν είναι αυστηρά προσδιορισμένα και δεν προτείνονται σαφή κριτήρια για την ταξινόμηση των διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο στις κατηγορίες αυτές, εν τούτοις οι μέθοδοι κάθε κατηγορίας παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά, κυρίως ως προς το πεδίο εφαρμογής τους και τη μορφή με την οποία καταφέρνουν να απομακρύνουν τα μεταλλικά ιόντα από τα υγρά απόβλητα [4]. Συνήθως, οι τεχνικές που εφαρμόζονται για τη συνολική διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο συνδυάζουν περισσότερες από μία μεθόδους επεξεργασίας έτσι ώστε, να επιτυγχάνεται το βέλτιστο δυνατό όφελος για το περιβάλλον, με το χαμηλότερο δυνατό οικονομικό κόστος για τη βιομηχανία [6-12]. Στις ακόλουθες παραγράφους περιγράφονται συνοπτικά οι κυριότερες μέθοδοι των τριών προαναφερόμενων βασικών κατηγοριών που εφαρμόζονται σήμερα ευρέως στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Στον Πίνακα 2.1 συνοψίζονται τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών [5,13].

2.2.1. Μέθοδοι καταβύθισης των μεταλλικών ιόντων

2.2.1.1. Εξουδετέρωση / Χημική καταβύθιση (*Neutralization / Chemical precipitation*)

Η μέθοδος της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης είναι ουσιαστικά, η πλέον διαδεδομένη στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνα μέταλλα, κυρίως λόγω του ιδιαίτερα χαμηλού κόστους που τη χαρακτηρίζει και της συμβατότητας που παρουσιάζει με τα περισσότερα μέταλλα.

Πίνακας 2.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυριότερων μεθόδων απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων από υγρά απόβλητα

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημική καταβύθιση (<i>Precipitation</i>)	Χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, απλή λειτουργία	Δημιουργία ιλός - επιπλέον κόστος για την απόθεσή της
Αντίστροφη όσμωση (<i>Reverse osmosis</i>)	Υψηλή ταχύτητα απόρριψης, ικανότητα επεξεργασίας υψηλής θερμοκρασίας αποβλήτων Μέτριες ενεργειακές απαιτήσεις Μικρός χώρος εγκατάστασης Επιτυγχάνονται αρκετά καλές συμποκνώσεις	Υψηλή κατανάλωση ενέργειας – απαιτήσεις υψηλής πίεσης (20-100bar), Περιορισμένος ρυθμός συμπύκνωσης στη λειτουργία Η αποτελεσματικότητα των μεμβρανών εξαρτάται από το pH του διαλύματος, και την περιεκτικότητα σε αιωρούμενα στερεά Αυξημένη πιθανότητα ρύπανσης και καταστροφής των μεμβρανών
Υπερδιήθηση (<i>Ultrafiltration</i>)	Ελάχιστες απαιτήσεις χώρου	Υψηλό κόστος λειτουργίας, καταστροφή μεμβρανών (<i>fouling</i>)
Νανο-διήθηση (<i>Nano-filtration</i>)	Χαμηλότερη πίεση σε σχέση με την αντίστροφη όσμωση (7-30bar)	Υψηλό κόστος, καταστροφή μεμβρανών (<i>fouling</i>)
Ηλεκτροδιάλυση (<i>Electrodialysis</i>)	Ενεργειακά αποτελεσματική, επιτυγχάνει υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης ή της ιονανταλλαγής, δυνατότητα εφαρμογής και σε πυκνά διαλύματα ή διαλύματα με οργανικό φορτίο	Απαιτήσεις στο διάλυμα τροφοδοσίας (φίλτραση), ευαισθησία μεμβρανών σε μη ομοιόμορφη κατανομή τροφοδοσίας, pH και αιωρούμενα στερεά που πιθανόν περιέχονται στην τροφοδοσία, ειδικές απαιτήσεις εφαρμογής (σειρά κελιών που υφίστανται απώλειες), αβεβαιότητα χρόνου ζωής των μεμβρανών
Ιονανταλλαγή (<i>Ion exchange</i>)	Μικρή διάρκεια επεξεργασίας, χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, απόδοση μετάλλων ως διαλύματα καθαρών ενώσεών τους, συνήθως υδροξειδίων ή αλάτων τους	Υψηλό κόστος εγκατάστασης, αυστηρές απαιτήσεις λειτουργίας (περιορισμός της συγκέντρωσης μετάλλων στα απόβλητα, καταλληλότητα ρητίνης, υψηλές απαιτήσεις διαλύματος αναγέννησης) και συντήρησης (σύνθετος εξοπλισμός)
Ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων (<i>Electrolytic metal recovery</i>)	Ενεργειακά αποδοτική, χαμηλό κόστος συντήρησης, ανάκτηση μόνο μετάλλων, αποτελεσματική όσον αφορά την εμπορευσιμότητα των προϊόντων (δεν παράγονται επικίνδυνα προϊόντα)	Απαιτείται συχνός έλεγχος της συγκέντρωσης του διαλύματος, πιθανή δημιουργία αερίων και άρα πιθανή απαίτηση συστήματος συγκράτησης αυτών, μέγιστη αποτελεσματικότητα με θερμά κυρίως διαλύματα
Εξάτμιση (<i>Evaporation</i>)	Έγκυρη και αποδεδειγμένη τεχνολογία, αρκετά αξιόπιστη, εύκολη στη λειτουργία, ευρύτητα εφαρμογής (διαλύματα ανεξαρτήτου συγκέντρωσης)	Μεγάλες, συχνά υπερβολικές, ενεργειακές απαιτήσεις, απαραίτητη η εγκατάσταση συστήματος πλύσης αντιθέτου ροής (<i>counter-current</i>) σε πολλά επίπεδα, πιθανή απαίτηση πρόσθετης κατεργασίας των διαλυμάτων και ρύθμισης του pH

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η αλκαλικότητα ή η οξύτητα των υγρών αποβλήτων εξουδετερώνεται μέσω κατάλληλων χημικών ουσιών ενώ παράλληλα, ρυθμίζεται εντός συγκεκριμένης περιοχής τιμών pH, στην οποία τα περιεχόμενα επικίνδυνα μέταλλα παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα. Με τον τρόπο αυτό, τα μεταλλικά ιόντα καταβυθίζονται με τη μορφή δυσδιάλυτων χημικών ενώσεων, συνήθως υδροξειδίων, σουλφιδίων ή ανθρακικών ενώσεων [4]. Τα πλέον διαδεδομένα μέσα καταβύθισης (*precipitation agent*) μεταλλικών ιόντων είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) [4,14-16]. Τις τελευταίες δεκαετίες, ορισμένα νέα αντιδραστήρια, όπως το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), ανθρακικές ενώσεις και σουλφίδια διαφόρων μετάλλων, διαλυτά (Na₂S, NaHS) ή ελάχιστα διαλυτά (FeS, CaS), χρησιμοποιούνται επίσης ως μέσα καταβύθισης στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο μεταλλικών ιόντων [4,17]. Η χρήση των νέων αυτών αντιδραστηρίων είναι δυνατόν κατά περίπτωση, να οδηγήσει σε μείωση του όγκου της παραγόμενης ιλύος έως και 30% [4], να επιτρέψει την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων που απαντώνται στα υγρά απόβλητα με μορφή συμπλόκων ενώσεων [15] και να επιτύχει την καταβύθιση ιόντων εξασθενούς χρωμίου, χωρίς να απαιτείται η αναγωγή τους σε ιόντα τρισθενούς χρωμίου [4].

Η απόδοση της μεθόδου της χημικής καταβύθισης εξαρτάται από ένα πλήθος κρίσιμων παραμέτρων [4,16] (αριθμός περιεχομένων μετάλλων, διαλυτότητα, χημικά είδη, συγκέντρωση, ιοντική ισχύς, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, κλπ.), ενώ είναι συνάρτηση κυρίως του βαθμού απομάκρυνσης των μετάλλων που επιδιώκεται και της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού των δύο φάσεων που σχηματίζονται, στερεής και υγρής [14]. Γενικά, η μέθοδος της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης είναι αποδοτική στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν μικρό αριθμό διαφορετικών μεταλλικών ιόντων, τα οποία εκτός από χαμηλή συγκέντρωση παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα σε παραπλήσιες τιμές pH (τυπικά λουτρά έκπλυσης της βιομηχανίας επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων) [17-19], ενώ καθίσταται αντοικονομική στη διαχείριση υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων (τυπικά λουτρά διεργασιών της βιομηχανίας επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων) και μη εφαρμόσιμη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν σύμπλοκες ενώσεις ορισμένων μετάλλων [14]. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση της

μεθόδου, εκτός από το κατάλληλο μέσο καταβύθισης που επιλέγεται για τη ρύθμιση της τιμής pH και το σχηματισμό των επιθυμητών φάσεων, χρησιμοποιούνται επιπλέον θρομβωτικά μέσα (*coagulation agent*) [4,19] που επιταχύνουν το σχηματισμό των καταβυθιζόμενων φάσεων, καθώς επίσης και μέσα συσσωμάτωσης (*flocculation agent*) [4,5,20] που επιταχύνουν την καταβύθιση των σχηματιζόμενων φάσεων και επιτυγχάνουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό στερεής και υγρής φάσης. Επιπλέον, κατάλληλη ρύθμιση του pH είναι δυνατόν να οδηγήσει στη διαφορική καταβύθιση των μετάλλων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα [18,21], παρέχοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης της παραγόμενης ιλύος. Το ποσοστό απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης κυμαίνεται, υπό κατάλληλες συνθήκες, μεταξύ 97 και 99 % [5,18,21].

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων είναι οι ελάχιστες απαιτήσεις εξοπλισμού, το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και το εύρος εφαρμογής της [18-20]. Μεταξύ των ουσιαστικότερων μειονεκτημάτων της περιλαμβάνονται η δυσκολία αξιοποίησης των μετάλλων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και η δημιουργία σημαντικών ποσοτήτων ιλύος με αυξημένη συγκέντρωση επικίνδυνων μετάλλων, η οποία θεωρείται «επικίνδυνο» ή «εν δυνάμει επικίνδυνο» απόβλητο [2] και επομένως, χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να αποθεθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον. Τα βαρέα ή/και τοξικά μέταλλα που περιέχονται στη σχηματιζόμενη ιλύ με τη μορφή δυσδιάλυτων ενώσεων, είναι δυνατόν να εκχυλιστούν ή/και να βιοαποικοδομηθούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες και να μολύνουν άμεσα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Ουσιαστικά, η εφαρμογή της μεθόδου της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνα μέταλλα μεταφέρει το πρόβλημα της περιβαλλοντικής μόλυνσης από υγρά σε στερεά απόβλητα. Επιπλέον, η μέθοδος καθίσταται ανεφάρμοστη στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνα μέταλλα με τη μορφή αρνητικά φορτισμένων χημικών ειδών (π.χ. ενώσεις Cr) ή/και περιέχουν περισσότερα του ενός επικίνδυνα μέταλλα που παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα σε εντελώς διαφορετικό εύρος τιμών pH [5]. Λαμβάνοντας δε υπ' όψιν ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις το κόστος αποθήκευσης, διάθεσης ή ασφαλούς απόθεσης της ιλύος που

δημιουργείται είναι ιδιαίτερα υψηλό, αυξάνοντας σημαντικά το συνολικό κόστος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, η μέθοδος της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης καθίσταται αντικοινωνική, εν συγκρίσει με άλλες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο [13,17].

2.2.1.2. Αναγωγική καταβύθιση μετάλλου από μέταλλο (*Cementation of metal*)

Η μέθοδος της αναγωγικής καταβύθισης μετάλλου από μέταλλο βασίζεται στην ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα ετερογενές σύστημα «υδατικό διάλυμα μετάλλου Μ - στερεό μέταλλο Ν», όπου το μέταλλο Ν είναι ηλεκτροθετικότερο του μετάλλου Μ. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα ιόντα του μετάλλου Μ ανάγονται αυθόρμητα και καταβυθίζονται με τη μορφή μεταλλικού ιζήματος στην επιφάνεια του μετάλλου Ν, το οποίο οξειδώνεται και μεταφέρεται στο υδατικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων, όπου και παραμένει εν διαλύσει. Η Εξίσωση (2.1) περιγράφει τη συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την αναγωγική καταβύθιση μετάλλου από μέταλλο.



όπου Μ είναι το μέταλλο που ανάγεται και Ν το μέταλλο που οξειδώνεται.

Η αναγωγική καταβύθιση μετάλλου από μέταλλο αποτελεί για πολλούς αιώνες βασική υδρομεταλλουργική διεργασία της ανάκτησης χαλκού από υδατικά διαλύματα [22], χρησιμοποιώντας κυρίως scrap σιδήρου ως μέσο αναγωγής. Επιπλέον, είναι δυνατόν να εφαρμοστεί επιτυχώς στην υδρομεταλλουργία χρυσού για την ανάκτηση του μετάλλου από κυανιούχα διαλύματα, χρησιμοποιώντας μεταλλικό χαλκό [23] ή ψευδάργυρο [24] ως αναγωγικό μέσο. Στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, η εφαρμογή της αναγωγικής καταβύθισης μετάλλου από μέταλλο έχει μελετηθεί κυρίως, στην καταβύθιση του χαλκού από υγρά απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση μετάλλου (15 - 60 g/L), όπως αυτά της επιμετάλλωσης [25-28] και της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων [29], χρησιμοποιώντας μεταλλικό σίδηρο, ψευδάργυρο ή αλουμίνιο ως αναγωγικά μέσα. Επιπλέον, η μέθοδος έχει μελετηθεί για την απομάκρυνση αργύρου [30-32], καθώς επίσης και καδμίου [33-34] και νικελίου [34], από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, χρησιμοποιώντας για την αναγωγή τους μεταλλικό χαλκό και ψευδάργυρο, αντίστοιχα.

Μεταξύ των πλέον κρίσιμων παραμέτρων που επιδρούν στην κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, επηρεάζοντας την απόδοση της μεθόδου [23-34], συμπεριλαμβάνονται το pH, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, το είδος και η συγκέντρωση των εν διαλύσει μεταλλικών ιόντων, η ειδική επιφάνεια του αναγωγικού μέσου, ο χρόνος επαφής των δύο φάσεων (αναγόμενης και οξειδούμενης), καθώς επίσης και η στοιχειομετρία τους. Γενικά, η απόδοση της μεθόδου υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 96% και 98%, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατόν να φτάσει σχεδόν 100% μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα κατεργασίας (15 – 30 min) [25,28].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου της αναγωγικής καταβύθισης μετάλλου από μέταλλο στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων συνοψίζονται στο χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, στη δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, στην επιλεκτική καταβύθιση μεταλλικών ιόντων και στη δυνατότητα άμεσης αξιοποίησης των καταβυθιζόμενων μετάλλων [25,29]. Στα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου συμπεριλαμβάνονται το περιορισμένο πεδίο εφαρμογής στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και η δημιουργία νέων υγρών αποβλήτων, τα οποία χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία πριν την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον [25-29].

2.2.2. Μέθοδοι διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων

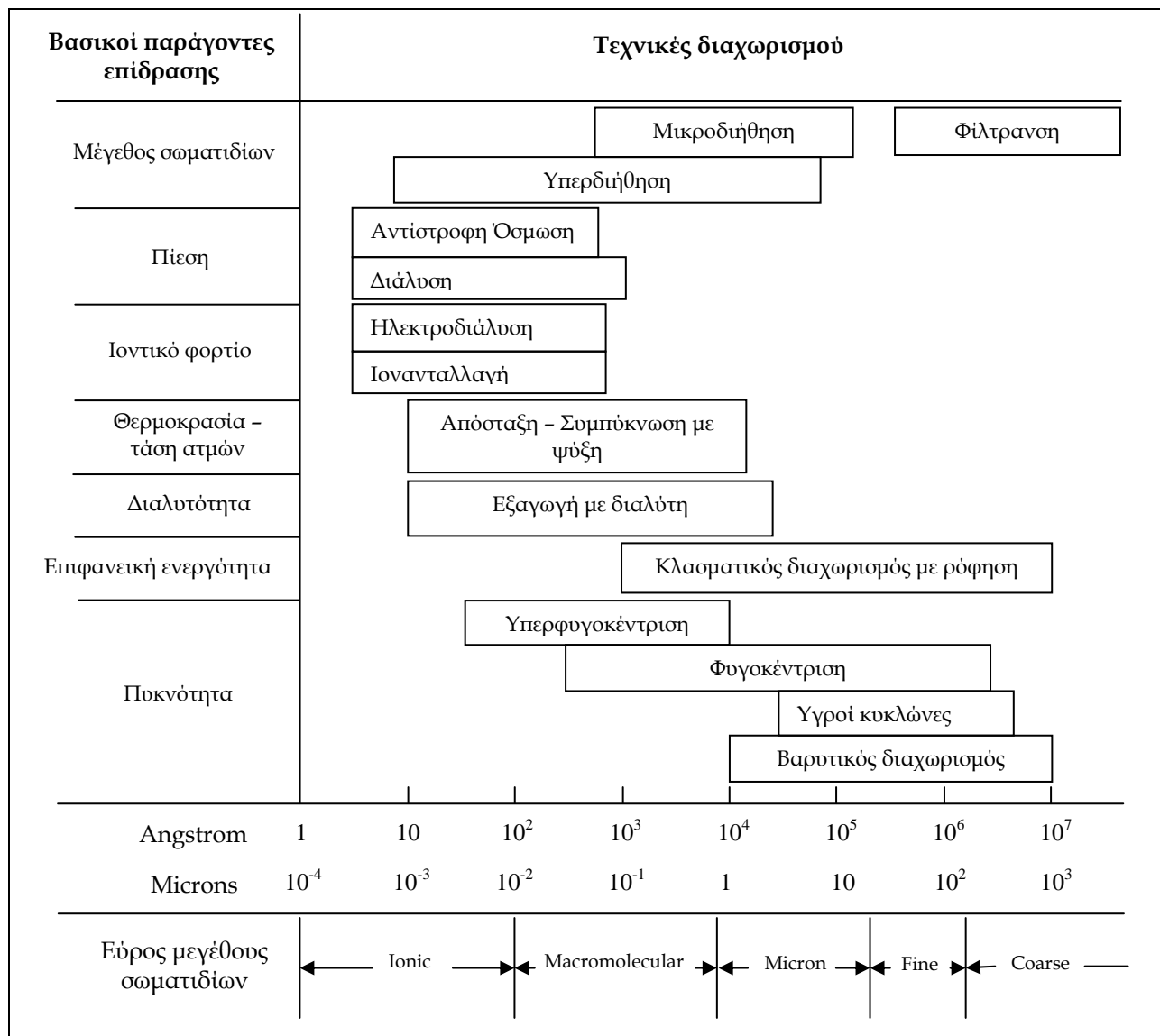
Οι μέθοδοι διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων (Σχήμα 2.1) αποκτούν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων ως τεχνικές υψηλής απόδοσης, οι οποίες επιτυγχάνουν μείωση του όγκου (*volume reduction*) των υγρών αποβλήτων, ανάκτηση (*recovery*) ή/και καθαρισμό (*purification*) του διαλύτη και πύκνωση (*concentration*) των επικίνδυνων μεταλλικών ιόντων [4,35-36].

Οι βασικότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα προς αυτή την κατεύθυνση είναι η τεχνική των μεμβρανών, η ιονανταλλαγή και η ρόφηση.

2.2.2.1. Μεμβράνες (Membrane process)

Οι πλέον διαδεδομένες τεχνικές διαχωρισμού με μεμβράνες (*membrane separation*) που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο

επικίνδυνων μετάλλων, είναι η αντίστροφη όσμωση (*reverse osmosis*), η υπερδιήθηση (*ultrafiltration*) και η ηλεκτροδιάλυση (*electrodialysis*).



Σχήμα 2.1. Παράγοντες επίδρασης και πεδίο εφαρμογής τεχνικών διαχωρισμού επικίνδυνων ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [35].

2.2.2.1.1 Αντίστροφη όσμωση (*Reverse osmosis*)

Σύμφωνα με την τεχνική της αντίστροφης όσμωσης, κατάλληλη ημιπερατή μεμβράνη ιδιαίτερα μικρής διαμέτρου πόρων τοποθετείται σε λουτρό έτσι ώστε, να το χωρίζει σε δύο ανεξάρτητα τμήματα. Η μεμβράνη επιτρέπει επιλεκτικά τη διέλευση χημικών ειδών (*species*) μεγέθους μικρότερου της διαμέτρου των πόρων της από το ένα τμήμα του λουτρού στο άλλο. Τα υγρά απόβλητα τοποθετούνται στο ένα τμήμα του λουτρού και

ωθούνται υπό συνθήκες διαφορικής (μηχανικής) πίεσης να περάσουν δια μέσου της μεμβράνης στο άλλο τμήμα του λουτρού. Με τον τρόπο αυτό, διαχωρίζονται τα χημικά είδη με μέγεθος μικρότερο της διαμέτρου των πόρων της μεμβράνης, κυρίως μόρια διαλύτη που συνήθως είναι το νερό, από τα χημικά είδη με μέγεθος μεγαλύτερο της διαμέτρου των πόρων της μεμβράνης, τα οποία συμπεριλαμβάνουν και τα χημικά είδη των μετάλλων που βρίσκονται εν διαλύσει στα υγρά απόβλητα [37-42]. Η διαδικασία της αντίστροφης όσμωσης επιβάλλει την εφαρμογή διαφορικής πίεσης τέτοιας ώστε, να παρεμποδίζει το φαινόμενο της όσμωσης και να αντιστρέφει τη φυσική ροή του νερού (διαλύτη) δια μέσου ημιπερατής μεμβράνης. Ο διαχωρισμός του καθαρού διαλύτη από τα υγρά απόβλητα συνεπάγεται τη δραστική μείωση του όγκου των υγρών αποβλήτων και παράλληλα, την αύξηση της συγκέντρωσης των επικίνδυνων μεταλλικών ιόντων που περιέχονται σε αυτά [37,39,41-42]. Στην πραγματικότητα, ο διαχωρισμός καθαρού διαλύτη - υγρών αποβλήτων δεν είναι ποτέ απόλυτος, δεδομένου ότι χημικά είδη των εν διαλύσει ουσιών (μετάλλων) με διάμετρο μικρότερη αυτής των πόρων της μεμβράνης περνούν μερικώς από τους πόρους της μεμβράνης, υπό καθεστώς διάχυσης [4]. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των χημικών ειδών των εν διαλύσει ουσιών, τόσο μικρότερος είναι ο συντελεστής διάχυσης και συνεπώς, τόσο πιο αποτελεσματικός είναι ο διαχωρισμός διαλύτη - διαλυμένων ουσιών [4].

Η τεχνική της αντίστροφης όσμωσης είναι δυνατόν να εφαρμοστεί στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαμηλής συγκέντρωσης μεταλλικά ιόντα, ακόμη και περισσότερων του ενός [35,39-42], επιτυγχάνοντας υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων που γενικά ξεπερνά το 90% στην περίπτωση αρκετών επικίνδυνων και τοξικών μετάλλων, όπως Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, Sb, As, Tl, Se, Cd και Cr [37-40,42]. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό απόρριψης (*rejection*) νικελίου από υγρά απόβλητα λουτρών επιμετάλλωσης κυμαίνεται μεταξύ 47% - 99%, εξαρτώμενο κυρίως από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στα υγρά απόβλητα και το είδος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης [35,39], ενώ το ίδιο ποσοστό ψευδαργύρου από θειικά διαλύματα φτάνει το 98% [35], χαλκού από κυανιούχα διαλύματα το 99% [35] και αντιμονίου, αρσενικού και θαλλίου από υγρά απόβλητα επιμετάλλωσης το 60% , 99% και 89%, αντίστοιχα [35]. Ειδικότερα, η εφαρμογή της αντίστροφης όσμωσης σε ένα κατάλληλα σχεδιασμένο

σύστημα διαχείρισης των υγρών αποβλήτων μίας παραγωγικής διεργασίας, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μηδενική απόρριψη αποβλήτων [37-39].

Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου της αντίστροφης όσμωσης έναντι της υπερδιήθησης, είναι η δυνατότητα που παρέχει για ανάκτηση των μετάλλων με ταυτόχρονη ανακύκλωση του διαλύτη (νερού) χωρίς να απαιτείται χρήση οποιουδήποτε συμπλοκοποιητή ή επιφανειακή τροποποίηση μεμβρανών [35, 38]. Η περιορισμένη διάρκεια ζωής των μεμβρανών της αντίστροφης όσμωσης που συνεπάγεται ιδιαίτερα υψηλό κόστος λειτουργίας για την εφαρμογή της μεθόδου, αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημά της [4,35-36].

2.2.2.1.2 Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)

Η τεχνική της υπερδιήθησης εφαρμόζεται στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων κυρίως για το διαχωρισμό χημικών ειδών και σωματιδίων σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους [35], λόγω του μεγέθους πόρων (5-20 nm) των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται [5]. Ωστόσο, είναι δυνατόν να εφαρμοστεί αποτελεσματικά και στο διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων μικρού μοριακού βάρους [35,43-45], μετά από κατάλληλη τροποποίηση της επιφάνειας της μεμβράνης ή χρησιμοποιώντας κατάλληλες ουσίες (*surfactants*) που αυξάνουν το μέγεθος των ιόντων των μετάλλων. Αντίθετα με την αντίστροφη όσμωση, η τεχνική της υπερδιήθησης δεν απαιτεί την εφαρμογή συγκεκριμένων διαφορικών πίεσης και είναι αποτελεσματική ακόμη και υπό διαφορική πίεση χαμηλότερα των 0,5 bar [4]. Επιπλέον, λόγω μεγάλου εύρους επιλογής μεμβρανών [35,45], είναι εξίσου αποδοτική και σε ειδικές εφαρμογές, όπου απαιτείται αντοχή των μεμβρανών σε ιδιαίτερα χημικά και βιοχημικά περιβάλλοντα [45-46].

Στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων, η ταχύτητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων και η απόδοση της υπερδιήθησης εξαρτώνται κυρίως από το pH του συστήματος, το είδος, το πλήθος και τη συγκέντρωση των διαφορετικών μεταλλικών ιόντων, την πίεση, τον μέγεθος πόρων της μεμβράνης και το είδος του μέσου τροποποίησης της μεμβράνης ή συμπλοκοποίησης των μεταλλικών ιόντων [4,5,35,44,47,49]. Επιλέγοντας τον κατάλληλο τύπο μεμβράνης, η απόδοση της υπερδιήθησης στην απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση μετάλλων μεταξύ 10 και 112 mg/L, είναι περίπου

90% υπό συνθήκες pH 5 - 9,5 και πίεσης 2 - 5 bar [5]. Ειδικότερα, σε διαλύματα ενός μόνο μετάλλου και υπό συνθήκες πίεσης 2,8 - 5,6 bar και pH μεταξύ 5 και 10, η απόδοση της υπερδιήθησης για την απομάκρυνση αρσενικού, σεληνίου, καδμίου και ψευδαργύρου κυμαίνεται από 85% έως 92% [47]. Η εφαρμογή της μεθόδου σε διάλυμα χαλκού αρχικής συγκέντρωσης 79 mg/L και ψευδαργύρου αρχικής συγκέντρωσης 81 mg/L οδήγησε στην απομάκρυνση του Cu και του Zn κατά 100% και 95%, αντίστοιχα [48], υπό συνθήκες πίεσης 2 bar και pH = 8,5 - 9,5 με τη χρήση μεμβρανών τύπου YM10. Αντίστοιχα, με χρήση μεμβράνης τύπου Carbosep M2 [49] το ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου από διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/L ήταν 95%, υπό συνθήκες πίεσης 3 bar, pH 6,0 και συγκέντρωσης συμπλοκοποιητικού μέσου PEI 2g/L.

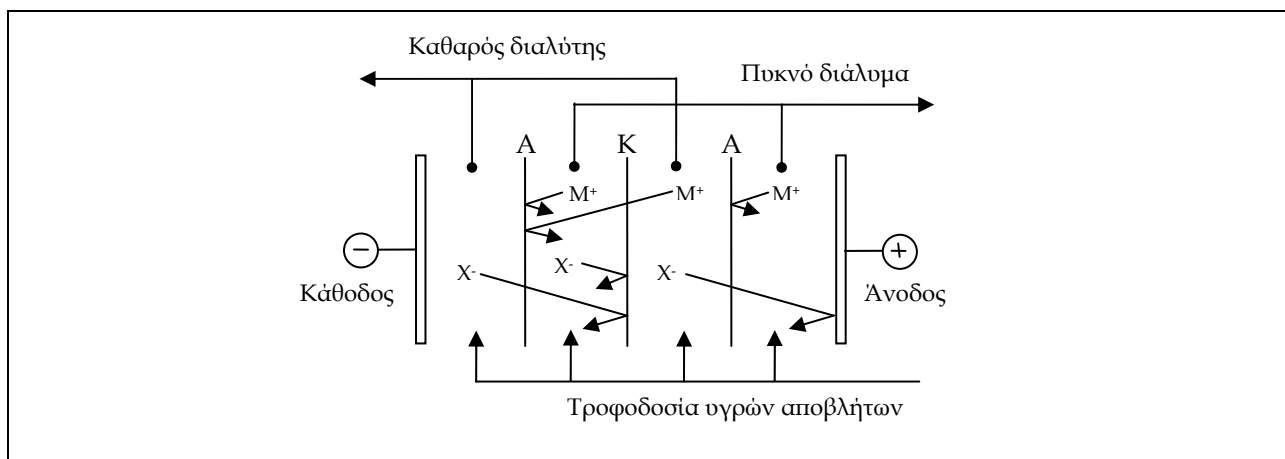
Η υπερδιήθηση αποτελεί συνήθως στάδιο προκατεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, προκειμένου να εφαρμοστεί η μέθοδος της αντίστροφης όσμωσης [35], ή στάδιο τελικής επεξεργασίας τους, μετά την απομάκρυνση των επικίνδυνων μεταλλικών ιόντων που περιέχονται σε αυτά με εφαρμογή άλλων μεθόδων [20]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της υπερδιήθησης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας που συνδέεται με τη συχνή αντικατάσταση των μεμβρανών, περιορίζοντας το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου (Πίνακας 2.1).

2.2.2.1.3 Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis)

Η εφαρμογή της ηλεκτροδιάλυσης στο διαχωρισμό των μεταλλικών ιόντων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα προϋποθέτει ειδικά σχεδιασμένες ημιπερατές μεμβράνες [35], μέσω των οποίων επιτρέπεται η επιλεκτική διέλευση κατιόντων (κατιονικές μεμβράνες) ή ανιόντων (ανιονικές μεμβράνες). Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε σειρά και εναλλάξ (κατιονικές και ανιονικές) εντός λουτρού, από το οποίο διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα μέσω δύο ηλεκτροδίων [4,5], όπως απεικονίζεται παραστατικά στο Σχήμα 2.2. Τα υγρά απόβλητα διοχετεύονται εντός του λουτρού, στο οποίο το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται γύρω από τα ηλεκτρόδια ωθεί τα θετικά φορτισμένα ιόντα προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό του απαλλαγμένου από ιόντα διαλύτη (συνήθως νερό) από τα εμπλουτισμένα σε ιόντα υγρά απόβλητα (Σχήμα 2.2).

Η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης εφαρμόζεται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με

φορτίο βαρέων ή/και τοξικών μετάλλων μόλις κατά τη διάρκεια των τριών τελευταίων δεκαετιών [50], επιτυγχάνοντας την ανάκτηση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα διαφόρων διεργασιών της επιμετάλλωσης που περιέχουν χρυσό, νικέλιο, κασσίτερο, χαλκό, άργυρο, παλλάδιο, κάδμιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο [35,51-56]. Γενικά, η μέθοδος της ηλεκτροδιάλυσης επιτυγχάνει σχεδόν δεκαπλάσια αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στα υγρά απόβλητα από ότι η αντίστροφη όσμωση [35]. Όπως αναφέρεται σχετικά [55], η εφαρμογή της μεθόδου της ηλεκτροδιάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιφανειακής κατεργασίας νικελίου οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου από 14,28 mg/L σε 163,10 mg/L, επιτυγχάνοντας απομάκρυνσή του από το διαλύτη κατά 90%, ενώ στην περίπτωση της επεξεργασίας συνθετικών διαλυμάτων νικελίου με συγκέντρωση 11,72 mg/L και κοβαλτίου με συγκέντρωση 0,84 mg/L, η απόδοση της μεθόδου φτάνει 69% και 90%, αντίστοιχα [56].



Σχήμα 2.2. Αρχή της μεθόδου της ηλεκτροδιάλυσης [4].

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτροδιάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο αφορούν στη δυνατότητα εφαρμογής της σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας διαλύματος και ακραίων τιμών pH, στη συνεχή λειτουργία και στο χαμηλό λειτουργικό κόστος [35-36]. Λόγω αντικατάστασης των μεμβρανών [5,35-36], η τεχνική της ηλεκτροδιάλυσης παρουσιάζει επίσης υψηλό κόστος συντήρησης,

Συνοπτικά, τα κυριότερα πλεονεκτήματα των μεθόδων των μεμβρανών (Πίνακας 2.1) είναι οι ελάχιστες απαιτήσεις ενέργειας, το χαμηλό κόστος εγκατάστασης, η δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας, η επιλεκτική απομάκρυνση επικίνδυνων μετάλλων με τη χρήση μέσων συμπλοκοποίησης ή τροποποιημένων μεμβρανών και η δημιουργία μικρού

όγκου υγρών αποβλήτων προς περαιτέρω κατεργασία. Το βασικότερο μειονέκτημα των μεθόδων, αφορά στο κόστος συντήρησης, το οποίο επηρεάζεται άμεσα και ουσιαστικά, από τη συντήρηση και τη συχνή αντικατάσταση των μεμβρανών που μολύνονται, φράσσονται και καταστρέφονται. Γενικά, μη ελεγχόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στα υγρά απόβλητα κατά την επεξεργασία τους με εφαρμογή των τεχνικών των μεμβρανών μπορεί να οδηγήσει σε καταβύθιση διαφόρων χημικών ειδών των μετάλλων πάνω στη μεμβράνη, η οποία φράσσεται και συνεπώς, καταστρέφεται.

Αξίζει να αναφερθεί ότι, τις τελευταίες δεκαετίες σημειώνεται τεράστια πρόοδος στην ανάπτυξη προηγμένου τύπου μεμβρανών με ειδικά χαρακτηριστικά, κατάλληλων για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων και τοξικών μετάλλων. Μεταξύ αυτών, υγρές μεμβράνες (liquid membranes) αποτελούμενες από οργανική φάση που υποστηρίζεται από μικροπορώδη μεμβράνη πολυπροπυλενίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για το διαχωρισμό ιόντων χρωμίου από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [4,35], ενώ κεραμικές μεμβράνες ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) έχουν εφαρμοστεί στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [4].

2.2.2.2 Ιονανταλλαγή (Ion exchange)

Η μέθοδος της ιονανταλλαγής εφαρμόζεται τις τελευταίες δεκαετίες ευρύτατα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν επικίνδυνα μέταλλα με συγκέντρωση συνήθως μικρότερη από 10 mg/L ή γενικότερα της τάξης των 10 mg/L έως 100 mg/L [5]. Αρχή της μεθόδου αυτής αποτελεί η ανταλλαγή ιόντων που λαμβάνει χώρα μεταξύ μίας στερεής φάσης, αδιάλυτης σε υδατικά διαλύματα (μέσο ιονανταλλαγής) και μίας υγρής φάσης (διάλυμα ηλεκτρολύτη), με αποτέλεσμα τη μεταφορά χημικώς ισοδύναμης ποσότητα ιόντων του ίδιου φορτίου από τη στερεή φάση στην υγρή και από την υγρή φάση στη στερεή, χωρίς η τελευταία να παθαίνει οποιαδήποτε δομική μεταβολή. Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατή η απομάκρυνση ιόντων επικίνδυνων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, με χρήση του κατάλληλου μέσου ιονανταλλαγής. Μετά τον κορεσμό (*loading*) του μέσου ιονανταλλαγής, αυτό διαχωρίζεται από το διάλυμα των υγρών αποβλήτων και αναγεννάται με κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια, προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί. Η αναγέννηση του μέσου ιονανταλλαγής οδηγεί στη δημιουργία πυκνών υδατικών διαλυμάτων μετάλλων που κατεργάζονται στη συνέχεια

με κατάλληλη μέθοδο [10, 59] έτσι ώστε, να απομακρυνθούν τα περιεχόμενα μέταλλα.

Η μέθοδος της ιονανταλλαγής εφαρμόζεται κυρίως, με διάταξη στηλών [57-59], επιτρέποντας διαδοχικούς κύκλους κορεσμού - αναγέννησης του μέσου ιονανταλλαγής και συνεπώς τη συνεχή λειτουργία του συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση της μεθόδου που δύναται να φτάσει σε σχεδόν 100% απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα [59-62]. Βέβαια, η χρήση των μέσων ιονανταλλαγής σε διαδοχικούς κύκλους κορεσμού - αναγέννησης έχει ένα όριο, πέραν του οποίου το μέσο ιονανταλλαγής καθίσταται ανενεργό και αχρηστεύεται [5]. Ως μέσα ιονανταλλαγής, χρησιμοποιούνται σήμερα φυσικά ορυκτά [60-61], ζεόλιθοι [61-65] και συνθετικές ρητίνες [66-70].

Μεταξύ των διαφόρων μέσων ιονανταλλαγής, υλικά ιδιαίτερα χαμηλού κόστους, όπως ο κλινοπιλόλιθος (ζεόλιθος), επιτυγχάνουν υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης (~90%) μετάλλων από υδατικά διαλύματα, το οποίο είναι συγκρίσιμο με αυτό, διαφόρων εμπορικών προϊόντων ιονανταλλαγής (100%), όπως είναι οι ιονανταλλακτικές ρητίνες IRN77 και SKN1, για την ίδια αρχική συγκέντρωση μετάλλου (Cr(III)) [60-62]. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν σχεδόν δεκαπλάσια ικανότητα ρόφησης μετάλλων (Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) και Cd(II)) σε σχέση με τον κλινοπιλόλιθο [10,60], παρότι έχουν συγκρίσιμη ειδική επιφάνεια (20-28 m²/g). Επιπλέον, κατάλληλος συνδυασμός εμπορικών ρητινών μπορεί να πετύχει ολική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα επιμετάλλωσης που περιέχουν Zn(II), Cr(III) και Cr(IV) [59], ενώ η ιονανταλλακτική ικανότητα των ρητινών σε πολυμεταλλικά διαλύματα (Ni(II), Mn(II), Co(II)) ενισχύεται από τη χρήση κατάλληλου συμπλοκοποιητή (EDTA, NTA, Citrate) [68]. Η μέθοδος της ιονανταλλαγής επιτρέπει την επιλεκτική απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση του κατάλληλου μέσου συμπλοκοποίησης [69,71-72]. Γενικά, εκτός από τα βασικά χαρακτηριστικά των μέσων ιονανταλλαγής (ειδική επιφάνεια, λειτουργική ομάδα (*functional group*), οξύτητα, κλπ.), η ικανότητά τους στην ανταλλαγή μετάλλων (*metal exchange capacity*) εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος [62,65-66], το χρόνο επαφής μέσου ιονανταλλαγής και διαλύματος [57-59] και τη χρήση συμπλοκοποιητή (*complex agent*) των μεταλλικών ιόντων [68,71].

Οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου της ιονανταλλαγής και η απομάκρυνση

επικίνδυνων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων, σε συνδυασμό με την απόδοση καθαρού διαλύτη και πυκνών διαλυμάτων ευδιάλυτων ενώσεων μετάλλων που καθιστούν δυνατή την ανάκτηση των μετάλλων με την εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου, αποτελούν τα βασικότερα πλεονεκτήματα εφαρμογής της μεθόδου στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Στα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου (Πίνακας 2.1) συμπεριλαμβάνονται, το υψηλό κόστος εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης, καθώς επίσης και το επιπρόσθετο κόστος που απαιτείται για την ασφαλή απόθεση των εξαντλημένων/κορεσμένων μέσων ιονανταλλαγής, κυρίως των συνθετικών ρητινών.

2.2.2.3 Ρόφηση (*Adsorption*)

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η μέθοδος της ρόφησης αποκτά ενδιαφέρον ως εναλλακτική τεχνική επεξεργασίας υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων [73-74]. Πρόκειται ουσιαστικά για μία διεργασία μεταφοράς μάζας, σύμφωνα με την οποία μία ουσία (ιόντα μετάλλων, κυανίου, κλπ.) που βρίσκεται εν διαλύσει σε ένα διάλυμα μεταφέρεται στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, όπου δεσμεύεται με φυσικό ή/και χημικό τρόπο.

Μεταξύ των διαφόρων υλικών ρόφησης (*adsorbents*) που χρησιμοποιούνται σήμερα για την απομάκρυνση επικίνδυνων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, ο ενεργός άνθρακας είναι το πλέον διαδεδομένο, λόγω της υψηλής απόδοσης που παρουσιάζει [75-78]. Η απόδοση αυτή οφείλεται στις ιδιότητες του ενεργού άνθρακα (Πίνακας 2.2) και κυρίως, στη μεγάλη ειδική επιφάνεια, την υψηλή ροφητική ικανότητα (*adsorption capacity*) και την εκτεταμένη επιφανειακή ενεργοποίηση (*surface reactivity*). Έπειτα από κατάλληλη επιφανειακή τροποποίηση, ο ενεργός άνθρακας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε 100% απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, στα οποία οι συγκεντρώσεις μετάλλων είναι της τάξης των 40 mg/L [79].

Εκτός από τον ενεργό άνθρακα, διάφορα υλικά χαμηλού κόστους (Πίνακας 2.2) χρησιμοποιούνται επίσης ως υλικά ρόφησης για την απομάκρυνση επικίνδυνων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Τα υλικά αυτά είναι κυρίως βιο-υπολείμματα [80-84], βιομηχανικά παραπροϊόντα [85-87] και φυσικά υλικά [88-89] που παρουσιάζουν ροφητική ικανότητα συγκρίσιμη με αυτή του ενεργού άνθρακα, γεγονός

που τα καθιστά υλικά βιώσιμα και εναλλακτικά του ενεργού άνθρακα στη ρόφηση επικίνδυνων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Πίνακας 2.2. Ικανότητα ρόφησης υλικών χαμηλού κόστους και ενεργού άνθρακα [5]

Υλικό ρόφησης	Ροφητική ικανότητα (mg/g)				
	Cd(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
<i>Ενεργός άνθρακας</i>					
GAC-type Filtrasorb 400		145,00			
HNO ₃ - treated ACF	146,00				
<i>Βιο-υπολείμματα</i>					
Κελύφη φουντουκιών		170,00			
Φλοιοί πορτοκαλιού				158,00	
Φλοιοί σόγιας			154,90		
<i>Βιομηχανικά παραπροϊόντα</i>					
Ερυθρά ιλύς				160,00	
Σκωρία υψικαμίνου			133,35		103,33
<i>Φυσικά ορυκτά</i>					
Άργιλος κατεργασμένη με HCl			83,30	80,90	63,20

Η απόδοση των διαφόρων μέσων ρόφησης στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά τους διαλύματα επηρεάζεται άμεσα από το pH του διαλύματος και το χρόνο επαφής μέσου - διαλύματος, ενώ η επιλογή του μέσου ρόφησης για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με φορτίο επικίνδυνων μετάλλων εξαρτάται κυρίως από την εφαρμοσιμότητα και το κόστος του.

2.2.3. Μέθοδοι ανάκτησης των μεταλλικών ιόντων

Η εφαρμογή των μεθόδων ανάκτησης μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα γνώρισε τεράστια ώθηση κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών σε όλα τα ανεπτυγμένα κράτη. Προς αυτή την κατεύθυνση, συνετέλεσε ουσιωδώς η θέσπιση συνεχώς αυστηρότερης νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος στο σύνολό του, η οποία επέβαλλε τη διαχείριση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την ανάκτηση των χρήσιμων ουσιών που περιέχονται σε αυτά και την ανακύκλωση του νερού ή/και των χημικών διαλυμάτων. Οι μέθοδοι ανάκτησης μετάλλων επιτυγχάνουν, χωρίς τη χρήση επιπρόσθετων χημικών ουσιών και τη δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων, την ανάκτηση των μεταλλικών αξιών από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είτε ως καθαρά μέταλλα, είτε ως άλατα μετάλλων, επιφέροντας πρόσθετα οικονομικά

οφέλη από την αξιοποίησή τους.

2.2.3.1 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων

Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων που εφαρμόζονται σήμερα για την ανάκτηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, η πλέον διαδεδομένη είναι η ηλεκτρόλυση. Η μέθοδος αυτή, επιτυγχάνει την ανάκτηση καθαρών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα παράλληλα με την ελαχιστοποίηση του προς απόρριψιν όγκου τους [3,4,90-94], γεγονός που την καθιστά περισσότερο ελκυστική από κάθε άλλη μέθοδο. Στις επόμενες παραγράφους, συνοψίζεται η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ενώ η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3 της διδακτορικής διατριβής.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι ιδιαίτερα απλός και βασίζεται στην ηλεκτροχημική αντίδραση της απόθεσης μετάλλων (Εξίσωση 2.2) που συμβαίνει στην κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού κατά την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων μετάλλων.



Όταν τα ηλεκτρόδια (κάθοδος / άνοδος) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, στο οποίο επιτελείται ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος μετάλλων, συνδεθούν με μία εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, τότε ηλεκτρικά φορτία (ηλεκτρόνια) κινούνται μέσω της πηγής αυτής προς και από τα ηλεκτρόδια του κελιού, δημιουργώντας στις περιοχές της καθόδου και της ανόδου πλεόνασμα και έλλειμμα ηλεκτρικών φορτίων, αντίστοιχα. Υπό αυτές τις συνθήκες, τα μεταλλικά ιόντα του ηλεκτρολύτη οδεύουν προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) του κελιού, όπου ανάγονται και τελικά αποθέτονται με τη μορφή καθαρών μετάλλων. Κατ' αντίστοιχία, στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος) του κελιού οδεύουν τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη, όπου οξειδώνονται σχηματίζοντας κυρίως αέριες φάσεις. Με τον τρόπο αυτό, το ηλεκτρικό ρεύμα που φέρεται στα ηλεκτρόδια του κελιού μέσω ηλεκτρονικών αγωγών, άγεται στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη μέσω φορτισμένων ιόντων, δημιουργώντας τελικά στο ηλεκτρολυτικό κελί το απαραίτητο για τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών δράσεων κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα. Σύμφωνα με την αρχή της ηλεκτρουδετερότητας των χημικών

διαλυμάτων, η παραγωγή ηλεκτρονίων που συμβαίνει στην άνοδο του κελιού είναι ίση με την κατανάλωση ηλεκτρονίων που συμβαίνει στην κάθοδο του.

Η θερμοδυναμική μιάς ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθορίζεται από την εξίσωση του Nernst (Εξίσωση 2.3) [95]. Επομένως, για να συμβεί ηλεκτρολυτική ανάκτηση ενός μετάλλου M από ένα υδατικό διάλυμά του (Εξίσωση 2.2), θα πρέπει το δυναμικό ισορροπίας E της καθόδου του ηλεκτρολυτικού κελιού να είναι αρκετά αρνητικότερο του πρότυπου δυναμικού E^0 του ηλεκτροδίου M/M^{n+} [95].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (2.3)$$

όπου R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T : η θερμοκρασία σε Κ, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση, F : η σταθερά του Faraday και $a_{M^{n+}}$: η ενεργότητα των ιόντων του μετάλλου M^{n+} .

Η αλγεβρική διαφορά των δυναμικών ισορροπίας της καθόδου και της ανόδου ενός ηλεκτρολυτικού κελιού προσδιορίζει το δυναμικό ισορροπίας του κελιού. Πρακτικά, για να συμβούν ηλεκτροχημικές δράσεις σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, απαιτείται εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού, ίσου τουλάχιστον με το άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας του, των υπερτάσεων (*overpotential*) που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια του και των πτώσεων τάσης (*ohmic drops*) που συμβαίνουν σε αυτό. Συνεπώς, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί τον πλέον βασικό παράγοντα κόστους για την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Στην πράξη, η μέθοδος καθίσταται ελκυστική, εφ' όσον το κέρδος από το ανακτώμενο μέταλλο επιτρέπει τη γρήγορη απόσβεση της επένδυσης και παράλληλα, καλύπτει πλήρως κάθε λειτουργικό κόστος. Αυτό, συμβαίνει όταν πρόκειται για πολύτιμα μέταλλα και γενικά, για μέταλλα με αυξημένη τιμή εμπορίας. Πρακτικά, η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης είναι αποδοτική στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, ενώ καθίσταται αντισυμβαλλόμενη για υγρά απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων, ειδικότερα μικρότερη από 50 ppm [96].

Η βασική αιτία εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων διαφοροποιείται, ανάλογα με τις απαιτήσεις της παραγωγικής μονάδας που μπορεί να αφορούν σε [91]:

- συμμόρφωση με την περιβαλλοντική νομοθεσία που συνήθως επιβάλλει κατώτερα όρια συγκέντρωσης μετάλλων στα υγρά απόβλητα για την ασφαλή απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες
- μείωση της κατανάλωσης νερού μέσω ανακύκλωσης
- ανακύκλωση διαλυμάτων διαφόρων παραγωγικών διεργασιών
- υψηλές τιμές εμπορίας μετάλλων που επιβάλλουν την ανάκτησή τους

Συχνά, οι διαφορετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα επιβάλλουν την προκατεργασία τους πριν την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης, με στόχο κυρίως: (1) την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος, (2) την απομάκρυνση στερεών σωματιδίων, (3) την απομάκρυνση διαβρωτικών και γενικά, καταστρεπτικών συστατικών για τα ηλεκτρόδια και το κελί και (4) τη ρύθμιση του pH του διαλύματος.

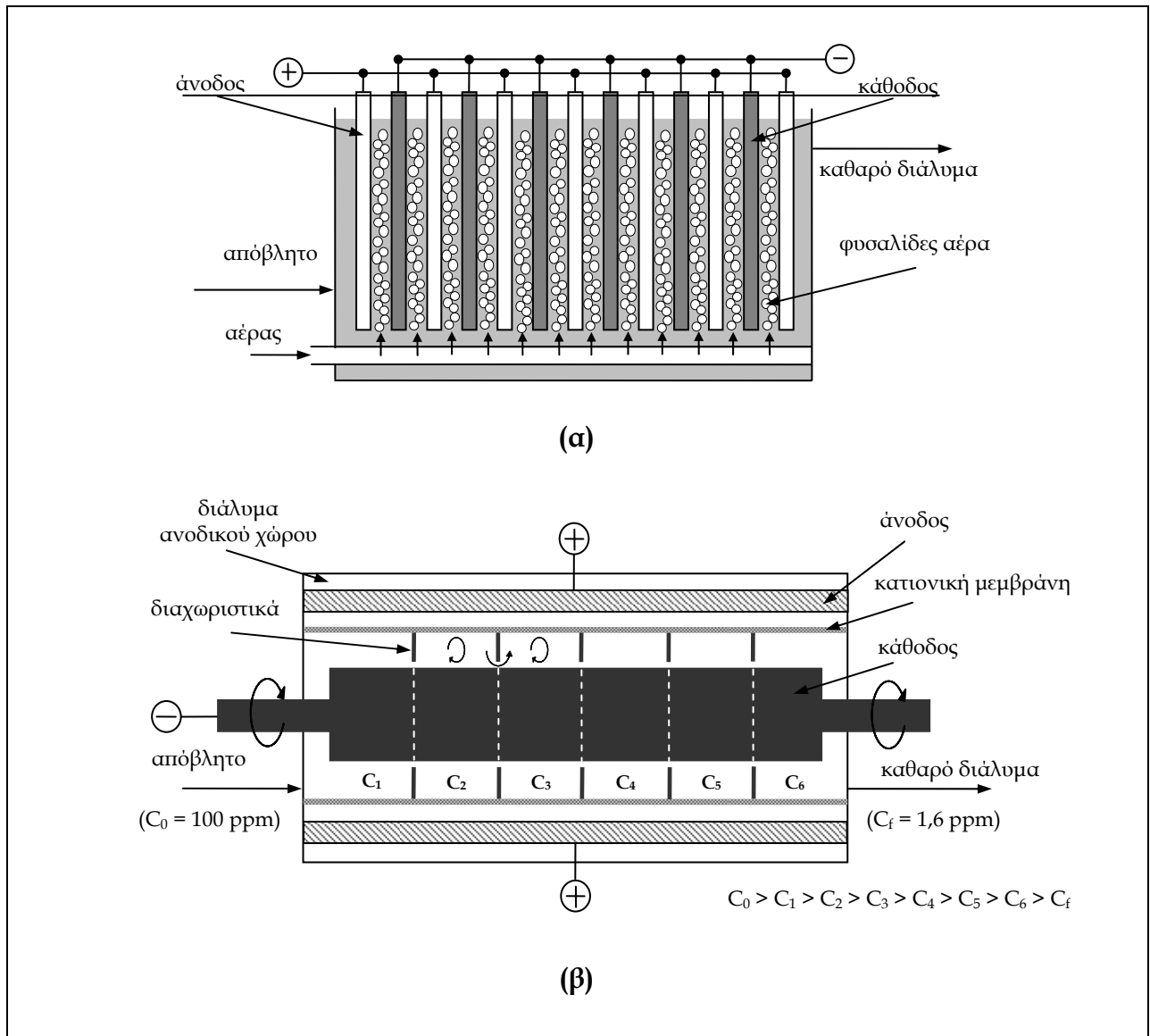
2.2.3.2. Ηλεκτρολυτικά κελιά

Δεδομένου ότι, η καθοδική απόθεση μετάλλων είναι μία ετερογενής χημική αντίδραση που συμβαίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου της καθόδου (ηλεκτρονικός αγωγός) και ενός διαλύματος (ιοντικός αγωγός), οι συνθήκες μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί και η επιφάνεια της καθόδου αποτελούν κρίσιμους παράγοντες για την απόδοση της ηλεκτρόλυσης [91-94,96]. Η συνεχής προσπάθεια για βελτίωση των παραγόντων αυτών, λόγω της ανομοιομορφίας που παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα (σύνθεση, pH, συγκέντρωση μετάλλων, όγκος, κλπ.), οδήγησε στην τεχνολογική ανάπτυξη ενός ευρέως φάσματος ηλεκτρολυτικών κελιών, ειδικά σχεδιασμένων για την εφαρμογή αυτή [90-94,96], τα οποία διαφοροποιούνται, όχι μόνο ως προς το μέγεθος και το σχήμα τους ή τη γεωμετρία των ηλεκτροδίων τους, αλλά και ως προς τις συνθήκες λειτουργίας τους.

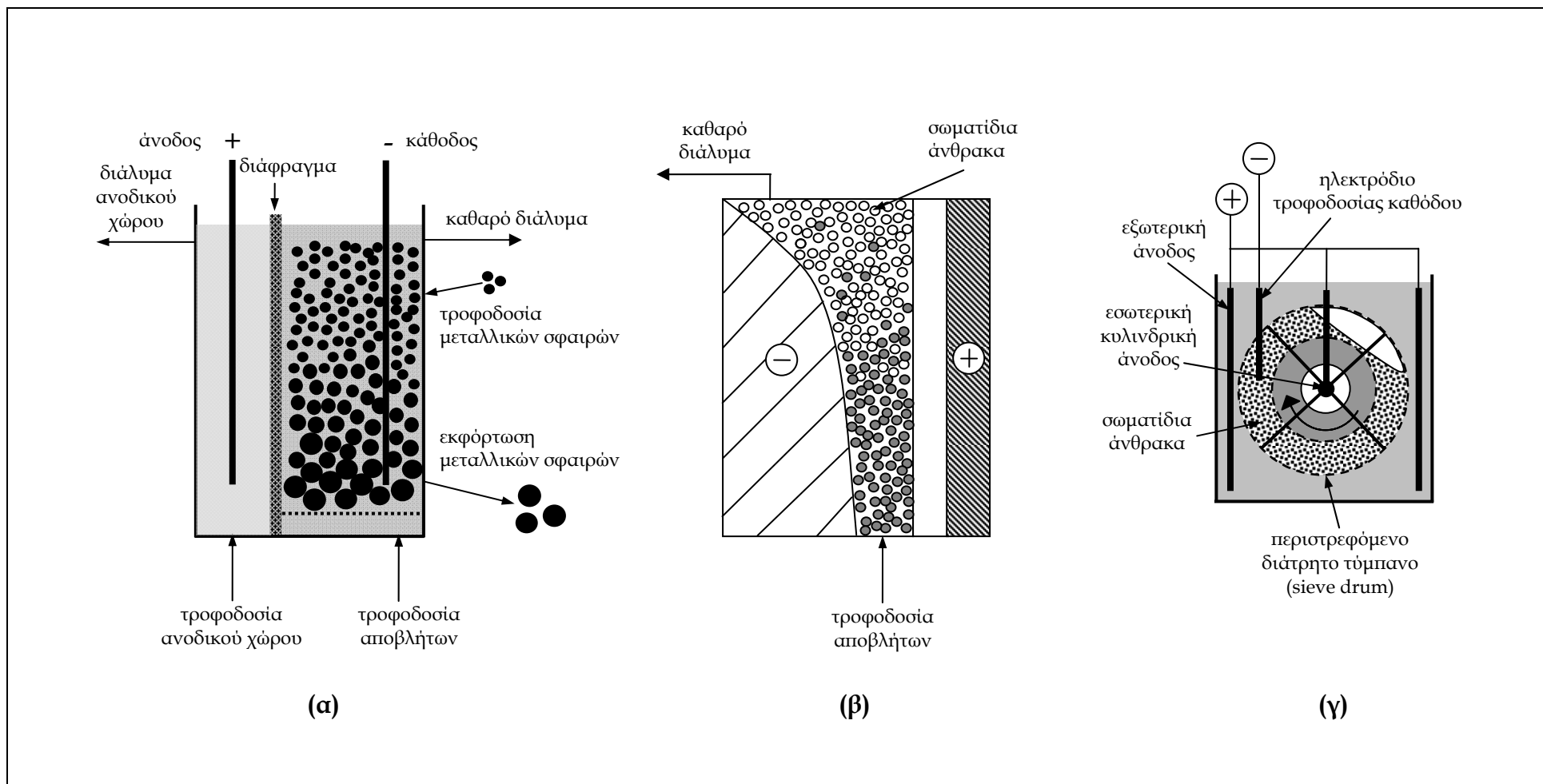
Οι βασικότεροι παράγοντες που λαμβάνονται υπ' όψιν κατά το σχεδιασμό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρανάκτηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [91-92,97], αφορούν πρωτίστως στο κόστος του (εγκατάστασης, λειτουργίας και συντήρησης), στην αξιοπιστία λειτουργίας του (ευκολία εγκατάστασης, συντήρησης και ελέγχου), στην απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτό (ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίων ανά μονάδα

όγκου του κελιού, ομοιομορφία κατανομής και τιμές πυκνότητας ρεύματος και ηλεκτροδιακού δυναμικού, ταχύτητα μεταφορά μάζας των μεταλλικών ιόντων προς τα ηλεκτρόδια, υλικό και γεωμετρία ηλεκτροδίων) και τέλος, στην απλότητα και προσαρμοστικότητά του. Μέχρι σήμερα, έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός ηλεκτρολυτικών κελιών για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, από απλά κελιά *δισδιάστατων καθόδων*, όπως τα κελιά επίπεδων - παραλλήλων καθόδων (*tank cell of parallel-plate electrodes*) (Σχήμα 2.3α) και περιστρεφόμενου κυλίνδρου ή δίσκου (*rotating cylinder or disc cathode cell*) (Σχήμα 2.3β), μέχρι πολύπλοκα κελιά *τριδιάστατων καθόδων*, όπως τα κελιά ρευστοποιημένης κλίνης (*fluidized bed*) (Σχήμα 2.4α), σταθερής κλίνης (*packed bed*) (Σχήμα 2.4β) και περιστρεφόμενης κλίνης (*tumbling ή moving bed*) (Σχήμα 2.4γ), καθώς επίσης και τα κελιά των καθόδων πορώδους άνθρακα (*porous carbon cell*).

Η επιλογή των ηλεκτροδίων των ηλεκτρολυτικών κελιών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων σχετίζεται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προς κατεργασία διαλύματος (pH, θερμοκρασία, χημική σύνθεση, κλπ.), καθώς επίσης και με τις βασικές, αλλά και δευτερεύουσες ηλεκτροδιακές δράσεις (*side reactions*) που λαμβάνουν χώρα σε αυτά [90-92,96,99-102]. Οι άνοδοι των κελιών είναι συνήθως κατασκευασμένες [90-92,98] από ανοξειδωτο χάλυβα ή τιτάνιο (*Dimensionally Stable Anodes - DSA*), επιμεταλλωμένο με ένα ευγενές μέταλλο, ενώ οι κάθοδοι, από το μέταλλο που πρόκειται να ανακτηθεί, ανοξειδωτο χάλυβα, άνθρακα ή γραφίτη [90-92].



Σχήμα 2.3. Ηλεκτρολυτικά κελιά (α) παραλλήλων ηλεκτροδίων με εμφύσηση αέρα για την ανάδευση του ηλεκτρολύτη (*Reconwin cell*) και (β) διαχωριζόμενων χώρων με κυλινδρική, περιστρεφόμενη κάθοδο (*ECO cell*).



Σχήμα 2.4. Ηλεκτρολυτικά κελιά (α) ρευστοποιημένης κλίνης, (β) σταθερής κλίνης (*en Viro*) και (γ) περιστρεφόμενης κλίνης.

Προκειμένου να αποφευχθεί η διεξαγωγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων στην άνοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, λόγω της χημικής σύνθεσης του ηλεκτρολύτη, οι οποίες προκαλούν διάβρωση (*corrosion*) της ανόδου [98-99] και επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας [96], χρησιμοποιούνται ειδικές μεμβράνες (διαφράγματα) [90-93,96] που χωρίζουν το κελί σε δύο χώρους, ανοδικό και καθοδικό. Επίσης, φαινόμενα πόλωσης (*passivation*) που είναι πιθανόν να συμβούν στα ηλεκτρόδια, παρεμποδίζοντας τη διεξαγωγή των επιθυμητών ηλεκτροδιακών δράσεων, αντιμετωπίζονται με προσθήκη ειδικών ουσιών (*polarizers*) στον ηλεκτρολύτη [97, 101].

Βασική παράμετρος της λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η πυκνότητα ρεύματος (*current density*), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της έντασης ρεύματος του κελιού προς την επιφάνεια της καθόδου και προσδιορίζει την ταχύτητα διεξαγωγής των καθοδικών δράσεων στο κελί. Η αποτελεσματικότητα ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε μία ηλεκτροχημική διεργασία χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα μεγέθη [91-93]:

- *απόδοση ρεύματος (current efficiency)*, η οποία εκφράζεται από το λόγο του ρεύματος που καταναλώνεται για τη διεξαγωγή της επιθυμητής αντίδρασης προς το συνολικό ρεύμα του ηλεκτρολυτικού κελιού,
- *απόδοση όγκου - χρόνου (space-time yield)*, η οποία εκφράζει το λόγο της μάζας του παραγόμενου προϊόντος ανά όγκο κελιού και μονάδα χρόνου και
- *κατανάλωση ειδικής ενέργειας (specific energy consumption)*, η οποία εκφράζει την κατανάλωση ενέργειας στο ηλεκτρολυτικό κελί ανά μάζα παραγόμενου προϊόντος.

Τα μεγέθη αυτά, καθορίζουν, μεταξύ άλλων, την καταλληλότητα ενός ηλεκτρολυτικού κελιού στην επεξεργασία συγκεκριμένων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

2.2.3.2.1. Ηλεκτρολυτικά κελιά δισδιάστατων καθόδων (2D-cathode cell)

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά με καθόδους δύο διαστάσεων (Σχήμα 2.3) είναι ευρέως διαδεδομένα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, όπως είναι τα εξαντλημένα διαλύματα βασικών διεργασιών της επιμετάλλωσης και της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων [12,103-107], αλλά και τα πυκνά διαλύματα που προκύπτουν από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων χαμηλής συγκέντρωσης μετάλλων με τις μεθόδους εξαγωγής με υγρό διαλύτη, διαχωρισμού με μεμβράνες ή

ιονανταλλαγής [3,4,108-113]. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά τους είναι η ευκολία προσαρμογής του μεγέθους τους (*scale-up / scale-down*) στις εκάστοτε απαιτήσεις, η ομοιομορφία κατανομής δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος στα ηλεκτρόδια και η δυνατότητα αφαίρεσης των καθόδων και επαναχρησιμοποίησής τους μετά την απομάκρυνση του μετάλλου που έχει ανακτηθεί [93]. Μεταξύ των μειονεκτημάτων τους [91,93,96], συμπεριλαμβάνονται οι χαμηλοί συντελεστές μεταφοράς μάζας που τα χαρακτηρίζουν, η σχετικά υψηλή τελική τιμή της ελάχιστης συγκέντρωσης μετάλλου (0,5 - 0,1 g/L) που επιτυγχάνεται με ικανοποιητικές τιμές απόδοσης ρεύματος και ενέργειας και ο σχηματισμός υδροξειδίων των μετάλλων στον ηλεκτρολύτη για ορισμένα μέταλλα (π.χ. Ni). Ειδικότερα για τη βελτίωση των συνθηκών μεταφοράς μάζας στα κελιά επιπέδων ηλεκτροδίων, χρησιμοποιούνται συστήματα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, με εμφύσηση αέρα (Σχήμα 2.3α) ή/και χρήση ρευστοποιημένης κλίνης αδρανών, υάλινων σφαιριδίων (*fluidized bed of glassy beads*).

Γενικά, η ηλεκτρανάκτηση των μετάλλων στα κελιά δισδιάστατων ηλεκτροδίων χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση ρεύματος [103-107, 112] και χαμηλή κατανάλωση ειδικής ενέργειας [12,100-102,108] μέχρι μία οριακή τιμή συγκέντρωσης μετάλλων στα υγρά απόβλητα, πέραν της οποίας οι τιμές και των δύο μεγεθών μεταβάλλονται ραγδαία, καθιστώντας τη μέθοδο αντικοινομική [114]. Για παράδειγμα, η επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμετάλλωσης σε κελί παράλληλων ηλεκτροδίων οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης καδμίου από 13 σε 2g/L με απόδοση ρεύματος 88% [98] και σε περαιτέρω μείωση μέχρι 6 ppb με απόδοση ρεύματος 46%. Σε ανάλογο κελί, η απόδοση ρεύματος για τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού από 1 g/L σε 10 ppb ήταν 16% και για τη μείωση της συγκέντρωσης υδραργύρου από 27 ppm σε 0,12 ppm ήταν εξαιρετικά χαμηλή (< 12%). Αντίθετα, η ανάκτηση χαλκού από πυκνά αλκαλικά υγρά απόβλητα (1 M Cu) [100] σε ηλεκτρολυτικό κελί περιστρεφόμενης καθόδου πραγματοποιήθηκε με απόδοση ρεύματος >90% και ειδική κατανάλωση ενέργειας 1,5 - 3 kWh/kg Cu, ενώ η ανάκτηση μολύβδου (98%) από όξινα χλωριούχα διαλύματα της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας αχρηστευμένων ηλεκτρικών συσσωρευτών μολύβδου [108] με αρχική συγκέντρωση 10 g/L Pb, σε κελί μεμβράνης παραλλήλων ηλεκτροδίων, χαρακτηρίστηκε από απόδοση ρεύματος 90% και κατανάλωση ειδικής ενέργειας 1,32 kWh/kg Pb. Ανάλογα, η επεξεργασία όξινων πολυμεταλλικών υγρών αποβλήτων της παραγωγής

χαλκού (6 g/L Cu) σε ηλεκτρολυτικό κελί παράλληλων ηλεκτροδίων [12], οδήγησε σε 94% ανάκτηση χαλκού με κατανάλωση ειδικής ενέργειας <3 kWh/kg Cu.

Με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας του κελιού, είναι επίσης δυνατόν να ανακτηθούν επιλεκτικά μέταλλα υψηλής καθαρότητας από πολυμεταλλικά υγρά απόβλητα διαφόρων μετάλλων (Cu, Ni, Pb, Cd και Zn) [106-107, 115], με ιδιαίτερα υψηλή απόδοση ρεύματος (>95%) και χαμηλή κατανάλωση ειδικής ενέργειας (2,5 - 3 kWh/kg μετάλλου). Επιπλέον, τα κελια δισδιάστατων καθόδων επιτυγχάνουν την ανάκτηση μετάλλων από υγρά απόβλητα που περιέχουν σύμπλοκες ενώσεις τους [116-119], ενώ ειδικότερα, η επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν κυανιούχα σύμπλοκα του χαλκού σε αυτά τα κελιά [118-119] οδήγησε, παράλληλα με την καθοδική ανάκτηση του χαλκού, στην ανοδική οξείδωση των εξαιρετικά επικίνδυνων και τοξικών κυανιόντων, επιτρέποντας ουσιαστικά την ανακύκλωσή τους.

2.2.3.2.2. Ηλεκτρολυτικά κελιά τρισδιάστατων καθόδων (3D-cathode cell)

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά τρισδιάστατων καθόδων (Σχήμα 2.4) εφαρμόζονται συνήθως για την ανάκτηση τοξικών ή/και πολύτιμων μετάλλων από χαμηλής συγκέντρωσης υγρά απόβλητα [4,90-94,96-97] κυρίως δε, όταν στα τελικά απόβλητα επιδιώκονται χαμηλά όρια συγκέντρωσης μετάλλων. Μεταξύ αυτών, τα πλέον διαδεδομένα είναι τα κελιά ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 2.4α).

Εκτός από την πυκνότητα ρεύματος, η έκταση της κλίνης (*bed expansion*), η κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού και ρεύματος στην κάθοδο και η ογκομετρική ταχύτητα ροής του ηλεκτρολύτη επηρεάζουν ουσιαστικά την απόδοση του κελιού ρευστοποιημένης κλίνης [120-123]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, η επεξεργασία όξινων υγρών αποβλήτων με συγκέντρωση χαλκού 2 g/L σε κελί ρευστοποιημένης κλίνης σφαιρικών σωματιδίων χαλκού υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού σε 100 ppm (95% ανάκτηση) με απόδοση ρεύματος 95% και κατανάλωση ειδικής ενέργειας ~3 kWh/kg Cu [124-125].

Βασικά πλεονεκτήματα των κελιών ρευστοποιημένης κλίνης [93,120-123] είναι η επίτευξη μεγάλων συντελεστών μεταφοράς μάζας, η δυνατότητα αδιάλειπτου λειτουργίας, εφ' όσον το μέταλλο που αποτίθεται αφαιρείται συνεχώς, καθώς επίσης και η παραγωγή μετάλλου με τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων ελεγχόμενου μεγέθους. Η

μη ομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού και ρεύματος στην κάθοδο που συνεπάγεται την επαναδιάλυση του ανακτηθέντος μετάλλου, η δημιουργία σουσσωματωμάτων (*particle-particle / particle current feeder agglomeration*) που συνεπάγεται την ύπαρξη ανενεργών ζωνών στην κάθοδο και η επιλεκτική αύξηση των σωματιδίων της καθόδου πλησίον ή επάνω στη μεμβράνη του κελιού, αποτελούν τα ουσιαστικότερα μειονεκτήματα των κελιών αυτών [93]. Επιπλέον, καθώς εξελίσσεται η διεργασία ανάκτησης μετάλλου, η μέση διάμετρος των σωματιδίων της καθόδου αυξάνεται συνεχώς, φτάνοντας σε ένα οριακό μέγεθος, πέραν του οποίου είναι αδύνατη η δημιουργία ρευστοποιημένης κλίνης και απαιτείται ολική αντικατάσταση της καθόδου [120], αυξάνοντας το κόστος της διεργασίας.

Η εφαρμογή των ηλεκτρολυτικών κελιών τρισδιάστατης καθόδου, σταθερής ή κινούμενης κλίνης, στην ανάκτηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Ανάλογα με τη διάταξη που ακολουθείται, τα κελιά αυτά διακρίνονται σε «παράλληλης ροής» (*flow-through*), όταν η ροή του ηλεκτρολύτη είναι παράλληλη αυτής, του ηλεκτρικού ρεύματος και «κάθετης ροής» (*flow-by*), όταν η ροή του ηλεκτρολύτη είναι κάθετη σε αυτήν, του ηλεκτρικού ρεύματος. Η τελευταία από τις προαναφερόμενες διατάξεις, είναι αυτή που κυρίως εφαρμόζεται σε περιβαλλοντικές εφαρμογές [93]. Επιπλέον, ανάλογα με το πορώδες της καθόδου, τα κελιά αυτά διακρίνονται σε τρισδιάστατων ηλεκτροδίων, χαμηλού πορώδους (*low-porosity 3D-electrodes*) και υψηλού πορώδους (*high-porosity 3D-electrodes*).

Ο υψηλός συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι το σημαντικότερο πλεονέκτημα των κελιών αυτών, ενώ η άμεση εξάρτηση του ενεργού πάχους της καθόδου από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, η ευαισθησία που παρουσιάζει η κλίνη σε φραγή (*plugging*), το περιορισμένο εύρος υλικών καθόδων και οι υψηλές πτώσεις πίεσης στο κελί που συμβαίνουν σε μεγάλες ταχύτητες ογκομετρικής ροής είναι τα ουσιαστικότερα μειονεκτήματά τους [93]. Κυρίως, τα κελιά τρισδιάστατων καθόδων χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων για την πραγματοποίηση αντιδράσεων αναγωγής μεταλλικών ιόντων, στις οποίες αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται εν διαλύσει (Cr^{6+} σε Cr^{3+} , Fe^{3+} σε Fe^{2+}) [98]. Παρ' όλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, κελιά τρισδιάστατων καθόδων υψηλού πορώδους (*reticulated vitreous carbon - RVC*) έχουν εφαρμοστεί εργαστηριακά για την ανάκτηση καδμίου από τα υγρά απόβλητα επιφανειακής

κατεργασίας μετάλλων (200 ppm Cd) [126], επιτυγχάνοντας μείωση της συγκέντρωσης καδμίου στα υγρά απόβλητα σε 0,1 ppm με απόδοση ρεύματος περίπου 50% και κατανάλωση ειδικής ενέργειας ~ 15 kWh/kg Cd, καθώς επίσης και για την ανάκτηση χαλκού από τα υγρά απόβλητα της παραγωγής χρυσού [127], επιτυγχάνοντας 99,6% ανάκτηση χαλκού και παράλληλα, ανακύκλωση των ιόντων κυανίου κατά 99,4%.

Όπως προκύπτει συμπερασματικά από τις προηγούμενες παραγράφους, η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί σήμερα εκτεταμένο πεδίο έρευνας και τεχνολογικής ανάπτυξης. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στα ουσιαστικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Συνοπτικά, η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης επιτυγχάνει την άμεση ανάκτηση καθαρών και επαναχρησιμοποιήσιμων μετάλλων, χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών και τη δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων, παρέχοντας τη δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού και των διαλυμάτων εργασίας των διεργασιών, ενώ είναι αποδοτική στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων, καθώς επίσης και στην επιλεκτική ανάκτηση μετάλλων από υγρά απόβλητα που περιέχουν περισσότερα του ενός μεταλλικά ιόντα. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, με άμεση συνέπεια την αύξηση του κόστους λειτουργίας της μεθόδου, είναι το πλέον σημαντικό μειονέκτημά της, το οποίο την καθιστά αντικοινωνική στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων.

Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται βασικά χαρακτηριστικά λειτουργίας διαφόρων ηλεκτρολυτικών κελιών που έχουν βιομηχανική εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων [94,95], ενώ στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται βασικές εφαρμογές του εμπορικού κελιού *en Viro* (τριδιάστατης καθόδου σταθερής κλίνης από πορώδη άνθρακα) στην ηλεκτρανάκτηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα [94].

Πίνακας 2.3. Παράμετροι λειτουργίας διαφόρων εμπορικών ηλεκτρολυτικών κελιών στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Τύπος κελιού	Μέταλλο	Αρχική συγκέντρωση C_0 (ppm)	Τελική συγκέντρωση C_1 (ppm)	Όγκος αντιδραστήρα V_R (L)	Παροχή V_D (L/h)	Πυκνότητα ρεύματος j (A/cm ²)	Απόδοση ρεύματος φ^e	Κατανάλωση ενέργειας E_s^e (kWh/m ³)
Περιστρεφόμενης καθόδου	Cu	100	2	275	8000	1000	0,65	1,5
Σταθερής κλίνης	Cu	50	0,1	4,8	50	3,2	0,66	0,12
Ρευστοποιημένης κλίνης	Cu	77	5	192	6000	600	0,71	0,27
Περιστρεφόμενης κλίνης	Au	81	0,4	40	6,9	15	0,005	14,2

Πίνακας 2.4. Βιομηχανικές εφαρμογές του ηλεκτρολυτικού κελιού *en Viro* στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Βιομηχανική εφαρμογή	Μέταλλο	Παροχή (m ³ /h)	Αρχική συγκέντρωση C_0 (ppm)	Τελική Συγκέντρωση C_1 (ppm)	Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m ³)	Επιφάνεια ανόδου (m ²)
Παραγωγή οργάνων μέτρησης	Hg	0,3	300	0,05	1,2	1
Κατεργασία φωτογραφικών φιλμ	Ag	0,2	15	1,0	0,15	1
Ηλεκτροεπιμετάλλωση	Cd	0,2	20	0,1	0,18	1
Παραγωγή μπαταριών	Hg/Cd	0,08	500	0,01	1,7	3
Καθαρισμός διαλυμάτων για ανακύκλωση	Cu	3	150	50	0,19	5
Παραγωγή χρωμάτων	Cu	6	400	2,0	4	90
	Hg	2	4	0,05	2,5	15

2.2.3.2 Κρυστάλλωση σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (*Crystallization in a fluidized-bed reactor*)

Πρόκειται για μια σχετικά νέα μέθοδο, η οποία άρχισε να αναπτύσσεται στο πεδίο της κατεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων με μεταλλικό φορτίο, μόλις στα τέλη της δεκαετίας του '80. Η μέθοδος αυτή, επιτυγχάνει την ανάκτηση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με τη μορφή δυσδιάλυτων ανθρακικών ενώσεων που καταβυθίζονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ρευστοποιημένης κλίνης. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται η δημιουργία επικίνδυνης ιλύος, όπως συμβαίνει με τη συμβατική μέθοδο της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης των μετάλλων.

Για την εφαρμογή της μεθόδου της κρυστάλλωσης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αναπτύχθηκε κατάλληλος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης [128] που αποτελείται από σωματίδια στερεού υλικού, συνήθως χαλαζιακής άμμου (*quartz sand*), επί των οποίων καταβυθίζονται οι ανθρακικές ενώσεις των μετάλλων που σχηματίζονται (*seed material*). Τα υγρά απόβλητα εισέρχονται στον αντιδραστήρα από το χαμηλότερο σημείο του και έρχονται σε επαφή με διάλυμα ανθρακικού νατρίου που κυκλοφορεί στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας ένα υπέρκορο διάλυμα ως προς τα ανθρακικά άλατα των μετάλλων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, τα ανθρακικά άλατα των μετάλλων που σχηματίζονται καταβυθίζονται στην επιφάνεια των σωματιδίων του στερεού. Καθώς εξελίσσεται η διεργασία, το μέγεθος των σωματιδίων αυτών αυξάνεται συνεχώς, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται λόγω βαρύτητας στο χαμηλότερο σημείο του αντιδραστήρα, από όπου αφαιρούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και αντικαθίσταται με νέα. Προκειμένου η λειτουργία του αντιδραστήρα να είναι συνεχής, κατάλληλες αντλίες επιτρέπουν την ελεγχόμενη είσοδο τόσο των υγρών αποβλήτων, όσο και του διαλύματος ανθρακικού νατρίου. Τα σωματίδια του στερεού που αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα κατεργάζονται σε διαλύματα ισχυρών οξέων, όπου διασπώνται οι ανθρακικές ενώσεις των μετάλλων και απομακρύνεται ο άνθρακας ως CO_2 , ενώ τα πικνά διαλύματα μετάλλων που δημιουργούνται οδηγούνται για περαιτέρω επεξεργασία στη χημική βιομηχανία. Τα σωματίδια του στερεού ανακυκλώνονται μετά την κατεργασία στον αντιδραστήρα. Επιπλέον, το διάλυμα που προκύπτει μετά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

εξέρχεται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα και οδηγείται προς ρύθμιση έτσι ώστε για να ανακυκλωθεί, είτε στον αντιδραστήρα ως διάλυμα ανθρακικού νατρίου, είτε στην παραγωγική διαδικασία από την οποία προήλθαν τα υγρά απόβλητα.

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου [129-132] είναι ο λόγος της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων [CO_3^{2-}] προς αυτή του μετάλλου, το pH των υγρών αποβλήτων, η ταχύτητα ροής των υγρών αποβλήτων στον αντιδραστήρα (hydraulic loading) και η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων της ρευστοποιημένης κλίνης. Γενικά, η κρυστάλλωση είναι αποδοτική, ανεξάρτητα από τη χημική σύνθεση των υγρών αποβλήτων, για ανάκτηση μετάλλων με συγκέντρωση από 10 ppm μέχρι 10 g/L [128]. Ειδικότερα, η εργαστηριακή εφαρμογή της σε υγρά απόβλητα που περιείχαν Cu, Ni και Zn με συγκέντρωση 10 - 100 ppm [130-132], οδήγησε σε ανάκτηση 92 - 95% των μετάλλων αυτών. Επιπλέον, η επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιείχαν άργυρο με συγκέντρωση 100 ppm είχε σαν αποτέλεσμα την ανάκτηση >99% του περιεχόμενου αργύρου.

Εκτός από την αποφυγή δημιουργίας δευτερογενών αποβλήτων, η δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας της μεθόδου και το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας (η αντίδραση σχηματισμού ανθρακικών ενώσεων των μετάλλων είναι ταχύτατη) είναι τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά της [128-130]. Οι ειδικές ρυθμίσεις που απαιτούνται στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η συγκαταβύθιση (*co-precipitation*) υδροξειδίων των μετάλλων είναι το βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου [130-132].

2.3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΕΞΑΝΤΛΗΜΕΝΩΝ / ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1 (Ενότητα 1.4) της διδακτορικής διατριβής, το εξαντλημένο / κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων είναι ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα ($\text{pH} = 8,5 - 9,5$) με συγκέντρωση χαλκού μεγαλύτερη από 150 g/L , χλωριόντων $175 - 195 \text{ g/L}$ και μοριακό λόγο χαλκού προς αμμωνία ίσο με 1:4. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων [2], το κορεσμένο διάλυμα της αμμωνιακής αποχάλκωσης χαρακτηρίζεται ως «εν δυνάμει επικίνδυνο», γεγονός που επιβάλλει την επεξεργασία του προκειμένου να απορριφθεί με ασφάλεια στο περιβάλλον.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με τη Σύμβαση της Βασιλείας «για τον έλεγχο της διασυνοριακής διακίνησης επικίνδυνων αποβλήτων και της απόρριψής τους» (Μάρτιος 1987), της οποίας η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι πλήρες μέλος από τις 7 Φεβρουαρίου 1994 [133], εμποδίζεται η μεταφορά επικινδύνων αποβλήτων από τις αναπτυγμένες στις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες. Έτσι, τις τελευταίες δεκαετίες αναζητούνται παγκοσμίως, ολοένα και πιο έντονα, ευέλικτες και οικονομικές μέθοδοι για την «επί τόπου» (*on-site*) επεξεργασία επικινδύνων υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανόμενων και αυτών των κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Ειδικότερα για τα διαλύματα αυτά, αναπτύχθηκε προς την κατεύθυνση της αναγέννησης και ανακύκλωσής τους ένας σχετικά ικανοποιητικός αριθμός μεθόδων και τεχνολογιών, οι περισσότερες από τις οποίες έχουν κατοχυρωθεί με διπλώματα ευρεσιτεχνίας (*patents*). Γενικά, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για την επεξεργασία των κορεσμένων αμμωνιακών αποχάλκωτικών διαλυμάτων με στόχο, αφ' ενός μεν την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού με μορφή που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή του σε διάφορες παραγωγικές διεργασίες, αφ' ετέρου δε την ανακύκλωση των αμμωνιακών διαλυμάτων στην ίδια διεργασία, διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: (α) ηλεκτρόλυση (*electrolysis*), (β) κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (*caustic boiling*) και (γ) εξαγωγή με οργανικό διαλύτη (*solvent extraction*). Εκτός από τις μεθόδους των κατηγοριών αυτών, τα τελευταία χρόνια ερευνώνται διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι για την «επί τόπου» επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αυτών, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση σε συνδυασμό, με χαμηλό

κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Στις επόμενες παραγράφους, γίνεται συνοπτική περιγραφή των μεθόδων των προαναφερόμενων βασικών κατηγοριών, καθώς επίσης και χαρακτηριστικών εναλλακτικών μεθόδων.

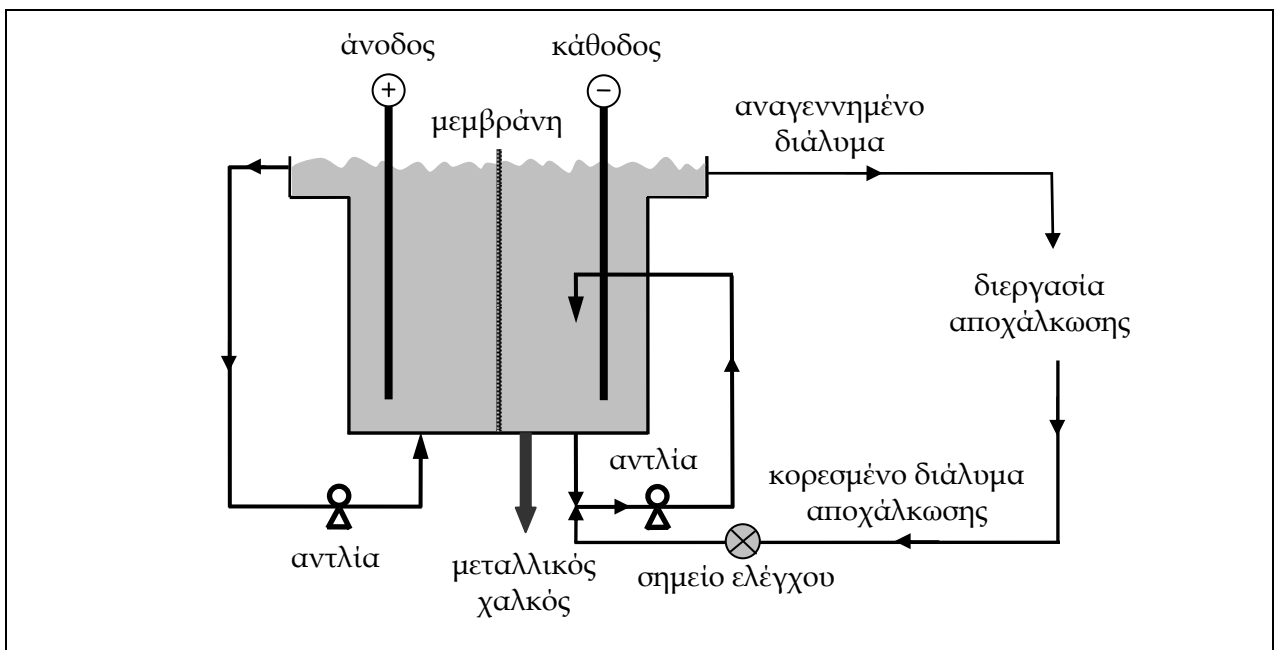
2.3.1. Ηλεκτρόλυση (*electrolysis*)

Η ηλεκτρόλυση του κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος αποχάλκωσης σε απλό ηλεκτρολυτικό κελί, μη διαχωριζόμενων ανοδικού και καθοδικού χώρων (*direct electrolysis*), με στόχο την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού είναι πρακτικά μη εφαρμόσιμη, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων του διαλύματος [110]. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, τα χλωριόντα οξειδώνονται στην άνοδο προς το σχηματισμό αερίου χλωρίου προκαλώντας φαινόμενα διάβρωσης σε αυτήν και σταδιακά την καταστροφή της. Έτσι, ακόμα και στην περίπτωση χρήσης ανόδων από μέταλλο εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση (Ir/Ti ή Pt/Ti), ο σχηματισμός αερίου χλωρίου απαιτεί ειδικό σύστημα συγκράτησης και καθαρισμού των παραγομένων αερίων (*scrubber*) [110]. Για την αποφυγή των φαινομένων αυτών, χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρολυτικά κελιά, στα οποία διαχωρίζονται ανοδικός και καθοδικός χώρος μέσω μιας κατιονικής εναλλακτικής μεμβράνης (*cation exchange membrane*) που αποτρέπει τη διέλευση ιόντων από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο και το αντίστροφο. Το κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα αποχάλκωσης οδηγείται στον καθοδικό χώρο, όπου τα ιόντα χαλκού ανάγονται σε μεταλλικό χαλκό (Εξίσωση 2.4), ενώ στον ανοδικό χώρο χρησιμοποιούνται συνήθως όξινα θειικά διαλύματα (H₂SO₄ ή Na₂SO₄), με αποτέλεσμα η κύρια ανοδική αντίδραση να είναι ο σχηματισμός οξυγόνου (Εξίσωση 2.5).



Εκτεταμένη έρευνα προς την κατεύθυνση της τεχνολογικής ανάπτυξης τέτοιου είδους κελιών για τη συγκεκριμένη εφαρμογή έχει γίνει στο *Electricity Council Research Center, Capenhurst* (Chester, UK) με επικεφαλής τον Dr. M. R. Hillis [91,110]. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε είναι γνωστή ως *Capenhurst Electrolytic Etchant Regeneration (CEER)* και έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (*Method and apparatus for etching copper*, US Patent 4545877, issued on October 8, 1985 και U.K. Patent Application, GB 2133806A). Η

αρχή της μεθόδου CEER την επεξεργασία κορεσμένων αμμωνιακών αποχάλκωτικών διαλυμάτων περιγράφεται στο Σχήμα 2.5. Η μέθοδος CEER στοχεύει στη συνεχή αναγέννηση του κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος αποχάλκωσης σε ένα κλειστό σύστημα λειτουργίας. Σε ένα ειδικά σχεδιασμένο ηλεκτρολυτικό κελί μεμβράνης, το οποίο τοποθετείται ακριβώς αμέσως, μετά τη μηχανή αποχάλκωσης, ανακτάται η απαιτούμενη ποσότητα χαλκού από το κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα αποχάλκωσης, έτσι ώστε αυτό να ανακυκλωθεί και πάλι στη διεργασία της αποχάλκωσης. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται, αυστηρός τεχνικός σχεδιασμός και αυστηροί χημικοί έλεγχοι και έλεγχοι λειτουργίας. Η κάθοδος του κελιού είναι κατασκευασμένη από γραφίτη, ενώ η άνοδος από επιπλατινωμένο τιτάνιο (Pt/Ti). Ο ανοδικός και καθοδικός χώρος του κελιού διαχωρίζονται με την κατιονική ημιπερατή μεμβράνη, Nafion 425 (Dupont) ή Sybron MC3470 (Cole Polymers Ltd.). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα εργαστηριακών πειραμάτων συνεχούς λειτουργίας ενός πιλοτικού κελιού, υπό συνθήκες τάσης $V = 5,2 - 5,5$ V και πυκνότητας ρεύματος $j = 3900$ A/m², η συγκέντρωση χαλκού στο κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα μειώθηκε από 100 g/L σε 5 - 10g/L, με απόδοση ρεύματος 80% και κατανάλωση ρεύματος μεταξύ 0,5 και 1Ah/g παραγόμενου χαλκού.



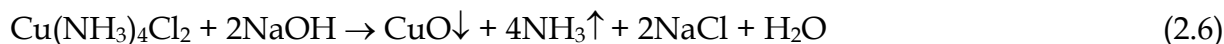
Σχήμα 2.5. Σχηματικό διάγραμμα εφαρμογής της μεθόδου CEER στην επεξεργασία κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων αποχάλκωσης.

Εκτός από το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος CEER της ανάκτησης καθαρού, μεταλλικού χαλκού και της ανακύκλωσης του κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος στην ίδια διεργασία, η πλήρως αυτοματοποιημένη λειτουργία της και η δυνατότητα λειτουργίας της σε σύστημα κλειστού κυκλώματος (*closed-loop system*) με τη διεργασία της αποχάλκωσης, αποτελούν ουσιαστικά πλεονεκτήματα της μεθόδου, τα οποία είναι δυνατόν να αποφέρουν επιπλέον οικονομικά οφέλη, εφ' όσον δεν καθίσταται πλέον αναγκαία η αποθήκευση, τόσο του κορεσμένου διαλύματος, όσο και του αναγεννημένου [91,110]. Παρόλα αυτά, η μέθοδος CEER παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα που φαίνεται να εμποδίζουν την εμπορική εφαρμογή της. Τα μειονεκτήματα αυτά συνδέονται κυρίως με τη λειτουργία της μεμβράνης, καθώς επίσης και με κάθε ενδεχόμενη αστοχία της. Μολονότι η μεμβράνη εμποδίζει τη μεταφορά ιόντων μεταξύ των δύο τμημάτων του κελιού εν τούτοις, είναι δυνατόν να μεταφερθούν ιόντα από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο και το αντίστροφο, είτε λόγω ηλεκτρικής τάσης, είτε λόγω βάρθρωσης της συγκέντρωσης (*concentration gradient*) στους δύο χώρους. Όπως έχει αποδειχτεί πειραματικά [91,110,134], ακόμη και στην περίπτωση που το κελί βρίσκεται εκτός λειτουργίας, αλλά περιέχει ποσότητα κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος, συμβαίνει μεταφορά κατιόντων Cu^{2+} από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο, καθώς επίσης και H^+ από τον ανοδικό στον καθοδικό χώρο. Ειδικότερα, η μεταφορά H^+ στον καθοδικό χώρο συνεπάγεται το σχηματισμό υδροξειδίου του χαλκού στην επιφάνεια της μεμβράνης, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής της και αυξάνοντας την πτώση τάσης του κελιού κατά τη λειτουργία του [134]. Επίσης, είναι δυνατή η μεταφορά ιόντων αμμωνίου [110], καθώς επίσης και ιόντων χλωρίου [110,134] από τον καθοδικό στον ανοδικό χώρο, με αποτέλεσμα τη μόλυνση του διαλύματος του ανοδικού χώρου (*anolyte*) και τη διάβρωση της ανόδου λόγω της έκλυσης αερίου χλωρίου σε αυτή [110,134]. Τέλος, κάθε αστοχία της μεμβράνης που την καθιστά αναποτελεσματική επιβάλλει την άμεση αντικατάστασή της, αυξάνοντας σημαντικά το λειτουργικό κόστος της μεθόδου.

2.3.2. Κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (*caustic boiling*)

Η κατεργασία του κορεσμένου διαλύματος της αμμωνιακής αποχάλκωσης σε υψηλή θερμοκρασία στοχεύει στην ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού με τη μορφή οξειδίου.

Η βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου γίνεται με προσθήκη NaOH, σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (2.6) [110,135]. Είναι προφανές ότι, η ποσότητα NaOH που απαιτείται για την διεξαγωγή αυτής της αντίδρασης εξαρτάται από την περιεκτικότητα ολικής αμμωνίας του προς επεξεργασία διαλύματος.



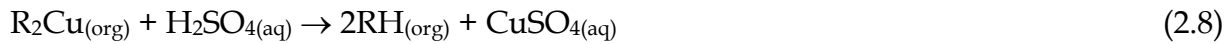
Αποτέλεσμα της εφαρμογής της μεθόδου αυτής είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χλωριούχου νατρίου και αέριας αμμωνίας. Η παραγόμενη αέρια αμμωνία, είτε συλλέγεται με απόσταξη [110], είτε οδηγείται προς αντίδραση με υδροχλωρικό οξύ και μετατρέπεται σε χλωριούχο αμμώνιο [135]. Σε κάθε περίπτωση, η αμμωνία που περιέχεται αρχικά στο κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα, είναι δυνατόν να ανακυκλωθεί στη σύνθεση νέου αμμωνιακού διαλύματος πλήρωσης (*replenisher*). Αντίθετα, το περιεχόμενο χλώριο χάνεται, γεγονός που αποτελεί βασικό μειονέκτημα της μεθόδου.

Το οξειδίο του χαλκού που παράγεται μετά από έκπλυση με νερό και ξήρανση, αποτελεί συχνά αρίστης ποιότητας προϊόν, δεδομένου ότι ο χαλκός που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τυπωμένων κυκλωμάτων είναι υψηλής καθαρότητας. Έτσι, η καθαρότητα του οξειδίου χαλκού είναι της τάξης του 97%, με προσμίξεις κυρίως Cl (~0,016%), Pb (~0,010%), Fe (~0,006%) και Sn (~0,001%) [135]. Από οικονομικής άποψης, η μέθοδος αυτή έχει οικονομικό ενδιαφέρον όταν εφαρμόζεται σε κεντρικές μονάδες επεξεργασίας τέτοιου είδους υγρών αποβλήτων, λόγω υψηλού κόστους εγκατάστασης [110]. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η οικονομία της μεθόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ευκολία διάθεσης του παραγομένου οξειδίου του χαλκού, είναι προφανές ότι η εφαρμογή της μεθόδου καθίσταται ελκυστική στην περίπτωση που συνδέεται με αγορές, οι οποίες εγγυώνται την άμεση χρησιμοποίησή του.

2.3.3. Εξαγωγή χαλκού με οργανικό διαλύτη (*solvent extraction*)

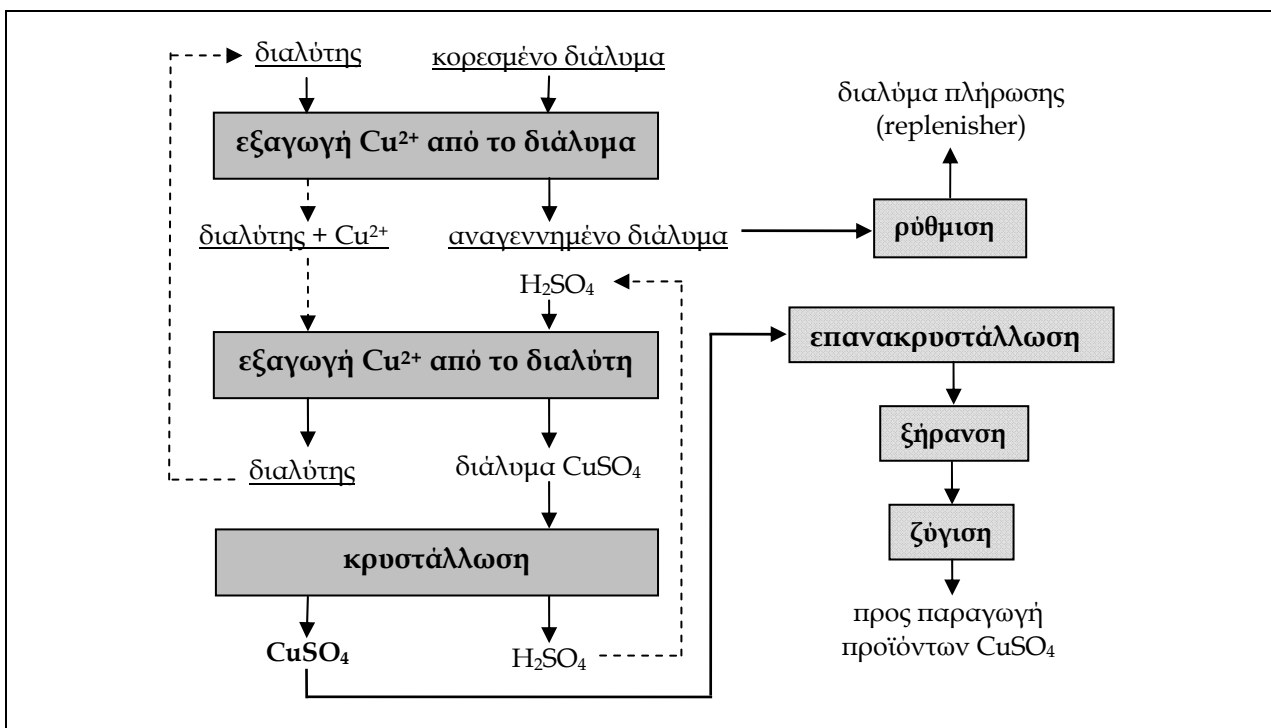
Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο χαλκός εξάγεται από το κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα μέσω μίας οργανικής φάσης (διαλύτης) και μεταφέρεται τελικά σε μια νέα υδατική φάση (διάλυμα θεικού χαλκού), από όπου ανακτάται, είτε ως καθαρό μέταλλο, είτε ως άλας θεικού χαλκού. Η εφαρμογή της μεθόδου περιλαμβάνει δύο στάδια: (α) εξαγωγή (*extraction*) του χαλκού από το αμμωνιακό διάλυμα στην οργανική φάση (Εξίσωση 2.7)

και (β) διαχωρισμός (*stripping*) του χαλκού από την οργανική φάση μέσω ενός οξέος και μεταφορά του σε ένα υδατικό διάλυμα (Εξίσωση 2.8).



Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα θεικού χαλκού που σχηματίζεται κατεργάζεται, είτε με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης, προς την παραγωγή μεταλλικού χαλκού, είτε με τη μέθοδο της κρυστάλλωσης [29,135], προς την παραγωγή υψηλής καθαρότητας θεικού χαλκού. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η καθαρότητα του άλατος αυτού φτάνει μέχρι 99%, με μέγιστες προσμίξεις 0,006% Fe, 0,010% Cl και 0,050% NH₃ [135].

Οι πλέον διαδεδομένοι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την εξαγωγή του χαλκού από κορεσμένα αμμωνιακά διαλύματα είναι κυρίως, τα εμπορικά προϊόντα της εταιρείας Henkel Corporation LIX 84 (*ketoxime*) και LIX 54 (*β-diketone*), καθώς επίσης και μείγματά τους [136-139], αλλά και παρόμοια εμπορικά προϊόντα των εταιρειών ACORGA Ltd. (*P5100*) και Hoechst AG. (*DK16*) [110].

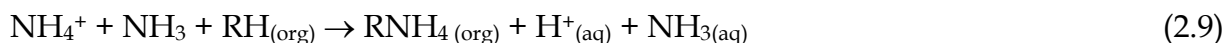


Σχήμα 2.6. Τυπικό διάγραμμα επεξεργασίας κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος αποχάλκωσης με τη μέθοδο εξαγωγής με υγρό διαλύτη.

Γενικά, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί βιομηχανικά, σε ένα κλειστό σύστημα επεξεργασίας του κορεσμένου διαλύματος αποχάλκωσης (Σχήμα 2.6), δεδομένου ότι το διάλυμα που προκύπτει μετά την εξαγωγή του χαλκού μπορεί να ανακυκλωθεί στη διεργασία της αποχάλκωσης, ως διάλυμα πλήρωσης, έπειτα από κατάλληλη ρύθμιση. Η σχεδόν μηδενική δημιουργία αποβλήτων, εάν εξαιρέσει κανείς το κόστος διαχείρισης του εξαντλημένου διαλύτη, αποτελεί το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου.

Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος παρουσιάζει βασικά μειονεκτήματα που συνδέονται κυρίως με το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας της. Προκειμένου η συγκέντρωση του χαλκού στο αμμωνιακό διάλυμα μετά την επεξεργασία με οργανικούς διαλύτες να είναι αρκετά χαμηλή (<1 g/L), έτσι ώστε αυτό να είναι κατάλληλο προς ανακύκλωση, θα πρέπει η ανάκτηση του χαλκού να είναι υψηλότερη από 99%, γεγονός που απαιτεί περισσότερα του ενός σταδίου επεξεργασίας για την εξαγωγή του χαλκού, καθώς επίσης και υψηλούς λόγους ανάμειξης διαλύτη προς διάλυμα (~ 10:1) [137].

Κατά την εξαγωγή του χαλκού, δημιουργείται ελεύθερη αμμωνία (Εξίσωση 2.7) που μεταφέρεται στην αέρια φάση λόγω πτητικότητας, γεγονός που συνεπάγεται σημαντική απώλεια αμμωνίας στο προς ανακύκλωση διάλυμα και παράλληλα την ανάγκη εγκατάστασης ειδικού συστήματος απαγωγής της αέριας αμμωνίας στη μονάδα επεξεργασίας. Επιπλέον, τα κατιόντα υδρογόνου που μεταφέρονται στην υγρή φάση, λόγω της εναλλαγής τους στην οργανική φάση με κατιόντα χαλκού από το διάλυμα, αντιδρούν με την περίσσεια αμμωνίας του διαλύματος προς το σχηματισμό ιόντων αμμωνίου, τα οποία είναι δυνατόν να εξαχθούν στην οργανική φάση (Εξίσωση 2.9), ειδικότερα δε όταν η συγκέντρωση χαλκού στο προς επεξεργασία διάλυμα είναι ουσιαστικά χαμηλή (τυπικά μικρότερη από 1 g/L). Επίσης, είναι δυνατόν να συμβεί συν-εξαγωγή (*co-extraction*) αμμωνίας στην οργανική φάση, μέσω επιφανειακής ρόφησης (*physical entrainment*) μορίων της στην οργανική φάση.



Με τον ίδιο τρόπο, είναι επίσης δυνατόν να μεταφερθούν χλωριόντα από το κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα στην οργανική φάση και εν συνεχεία, στο τελικό διάλυμα του θεικού χαλκού, επιδρώντας αρνητικά σε πιθανή εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού [137]. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση των

διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας του σταδίου της εξαγωγής χαλκού, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά αμμωνίας και χλωριόντων από το προς επεξεργασία κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα στο προς την ανάκτηση χαλκού διάλυμα του θειικού χαλκού. Ανάλογη βελτιστοποίηση παραμέτρων απαιτείται και κατά το στάδιο διαχωρισμού του οργανικού διαλύτη, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα μεταφοράς θειικών ιόντων στην οργανική φάση και στη συνέχεια, στο προς επεξεργασία κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα. Σε αντίθετη περίπτωση, η μεταφορά θειικών ιόντων στο προς ανακύκλωση αμμωνιακό διάλυμα αποχάλκωσης είναι δυνατόν να οδηγήσει προς το σχηματισμό θειικού αμμωνίου [137], επιφέροντας ουσιαστικές απώλειες αμμωνίας στο διάλυμα και επιβάλλοντας την απόρριψη του σχηματιζόμενου άλατος.

Γενικά, ο περιορισμός της μεταφορά των διαφόρων ανεπιθύμητων ουσιών (impurities) από την αρχική υγρή φάση (στάδιο εξαγωγής) στην τελική (στάδιο διαχωρισμού) και το αντίστροφο, απαιτεί την εγκατάσταση πολύπλοκων συστημάτων λειτουργίας και ελέγχου της μεθόδου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική αύξηση του κόστους επεξεργασίας των αποβλήτων.

2.3.3.1. Τεχνολογία Mecer (Mecer® Sytem)

Η τεχνολογία Mecer που ανέπτυξε η εταιρεία Sigma Metallextaktion AB, Sweden [140-141], είναι σήμερα ίσως η πλέον διαδεδομένη, όσον αφορά την επί τόπου επεξεργασία του κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος αποχάλκωσης και εφαρμόζεται με επιτυχία στη βιομηχανία παραγωγής τοπωμένων κυκλωμάτων για την αναγέννηση του διαλύματος αυτών και την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού, καθώς επίσης και για την ανακύκλωση του νερού των σταδίων πλύσης που ακολουθούν τη διεργασία της αποχάλκωσης. Η τεχνολογία αυτή, συνδυάζει τις μεθόδους εξαγωγής με υγρό διαλύτη και ηλεκτρολυτικής ανάκτησης μετάλλων σε μία ενιαία διεργασία που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- απομάκρυνση ποσότητας χαλκού από το κορεσμένο διάλυμα με εξαγωγή σε οργανικό διαλύτη και επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος που προκύπτει,
- απομάκρυνση του χαλκού από το απόβλητο νερό πλύσης και ανακύκλωσή του,

- εξαγωγή του χαλκού από τον οργανικό διαλύτη με διάλυμα θειικού οξέος
- ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά διαλύματα θειικού χαλκού και παραγωγή υψηλής ποιότητας, εμπορεύσιμου μεταλλικού χαλκού.

Τα σημαντικότερα οφέλη που απορρέουν από την εφαρμογή της τεχνολογίας Mecer σε μια βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων σχετίζονται κυρίως, με τη μείωση της κατανάλωσης του αμμωνιακού διαλύματος πλήρωσης της αποχάλκωσης κατά 90% και της κατανάλωσης νερού πλύσης των πλακετών μετά τη διεργασία της αποχάλκωσης, κατά 50 - 80% [140]. Η τεχνολογία Mecer παρέχει δυνατότητα προσαρμογής, ανάλογα με τη δυναμικότητα και τις απαιτήσεις της παραγωγικής μονάδας, ενώ έχει εγκατασταθεί σε περισσότερες από 75 βιομηχανίες μέχρι σήμερα [142]. Παρ' όλα αυτά, σύμφωνα με έρευνα αγοράς που έγινε το 2001 [136], οι πωλήσεις της τεχνολογίας αυτής παρουσίασαν τάση μείωσης, η που αποδίδεται κυρίως στους ακόλουθους λόγους: (α) ο χρόνος απόσβεσης της τεχνολογίας Mecer υπολογίζεται σε 2,5 - 3 έτη, ενώ οι βιομηχανίες παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων δεν είναι διατεθειμένες να επενδύσουν σε τεχνολογίες με χρόνο απόσβεσης μεγαλύτερο των 2 ετών, ειδικότερα δε όταν πρόκειται για την επεξεργασία απόβλητων και (β) πρόκειται για μια πολύπλοκη τεχνολογία που ενώ χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας καταφέρνει να ανακτήσει μόνο το 33% του χαλκού από το κορεσμένο διάλυμα, πριν αυτό ανακυκλωθεί στη διεργασία της αποχάλκωσης [142].

2.3.4. Εναλλακτικές μέθοδοι

Πέραν των βασικών μεθόδων, αρκετές εναλλακτικές, καινοτόμες μέθοδοι ερευνώνται για την επεξεργασία των κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων της αποχάλκωσης κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Οι σημαντικότερες από αυτές περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

1. *Method and apparatus for recovering copper and regenerating ammoniacal etchant from spent ammoniacal etchant*

(US Patent 5188703 - US Patent Issued on February 23, 1993)

Η προτεινόμενη μέθοδος περιλαμβάνει τα ακόλουθα βασικά στάδια: (α) προσθήκη επαρκούς ποσότητας υδροχλωρικού οξέος (HCl) στο κορεσμένο αμμωνιακό

αποχαλκωτικό διάλυμα που περιέχει ιόντα χαλκού (Cu^{2+}), αμμωνίου (NH_4^+) και χλωρίου (Cl^-), έτσι ώστε να παραχθεί ένα διάλυμα με τιμή pH μεταξύ 3 και 6. Το διάλυμα αυτό έχει αυξημένες συγκεντρώσεις ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) και χλωρίου (Cl^-) και στοιχειομετρικώς, τουλάχιστον ισοδύναμες με αυτή των ιόντων χαλκού (Cu^{2+}), με αποτέλεσμα, ο χαλκός που περιέχεται στο κορεσμένο αμμωνιακό αποχαλκωτικό διάλυμα να καταβυθίζεται στη δεδομένη περιοχή pH με τη μορφή του διπλού αμμωνιακού-χλωριούχου άλατος $[(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4(\text{s})]$, (β) διαχωρισμός του σχηματιζόμενου άλατος από το διάλυμα, (γ) ανάκτηση του χαλκού από το σχηματιζόμενο διπλό άλας και (δ) ρύθμιση και αναγέννηση του αμμωνιακού αποχαλκωτικού διαλύματος

2. *Method of regenerating ammoniacal etching solutions useful for etching metallic copper* (United States Patent 4280887)

Η μέθοδος αυτή, προτείνει την αναγέννηση των κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων ηλεκτρολυτικά, φέρνοντας σε επαφή το κορεσμένο αμμωνιακό διάλυμα του διοθενούς χαλκού με ένα μέταλλο ηλεκτραρνητικότερο του χαλκού, όπως είναι το αλουμίνιο (Al) ή ο σίδηρος (Fe), το οποίο στις συνθήκες pH του κορεσμένου αμμωνιακού διαλύματος σχηματίζει σχετικά αδιάλυτο υδροξείδιο μετάλλου. Ως αποτέλεσμα, τα ιόντα διοθενούς χαλκού ανάγονται σε μεταλλικό χαλκό, το πιο ηλεκτραρνητικό μέταλλο του χαλκού οξειδώνεται, σχηματίζοντας αδιάλυτο υδροξείδιο μετάλλου, ενώ οι χημικές ουσίες NH_3 και NH_4^+ που περιέχονται στο αρχικό κορεσμένο διάλυμα, αναγεννώνται.

3. *Control of regeneration of ammoniacal copper etchant* (US Patent 5524780 - US Patent Issued on June 11, 1996)

Πρόκειται για διεργασία που επιτυγχάνει την ανακύκλωση του κορεσμένου αμμωνιακού αποχαλκωτικού διαλύματος με χρήση μεταλλικού αλουμινίου, χωρίς την προσθήκη επιπλέον χημικών ουσιών, ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία και την ταχύτητα ανάμειξης της διεργασίας. Προκειμένου να ελεγχθεί η ιδιαίτερα γρήγορη και ισχυρά εξώθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα, χρησιμοποιείται ένα αραιό διάλυμα αμμωνίας - χλωριούχου αμμωνίου (*copper-free etchant*) σε

θερμοκρασία, ίδια με αυτή της διεργασίας της αποχάλκωσης. Στο διάλυμα αυτό, προστίθεται το κορεσμένο αμμωνιακό αποχάλκωτικό διάλυμα, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο διάλυμα να επιτρέπει τον έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης του χαλκού. Παράλληλα, ένα σύστημα ψύξης ρυθμίζει τη θερμοκρασία του διαλύματος, αποτρέποντας την υπερθέρμανσή του. Σε αυτό το διάλυμα, προστίθεται ποσότητα μεταλλικού αλουμινίου, τουλάχιστον 20% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης για την αναγωγή του εν διαλύσει χαλκού σε μεταλλικό, οδηγώντας σε μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, τουλάχιστον στο ήμισυ της αρχικής. Η συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού παρακολουθείται με τη μέθοδο της χρωματογραφίας (*colorimetry*), ενώ το pH ρυθμίζεται σε τιμές υψηλότερες του 8. Σε αυτές τις συνθήκες, σχηματίζονται μεταλλικός χαλκός και υδροξείδιο του αλουμινίου, τα οποία διαχωρίζονται εύκολα από την υγρή φάση με φίλτρανση. Το διάλυμα που προκύπτει ρυθμίζεται χημικώς και ανακυκλώνεται στην διεργασία της αποχάλκωσης. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί στη βιομηχανία παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων Sanmina Corp., San Jose, WA, USA (*Journal PCB FAB, March 1992, 36-38*).

2.4. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σήμερα για την επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ιόντα επικίνδυνων μετάλλων, η μέθοδος της εξουδετέρωσης / χημικής καταβύθισης είναι η πλέον εφαρμοζόμενη. Το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος εφαρμογής της μεθόδου αποτελεί το βασικότερο πλεονέκτημά της, ενώ η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων (ιλύς με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων) είναι το βασικότερο μειονέκτημά της. Ανταγωνιστική της, θεωρείται η μέθοδος της αναγωγικής καταβύθισης μετάλλου από μέταλλο, η οποία είναι δυνατόν να οδηγήσει σε επιλεκτική καταβύθιση μετάλλων από υγρά απόβλητα, με μορφή άμεσα αξιοποιήσιμη.

Οι μέθοδοι διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα επιτυγχάνουν την άμεση ανακύκλωση του διαλύτη ή του νερού και την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων, μετά από περαιτέρω κατεργασία. Το πεδίο εφαρμογής τους περιορίζεται σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν μικρό αριθμό μετάλλων χαμηλής συγκέντρωσης, ενώ η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων (αχρηστευμένα / κορεσμένα μέσα διαχωρισμού) αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημά τους.

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης μετάλλων εφαρμόζεται στην επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, μόλις τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Η υψηλή απόδοση που παρουσιάζει στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, η επιλεκτική ανάκτηση των μεταλλικών ιόντων με τη μορφή καθαρών μετάλλων και η άμεση ανακύκλωση των διαλυμάτων ή του νερού αποτελούν τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου. Το αυξημένο λειτουργικό κόστος της, λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας και οι ειδικές ρυθμίσεις που απαιτούνται συχνά για την καλή λειτουργία της, αποτελούν τα σημαντικότερα μειονεκτήματά της.

Οι πλέον εφαρμοζόμενες μέθοδοι στην επεξεργασία των κορεσμένων αμμωνιακών διαλυμάτων της αποχάλκωσης σήμερα, είναι η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού, η κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και η εξαγωγή του χαλκού με υγρό διαλύτη. Οι μέθοδοι αυτές επιτυγχάνουν την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού και παράλληλα, την ανακύκλωση του αμμωνιακού διαλύματος. Εναλλακτικές, καινοτόμες μέθοδοι έχουν επίσης ερευνηθεί προς την ίδια κατεύθυνση και εφαρμοστεί βιομηχανικά, σε πολύ μικρή κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] European Commission (2004). Integrated Pollution and Prevention Control. Draft Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment of Metals and Plastics. Chapter 2: Applied Processes and Techniques, 101-123.
- [2] European Commission (2001). Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων ΕΕ L 47 της 16.2.2001. Απόφαση της επιτροπής της 16^{ης} Ιανουαρίου 2001 για τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο αποβλήτων (2001/118/ΕΚ), 1-32.
- [3] R. Kammel (1991). Electrorecovery of metals from dilute process solutions in electroplating, Residues and Effluents - Processing and Environmental Considerations. Eds. R. G. Reddy, W. P. Imrie, P. B. Queneau, The Minerals, Metals and Materials Society, 777 - 786.
- [4] M. Tels (1987). Advances in treating heavy metals containing wastes. Resources and Conservation 14, 71-91.
- [5] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo and S. Babel (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal 118, 83-98.
- [6] M. T. A. Reis and J. M. R. Carvalho (1994). Recovery of heavy metals by a combination of two processes: Cementation and liquid membrane permeation. Minerals Engineering, 7 (10), 1301-1311.
- [7] V. Mavrov, T. Erwe, C. Blocher and H. Chmiel (2003). Study of new integrated process combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. Desalination 157, 97-104.
- [8] G. Ramachandraiah, S. K. Thampy, P. K. Narayanan, D. K. Chauhan, N. Nageswara Rao and V. K. Indusekhar (1996). Separation and concentration of metals present in industrial effluent and sludge samples using electro dialysis, Coulometry and Photocatalysis. Separation Science and technology 31 (4), 523-532.
- [9] R.-S. Juang and L.-C. Lin (2000). Treatment of complex copper (II) solutions with electrochemical membrane process. Water Research, 34 (1), 43-50.
- [10] A. Papadopoulos, D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K.-J. Haralampous, M. Loisdou (2004). Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. Separation and Purification Technology 39, 181-188.
- [11] L. Zhang, Y. Wu, X. Qu, Z. Li and Z. Ni (2009). Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu²⁺ polluted water body. Journal of Environmental Sciences 21, 764-769.
- [12] I. Giannopoulou and D. Papias (2007). Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions. Minerals Engineering 20, 753-760.
- [13] G. E. Hunt (1988). Hazardous waste minimization: Part IV Waste reduction in the metal finishing industry. JAPCA, 38 (5), 672-680.

- [14] K. A. Baltpurvins, R. C. Burns and G. A. Lawrance (1996). Heavy metals in wastewater: modeling of hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitant. *Waste Management* 16 (8), 717-725.
- [15] O. Tunay and N. I. Kabdasli (1994). Hydroxide precipitation of complex metals. *Water Research*, Vol. 28 (10), 2117-2124.
- [16] K. A. Baltpurvins, R. C. Burns, G. A. Lawrance and A. D. Stuart (1996). Use of solubility domain approach for the modeling of hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater. *Environmental Science and Technology* 30, 1493-1499.
- [17] W. C. Ying, R. R. Bonk and M. E. Tucker (1988). Precipitation treatment of spent electroless nickel plating. *Journal of Hazardous Materials* 18, 69-89.
- [18] S. Zelinski, M. Buca and M. Famulski (1998). Precipitation - stripping processes for heavy metals. *Hydrometallurgy* 48, 253-263.
- [19] L. Charerntanyarak (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39 (10), 135-138.
- [20] E. R. Christiansen and J. T. Delwiche (1982). Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration. *Water Research*, 16, 729-737.
- [21] I. Giannopoulou and D. Papias (2007). Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. *Hydrometallurgy* 90, 137-146.
- [22] T. N. Lung (1986). The history of copper cementation on iron - the world's first hydrometallurgical process from medieval China. *Hydrometallurgy* 17, 113 - 129.
- [23] H. H. Nguyen, T. Tran and P. L. M. Wong (1997). A kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper. *Hydrometallurgy* 46, 55-69.
- [24] S. Vilchis - Carbajal, I. González and G. T. Lapidus (2000). An electrochemical study of gold cementation with zinc powder at low cyanide concentration in alkaline solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 217-229.
- [25] T. Stefanowicz, M. Osinska and S. Napieralska-Zagorda (1997). Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy* 47, 69-90.
- [26] A. Dib and L. Makhloufi (2004). Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres. *Chemical Engineering and Processing* 43, 1265-1273.
- [27] V. Annamalai, J. B. Hiskey and L. E. Murr (1978). The effect of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum disc: a scanning electron microscopic study. *Hydrometallurgy* 3, 163-180.
- [28] B. Donmez, F. Sevim and H. Serac (1999). A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc. *Hydrometallurgy* 53, 145-154.

- [29] O. A. Fouad and S. M. Abdel Basir (2005). Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards. *Powder Technology* 159, 127-134.
- [30] G. Puvvada and T. Tran (1995). The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto rotating copper disc. *Hydrometallurgy* 37, 193-206.
- [31] R. M. Morrison, D. J. McKinnon and J. M. Bannen (1987). Silver cementation from chloride solution using rotating disc of copper and lead. *Hydrometallurgy* 18, 207-223.
- [32] J. A. Sedzimir (2002). Precipitation of metals by metals (cementation) – kinetics, equilibria. *Hydrometallurgy* 64, 161-167.
- [33] E. C. Lee, F. Lawson and K.N. Han (1978). Effect of precipitant surface roughness on cementation kinetics. *Hydrometallurgy* 3, 7-21.
- [34] G. R. Chaudhury and I. N. Bhattacharya (1989). Cementation of cobalt, nickel and cadmium in ammoniacal medium using zinc metal. *Metals Transition* 20B, 547-550.
- [35] Y.-C. Huang and S. S. Koseoglu (1993). Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology. *Waste Management*, Vol. 13, 481-501.
- [36] H. K. Lonsdale (1982). The growth of membrane technology. *Journal of Membrane Science* 10, 81-181.
- [37] Y. Benito and M. L. Ruiz (2002). Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. *Desalination* 142, 229-234.
- [38] J.-J. Qin, M.-N. Wai, M.-H. Oo and F.-S. Wong (2002). A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *Journal of Membrane Science* 208, 213-221.
- [39] C. S. Slater, R. C. Ahlert and C. G. Uchirin (1983). Applications of reverse osmosis to complex industrial wastewater treatment. *Desalination* 48, 171-187.
- [40] S. S. Kremen, C. Hayes and M. Doubos (1977). Large-scale reverse osmosis processing of metal finishing rinse water. *Desalination* 20, 71-80.
- [41] C. Kamizawa, H. Masuda, T. Nakane and H. Akami (1978). Studies on the treatment of gold plating rinse by reverse osmosis. *Desalination* 27, 261-272.
- [42] M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada T. Kamei and Y. Magara (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination* 131, 293-298.
- [43] Q. T. Nguyen, P. Aptel and J. Neel (1980). Application of ultrafiltration to the concentration and separation of solutes of low molecular weight. *Journal of Membrane Science* 6, 71-82.
- [44] H. Strathman (1980). Selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions by diafiltration of molecular complexes. *Separation Science and Technology* 15 (4), 1135-1152.

- [45] V. Navrov, I. Petrova, K. Davarsky and S. M. Nolov (1991). Studies of the UF-25-PAN membrane characteristics in the complexing-ultrafiltration process of Cu, Ni, Co with polyvinylalcohol. *Desalination and Water Reuse* 3, 289-300.
- [46] S. D. Christian, S. N. Bhat, E. E. Tucker, J. F. Scamehorn and D. A. El-Sayed (1988). Micellar-enhanced ultrafiltration of chromate ions from aqueous streams. *AIChE Journal* 34 (2), 189-194.
- [47] D. Bhattacharyya, M. Moffitt and R. B. Grieves (1978). Charged membrane ultrafiltration of toxic metal oxyanions and cations from single- and multi-salt aqueous solutions. *Separation Science and Technology* 13, 449-463.
- [48] R. S. Juang and R. C. Shiau (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 165, 159-167.
- [49] A. Aliane, N. Bounatiro, A. T. Cherif and D. E. Akretche (2001). Removal of chromium from aqueous solution by complexing-ultrafiltration using a water soluble macroligand. *Water Research* 35 (9), 2320-2326.
- [50] D. S. Trivedi and O. Prober (1972). On the feasibility of recovering nickel from plating wastes by electrodialysis. *Ion Exchange and Membranes* 1 (1), 37-46.
- [51] J. S. Lindstedt and W. G. Millman (1982). Electrodialysis and gold recovery: A closed-loop approach. *Plating and Surface Finishing* 69 (7), 32-36.
- [52] G. Orhan, C. Arslan, H Bombach and M. Stelter (2002). Nickel recovery from rinsewaters of plating baths. *Hydrometallurgy* 65, 1-8.
- [53] L. Marder, A. M. Bernardes and J. Z. Ferreira (2003). Cadmium electroplating wastewater treatment using laboratory-scale electrodialysis system. *Separation and Purification Technology* 37(3), 247-255.
- [54] K. L. Gerin and J. F. Scamehorn (1988). Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. *Separation Science and Technology* 23, 2231-2267.
- [55] S. Itoi (1979). Electrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces. *Desalination* 28, pp. 193-205.
- [56] N. Tzanetakis, W. M. Taama, K. Scott, R. J. J. Jachuck, R. S. Slade and J. Varcoe (2003). Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt. *Separation and Purification Technology* 30, 113-127.
- [57] R. Koivula, J. Lehto, L. Pajo, T. Gale and H. Leinonen (2000). Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. *Hydrometallurgy* 56, 93-108.
- [58] T. H. Eom, C. H. Lee, J. H. Kim and C. H. Lee (2005). Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment. *Desalination* 180, 163-172.
- [59] N. Sapari, A. Idris and N. Hisham (1996). Total removal of heavy metals from mixed plating rinse wastewater. *Desalination* 106, pp. 419-422.
- [60] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez and X. Querol (2003). Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites. *Water Research* 37 (20), 4855-4862.

- [61] S. Rengaraj, K. H. Yeon and S. H. Moon (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials B87*, 373-287.
- [62] S. Rengaraj, C. K. Joo, Y. H. Kim and J. H. Yi (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H, and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials 102 (2/3)*, 257-275.
- [63] N. K. Lazaridis, K. A. Matis and M. Webb (2001). Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: The case of chromate. *Chemosphere 42*, 373-378.
- [64] M. Pansini, C. Colella and M. De' Cennaro (1991). Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination 83*, 145-157.
- [65] A. A. Ali and R. E. Bishtawi (1997). Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69*, 27-34.
- [66] M. A. Keane (1998). The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers. *Colloids and Surface A 138*, 11-20.
- [67] S. Ahmed, S. Chughtai and M. A. Keane (1998). The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. *Separation and Purification Technology 13*, 57-64.
- [68] R. S. Juang, S. H. Lin and T. Y. Wang (2003). Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin. *Chemosphere 53*, 1221-1228.
- [69] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny and E. Robens (2004). Selective removal of the heavy metals from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere 56 (2)*, 91-106.
- [70] I. Dobrevsky, M. Todorova-Dimova and T. Panayotova (1996). Electroplating rinse wastewater treatment by ion exchange. *Desalination 108*, 277-280.
- [71] F. Gode and E. Pehlivan (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials 100 (1-3)*, 231-243.
- [72] D. C. Szlag and N. J. Wolf (1999). Recent advances in ion exchange materials and processes for pollution prevention. *Clean Products and Processes 1*, 117-131.
- [73] P. Bose, M. A. Bose and S. Kumar (2002). Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research 7*, 179-195.
- [74] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo and S. Babel (2006). Comparison of low cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of Total Environment 366*, 409-426.
- [75] M. Ajmal, R. A. K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad (2000). Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials B79*, 117-131.

- [76] S. K. Ouki, R. D. Neufeld and R. Perry (1997). Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewaters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 70, 3-8.
- [77] R. Leyva-Ramos, J. R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio and R. M. Guerrero-Coronado (1997). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science technology* 35 (7), 205-211.
- [78] R. Leyva-Ramos, L. A. B. Jacome, J. M. Barron, L. F. Rubio and R. M. G. Coronado (2002). Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials B90*, 27-38.
- [79] L. Monser and N. Adhoum (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology* 26, 137-146.
- [80] M. Kobyas (2004). Removal of Cr(IV) from aqueous solutions by adsorption on hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology* 91, 317-321.
- [81] M. Ajmal, R. A. K. Rao, R. Ahmad and J. Ahmad (2000). Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange) removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Material* 78, 117-131.
- [82] W. E. Marshall, L. H. Wartelle, D. E. Boler, M. M. Johns and C. A. Toles (1999). Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with nitric acid. *Bioresource Technology* 69, 263-268.
- [83] H. Uzun, Y. K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici and O. F. Algur (2003). Biosorption of lead from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalination* 154, 233-238.
- [84] A. H. Hawari and K. N. Mulligan (2006). Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology* 97, 692-700.
- [85] K. K. Panday, G. Prasad and V. N. Sing (1985). Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research* Vol. 19, No 7, pp. 869-873.
- [86] A. I. Zouboulis and K. A. Kydros (1993). Use of red mud for toxic metals removal: the case of nickel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 58, 95-101.
- [87] S. V. Dimitrova (1996). Metal sorption on blast furnace slag. *Water Research* 30 (1), 228-232.
- [88] H. Katsumata, S. Kaneco, K. Inomata, K. Itoh, K. Funasaka, K. Masuyama, T. Suzuki and K. Ohta (2003). Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. *Journal of Environmental Management* 69, 187-191.
- [89] T. Vengris, R. Binkiene and A. Sveikauskaite (2001). Nickel, copper and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18, 183-190.

- [90] C. Guohua (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, 11-41.
- [91] D. Pletcher and F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 7.
- [92] F. Goodridge and K. Scott (1995). *Electrochemical Process Engineering*, Plenum Press, New York.
- [93] L. J. J. Janseen, L. Koene (2002). The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal* 85, 137-146.
- [94] K. Juttner, U. Galla and H. Schmieder (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45, 2575-2594.
- [95] D. Pletcher and F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 1.
- [96] K. Scott (1992). Electrochemical methods for the treatment of industrial process streams and effluents. Part I: Cell design and the recovery of dissolved metals by electrodeposition. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, Vol. 1(4), 185-197.
- [97] F. C. Walsh (2001). Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure Appl. Chem.* 73 (12), 1819-1837.
- [98] R. R. Moskalyk, A. Alfantazi, A. S. Tombalakian and D. Valic (1999). Anodes effect in electrowinning. *Minerals Engineering*, 12 (1), 65-73.
- [99] C. Rerolle and R. Wiart (1995). Kinetics of Pb and Pb-Ag anodes for zing electrowinning – I. Formation of PbSO₄ layers at low polarization. *Electrochimica Acta* 40 (8), 939-948.
- [100] C. Cachet, C. Rerolle and R. Wiart (1996). Kinetics of Pb and Pb-Ag anodes for zing electrowinning – II. Oxygen evolution at high polarization. *Electrochimica Acta* 41 (1), 83-90.
- [101] M O. Ilkhchi, H. Yoozbashizadeh and M. S. Safarzadeh (2007). The effect of additives on anode passivation in electrorefining of copper. *Chemical Engineering and Processing* 46 (8), 757-763.
- [102] L. Szpyrkowicz, F. Zilio-Grandi, S.N. Kaul and S. Rigoni-Stern (1998). Electrochemical treatment of copper cyanide wastewaters using stainless steel electrodes. *Water Science and Technology* 38 (6), 261-268
- [103] J. Dziewinski, S. Marczak, E. Nuttall, G. Purdy, W. Smith, J. Taylor and C. Zhou (1998). Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams. *Waste Management* 18, 257-263.
- [104] K. Scott and E. M. Panton (1993). An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed metal ion solutions – Part II. Electrodeposition of cadmium from process solutions. *Electrochimica Acta* 38 (15), 2191-2197.

- [105] J. Sedzimir and B. Kustowska (1980). Cathodic deposition of copper from copper (II) ammine sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 6, 171-183.
- [106] M. Hunsom, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, H. Vergnes, P. Duverneuil (2005). Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. *Water Research* 39, 610-616.
- [107] P. Fornari, C. Abbruzzese (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy* 52, 209-222.
- [108] M. K. Jha, V. Kumar and R. J. Singh (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 33 (1), 1-22.
- [109] J. Cui and L. Zhang (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2-3), 228-256.
- [110] J. Melling (1986). Treatment of ammoniacal copper etchants. *Resources and Conservation* 12, 113-124.
- [111] T. Oshi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka and J.-C. Lee (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89 (1-2), 82-88.
- [112] F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari and S. Ubaldini (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management* 23, 245-252.
- [113] E. Exposito, J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcia, V. Montiel and A. Aldaz (2001). Lead electrowinning in an acid chloride medium. *Journal of Power Sources* 92, 260-266.
- [114] C. Solisio, M. Panizza, P. Paganelli and G. Cerisola (1999). Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent. Part I: monopolar plate electrodes. *Resources, Conservation and Recycling* 26, 115-124.
- [115] L. Doulakas, K. Novy, S. Stucki and Ch. Comninellis (2000). Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution. *Electrochimica Acta* 46, 349-356.
- [116] R. S. Juang and L. C. Lin (2000). Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator. *Journal of Membrane Science* 117 (1), 19-29.
- [117] R. S. Juang and S. W. Wang (2000). Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. *Water Research* 34 (12), 3179-3185.
- [118] J. Lu, D. B. Dreisinger and W. C. Cooper (2002). Copper electrowinning from dilute cyanide solution in a membrane cell using graphite felt. *Hydrometallurgy* 64 (1), 1-11.
- [119] A. J. B. Dutra, G. P. Rocha and F. R. Pombo (2008). Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2), 648-655.

- [120] L. LeRoy (1978). Fluidized bed electrowinning – I. General modes of operation. *Electrochimica Acta* 23, 815–825.
- [121] L. LeRoy (1978). Fluidized bed electrowinning – II. Operating at constant current density. *Electrochimica Acta* 23, 827–834.
- [122] N.M.S. Kaminari, M.J.J.S. Ponte, H.A. Ponte and A.C. Neto (2005). Study of the operational parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater – central composite design methodology. *Chemical Engineering Journal* 105 (3), 111-115.
- [123] R. Thilakavathi, N. Balasubramanian and C. A. Basha (2009). Modeling electrowinning process in an expanded bed electrode. *Journal of Hazardous Materials* 162 (1), 154-160.
- [124] S. Germain and F. Goodridge (1976). Copper deposition in a fluidized bed cell. *Electrochimica Acta* 21, 545-550.
- [125] F. Goodridge and C. J. Vance (1979). Copper deposition in a pilot-plant-scale fluidized bed cell. *Electrochimica Acta* 24, 1237-1242.
- [126] A. J. B. Dutra, A. Espinola and P. P. Borges (2000). Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell. *Materials engineering* 13 (10-11), 1139-1148.
- [127] F. A. Lemos, L. G. S. Sobral and A. J. B. Dutra (2006). Copper electrowinning from gold plant waste streams. *Minerals engineering* 19, 388-398.
- [128] M. Scholler, J. C. van Dijk, A. van Haute, D. Wilms, L. Pawlowski and H. Wasag (1988). Recovery of heavy metals by crystallization in the pellet reactor. A promising development. *Studies in Environmental Science* 34, 77-90.
- [129] D. Wilms, K. Vercaemst and J. C. van Dijk (1992). Recovery of silver by crystallization of silver in a fluidized-bed reactor. *Water Research* 26 (2), 235-239.
- [130] P. Zhou, J. C. Huang, A. W. F. Li and S. Wei (1999). Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Water Research* 33 (8), 1918-1924.
- [131] C. I. Lee, W. F. Yang and C. I. Hsieh (2004). Removal of Cu(II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere* 57, 1173-1180.
- [132] V. C. Tay Costodes and A. E. Lewis (2006). Reactive crystallization of nickel hydroxyl-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design. *Chemical Engineering Science* 61, 1377-1385.
- [133] Council Decision 93/98/EEC of 1 February 1993 on the conclusion, on behalf of the Community, of the Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal (Basel Convention). OJ L 39 of 16.2.1993.
- [134] R. Meyyappan, N. Sathaiyan and P. Adaikkalam (1989). Recovery of copper from ammoniacal copper etchants using ion exchange membranes, *B. Electrochemical* 5(2), 121-123.
- [135] T. Kawashima (1997). Recovering copper and copper chemicals from spent alkaline etchants. *JOM* 49, 40.

- [136] G. Kyuchoukov, M. B. Bogacki and J. Szymanowski (1998). Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54. *Industrial Engineering Chemical Research* 37, 4084-4089.
- [137] W. Schwab and R. Kehl (1997). Copper recycling from spent ammoniacal etching solutions and their regeneration by solvent extraction, in: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*, Eds. H. Hoberg and H. v. Blottnitz, GDMB, vol. 4, 285-292.
- [138] M. L. F. Gameiro, M. R. C. Ismael, M. T. A. Reis and J. M. R. Carvalho (2008). Recovery of copper from ammoniacal medium using liquid membranes with LIX 54. *Separation and Purification Technology* 63, 287-296.
- [139] Q. Yang and N. M. Kocherinsky (2006). Copper recovery and spent ammoniacal etchants regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: From bench-scale to pilot-scale tests. *Journal of Membrane Science* 286, 301-309.
- [140] Mecer process (20-07-2009). <http://www.sigma-mercer.com>.
- [141] Minnesota Pollution Control Agency (20-07-2009). <http://www.moea.state.mn.us/publications/SIC3571.pdf>.
- [142] MEAB Metallextraktion AB (20-07-2009). http://www.meab-mx.se/en/proc_mecer.htm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

*«Κόσμον τόνδε, τον αὐτὸν πάντων, οὔτε τις θεῶν οὔτε ἀνθρώπων ἐποίησεν,
ἀλλ' ἦν αἰεὶ καὶ ἐστίν καὶ ἔσται πῶρ αἰεζῶν, ἀπτόμενον μέτρα
καὶ ἀποσβεννόμενον μέτρα»*

Ἡράκλειτος

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρώτη καταγεγραμμένη εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση μετάλλων από υδατικά διαλύματα αναφέρεται περί τα μέσα του 17^{ου} αιώνα στην Ευρώπη και αφορά στην ανάκτηση χαλκού από την όξινη απορροή μεταλλείων εξόρυξης χαλκού [1]. Από τότε μέχρι σήμερα, η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης σημείωσε τεράστια ανάπτυξη, κυρίως στους τομείς της μεταλλουργίας (εξαγωγή μετάλλων, καθαρισμός μετάλλων, παραγωγή μεταλλικών κόνεων, κλπ.) και της επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (επιμετάλλωση, προστασία από διάβρωση, κλπ.). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, το πεδίο εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης διευρύνεται σημαντικά και προς την κατεύθυνση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με στόχο την ανάκτηση των περιεχόμενων μεταλλικών ιόντων με τη μορφή καθαρών μετάλλων, όπου παρουσιάζεται ανταγωνιστική αρκετών συμβατικών μεθόδων, όχι μόνο από άποψη απόδοσης, αλλά και από άποψη κόστους.

Στη εξαγωγική μεταλλουργία, η ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα στην πρωτογενή παραγωγή ισχυρά ηλεκτροθετικών μετάλλων που ανακτώνται από τήγματα αλάτων τους (π.χ. αλουμίνιο, νάτριο, λίθιο και μαγνήσιο) [2-5], ενώ αποτελεί βασικό στάδιο της πρωτογενούς παραγωγής του χαλκού, του ψευδαργύρου και του νικελίου, όταν εξάγονται, ακολουθώντας υδρομεταλλουργικές μεθόδους [2,5-12]. Σε μικρότερη κλίμακα, εφαρμόζεται στην πρωτογενή παραγωγή μετάλλων, όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, το γάλλιο, το ταντάλιο, το νιόβιο και οι σπάνες γαίες [2,13-15], αλλά και για την παραγωγή μετάλλων υψηλής καθαρότητας ή προηγμένης τεχνολογίας [16-19]. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι, η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην πρωτογενή παραγωγή μετάλλων συνεπάγεται συνήθως, υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, συγκαταλέγοντας τις σχετικές παραγωγικές μονάδες μεταξύ των πλέον ενεργοβόρων [12,20-22].

Παράλληλα, στη μεταλλουργική βιομηχανία, η ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα για τον καθαρισμό των μετάλλων (*electrorefining*), αποτελώντας ουσιαστικό στάδιο της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας θειούχων μεταλλευμάτων για την πρωτογενή παραγωγή χαλκού [2,22-23], αλλά και την κύρια μέθοδο παραγωγής πολυτίμων και σπάνιων μετάλλων από την ανοδική ιλύ που σχηματίζεται σε αυτό το στάδιο [2,23]. Η ηλεκτρόλυση, αποτελεί επίσης βασική μέθοδο της δευτερογενούς

παραγωγής μετάλλων, κυρίως του χαλκού, του ψευδαργύρου, του κασσιτέρου, του νικελίου, του μολύβδου, του κοβαλτίου, του αργύρου και του χρυσού [24-31], επιτυγχάνοντας την ανάκτησή τους από ένα ευρύ φάσμα στερεών αποβλήτων.

Στη χημική βιομηχανία, η ηλεκτρόλυση αποτελεί βασική μέθοδο παραγωγής φθορίου [32], ενώ εφαρμόζεται σε μικρή κλίμακα [32-34]: (α) για την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων (π.χ. KMnO_4 , NaClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 και O_3), (β) για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων, τα οποία είναι ιδιαίτερα ενεργά όταν παράγονται ανοδικά (π.χ. MnO_2 και Cu_2O), (γ) για το σχηματισμό διαφόρων μεταλλικών ιόντων εν διαλύσει (π.χ. Cr^{2+} , Ce^{+4} , Ti^{+3}) που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση οργανικών ενώσεων, (δ) για την παραγωγή οξυγόνου - υδρογόνου από το νερό και (ε) για την παραγωγή μεταλλικών αλάτων, μέσω της ανοδικής διάλυσης μετάλλων.

Στην επιφανειακή κατεργασία μετάλλων, η ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται αποκλειστικά στις παραγωγικές διεργασίες της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (*electroplating*) και της αντίστασης σε διάβρωση (*corrosion resistance*) [35-36]. Κατά την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, ένα λεπτό στρώμα μετάλλου ή κράματος μετάλλου ή συνθετικού μεταλλικού υλικού (μέταλλο-πολυμερές ή μέταλλο-κεραμικό) αποτίθεται ηλεκτρολυτικά στην επιφάνεια ενός υποστρώματος (*substrate*), προσδίδοντας στο τελικό προϊόν τις απαιτούμενες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες [35-37]. Τα υποστρώματα είναι συνήθως υλικά χαμηλού κόστους που επιλέγονται κατάλληλα και σύμφωνα με αυστηρούς τεχνικούς περιορισμούς, έτσι ώστε να είναι εφικτή, επιτυχής και οικονομικά συμφέρουσα η απόθεση του επιλεγόμενου μετάλλου [35].

Η αντίσταση των μετάλλων σε διάβρωση (ή παθητικοποίηση μετάλλων) επιτυγχάνεται με απόθεση ενός λεπτού στρώματος κατάλληλου υλικού στην επιφάνειά τους, το οποίο προσδίδει στα μέταλλα επιπλέον, ηλεκτρική μόνωση και ευχάριστο επιφανειακό τελείωμα, ενώ βελτιώνει ή τροποποιεί σημαντικές ιδιότητές τους, όπως η ικανότητα συγκόλλησης και η δυνατότητα εφαρμογής βαφών [2,38-39]. Για την παθητικοποίηση των μετάλλων ακολουθούνται διάφορες τεχνικές [40], ενώ ως επιφανειακά στρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως οξείδια μετάλλων, χρωμικά άλατα, φωσφορικά άλατα και μίγματα τους [40-41]. Οι σημαντικότερες τεχνικές που εφαρμόζονται σε μεγάλη κλίμακα για την προστασία των μετάλλων από διάβρωση είναι η ανοδίωση (*anodizing*),

η οποία αφορά ιδιαίτερα, στην επιφανειακή κατεργασία του αλουμινίου, του τιτανίου, του χαλκού και του χάλυβα [2,40] και η χρωμίωση (*chromating*) που αφορά στην επιφανειακή κατεργασία του αλουμινίου και των κραμάτων του (Mg-Al), του ψευδαργύρου και του καδμίου, προκειμένου να παρέχει, επιπλέον της επιφανειακής αντίστασης στη διάβρωση, αισθητικό αποτέλεσμα [2,40-41].

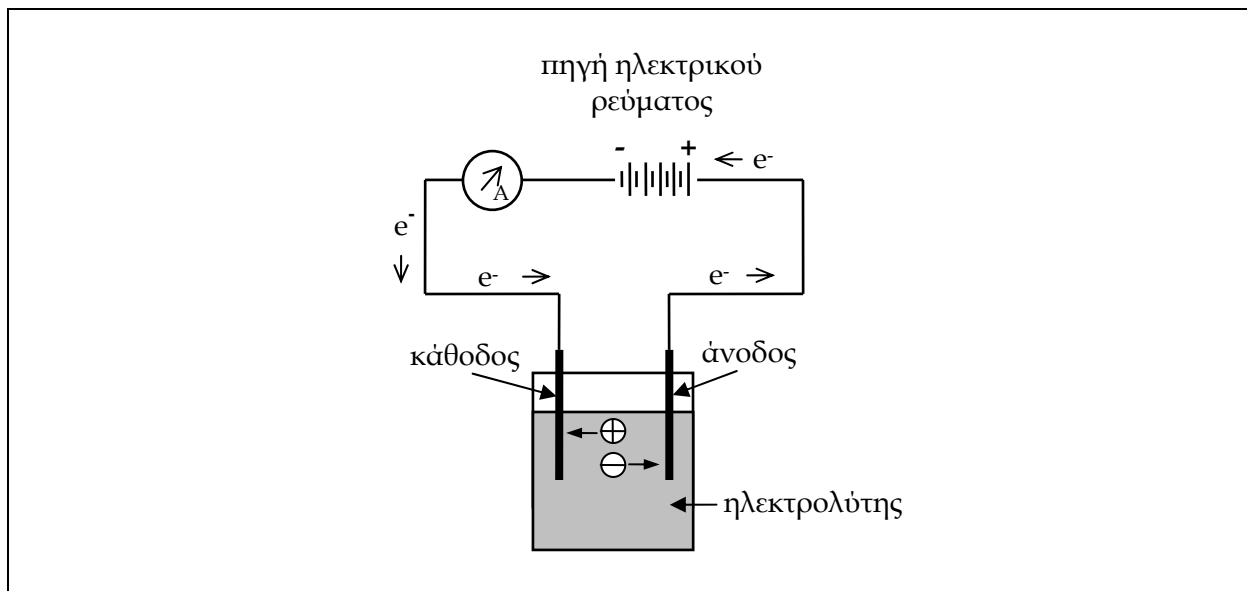
Στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, το πεδίο εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης είναι προς το παρόν σχετικά μικρό, δεδομένου ότι αρκετές ανταγωνιστικές μέθοδοι είναι αποδεδειγμένα αποτελεσματικές σε μεγάλη κλίμακα, οικονομικότερες και λιγότερο ενεργοβόρες. Ωστόσο, η ηλεκτρόλυση παρουσιάζει μία δυναμική γρήγορης ανάπτυξης προς αυτή την κατεύθυνση [42-44], κυρίως λόγω της θέσπισης αυστηρής περιβαλλοντικής νομοθεσίας που αφ' ενός μέρους, θέτει συνεχώς μειούμενα ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης επικίνδυνων ουσιών για την ασφαλή απόρριψη των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον, αφ' εταίρου δε, επιβάλλει την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση κάθε χρήσιμης ουσίας που περιέχεται σε αυτά, λόγω της συνεχούς μείωσης παγκοσμίως, των φυσικών αποθεμάτων πρώτων υλών, πρωτίστως δε των μετάλλων. Η ηλεκτρόλυση πλεονεκτεί των ανταγωνιστικών μεθόδων σε ειδικές περιπτώσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα δε, όταν πρόκειται για μικρούς όγκους ή υψηλή συγκέντρωση τοξικών ουσιών (Cr^{3+} , Cd, Hg και CN^-), παρέχοντας τη δυνατότητα της επεξεργασίας τους εντός της παραγωγικής μονάδας και της άμεσης αξιοποίησης των παραγομένων προϊόντων [45-46]. Περισσότερες λεπτομέρειες για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα δίνονται στο Κεφάλαιο 2 (Ενότητα 2.2.3.1) της διδακτορικής διατριβής.

Το Τρίτο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής αναφέρεται στην τεχνολογία της ηλεκτρόλυσης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση σε ό,τι αφορά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης και παρουσιάζονται συνοπτικά η θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, οι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της ηλεκτρόλυσης, καθώς επίσης και τα κριτήρια ελέγχου της απόδοσής της. Επίσης, περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας των βασικών κατηγοριών των ηλεκτρολυτικών κελιών και αναφέρεται συνοπτικά ο μηχανισμός ηλεκτραπόθεσης των μετάλλων.

3.2. ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

3.2.1. Βασικοί ορισμοί

Ηλεκτρόλυση καλείται η ηλεκτροχημική διεργασία που συνεπάγεται τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική ενέργεια [47-49]. Ουσιαστικά, η ηλεκτρόλυση επιτρέπει την πραγματοποίηση μη αυθόρμητων χημικών δράσεων και την παραγωγή χημικών ουσιών, υπό τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από τη μάζα ενός ιοντικού αγωγού. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας, στον οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση καλείται *ηλεκτρολυτικό κελί* και περιλαμβάνει τουλάχιστον δύο *ηλεκτρόδια*, δηλαδή ηλεκτρονικούς αγωγούς (συνήθως μέταλλα, οξείδια ή κράματα μετάλλων) που βρίσκονται σε επαφή με έναν *ηλεκτρολύτη* (χημικό διάλυμα ή τήγμα μετάλλων). Τα ηλεκτρόδια συνδέονται μέσω των ηλεκτρονικών αγωγών με του πόλους μιάς εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος που τροφοδοτεί το ηλεκτρολυτικό κελί με ηλεκτρική ενέργεια. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της εξωτερικής πηγής ρεύματος καλείται *κάθοδος*, ενώ εκείνο που συνδέεται με το θετικό πόλο της ίδιας πηγής, *άνοδος* [47]. Στο Σχήμα 3.1 που ακολουθεί, απεικονίζεται παραστατικά ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί [49].



Σχήμα 3.1. Τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη *διεπιφάνεια* (*interface*) μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη ενός κελιού ονομάζονται *ηλεκτροδιακές αντιδράσεις* (*electrode reactions*) και συνοδεύονται από μεταφορά φορτίου, μέσω της διεπιφάνειας, από τα ηλεκτρόδια προς

τα ιόντα του ηλεκτρολύτη και αντιστρόφως [47-51]. Όταν ένα ηλεκτρολυτικό κελί βρίσκεται σε λειτουργία (εφαρμόζεται κατάλληλη διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια του), τότε στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που συνδέει τα ηλεκτρόδια του κελιού τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο, με συνέπεια τη δημιουργία περίσσειας και έλλειψης αρνητικών φορτίων στις περιοχές γύρω από την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την κίνηση των θετικά φορτισμένων ιόντων (κατιόντων) του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο και των αρνητικά φορτισμένων ιόντων (ανιόντων) προς την άνοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου αμφότερα αντιδρούν. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην κάθοδο του κελιού συνεπάγονται τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της καθόδου προς τα ιόντα του ηλεκτρολύτη και καλούνται *αντιδράσεις αναγωγής*, ενώ εκείνες που συμβαίνουν στην άνοδο συνεπάγονται τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου και καλούνται *αντιδράσεις οξείδωσης* [49-51]. Τυπική καθοδική αντίδραση αποτελεί η ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων (Εξίσωση 3.1) που συμβαίνει κατά την ανάκτηση μετάλλων από χημικά διαλύματα ή τήγματά τους, ενώ τυπική ανοδική αντίδραση είναι η διάλυση μετάλλων (Εξίσωση 3.2), η οποία λαμβάνει χώρα κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό των μετάλλων [2].



Ουσιαστικά, οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις ενός ηλεκτρολυτικού κελιού (ανοδική και καθοδική) είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και καλούνται *ημι-αντιδράσεις (half-reactions)* [47-51]. Το άθροισμα των δύο ημι-αντιδράσεων ενός κελιού συνιστά τη συνολική αντίδραση του κελιού (*overall cell reaction*), η οποία περιγράφει τη συνολική χημική μεταβολή που πραγματοποιείται στο ηλεκτρολυτικό κελί, υπό τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος. Είναι προφανές ότι σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, οι ποσότητες των κατιόντων και ανιόντων του ηλεκτρολύτη που αντιδρούν στην κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα, είναι χημικά ισοδύναμες, διατηρώντας την ηλεκτροουδετερότητα του ηλεκτρολύτη.

3.2.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί διέπονται από τους δύο *Νόμους του Faraday* που περιγράφουν τη σχέση μεταξύ της ποσότητας του ηλεκτρισμού

που περνά από έναν ηλεκτρολύτη (χημικό διάλυμα ή τήγμα) και της ποσότητας της ουσίας που υφίσταται χημική μετατροπή σε κάθε ηλεκτρόδιο του κελιού [49-51]. Οι νόμοι αυτοί συνοψίζουν τα αποτελέσματα μίας εκτεταμένης έρευνας του Faraday γύρω από την ηλεκτρόλυση που δημοσιεύτηκαν μεταξύ των ετών 1833 και 1834 [49].

Σύμφωνα με τον 1^ο Νόμο του Faraday [49-51], η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που αντιδρά (οξειδώνεται ή ανάγεται) στο ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού που περνά μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Η Εξίσωση (3.3) αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του 1^{ου} Νόμου του Faraday.

$$\Delta m = K \cdot q = K \cdot I \cdot t \quad (3.3)$$

όπου Δm : η μάζα (g) της χημικής ουσίας που αντέδρασε στο ηλεκτρόδιο, q : η ποσότητα ηλεκτρισμού (Cb) που διέρχεται από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη και είναι ίση με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος I (A) που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της αντίδρασης επί το χρόνο t (s) της ηλεκτρόλυσης και K : συντελεστής αναλογίας.

Όταν στην Εξίσωση (3.3) τεθεί μοναδιαία ποσότητα ηλεκτρισμού, δηλ. $q = I \cdot t = 1$ Cb, τότε $\Delta m = K$. Ο συντελεστής αναλογίας K ονομάζεται *ηλεκτροχημικό ισοδύναμο* (*electrochemical equivalent*) και ορίζεται ως η ποσότητα της χημικής ουσίας που αντιδρά στο ηλεκτρόδιο του ηλεκτρολυτικού κελιού υπό μοναδιαία ποσότητα ηλεκτρισμού.

Σύμφωνα με το 2^ο Νόμο του Faraday [49-51], όταν η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού περνά μέσα από διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, οι μάζες των διαφόρων ηλεκτρενεργών ουσιών που αντιδρούν στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ευθέως ανάλογες προς τα χημικά ισοδύναμα των ουσιών αυτών. Το χημικό ισοδύναμο (*chemical equivalent*) μίας ουσίας που συμμετέχει σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση ορίζεται ως ο λόγος της μοριακής μάζας της ουσίας (M) προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων (n) που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Η μαθηματική έκφραση του 2^{ου} Νόμου του Faraday δίνεται από την Εξίσωση (3.4) που ακολουθεί.

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \text{σταθερό} \quad \text{ή} \quad \frac{\Delta m_1}{\mu_1} = \frac{\Delta m_2}{\mu_2} = \text{σταθερό} \quad (3.4)$$

όπου Δm_1 και Δm_2 : οι μάζες (g) των ουσιών που αντιδρούν στα ηλεκτρόδια και μ_1 και μ_2 : τα αντίστοιχα χημικά ισοδύναμα.

Επομένως, η ποσότητα ηλεκτρισμού που απαιτείται για να αντιδράσει στο ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού ποσότητα ίση με ένα γραμοϊσοδύναμο οποιασδήποτε ηλεκτρενεργητικής ουσίας, είναι ανεξάρτητη της φύσης της ουσίας. Η ποσότητα αυτή ηλεκτρισμού είναι ίση με 96.487 Cb ή 26,8 Ah και ονομάζεται 1 *Faraday*, ενώ είναι ευρύτερα γνωστή ως *σταθερά Faraday* [49-51].

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση (3.3), προκύπτει η ακόλουθη Εξίσωση (3.5), η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ ηλεκτροχημικού (K) και χημικού (μ) ισοδυνάμου μιάς χημικής ουσίας.

$$\Delta m = \mu = K \cdot F \quad \text{ή} \quad K = \frac{\mu}{F} = \frac{M}{n \cdot F} \quad (3.5)$$

όπου M : το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας που αντιδρά στο ηλεκτρόδιο, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν ή μόριο της ηλεκτρενεργής ουσίας και F : η σταθερά Faraday.

Συνδιάζοντας τις Εξισώσεις (3.3) και (3.5) προκύπτει η Εξίσωση (3.6), η οποία αποτελεί τη γενική μαθηματική έκφραση των Νόμων του Faraday για την ηλεκτρόλυση [51]:

$$q = \int_0^t I \cdot dt = nF \frac{\Delta m}{M} \quad (3.6)$$

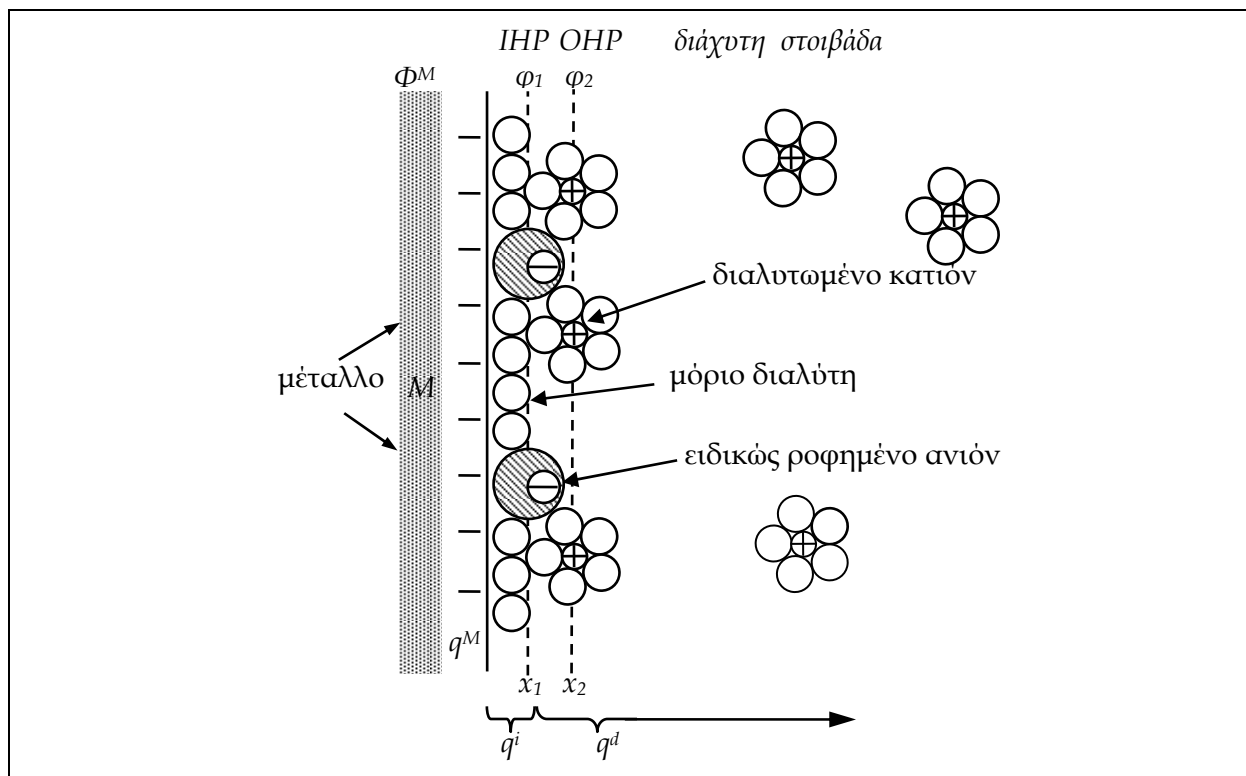
Παρόλον ότι, οι Νόμοι του Faraday αποτελούν τους ακριβέστερους ποσοστικά νόμους της ηλεκτρόλυσης εν τούτοις, παρατηρούνται συχνά ουσιαστικές αποκλίσεις από αυτούς κατά την πραγματοποίηση ηλεκτρολύσεων. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται πρωτίτως, στην ταυτόχρονη πραγματοποίηση παράλληλων (*side*) ή δευτερευουσών (*secondary*) αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού και δευτερευόντως, στην εμφάνιση του *φαινομένου Joule* [50-51]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα παράλληλης αντίδρασης σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο πραγματοποιείται ηλεκτρανάκτηση μετάλλων από υδατικά διαλύματα, αποτελεί η αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου προς σχηματισμό υδρογόνου ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$) στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Δευτερεύουσα αντίδραση που συνεπάγεται απόκλιση από τους Νόμους του Faraday, θεωρείται η μερική διάλυση των προϊόντων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που είναι δυνατόν να λάβει χώρα στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού κελιού.

3.3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

3.3.1. Μοντέλο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

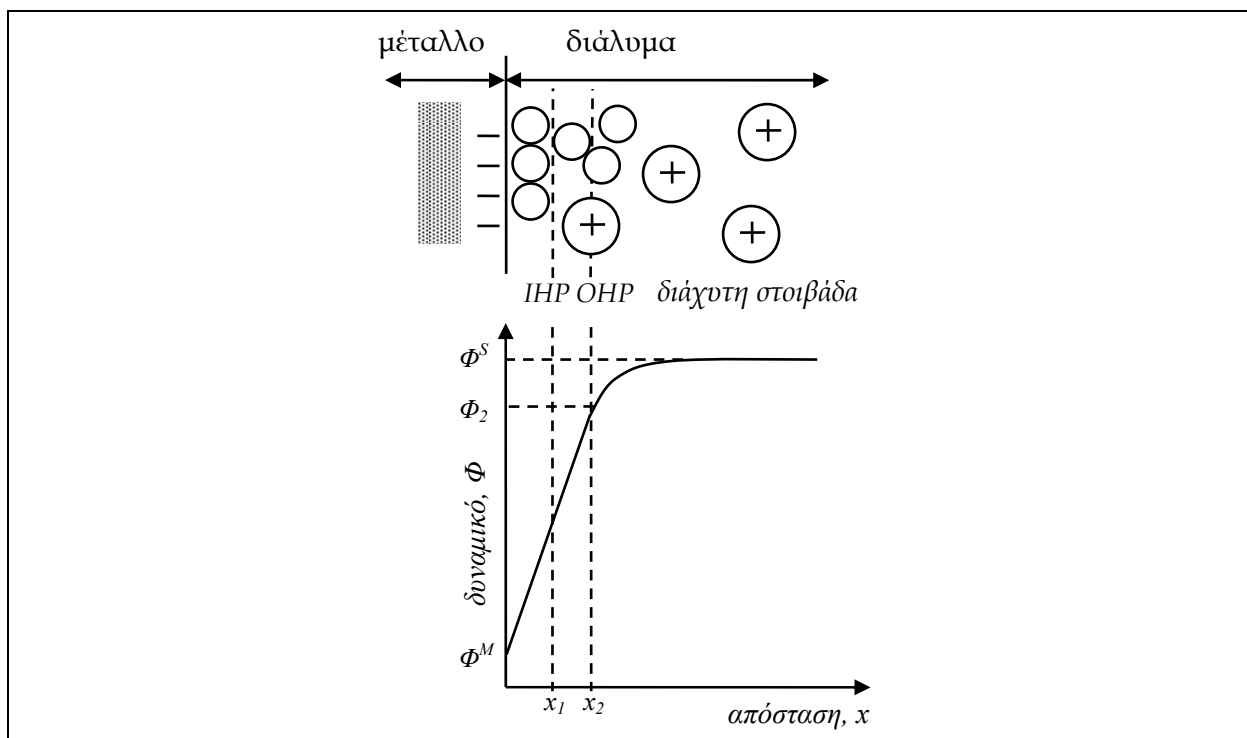
Προκειμένου να κατανοηθούν τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη κατά την πραγματοποίηση ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, αναπτύχθηκε το μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας [47-48, 52-53]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, όταν ένα μέταλλο (φορτισμένη επιφάνεια) βυθιστεί σε ένα ιοντικό διάλυμα τότε, λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, δημιουργείται στη μεταξύ τους διεπιφάνεια μία διάταξη φορτισμένων σωματιδίων και προσανατολισμένων διπόλων (*oriented dipoles*) που ονομάζεται *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer)*. Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας παρουσιάζεται παραστατικά στο Σχήμα 3.2 [47].



Σχήμα 3.2. Σχηματική παράσταση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

Σύμφωνα με την πλέον επικρατούσα θεωρία για τη δημιουργία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, κατά μήκος της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος δημιουργείται μία συσσώρευση ή έλλειψη φορτίου ηλεκτρονίων (q^M) στο όριο της διεπιφάνειας από την πλευρά του μετάλλου και αντίστοιχα, μία έλλειψη ή συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων (q^S) στο όριο της διεπιφάνειας από την πλευρά του διαλύματος, οι οποίες συνεπάγονται

την ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού πεδίου [47, 52]. Για την περιγραφή των φορτίων q^M και q^S χρησιμοποιείται συχνά ο όρος πυκνότητα φορτίου (σ) που ορίζεται ως ο λόγος του φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου (A) και εκφράζεται σε μονάδες $\mu Cb / cm^2$ [47]. Επομένως, η πυκνότητα φορτίου από την πλευρά μετάλλου και διαλύματος υπολογίζεται ως $\sigma^M = q^M / A$ και $\sigma^S = q^S / A$, αντίστοιχα. Παρόλο που σε κάθε περίπτωση ισχύει $q^M = -q^S$, δηλαδή η διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερη συνολικά, η εμφάνιση αντιθέτου ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας δημιουργεί μία διαφορά δυναμικού κατά μήκος της, η οποία καλείται διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό (*electrode potential*) $\Delta\Phi^{MS}$ και είναι ίση με $\Phi^M - \Phi^S$, όπου Φ^M και Φ^S είναι το δυναμικό του μετάλλου και του διαλύματος, αντίστοιχα. Αν και η διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας δεν είναι μεγάλη (~ 1 V), το εύρος της διεπιφανειακής περιοχής είναι πολύ μικρό ($<0,1 \text{ \AA}$) έτσι ώστε, η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου (κλίση του δυναμικού) που δημιουργείται να παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη τιμή ($\sim 10^7 \text{ V cm}^{-1}$) [52]. Η κατανομή δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας παρουσιάζεται παραστατικά στο Σχήμα 3.3 [47].



Σχήμα 3.3. Κατανομή δυναμικού (Φ) κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

Το απόλυτο ηλεκτροδιακό δυναμικό της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη δεν είναι πρακτικά μετρήσιμο. Αυτό που μπορεί να μετρηθεί, είναι η διαφορά δυναμικού

κατά μήκος ενός συστήματος διεπιφανειών, δηλαδή ενός κελιού, η οποία ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη του ηλεκτροχημικού συστήματος [47, 52]. Στα ηλεκτρολυτικά κελιά, η ηλεκτρεγερτική δύναμη έχει αρνητική τιμή, δεδομένου ότι τα συστήματα αυτά καταναλώνουν ενέργεια για την πραγματοποίηση χημικών μεταβολών.

Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα αποτελείται από επί μέρους στοιβάδες [47-48, 52-53]. Το πλησιέστερο προς τη φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια τμήμα της, καλείται *εσωτερική στοιβάδα* (*inner layer*) και αποτελείται από μόρια διαλυτή ή/και άλλα ειδικώς ροφημένα (*specifically adsorbed*) χημικά είδη που συγκρατούνται στη μεταλλική επιφάνεια με δυνάμεις Van der Waals. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ειδικώς ροφημένων χημικών ειδών, ορίζει ένα επίπεδο που καλείται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz* (*Inner Helmholtz Plane, IHP*) και εκτείνεται σε μία απόσταση x_1 από τη φορτισμένη επιφάνεια (Σχήμα 3.2). Η συνολική πυκνότητα φορτίου στην εσωτερική στοιβάδα είναι ίση με σ^i . Το επόμενο τμήμα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη, περιλαμβάνει μόνο διαλυτώμενα ιόντα, τα οποία είναι δυνατόν να προσεγγίσουν τη φορτισμένη επιφάνεια μέχρι μία απόσταση x_2 (Σχήμα 3.2). Οι αλληλεπιδράσεις των διαλυτωμένων ιόντων με τη φορτισμένη επιφάνεια είναι μόνο μακράς εμβέλειας (*long-range*) ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δυνάμεις *Coulomb*) και συνεπώς, είναι ανεξάρτητες από τις χημικές ιδιότητες των ιόντων. Τα ιόντα αυτά, καλούνται μη ειδικώς ροφημένα (*non-specifically adsorbed*). Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των πλησιέστερων στη φορτισμένη επιφάνεια διαλυτωμένων ιόντων, ορίζει ένα επίπεδο που καλείται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz* (*Outer Helmholtz Plane, OHP*). Τα δύο επίπεδα Helmholtz, εσωτερικό και εξωτερικό, ορίζουν τη σταθερή στοιβάδα ή *στοιβάδα Helmholtz* (*Helmholtz layer*).

Λόγω της ατάκτου θερμικής κίνησης των ιόντων και μορίων του ηλεκτρολύτη, τα μη εκλεκτικά ροφημένα ιόντα κατανέμονται σε μία τρισδιάστατη περιοχή που εκτείνεται πέρα από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και προς την αδιατάρακτη περιοχή του κυρίου όγκου του διαλύματος (*bulk solution*), συνιστώντας τη *διάχυτη στοιβάδα* (*diffuse layer*). Στη στοιβάδα αυτή, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις εξασθενούν βαθμιαία με αποτέλεσμα, η περίσσεια φορτίου που εμφανίζεται πλησίον της φορτισμένης επιφάνειας, να ελαττώνεται προς την κατεύθυνση της αδιατάρακτης περιοχής του κυρίου όγκου του διαλύματος, όπου επικρατεί απόλυτη ηλεκτρουδετερότητα. Γενικά, το

πάχος της διάχυτης στοιβάδας εξαρτάται από τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε μερικές εκατοντάδες Angstroms.

Η συνολική πυκνότητα φορτίου στη διάχυτη στοιβάδα είναι ίση με σ^d και συνεπώς, η συνολική πυκνότητα φορτίου στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα προς την πλευρά του διαλύματος, υπολογίζεται από τη σχέση [47, 52]:

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (3.10)$$

Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας επηρεάζει τη θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων [47-48, 52-53]. Για παράδειγμα, ενώ η διαφορά δυναμικού $\Phi^M - \Phi^S$ που δημιουργείται μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος (Σχήμα 3.3) αποτελεί την ωθούσα δύναμη για τη μεταφορά φορτίου σε μία ηλεκτροδιακή αντίδραση, στην περίπτωση των μη ειδικώς ροφημένων ηλεκτρενεργών σωματιδίων, η δύναμη αυτή είναι μειωμένη κατά τον παράγοντα $\Phi_2 - \Phi^S$ (Σχήμα 3.3) που εκφράζει την πτώση δυναμικού κατά μήκος της διάχυτης στοιβάδας.

3.3.2. Θερμοδυναμική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

3.3.2.1. Ελεύθερη ενέργεια και ηλεκτρεγερτική δύναμη ηλεκτρολυτικού κελιού

Το ηλεκτρικό έργο (W_{el}) που καταναλώνεται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο q κινείται υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού E , δίνεται από τη σχέση [54]:

$$-W_{el} = -E \cdot q \quad (3.11)$$

Θεωρώντας ότι, το φορτίο q που διαρέει το ηλεκτρολυτικό κελί είναι ίσο με το γινόμενο του αριθμού των φορέων του ρεύματος επί το φορτίο κάθε φορέα και ότι, οι φορείς του ρεύματος στο κελί είναι ηλεκτρόνια, τότε το έργο που καταναλώνεται από το σύστημα δίνεται από την σχέση:

$$-W_{el} = -n \cdot F \cdot E \quad (3.12)$$

όπου F : η σταθερά Faraday, δηλαδή το φορτίο ενός mole ηλεκτρονίων που ορίζεται από το γινόμενο του αριθμού Avogadro επί το στοιχειώδες φορτίο, $F = N_A \cdot e \approx 96500 \text{ Cb}$ [54] και n : ο αριθμός των mole των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται.

Θεωρώντας ότι, οι διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας είναι αντιστρεπτές και ότι, δεν παράγεται μηχανικό έργο τότε, το ηλεκτρικό έργο που καταναλώνεται στο κελί είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος (Εξίσωση 3.13) [54-55].

$$\Delta G_{(P,T)} = -n \cdot F \cdot E_{(P,T)} \quad (3.13)$$

3.3.2.2. Χημικό και ηλεκτροχημικό δυναμικό

Όπως είναι γνωστό, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ενός συστήματος, στο οποίο συμβαίνει μία χημική μεταβολή υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, προσδιορίζεται ως το άθροισμα των χημικών δυναμικών μ_i των συστατικών του συστήματος που μετέχουν στη χημική μεταβολή (Εξίσωση 3.14) [54-55]. Το χημικό δυναμικό κάθε i -συστατικού του συστήματος δίνεται από την Εξίσωση (3.15).

$$dG_{(P,T)} = \sum_i \mu_i \cdot dN_i \quad (3.14)$$

όπου μ_i : το χημικό δυναμικό του i -συστατικού, dN_i : η μεταβολή του αριθμού των mole του i -συστατικού κατά τη διάρκεια της μεταβολής του συστήματος.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.15)$$

όπου μ_i^0 : το πρότυπο χημικό δυναμικό των σωματιδίων του i -συστατικού ($a_i = 1$, $t = 25$ °C, $P = 1$ atm), R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T : η θερμοκρασία του συστήματος (*Kelvin*) και a_i : η ενεργότητα του i -συστατικού.

Όταν οι ενεργότητες όλων των συστατικών του συστήματος που μετέχουν στη χημική μεταβολή εξισωθούν με τη μονάδα, τότε η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος καλείται πρότυπη ελεύθερη ενέργεια και η μεταβολή της δίνεται από την Εξίσωση (3.16) [54-55].

$$\Delta G^0 = \sum_i \mu_i^0 n_i = -RT \ln^0 K \quad (3.16)$$

όπου 0K : η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας ($a_i = 1$, $t = 25$ °C, $P = 1$ atm) της χημικής αντίδρασης που περιγράφει τη χημική μεταβολή του συστήματος.

Σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, το συνολικό έργο που πραγματοποιείται σχετίζεται, τόσο με τις χημικές, όσο και με τις ηλεκτροχημικές μεταβολές του συστήματος και επομένως, είναι συνάρτηση της χημικής και της ηλεκτρικής ενέργειας της δράσης που λαμβάνει χώρα στο σύστημα [54-55]. Το συνολικό αυτό έργο ονομάζεται ηλεκτροχημικό

δυναμικό (*electrochemical potential*) και εκφράζει το αλγεβρικό άθροισμα του χημικού και του ηλεκτρικού έργου του συστήματος (Εξίσωση 3.17) [54-55]. Το χημικό έργο αφορά στις διάφορες αλληλεπιδράσεις των χημικών ειδών (μόρια ή ιόντα) μέσα στον κύριο όγκο του διαλύματος και εκφράζεται από το άθροισμα των χημικών δυναμικών των σωματιδίων όλων των συστατικών του συστήματος. Το ηλεκτρικό έργο σχετίζεται με την ύπαρξη της φορτισμένης διεπιφάνειας και αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις κάθε φορτισμένου σωματιδίου με την περίσσεια φορτίου και τις στοιβάδες της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

$$\mu_{i(\text{elch})} = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i + n_i F \Phi \quad (3.17)$$

όπου n_i : η ηλεκτρική ενέργεια ενός mole του i -συστατικού, F : η σταθερά Faraday και Φ : το ηλεκτροδιακό δυναμικό (δυναμικό κατά μήκος της διεπιφάνειας).

Η μεταβολή ή όχι, του ηλεκτροχημικού δυναμικού ενός συστήματος, συνιστά κριτήριο της θερμοδυναμικής ισορροπίας του [54-55]. Γενικά, μία φορτισμένη διεπιφάνεια βρίσκεται σε ισορροπία, όταν το ηλεκτροχημικό δυναμικό κάθε σωματιδίου είναι ίδιο στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας (Εξίσωση 3.18) ή όταν οι κλίσεις των ηλεκτροχημικών δυναμικών όλων των σωματιδίων σε διεύθυνση κάθετη προς τη διεπιφάνεια είναι μηδέν (Εξίσωση 3.19) [54].

$$d(\mu_{i(\text{elch})})_M = d(\mu_{i(\text{elch})})_S \quad (3.18)$$

$$\frac{d\mu_{i(\text{elch})}}{dx} = 0 \quad (3.19)$$

3.3.2.3. Ηλεκτροδιακό δυναμικό ισορροπίας – πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό

Θεωρώντας ότι, η γενική ηλεκτροχημική αντίδραση



(όπου, O και R : οι χημικές ουσίες που ανάγονται και οξειδώνονται, αντίστοιχα και ν_O και ν_R : οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης) που συμβαίνει σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί προχωρά αντιστρεπτά και ισοθερμοκρασιακά προς τη δεξιά κατεύθυνση τότε, σύμφωνα με τις Εξισώσεις (3.14) και (3.15), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης, σε συνθήκες σταθερής πίεσης, δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \nu_R \mu_R - \nu_O \mu_O = (\nu_R \mu_R^0 - \nu_O \mu_O^0) + RT \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{\nu_O}} \quad (3.21)$$

όπου, μ : το χημικό δυναμικό των ουσιών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση (Εξίσωση 3.19), μ^0 : το πρότυπο χημικό δυναμικό των ουσιών αυτών ($\alpha_O = \alpha_R = 1$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$), a : η ενεργότητα τους, R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T : η θερμοκρασία του συστήματος (Kelvin).

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (3.13) και (3.21), προκύπτει η σχέση:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{\nu_O}} \quad (3.22)$$

Εισάγοντας στην Εξίσωση (3.22) τον όρο του πρότυπου ηλεκτροδιακού δυναμικού του συστήματος, E^0 [48, 54-55], ο οποίος εκφράζει το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου, όταν η ενεργότητα κάθε ουσίας της αντίστοιχης ηλεκτροδιακής αντίδρασης (ή ο λόγος των ενεργοτήτων των προϊόντων προς τα αντιδρώντα της αντίδρασης) εξισωθεί με μονάδα, σε συνθήκες $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ και $P = 1 \text{ atm}$, προκύπτει η Εξίσωση (3.23) που στην προκειμένη περίπτωση, υπολογίζει το δυναμικό ισορροπίας (E_e) του ηλεκτροδίου, στο οποίο λαμβάνει χώρα η αναγωγική ηλεκτροχημική αντίδραση της Εξίσωσης (3.20).

$$E_e = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{\nu_O}} \quad (3.23)$$

Η Εξίσωση (3.23) είναι ευρέως γνωστή ως *Εξίσωση Nernst* [48, 54-55] και εκφράζει την εξάρτηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού ισορροπίας μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από τη χημική σύσταση του διαλύματος και τη θερμοκρασία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Ενότητα 3.2.1, η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί συνιστάται από δύο ανεξάρτητες μεταξύ τους ημι-αντιδράσεις, κάθε μία από τις οποίες συμβαίνει σε ένα από τα ηλεκτρόδια του κελιού. Κατ' αντίστοιχία, το δυναμικό ισορροπίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού συνιστούν τα δύο ηλεκτροδιακά δυναμικά ισορροπίας του κελιού, αυτά της ανόδου (E_e^A) και της καθόδου (E_e^C), καθένα από τα οποία σχετίζεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της αντίστοιχης ηλεκτροδιακής αντίδρασης [54-55]. Η τιμή του δυναμικού ισορροπίας του κελιού υπολογίζεται από την

αλγεβρική διαφορά του δυναμικού ισορροπίας της ανόδου από το αντίστοιχο της καθόδου (Εξίσωση 3.24) [54-55]. Είναι προφανές ότι, το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού αποδίδεται από την αντίστοιχη αλγεβρική σχέση των προτύπων δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων του κελιού.

$$E_e = E_e^C - E_e^A \quad (3.24)$$

Οι τιμές των προτύπων δυναμικών των διαφόρων ηλεκτροδίων προσδιορίζονται πάντα ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το βασικότερο από τα οποία είναι το πρότυπο ή κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (*standard* ή *normal hydrogen potential*, SHE ή NHE) [53-54]. Το ηλεκτρόδιο αυτό, αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική αντίδραση που δίνεται από την Εξίσωση 3.25 και το δυναμικό του έχει οριστεί, κατά σύμβαση, ίσο με μηδέν σε κάθε θερμοκρασία, όταν η ενεργότητα των κατιόντων H^+ στο διάλυμα είναι $a_{H^+} = 1$ και η πίεση του αερίου υδρογόνου είναι ίση με 1 atm.



Το πρόσημο της τιμής των προτύπων ηλεκτροδιακών δυναμικών προσδιορίζεται από την κατεύθυνση της αντίστοιχης ηλεκτροδιακής δράσης που ορίζεται βάσει συμβάσεων. Σύμφωνα με τη σύμβαση της IUPAC [53-54], το πρότυπο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου αναφέρεται πάντα στην αντίστοιχη αντίδραση αναγωγής. Κατά συνέπεια, το πρότυπο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου στην κλίμακα υδρογόνου (*hydrogen scale*) ορίζεται από την απόλυτη τιμή της διαφοράς δυναμικού που μετράται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο αποτελεί το αριστερό ηλεκτρόδιο, ενώ το δεξιό ηλεκτρόδιο του κελιού είναι το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου [53-54].

Οι τιμές των προτύπων δυναμικών των διαφόρων ηλεκτροδίων παρουσιάζονται σε πίνακες, ακολουθώντας μία συγκεκριμένη διάταξη που ορίζεται συμβατικά. Σύμφωνα με τη σύμβαση της IUPAC, τα πρότυπα δυναμικά των ηλεκτροδίων διατάσσονται σε έναν τέτοιο πίνακα από το πλέον αρνητικό προς το πλέον θετικό [54]. Η ηλεκτροδιακή σειρά που σχηματίζεται με τον τρόπο αυτό, επιτρέπει την εκτίμηση της πιθανότητας της αναγωγής ενός εν διαλύσει μετάλλου από άλλα μέταλλα. Γενικά, ένα μέταλλο ανάγεται ευκολότερα από τα μέταλλα, των οποίων τα ηλεκτροδιακά δυναμικά βρίσκονται στην ηλεκτροδιακή σειρά σε υψηλότερη θέση. Επομένως, όταν δύο ηλεκτρόδια συνδυαστούν

σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, θα συμβεί αναγωγή στο ηλεκτρόδιο που βρίσκεται χαμηλότερα στην ηλεκτροδιακή σειρά και οξείδωση σε αυτό που βρίσκεται υψηλότερα. Έτσι, τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά παρέχουν τη δυνατότητα πρόβλεψης του προτύπου δυναμικού ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτροχημικών συστημάτων με πρακτική εφαρμογή. Δεδομένου ότι τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σχετίζονται με την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια αυτών, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της αυθόρμητης κατεύθυνσης των αντιδράσεων, καθώς επίσης και για την αποτίμηση των σταθερών ισορροπίας τους [53-55].

3.3.2.4. Ηλεκτροδιακή πόλωση και υπέρταση

Η απόκλιση του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου (ή ενός κελιού) από την τιμή ισορροπίας του κατά τη διέλευση ρεύματος Faraday από αυτό, καλείται ηλεκτροδιακή πόλωση ή απλώς, πόλωση (*polarization*) [47, 49-50]. Μέτρο της έκτασης της πόλωσης αποτελεί η υπέρταση (*overpotential*), η , που εκφράζει την απόκλιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού από την τιμή ισορροπίας του (E_e) και δίνεται από τη σχέση [47, 49-50]:

$$\eta = E - E_e \quad (3.26)$$

Ανάλογα με το ηλεκτρόδιο, στο οποίο εμφανίζεται, η υπέρταση διακρίνεται σε *ανοδική* (θετική) και *καθοδική* (αρνητική) [50]. Η υπέρταση αιτιάζεται στο βραδύτερο στάδιο της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης συνολικά. Με βάση τη φύση των σταδίων μίας ηλεκτροδιακής αντίδρασης διακρίνονται διάφορα είδη υπέρτασης, τα βασικότερα εκ των οποίων είναι [49-50]:

1. *Υπέρταση μεταφοράς φορτίου* (η_{ct}) ή *ηλεκτροχημική υπέρταση* (η_e). Συνδέεται άμεσα με την ηλεκτροδιακή αντίδραση και οφείλεται στη δυσκολία μεταφοράς φορτίου που μπορεί να αφορά στη δημιουργία ιοντικών χημικών ειδών στο διάλυμα, στην εκφόρτιση ενός ιόντος στο ηλεκτρόδιο ή σε οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις που συνοδεύονται από μεταφορά φορτίου μέσω της διεπιφάνειας.
2. *Υπέρταση διάχυσης* (η_d). Συνδέεται με τις τοπικές μεταβολές της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων χημικών ειδών που συμβαίνουν κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και οφείλεται στην πεπερασμένη ταχύτητα διάχυσης των ηλεκτρενεργών ειδών.

3. Υπέρταση αντίδρασης (η_r) ή χημική υπέρταση (η_{ch}). Παρατηρείται όταν οι χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται πλησίον του ηλεκτροδίου ελέγχουν την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης.
4. Υπέρταση φάσης (η_{ph}) ή υπέρταση κρυστάλλωσης (η_c). Συμβαίνει όταν το βραδύτερο στάδιο της ηλεκτροδιακής αντίδρασης είναι η ενσωμάτωση των σχηματιζόμενων ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου (κατά την ηλεκτραπόθεση των μετάλλων) ή η απομάκρυνσή τους από αυτό.
5. Υπέρταση πόλωσης (η_w). Συνδέεται με την ωμική πώση τάσης στο ηλεκτρόδιο, ανεξάρτητα από τη διαφορά δυναμικού στον κύριο όγκο του διαλύματος και οφείλεται στο σχηματισμό ενός ανθεκτικού, λεπτού στρώματος σωματιδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

3.3.3. Κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

3.3.3.1. Ταχύτητα ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

Οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί και οφείλονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων δια μέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου - διαλύματος, διέπονται από τους Νόμους του Faraday και για τούτο, ονομάζονται «αντιδράσεις στις οποίες παρατηρούνται ρεύματα Faraday» (*Faradaic reactions*) [50]. Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών, ορίζεται όπως και στην περίπτωση των χημικών αντιδράσεων, ως η ποσότητα της ουσίας που αντέδρασε στο ηλεκτρόδιο του κελιού στη μονάδα του χρόνου (Εξίσωση 3.27) [50]. Όταν σε ένα ηλεκτρόδιο συμβαίνει μόνο μία ηλεκτροχημική αντίδραση τότε, εισάγοντας την Εξίσωση (3.6) στην Εξίσωση (3.27), προκύπτει ότι, η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής, είναι ευθέως ανάλογη του ρεύματος που διαρέει τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - διαλύματος (Εξίσωση 3.28) [47, 56].

$$v(\text{mol / sec}) = \frac{dN}{dt} \quad (3.27)$$

$$v(\text{mol / sec}) = \frac{I}{n \cdot F} \quad (3.28)$$

όπου dN : ο αριθμός των moles της ουσίας που αντέδρασε στο ηλεκτρόδιο στη μονάδα του χρόνου (dt), I : το ηλεκτροδιακό ρεύμα, n : ο αριθμός των φορτίων που μετέχουν στην αντίδραση και F : η σταθερά Faraday.

Επειδή οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις είναι ετερογενείς, η ταχύτητά τους εκφράζεται συνήθως σε μονάδες mol/sec ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου (Εξίσωση 3.29) [47].

$$v(\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{I}{n \cdot F \cdot A} = \frac{j}{n \cdot F} \quad (3.29)$$

όπου A : το εμβαδό επιφάνειας του ηλεκτροδίου και j : η πυκνότητα ρεύματος (A/cm^2).

Όταν σε ένα ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού πραγματοποιούνται ταυτόχρονα περισσότερες από μία αντιδράσεις τότε, ο λόγος του ηλεκτρικού ρεύματος που καταναλώνεται για μία συγκεκριμένη αντίδραση (I_r) προς το συνολικό ηλεκτρικό ρεύμα που διαρέει το ηλεκτρόδιο (I_{total}) καλείται απόδοση ρεύματος (*current efficiency, C.E.*) της αντίδρασης (Εξίσωση 3.30) [47]. Είναι προφανές ότι, για μία ηλεκτροδιακή αντίδραση, απόδοση ρεύματος ίση με τη μονάδα (ή 100%) σημαίνει ότι, μόνο η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

$$C.E. = \frac{I_r}{I_{\text{total}}} = \frac{Q_r}{Q_{\text{total}}} \quad (3.30)$$

Γενικά, κάθε ηλεκτροδιακή αντίδραση πραγματοποιείται ακολουθώντας μία σειρά διαδοχικών διεργασιών (σταδίων) και συνεπώς, η ταχύτητά της καθορίζεται από τις ταχύτητες των διεργασιών αυτών, ενώ ελέγχεται από την ταχύτητα της βραδύτερης από αυτές (*rate-determining step*). Οι διεργασίες που συνήθως ελέγχουν την ταχύτητα μίας ηλεκτροδιακής αντίδρασης είναι οι ακόλουθες [47, 56]:

- μεταφορά μάζας από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αντιστρόφως,
- μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, από το ηλεκτρόδιο προς τα αντιδρώντα χημικά είδη και αντιστρόφως,
- χημικές αντιδράσεις, ομογενείς ή ετερογενείς, οι οποίες συμβαίνουν στην ηλεκτρική διπλοστοιβάδα και προηγούνται ή έπονται της μεταφοράς ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε ενδιάμεσα προϊόντα και
- χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως ρόφηση ή σχηματισμός νέων φάσεων (π.χ. έκλυση αερίων ή απόθεση μετάλλων) και οδηγούν στο σχηματισμό τελικών προϊόντων.

Μεταξύ των παραπάνω διεργασιών, οι πλέον βασικές σε μιά ηλεκτροδιακή αντίδραση είναι η μεταφορά μάζας (*mass transport*) και η μεταφορά ηλεκτρονίων (*electron transfer*), οι οποίες επηρεάζουν ουσιαδώς την κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων [47, 56].

3.3.3.2. Έλεγχος της ταχύτητας από μεταφορά μάζας

Η μεταφορά μάζας, ως διεργασία των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, συνεπάγεται τη μεταφορά ιόντων ή/και μορίων από μιά περιοχή του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και εν τη απουσία ενδιάμεσων χημικών μετασχηματισμών, είναι δυνατόν να συμβεί με τους ακόλουθους τρόπους [47-48, 50, 56]:

1. *Διάχυση (diffusion)* ονομάζεται η κίνηση ενός χημικού είδους υπό την επίδραση βάρθρωσης (κλίσης) της συγκέντρωσης (χημικού δυναμικού) που λαμβάνει χώρα στην περιοχή μεταξύ της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου και κυρίου όγκου του διαλύματος, οποτεδήποτε συμβαίνει χημική μεταβολή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
2. *Ηλεκτρική αγωγή (migration)* καλείται η κίνηση των φορτισμένων χημικών ειδών υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου και συμβαίνει υπό συνθήκες βάρθρωσης του ηλεκτροδιακού δυναμικού. Παρόλο που ο τρόπος αυτός μεταφοράς μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελεί μηχανισμό κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων διά μέσου του διαλύματος, δεν θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικός για τη μεταφορά μάζας των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Η μεταφορά μάζας με αυτόν τον τρόπο, οφείλεται αποκλειστικά σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις που ασκούνται χωρίς διάκριση σε όλα τα ιόντα του διαλύματος. Συνεπώς, η ηλεκτρόλυση σε συνθήκες περίσσειας αδρανούς (*inert*) ηλεκτρολύτη, συνεπάγεται την κίνηση των ηλεκτρικών φορτίων στο διάλυμα κυρίως, μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη, ελαχιστοποιώντας τη μεταφορά των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών με ηλεκτρική αγωγή [50].
3. *Συναγωγή (convection)* ονομάζεται η κίνηση των χημικών ειδών, λόγω μηχανικών δυνάμεων που προκαλούνται στα ηλεκτρολυτικά κελιά, είτε λόγω ανάδευσης ή ροής του ηλεκτρολύτη, είτε λόγω κίνησης των ηλεκτροδίων τους. Υπό αυτές τις συνθήκες, η συναγωγή αποτελεί τον επικρατέστερο τρόπο μεταφοράς μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί. Η διεξαγωγή ηλεκτρολύσεων εν απουσία μεταφοράς μάζας λόγω συναγωγής, είναι δυνατή μόνο πειραματικά και για ελάχιστη χρονική διάρκεια (<10 sec) [48]. Με την πάροδο του χρόνου, οι χημικές μεταβολές που συμβαίνουν στην

επιφάνεια των ηλεκτροδίων προκαλούν βάρθρωση της πυκνότητας του διαλύματος με συνέπεια, τη φυσική συναγωγή (*natural convection*) των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Σε κάθε ηλεκτρολυτικό κελί, η κίνηση του διαλύματος (*fluid flow*) είναι δυνατόν να χαρακτηρίζεται από αδρανείς περιοχές (*stagnant regions*), στρωτή (*laminar*) και τυρβώδη (*turbulent*) ροή [47].

Γενικά, η μεταφορά μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί περιγράφεται επαρκώς από την Εξίσωση Nernst-Planck [47], όταν αυτή εφαρμοστεί για μονοδιάστατη κίνηση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών κατά μήκος του x -άξονα, κάθετα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (3.31)$$

όπου, $J_i(x)$: η ροή των i -χημικών ειδών ($\text{mol sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$) σε απόσταση x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, D_i : ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/sec), $\partial C_i(x)/\partial x$: η βάρθρωση συγκέντρωσης σε απόσταση x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $\partial \phi(x)/\partial x$: η βάρθρωση ηλεκτροδιακού δυναμικού στην ίδια απόσταση, z_i και C_i : το φορτίο και η συγκέντρωση των i -χημικών ειδών, αντίστοιχα και $v(x)$: η ταχύτητα (cm/sec) κίνησης στοιχειώδους όγκου του διαλύματος κατά τον x -άξονα.

3.3.3.2.1. Μεταφορά μάζας με διάχυση

Θεωρώντας ότι, η ταχύτητα της ημι-αντίδρασης:



που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού ελέγχεται μόνο από μεταφορά μάζας με διάχυση (η μεταφορά μάζας λόγω ηλεκτρικής αγωγής και συναγωγής θεωρείται αμελητέα) τότε, εξισώνοντας στην Εξίσωση (3.31) τη ροή των ηλεκτρικών φορτίων με τη ροή των χημικών ειδών O και R, προκύπτουν οι Εξισώσεις (3.33) και (3.34), αντίστοιχα, οι οποίες συνδέουν το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο με τις χημικές μεταβολές που συμβαίνουν σε αυτό [47-48].

$$\frac{I}{nFA_C} = D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.33)$$

$$\frac{I}{nFA_A} = D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.34)$$

όπου, A_C και A_A : οι επιφάνειες καθόδου και ανόδου, αντίστοιχα, C_O και C_R : οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών O και R, αντίστοιχα, D_O και D_R : οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης και x : η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Θεωρώντας, κατά σύμβαση, το ρεύμα που διαρέει το ηλεκτρόδιο της καθόδου σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί θετικό τότε, οι Εξισώσεις (3.33) και (3.34) προσεγγίζονται από στις Εξισώσεις (3.35) και (3.36), αντίστοιχα [47-48].

$$\frac{I}{nFA_C} = k_O (C_O^\infty - C_O^0) \quad (3.35)$$

$$\frac{I}{nFA_A} = k_R (C_R^0 - C_R^\infty) \quad (3.36)$$

όπου, C_O^0 και C_O^∞ : οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών O στην επιφάνεια της καθόδου και στον κύριο όγκο του διαλύματος, αντίστοιχα, C_R^0 και C_R^∞ : οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών R στην επιφάνεια της ανόδου και στον κύριο όγκο του διαλύματος, αντίστοιχα και k_O και k_R : οι συντελεστές μεταφοράς μάζας (*mass transfer coefficients*) των χημικών ειδών O και R, αντίστοιχα.

Από την Εξίσωση (3.35) καθίσταται σαφές ότι, σε μία αναγωγική αντίδραση, όπως αυτή που περιγράφει η Εξίσωση (3.32) προς τη δεξιά κατεύθυνση, επιτυγχάνεται μέγιστη ταχύτητα μεταφοράς μάζας όταν $C_O^0 \ll C_O^\infty$, δηλαδή όταν $C_O^\infty - C_O^0 \cong C_O^\infty$. Το ρεύμα που διαρέει το ηλεκτρόδιο υπό αυτές τις συνθήκες, καλείται καθοδικό οριακό ρεύμα (*limiting current*) διάχυσης [47-48] και ορίζεται ως:

$$I_L = nFA_C k_O C_O^\infty \quad (3.37)$$

Αντίστοιχα, όταν σε μία οξειδωτική αντίδραση παρατηρείται μέγιστη ταχύτητα μεταφοράς μάζας, το ρεύμα που διαρέει το ηλεκτρόδιο παίρνει την οριακή τιμή (ανοδικό οριακό ρεύμα διάχυσης) που δίνεται από τη σχέση [47-48]:

$$I_L = -nFA_A k_R C_R^\infty \quad (3.38)$$

Συνδιάζοντας τις Εξισώσεις (3.35) και (3.37), προκύπτει η Εξίσωση (3.39), σύμφωνα με την οποία, η συγκέντρωση των χημικών ειδών O στην επιφάνεια της καθόδου είναι

γραμμικώς ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει την κάθοδο, ενώ γίνεται μέγιστη (C_O^∞), όταν $I = 0$ και αμελητέα, όταν $I = I_L$. Αντίστοιχα, για τη συγκέντρωση των χημικών ειδών R στην επιφάνεια της ανόδου, ισχύει η Εξίσωση (3.40) που προκύπτει από το συνδιασμό των Εξισώσεων (3.36) και (3.38).

$$C_O^0 = \frac{I_L - I}{nk_O F A_C} \quad (3.39)$$

$$C_R^0 = \frac{I - I_L}{nk_R F A_A} \quad (3.40)$$

Υποθέτοντας ότι, σε μιά αναγωγική αντίδραση (Εξίσωση (3.32) προς τη δεξιά κατεύθυνση), η μεταφορά φορτίου είναι ταχύτατη τότε, οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών O και R στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, C_O^0 και C_R^0 , αντίστοιχα, θεωρούνται ίσες με τις συγκεντρώσεις τους σε κατάσταση ισορροπίας, όπως καθορίζονται από την Εξίσωση Nernst (Εξίσωση 3.23) [47]. Ειδικότερα, όταν η αναγωγική αντίδραση οδηγεί σε καθοδική απόθεση ενός μετάλλου R ($\alpha_R = 1$) τότε, εισάγοντας την Εξίσωση (3.39) στην Εξίσωση Nernst, προκύπτει η ακόλουθη σχέση [47]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_O^\infty + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_L - I}{I_L} \right) \quad (3.41)$$

Η Εξίσωση (3.41) συνδέει, πλέον των μεγεθών της Εξίσωσης Nernst, το καθοδικό δυναμικό της ηλεκτρολυτικής απόθεσης ενός μετάλλου με την ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης (καθοδικό ρεύμα), όταν η αντίδραση ελέγχεται από μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης.

3.3.3.2.2. Μεταφορά μάζας με συναγωγή

Η μεταφορά μάζας με συναγωγή στις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις μελετήθηκε ιδιαίτερα από τον Nernst, ο οποίος ανέπτυξε το μοντέλο της στοιβάδας διάχυσης Nernst (*Nernst diffusion-layer*) για να ερμηνεύσει την κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων υπό αυτές τις συνθήκες μεταφοράς μάζας [49, 57]. Το μοντέλο αυτό, υποθέτει ότι πλησίον της επιφάνειας του ηλεκτροδίου απαντάται μιά στοιβάδα διάχυσης, εντός της οποίας η κίνηση του διαλύματος είναι μηδενική και η μεταφορά μάζας θεωρείται ότι συμβαίνει αποκλειστικά με διάχυση. Εκτός της στοιβάδας αυτής, η μεταφορά μάζας με διάχυση θεωρείται αμελητέα και συνεπώς, λόγω της ισχυρής κίνησης του διαλύματος, η

συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών διατηρείται σταθερή και ίση με τη συγκέντρωσή τους στον κύριο όγκο του διαλύματος. Η ταχύτητα με την οποία κινείται το διάλυμα (ανάδευση διαλύματος ή κίνηση ηλεκτροδίων) σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί καθορίζει το πάχος δ_N της στοιβάδας διάχυσης Nernst.

Για τη μεταφορά μάζας εντός της στοιβάδας διάχυσης Nernst ισχύουν όσα έχουν αναφερθεί στην Ενότητα 3.3.3.2.1. Θεωρώντας ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης των χημικών ειδών εντός της στοιβάδας αυτής σε συνάρτηση με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο είναι γραμμική, τότε για τη ημι-αντίδραση αναγωγής που περιγράφει η Εξίσωση (3.32) προς τη δεξιά κατεύθυνση, η ταχύτητα στη στοιβάδα διάχυσης Nernst των χημικών ειδών O (που ανάγονται) δίνεται από τη σχέση [57]:

$$\frac{I}{nFA_C} = D_O \frac{(C_O^\infty - C_O^0)}{\delta_O} \quad (3.42)$$

όπου, δ_O : το πάχος της στοιβάδας διάχυσης των χημικών ειδών O.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση (3.35), καθίσταται φανερό ότι, ο λόγος D_O / δ_O στην Εξίσωση (3.42) αποτελεί το συντελεστή μεταφοράς μάζας των χημικών ειδών O, ο οποίος μετασχηματίζει ανάλογα όλες τις εξισώσεις που αναφέρονται στην προηγούμενη παράγραφο 3.3.3.2.1, για τη μεταφορά μάζας με διάχυση.

3.3.3.3. Έλεγχος της ταχύτητας από μεταφορά φορτίου

Όταν μιά ηλεκτροδιακή αντίδραση ελέγχεται από την ετερογενή μεταφορά φορτίου (*charge transfer*) στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη τότε, η ταχύτητά της μπορεί να θεωρηθεί εξίσωση πρώτου βαθμού (*first order reaction*), ως προς τη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [58]. Υποθέτοντας επιπλέον ότι, η ταχύτητα μεταφοράς των φορτισμένων χημικών ειδών από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι τόσο υψηλή ώστε, η συγκέντρωσή τους στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - διαλύματος να είναι ίση με αυτήν στον κύριο όγκο του διαλύματος (η μεταφορά μάζας δεν ελέγχει την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης) τότε, η ταχύτητα μιάς αναγωγικής αντίδρασης (v_C), όπως αυτή που περιγράφει η Εξίσωση (3.32) προς τη δεξιά κατεύθυνση, δίνεται από την Εξίσωση (3.43), ενώ η ταχύτητα μιάς οξειδωτικής αντίδρασης (v_A), όπως αυτή που περιγράφει η

Εξίσωση (3.32) προς την αριστερή κατεύθυνση, από την Εξίσωση (3.44). Σημειώνεται ότι, η ένταση ρεύματος του καθοδικού ηλεκτροδίου είναι ανάλογη της ταχύτητας της καθοδικής αντίδρασης (Εξίσωση 3.43) και αντίστοιχα, η ένταση ρεύματος του ανοδικού ηλεκτροδίου, είναι ανάλογη της ταχύτητας της ανοδικής αντίδρασης (Εξίσωση 3.44).

$$v_C (m/sec) = k_C C_O^\infty = \frac{I_C}{nFA_C} \quad (3.43)$$

$$v_A (m/sec) = k_A C_R^\infty = \frac{I_A}{nFA_A} \quad (3.44)$$

όπου, k_C και k_A : οι σταθερές ταχύτητας της καθοδικής και της ανοδικής αντίδρασης, αντίστοιχα και I_C και I_A : το καθοδικό και ανοδικό ρεύμα, αντίστοιχα.

Επειδή οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις είναι ετερογενείς, η σταθερά της ταχύτητάς τους εξαρτάται από τη διαφορά δυναμικού πλησίον της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία επιδρά στην κίνηση των ηλεκτρονίων και συνεπώς, από το ηλεκτροδιακό δυναμικό. Οι Εξισώσεις (3.45) και (3.46) αποδίδουν τη σταθερά της ταχύτητας καθοδικών και ανοδικών αντιδράσεων, αντίστοιχα [48, 58].

$$k_C = k_C^0 e^{-a_C n f (E - E^0)} \quad (3.45)$$

$$k_A = k_A^0 e^{a_A n f (E - E^0)} \quad (3.46)$$

όπου, k_C^0 και k_A^0 : οι απόλυτες σταθερές της ταχύτητας (όταν $E = E^0$) της καθοδικής και ανοδικής αντίδρασης, αντίστοιχα, a_C και a_A : ο καθοδικός και ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, αντίστοιχα και $f = \frac{F}{RT}$.

Δεδομένου ότι, το ρεύμα που διαρέει ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι ίσο με το αλγεβρικό άθροισμα του καθοδικού και του ανοδικού ρεύματος τότε, συνδιάζοντας τις Εξισώσεις (3.43) - (3.46), προκύπτει η Εξίσωση (3.47), η οποία συνδέει ουσιαστικά, την ταχύτητα της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης που συμβαίνει σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί με το δυναμικό του κελιού [58].

$$I = I_C - I_A = nFA_C k_C^0 C_O^\infty e^{-a_C n f (E - E^0)} - nFA_A k_A^0 C_R^\infty e^{a_A n f (E - E^0)} \quad (3.47)$$

Υπό συνθήκες ισορροπίας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί ($E = E_e$), το καθοδικό ρεύμα είναι ίσο με το ανοδικό (δεν παρατηρείται ροή ρεύματος στο κελί) και συνεπώς, ισχύει η ακόλουθη σχέση [48, 58]:

$$I_0 = nFA_C k_c^o C_O^\infty e^{-a_c n f (E_e - E^0)} = nFA_A k_a^o C_R^\infty e^{a_a n f (E_e - E^0)} \quad (3.48)$$

Το ρεύμα I_0 ονομάζεται *ρεύμα ανταλλαγής (exchange current)* της ηλεκτροχημικής αντίδρασης [48, 58] και αποτελεί βασικό μέγεθος της κινητικής της μεταφοράς φορτίου. Εξαρτάται δε, από τη φύση του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ουσιών στο διάλυμα [58].

Εισάγοντας στην Εξίσωση (3.47) τον όρο της υπέρτασης η (Εξίσωση 3.26) και λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση (3.48), προκύπτει η Εξίσωση (3.49) που είναι ευρέως γνωστή ως *Εξίσωση Butler-Volmer* και αποτελεί τη βασικότερη εξίσωση της κινητικής των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, υπό τον έλεγχο μεταφοράς φορτίου [48, 51, 58]:

$$I = I_0 (e^{-a_c n f \eta} - e^{a_A n f \eta}) \quad (3.49)$$

Η Εξίσωση Butler-Volmer επιτρέπει το σχεδιασμό καμπυλών ρεύματος - υπέρτασης ($I - \eta$ curves) που οδηγούν σε χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων και για την αντιστρεπτότητα των ηλεκτροχημικών συστημάτων [58].

Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.49), το ρεύμα που διαρέει ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνάρτηση: (α) του ρεύματος ανταλλαγής, (β) της υπέρτασης που αναπτύσσεται στο κελί και (γ) των συντελεστών μεταφοράς a_C και a_A , οι οποίοι δε θεωρούνται ανεξάρτητες μεταβλητές, αλλά συνδέονται με τη σχέση [48]:

$$a_C + a_A = 1 \quad (3.50)$$

Σε συνθήκες ισορροπίας, θεωρείται ότι: $a_C \cong a_A \cong 0,5$ [48].

3.3.3.3.1. Οριακές μορφές της Εξίσωσης Butler-Volmer

1. Όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας τότε, η υπέρταση είναι μηδενική και η Εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην Εξίσωση Nernst (Εξίσωση 3.23). Στην περίπτωση αυτή, το ρεύμα ανταλλαγής είναι ιδιαίτερα υψηλό, οδηγώντας σε μεγάλες ταχύτητες μεταφοράς φορτίου. Τέτοιου είδους συστήματα ονομάζονται αντιστρεπτά (*reversible*) συστήματα ή συστήματα Nernst (*nernstian systems*) [58].

2. Όταν το σύστημα απομακρύνεται ελάχιστα από την κατάσταση ισορροπίας του τότε, επειδή η τιμή της εκθετικής συνάρτησης $f(x) = e^x$ για μικρές τιμές της παραμέτρου x προσεγγίζεται από τον όρο $(1+x)$ για αρκετά μικρές τιμές της υπέρτασης η ($< 10\text{mV}$), η Εξίσωση (3.49) μετασχηματίζεται ως ακολούθως [58]:

$$I = I_0(-nf\eta) \quad (3.51)$$

Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.51), σε μία περιορισμένη περιοχή δυναμικών πλησίον του δυναμικού ισορροπίας, το ρεύμα που διαρέει ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι γραμμικώς ανάλογο της υπέρτασης του κελιού. Ο λόγος $(-\eta/I)$ καλείται *αντίσταση μεταφοράς φορτίου* (*charge transfer resistance*), R_{ct} και ορίζεται ως εξής [51, 58]:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFI_0} \quad (3.52)$$

Από την Εξίσωση (3.52) γίνεται αντιληπτό ότι, υψηλές τιμές ρεύματος ανταλλαγής σε ένα κελί, συνεπάγονται μηδενική αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Καθώς ελαττώνεται η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου αυξάνεται και η κινητική των αντιδράσεων του κελιού ελέγχεται από μεταφορά φορτίου.

3. Όταν το σύστημα απομακρύνεται πολύ από την κατάσταση ισορροπίας του, τότε διαρέεται από εξαιρετικά υψηλά ρεύματα. Για πολύ αρνητικές τιμές υπέρτασης, το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται ραγδαία, ενώ το ανοδικό μειώνεται και καθίσταται πολύ σύντομα ασήμαντο ($I_c \gg I_a$). Σε αυτή την περίπτωση, ο δεύτερος όρος της Εξίσωσης Butler-Volmer θεωρείται αμελητέος, συγκριτικά με τον πρώτο και συνεπώς, η Εξίσωση (3.49) μετασχηματίζεται ως εξής [48]:

$$I = I_0(e^{-a_c n f \eta}) \quad \text{ή} \quad \eta = \frac{2,3RT}{a_c n F} \log I_0 - \frac{2,3RT}{a_c n F} \log I \quad (3.53)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση Tafel [48, 50-51, 58]:

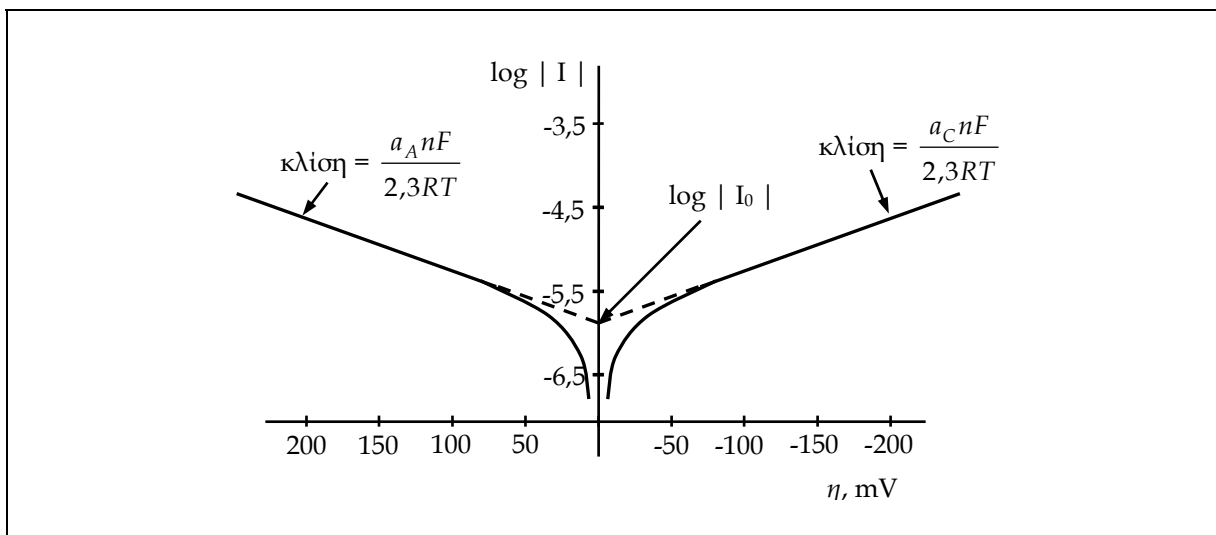
$$\eta = a + bI \quad (3.54)$$

είναι προφανές ότι όροι $\frac{2,3RT}{a_c n F} \log I_0$ και $-\frac{2,3RT}{a_c n F}$ στην Εξίσωση (3.53) παρέχουν τις τιμές των εμπειρικών όρων a και b , αντίστοιχα, της Εξίσωσης Tafel. Για το λόγο αυτό, η Εξίσωση (3.53) είναι γνωστή ως καθοδική Εξίσωση Tafel (*cathodic Tafel equation*) [51,

58]. Αντίστοιχα, για πολύ θετικές τιμές υπέρτασης, όπου $I_a \gg I_c$, ο πρώτος όρος της Εξίσωσης Butler-Volmer μπορεί να παραληφθεί και συνεπώς, η Εξίσωση (3.49) οδηγεί έπειτα από κατάλληλους μετασχηματισμούς, στην Εξίσωση (3.55), η οποία είναι γνωστή ως ανοδική Εξίσωση Tafel (*anodic Tafel equation*) [51, 58]:

$$I = -I_0(e^{a_A n f \eta}) \quad \text{ή} \quad \eta = \frac{2,3RT}{a_A n F} \log I - \frac{2,3RT}{a_A n F} \log I_0 \quad (3.55)$$

Οι Εξισώσεις Tafel, ανοδική και καθοδική, επιτρέπουν τον προσδιορισμό των πλέον βασικών κινητικών παραμέτρων της μεταφοράς φορτίου, δηλαδή των συντελεστών μεταφοράς και του ρεύματος ανταλλαγής, από πειραματικά δεδομένα ρεύματος - δυναμικού (Σχήμα 3.4) [58].



Σχήμα 3.4. Τυπικές καμπύλες Tafel για ανοδική και καθοδική δράση ($n = 1$, $a_C = a_A = 0,5$, $T = 298$ K και $j_0 = 10^{-6}$ A/cm²).

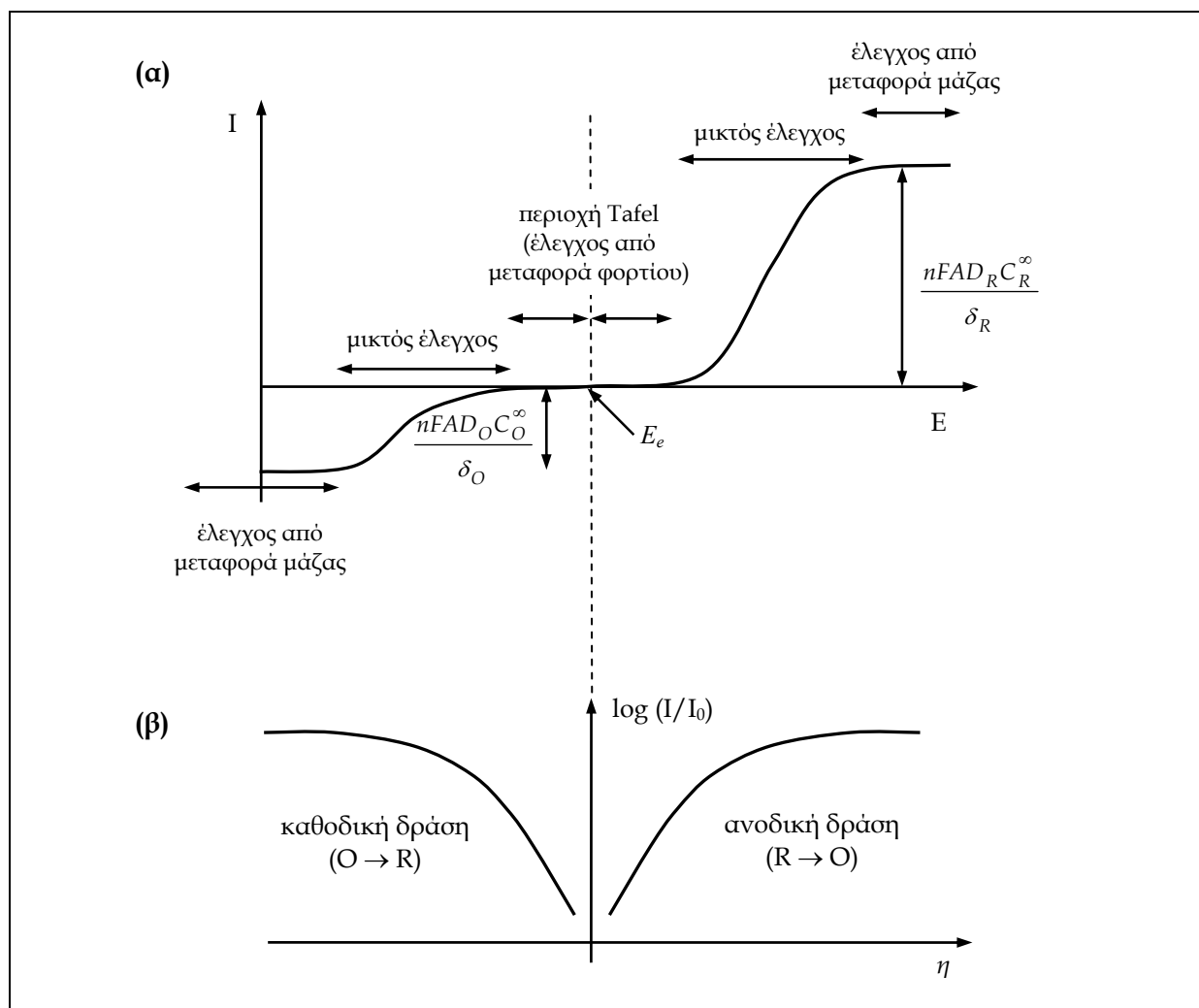
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4, η απόλυτη τιμή του ρεύματος ($\log |I|$) και των δύο αντιδράσεων ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά ως προς την υπέρταση, μέχρι η απόλυτη τιμή της υπέρτασης να προσεγγίσει το μηδέν, όπου η αντίστοιχη δράση κάθε ηλεκτροδιακής αντίδρασης παύει να είναι αμελητέα. Η κλίση των ευθειών που αντιστοιχούν στην καθοδική και ανοδική αντίδραση προσδιορίζουν το συντελεστή της ταχύτητας της αντίστοιχης αντίδρασης, ενώ το σημείο τομής της προέκτασης των δύο αυτών ευθειών με τον άξονα x παρέχει την τιμή του ρεύματος ανταλλαγής [58].

3.3.3.4. Αλληλεπίδραση μεταφοράς μάζας και μεταφοράς φορτίου - μικτός έλεγχος της ταχύτητας

Στην πράξη, συμβαίνει συχνά η ταχύτητα μιάς ηλεκτροχημικής αντίδρασης να ελέγχεται τόσο από μεταφορά μάζας, όσο και από μεταφορά φορτίου [48, 50]. Στην περίπτωση αυτή, η σχέση που συνδέει το ρεύμα με την υπέρταση δίνεται από την Εξίσωση (3.56), η γραφική παράσταση της οποίας απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5 [48].

$$I = I_0 \left[\left(1 - \frac{I}{I_L^C} \right) e^{-a_C n f \eta} - \left(1 - \frac{I}{I_L^A} \right) e^{a_A n f \eta} \right] \quad (3.56)$$

όπου, I_0 : το ρεύμα ανταλλαγής (μεταφορά φορτίου) και I_L^C και I_L^A : το οριακό ρεύμα καθόδου και ανόδου, αντίστοιχα (μεταφορά μάζας).



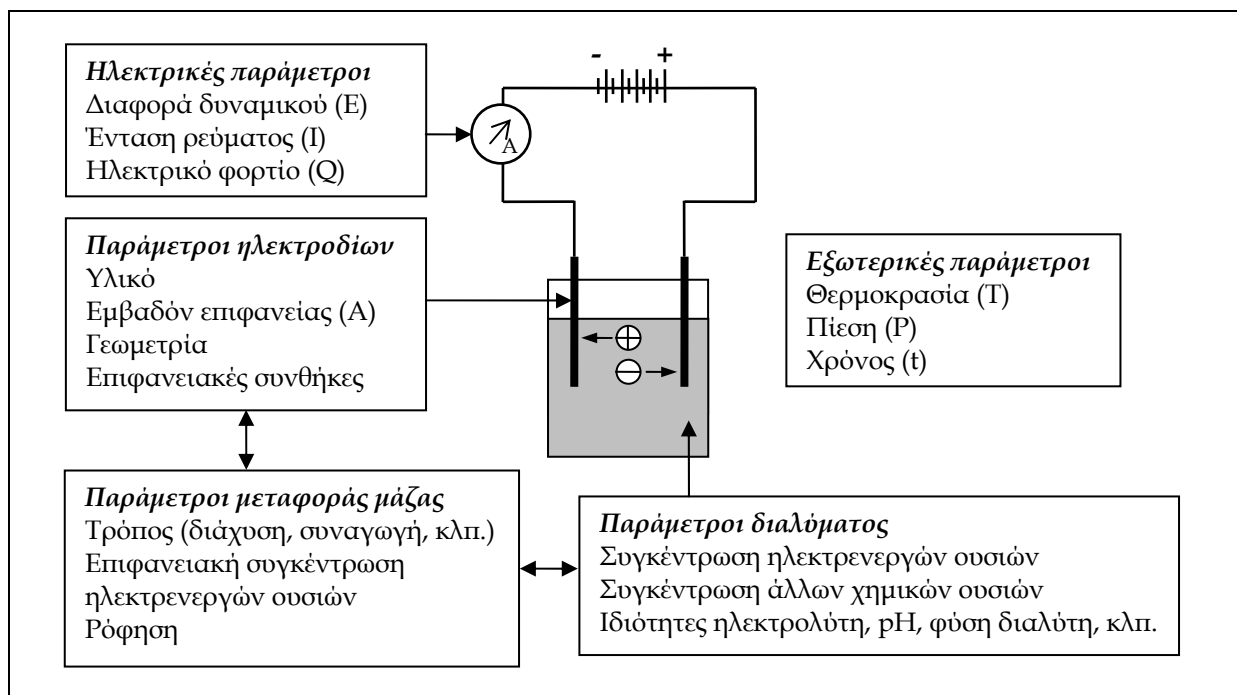
Σχήμα 3.5. (α) Πλήρους καμπύλη $I-E$ και (β) καμπύλη $\log(I/I_0) - \eta$ της αντίδρασης $O + ne^- \rightleftharpoons R$, όταν το διάλυμα περιέχει $C_R^\infty = 3C_O^\infty$.

Για ιδιαίτερα χαμηλές τιμές υπέρτασης, χρησιμοποιείται ο γραμμικός μετασχηματισμός της Εξίσωσης (3.56) [48]:

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_L^C} - \frac{1}{I_L^A} \right) I \quad (3.57)$$

3.4. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Οι βασικές παράμετροι, οι οποίες επιδρούν ουσιωδώς στη θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη διεξαγωγή ηλεκτρολύσεων στα ηλεκτρολυτικά κελιά, συνοψίζονται παραστατικά στο Σχήμα 3.6 [47].



Σχήμα 3.6. Παράμετροι ηλεκτρόλυσης.

Μεταξύ των παραμέτρων αυτών, εκείνες που λαμβάνονται συνήθως υπ' όψιν κατά τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρόλυσης σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι οι ακόλουθες [59]:

3.4.1. Ηλεκτροδιακό δυναμικό

Το ηλεκτροδιακό δυναμικό καθορίζει τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που είναι δυνατόν να συμβούν στο ηλεκτρόδιο, καθώς επίσης και την ταχύτητά τους, δηλαδή την πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου. Σε αρκετές περιπτώσεις, είναι η βασικότερη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση ρεύματος, την απόδοση όγκου-χρόνου και την ποιότητα των προϊόντων της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

3.4.2. Υλικό και δομή ηλεκτροδίων

Το υλικό των ηλεκτροδίων ενός ηλεκτρολυτικού κελιού θα πρέπει να είναι απολύτως σταθερό στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη και να επιτρέπει τη διεξαγωγή της επιθυμητής

ηλεκτροχημικής αντίδρασης με τη μεγαλύτερη δυνατή απόδοση ρεύματος και την μικρότερη δυνατή υπέρταση. Στην πραγματικότητα, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει ποτέ, αφού ακόμα και εκείνα τα ηλεκτρόδια που αποκαλούνται «αδρανή» (*inert*) υπόκεινται σε διάβρωση και φυσική φθορά που περιορίζουν τη διάρκεια ζωής τους, ενώ συνήθως, χαρακτηρίζονται από υπερτάσεις αρκετών εκατοντάδων mV. Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί ουσιαστική πρόοδος προς την ανάπτυξη ηλεκτροδίων με βελτιωμένες ιδιότητες που κατασκευάζονται με επικάλυψη ενεργών υλικών σε χαμηλού κόστους αδρανή υποστρώματα (χάλυβας για καθόδους, τιτάνιο και άνθρακας για ανόδους). Τα ηλεκτρόδια αυτά, παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη πραγματική επιφάνεια (*real-surface area*) λόγω μικρο-εκτράχυνσης (*micro-roughness*), ενώ η επιφανειακή δομή τους (μέγεθος κρυστάλλων) επιτρέπει την αύξηση της δραστηριότητάς τους. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα πλέον συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατασκευή ανόδων και καθόδων ηλεκτρολυτικών κελιών [59].

Πίνακας 3.1. Συνήθη υλικά ηλεκτροδίων.

Κάθodos	Ανοδος
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti (Pt/Nb, Pt/Ta)
Γραφίτης και άλλες μορφές C που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία με διάφορα ανόργανα υλικά για να τροποποιηθεί το πορώδες, η πυκνότητα, η αντίσταση στη διάβρωση και η διαβρεξιμότητά τους	Γραφίτης και άλλες μορφές C PbO ₂ σε όξινα-θειικά διαλύματα PbO ₂ σε Ni, Nb ή C
Χάλυβες και Ανοξειδωτοι χάλυβες	Ni σε αλκαλικά διαλύματα
Χάλυβες επικαλυμμένοι με υλικά χαμηλής H ₂ -υπέρτασης, π.χ. Ni, Ni/Al, Ni/Zn	Ανοδοι σταθερών διαστάσεων (DSA), π.χ. μίγμα οξειδίων Ru-Ti σε Ti για Cl ₂ και IrO ₂ σε Ti για O ₂
Ειδικά κράματα (hastelloys) Ni-Mo-Fe, Ni-Mo-Cr	Μαγνητίτης, Fe _{3-x} O ₄
TiO _x	Αγώγιμα κεραμικά, π.χ. Ti ₄ O ₇

Το σχήμα και η μορφή των ηλεκτροδίων επιλέγονται έτσι ώστε, να καλύπτουν τις ανάγκες των διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, καθώς επίσης και τη γεωμετρία των ειδικά σχεδιασμένων ηλεκτρολυτικών κελιών. Τα πιο συνηθισμένα ηλεκτρόδια είναι επίπεδα φύλλα μετάλλου με τη μορφή πλέγματος (*mesh*), διάτρητου (*perforated*) ή τεταμένου (*expanded*), προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η δραστηρική επιφάνειά τους, να ελαχιστοποιηθεί το βάρος τους, να μειωθεί το κόστος τους και να

προαχθεί η έκλυση των αερίων προϊόντων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων [59-60]. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται κυλινδρικά ή σφαιρικά ηλεκτρόδια, τα οποία, εκτός από την αυξημένη δραστική επιφάνεια που παρέχουν, προάγουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί [59-60]. Τα πλέον συνήθη σφαιρικά ηλεκτρόδια είναι τα ηλεκτρόδια κλίνης σωματιδίων (*particulate-bed electrodes*).

3.4.3. Συγκέντρωση ηλεκτρενεργών χημικών ειδών

Η συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών (*electroactive species*) αποτελεί την πλέον βασική παράμετρο για τον καθορισμό της μέγιστης δυνατής πυκνότητα ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, επιδρώντας ουσιωδώς, στη βελτιστοποίηση της απόδοσης όγκου-χρόνου του κελιού [59]. Η πυκνότητα ρεύματος ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών και για το λόγο αυτό, στα περισσότερα συστήματα ηλεκτρόλυσης, επιδιώκεται η λειτουργία τους υπό συνθήκες μέγιστης συγκέντρωσης ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Η συγκέντρωση αυτή, προσδιορίζεται συνήθως από τη διαλυτότητα των χημικών ειδών, το κόστος της διεργασίας και τις απαιτήσεις πιθανών διεργασιών που προηγούνται της ηλεκτρόλυσης.

3.4.4. Μέσο ηλεκτρόλυσης

Τα υδατικά διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών αποτελούν αναμφίβολα κυρίαρχη επιλογή μέσων ηλεκτρόλυσης σε βιομηχανικές εφαρμογές, με δεύτερη, αυτή των τηγμάτων διαφόρων αλάτων, όταν η χρήση τους επιβάλλεται για τη διεργασία. Οι ιδιότητες του μέσου ηλεκτρόλυσης καθορίζονται κυρίως, από το διαλύτη, το pH και τον ηλεκτρολύτη και κατά περίπτωση, από τα μέσα συμπλοκοποίησης και τις διάφορες χημικές ουσίες που προσθέτονται στο διάλυμα για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας.

Παρόλο που τις τελευταίες δεκαετίες διενεργείται εκτεταμένη έρευνα για τη χρήση διαλυτών εκτός του νερού στη διεργασία της ηλεκτρόλυσης, η βιομηχανική εφαρμογή τέτοιων διαλυτών είναι περιορισμένη, κυρίως λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν σε σχέση με το νερό, καθώς επίσης και των αμφιβολιών που αφορούν στη σταθερότητά τους, σε βάθος χρόνου. Ωστόσο, ορισμένα ερευνητικά αποτελέσματα για τη χρήση οργανικών διαλυτών είναι εντυπωσιακά και για το λόγο αυτό, δημιουργείται στις μέρες μας έντονο και συνεχές ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και εφαρμογή

ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων που θα λειτουργούν με μη-υδατικούς διαλύτες [59].

3.4.5. Θερμοκρασία και πίεση

Γενικά, η ηλεκτρόλυση διεξάγεται υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η εφαρμογή υψηλής ή χαμηλής πίεσης κατά την ηλεκτρόλυση, απαιτεί τη χρήση κατάλληλων ηλεκτροχημικών κελιών. Στην πράξη, η πραγματοποίηση ηλεκτρολύσεων σε πίεση πολύ υψηλότερη της ατμοσφαιρικής περιορίζεται σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται ειδικοί ηλεκτρολύτες και ειδικά συστήματα (*battery systems*). Συνήθως, η εφαρμογή αυξημένης πίεσης είναι επιθυμητή όταν στην ηλεκτρόλυση χρησιμοποιούνται πτητικοί διαλύτες, έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες του διαλύτη που συνεπάγονται αύξηση κόστους, αλλά και προβλήματα υγιεινής και ασφάλειας της διεργασίας.

Σε αντίθεση, η θερμοκρασία είναι μιά παράμετρος που λαμβάνεται ιδιαίτερα υπ' όψιν κατά την ηλεκτρόλυση. Η λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, επιδρά θετικά στην κινητική όλων των σταδίων της διεργασίας. Ο συντελεστής διάχυσης, το ρεύμα ανταλλαγής και η ταχύτητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί αυξάνονται γενικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση του συντελεστή διάχυσης (σε συνδυασμό με τη μείωση του συντελεστή ιξώδους, στην περίπτωση ηλεκτρολυτών που είναι τήγματα αλάτων), προάγει επίσης την ταχύτητα μεταφοράς μάζας.

Σε ορισμένες περιπτώσεις που απαιτείται η διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης υπό συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος, είναι απαραίτητη η ψύξη του ηλεκτρολυτικού κελιού, δεδομένου ότι η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από αυτό προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, λόγω εμφάνισης του φαινομένου Joule. Επιπλέον, η ψύξη του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ουσιαστική, όταν πρόκειται για πτητικούς ηλεκτρολύτες ή θερμοκρασιακά ασταθή αντιδραστήρια / προϊόντα.

3.4.6. Συνθήκες μεταφοράς μάζας

Οι συνθήκες μεταφοράς μάζας (*mass transport regimes*) που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές διαδικασίες ποικίλουν, από συνθήκες φυσικής συναγωγής και διάχυσης σε στατικούς ηλεκτρολύτες, μέχρι συνθήκες που δημιουργούνται από την ταχύτερη ανάδευση του ηλεκτρολύτη ή τη έντονη κίνηση των ηλεκτροδίων. Η αύξηση της

ταχύτητας μεταφοράς μάζας σε ένα κελί, συνεπάγεται μεγαλύτερη ομοιομορφία συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην περιοχή διεξαγωγής των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, πλησίον της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, ευνοώντας την αύξηση της πυκνότητας του ηλεκτροδιακού ρεύματος σε κάθε εφαρμοζόμενο δυναμικό. Ωστόσο, όλα τα συστήματα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη ή κίνησης των ηλεκτροδίων σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, συνεπάγονται αύξηση του κόστους της διεργασίας, ενώ στα κελιά μη-διαχωριζόμενων χώρων (*undivided cells*), είναι δυνατόν να προκαλέσουν ουσιαστικά προβλήματα, λόγω της αλληλεπίδρασης των προϊόντων των ανοδικών και καθοδικών δράσεων (π.χ. στην ηλεκτρόλυση αλουμινίου).

3.4.7. Σχεδιασμός κελιού

Ο σχεδιασμός ενός ηλεκτρολυτικού κελιού αφορά ουσιαστικά, στον προσδιορισμό των συνθηκών λειτουργίας του και συνεπώς, επηρεάζει όλα τα χαρακτηριστικά μεγέθη που ελέγχουν την απόδοση της ηλεκτρόλυσης (Ενότητα 3.5), αποτελώντας ίσως την πλέον βασική παράμετρο της. Μεταξύ των κυριότερων παραγόντων που λαμβάνονται υπ' όψιν κατά το σχεδιασμό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού περιλαμβάνονται η ύπαρξη ή απουσία διαχωριζόμενων χώρων (ανοδικού και καθοδικού), καθώς επίσης και το υλικό διαχωρισμού (πορώδες διάφραγμα ή επλεκτική ιοντική μεμβράνη), οι συνθήκες μεταφοράς μάζας, το σχήμα, το υλικό και η διάταξη των ηλεκτροδίων (κατά συνέπεια, η απόσταση μεταξύ ανόδου - καθόδου και η κατανομή δυναμικού και ρεύματος στα ηλεκτρόδια) και τέλος, το υλικό κατασκευής του κελιού. Περισσότερες λεπτομέρειες για την παράμετρο αυτή, δίνονται στην Ενότητα 3.6 που ακολουθεί.

3.5. ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ

Η δυνατότητα εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης σε βιομηχανική κλίμακα αποτιμάται σύμφωνα με την απόδοσή της, η οποία ελέγχεται βάσει διαφόρων κριτηρίων. Πρόκειται ουσιαστικά, για χαρακτηριστικά μεγέθη που αναφέρονται στη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού και επηρεάζονται άμεσα από τις διάφορες παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης. Συχνά, η μεταβολή μιάς παραμέτρου είναι δυνατόν να βελτιώσει ένα κριτήριο απόδοσής της ηλεκτρόλυσης και παράλληλα, να επηρεάσει αρνητικά κάποιο άλλο. Συνεπώς, στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης λαμβάνονται υπ' όψιν διαφορετικά κριτήρια για τον έλεγχο της απόδοσής της.

Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφονται συνοπτικά, τα σημαντικότερα κριτήρια ελέγχου που λαμβάνονται υπ' όψιν κατά τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, κυρίως όσον αφορά στην ανάκτηση μετάλλων. Επιπλέον των κριτηρίων αυτών, θεωρούνται πρωταρχικής σημασίας και λαμβάνονται ιδιαίτερα υπ' όψιν, σε κάθε περίπτωση: (α) το κόστος και η διάρκεια ζωής του ηλεκτρολυτικού κελιού, (β) η ποιότητα και η μορφή των προϊόντων της διεργασίας και (γ) η ευκολία και η ασφάλεια κατά τη λειτουργία του κελιού.

3.5.1. Κλάσμα μετατροπής (*fractional conversion*, X_A)

Πρόκειται ουσιαστικά, για το κλάσμα του αντιδρώντος που καταναλώνεται κατά την ηλεκτρόλυση [59, 61]:

$$X_A = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - (m_t / m_0) \quad (3.58)$$

όπου, m_0 : η αρχική ποσότητα αντιδρώντος στο διάλυμα ηλεκτρόλυσης και m_t : η ποσότητα αντιδρώντος τη χρονική στιγμή t .

Όταν ο όγκος του ηλεκτρολύτη (V) παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, τότε οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος αρχικά, $C_0 = m_0 / V$ και σε χρόνο t , $C_t = m_t / V$, μετασχηματίζουν την Εξίσωση (3.58) ως ακολούθως [59]:

$$X_A = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - (C_t / C_0) \quad (3.59)$$

Δεδομένου ότι η ηλεκτρόλυση είναι μιά ετερογενής διεργασία, το κλάσμα μετατροπής εξαρτάται από το λόγο της ενεργής επιφάνειας της καθόδου προς τον όγκο του κελιού, καθώς επίσης και από την ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη [59]. Συνεπώς, η απόδοση της ηλεκτρόλυσης βελτιώνεται με την αύξηση της επιφάνειας της καθόδου ανά μονάδα όγκου του κελιού.

Στην περίπτωση της ηλεκτρανάκτησης μετάλλων, το κλάσμα μετατροπής ονομάζεται *κλάσμα ανάκτησης* και εκφράζεται συνήθως σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) [61].

3.5.2. Απόδοση ρεύματος (*current efficiency*)

Η απόδοση ρεύματος (ϕ) αφορά στο ηλεκτρόνιο, ως αντιδρών των ηλεκτροχημικών δράσεων και συνεπώς, σχετίζεται με το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η απόδοση ρεύματος ορίζεται ως το κλάσμα του φορτίου που καταναλώνεται για τη διεξαγωγή της επιθυμητής αντίδρασης σε ένα κελί προς το συνολικό φορτίο του κελιού (Εξίσωση 3.30). Το κλάσμα αυτό, μέσω της γενικής μαθηματικής έκφρασης των Νόμων του Faraday για την (Εξίσωση 3.6), οδηγεί στην Εξίσωση (3. 60) [59], η οποία εκφράζει την απόδοση ρεύματος ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, ως επί τοις εκατό ποσοστό.

$$\phi = \frac{mnF}{q} \cdot 100 \quad (3.60)$$

όπου, m : η μάζα του προϊόντος της αντίδρασης, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, F : η σταθερά Faraday και q : το συνολικό φορτίο του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το κελί.

Όταν η απόδοση ρεύματος σε μια ηλεκτρολυτική διεργασία είναι μικρότερη από 100%, τότε στο κελί, συμβαίνει η αντίστροφη της επιθυμητής αντίδρασης, σε κάποια έκταση ή λαμβάνουν χώρα δευτερεύουσες, ανταγωνιστικές αντιδράσεις [59, 61].

3.5.3. Απόδοση ενέργειας (*energy efficiency*)

Η απόδοση ενέργειας (γ) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού εκφράζεται συνήθως, ως *απόδοση της ηλεκτρικής ενέργειας* (Εξίσωση 3.61) [59, 61]. Κατά περίπτωση, μπορεί να εκφραστεί και ως απόδοση της θερμικής ενέργειας (Εξίσωση 3.62) [61].

$$\gamma_G = \frac{\Delta G \phi}{E_{cell} nF} = - \frac{(E_e^C - E_e^A) \phi}{E_{cell}} \quad (3.61)$$

$$\gamma_H = \frac{\Delta H \phi}{E_{cell} n F} = - \frac{E_{tn} \phi}{E_{cell}} \quad (3.62)$$

όπου, E_{tn} : το δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού που επιτρέπει ισόθερμη λειτουργία (*isothermal operation*).

3.5.4. Κατανάλωση (ηλεκτρικής) ενέργειας (*energy consumption*)

Το κόστος της ηλεκτρόλυσης συνδέεται άμεσα με την απόδοση της ενέργειας κατά τη διεργασία και για το λόγο αυτόν, η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί ουσιαστικό κριτήριο ελέγχου της απόδοσης της ηλεκτρόλυσης. Συνήθως, αναφέρεται ως *κατανάλωση ειδικής ενέργειας* (Εξίσωση 3.63) και αφορά στην ενέργεια που δαπανάται ανά ποσότητα (kg ή mole) παραγόμενου προϊόντος [59].

$$E_s = \frac{-nFE_{cell}}{\phi} \quad (3.63)$$

Συνεπώς, η κατανάλωση ενέργειας σε μία ηλεκτρολυτική διεργασία ελαχιστοποιείται με την αύξηση της απόδοσης ρεύματος και τη μείωση του δυναμικού του κελιού.

3.5.5. Δυναμικό ηλεκτρολυτικού κελιού (*cell voltage*)

Το δυναμικό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι μία σύνθετη συνάρτηση αρκετών μεγεθών, όπως φαίνεται στην Εξίσωση (3.64). Ουσιαστικά, καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού των ηλεκτροδίων του κελιού και τις πτώσεις τάσης που παρατηρούνται στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και στο κελί [47, 59, 61].

$$E_{cell} = E_C - E_A - IR_{circuit} - IR_{cell} \quad (3.64)$$

Εισάγοντας τον όρο της υπέρτασης η (Εξίσωση 3.26), η Εξίσωση (3.64) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$E_{cell} = E_e^C - E_e^A - |\eta_C| - |\eta_A| - IR_{circuit} - IR_{cell} \quad (3.65)$$

όπου, $E_e^C - E_e^A$: το δυναμικό ισορροπίας του κελιού, $|\eta_C|$ και $|\eta_A|$: οι απόλυτες τιμές της καθοδικής και της ανοδικής, αντίστοιχα, υπέρτασης και $IR_{circuit}$ και IR_{cell} : οι πτώσεις τάσης στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και στο κελί, αντίστοιχα.

Επειδή η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα κελί συνδέεται άμεσα με το δυναμικό του, η διεξαγωγή ηλεκτρολύσεων επιδιώκεται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα

δυναμικά [59]. Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.65), εφ' όσον οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουν επιλεγεί κατάλληλα, έτσι ώστε να συνεπάγονται το χαμηλότερο δυνατό δυναμικό ισορροπίας του κελιού, μείωση του δυναμικού του κελιού επιτυγχάνεται σε κάθε μία από τις ακόλουθες περιπτώσεις [59]:

1. *Μείωση της υπέρτασης των ηλεκτροδίων.* Η υπέρταση ηλεκτροδίων οφείλεται εξίσου, σε φαινόμενα μεταφορά μάζας και φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και συνεπώς, η μείωσή της επιτυγχάνεται σε συνθήκες λειτουργίας του κελιού που ελαχιστοποιούν ή / και εξαλείφουν τις υπερτάσεις, λόγω μεταφοράς μάζας και μεταφοράς φορτίου.
2. *Μείωση των πτώσεων τάσης.* Δεδομένου ότι η πτώση τάσης, λόγω της αντίστασης του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, είναι αναπόφευκτη σε ένα κελί, επιδιώκεται ουσιαστικά, η μείωση της αντίστασης του κελιού. Η αντίσταση του κελιού μειώνεται κυρίως, με μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων (*interelectrode gap*) και αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, συνεπώς με την επιλογή κατάλληλου ηλεκτρολύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται σε κελιά διαχωριζομένων χώρων (διαφράγματα, μεμβράνες, κλπ.), αυξάνουν την αντίσταση του κελιού ουσιαστικά, παρόλο που τέτοιου είδους κελιά βελτιώνουν την απόδοση ρεύματος της διεργασίας και επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής των ανόδων.

Γενικά, το δυναμικό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού αποτελεί ένα πολύπλοκο κριτήριο για τον έλεγχο της απόδοσης της ηλεκτρόλυσης. Επηρεάζεται από αρκετές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, η σύνθεση του ηλεκτρολύτη, η ροή / κίνηση του ηλεκτρολύτη, το υλικό και η επιφάνεια των ηλεκτροδίων και για το λόγο αυτό, δε χρησιμοποιείται συνήθως ως πρωτεύων παράγοντας ελέγχου της διεργασίας [59]. Στην πράξη, η λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού κελιού υπό σταθερό δυναμικό (*potentiostatic conditions*) εφαρμόζεται σε ελάχιστες περιπτώσεις διεργασιών. Ως επί το πλείστον, επιλέγονται συνθήκες σταθερού ρεύματος κελιού (*galvanostatic conditions*).

3.5.6. Ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (*electroactive area per unit volume, A_s*)

Η συνολική ταχύτητα μίας ηλεκτρολυτικής διεργασίας που διεξάγεται υπό συνθήκες σταθερής πυκνότητας ρεύματος, είναι ευθέως ανάλογη προς την ενεργή (ή δραστική) επιφάνεια των ηλεκτροδίων του κελιού (Εξίσωση 3.47) [59]. Επομένως, αύξηση της ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων ανά μονάδα όγκου του διαλύματος σε ένα κελί,

συνεπάγεται τη βελτίωση της απόδοσης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Παράλληλα, θα πρέπει να διασφαλίζεται ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος και δυναμικού στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, έτσι ώστε η ταχύτητα της αντίδρασης να παραμένει σταθερή σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων [59-60]. Η ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου ενός κελιού ορίζεται ως [59]:

$$A_S = \frac{A}{V_R} \quad (3.66)$$

όπου, A: η επιφάνεια των ηλεκτροδίων και V_R : μονάδα όγκου του διαλύματος στο κελί.

Από την Εξίσωση (3.66) καθίσταται προφανές ότι, η αύξηση της ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι ουσιώδης για την απόδοσή του. Προς αυτή την κατεύθυνση, αναπτύσσονται τις τελευταίες δεκαετίες ηλεκτρολυτικά κελία τρισδιάστατων ηλεκτροδίων που παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλη ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου του κελιού [59-60]. Στην πράξη, είναι ιδιαίτερα δύσκολο να μεγιστοποιηθεί η ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίων ανά μονάδα όγκου και παράλληλα, η ταχύτητα της αντίδρασης στη συνολική επιφάνεια των ηλεκτροδίων να παραμείνει σταθερή, ακόμα και με τέτοιου είδους ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι και αυτά, υστερούν ως προς την ομοιομορφία της κατανομής ρεύματος και δυναμικού [59].

3.5.7. Συντελεστής μεταφοράς μάζας (*mass transport coefficient*)

Στις ηλεκτρολυτικές διεργασίες που ελέγχονται πλήρως από μεταφορά μάζας, το οριακό ρεύμα (Εξίσωση 3.38) αποτελεί βασικό κριτήριο της απόδοσης του κελιού. Δεδομένου ότι, το οριακό ρεύμα καθορίζει το συντελεστή μεταφοράς μάζας (k_L), ενώ εξαρτάται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (A), το γινόμενο των δύο αυτών μεγεθών (Εξίσωση 3.67) αποκτά ιδιαίτερη σημασία για τον έλεγχο της απόδοσης των διεργασιών αυτών [59].

$$k_L A = \frac{I_L}{nFC_O^\infty} \quad (3.67)$$

Το γινόμενο αυτό, αποτελεί κρίσιμο παράγοντα κατά την καθοδική απόθεση των μετάλλων. Υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος, πλησίον του οριακού, λαμβάνονται στην κάθοδο τραχείς αποθέσεις μετάλλου που αυξάνουν την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ παράλληλα προάγουν το στροβιλισμό (*turbulence promotion*) του διαλύματος, αυξάνοντας το συντελεστή μεταφοράς μάζας, k_L [35].

Όταν, όπως συνήθως συμβαίνει στην πράξη, η επιθυμητή ηλεκτροδιακή αντίδραση ελέγχεται μερικώς από μεταφορά μάζας και παράλληλα μιά σημαντική, ανταγωνιστική αντίδραση λαμβάνει χώρα στο ίδιο ηλεκτρόδιο, τότε το κλάσμα του οριακού ρεύματος που χρησιμοποιείται για την επιθυμητή αντίδραση (Εξίσωση 3.68) αποτελεί κριτήριο ελέγχου της απόδοσης της διεργασίας [59]. Συχνά, το κλάσμα αυτό καλείται *παράγοντας απόδοσης της μεταφοράς μάζας (mass transport effectiveness factor)* [59].

$$\gamma = \frac{\phi \cdot I}{I_L} \leq 1 \quad (3.68)$$

3.5.8. Απόδοση χώρου - χρόνου (*space-time yield, ρ_{st}*)

Το μέγεθος αυτό, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια ελέγχου της απόδοσης της ηλεκτρόλυσης που τίθεται υπ' όψιν κατά τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών κελιών. Εκφράζει τη μάζα του προϊόντος ανά μονάδα χρόνου (m/t) που λαμβάνεται ανά μονάδα όγκου του κελιού (Εξίσωση 3.69) [59], ενώ σύμφωνα με την Εξίσωση (3.70) [59], σχετίζεται άμεσα με την απόδοση ρεύματος ϕ και την ενεργή επιφάνεια ανά όγκο διαλύματος, A_S .

$$\rho_{st} = \frac{m/t}{V_R} \quad (3.69)$$

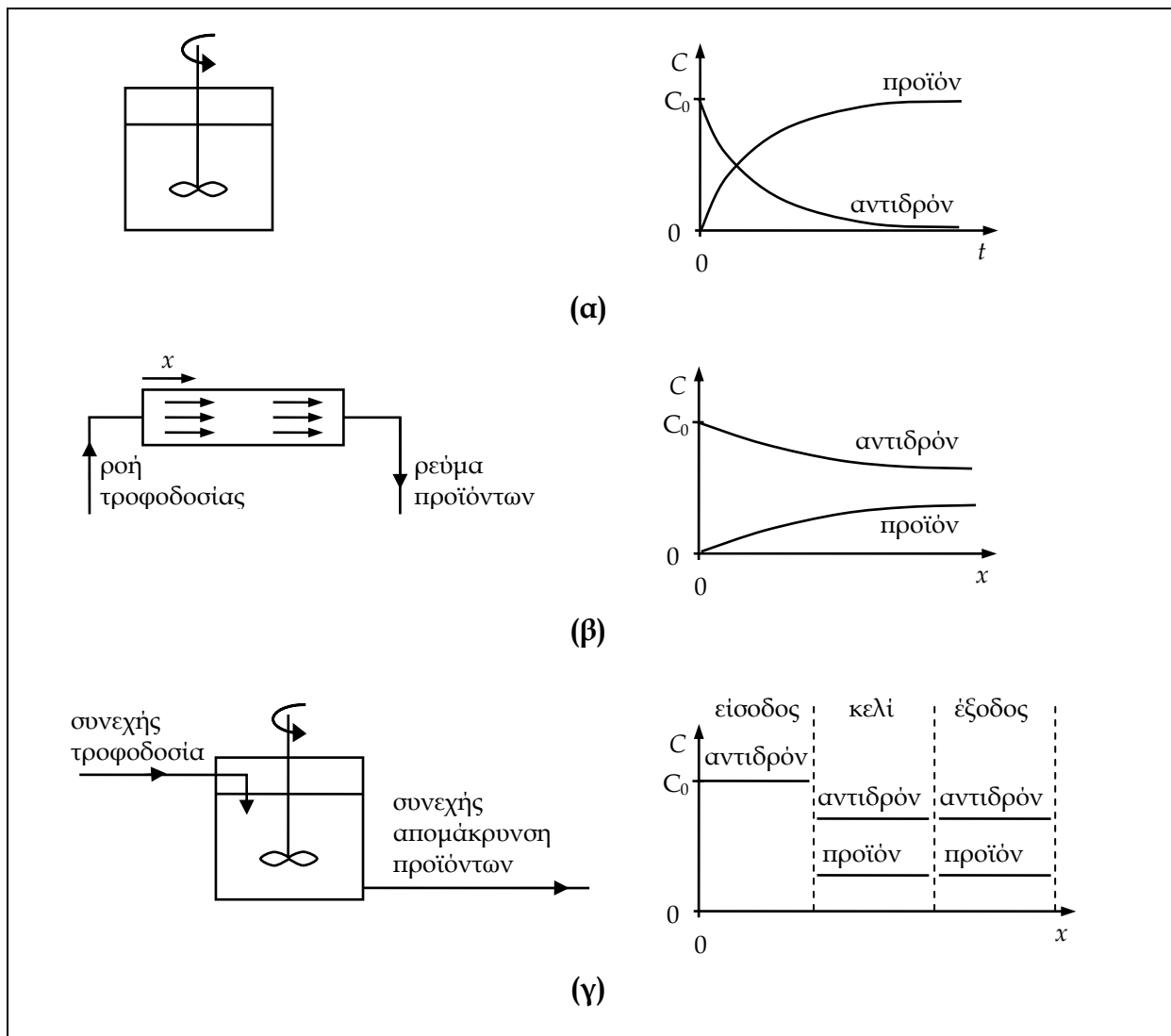
$$\rho_{st} = \frac{A_S I \phi \cdot M}{nF} \quad (3.70)$$

Συνεπώς, η γεωμετρία των ηλεκτροδίων και η πυκνότητα ρεύματος είναι παράγοντες πρωταρχικής σημασίας για την απόδοση χώρου - χρόνου σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί. Σε σύγκριση με άλλους ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες, τα κελιά χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές απόδοσης χώρου - χρόνου που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,2 - 1 $\text{kg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ [59]. Για παράδειγμα, ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί ανάκτησης χαλκού παρουσιάζει απόδοση χώρου - χρόνου της τάξης των 0,08 $\text{kg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ [59]. Η τάση για βελτίωση της απόδοσης χώρου - χρόνου, οδήγησε το σχεδιασμό των ηλεκτρολυτικών κελιών σε επαναστατικές τομές, όπως η ανάπτυξη ηλεκτροδίων ρευστοποιημένης κλίνης [59, 61]. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, παρόλο που η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος βελτιώνει την απόδοση χώρου - χρόνου σε ένα κελί, συνεπάγεται αύξηση των πτώσεων τάσης του κελιού, επιδρώντας αρνητικά στην κατανάλωση ενέργειας.

3.6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά κατατάσσονται γενικά, σε τρεις ευρείες και πολύ βασικές κατηγορίες (Σχήμα 3.7) [59, 61]:

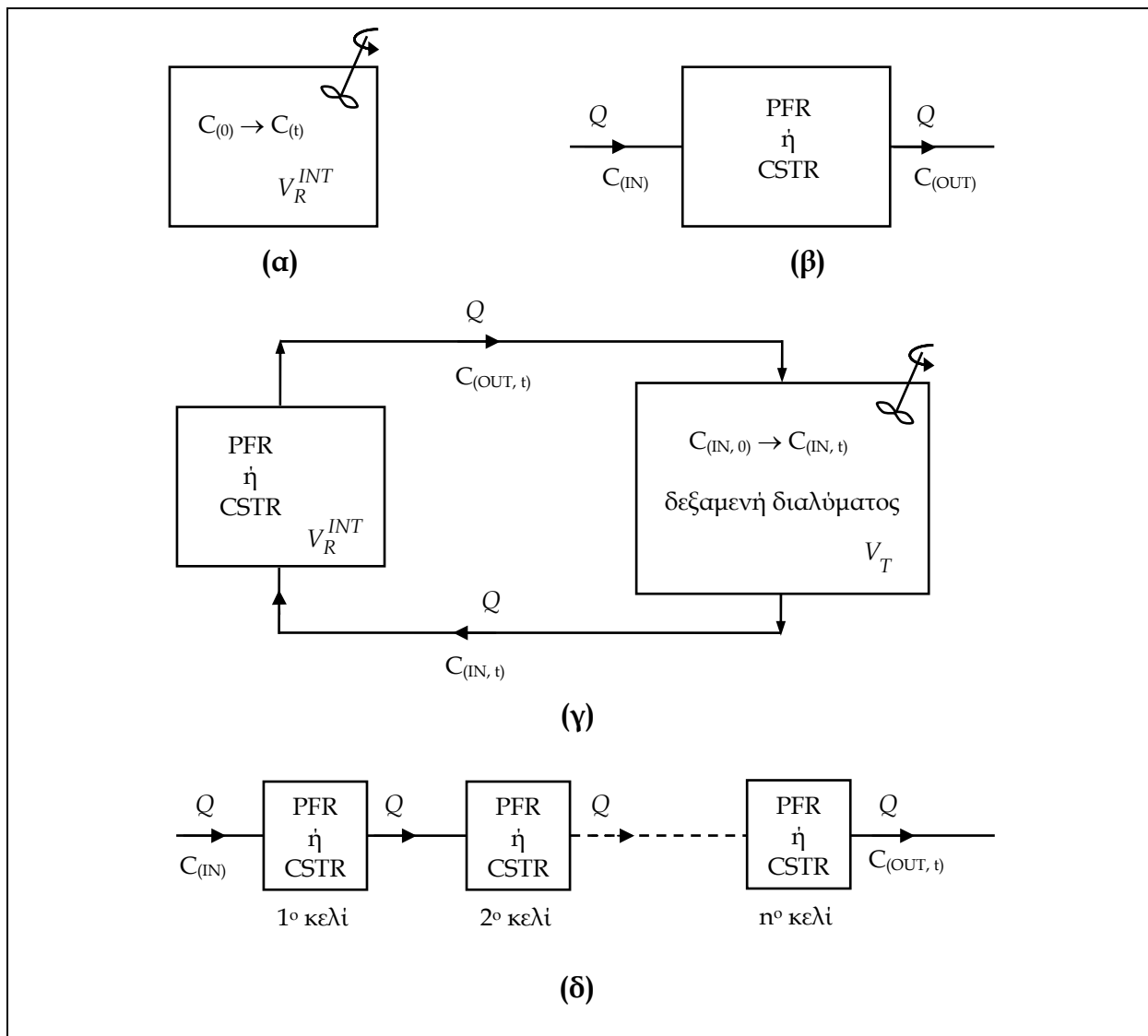
- (α) Απλό κελί τμηματικής λειτουργίας (*simple batch cell*). Το κελί αυτό (Σχήμα 3.7α) τροφοδοτείται με συγκεκριμένο όγκο διαλύματος προς ηλεκτρόλυση που παραμένει εντός του κελιού προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να συμβούν σε ικανοποιητική έκταση οι επιθυμητές αντιδράσεις. Μετά το πέρας της διεργασίας, η λειτουργία του κελιού διακόπτεται και αφαιρούνται από το κελί, τόσο το διάλυμα, όσο και τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης. Οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων μεταβάλλονται ομαλά με το χρόνο (Σχήμα 3.7α), ενώ η σύνθεση του διαλύματος είναι ομοιόμορφη σε όλο τον όγκο του κελιού. Ο χρόνος παραμονής του διαλύματος καθορίζεται βάσει του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της επιθυμητής αντίδρασης. Αυτού του είδους τα κελιά χρησιμοποιούνται βασικά για ηλεκτρολύσεις μικρής κλίμακας και συνήθως, για ερευνητικούς σκοπούς.
- (β) Κελί συνεχούς ροής (*plug flow reactor - PFR*) ή σωληνωτό κελί (*tube cell*). Πρόκειται για ένα κελί συνεχούς λειτουργίας σε σταθερή κατάσταση (Σχήμα 3.7β) που χρησιμοποιούνται κυρίως σε καταλυτικές διεργασίες. Το διάλυμα των αντιδρώντων ρέει διά μέσου του κελιού και τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων λαμβάνονται από το διάλυμα που εξέρχεται από το κελί. Η χημική σύνθεση του διαλύματος μεταβάλλεται συναρτήσει του μήκους του κελιού. Ουσιαστικά, ο στοιχειώδης όγκος διαλύματος κατά μήκος του κελιού, έχει διαφορετική χημική σύνθεση από εκείνον που προηγείται και έπεται. Ο χρόνος παραμονής του διαλύματος στο κελί είναι ο ίδιος για όλα τα χημικά είδη του διαλύματος.
- (γ) Κελί συνεχούς ανάδευσης (*continuously stirred tank reactor - CSTR*). Στο κελί αυτό (Σχήμα 3.7γ), το προς ηλεκτρόλυση διάλυμα εισέρχεται υπό συνεχή ροή σταθερής ταχύτητας, ενώ με την ίδια ταχύτητα, εξέρχεται από το κελί το διάλυμα των προϊόντων ή γενικά, το διάλυμα μετά την ηλεκτρόλυση. Η χημική σύνθεση του εξερχόμενου διαλύματος είναι ίδια με αυτή του διαλύματος μέσα στο κελί. Τα κελιά αυτής του είδους χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην ανάκτηση των μετάλλων.



Σχήμα 3.7. Κατηγορίες ηλεκτρολυτικών κελιών και αντίστοιχα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει του χρόνου ή της απόστασης: (α) απλό κελί τμηματικής λειτουργίας, (β) κελί συνεχούς ροής και (γ) κελί συνεχούς ανάδευσης.

Ο τρόπος λειτουργίας (*mode of operation*) ενός ηλεκτρολυτικού κελιού χαρακτηρίζεται, μεταξύ άλλων, από τη μέθοδο τροφοδοσίας των αντιδρώντων και απομάκρυνσης των προϊόντων. Γενικά, διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες ηλεκτρολυτικών κελιών, βάσει του τρόπου λειτουργίας τους (Σχήμα 3.8) [59]: (α) τμηματικής (*batch*) τροφοδοσίας, όταν το κελί τροφοδοτείται τμηματικά, με σταθερό όγκο διαλύματος αντιδρώντων (Σχήμα 3.8α), (β) ροής άπαξ (*single-pass*), όπου το διάλυμα των αντιδρώντων διέρχεται από το κελί με σταθερή ογκομετρική ταχύτητα Q (Σχήμα 3.8β) (γ) τμηματικής ροής (*batch recirculation*) (Σχήμα 3.8γ), όπου το διάλυμα των αντιδρώντων κυκλοφορεί τμηματικά

στο κελί, εισερχόμενο από μία εξωτερική δεξαμενή και (δ) διαδοχή (*cascade*) όμοιων κελιών (Σχήμα 3.8δ), όπου το διάλυμα των αντιδρώντων διέρχεται από διαδοχικά, όμοια κελιά. Στις επόμενες παραγράφους δίνονται βασικές μαθηματικές εξισώσεις για τη μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στις βασικές κατηγορίες κελιών, όταν οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ελέγχονται πλήρως, από τη μεταφορά μάζας.



Σχήμα 3.8. Κατηγορίες ηλεκτρολυτικών κελιών βάσει του τρόπου λειτουργίας τους: (α) τμηματικής (*batch*) τροφοδοσίας, (β) ροής άπαξ (*single-pass*), (γ) τμηματικής ροής (*batch-recirculation*) και (δ) διαδοχή (*cascade*) όμοιων κελιών.

3.6.1. Απλό κελί τμηματικής τροφοδοσίας - ασυνεχούς λειτουργίας

Σε ένα κελί που τροφοδοτείται τμηματικά, το διάλυμα αποτελεί ουσιαστικά ένα στατικό λουτρό, καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Μετά το πέρας της διεργασίας, η

λειτουργία του κελιού διακόπτεται και το διάλυμα που έχει υποστεί ηλεκτρόλυση αντικαθίσταται με νέο. Θεωρώντας ότι, μετά την παραμονή διαλύματος όγκου V_R στο κελί για χρόνο t , η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα, $C_{(0)}$, μειώνεται σε $C_{(t)}$ και ότι, η αντίστοιχη αντίδραση ελέγχεται πλήρως από μεταφορά μάζας και η ταχύτητά της είναι πρώτου βαθμού ως προς τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, τότε η συγκέντρωση του αντιδρώντος $C_{(t)}$ δίνεται από τη σχέση [59]:

$$C_{(t)} = C_{(0)} e^{\left(-\frac{k_L A}{V_R} t\right)} \quad (3.71)$$

Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.71), η ταχύτητα μείωσης του αντιδρώντος ευνοείται με την αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας (k_L) και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (A) για δεδομένο όγκο διαλύματος V_R . Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι σε ένα κελί, ο λόγος A/V_R (Εξίσωση 3.66) εκφράζει την ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (A_S), η Εξίσωση (3.71) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$C_{(t)} = C_{(0)} e^{(-k_L A_S t)} \quad (3.72)$$

Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.72), η συγκέντρωση του αντιδρώντος εξαρτάται από το χρόνο και συνεπώς, το απλό κελί λειτουργεί σε «μη μόνιμη κατάσταση» (*unsteady state*) [59]. Το κλάσμα μετατροπής του κελιού δίνεται από τη σχέση [59]:

$$X_A = 1 - (C_{(t)} - C_{(0)}) = 1 - e^{\left(-\frac{k_L A}{V_R} t\right)} \quad (3.73)$$

3.6.2. Κελί συνεχούς λειτουργίας

Η τροφοδοσία σε ένα κελί συνεχούς λειτουργίας γίνεται με ροή του διαλύματος των αντιδρώντων υπό σταθερή ογκομετρική ταχύτητα Q . Στη γενική περίπτωση, διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης αντιδρώντος $C_{(IN)}$ διέρχεται από το κελί μία μόνο φορά (*single-pass*) και εξέρχεται από αυτό με αντίστοιχη τελική συγκέντρωση $C_{(OUT)}$ (Σχήμα 3.8β). Στην περίπτωση αυτή, οι συγκεντρώσεις $C_{(IN)}$ και $C_{(OUT)}$ είναι ανεξάρτητες του χρόνου και συνεπώς, το κελί λειτουργεί σε *μόνιμη κατάσταση* (*steady state*) [59]. Το ισοζύγιο μάζας του κελιού οδηγεί, μέσω μετασχηματισμών βάσει των Νόμων του Faraday, στην Εξίσωση (3.74) που εκφράζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο κελί.

$$C_{(IN)} - C_{(OUT)} = \frac{I}{nFQ} \quad (3.74)$$

1. Ειδικότερα στα κελιά συνεχούς ροής (Σχήμα 7.3β), η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται συνεχώς κατά τη διεύθυνση ροής του ηλεκτρολύτη. Θεωρώντας ότι, κάθε ηλεκτροδιακή αντίδραση που συμβαίνει σε ένα τέτοιο κελί ελέγχεται πλήρως από μεταφορά μάζας, τότε το ρεύμα σε απόσταση (x) από την είσοδο του διαλύματος στο κελί δίνεται από την Εξίσωση (3.75) [59, 61], ενώ η βάρθρωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο κελί δίνεται από την Εξίσωση (3.76) [59].

$$I_x = I_L = k_L nFAC_{(x)} \quad (3.75)$$

$$\frac{-dC_{(x)}}{dx} = \frac{I_x A'}{nFQ} = \frac{k_L A'}{Q} C_{(x)} \quad (3.76)$$

όπου, $C_{(x)}$: η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα σε απόσταση x από την είσοδό του στο κελί, A' : η επιφάνεια ηλεκτροδίου ανά μονάδα μήκους του κελιού και k_L : η μέση τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας σε όλο τον όγκο του κελιού.

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (3.76) καθ' όλο το μήκος του κελιού, προκύπτει η Εξίσωση (3.77) που συσχετίζει τη συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα κατά έξοδο του από το κελί με αυτήν κατά την είσοδό του στο κελί, την ταχύτητα ροής του, το συντελεστή μεταφοράς μάζας και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [59].

$$C_{(OUT)} = C_{(IN)} e^{\left(-\frac{k_L A}{Q}\right)} \quad (3.77)$$

Θεωρώντας ότι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος στο κελί (τ) ορίζεται από το λόγο V_R/Q , όπου V_R είναι ο όγκος του κελιού, τότε η Εξίσωση (3.77) μετασχηματίζεται ως ακολούθως [59]:

$$C_{(OUT)} = C_{(IN)} e^{\left(-\frac{k_L A}{V_R} \tau\right)} \quad (3.78)$$

Το κλάσμα μετατροπής σε ένα κελί συνεχούς ροής δίνεται από τη σχέση [59]:

$$X_A = 1 - e^{\left(-\frac{k_L A}{Q}\right)} = 1 - e^{\left(-\frac{k_L A}{V_R} \tau\right)} \quad (3.79)$$

Συγκρίνοντας την Εξίσωση (3.78) με την Εξίσωση (3.71), παρατηρείται απόλυτη ομοιότητα, όταν τεθεί στη δεύτερη εξίσωση $t = \tau$, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις Εξισώσεις (3.79) και (3.73). Η παρατήρηση αυτή, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δύο τύποι κελιών, τμηματικής λειτουργίας και συνεχούς ροής, επιτυγχάνουν το ίδιο κλάσμα μετατροπής, όταν αναφέρονται στον ίδιο όγκο διαλύματος (V_R) και στην ίδια τιμή του γινομένου $k_L A$ (Εξίσωση 3.67).

2. Αναφορικά με τα κελιά συνεχούς ανάδευσης, τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους, σύμφωνα με τα οποία: (α) η συγκέντρωση του αντιδρώντος κατά την έξοδο του διαλύματος από το κελί είναι ακριβώς ίδια με την αυτήν μέσα στο κελί και (β) η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα είναι ομοιόμορφη σε όλο τον όγκο του κελιού, έχουν σαν αποτέλεσμα, το οριακό ρεύμα μεταφοράς μάζας στο κελί να είναι ανεξάρτητο του χρόνου και του όγκου του κελιού (Εξίσωση 3.80) [59].

$$I_L = k_L n F A C_{(OUT)} \quad (3.80)$$

Μέσω της Εξίσωσης (3.80), το ισοζύγιο μάζας του κελιού (Εξίσωση 3.81) οδηγεί στην Εξίσωση (3.82), η οποία συνδέει τις συγκεντρώσεις του αντιδρώντος στο διάλυμα με το συντελεστή μεταφοράς μάζας (k_L), την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (A) και την ταχύτητα ογκομετρικής ροής του διαλύματος στο κελί (Q).

$$C_{(IN)} - C_{(OUT)} = \frac{k_L A}{Q} C_{(OUT)} \quad (3.81)$$

$$C_{(OUT)} = \frac{C_{(IN)}}{1 + (k_L A / Q)} \quad (3.82)$$

Το κλάσμα μετατροπής στο κελί συνεχούς ανάδευσης δίνεται από τη σχέση [59]:

$$X_A = 1 - \frac{C_{(OUT)}}{C_{(IN)}} = 1 - \left[\frac{1}{1 + (k_L A / Q)} \right] \quad (3.83)$$

Από τη σύγκριση των Εξισώσεων (3.82) και (3.83) με τις αντίστοιχες Εξισώσεις (3.77) και (3.79) ενός κελιού συνεχούς ροής, προκύπτει ότι, για δεδομένες τιμές k_L , A και Q , το κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος σε ένα κελί συνεχούς ανάδευσης είναι μικρότερο από αυτό, σε ένα κελί συνεχούς ροής. Ωστόσο, σε ένα μεσαίου μεγέθους κελί συνεχούς ανάδευσης επιτυγχάνει υψηλές τιμές του συντελεστή μεταφοράς μάζας

k_L με κατάλληλη ανάδευση, ενώ αντίθετα, απαιτείται ένα μεγάλο μήκος κελί συνεχούς ροής, για να επιτευχθούν αντίστοιχες τιμές του συντελεστή k_L [59].

Στην πράξη, το κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος σε κελιά συνεχούς λειτουργίας είναι συχνά περιορισμένο. Για παράδειγμα, ενώ η μείωση της ταχύτητα ροής του διαλύματος σε ένα τέτοιο κελί συνεπάγεται αύξηση του κλάσματος μετατροπής, ενδέχεται παράλληλα να προκαλέσει μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_L με συνέπεια, τη σταδιακή αύξηση της θερμότητας στο κελί και την πιθανή συσσώρευση προϊόντος [59]. Προκειμένου να αποφευχθούν τέτοια προβλήματα και να βελτιωθεί το κλάσμα μετατροπής στα κελιά συνεχούς λειτουργίας εφαρμόζονται οι ακόλουθες, ιδιαίτερα πρακτικές, μέθοδοι τροφοδοσίας [59]:

- (1) τμηματική κυκλοφορία του διαλύματος στο κελί, μέσω μίας δεξαμενής αποθήκευσης του διαλύματος (Σχήμα 8.3γ) και
- (2) χρήση μίας διαδοχής ομοίων κελιών, στην οποία η έξοδος του διαλύματος από το κάθε κελί ταυτίζεται με την είσοδό του στο επόμενο (Σχήμα 8.3δ).

3.6.3. Κινητική των ηλεκτρολυτικών κελιών

Η κινητική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών κελιών μπορεί να μελετηθεί, θεωρώντας το κελί τμηματικής τροφοδοσίας. Στη γενική περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, σε συνθήκες σταθερού ρεύματος, η μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος υπολογίζεται σύμφωνα με τους Νόμους του Faraday για την ηλεκτρόλυση [59]:

$$\Delta C = C_{(0)} - C_{(t)} = \frac{\phi I t}{n F V} \quad (3.84)$$

όπου, ϕ : η συνολική απόδοση ρεύματος, μετά από χρόνο t .

Η συμπεριφορά του απλού κελιού με το χρόνο, κατά τη διεξαγωγή ηλεκτρολύσεων υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος, εξαρτάται από την τιμή του εφαρμοζόμενου ρεύματος, σε σχέση με το οριακό ρεύμα I_L της επιθυμητής αντίδρασης. Ακραίες περιπτώσεις αυτής της συμπεριφοράς διακρίνονται στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης, όπου η κινητική της αντίδρασης ελέγχεται πλήρως από το οριακό ρεύμα (*current-limited control*), καθώς και στα τελευταία στάδια, όταν η κινητική της αντίδρασης ελέγχεται από μεταφορά μάζας (*mass transport-limited control*) [59]. Η μετάβαση της κινητικής συμπεριφοράς μεταξύ των

ακραιών καταστάσεων αυτών, είναι βαθμιαία, λόγω της ενδιάμεσης χρονικής περιόδου μικτού ελέγχου που υφίσταται.

Στα πρώτα στάδια της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι πολύ μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση (C') που αντιστοιχεί στο οριακό ρεύμα της αντίδρασης ($C_{(t)} > C'$) και επομένως, όλο το ηλεκτροδιακό ρεύμα ($I < I_L$) χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η επιθυμητή αντίδραση [59]. Στο χρονικό διάστημα αυτό ($t < t'$), η ταχύτητα μείωσης της συγκέντρωσης του αντιδρώντος είναι σταθερή, όπως είναι άλλωστε και η απόδοση ρεύματος ($\phi = \phi'$). Βάσει της Εξίσωσης (3.84), η συγκέντρωση του αντιδρώντος, συναρτήσει του χρόνου, δίνεται από την Εξίσωση (3.85), ενώ η αθροιστική απόδοση ρεύματος, από την Εξίσωση (3.86).

$$C_{(t)} = C_{(0)} - \frac{\phi' It}{nFV} \quad (3.85)$$

$$\phi' = (C_{(0)} - C_{(t)}) \frac{nFV}{It} \quad (3.86)$$

Καθώς τα μεγέθη $C_{(0)}$, I και ϕ' είναι σταθερά, το κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο, σύμφωνα με τη σχέση:

$$X_A = \frac{C_{(0)} - C_{(t)}}{C_{(0)}} = \frac{\phi' It}{nFC_{(0)}} \quad (3.87)$$

Η συμπεριφορά αυτή συνεχίζεται, μέχρι μια οριακή χρονική στιγμή, κατά την οποία το εφαρμοζόμενο ηλεκτροδιακό ρεύμα γίνεται ίσο ή μεγαλύτερο από το οριακό ρεύμα της αντίδρασης ($t \geq t'$, $C_{(t)} \leq C'$, $I \geq I_L$) [59]. Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από μεταφορά μάζας και η συγκέντρωση του αντιδρώντος μεταβάλλεται εκθετικά με το χρόνο, όπως προκύπτει από την Εξίσωση (3.71), θέτοντας $C_{(0)} = C'$, την κρίσιμη συγκέντρωση του αντιδρώντος που αχετίζεται άμεσα με το οριακό ρεύμα της αντίδρασης:

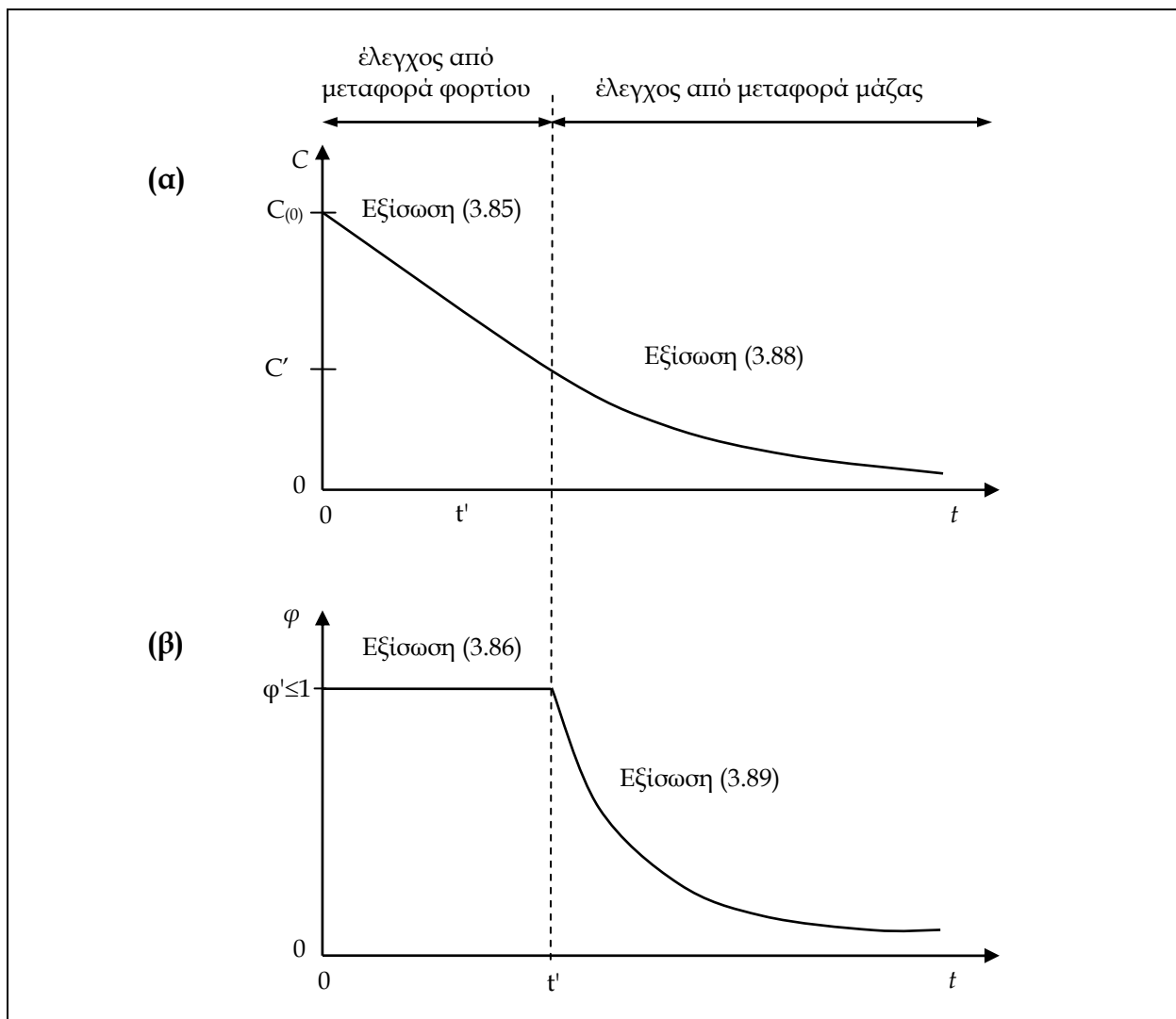
$$C_{(t)} = C' e^{\left[\frac{-k_L A}{V} (t-t') \right]} = \frac{I_L}{nFAk_L} e^{\left[\frac{-k_L A}{V} (t-t') \right]} \quad (3.88)$$

Ανάλογη, είναι και η μεταβολή της απόδοσης ρεύματος (Εξίσωση 3.89), καθώς επίσης και του κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος (Εξίσωση 3.90).

$$\phi = \frac{k_L A C(t) n F}{I_L} = \frac{k_L A n F}{I_L} C' e^{\left[-\frac{k_L A}{V} (t-t') \right]} \quad (3.89)$$

$$X_A = 1 - \frac{C(t)}{C'} = 1 - e^{\left[-\frac{k_L A}{V} (t-t') \right]} \quad (3.90)$$

Στο Σχήμα 3.9, παρουσιάζεται παραστατικά, η συνολική κινητική συμπεριφορά του απλού ηλεκτρολυτικού κελιού, σε συνθήκες σταθερού ρεύματος [59].



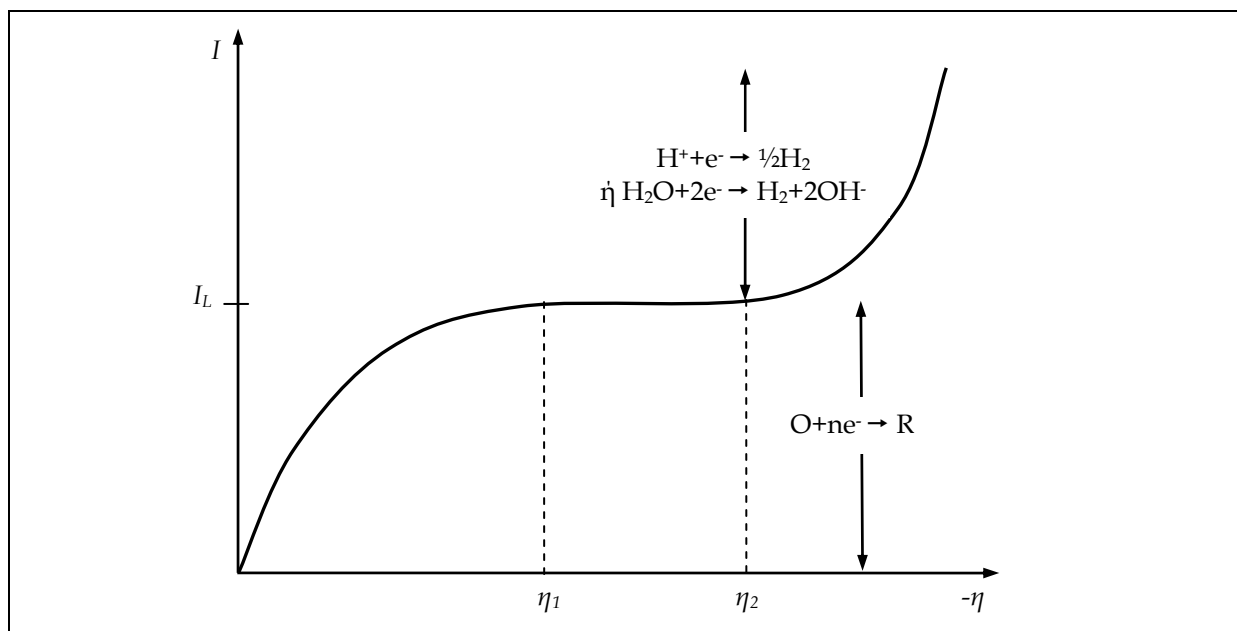
Σχήμα 3.9. Μεταβολή (α) της συγκέντρωσης του αντιδρώντος και (β) της αθροιστικής απόδοσης ρεύματος, συναρτήσει του χρόνου, υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος, όπου αρχικά $I < I_L$.

Από το Σχήμα 3.9, αλλά και από τις Εξισώσεις (3.85) - (3.90) καθίσταται φανερό ότι, η απόδοση μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης βελτιστοποιείται, σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης

σταθερού ρεύματος κελιού, όταν το ηλεκτροδιακό ρεύμα είναι μικρότερο ή ίσο του οριακού ρεύματος της αντίδρασης.

3.6.4. Προσδιορισμός του οριακού ρεύματος ηλεκτροδιακής αντίδρασης

Το οριακό ρεύμα (I_L) μιάς ηλεκτροδιακής αντίδρασης υπολογίζεται συνήθως, από την καμπύλη I-E της αντίδρασης, η οποία λαμβάνεται μέσω του ιδανικού συνδιασμού «αντίδραση - ηλεκτρόδιο» σε συνθήκες σταθερής κατάστασης και παρουσία περίσσειας ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να θεωρείται ασήμαντη η μεταφορά μάζας λόγω ηλεκτρικής αγωγιμότητας [59]. Για τη λήψη των καμπυλών I-E, επιβάλλεται μιά συνεχώς μεταβαλλόμενη διαφορά δυναμικού με ταχύτητα μεταβολής τέτοια ώστε, μετά από κάθε μεταβολή να αποκαθίστανται οι συνθήκες μόνιμης κατάστασης και μετράται η αντίστοιχη ένταση ρεύματος (δυναμοδυναμικές ή δυναμοκινητικές μέθοδοι) ή επιβάλλεται μιά συνεχώς μεταβαλλόμενη ένταση ρεύματος με τις προαναφερόμενες συνθήκες και μετράται το αντίστοιχο δυναμικό (εντασιοδυναμικές ή εντασιοκινητικές μέθοδοι). Οι καμπύλες I-E αποδίδονται συχνά και ως καμπύλες ρεύματος - υπέρτασης (ή καμπύλες πόλωσης), $I-\eta$. Μιά τυπική καμπύλη πόλωσης καθοδικής αντίδρασης δίνεται στο Σχήμα 3.10 [59].



Σχήμα 3.10. Τυπική καμπύλη πόλωσης ($I-\eta$) καθοδικής αντίδρασης ($O+ne^- \rightarrow R$), στην οποία διακρίνεται η περιοχή του οριακού ρεύματος (I_L), μεταξύ των υπερτάσεων η_1 και η_2 . Σε τιμές υπέρτασης αρνητικότερες της η_2 λαμβάνει χώρα επιπλέον, μιά δευτερεύουσα αντίδραση (έκλυση H_2).

Στην καμπύλη $I-\eta$ του Σχήματος 3.10 διακρίνονται τρεις περιοχές υπερτάσεων [59].

- (1) $0 < \eta < \eta_1, I < I_L$: στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα μόνο η αντίδραση $O+ne^- \rightarrow R$ και η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται πλήρως από μεταφορά φορτίου.
- (2) $\eta_1 \leq \eta \leq \eta_2, I = I_L$: περιοχή οριακού ρεύματος, όπου η καμπύλη παρουσιάζει πλατώ (η κλίση της είναι μηδενική, $dI/dE=0$). Στην πράξη, η περιοχή αυτή μπορεί να είναι μεγάλη και με μικρή κλίση ή οριακή, όταν $\eta_1 \rightarrow \eta_2$. Η τελευταία περίπτωση μπορεί να οφείλεται σε μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στον κύριο όγκο του διαλύματος, σε αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του ηλεκτροδίου ή σε μη ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος στο ηλεκτρόδιο. Στην περιοχή αυτή, η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από μεταφορά μάζας.
- (3) $\eta > \eta_2, I > I_L$: στην περιοχή αυτή συμβαίνει επιπλέον της κύριας αντίδρασης και μία δευτερεύουσα αντίδραση, συνήθως αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου, όταν πρόκειται για υδατικά διαλύματα, η οποία συμβαίνει με ταχύτητα ισοδύναμη της διαφοράς $I - I_L$ που ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου.

3.6.5. Κατανομή δυναμικού και ρεύματος στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια

Επιπλέον των όσων έχουν αναφερθεί, ουσιαστικό παράγοντα για την αποτελεσματική λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών αποτελεί η ομοιομορφία της κατανομής δυναμικού και ρεύματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων τους. Πρακτικά, τα ηλεκτρολυτικά κελιά παρουσιάζουν μη ομοιόμορφη κατανομή δυναμικού και συνεπώς, ρεύματος, η οποία οφείλεται κυρίως, στο γεγονός ότι, τα ηλεκτρόδιά τους έχουν πεπερασμένες διαστάσεις. Ακόμα και στην πλέον απλή περίπτωση, η μεγαλύτερη ανομοιομορφία κατανομής δυναμικού και ρεύματος σε ένα κελί, παρατηρείται στα άκρα και τις ασυνέχειες των ηλεκτροδίων του [61].

Η κατανομή του ηλεκτροδιακού δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, εξαρτάται κατά κύριο λόγο, από τη σχετική θέση των ηλεκτροδίων, τη γεωμετρία τους, την κατατομή (*profile*) της επιφάνειάς τους και τις ιδιότητες του υλικού κατασκευής τους [59, 61]. Ομοιόμορφη κατανομή δυναμικού στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, συνεπάγεται σταθερή διαφορά δυναμικού $\Phi^M - \Phi^S$ (ή πιο ορθά $\Phi_2 - \Phi^S$) μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος, σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συνεπώς, σταθερό ρεύμα

αντίδρασης [59]. Η διαφορά δυναμικού $\Phi^M - \Phi^S$ αποτελεί «τοπική» παράμετρο (*local property*) [59] σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, εφ' όσον το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, εξαρτάται από τη θέση και την κατατομή των ηλεκτροδίων, την αγωγιμότητα του διαλύματος και το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια. Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή του ηλεκτροδιακού δυναμικού μπορούν να προσδιοριστούν από την Εξίσωση (3.65). Για παράδειγμα, θεωρώντας την Εξίσωση (3.65), ως προς το καθοδικό δυναμικό:

$$E_e^C = E_{cell} + E_e^A + |\eta_C| + |\eta_A| + IR_{circuit} + IR_{cell} \quad (3.91)$$

είναι προφανές ότι, κάθε *τοπική* μεταβολή των παραμέτρων της δεξιάς πλευράς της Εξίσωσης (3.91) προκαλεί μεταβολή στην *τοπική* τιμή του καθοδικού δυναμικού.

Η κατανομή ρεύματος στα ηλεκτρόδια ενός κελιού συνδέεται άμεσα με τη κατανομή δυναμικού σε αυτά και εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες [59]:

- γεωμετρία ηλεκτροδίων και κελιού,
- αγωγιμότητα διαλύματος και ηλεκτροδίου και
- υπερτάσεις ηλεκτροδίων, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μεταφορά φορτίου και συνεπώς, στο υλικό των ηλεκτροδίων ή σε μεταφορά μάζας και συνεπώς, στις *τοπικές* υδροδυναμικές συνθήκες.

Επιπλέον, η κατανομή ρεύματος είναι συνάρτηση της τοπικής συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών. Γενικά, είναι δυνατόν να διακριθούν τρεις βασικοί τύποι κατανομής ρεύματος (Πίνακας 3.2), ανάλογα με τη φύση των υπερτάσεων που παρατηρούνται στα ηλεκτρόδια [59-61].

1. *Πρωτογενής κατανομή ρεύματος (primary current distribution)*. Συνδέεται με πυκνότητα ρεύματος τόσο χαμηλή, ώστε να μην παρατηρούνται υπερτάσεις και βάρθρωση της συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συνεπώς, η πρωτογενής κατανομή ρεύματος παρουσιάζει ομοιομορφία, μόνον όταν όλα τα σημεία της ηλεκτροδιακής επιφάνειας είναι αυστηρά ισοδύναμα, ως προς το δυναμικό και η πυκνότητα ρεύματος είναι μικρή. Θεωρητικά, αυτό είναι εφικτό μόνο σε δύο τύπους ηλεκτρολυτικών κελιών: (α) στο κελί παράλληλων ηλεκτροδίων που έχουν την ίδια επιφάνεια και (β) στο κελί ομόκεντρων κυλίνδρων.

2. Δευτερογενής κατανομή ρεύματος (*secondary current distribution*). Στην πράξη, κατά τη διεξαγωγή μιάς ηλεκτροδιακής αντίδρασης, το ηλεκτρολυτικό κελί διαρρέεται από σημαντικό ρεύμα και συνεπώς, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να θεωρηθεί πλέον ως ένα «ισο-δυναμικό» όριο, εξ' αιτίας των υπερτάσεων που δημιουργούνται. Η μεταβολή του ηλεκτροδιακού δυναμικού που απαιτείται για να προκαλέσει αυξημένη ροή ρεύματος έτσι ώστε, να υπερνικηθούν οι υπερτάσεις αυτές και να προαχθεί η αντίδραση, δίνει αφορμή για δευτερογενή κατανομή ρεύματος στο ηλεκτρόδιο.
3. Τριτογενής κατανομή δυναμικού (*tertiary current distribution*). Όταν μιά μεταβολή δυναμικού προκαλέσει σημαντική μεταβολή στη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών έτσι ώστε, η ροή του ρεύματος να περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, τότε συμβαίνει τριτογενής κατανομή δυναμικού. Η τριτογενής κατανομή δυναμικού υφίσταται εφ' όσον υπάρχει ροή ρεύματος, αλλά σε σχετικά μικρές τιμές υπέρτασης θεωρείται αμελητέα.

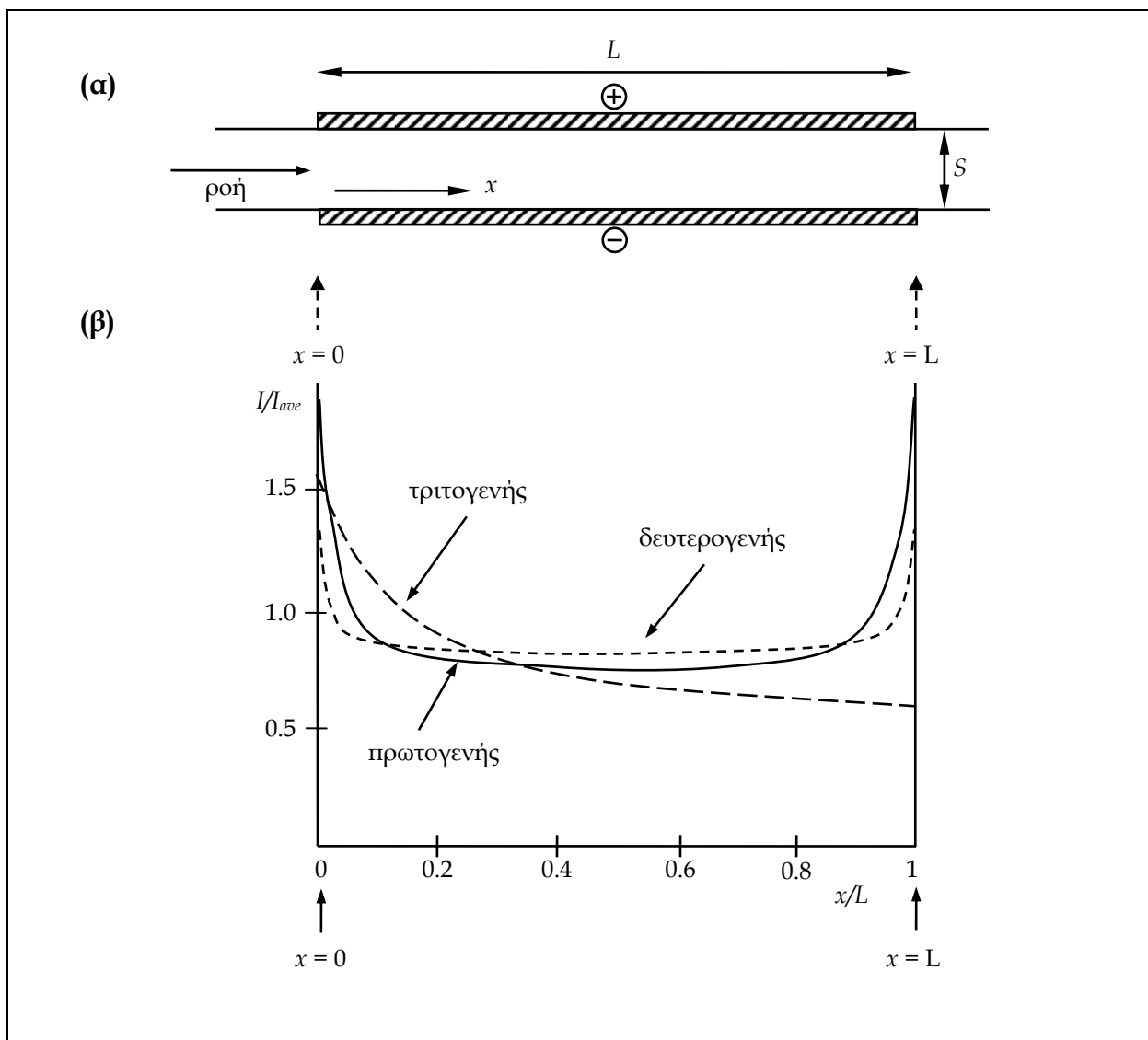
Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικά των βασικών τύπων κατανομής ρεύματος

Τύπος κατανομής ρεύματος	Φύση υπέρτασης		Σημαντικές παράμετροι	
	Μεταφορά φορτίου	Μεταφορά μάζας	Γεωμετρία κελιού / ηλεκτροδίου	Αγωγιμότητα ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη
Πρωτογενής	x	x	✓	x
Δευτερογενής	✓	x	✓	✓
Τριτογενής	✓	✓	✓	✓

Η τεχνολογική σημασία του τρόπου κατανομής του ρεύματος στα ηλεκτρόδια ενός κελιού είναι προφανής, εάν ληφθεί υπ' όψιν ότι μη-ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος συνεπάγεται μειωμένη απόδοση ρεύματος, επιλεκτική (τοπική) διάβρωση ηλεκτροδίων και ανομοιόμορφη απόθεση προϊόντων [59].

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι κατανομής ρεύματος συναρτήσει της αδιάστατης απόστασης x κατά μήκος του ηλεκτροδίου ενός κελιού παράλληλων ηλεκτροδίων μήκους L και άπειρου πλάτους, στο οποίο επικρατεί πλήρως ανεπτυγμένη στρωτή ροή [59-60]. Η πρωτογενής κατανομή ρεύματος συνεπάγεται ομοιόμορφο ρεύμα καθ' όλο σχεδόν το μήκος του ηλεκτροδίου, με σημαντικές αποκλίσεις στα άκρα του

ηλεκτροδίου $x = 0$ και $x = L$, όπου το ρεύμα παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλές τιμές. Γενικά, καθώς αυξάνεται το μήκος των ηλεκτροδίων και ελατώνεται η μεταξύ τους απόσταση, η πρωτογενής κατανομή ρεύματος γίνεται περισσότερο ομοιόμορφη. Σύμφωνα με το Σχήμα 3.11, παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η δευτερογενής κατανομή ρεύματος στα ηλεκτρόδια, ενώ η καμπύλη της τριτογενούς κατανομή ρεύματος αποκαλύπτει ότι, υπό αυτές τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού, το ρεύμα μειώνεται απότομα κατά μήκος του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.11. (α) Σχηματικό διάγραμμα κελιού παραλλήλων ηλεκτροδίων σε πλήρως στρωτή ροή και (β) καμπύλες των βασικών τύπων κατανομής ρεύματος (κανονικοποιημένο ρεύμα συναρτήσεως της αδιάστατης απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων) [60].

3.7. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η συνολική δράση της καθοδικής απόθεσης ενός μετάλλου από διαλύματα απλών και συμπλόκων αλάτων του δίνεται από τις γενικές Εξισώσεις (3.92) και (3.93), αντίστοιχα.



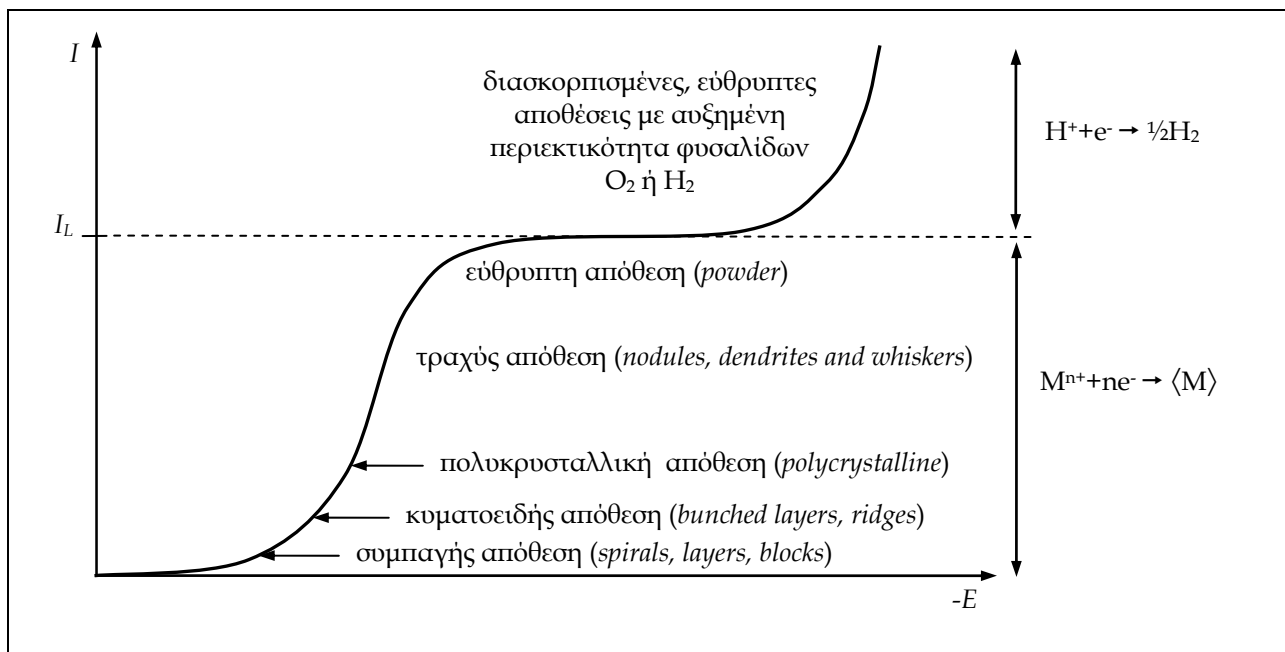
όπου, $\langle M \rangle$: το μεταλλικό άτομο στον κύριο όγκο της μεταλλικής φάσης (ηλεκτρόδιο).

Η απόθεση ενός μετάλλου στην επιφάνεια της καθόδου ενός κελιού πραγματοποιείται σε δύο ουσιαστικές φάσεις [35]. Αρχικά, σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οι πρώτοι πυρήνες μετάλλου που αναπτύσσονται σε κρυστάλλους με το χαρακτηριστικό πλέγμα (*lattice*) του μετάλλου. Στη συνέχεια, καθώς αλληλοεπικαλύπτονται οι κρύσταλλοι, δημιουργούν στην επιφάνεια της καθόδου αρκετά στρώματα ατόμων μετάλλου και η διαδικασία της απόθεσης αφορά πλέον στο ηλεκτρόδιο M/M^{n+} , προχωρώντας προς την αύξηση του πάχους των στρωμάτων. Από άποψη χρόνου και ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου, η δεύτερη από τις προαναφερόμενες φάσεις είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ηλεκτρολυτική απόθεση ενός μετάλλου. Ωστόσο, η πρώτη φάση θεωρείται εξίσου σημαντική, καθώς καθορίζει τη δομή του πρώτου στρώματος ατόμων μετάλλου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συνεπώς, επιδρά στη συνοχή (*adhesion*), στη δομή και στις ιδιότητες του τελικά αποτιθέμενου μετάλλου. Γενικά, η καθοδική απόθεση μετάλλων θεωρείται ότι ολοκληρώνεται, σύμφωνα με τα επόμενα διαδοχικά στοιχειώδη στάδια [35]: (1) δημιουργία πυρήνων (*nucleation*), (2) ανάπτυξη μεμονομένων κέντρων (*growth of the isolated centers*), (3) επικάλυψη των κέντρων σε ένα συνεχές στρώμα (*overlap of centers into a continuous layer*) και (4) αύξηση του πάχους του στρώματος (*thickening of the layer*).

Η εφαρμογή καθοδικού δυναμικού πολύ μεγαλύτερου από το δυναμικό ισορροπίας, ευνοεί τη δημιουργία πυρήνων και επιταχύνει το σχηματισμό κέντρων κρυστάλλωσης, δισδιάστατων ή τρισδιάστατων [35]. Τα κέντρα κρυστάλλωσης σχηματίζονται κατά την ενσωμάτωση μεμονομένων ατόμων μετάλλου (*adatoms*) στο κρυσταλλικό πλέγμα και η ταχύτητα ανάπτυξής τους ελέγχεται, είτε από μεταφορά μάζας, είτε από μεταφορά φορτίου. Ένα άτομο μετάλλου ροφημένο στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, ενσωματώνεται στο πλέγμα και θεωρείται σταθερό, όταν εισέρχεται σε τέτοια θέση που αλληλεπιδρά με

ήδη υπάρχοντα άτομα στο πλέγμα, όπως είναι οι θέσεις των επιφανειακών ατελειών του ηλεκτροδίου. Στην πράξη, η ανάπτυξη των κρυστάλλων ολοκληρώνεται μέσω μιας αλληλουχίας τριών τουλάχιστον σταδίων [35]: (α) μεταφορά μάζας (χημικά είδη μετάλλου) από το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, (β) μεταφορά ηλεκτρονίων και σχηματισμός ροφημένων ατόμων και (γ) επιφανειακή διάχυση των ροφημένων ατόμων και ενσωμάτωσή τους στο μεταλλικό πλέγμα.

Η συνεχής ανάπτυξη των κέντρων κρυστάλλωσης συνεπάγεται την αλληλοεπικάλυψή τους, οδηγώντας σε ένα συνεχές στρώμα ατόμων μετάλλου [35], η δομή του οποίου εξαρτάται ουσιαστικά από τις σχετικές ταχύτητες των προαναφερόμενων διεργασιών (β) και (γ). Γενικά, όταν η ηλεκτρόλυση διεξάγεται με χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος, η επιφανειακή διάχυση είναι γρήγορη σε σύγκριση με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, αυξάνοντας την πιθανότητα ενσωμάτωσης των ροφημένων ατόμων σε ευνοϊκές θέσεις του πλέγματος, με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό ενός ομαλού (*ordered*) στρώματος μετάλλου. Αντίθετα, σε συνθήκες υψηλής πυκνότητας ρεύματος, η επιφανειακή διάχυση είναι αργή συγκριτικά με τη μεταφορά ηλεκτρονίων και απαιτούνται επι πλέον πυρήνες, με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό ενός λιγότερου ομαλού στρώματος (*less ordered layer*) μετάλλου. Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη δομή του μετάλλου που αποτίθεται ηλεκτρολυτικά, συνοψίζεται στο Σχήμα 3.12 [35].



Σχήμα 3.12. Χαρακτηριστικές αποθέσεις μετάλλων για διαφορετικές συνθήκες $I-E$.

Η πλειοψηφία των διεργασιών ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων διενεργείται με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, επιτυγχάνοντας σταθερή ροή ρεύματος στην κάθοδο. Σε αυτή την περίπτωση, η πυκνότητα ρεύματος που οδηγεί σε ικανοποιητική απόθεση μετάλλου είναι πολύ μικρότερη από την οριακή πυκνότητα ρεύματος, αλλά εξαρτάται από αυτήν. Σε έναν ηλεκτρολύτη, η ταχύτητα απόθεσης ευνοείται με αύξηση της οριακής τιμής ρεύματος που επιτυγχάνεται κυρίως με [35]: (1) αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου, (2) αύξηση της θερμοκρασίας και (3) σχετική κίνηση μεταξύ καθόδου και ηλεκτρολύτη. Στην πράξη, η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη και η αύξηση της θερμοκρασίας, έχουν κάποιο όριο και συνεπώς, η σχετική κίνηση καθόδου - ηλεκτρολύτη επιλέγεται για τη βελτίωση της ταχύτητας της ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων. Συνήθως, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί προς αυτή την κατεύθυνση αφορούν, τόσο σε κίνηση της καθόδου (περιστρεφόμενες κάθοδοι, παλινδρομική κίνηση καθόδων, κλπ.), όσο και σε ανάδευση του ηλεκτρολύτη (εξαναγκασμένη ροή ηλεκτρολύτη μέσω περιοδικής άντλησης, ώσεως αέρα, κλπ.).

3.8. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται ευρέως, στους τομείς της πρωτογενούς και δευτερογενούς παραγωγής μετάλλων και της επιφανειακής κατεργασίας τους. Πρόκειται για μια ηλεκτροχημική διεργασία που επιτρέπει τη διεξαγωγή μη αυθόρμητων χημικών αντιδράσεων, μετατρέποντας την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή ηλεκτρολύσεων, καλείται ηλεκτρολυτικό κελί και αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη και δύο τουλάχιστον ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια του κελιού συνιστούν τη συνολική χημική μεταβολή που συμβαίνει σε αυτό. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης διέπεται από τους Νόμους του Faraday.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια, μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη και χαρακτηρίζονται από φαινόμενα μεταφοράς φορτίου, τα οποία γίνονται κατανοητά, σύμφωνα με το μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας καθορίζει την ωθούσα δύναμη (διαφορά δυναμικού) για τη μεταφορά φορτίου στο ηλεκτροχημικό σύστημα, επιδρώντας στη θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Το δυναμικό που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση καλείται ηλεκτροδιακό δυναμικό της αντίδρασης. Κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση χαρακτηρίζεται από ένα πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό (δυναμικό σε πρότυπες συνθήκες) που αναφέρεται συνήθως, στην αντίστοιχη αντίδραση αναγωγής και η τιμή του προσδιορίζεται, ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το βασικότερο μεταξύ αυτών, είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το πρότυπο δυναμικό του οποίου ορίζεται, κατά σύμβαση, ίσο με μηδέν, σε κάθε θερμοκρασία. Η χημική σύσταση και η θερμοκρασία η του ηλεκτρολύτη επιδρούν στο ηλεκτροδιακό δυναμικό της αντίδρασης, το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας, εκφράζεται από την Εξίσωση Nernst. Η απόκλιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού μιας αντίδρασης από την τιμή ισορροπίας του, κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από το ηλεκτρόδιο, καλείται πόλωση. Μέτρο της έκτασης της πόλωσης αποτελεί η υπέρταση, η οποία διακρίνεται σε ανόδική και καθοδική, ανάλογα με το ηλεκτρόδιο, στο οποίο εκδηλώνεται, ενώ συνδέεται άμεσα με το βραδύτερο στάδιο της ηλεκτροδιακής αντίδρασης.

Η ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθορίζεται από τις διάφορες διεργασίες που τη συνιστούν, ενώ ελέγχεται από τη βραδύτερη, μεταξύ αυτών. Συνήθως, ο έλεγχος αυτός αφορά σε διεργασίες μεταφοράς μάζας και μεταφοράς φορτίου. Η μεταφορά μάζας σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί περιγράφεται πλήρως από την Εξίσωση Nernst-Planck, ενώ η κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που ελέγχονται από μεταφορά φορτίου αποδίδεται σύμφωνα με την Εξίσωση Butler-Volmer. Στην πράξη, απαντάται συνήθως μικτός έλεγχος της ταχύτητας των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων.

Οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης που επιδρούν στη θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ενός ηλεκτροχημικού συστήματος, αφορούν στα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού, στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το κελί, στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που συμβαίνουν στο σύστημα, στον ηλεκτρολύτη και σε εξωτερικούς παράγοντες. Η απόδοση των ηλεκτροχημικών διεργασιών ελέγχεται με βάση διάφορα κριτήρια που συνήθως, εξαρτώνται από αυτές τις παραμέτρους. Συνεπώς, οι παράμετροι αυτές λαμβάνονται υπ' όψιν, τόσο κατά το σχεδιασμό, όσο και κατά τη βελτιστοποίηση των ηλεκτροχημικών διεργασιών.

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά τμηματικής λειτουργίας, συνεχούς ροής και συνεχούς ανάδευσης, αποτελούν τις βασικότερες κατηγορίες αντιδραστήρων ηλεκτροχημικών διεργασιών. Το είδος της ηλεκτροχημικής διεργασίας καθορίζει τον τύπο του κελιού που θα χρησιμοποιηθεί, ενώ η μέθοδος τροφοδοσίας των αντιδρώντων και απομάκρυνσης των προϊόντων, χαρακτηρίζει τον τρόπο λειτουργίας του κελιού. Η αποτελεσματική λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού κελιού συνδέεται άμεσα με την ένταση ρεύματος του κελιού, σε σχέση με την τιμή του οριακού ρεύματος της επιθυμητής ηλεκτροχημικής αντίδρασης και με την κατανομή ρεύματος και δυναμικού στα ηλεκτρόδια του κελιού. Η γεωμετρία του ηλεκτρολυτικού κελιού και των ηλεκτροδίων του και η αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, αποτελούν τους βασικότερους παράγοντες των υπερτάσεων που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια, επιδρώντας στην κατανομή ρεύματος. Η καθοδική απόθεση των μετάλλων είναι μια διαδοχή στοιχειωδών διεργασιών. Η μορφή της απόθεσης εξαρτάται κυρίως, από την πυκνότητα ρεύματος ηλεκτρόλυσης, αλλά και από τη συγκέντρωση του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη και τη σχετική κίνηση καθόδου - ηλεκτρολύτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] L. J. J. Janseen & L. Koene (2002). The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal* 85, 137-146.
- [2] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 4: The extraction, refining and production of metal, 210-248.
- [3] European Commission (2001). *Integrated pollution and Prevention Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries*. Chapter 2, 109-110.
- [4] W. Haupin (2004). Aluminium. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 495-518.
- [5] J. W. Evans (2003). Metal Production: Electrometallurgy. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1-12.
- [6] N. Arbiter and A. W. Fletcher (1994). Copper Hydrometallurgy-Evolution and Milestones. *Mining Engineering* 46(2), 118-123
- [7] R. B. Gordon (2002). Production residues in copper technological cycles. *Resources, Conservation and Recycling* 36, 87-106.
- [8] P. J. Bartos (2002). SX-EW copper and the technology cycle. *Resources Policy* 28, 85-94.
- [9] T. E. Graedel, M. Bertram, K. Fuse, R. B. Gordon, R. Lifset, H. Rechberger & S. Spateri (2002). The contemporary European copper cycle: The characterization of technological copper cycles. *Ecological Economics* 42, 9-26.
- [10] R. R. Moskalyk & A. M. Alfantazi (2002). Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering* 15, 593-605.
- [11] D. S. Flett (1976). Solvent extraction of non-ferrous metals: A review 1972-1974. *Hydrometallurgy* 1, 207-240.
- [12] A. P. Brown, J. H. Melsenhelder & N. -P. Yao (1983). The alkaline electrolytic process for zinc production: A critical evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22, 263-272.
- [13] I. G. Sharma, P. Alex, A. C. Bidaye & A. K. Suri (2005). Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 80, 132-138.
- [14] A. K. Suri & C. K. Gupta (1977). Production of chromium by molten salts electrolysis. *Surface technology* 5, 271-276.
- [15] R. R. Moskalyk (2003). Gallium: the backbone of electronics industry. *Minerals Engineering* 16, 921-929.
- [16] A. V. Bondarenko (1971). Electrolytic production of metal powders in a continuous-operation installation. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 10 (6), 431-433.

- [17] O. D. Neikov, S. S. Naboychenko & G. Dowson (2008). Handbook of Non-Ferrous Metal Powders – Technologies and Applications. Elsevier Science & Technology, United Kingdom, Chapters 9-2, 181-435.
- [18] Y. Zhao & R. Stanforth (2000). Production of Zn powder by alkaline treatment of smithonite Zn-Pb ores. *Hydrometallurgy* 56, 237-249.
- [19] J. P. Rethinaraj & S. Visvanathan (1993). Preparation and properties of electrolytic manganese dioxide. *Journal of Power Sources* 42, 335-343.
- [20] T. E. Norgate, S. Jahanshahi & W. J. Rankin (2007). Assessing the environmental impact of metal production processes. *Journal of Cleaner Production* 15, 838-848.
- [21] H. -G. Schwarz (2004). Aluminium production and energy. *Encyclopedia of Energy*, 81-95.
- [22] S. Alvarado, P. Maldonado & I. Jaques (1999). Energy and environmental implications of copper production. *Energy* 24, 307-316.
- [23] R. R. Moskalyk & A. M. Alfantazi (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering* 16, 893-919.
- [24] R. U. Ayres (1997). Metals recycling: economic and environmental implications. *Resources, Conservation and Recycling* 21, 145-173.
- [25] M. K. Jha, V. Kumar & R. J. Singh (2001). TReview of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 33, 1-22.
- [26] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka, J.-C. Lee (2008). Hydrometallurgical processes for the recycling of copper using anodic oxidation of cuprous ammine complexes and flow-through electrolysis. *Electrochimica Acta* 53(5), 2585-2592.
- [27] H. -Y. Kang & J. M. Schoenung (2005). Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. *Resources, Conservation and Recycling* 45(4), 368-400.
- [28] D. Stanojevic, B. Nikolic & M. Todorovic (2000). Evaluation of cobalt from cobalting waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium. *Hydrometallurgy* 54, 151-160.
- [29] T. Kekesi, T. I. Torok & G. Kebelik (2000). Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media. *Hydrometallurgy* 55, 213-222.
- [30] C. Lupi, M. Pasquali & A. Dell’Era (2005). Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. *Waste Management* 25, 215-220.
- [31] O. Font, X. Querol, R. Juan, R. Casado, C. R. Ruiz, A. Lopez-Soler, P. Coca & F. G. Pena (2007). Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials A* 139, 413-423.
- [32] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 5: Other inorganic electrolytic processes, 249-293.

- [33] W. Zhang & C. Y. Cheng (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy* 89, 137-159.
- [34] M. Ghaemi, Z. Biglari & L. Binder (2001). Effect of bath temperature on electrochemical properties of the anodically deposited manganese dioxide. *Journal of power sources* 102, 29-34.
- [35] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 8: Metal finishing, 385-450.
- [36] European Commission (2004). *Integrated pollution and Prevention Control (IPPC) – Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*. Chapter 2, 21-136.
- [37] N. Kanani (2004). Analytical study on metallic layers. *Electroplating*, 293-345.
- [38] P. K. Rohatgi (2003). Aqueous corrosion of metal matrix composites. *Comprehensive Composite Materials*, Chapter 3.18, 481-500.
- [39] J. Kruger (2008). Corrosion of metals: Overview. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1701-1706.
- [40] R. H. Nielsen & P. K. Doolin (1993). Metals Passivation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 76, Chapter 10, 339-384.
- [41] S. R. Taylor (2008). Coatings for Corrosion Protection: Metallic. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1267-1274.
- [42] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 7: Water purification, effluent treatment and recycling of industrial process streams, 331-384.
- [43] C. Guohua (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, 11-41.
- [44] K. Scott (1992). Electrochemical methods for the treatment of industrial process streams and effluents. Part I: Cell design and the recovery of dissolved metals by electrodeposition. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, Vol. 1(4), 185-197.
- [45] K. Juttner, U. Galla & H. Schmieder (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45, 2575-2594.
- [46] F. C. Walsh (2001). Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure Appl. Chem.* 73 (12), 1819-1837.
- [47] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). *Electrochemical Methods – Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 1: Introduction and overview of electrode processes, 1-43.
- [48] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 1: Fundamental concepts, 1-59.

- [49] S. Glasstone (1942). An Introduction to Electrochemistry. Eas-West Editions, New Delhi, Chapter 1: Introduction, 1-28.
- [50] Ν. Κουλουμπή & Γ. Χρυσουλάκης (1992). Θεωρητική Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΣΥΜΕΩΝ, 2^η εκδ., Αθήνα, Κεφάλαιο 6: Ηλεκτροδιακές διεργασίες εκτός ισορροπίας, 99-132.
- [51] Ι. Α. Μαμουτζής & Δ. Π. Σασσό (1993). Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσ/νίκη, Κεφάλαιο IV: Αντιδράσεις σε ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα, 292-372.
- [52] Ν. Κουλουμπή & Γ. Χρυσουλάκης (1992). Θεωρητική Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΣΥΜΕΩΝ, 2^η εκδ., Αθήνα, Κεφάλαιο 3: Η φορτισμένη διεπιφάνεια, 35-47.
- [53] Ι. Α. Μαμουτζής & Δ. Π. Σασσό (1993). Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσ/νίκη, Κεφάλαιο III: Ισορροπία σε ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα, 143-288.
- [54] Ν. Κουλουμπή & Γ. Χρυσουλάκης (1992). Θεωρητική Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΣΥΜΕΩΝ, 2^η εκδ., Αθήνα, Κεφάλαιο 4: Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών κελιών, 49-71.
- [55] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 2: Potentials and thermodynamics of cells, 44-85.
- [56] F. Goodridge & K. Scott (1995). Electrochemical Process Engineering. Plenum Press, New York and London, Chapter 3: Rate process and reaction models, 91-152.
- [57] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 4: Mass transfer by migration and diffusion, 119-135.
- [58] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 3: Kinetics of electrode reactions, 86-118.
- [59] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). Industrial Electrochemistry. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 2: Electrochemical Engineering, 60-172.
- [60] F. Goodridge & K. Scott (1995). Electrochemical Process Engineering. Plenum Press, New York and London, Chapter 5: Electrolytic reactor design, selection and scale-up, 177-244.
- [61] F. Goodridge & K. Scott (1995). Electrochemical Process Engineering. Plenum Press, New York and London, Chapter 4: Reactor models, 153-176.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

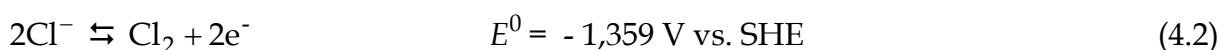
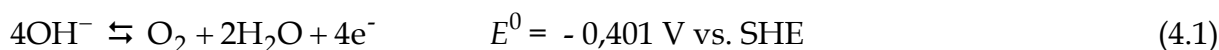
ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ

«Γνωρίζουμε κάτι, μόνον όταν σλλάβουμε το γιατί του»

Αριστοτέλης

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης κρίθηκε σκόπιμη στην παρούσα διδακτορική διατριβή, καθώς κατά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού, παρατηρήθηκαν φαινόμενα έντονης και εκτεταμένης διάβρωσης στις ανόδους του κελιού. Σημειώνεται ότι, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μελετήθηκε σε ένα κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με ανόδους κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα με την εμπορική ονομασία «SS 316». Η διάβρωση των ανόδων του κελιού, αποδόθηκε στην ισχυρά οξειδωτική δράση του αερίου χλωρίου που σχηματίστηκε κατά την οξείδωση των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων, λόγω υψηλής συγκέντρωσης (38,5 g Cl⁻/L). Θεωρώντας τη χημική σύνθεση των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, είναι πιθανόν κατά την ηλεκτρόλυσή τους, να συμβούν οι ακόλουθες ανοδικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



Με βάση το κανονικό οξειδωτικό δυναμικό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που δίνονται από τις Εξισώσεις (4.1) – (4.2), θα έπρεπε κατά την ηλεκτρόλυση των υγρών αποβλήτων, να συμβεί στις ανόδους του κελιού οξείδωση των υδροξυλιόντων προς το σχηματισμό αερίου οξυγόνου (Εξίσωση 4.1). Ωστόσο, η μη ομοιόμορφη κατανομή δυναμικού στις ανόδους του ηλεκτρολυτικού κελιού και οι υπερτάσεις που αναπτύσσονταν στα ίδια ηλεκτρόδια, σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα, ευνόησαν την οξείδωση των χλωριόντων (Εξίσωση 4.2), προκαλώντας φαινόμενα έντονης ανοδικής διάβρωσης. Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε απαραίτητη η μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων στα υγρά απόβλητα, έτσι ώστε να καταστεί η οξείδωση των υδροξυλιόντων επικρατούσα ανοδική αντίδραση και να αποτραπούν τα φαινόμενα ανοδικής διάβρωσης κατά την ηλεκτρόλυση.

Η εμφάνιση παρόμοιων φαινομένων ανοδικής διάβρωσης αναφέρεται συχνά, κατά την ηλεκτρανάκτηση μετάλλων από διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων [1-5]. Για την αποφυγή τους, προτείνονται συνήθως: (α) η χρήση ηλεκτρολυτικών κελιών, στα οποία ο καθοδικός χώρος διαχωρίζεται από τον ανοδικό χώρο με ειδικές, επιλεκτικές, ιονανταλλακτικές μεμβράνες [1-10] που εμποδίζουν τη διέλευση των χλωριόντων από

τον καθοδικό, στον ανοδικό χώρο ή/και οι άνοδοι των οποίων, είναι κατασκευασμένες από άνθρακα ή ευγενή μέταλλα (Pt, Ti, Ir) ή είναι επικαλυμμένες με μέταλλα ή κράματα μετάλλων που είναι ανθεκτικά σε τέτοιου είδους διάβρωση [3,9,11] και (β) η εφαρμογή μιας συνδυασμένης τεχνικής που περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο, την επιλεκτική εξαγωγή των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα με υγρό διαλύτη (*solvent extraction*) [3,12-16] ή υγρές μεμβράνες (*liquid membranes*) [3,17-19], έτσι ώστε να απαλειφθεί ή να μειωθεί κατ' ελάχιστον η παρουσία χλωριόντων στο προς ηλεκτρόλυση διάλυμα (συνήθως, όξινα θειικά διαλύματα) και σε δεύτερο στάδιο, την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης σε συμβατικά κελιά. Κάθε μια από τις δύο μεθόδους αυτές, απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό ή/και ειδικά χημικά αντιδραστήρια που αυξάνουν το κόστος της συνολικής διεργασίας για την ανάκτηση των μετάλλων ουσιωδώς, καθιστώντας συχνά την εφαρμογή τους οικονομικά ασύμφορη, ειδικότερα δε, όταν πρόκειται για υγρά απόβλητα [1,3,19].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, προκειμένου να διατηρηθεί χαμηλό το συνολικό κόστος διαχείρισης των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, προτείνεται η ανταλλαγή των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων, με ιόντα που η οξειδωσή τους κατά την ηλεκτρόλυση, είτε δεν είναι δυνατή, είτε τα προϊόντα της δεν προκαλούν φαινόμενα ανοδικής διάβρωσης και δε μεταβάλλουν ουσιαστικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προς ηλεκτρόλυση διαλύματος. Προς την κατεύθυνση αυτή, επιλέγηκαν τα θειικά ανιόντα, κυρίως για τους εξής δύο λόγους:

- (α) όπως αναφέρεται σε σχετικές ερευνητικές εργασίες [20-21], η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από ποκνά, αμμωνιακά διαλύματα θειικού χαλκού είναι εφικτή σε κελιά μη διαχωριζόμενων χώρων και
- (β) το άτομο του θείου που περιέχεται στα θειικά ιόντα ως κεντρικό, βρίσκεται στην υψηλότερη δυνατή βαθμίδα οξειδωσής του (+6) και συνεπώς, αποκλείεται κατά την ηλεκτρόλυση περαιτέρω οξειδωση των ιόντων αυτών στην άνοδο του κελιού.

Για την ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα, επιλέγηκε μια συνθετική, ισχυρώς βασική, ανιονανταλλακτική ρητίνη με την εμπορική ονομασία AMBERLITE IRA 900. Ουσιαστικά, η ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης στοχεύει στη μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε 8 g/L, κατά

το μέγιστο. Όπως αποδείχτηκε πειραματικά, πρόκειται για την ανώτερη συγκέντρωση χλωριόντων που επιτρέπει την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού, χωρίς την εμφάνιση φαινομένων ανοδικής διάβρωσης, στο κελί μη διαχωριζόμενων χώρων και με ανόδους από ανοξειδωτο χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Για να προσδιοριστεί η ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, έγιναν τρία (3) πειράματα στο ηλεκτρολυτικό κελί που περιγράφεται αναλυτικά, στο Κεφάλαιο 6 (Ενότητα 6.3.4) της διδακτορικής διατριβής. Σε αυτά τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με την ίδια αρχική συγκέντρωση χαλκού (30,8 g/L) και ολικής αμμωνίας (2,09 mol/L) και σταδιακά αυξανόμενη αρχική συγκέντρωση χλωριόντων (1, 4 και 8 g/L), ενώ στο κελί εφαρμόστηκε σταθερή ένταση ρεύματος $I = 10 \text{ A}$. Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος, οι άνοδοι του κελιού αφαιρούνταν από το διάλυμα συνεχώς, προκειμένου να διαπιστωθεί μακροσκοπικά, κάθε πιθανή διάβρωση των επιφανειών τους. Τα πρώτα εμφανή σημεία διάβρωσης στην επιφάνεια των ανόδων, παρατηρήθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος που είχε αρχική συγκέντρωση χαλκού 8 g/L.

Στο Τέταρτο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής γίνεται αρχικά, μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου της ιονανταλλαγής και των ιονανταλλακτικών ρητινών, ενώ στη συνέχεια, μελετάται η ισορροπία και η κινητική της διεργασίας της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, καθώς επίσης και η επίδραση βασικών παραμέτρων στην απόδοση της διεργασίας, έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα κρίσιμα μεγέθη που θα επιτρέψουν τη βελτιστοποίηση της ιονανταλλαγής για την εφαρμογή της στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης, υπολογίζονται θεωρητικά, οι τιμές των παραμέτρων της διεργασίας που επιτυγχάνουν την ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, στο βαθμό που επιθυμείται, ενώ επιβεβαιώνεται πειραματικά, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στη συγκεκριμένη διεργασία. Το υδατικό διάλυμα που προκύπτει μετά την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, είναι αλκαλικό ($\text{pH} \sim 9,5$) και έχει την ακόλουθη χημική σύνθεση: $\text{Cu}^{2+} = 30,8 \text{ g/L}$, $\text{NH}_3 \text{ Tot} = 2,09 \text{ mol/L}$, $\text{Cl}^- = 8 \text{ g/L}$ και $\text{SO}_4^{2-} = 35,75 \text{ g/L}$. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, το διάλυμα αυτό, αναφέρεται ως «*υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία*».

4.2. ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Η ιονανταλλαγή θεωρείται ως μία αντιστρεπτή αντίδραση που συνεπάγεται την ανταλλαγή χημικώς ισοδυνάμων ποσοτήτων ιόντων, μεταξύ μίας στερεάς και μίας υγρής φάσης. Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού ιόντων από διαλύματα, σύμφωνα με την οποία οι δύο φάσεις βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, ανταλλάσσοντας ιόντα, έως ότου να αποκατασταθεί ισορροπία. Η στερεά φάση που καλείται ιονανταλλάκτης (*ion exchanger*) ή μέσον ιονανταλλαγής, είναι συνήθως αδιάλυτη στο νερό και στους συνήθεις διαλύτες και μπορεί να αποτελείται από ένα φυσικό ή συνθετικό υλικό, ανόργανο ή οργανικό, με δομή κρυσταλλική ή άμορφη και πολυμερή. Η υγρή φάση είναι ουσιαστικά ένα διάλυμα, συνήθως υδατικό, που περιέχει τα ιόντα που πρόκειται να διαχωριστούν. Κάθε ιονανταλλάκτης περιλαμβάνει στη δομή του χημικώς προσδεμένες, ιοντισμένες (φορτισμένες θετικά ή αρνητικά) χημικές ομάδες που καλούνται ιοντογόνες (*ionogenic groups: ομάδες που γεννούν ιόντα*) [22]. Στις ομάδες αυτές, βρίσκονται ασθενώς συνδεδεμένα ιόντα αντιθέτου φορτίου, τα οποία προσδίδουν στον ιονανταλλάκτη ηλεκτρική ουδετερότητα, πριν από την επαφή του με το διάλυμα. Κατά την ιοντοανταλλαγή, τα ιόντα αυτά αντικαθίστανται από τα προς διαχωρισμό ιόντα του ίδιου φορτίου που περιέχονται στο διάλυμα και για το λόγο αυτόν, καλούνται «αντι-ιόντα» (*counter-ions*). Τα ιόντα αυτά αποδίδονται στην ελληνική γλώσσα με τον όρο «αντισταθμιστικά ιόντα» [22]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα αναφέρονται επίσης, ως «ανταλλάξιμα ιόντα» ή «ιόντα προς ανταλλαγή».

Τα πρώτα μέσα ιονανταλλαγής αποτέλεσαν οι φυσικοί ζεόλιθοι που συνεχίζουν μέχρι σήμερα να αποτελούν βασικά μέσα ιονανταλλαγής, μαζί με τους συνθετικούς ζεόλιθους [23-24]. Παρόλα αυτά, τα πλέον χρησιμοποιούμενα μέσα ιονανταλλαγής σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας, αποτελούν σήμερα οι οργανικές ιονανταλλακτικές ρητίνες [25]. Πρόκειται για συνθετικά πολυμερή υλικά που παράγονται από συμπολυμερισμό οργανικών ενώσεων και είναι αδιάλυτα στο νερό και στους περισσότερους διαλύτες [25-27]. Η βασική δομή (*matrix: μήτρα*) των ρητινών αποτελείται από μακρομοριακές, πολυμερείς γραμμικές αλυσίδες υδρογονανθράκων που διασταυρώνονται (*cross-linked*) μεταξύ τους, συνθέτοντας ένα ακανόνιστο, τρισδιάστατο πλέγμα. Στο πλέγμα αυτό, δεσμεύονται μέσω κατάλληλων χημικών αντιδράσεων χαρακτηριστικές για κάθε ρητίνη ιοντογόνες ομάδες που ονομάζονται επίσης δραστικές ομάδες (*functional groups*) [25-28].

Συνήθως, οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες (*cationic exchange resins: επιτογχάνουν ανταλλαγή κατιόντων μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης*) χαρακτηρίζονται από τις δραστικές ομάδες $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$ και $-AsO_3^{2-}$, ενώ οι ανιονανταλλακτικές ρητίνες (*anionic exchange resins: επιτογχάνουν ανταλλαγή ανιόντων μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης*) από τις δραστικές ομάδες $-NH_3^+$, $=NH_3^+$, $=N^+$ και $\equiv S^+$. Οι ιονανταλλακτικές ρητίνες έχουν ζελατινώδη μορφή ή αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου 0,3 - 1,2 mm και χαρακτηρίζονται από μεγάλο πορώδες που εξασφαλίζει στη ρητίνη έναν ιδιαίτερα μεγάλο αριθμό θέσεων ανταλλαγής ιόντων. Οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αποσκλήρυνση και στον καθαρισμό του νερού, αλλά και σε έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών, πετρελαίου και ορυκτελαίων, κλπ. [25-28]. Η τεχνολογία των ιονανταλλακτικών ρητινών αναπτύσσεται με ιδιαίτερα γοργό ρυθμό, βελτιώνοντας συνεχώς τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους, έτσι ώστε να ανταποκρίνονται απόλυτα στις απαιτήσεις των εφαρμογών τους. Λόγω της ιδιαίτερης δομής και σύνθεσής τους, οι ρητίνες είναι δυνατόν να αναγεννηθούν μετά τη φόρτισή τους, με κατάλληλα χημικά διαλύματα, χωρίς να υποστούν οποιαδήποτε δομική μετατροπή ή χημική αλλοίωση και συνεπώς, να επαναχρησιμοποιηθούν [25,27]. Η ιδιότητα αυτή των ρητινών αποτελεί ουσιώδες πλεονέκτημα της χρήσης τους στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.

4.2.1. Κατηγορίες συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών

Ανάλογα με τη φύση του φορτίου των ιόντων που ανταλλάσσουν, θετικό ή αρνητικό, οι ιονανταλλακτικές ρητίνες χαρακτηρίζονται αρχικά, ως *κατιονικές* ή *ανιονικές*, αντίστοιχα [25-28]. Οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες περιλαμβάνουν στη δομή τους συνήθως σουλφονικές (*sulfonic*) και σπανιότερα, καρβοξυλικές (*carboxylic*) και φωσφονικές (*phosphonic*) ομάδες, ενώ οι ανιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες. Γενικά, οι ιονανταλλακτικές ρητίνες είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες σύμφωνα με την δραστική ομάδα τους, βάσει της οποίας μπορούν να θεωρηθούν ανάλογες ενός οξέος ή μιας βάσης [25-28]. Η ιονανταλλακτική δράση των ρητινών κάθε κατηγορίας περιγράφεται από μια απλή, χημική αντίδραση. Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των τεσσάρων

βασικών κατηγοριών ρητινών (ο συμβολισμός R_z αναφέρεται στη μήτρα της ρητίνης, η οποία παραμένει αμετάβλητη κατά την αντίδραση της ιονανταλλαγής).

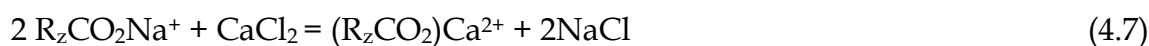
(α) *Ισχυρά κατιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (strongly acidic cation exchange resins).*

Έχουν ως δραστική ομάδα την ισχυρά αρνητική σουλφονική ομάδα $-SO_3^-$, στην οποία δεσμεύονται ασθενών κατιόντα H^+ ή Na^+ , ανάλογα με την εφαρμογή της ρητίνης. Θεωρούνται ανάλογες του θειικού οξέος, ενώ η ιονανταλλακτική τους δράση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις εξής χημικές αντιδράσεις:



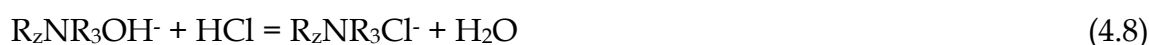
(β) *Ασθενώς κατιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (weakly acidic cation exchange resins).*

Έχουν ως δραστική ομάδα την καρβοξυλική ομάδα $-COO^-$. Θεωρούνται ανάλογες του οξικού οξέος, ενώ η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



(γ) *Ισχυρά ανιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (strongly basic anion exchange resins).*

Η δραστική ομάδα των πλέον χαρακτηριστικών ρητινών της κατηγορίας αυτής στηρίζεται στο τεταρτοταγές (*quaternary*) άζωτο και μπορεί να είναι είτε η ομάδα $-CH_2N^+(CH_3)_3$ (ρητίνες Τύπου I), είτε η ομάδα $-CH_2N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2OH$ (ρητίνες Τύπου II), οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία με ιόντα Cl^- ή OH^- . Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής θεωρούνται ανάλογες του υδροξειδίου του νατρίου, ενώ οι ρητίνες «Τύπου I» παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική σταθερότητα σε σύγκριση με τις ρητίνες «Τύπου II». Η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



(δ) Ασθενώς ανιονικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (*weakly basic anion exchange resins*).

Περιλαμβάνουν τεταρτοταγείς αμίνες ως δραστική ομάδα ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$) και θεωρούνται ανάλογες του υδροξειδίου του αμμωνίου. Η ιονανταλλακτική δράση τους σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:



4.2.2. Ιδιότητες των συνθετικών οργανικών ιονανταλλακτικών ρητινών

Ανεξάρτητα από την κατηγορία στην οποία ανήκει, κάθε ρητίνη χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο ιδιοτήτων που αφορούν κυρίως, στη φύση του υλικού που την αποτελεί (ζελατινώδες ή διακριτά σωματίδια), στο σχήμα, στο μέγεθος, στην ειδική επιφάνεια και στο πορώδες των σωματιδίων της, στην πυκνότητα και στη σχετική υγρασία της, στην ιονανταλλακτική της ικανότητα, στη διόγκωση που υφίσταται κατά την ανταλλαγή ιόντων και στο εύρος θερμοκρασιών και τιμών pH λειτουργίας της [25-28].

Η ύπαρξη διασταυρούμενων συνδέσεων ή δικτύωσης μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων στη μήτρα των ρητινών (*cross-linking*), καθιστά τα υλικά αυτά αδιάλυτα στο νερό και στους διαλύτες που δεν τα καταστρέφουν [25-28]. Το μακρομοριακό πλέγμα που δημιουργείται με τον τρόπο αυτόν στη δομή των ρητινών, είναι ελαστικό σε τυχαίες θέσεις (*flexible random framework*), επιτρέποντάς τους να διογκωθούν, ανάλογα με τη σύσταση του διαλύτη στον οποίο βρίσκονται [26]. Γενικά, η δομή των ρητινών και κυρίως, η έκταση του *cross-linking*, η χημική σύσταση και το πλήθος των δραστικών ομάδων, επιδρά στη χημική, θερμική και μηχανική σταθερότητά τους, καθώς επίσης και στη συμπεριφορά τους κατά την ανταλλαγή ιόντων.

Η έκταση του *cross-linking* των πολυμερών αλυσίδων στη μήτρα των ρητινών καθορίζει άμεσα, το μέγεθος των βρόγχων που σχηματίζονται στο πλέγμα της και κατά συνέπεια, την ικανότητα διόγκωσης της ρητίνης και την ευκινησία των ιόντων που εισέρχονται σε αυτήν, κατά τη διεργασία της ανταλλαγής ιόντων [25-26]. Η ευκινησία των διαφόρων ιόντων στο πλέγμα της δομής μιας ρητίνης επιδρά στην ταχύτητα της ιονανταλλαγής, καθώς επίσης και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα της ρητίνης [26]. Ρητίνες με υψηλό

ποσοστό cross-linking παρουσιάζουν μέσο μέγεθος βρόγχου της τάξης λίγων Angstrom (\AA) στο πλέγμα που σχηματίζεται στη δομή τους, ενώ το ίδιο μέγεθος σε ρητίνες με χαμηλό ποσοστό cross-linking, είναι δυνατόν, σε κατάσταση πλήρους διόγκωσης, να υπερβεί τα 100\AA [26]. Γενικά, υψηλό ποσοστό cross-linking συνεπάγεται περισσότερο δυσδιάλυτες ρητίνες που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε μηχανικές καταπονήσεις (*mechanical breakdown*) και σε μείωση λόγω φθοράς (*attrition*). Ωστόσο, οι βασικές αιτίες που οδηγούν σε αχρήστευση μιας ρητίνης συνδέονται με τη χημική και θερμική αποικοδόμηση της βασικής δομής της και οφείλονται κυρίως σε οξείδωση της μήτρας και σε απώλεια των δραστικών ομάδων της, λόγω θερμικής υδρόλυσης [25-26]. Οι περισσότερες από τις ρητίνες που διατίθενται σήμερα στο εμπόριο είναι γενικά σταθερές σε συνήθεις διαλύτες, εξαιρουμένης της παρουσίας ισχυρών οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων και ανθεκτικές σε θερμοκρασίες έως ελαφρώς υψηλότερες των $100 \text{ }^\circ\text{C}$, με εξαίρεση τις ισχυρώς ανιονικές ρητίνες που αρχίζουν να φθείρονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [26].

Η ιονανταλλακτική συμπεριφορά των ρητινών καθορίζεται κυρίως από τη χημική φύση και το πλήθος των δραστικών ομάδων που απαντώνται στη δομή τους. Ειδικότερα, το πλήθος των δραστικών ομάδων συνδέεται άμεσα με την ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης, ενώ η φύση τους καθορίζει την επιλεκτικότητα της ρητίνης και επιδρά ουσιαστικά στη χημική ισορροπία της ιονανταλλαγής [26-27]. Η όξινη ή βασική ισχύς (*acid or base strength*) των δραστικών ομάδων, αποτελεί για την ιονανταλλακτική δράση μιας ρητίνης τον πλέον σημαντικό παράγοντα. Δραστικές ομάδες ασθενώς όξινες (*weak-acid groups*) (π.χ. $-\text{COO}^-$), παραμένουν αρνητικά φορτισμένες μόνο σε περιβάλλοντα υψηλών τιμών pH, ενώ σε περιβάλλοντα χαμηλών τιμών pH αντιδρούν με το κατιόν H^+ , σχηματίζοντας αδιάλυτες ομάδες (π.χ. $-\text{COOH}$) που εμποδίζουν την περαιτέρω δράση τους ως σταθερές ομάδες ιονανταλλαγής στη ρητίνη [26]. Αντίθετα, όταν στη δομή μιας ρητίνης περιλαμβάνονται ισχυρά όξινες ομάδες (*strong-acid groups*), όπως η ομάδα $-\text{SO}_3^-$, η ιονανταλλακτική δράση της ρητίνης παραμένει σταθερή, ακόμα και σε περιβάλλοντα πολύ χαμηλών τιμών pH, εφ' όσον οι ομάδες αυτές εξακολουθούν να παραμένουν φορτισμένες σε όλο το εύρος τιμών pH [26]. Κατ' αντιστοιχο τρόπο, η ιονανταλλακτική δράση ρητινών που περιλαμβάνουν στη δομή τους ασθενώς βασικές

ομάδες (*weak-base groups*), όπως η ομάδα $-NH_3^+$, παύει σε περιβάλλοντα υψηλών τιμών pH, όπου οι ομάδες αυτές μετατρέπονται σε αφόρτιστες (π.χ. $-NH_2$), χάνοντας ένα πρωτόνιο, ενώ ρητίνες που περιλαμβάνουν στη δομή τους ισχυρώς βασικές ομάδες (*strong-base groups*) παρουσιάζουν σταθερή ιονανταλλακτική δράση σε όλο το εύρος τιμών pH, δεδομένου ότι οι δραστικές ομάδες τους παραμένουν φορτισμένες, ακόμα και σε πολύ υψηλές τιμές pH [26]. Συνεπώς, η αποτελεσματικότητα της ιονανταλλακτικής δράσης των ασθενώς όξινων ή βασικών ρητινών εξαρτάται άμεσα από την τιμή pH του περιβάλλοντος λειτουργίας τους. Επιπλέον, το είδος των δραστικών ομάδων μιας ρητίνης επηρεάζει την επιλεκτικότητά της κατά την ανταλλαγή ιόντων. Μια ρητίνη προτιμά να ανταλλάξει εκείνα τα ιόντα της υγρής φάσης που τείνουν να συνδεθούν με τις δραστικές ομάδες της, σχηματίζοντας ζεύγη ιόντων (*ion pairs*) ή σύμπλοκες ενώσεις (*complexes*) [26]. Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφονται αναλυτικότερα δύο ιδιαίτερα βασικές ιδιότητες των ρητινών.

4.2.2.1. Ιονανταλλακτική ικανότητα (*ion exchange capacity*)

Η ιονανταλλακτική ικανότητα (ή χωρητικότητα) χαρακτηρίζει κάθε ιονανταλλάκτη, αποτελώντας ένα ποσοτικό μέτρο των αντισταθμιστικών ιόντων που μπορεί να ανταλλάξει. Εξαρτάται από τον αριθμό των προσιτών ομάδων του ιονανταλλάκτη, τις πειραματικές συνθήκες, κλπ. και ορίζεται γενικά, ως ο αριθμός των ισοδυνάμων των αντισταθμιστικών ιόντων ανά μοναδιαία ποσότητα ιονανταλλάκτη [26-27]. Βέβαια, αυτός ο απλός ορισμός δεν καθίσταται επαρκής για να αποδώσει με έναν σαφή και ενιαίο τρόπο το βασικότερο χαρακτηριστικό των διαφόρων μέσων ιονανταλλαγής, επιτρέποντας σε διάφορους ερευνητές, κυρίως κατά το παρελθόν, να ορίζουν το συγκεκριμένο μέγεθος με διάφορους τρόπους. Συνεπώς, για να γίνονται αποδεκτά πειραματικά δεδομένα που αφορούν στην ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης, θα πρέπει να δίνεται με απόλυτη σαφήνεια ο ορισμός του συγκεκριμένου μεγέθους ή να περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρησή του. Προκειμένου να αποδοθεί η ιονανταλλακτική ικανότητα των ρητινών, ακολουθούνται οι ακόλουθοι ορισμοί συνήθως, οι οποίοι ισχύουν για κάθε ιονανταλλάκτη, γενικότερα:

- (α) Θεωρητική ικανότητα (*theoretical exchange capacity*) [29] ή Μέγιστη ικανότητα (*maximum capacity*) [26]. Ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογόνων (ή δραστικών)

ομάδων της ρητίνης ανά συγκεκριμένη ποσότητα ρητίνης. Πρόκειται για ένα σταθερό μέγεθος, χαρακτηριστικό για κάθε ρητίνη.

(β) Ικανότητα κατά βάρος (*scientific weight capacity*) [26] και Ικανότητα κατ' όγκον (*technical volume capacity*) [26]. Η κατά βάρος ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογόνων ομάδων ανά μοναδιαία ποσότητα μάζας ξηρής ρητίνης (meq/g), πλήρως φορτισμένης με ιόντα H^+ ή Cl^- και απαλλαγμένης από τυχόν ροφημένη ποσότητα διαλύματος ή διαλύτη. Η κατ' όγκον ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης αναφέρεται στον αριθμό των ιοντογόνων ομάδων ανά μοναδιαία ποσότητα όγκου συμπιεσμένης κλίνης της ρητίνης (meq/L) που είναι πλήρως φορτισμένη με ιόντα H^+ ή Cl^- και διογκωμένη με νερό. Είναι φανερό ότι, η ιονανταλλακτική ικανότητα κατ' όγκον μιας ρητίνης επηρεάζεται άμεσα από το βαθμό του cross-linking στη δομή της, δεδομένου ότι αυτός καθορίζει την ποσότητα του νερού που ροφάται στη ρητίνη. Τόσο η κατά βάρος, όσο και η κατ' όγκον ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης, αποτελούν σταθερά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη ρητίνη. Ωστόσο, τα μεγέθη αυτά δεν ενδείκνυνται για τη θεωρητική περιγραφή φαινομένων ιονανταλλαγής.

(δ) Φαινόμενη ή αποτελεσματική ικανότητα (*apparent ή effective capacity*) [26,29]. Από πρακτικής απόψεως, περισσότερο από τον αριθμό των ιοντογόνων ομάδων μιας ρητίνης, ενδιαφέρει η ποσότητα των ισοδυνάμων των ιόντων που ανταλλάσσει. Η φαινόμενη ικανότητα μιας ρητίνης, ορίζεται ως ο αριθμός των αντισταθμιστικών ιόντων της ρητίνης ανά συγκεκριμένη ποσότητα ρητίνης και υπολογίζεται συνήθως, σε μονάδες meq/g ξηρής ρητίνης φορτισμένης πλήρως με ιόντα H^+ ή Cl^- . Η φαινόμενη πυκνότητα μιας ρητίνης εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και γενικά, στις ισχυρά όξινες ή βασικές ιονανταλλακτικές ρητίνες, είναι ισοδύναμη με την ικανότητα κατά βάρος, ενώ στις ασθενώς όξινες ή βασικές ρητίνες, είναι μικρότερη από αυτήν, ειδικότερα σε χαμηλές ή υψηλές, αντίστοιχα, τιμές pH [26].

(δ) Χρήσιμη ικανότητα (*useful capacity*) [26]. Αναφέρεται σε συνθήκες ιονανταλλαγής εκτός χημικής ισορροπίας και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.

(ε) Δυναμική ικανότητα (*dynamic* ή *breakthrough capacity*) [26,29]. Χρησιμοποιείται για να αποδώσει την ιονανταλλακτική ικανότητα μιας ρητίνης κατά τη λειτουργία της σε στήλη και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες. Πρόκειται ουσιαστικά για το ανώτατο επίπεδο φόρτισης μιας ρητίνης που λειτουργεί σε στήλη σταθερής κλίνης και εκφράζει τη δυναμική ισορροπία ιονανταλλαγής που συμβαίνει στη στήλη, έως ότου η ρητίνη βρεθεί σε πλήρη ισορροπία με το διάλυμα τροφοδοσίας.

4.2.2.2. Εκλεκτικότητα (*selectivity*)

Η εκλεκτικότητα (*selectivity*) μιας ρητίνης ως προς τα διάφορα ιόντα που δύναται να ανταλλάξει, είναι διαφορετική. Εξαρτάται κυρίως από το είδος και το βαθμό cross-linking της ρητίνης, από το σθένος, τον ατομικό αριθμό και την ακτίνα ενυδάτωσης των ανταλλάξιμων ιόντων στο διάλυμα και από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος (συγκέντρωση ιόντων, pH, TDS, κλπ.). Κάθε κατηγορία ρητινών χαρακτηρίζεται από μια σειρά εκλεκτικότητας [26,28] που περιλαμβάνει τα διάφορα ιόντα που μπορούν να ανταλλάξουν οι ρητίνες της κατηγορίας ταξινομημένα, συνήθως κατά φθίνουσα σειρά προτίμησης. Για παράδειγμα, η σειρά εκλεκτικότητας των συνηθισμένων κατιονικών ρητινών, όσον αφορά τα συνήθη κατιόντα είναι [26]: $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ti^{+} > Ag^{+} > Cs^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > Li^{+}$. Στη σειρά εκλεκτικότητας των ισχυρώς όξινων ρητινών, το κατιόν H^{+} βρίσκεται μεταξύ των κατιόντων Na^{+} και Li^{+} , ενώ στην σειρά εκλεκτικότητας των ασθενώς όξινων ρητινών, η θέση του εξαρτάται από την όξινη ισχύ (*acid strength*) των σταθερών όξινων ομάδων της ρητίνης. Ειδικότερα, η εκλεκτικότητα μιας ρητίνης να ανταλλάξει ένα συγκεκριμένο ιόν A, έναντι ενός δευτέρου ιόντος B του ίδιου διαλύματος, εκφράζεται με το συντελεστή εκλεκτικότητας (*selectivity coefficient*) της ρητίνης, ο οποίος εκφράζει την τάξη μεγέθους της προτίμησης της ρητίνης να εναλλάξει τα ιόντα που περιέχει με το ιόν A, σε σχέση με το ιόν B. Αναλυτικότερη περιγραφή του συντελεστή εκλεκτικότητας γίνεται στην Ενότητα 4.3 (παράγραφος 4.3.1.1.3) που ακολουθεί.

Κατά κανόνα, η εκλεκτικότητα μιας ρητίνης για ένα ανταλλάξιμο ιόν ενός διαλύματος αυξάνεται, καθώς αυξάνεται ο βαθμός cross-linking της ρητίνης και μειώνεται η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα και η θερμοκρασία. Γενικά, οι παράγοντες που

επιδρούν στην εκλεκτικότητα μιας ρητίνης μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως. Μια ρητίνη προτιμά επιλεκτικά [26]:

- (α) τα ιόντα με το *μεγαλύτερο σθένος*. Η εκλεκτικότητα της ρητίνης αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου ιόντος στο διάλυμα και αυξάνεται η εσωτερική μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση της ρητίνης.
- (β) τα ιόντα που παρουσιάζουν το *μικρότερο ισοδύναμο όγκο* όταν είναι επιδιαλυτωμένα (*solvated*). Τα ιόντα αυτά προκαλούν ελάχιστη διόγκωση και κατά συνέπεια, μικρή πίεση διόγκωσης στη ρητίνη, επιτρέποντας ελαφρές τάσεις στην ελαστική μήτρα της.
- (γ) τα ιόντα που παρουσιάζουν τη *μεγαλύτερη πολικότητα (polarizability)*, ως συνέπεια των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται μεταξύ των διαφόρων χημικών ειδών του διαλύματος.
- (γ) τα ιόντα που σχηματίζουν τα *ισχυρότερα ιοντικά ζεύγη (ion-pair)* ή δεσμούς (*bonds*) με τις σταθερές ιοντικές ομάδες της ρητίνης, ή με τη μήτρα της ρητίνης, στην περίπτωση οργανικών εναλλάξιμων ιόντων.
- (δ) τα ιόντα που *συμμετέχουν ελάχιστα στο σχηματισμό συμπλόκων χημικών ειδών* με τα αντισταθμιστικά ιόντα της ρητίνης.

4.2.3. Εφαρμογές των συνθετικών ιονταλλακτικών ρητινών

Η καταλληλότητα μιας ρητίνης για μια συγκεκριμένη εφαρμογή εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητές της, οι οποίες καθορίζουν όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά της (υδραυλική συμπεριφορά, διάρκεια ζωής, κλπ.) στο μέγιστο βαθμό και συνεπώς, είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπ' όψιν κατά το σχεδιασμό κάθε εφαρμογής της.

Οι τρόποι εφαρμογής των ρητινών αφορούν είτε σε ασυνεχή λειτουργία (*batch operation*), είτε σε διάταξη στηλών (*column operation*), η οποία αναφέρεται, τόσο σε σταθερές κλίνες (*fixed beds*), όσο και σε κινούμενες (*moving beds*) [25,27]. Κατά την ασυνεχή λειτουργία, η ρητίνη (στερεά φάση) και το προς κατεργασία διάλυμα (υγρή φάση) αναμειγνύονται σε ένα δοχείο, μέχρι να επέλθει ισορροπία στην αντίδραση ιονταλλαγής. Στη συνέχεια, το διάλυμα διαχωρίζεται από τη ρητίνη με διήθηση και η ρητίνη αναγεννάται για να επαναχρησιμοποιηθεί. Βασικό μειονέκτημα του ασυνεχούς

τρόπου λειτουργίας των ρητινών αποτελεί ο περιορισμός της ολικής ιονανταλλακτικής ικανότητάς τους από την εκλεκτικότητά τους, σε συνθήκες ισορροπίας [26-27, 30].

Σε συνεχή λειτουργία, η ρητίνη τοποθετείται σε στήλη (κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο), σχηματίζοντας κλίνη [25,27]. Το προς κατεργασία διάλυμα, καθώς επίσης και το διάλυμα αναγέννησης, εισέρχεται με σταθερή ροή από το ένα άκρο της στήλης και εξέρχεται από το άλλο άκρο, διαρρέοντας την κλίνη. Ανάλογα με το σημείο εισόδου των διαλυμάτων, διακρίνονται τρεις τύποι συνεχούς λειτουργίας [25-27]:

- (α) ροή προς τα κάτω (*down flow*), όταν η τροφοδοσία και των δύο διαλυμάτων γίνεται από το υψηλότερο σημείο της στήλης,
- (β) ροή προς τα πάνω (*up flow*), όταν και τα δύο διαλύματα εισέρχονται από τον πυθμένα της στήλης και
- (γ) ροή κατ' αντιρροήν (*counter flow*), όταν το προς κατεργασία διάλυμα εισέρχεται από το υψηλότερο σημείο της στήλης, ενώ το διάλυμα αναγέννησης από το χαμηλότερο.

Το βασικότερο πλεονέκτημα της συνεχούς λειτουργίας των ρητινών αφορά στη μεγιστοποίηση της ολικής ιονανταλλακτικής ικανότητάς τους, η οποία μπορεί να φτάσει σχεδόν στο όριο εκλεκτικότητάς τους [25]. Ειδικότερα, η συνεχής λειτουργία σε μια διαδοχή στηλών με κατιονανταλλακτικές και ανιονανταλλακτικές ρητίνες, παρέχει το πλεονέκτημα της παράλληλης απομάκρυνσης κατιόντων και ανιόντων από το ίδιο διάλυμα [28].

4.3. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος ιονανταλλαγής βασίζεται κυρίως στην ισορροπία και στην κινητική της διεργασίας. Η επιλογή του κατάλληλου μέσου ιονανταλλαγής απαιτεί τη γνώση χαρακτηριστικών μεγεθών της ισορροπίας, όπως η ιονανταλλακτική ικανότητα και η εκλεκτικότητα ως συνάρτηση τη θερμοκρασίας, του pH και της χημικής σύνθεσης της υγρής φάσης του συστήματος. Επίσης ουσιώδης, είναι η γνώση του ρυθμού ανταλλαγής των ιόντων μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης, εφ' όσον η ιονανταλλαγή λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης, σταθερές ή ρευστοποιημένες κλίνες και συνεπώς, έχει δυναμικό χαρακτήρα. Ωστόσο, σε ένα σύστημα ιονανταλλαγής, η αύξηση της ιονανταλλακτικής ικανότητας βελτιώνει ουσιαστικότερα την απόδοση της διεργασίας, σε σχέση με την αύξηση του ρυθμού ιονανταλλαγής [26].

4.3.1. Ισορροπία της ιονανταλλαγής (*ion-exchange equilibrium*)

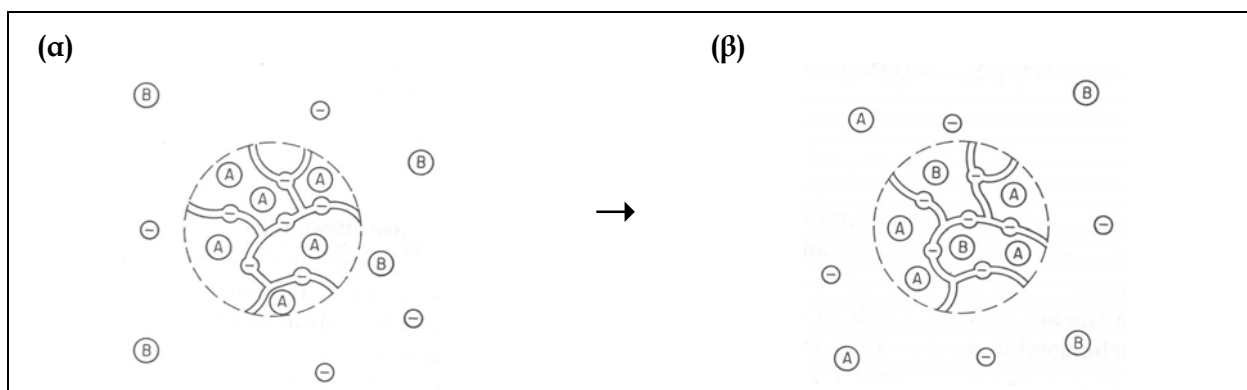
Η ισορροπία που λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός ιονανταλλάκτη και ενός διαλύματος μπορεί να περιγραφεί με όρους αυστηρά θερμοδυναμικούς, οδηγώντας σε γενικευμένες θεωρίες που δεν απαιτούν, κατ' αρχήν, την ύπαρξη μοντέλων ή υποθέσεων, όσον αφορά στο μηχανισμό των διαφόρων φαινομένων που συμβαίνουν κατά τη διεργασία. Η πρώτη προσέγγιση για να περιγραφεί η ισορροπία της ιονανταλλαγής με μια θεωρητική εξίσωση έγινε το 1935 από τον ερευνητή Kielland [26], ενώ αρκετά χρόνια αργότερα, συγκεκριμένα το 1953, παρουσιάστηκε από τους ερευνητές Gaines και Tomas η πρώτη ολοκληρωμένη, αυστηρά θερμοδυναμική επεξεργασία της ισορροπίας [26]. Οι πρώτες θεωρίες που αναπτύχθηκαν, στηρίχτηκαν σε ανόργανα μέσα ιονανταλλαγής γενικά και επικεντρώθηκαν στη μελέτη της ισορροπίας, εξετάζοντας κυρίως την κατανομή των διαφόρων ανταγωνιστικών ανταλλάξιμων ιόντων (*competing counter ions*) μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Ωστόσο, τα χρόνια που ακολούθησαν, μέχρι και σήμερα, η τεράστια ανάπτυξη των συνθετικών οργανικών ιονανταλλακτικών ρητινών παρείχε τη δυνατότητα μεταβολής διαφόρων χαρακτηριστικών τους (δομή, ικανότητα ιονανταλλαγής, βαθμός cross-linking, κλπ.) συστηματικά και ανεξάρτητα, επιτρέποντας τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στην ισορροπία της ιονανταλλαγής, μεμονωμένα. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη θεωριών και μοντέλων για την ισορροπία της ιονανταλλαγής που συμφωνούν σχεδόν απόλυτα με


πειραματικά δεδομένα [26], καταδεικνύοντας την πρόοδο που έχει σημειωθεί σήμερα στον τομέα αυτόν και το υψηλό επίπεδο θεωρητικής γνώσης που έχει αποκτηθεί.

Όταν ένας ιονανταλλάκτης που φέρει αρχικά ανταλλάξιμα ιόντα A βρεθεί εντός ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη που περιέχει ιόντα B του ίδιου φορτίου, τότε συμβαίνει στον ιονανταλλάκτη μερική αντικατάσταση των ιόντων A από ιόντα B του διαλύματος (Εξίσωση 4.14). Σε κατάσταση ισορροπίας, ο ιονανταλλάκτης και το διάλυμα περιέχουν από κοινού, ιόντα A και ιόντα B (Σχήμα 4.1).



Η γενικευμένη αντίδραση της ιονανταλλαγής που δίνεται από την Εξίσωση (4.14) είναι κατά κανόνα αντίστροφη. Συνεπώς, η κατανομή των ανταγωνιστικών ανταλλάξιμων ιόντων σε κατάσταση ισορροπίας, είναι ανεξάρτητη του τρόπου, με τον οποίο επήλθε ισορροπία στο σύστημα ιονανταλλαγής (κατεύθυνση της Εξίσωσης 4.14), αν θεωρηθεί ότι, οι ποσότητες των διαφόρων συστατικών σε αυτό παραμένουν σταθερές. Γενικά, ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο ανταγωνιστικών ανταλλάξιμων ιόντων σε έναν ιονανταλλάκτη διαφέρει συνήθως από εκείνον στο αντίστοιχο διάλυμα [26], δεδομένου ότι κάθε ιονανταλλάκτης χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη εκλεκτικότητα που του επιτρέπει να ανταλλάσει επιλεκτικά ένα ιόν, σε σχέση με ένα άλλο.



Σχήμα 4.1. Σχηματική απεικόνιση της ιονανταλλαγής [26]. (α) Αρχική κατάσταση, όπου ρητίνη φορτισμένη με κατιόντα A έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα που περιέχει κατιόντα B. (β) Κατάσταση ισορροπίας, όπου τα κατιόντα A και B έχουν ανακατανεμηθεί μεταξύ ρητίνης και διαλύματος. ( : μήτρα ρητίνης με σταθερό αρνητικό φορτίο, Ⓐ και Ⓑ: ανταλλάξιμα κατιόντα και ⊖: ανιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα με τα κατιόντα B).

Λόγω της μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας που έχει η ισορροπία της ιονανταλλαγής, έχει μελετηθεί σε μεγάλη έκταση. Αρχικά, οι περισσότερες από τις θεωρίες που αναπτύχθηκαν για την ιονανταλλαγή, περιέγραφαν με εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές εξισώσεις την ισορροπία. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, αναπτύχθηκαν περισσότερο αξιόπιστες θεωρίες που παρέχουν ακριβείς περιγραφές των διαφόρων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ιονανταλλαγή, καθώς επίσης και των αιτιών που τα προκαλούν. Η εκτενής περιγραφή αυτών των θεωριών, είτε αφορούν σε εμπειρικά / ημιεμπειρικά μοντέλα, είτε στη θερμοδυναμική προσέγγιση της ιονανταλλαγής, εκφεύγει του αντικείμενου της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ωστόσο, στις παραγράφους που ακολουθούν συνοψίζονται τα πλέον βασικά μεγέθη που περιγράφουν την ισορροπία της ιονανταλλαγής και τα σημαντικότερα μοντέλα που αφορούν, τόσο στην επεξεργασία πειραματικών δεδομένων, όσο και στη θεωρητική προσέγγιση της ισορροπίας.

4.3.1.1. Χαρακτηριστικά μεγέθη ισορροπίας

4.3.1.1.1. Ισόθερμη ιονανταλλαγής (Ion-exchange Isotherm)

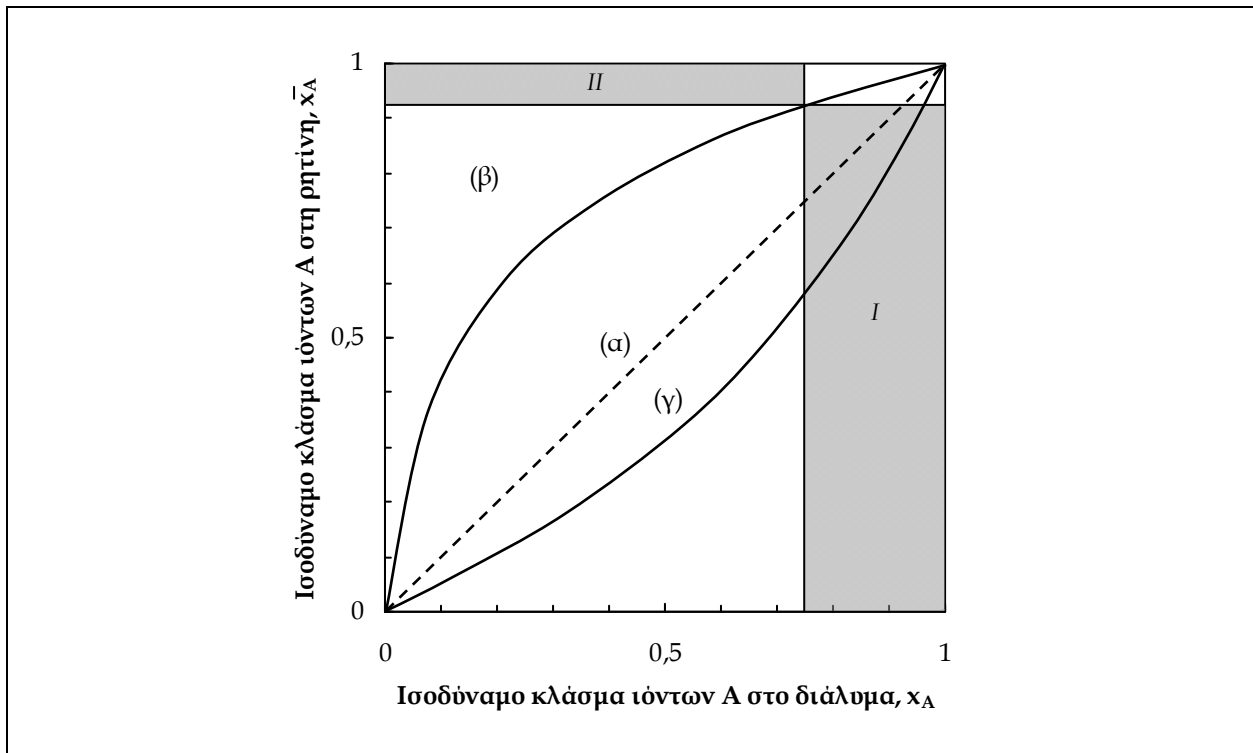
Η ισόθερμη ιονανταλλαγής αποτελεί ουσιαστικά γραφική απεικόνιση της ιοντικής συγκέντρωσης του ιονανταλλάκτη, συναρτήσει των πειραματικών συνθηκών σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Συνήθως, παρουσιάζεται ως η γραφική παράσταση του ισοδύναμου κλάσματος των ιόντων (*equivalent ionic fraction*) που εναλλάχθηκαν στον ιονανταλλάκτη, \bar{x}_A , συναρτήσει του ισοδύναμου κλάσματος των ίδιων ιόντων που παρέμειναν στο διάλυμα, x_A , όταν παραμένουν σταθερές οι υπόλοιπες παράμετροι του συστήματος. Το ισοδύναμο κλάσμα ιόντων γενικά, ορίζεται από τη σχέση [26]:

$$x_A = \frac{z_A m_A}{\sum z_i m_i} \quad (4.15)$$

όπου z_A , m_A : το σθένος και η συγκέντρωση του ανταλλάξιμου ιόντος A, αντίστοιχα και $\sum z_i m_i$: το αλγεβρικό άθροισμα των γινομένων του σθένους επί τη συγκέντρωση, όλων των ανταλλάξιμων ιόντων i του συστήματος.

Σε ένα υποθετικό σύστημα δύο ανταλλάξιμων ιόντων, έστω A και B, όπου το μέσον ιονανταλλαγής δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη προτίμηση για κάποιο από τα δύο ιόντα, τα

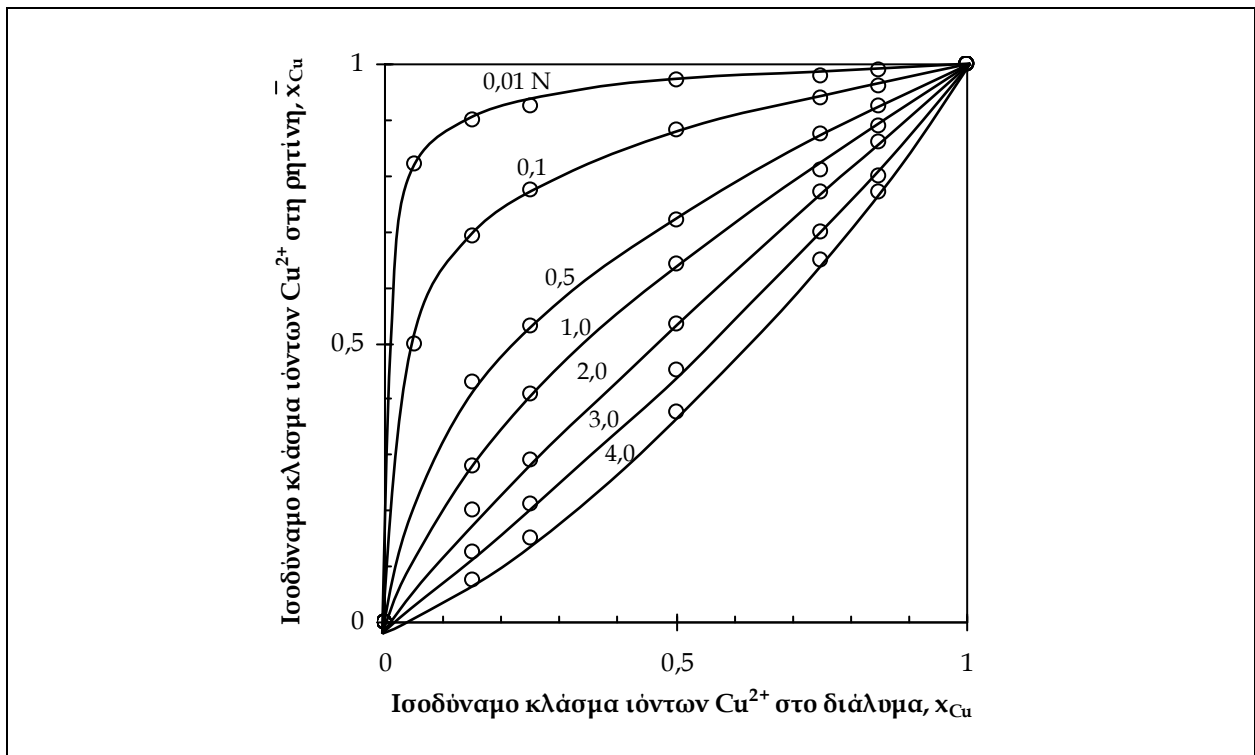
ισοδύναμα ιοντικά κλάσματα στο μέσον ιονανταλλαγής είναι ίδια με αυτά στο διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή (ιδανική κατάσταση), η ισόθερμη ιονανταλλαγής είναι μια ευθεία γραμμή που αποδίδεται γραφικά από τη διαγώνιο του διαγράμματος \bar{x}_A προς x_A , (ή \bar{x}_B προς x_B), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 [26].



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση ισόθερμων ιονανταλλαγής. Η διακεκομμένη ευθεία γραμμή (α) αντιστοιχεί σε ισόθερμη ενός θεωρητικού μέσου ιονανταλλαγής που δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα για κάποιο ιόν, ενώ οι καμπύλες (β) και (γ) αντιστοιχούν σε ισόθερμες μέσων που παρουσιάζουν εκλεκτικότητα για ένα ιόν A, έναντι ενός ιόντος B και το αντίστροφο, αντίστοιχα.

Ωστόσο στην πράξη, οι διάφοροι ιονανταλλάκτες προτιμούν συνήθως ένα ανταλλάξιμο ιόν έναντι ενός άλλου και συνεπώς, οι ισόθερμες παρουσιάζουν καμπυλότητα, θετική ή αρνητική, ανάλογα με το διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται. Έτσι, στο διάγραμμα του Σχήματος 4.2, η ισόθερμη ανταλλαγής παρουσιάζει αρνητική καμπυλότητα και βρίσκεται πάνω από την προαναφερόμενη διαγώνιο, όταν το μέσο ιονανταλλαγής προτιμά επιλεκτικά το ιόν A, έναντι του ιόντος B, ενώ παρουσιάζει θετική καμπυλότητα και βρίσκεται κάτω από τη διαγώνιο, όταν προτιμάται το ιόν B, έναντι του A. Επιπλέον, εφ' όσον η εκλεκτικότητα ενός μέσου ιονανταλλαγής εξαρτάται από τη συγκέντρωση

του ανταλλάξιμου ιόντος στο διάλυμα, η ισόθερμη ιονανταλλαγής επηρεάζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ανταλλάξιμου ιόντος (Σχήμα 4.3). Γενικά, η εκλεκτικότητα ενός μέσου ιονανταλλαγής αποτελεί μέτρο απόκλισης της αντίστοιχης ισόθερμης από τη διαγώνιο. Ισόθερμες σχήματος «S» (σιγμοειδής καμπύλη) σπανίζουν γενικά. Παρόλα αυτά, είναι δυνατόν να απαντηθούν, ειδικότερα σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την ιονανταλλαγή μίγματα ρητινών ή φυσικοί ζεόλιθοι [26].



Σχήμα 4.3. Σχηματική απεικόνιση των ισόθερμων ανταλλαγής ιόντων χαλκού από ένα διάλυμα $\text{CuCl}_2 / \text{NaCl}$ στη ρητίνη Dowex 50-X8, όπως προέκυψαν από πειραματικά δεδομένα για διαφορετική κανονικότητα (*normality*) του διαλύματος σε χαλκό [26].

Το αρχικό και τελικό σημείο της ισόθερμης ανταλλαγής ιόντων, έστω A , ταυτίζονται με τα σημεία που βρίσκονται στην κάτω αριστερή και πάνω δεξιά, αντίστοιχα, γωνία του διαγράμματος \bar{x}_A προς x_A , όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο (Σχήμα 4.2), εφ' όσον, σε κατάσταση ισορροπίας, η καθολική παρουσία του ενός ανταλλάξιμου ιόντος στο διάλυμα ή στο μέσον ιονανταλλαγής συνεπάγεται την απουσία του ιόντος αυτού από το μέσον ιονανταλλαγής ή το διάλυμα, αντίστοιχα.

4.3.1.1.2. Παράγοντας διαχωρισμού (Separation Factor)

Η προτίμηση ενός ιονανταλλάκτη για ένα εκ των δύο ιόντων που βρίσκονται σε ένα διάλυμα εκφράζεται συχνά μέσω του παράγοντα διαχωρισμού [25,26]. Το μέγεθος αυτό, θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλο για την περιγραφή της ισορροπίας σε πρακτικές εφαρμογές, όπως στην περίπτωση υπολογισμών που αφορούν στην απόδοσης στηλών ιονανταλλαγής και ορίζεται ως το ηλίκο (*quotient*) των λόγων των συγκεντρώσεων των δύο ανταλλάξιμων ιόντων στο μέσον ιονανταλλαγής και στο διάλυμα (Εξίσωση 4.16).

$$a_B^A = \frac{\bar{m}_A m_B}{\bar{m}_B m_A} = \frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A} = \frac{\bar{x}_A x_B}{\bar{x}_B x_A} \quad (4.16)$$

όπου m και C : οι συγκεντρώσεις ιόντων σε κλίμακα μοριακότητας κατά βάρος και κατ' όγκο, αντίστοιχα.

Ουσιαστικά, ο παράγοντας διαχωρισμού είναι ένας αδιάστατος αριθμός, ανεξάρτητα από τις μονάδες συγκέντρωσης που χρησιμοποιούνται, ο οποίος είναι μεγαλύτερος της μονάδας, όταν το μέσον ιονανταλλαγής επιλέγει κατά προτίμηση το ιόν Α έναντι του Β, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, είναι μικρότερος της μονάδας. Γενικά, δεν είναι σταθερό μέγεθος, αλλά εξαρτάται από την ολική συγκέντρωση του διαλύματος, τη θερμοκρασία και το ισοδύναμο κλάσμα των ανταλλάξιμων ιόντων [25,26]. Με βάση την Εξίσωση (4.16), γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.2 ότι ο παράγοντας διαχωρισμού συνδέεται με την αντίστοιχη ισόθερμη ιονανταλλαγής μέσω μιας απλής σχέσης: για συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, υπολογίζεται από το λόγο των εμβαδών των επιφανειών που εκτείνονται πάνω από και δεξιά από το σημείο της ισόθερμης που αντιστοιχεί στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες (επιφάνειες I και II, αντίστοιχα, στο Σχήμα 4.2).

4.3.1.1.3. Συντελεστής εκλεκτικότητας (Selectivity Coefficient)

Ο συντελεστής εκλεκτικότητας εκφράζει στην προτίμηση του ιονανταλλάκτη για το ιόν Α, έναντι του ιόντος Β. Όταν σε κατάσταση ισορροπίας εφαρμοστεί ο νόμος δράσης των μαζών (*mass-action law*), εκφράζοντας τις συγκεντρώσεις σε κλίμακα μοριακότητας κατά βάρος, χωρίς διόρθωση των ενεργοτήτων, προκύπτει η Εξίσωση (4.17) που ορίζει το συντελεστή εκλεκτικότητας στην ίδια κλίμακα (*molal selectivity coefficient*) [26].

$$K_B^A \equiv \frac{\overline{m}_A^{|z_B|} \overline{m}_B^{|z_A|}}{\overline{m}_B^{|z_A|} \overline{m}_A^{|z_B|}} \quad (4.17)$$

Εκφράζοντας τις συγκεντρώσεις ισορροπίας σε μονάδες μοριακότητας κατ' όγκο ή σε ισοδύναμα ιοντικά κλάσματα, προκύπτουν οι Εξισώσεις (4.18) και (4.19) που εκφράζουν το ίδιο μέγεθος στην αντίστοιχη κλίμακα (*molar / rational selectivity coefficient*).

$$K_B^{iA} \equiv \frac{\overline{C}_A^{|z_B|} \overline{C}_B^{|z_A|}}{\overline{C}_B^{|z_A|} \overline{C}_A^{|z_B|}} \quad (4.18)$$

$${}^N K_B^A \equiv \frac{x_A^{|z_B|} x_B^{|z_A|}}{x_B^{|z_A|} x_A^{|z_B|}} \quad (4.19)$$

Ο συντελεστής εκλεκτικότητας, κατ' αντιστοιχία με τον παράγοντα διαχωρισμού, δεν αποτελεί σταθερό μέγεθος για την ιονανταλλαγή, αλλά εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες [25-27]. Γενικά, εξαρτάται από το είδος και το βαθμό cross-linking της ρητίνης, τη φύση, το μέγεθος και το σθένος των ανταλλάξιμων ιόντων στο διάλυμα, καθώς επίσης και από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος (πλήθος ιόντων, συγκέντρωση, pH, κλπ.). Αξίζει να διευκρινιστεί ότι, οι Εξισώσεις (4.17) - (4.19) δεν αποτελούν εκφράσεις του κλάσματος των συγκεντρώσεων ισορροπίας της αντίδρασης που παριστάνει η Εξίσωση (4.14) προς την αριστερή κατεύθυνση, αλλά ορισμούς των μεγεθών K_B^A , K_B^{iA} και ${}^N K_B^A$.

Όταν πρόκειται για ανταλλάξιμα ιόντα του ίδιου σθένους, τότε οι αριθμητικές τιμές των μεγεθών K_B^A , K_B^{iA} και ${}^N K_B^A$ ταυτίζονται και συνδέονται με το συντελεστή διαχωρισμού μέσω της Εξίσωσης (4.20). Για ανταλλάξιμα ιόντα διαφορετικού σθένους, η αριθμητική τιμή του συντελεστή εκλεκτικότητας εξαρτάται από την κλίμακα συγκεντρώσεων που επιλέγεται [26]. Στην περίπτωση αυτή, η γενική σχέση που συνδέει τα διάφορα μεγέθη δίνεται από την Εξίσωση (4.21).

$$K_B^A = K_B^{iA} = {}^N K_B^A = (a_B^A)^{|z_A|} \quad (4.20)$$

$$(a_B^A)^{|z_A|} = K_B^A \left(\frac{\overline{m}_A}{\overline{m}_B} \right)^{|z_A| - |z_B|} = K_B^{iA} \left(\frac{\overline{C}_A}{\overline{C}_B} \right)^{|z_A| - |z_B|} = {}^N K_B^A \left(\frac{x_A}{x_B} \right)^{|z_A| - |z_B|} \quad (4.21)$$

Σε αρκετές περιπτώσεις, η χρήση του «διορθωμένου» συντελεστή εκλεκτικότητας (Εξίσωση 4.22) θεωρείται πλεονεκτικότερη, δεδομένου ότι λαμβάνονται υπ' όψιν οι ενεργότητες των συστατικών του διαλύματος.

$$K_{aB}^A \equiv \frac{m_A^{-|z_B|} a_B^{|z_A|}}{m_B^{-|z_A|} a_A^{|z_B|}} = K_B^A \frac{\gamma_B^{|z_A|}}{\gamma_A^{|z_B|}} \quad (4.22)$$

όπου a : ενεργότητα και γ : συντελεστής ενεργότητας των συστατικών του διαλύματος.

4.3.1.1.4. Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (*Thermodynamic Equilibrium Constant*)

Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο, σε θεωρητικές μελέτες της ιονανταλλαγής. Ορίζεται από τη θερμοδυναμική σχέση [26]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \mathcal{K}_A^B \quad (4.23)$$

όπου ΔG^0 : η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια ιονανταλλαγής, καθώς επίσης και ρόφησης / εκρόφησης του διαλύτη και των ηλεκτρολυτών που συνήθως συνοδεύουν τη διεργασία της ιονανταλλαγής, R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T : η θερμοκρασία (K) και \mathcal{K}_A^B : η σταθερά ισορροπίας της ιονανταλλαγής.

Αντίθετα με τον παράγοντα διαχωρισμού και το συντελεστή εκλεκτικότητας, οι οποίοι αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο σύνολο πειραματικών συνθηκών και κατά συνέπεια, αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο σημείο της ισόθερμης, η σταθερά ισορροπίας είναι ένα ολοκληρωμένο μέγεθος (*integral quantity*), χαρακτηριστικό για κάθε ισόθερμη, το οποίο είναι πραγματικά σταθερό, αφού εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Έτσι, η σταθερά ισορροπίας δεν παρέχει οποιαδήποτε πληροφορία σχετικά με την κατανομή των ανταλλάξιμων ιόντων μεταξύ διαλύματος και ιονανταλλάκτη σε συγκεκριμένες πειρατικές συνθήκες.

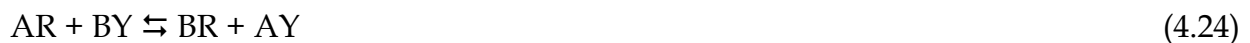
4.3.1.2. Θεωρητική προσέγγιση της ισορροπίας

4.3.1.2.1. Θεωρητικές εξισώσεις και μοντέλα

Η πρώτη θεωρητική εξίσωση που διατυπώθηκε για να προσεγγίσει την ισορροπία της ιονανταλλαγής, λαμβάνοντας υπ' όψιν αποκλίσεις από την «κανονική» μορφή, έγινε από τον Kielland που εισήγαγε την έννοια του *συντελεστή ενεργότητας της στερεάς φάσης* (*solid-phase activity coefficient*) [26]. Ουσιαστικά, κάνοντας ορισμένες απλές υποθέσεις

που ισχύουν μόνο στην περίπτωση των ζεολιθών και θεωρώντας ότι, ένα μέσον ιονανταλλαγής που σε κατάσταση ισορροπίας περιλαμβάνει δύο ανταλλάξιμα ιόντα A και B αποτελεί ένα στερεό διάλυμα (*solid solution*) με συστατικά AZ και BZ (όπου Z: δομική μονάδα ζεολίθου), απέδωσε τη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της ιονανταλλαγής, χρησιμοποιώντας συντελεστές ενεργότητας. Παρόμοιες προσεγγίσεις έγιναν και από άλλους ερευνητές, καταλήγοντας σε θεωρητικές εξισώσεις, οι οποίες ενώ αποδίδουν επαρκώς πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται σε συστήματα ζεολιθών, κρίνονται ανεπαρκείς για συστήματα ιονανταλλακτικών ρητινών [26].

Στη συνέχεια, αρκετοί ερευνητές ανέπτυξαν θεωρίες που προσέγγιζαν την ισορροπία της ιονανταλλαγής μέσω της θερμοδυναμικής, αποφεύγοντας οποιοσδήποτε υποθέσεις. Μεταξύ αυτών, η πλέον πλήρης παρουσιάστηκε από τους Gaines και Thomas [23]. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, η ιονανταλλαγή λαμβάνεται ως μια ετερογενής αντίδραση (Εξίσωση 4.24) που συμβαίνει μεταξύ των ηλεκτρολυτών AY και BY της υγρής φάσης και των ρητινικών αλάτων (*resinates*) AR και BR της στερεάς φάσης.



Η στερεά φάση του συστήματος ιονανταλλαγής (ιονανταλλάκτης) λαμβάνεται ως ένα στερεό διάλυμα των ρητινικών αλάτων AR και BR, των οποίων τα γραμμομοριακά κλάσματα (*mole fractions*) στη στερεά φάση του συστήματος, \bar{N}_{AR} και \bar{N}_{BR} , ορίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\bar{N}_{AR} = \frac{\bar{n}_{AR}}{\bar{n}_{AR} + \bar{n}_{BR}} \quad \text{και} \quad \bar{N}_{BR} = \frac{\bar{n}_{BR}}{\bar{n}_{AR} + \bar{n}_{BR}} \quad (4.25)$$

όπου n_i : ο αριθμός γραμμομορίων του χημικού είδους i στο μέσον ιονανταλλαγής.

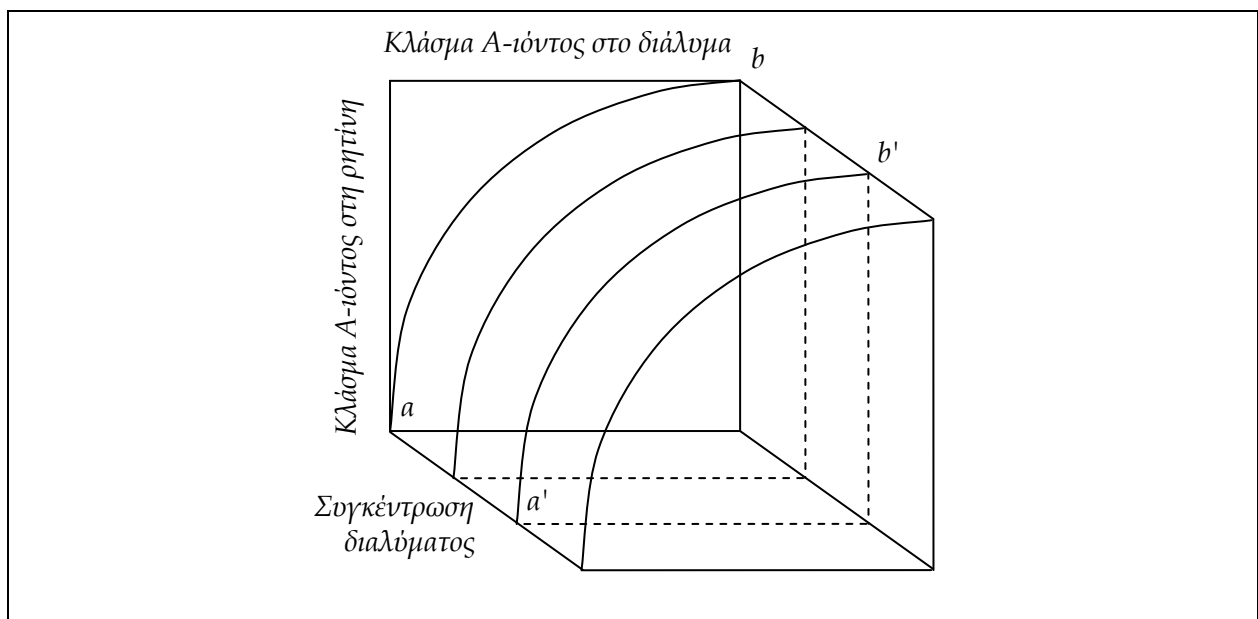
Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας \mathcal{K}_A^B της ιονανταλλαγής δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{K}_A^B = \frac{\bar{a}_{AR} a_{BY}}{\bar{a}_{BR} a_{AY}} \quad (4.26)$$

όπου a_i : η ενεργότητα του χημικού είδους i .

Επιλέγοντας ως κανονική κατάσταση και κατάσταση αναφοράς των ρητινικών αλάτων AR και BR, τις συνθήκες κατά τις οποίες η μονο-ιοντική μορφή A και B, αντίστοιχα, του ιονανταλλάκτη βρίσκεται σε ισορροπία με ένα διάλυμα άπειρης αραιώσης [26], η

θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της ιονανταλλαγής υπολογίζεται με ολοκλήρωση μέσω τριών βημάτων: (1) από τη Β-μορφή του ιονανταλλάκτη σε κανονική κατάσταση (σημείο a στο Σχήμα 4.4) στη Β-μορφή σε ισορροπία με ένα διάλυμα ΒΥ πεπερασμένης συγκέντρωσης (σημείο a'), (2) από το σημείο αυτό, στην Α-μορφή του ιονανταλλάκτη σε ισορροπία με ένα διάλυμα ΑΥ πεπερασμένης συγκέντρωσης, δια μέσου της επιφάνειας της ισόθερμης (σημείο b') και (3) από το σημείο αυτό, στην Α-μορφή του ιονανταλλάκτη σε κανονική κατάσταση (σημείο b).



Σχήμα 4.4. Σχηματική απεικόνιση της πορείας ολοκλήρωσης επί της επιφάνειας της ισόθερμης για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας [26]. Η πορεία οδηγεί από το σημείο a , μέσω των a' και b' , στο σημείο b .

Η θεωρία Gaines - Thomas κατάφερε να περιγράψει απολύτως αυστηρά την ισορροπία της ιονανταλλαγής μέσω της θερμοδυναμικής. Από την άποψη αυτή, η συγκεκριμένη θεωρία έχει γενικευμένη εφαρμογή, ανεξάρτητα από τη δομή και τη φύση του ιονανταλλάκτη. Ωστόσο, η αξία της είναι περιορισμένη σε πρακτικές εφαρμογές, εφόσον παρέχει ελλιπή γνώση σχετικά με τις φυσικές αιτίες της συμπεριφοράς των συστημάτων ιονανταλλαγής, αντίθετα με τα εμπειρικά / ημι-εμπειρικά μοντέλα [26]. Προς την ίδια κατεύθυνση αναπτύχθηκαν αρκετές θεωρίες (Pauly's Model, Statistical Thermodynamics, The Model of Harris and Rice) [26], οι οποίες, αν και αποδίδουν την ισορροπία της ιονανταλλαγής μέσω της θερμοδυναμικής, δε βρίσκουν ευρεία πρακτική εφαρμογή, καθώς στηρίζονται σε αυστηρές θεωρήσεις, κυρίως σχετικά με τον καθορισμό

της κανονικής κατάστασης και της κατάστασης αναφοράς των συστημάτων, το φορτίο των ιόντων που συμμετέχουν και τα διάφορα φαινόμενα που συμβαίνουν παράλληλα με την ιονανταλλαγή (διόγκωση ρητινών, ρόφηση ιόντων, κλπ.).

4.3.1.2.2. Εμπειρικές / ημιεμπειρικές εξισώσεις και μοντέλα

Οι πρώτες προσεγγίσεις της ισορροπίας της ιονανταλλαγής σε θεωρητική βάση, αφορούν σε εμπειρικές / ημιεμπειρικές εξισώσεις που διατυπώθηκαν για να περιγράψουν με ένα γενικευμένο τρόπο σχετικά πειραματικά δεδομένα. Πρόκειται ουσιαστικά για εξισώσεις που προέκυψαν από τροποποιήσεις, είτε του νόμου δράσης των μαζών, είτε των ισόθερμων ρόφησης, κυρίως των μοντέλων Langmuir και Freundlich. Η πρώτη προσπάθεια «ποσοτικοποίησης» της ισορροπίας έγινε από τον Gans [26], ο οποίος κατέληξε στην Εξίσωση (4.27), μέσω του νόμου δράσης των μαζών στην απλή μορφή του, αγνοώντας δηλαδή συντελεστές ενεργότητας. Πρακτικά, η Εξίσωση (4.27) μπορεί να εφαρμοστεί μόνο στην περίπτωση ζεολίθων με «κανονική» συμπεριφορά [23], ενώ δεν ενδείκνυται για οποιοδήποτε άλλο σύστημα ιονανταλλαγής.

$$\frac{\overline{m_{Am_B}}}{m_B m_A} \equiv K_A^B = \text{σταθερό} \quad (4.27)$$

Αντίθετα, η εξίσωση Wiegner - Jenny (Εξίσωση 4.28) [26] θεωρείται ότι αποδίδει με έναν περισσότερο γενικευμένο τρόπο την ισορροπία της ιονανταλλαγής.

$$y = k \left(\frac{C}{C_0 - C} \right)^{1/p} \quad (4.28)$$

όπου y : ανταλλάξιμο ιόν ανά μονάδα βάρους του μέσου ιονανταλλαγής, C και C_0 : η συγκέντρωση ισορροπίας και η αρχική συγκέντρωση, αντίστοιχα, του ανταλλάξιμου ιόντος στο διάλυμα και k, p : εμπειρικές σταθερές.

Η εξίσωση Wiegner - Jenny περιέχει δύο εμπειρικές σταθερές και σχετίζεται στενά με την ισόθερμη ρόφησης του μοντέλου Freundlich που δίνεται από τη σχέση:

$$y = kC^{1/p} \quad (4.29)$$

Καταλληλότερη, θεωρείται η εξίσωση που προτάθηκε από τον Vageler (Εξίσωση 4.30) [26], η οποία μοιάζει με την εξίσωση της ισόθερμης ρόφησης Langmuir (Εξίσωση 4.31).

$$y = \bar{Q} \frac{Q}{Q + c} \quad (4.30)$$

όπου Q : ποσότητα ανταλλάξιμου ιόντος στο διάλυμα, \bar{Q} : ιονανταλλακτική ικανότητα κατά βάρος του μέσου ιονανταλλαγής και c : εμπειρική σταθερά.

$$y = q_0 \frac{bC}{1 + bC} \quad (4.31)$$

όπου q_0 και b : (εμπειρικές) σταθερές Langmuir.

Τέλος, η εξίσωση που προτάθηκε από τους Rothmund και Kornfeld (Εξίσωση 4.32) μπορεί να θεωρηθεί ως υβριδική μεταξύ της απλής μορφής του νόμου δράσης των μαζών, στην οποία μετατρέπεται για $p = 1$ και της ισόθερμης ρόφησης Freundlich [26].

$$\frac{\bar{C}_A^{z_B}}{\bar{C}_B^{z_A}} = k \left(\frac{C_A^{z_B}}{C_B^{z_A}} \right)^{1/p} \quad (4.32)$$

Όλες οι προαναφρόμενες εξισώσεις μπορούν να αποδώσουν σε ικανοποιητικό βαθμό πειραματικά δεδομένα διεργασιών ιονανταλλαγής, επιλέγοντας κατάλληλα τις σχετικές σταθερές. Στην πραγματικότητα, όλες αυτές οι εξισώσεις είναι παρεμφερείς, παρ' όλο που κάτι τέτοιο δεν γίνεται αμέσως αντιληπτό, εφ' όσον αποτελούν θεωρητικές σχέσεις μεταξύ του νόμου δράσης των μαζών και των ισόθερμων ρόφησης.

4.3.2. Κινητική της ιονανταλλαγής (*ion-exchange kinetics*)

Η κινητική της ιονανταλλαγής έχει μελετηθεί θεωρητικά σε πολύ μικρότερη έκταση από ότι η ισορροπία της. Δεδομένου ότι, τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά και οι αρχές της διεργασίας είναι απολύτως κατανοητά, το γεγονός αυτό οφείλεται πρωτίστως, στη δυσκολία που υπάρχει να αποδοθούν ποσοτικά αρκετά φαινόμενα της διεργασίας, λόγω της πολυπλοκότητας των μαθηματικών εξισώσεων που απαιτούνται.

4.3.2.1. Μηχανισμός και έλεγχος της ταχύτητας

Η ιονανταλλαγή παρουσιάζεται συνήθως ως φαινόμενο διάχυσης, απολύτως. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διεργασίας, καθώς το σύστημα ιονανταλλαγής πλησιάζει σε κατάσταση ισορροπίας, συμβαίνει διάχυση ανταλλάξιμων ιόντων από τη στερεά στην υγρή φάση και αντίστροφα, οδηγώντας σε ανακατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο φάσεων [26]. Επειδή η ιονανταλλαγή είναι μια εγγενώς στοιχειομετρική διεργασία,

κάθε ιόν που εγκαταλείπει τη στερεά φάση του συστήματος αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα ενός άλλου ιόντος της υγρής φάσης, ως συνέπεια της απαίτησης για διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας στις δύο φάσεις. Επομένως, το σύνολο των ανταλλάξιμων ιόντων (ως γραμμοϊσοδύναμα) στη στερεά και στην υγρή φάση του συστήματος παραμένει σταθερό, ανεξάρτητα από τη σύνθεση του διαλύματος.

Σε ένα σύστημα ιονανταλλαγής, το οποίο αποτελείται από μία ρητίνη που βρίσκεται σε επαφή με ένα διάλυμα υπό ισχυρή ανάδευση, η μεταφορά ιόντων από την υγρή φάση μέχρι την επιφάνεια των σωματιδίων της στερεάς φάσης λαμβάνει χώρα με μεταγωγή, ενώ κάθε διαφορά συγκέντρωσης που τυχόν συμβαίνει στην υγρή φάση αίρεται, λόγω της κίνησης του διαλύματος. Αντίθετα, η μεταφορά ιόντων στο εσωτερικό της στερεάς φάσης, καθώς επίσης και δια μέσου της στάσιμης, υγρής μεμβράνης (*film*) που βρίσκεται προσκολλημένη στα σωματίδια της στερεάς φάσης, συμβαίνει αποκλειστικά με διάχυση. Συνεπώς, η ταχύτητα της διεργασίας της ιονανταλλαγής ελέγχεται από την ενδο-διάχυση (*interdiffusion*) των ανταλλάξιμων ιόντων, παρά από την πραγματική «χημική» αντίδραση ανταλλαγής ιόντων που λαμβάνει χώρα στις δραστικές ομάδες της στερεάς φάσης. Πιο συγκεκριμένα, καθένα από τα επόμενα στάδια της κινητικής της διεργασίας μπορεί να καθορίσει την ταχύτητά της (*rate-determining step*) [26, 27]:

- (1) διάχυση ιόντων εντός της στερεάς φάσης (*particle diffusion*: σωματιδιακή διάχυση)
- (2) διάχυση ιόντων δια μέσου της στάσιμης, υγρής μεμβράνης που περιβάλλει τα σωματίδια της στερεάς φάσης (*film diffusion*: διάχυση μεμβράνης).

Η ταχύτητα της ιονανταλλαγής ελέγχεται από το πιο αργό εκ των δύο αυτών σταδίων. Εκτός από τις δύο οριακές καταστάσεις, όπου η ταχύτητα ελέγχεται αποκλειστικά από σωματιδιακή διάχυση ή διάχυση μεμβράνης, απαντώνται ενδιάμεσες καταστάσεις, στις οποίες και τα δύο στάδια ελέγχουν συνολικά την ταχύτητα της διεργασίας. Γενικά, οι παράγοντες που τείνουν να αυξήσουν την ταχύτητα της ενδο-διάχυσης στα σωματίδια του ιονανταλλάκτη και να μειώσουν την ταχύτητα της ενδο-διάχυσης στη μεμβράνη που περιβάλλει τα σωματίδια του ιονανταλλάκτη ευνοούν τον έλεγχο της ταχύτητας από διάχυση μεμβράνης. Ανάλογα, οι παράγοντες με αντίθετη τάση ευνοούν τον έλεγχο της ταχύτητας με σωματιδιακή διάχυση. Έτσι, ο έλεγχος της ταχύτητας με διάχυση μεμβράνης επικρατεί σε συστήματα ιονανταλλακτών με υψηλή πυκνότητα

ενεργών ομάδων, υψηλό βαθμό crosslinking και μεγάλο μέγεθος σωματιδίων, καθώς επίσης και σε συστήματα πυκνών διαλυμάτων ή ανεπαρκούς ανάδευσης [26]. Σε κάθε αντίθετη περίπτωση, η ταχύτητα της διεργασίας ελέγχεται από διάχυση μεμβράνης. Γενικά, μείωση του βαθμού crosslinking στον ιονανταλλάκτη συνεπάγεται αύξηση του συντελεστή ενδο-διάχυσης στα σωματίδια, ενώ η ανεπαρκής ανάδευση του διαλύματος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους της μεμβράνης που περιβάλλει τη στερεά φάση. Επιπλέον, μικρό μέγεθος σωματιδίων στον ιονανταλλάκτη, καθώς επίσης και υψηλό πορώδες, συνεπάγονται αύξηση της ενεργής επιφάνειας και συνεπώς, αύξηση του ρυθμού διάχυσης στο εσωτερικό των σωματιδίων [26-28]. Το στάδιο που ελέγχει την ταχύτητα της ιονανταλλαγής μπορεί να προβλεφθεί, μέσω του απλού κριτηρίου που δίνεται από την ακόλουθη σχέση [26]:

$$\frac{\overline{XD}\delta}{CDr_0}(5 + 2a_B^A) \ll 1 \quad \text{particle diffusion control} \quad (4.33)$$

$$\frac{\overline{XD}\delta}{CDr_0}(5 + 2a_B^A) \gg 1 \quad \text{film diffusion control}$$

όπου, X : η συγκέντρωση των σταθερών ιοντικών ομάδων στον ιονανταλλάκτη, C : η συγκέντρωση του διαλύματος (σε γραμμοϊσοδύναμα), \overline{D} : ο συντελεστής ενδο-διάχυσης στον ιονανταλλάκτη, D : ο συντελεστής ενδο-διάχυσης στη μεμβράνη, r_0 : η ακτίνα των σωματιδίων του ιονανταλλάκτη, δ : το πάχος της μεμβράνης και $a_B^A \equiv \overline{C}_A C_B / \overline{C}_B C_A$: ο παράγοντας διαχωρισμού (Εξίσωση 4.16), στον οποίο οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε κλίμακα μοριακότητας κατ' όγκο.

Ουσιαστικά, η Εξίσωση (4.33) αποτελεί ποσοτική έκφραση της επίδρασης των διαφόρων παραγόντων στην ταχύτητα της ιονανταλλαγής. Το στάδιο που ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά επίσης, ακολουθώντας διάφορες μεθόδους. Μεταξύ αυτών, πλέον αξιόπιστη θεωρείται η μέθοδος που καλείται «έλεγχος με παύση» (*interruption test*) [26]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η επαφή των σωματιδίων του ιονανταλλάκτη με το διάλυμα παύεται για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (τα σωματίδια αφαιρούνται από το διάλυμα), το οποίο παρέχει τη δυνατότητα να αρθεί η βάρθρωση συγκέντρωσης που έχει δημιουργηθεί πιθανόν στα σωματίδια. Όταν επικρατεί έλεγχος από διάχυση σωματιδίων τότε, αμέσως μετά την εκ νέου επαφή ιονανταλλάκτη

- διαλύματος, η ταχύτητα της διεργασίας είναι μεγαλύτερη από ότι ήταν πριν από την παύση. Στην περίπτωση που η ταχύτητα της διεργασίας ελέγχεται από διάχυση μεμβράνης, δε συμβαίνει βάρθρωση συγκέντρωσης στα σωματίδια του ιονανταλλάκτη και η ταχύτητα παραμένει η ίδια πριν και μετά την παύση.

4.3.2.1. Νόμοι της ταχύτητας

Καθώς η ταχύτητα της ιονανταλλαγής ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης, οι μαθηματικές σχέσεις που μπορούν να την περιγράψουν ποσοτικά, είναι δυνατόν να προκύψουν από την εφαρμογή των εξισώσεων διάχυσης. Πρακτικά, η προσέγγιση αυτή είναι περισσότερο πολύπλοκη από όσο φαίνεται και συναντά αρκετές δυσκολίες, με αποτέλεσμα να εφαρμόζεται μόνο σε συγκεκριμένες, οριακές συνθήκες. Στα συστήματα ιονανταλλαγής, οι ιονανταλλάκτες δεσμεύουν στη βασική δομή τους μια σημαντική ποσότητα του όγκου του διαλύματος, εμποδίζοντας τη διάχυση, με συνέπεια να η πρόβλεψη της ταχύτητας διάχυσης στα συστήματα αυτά να καθίσταται δύσκολη, ακόμη και όταν οι συντελεστές διάχυσης των διαφόρων χημικών ειδών τους είναι γνωστοί για τα συνήθη υδατικά συστήματα. Η θεωρία της κινητικής της ιονανταλλαγής παρακάμπτει αυτή τη δυσκολία, θεωρώντας ότι ο ιονανταλλάκτης συνιστά μια ημι-ομογενή φάση (*quasi-homogeneous phase*) [26], παρά την ανομοιογένεια που τον χαρακτηρίζει, λόγω των διαφορετικών διαστάσεων των μορίων / κολλοειδών και την ιδιαίτερη γεωμετρία της δομής του. Καθώς το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του ιονανταλλάκτη επηρεάζει την ταχύτητα της ιονανταλλαγής, αξιώνεται κατά τη θεωρητική επεξεργασία της κινητικής ότι, τα σωματίδια αυτά είναι απολύτως σφαιρικά και ομοιόμορφα. Επιπλέον, η απαίτηση για διατήρηση της ηλεκτρουδετερότητας, επιβάλλει στα συστήματα της ιονανταλλαγής την ίδια ροή στα διάφορα ανταλλάξιμα ιόντα (σε γραμμοϊσοδύναμα ιόντων), έτσι ώστε να μη συμβαίνει μεταφορά καθαρού φορτίου (*net charge transfert*). Αυτή η ισοδυναμία των ροών θεωρείται ότι προκαλείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται αυτόματα και επιβάλλει την ισορροπία που απαιτείται, έτσι ώστε οι καθαρές ροές των ανταλλάξιμων ιόντων να θεωρούνται ίσες, επιβραδύνοντας το ταχύτερο ιόν και επιταχύνοντας το βραδύτερο.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρονται, είναι δυνατόν στα συστήματα ιονανταλλαγής να εφαρμοστούν οι νόμοι του Fick και η εξίσωση Nernst-Planck που αφορούν στη διάχυση

[26], λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι συντελεστές διάχυσης των ιόντων στα σωματίδια και στη μεμβράνη είναι διαφορετικοί, καθώς επίσης και το γεγονός ότι οι συντελεστές αυτοί δεν είναι σταθεροί. Ωστόσο, η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων της διάχυσης για τη σφαιρική γεωμετρία των σωματιδίων του ιονανταλλάκτη και την ηλεκτρική διασύνδεση (*electric coupling*) της ροής των ιόντων παραμένει εξαιρετικά δύσκολη. Έτσι, καθώς η αυστηρά ποσοτική επεξεργασία της κινητικής ενός συστήματος ιονανταλλαγής απαιτεί γνώσεις, μάλλον πέραν των συμβατικών μαθηματικών, οι εξισώσεις που περιγράφουν την ταχύτητα της ιονανταλλαγής αναφέρονται συνήθως σε επιλεγμένα ιδανικές και οριακές συνθήκες. Οι απλούστερες περιπτώσεις συνθηκών, στις οποίες έχει μελετηθεί η κινητική της ιονανταλλαγής, είναι αυτές της ανταλλαγής ισότοπων ιόντων (*isotopic exchange*) και της ανταλλαγής ιόντων με διαφορετικές ιδιότητες [26]. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η μελέτη της κινητικής της ιονανταλλαγής στις διάφορες οριακές συνθήκες αφορά στη σχετική (*relative*) ταχύτητα της διεργασίας και όχι στην απόλυτη (*absolute*), δηλαδή στην ταχύτητα με την οποία φτάνει σε ισοροπία ένα σύστημα ιονανταλλαγής και όχι τον αριθμό των ιόντων που ανταλλάσσονται ανά μονάδα χρόνου. Οι ακόλουθοι γενικοί κανόνες ισχύουν σε κάθε περίπτωση [26]:

- η ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων από και προς τον ιονανταλλάκτη και το διάλυμα είναι διαφορετική
- η ανταλλαγή ιόντων που ελέγχεται από τη διάχυση σωματιδίων είναι ταχύτερη, όταν τα ανταλλάξιμα ιόντα που βρίσκονται αρχικά στον ιονανταλλάκτη είναι ταχύτερα από αυτά που βρίσκονται αρχικά στο διάλυμα (το αντίθετο ισχύει στην περίπτωση που η ανταλλαγή ιόντων ελέγχεται από διάχυση μεμβράνης)
- το ανταλλάξιμο ιόν που προτιμάται από έναν ιονανταλλάκτη δεσμεύεται σε αυτόν με μεγάλη ταχύτητα και τον εγκαταλείπει με μικρή
- η ταχύτητα ανταλλαγής ιόντων εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες
- οι παράγοντες που ευνοούν την αύξηση της ταχύτητας κατά την ιονανταλλαγή είναι η υψηλή κινητικότητα των ιόντων, το μικρό μέγεθος σωματιδίων και ο χαμηλός βαθμός crosslinking του ιονανταλλάκτη και η υψηλή συγκέντρωση, η αυξημένη θερμοκρασία και η επαρκής ανάδευση του διαλύματος.

Γενικά, η διατύπωση μαθηματικών σχέσεων για την ταχύτητα της ιονανταλλαγής είναι ένα μάλλον πολύπλοκο ζήτημα, παρ' όλες τις απλουστεύσεις που γίνονται. Ειδικότερα δε, η αυστηρά ποσοτική επεξεργασία πολύπλοκων συστημάτων ιονανταλλαγής, όπως αυτά των ιονανταλλακτικών στηλών, αντιμετωπίζει πραγματικά τεράστιες μαθηματικές δυσκολίες. Για το λόγο αυτό, η κινητική των συστημάτων ιονανταλλαγής περιγράφεται συνήθως με απλοποιημένα μοντέλα και μαθηματικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στη μελέτη της κινητικής διαφόρων συστημάτων [26]. Σύμφωνα με τα μοντέλα αυτά, η ιονανταλλαγή λαμβάνεται τυπικά ως χημική αντίδραση κάποιου βαθμού, αντίστροφη ή αναντίστροφη και η ταχύτητά της δίνεται από μαθηματικές εξισώσεις, στις οποίες χρησιμοποιούνται ως συντελεστές αναλογίας τα μεγέθη k_1 και k_2 που αντιστοιχούν στις σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης της ιονανταλλαγής προς τις δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης [26]. Ωστόσο, τα μεγέθη αυτά δεν είναι σταθερά και η φυσική του υπόσταση σχετίζεται ελάχιστα με τις σταθερές της ταχύτητας πραγματικών αντιδράσεων ιονανταλλαγής. Επιπλέον, σε κάποια από τα μοντέλα αυτά, ο λόγος k_1/k_2 ταυτίζεται με το συντελεστή επιλεκτικότητας ή τον παράγοντα διαχωρισμού, οδηγώντας σε σοβαρά σφάλματα [26]. Παρ' όλα τα μειονεκτήματά τους, τα εμπειρικά μοντέλα και εξισώσεις χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην επεξεργασία πειραματικών δεδομένων που αφορούν στην ποσοτική μελέτη της κινητικής συστημάτων ιονανταλλαγής, λόγω της σχετικής απλότητάς τους.

4.4. ΥΛΙΚΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ, ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

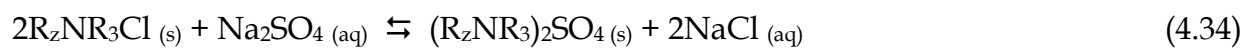
4.4.1. Η συνθετική ιονανταλλακτική ρητίνη AMBERLITE IRA 900

Η ρητίνη που επιλέγηκε για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης διατίθεται στο εμπόριο με την ονομασία AMBERLITE IRA 900 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, USA). Πρόκειται για μία βασική, ισχυρά ανιονική ρητίνη Τύπου I που παράγεται από τον συμπολυμερισμό στυρολίου (*styrene*) και διβινυλοβενζολίου (*divinylbenzene*) και έχει ως δραστική ομάδα τη χημική ρίζα $-N^+(CH_3)_3$ που την καθιστά ιδανική για την απομάκρυνση κάθε είδους ανιόντων από υδατικά διαλύματα, ακόμα και εκείνων που παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα. Αποτελείται στη φυσική της μορφή από σφαιρικά σωματίδια χρώματος ιβουάρ και διαμέτρου 0,53 - 0,80 mm. Στη μακρομοριακή δομή της ρητίνης επαναλαμβάνονται μεγάλοι πόροι, σχηματίζοντας μια μήτρα σπογγώδους μορφής (*sponge-like matrix*) που την καθιστά κατάλληλη για σχεδόν πλήρη ανταλλαγή ιόντων μεγάλου μοριακού βάρους. Αυτού του είδους η δομή, παρέχει επιπλέον στη ρητίνη υψηλή αντίσταση σε αιφνίδιες μηχανικές και οσμωτικές διαταραχές, προσδίδοντας της εξαιρετική μηχανική αντοχή που συνεπάγεται άριστη κινητική συμπεριφορά και δυνατότητα επιτυχούς εφαρμογής σε πυκνά διαλύματα. Καθιστά επίσης τη ρητίνη κατάλληλη για εφαρμογή σε διαλύματα όλου του εύρους τιμών pH και θερμοκρασίας μέχρι 60 °C. Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες της ρητίνης AMBERLITE IRA 900 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1 [31].

Πίνακας 4.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες της ρητίνης AMBERLITE IRA 900.

Πολυμερής δομή (μήτρα)	Συμπολυμερισμός στυρολίου και διβινυλοβενζολίου
Δραστική ομάδα	$-N^+(CH_3)_3$
Δεσμευμένα ιόντα (όπως διατίθεται)	Cl^-
Ολική ιονανταλλακτική ικανότητα κατ' όγκο κλίνης	$\geq 1,0 \text{ eq/L (Cl}^- \text{ form)}$
Ολική ιονανταλλακτική ικανότητα κατά βάρος ξηρής ρητίνης	$4,2 \text{ meq/g (Cl}^- \text{ form)}$
Μέγιστη περιεκτικότητα υγρασίας	58 ως 64 % (Cl ⁻ form)
Ειδικό βάρος	$1,050 - 1,080 \text{ g/cm}^3 \text{ (Cl}^- \text{ form)}$
pH λειτουργίας	0 - 14
Βάρος φορτίου	700 g/L
Μέγιστη Διόγκωση ($Cl^- \rightarrow OH^-$)	περίπου 25%
Χημική αντίσταση	Αδιάλυτη σε αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων και σε συνήθεις διαλύτες

Η ρητίνη AMBERLITE IRA 900, όπως διατίθεται, είναι κορεσμένη με χλωριόντα (R-Cl form). Συνεπώς, είναι απαραίτητος ο κορεσμός της με θειικά ιόντα (R₂-SO₄ form) πριν από την εφαρμογή της στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης για την απομάκρυνση των χλωριόντων. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η διεργασία κορεσμού της ρητίνης με θειικά ιόντα καλείται αναγέννηση (*regeneration*) της ρητίνης ή έκπλυση (*elution*) των χλωριόντων, ενώ η διεργασία κορεσμού της ρητίνης με χλωριόντα καλείται φόρτιση (*loading*) της ρητίνης ή ανταλλαγή (*exchange*) των χλωριόντων. Η Εξίσωση (4.34) περιγράφει την αντίδραση ισορροπίας της ιονανταλλακτικής δράσης της ρητίνης. Η κατεύθυνση προς τα δεξιά περιγράφει την αναγέννηση της ρητίνης, ενώ η κατεύθυνση προς τα αριστερά, τη φόρτιση της ρητίνης.



όπου, R_z: η πολυμερής δομή της ρητίνης, -NR₃: η δραστική ομάδα της ρητίνης και «s», «aq»: στερεά και υγρή φάση, αντίστοιχα.

4.4.2. Διαλύματα αναγέννησης και φόρτισης της ρητίνης

Η μελέτη της ισορροπίας και της κινητικής της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη (φόρτιση της ρητίνης) έγινε με συνθετικά υδατικά διαλύματα χλωριούχου νατρίου (NaCl) διαφόρων συγκεντρώσεων (0,005 – 1 M) που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, από χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας (*analytical grade*) και απιονισμένο νερό. Η μελέτη της έκπλυσης των χλωριόντων από τη ρητίνη (αναγέννηση της ρητίνης), έγινε με συνθετικά υδατικά διαλύματα θειικού νατρίου (Na₂SO₄), ανάλογου εύρους συγκεντρώσεων. Η πειραματική επαλήθευση του προτεινόμενου διαγράμματος ροής της προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, έγινε με συνθετικό διάλυμα που παρασκευάστηκε εργαστηριακά από χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας και απιονισμένο νερό και είχε τη χημική σύσταση: Cu²⁺ = 30,8 g/L, NH₃ Tot = 2,09 mol/L και Cl⁻ = 38,5 g/L.

4.4.3. Μεθοδολογία διεξαγωγής πειραμάτων

Η μελέτη της προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης περιλαμβάνει τέσσερις σειρές ασυνεχών (*batch*) εργαστηριακών πειραμάτων που έγιναν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Στα πειράματα φόρτισης, χρησιμοποιήθηκε ρητίνη AMBERLITE IRA 900 κορεσμένη με θειικά ιόντα, ενώ στα

πειράματα αναγέννησης, η ίδια ρητίνη χρησιμοποιήθηκε κορεσμένη με χλωριόντα, όπως διατίθεται. Ο κορεσμός της ρητίνης με θειικά ιόντα έγινε σύμφωνα με τον ακόλουθο τρόπο: ποσότητα ρητίνης, όπως διατίθεται, ίση με 25 g τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη, μαζί με 500 L συνθετικού διαλύματος Na_2SO_4 0,5 M και παρέμεινε υπό ανάδευση (200 rpm), για 3 ώρες. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος και πλύση της ρητίνης με απιονισμένο νερό, έως ότου επιβεβαιωθεί απουσία χλωριόντων στο νερό, μετά την πλύση. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για την ίδια αρχική ποσότητα ρητίνης τρεις επιπλέον φορές, μέχρι να βεβαιωθεί πλήρης απουσία χλωριόντων στο διάλυμα, μετά τη διήθηση. Η ύπαρξη χλωριόντων στο διάλυμα της διήθησης, αλλά και στο νερό πλύσης της ρητίνης, ανιχνεύτηκε με διάλυμα AgNO_3 0,1 N.

Πριν από κάθε πείραμα φόρτισης ή αναγέννησης, προηγήθηκε προετοιμασία της ρητίνης που περιελάμβανε ουσιαστικά την πλύση της ρητίνης με απιονισμένο νερό και την ξήρασή της σε θερμοκρασία 40 °C. Σε κάθε πείραμα, καθορισμένη ποσότητα ξηρής ρητίνης, αναγεννημένης ή φορτισμένης, προστέθηκε μαζί με τον ανάλογο όγκο διαλύματος φόρτισης ή αναγέννησης, αντίστοιχα, καθορισμένης συγκέντρωσης, σε κωνική φιάλη που τοποθετήθηκε στη συνέχεια, σε συσκευή μηχανικής ανάδευσης. Το μίγμα ρητίνη - διάλυμα παρέμεινε υπό ισχυρή ανάδευση (200 rpm) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και ακολούθησε διήθηση υπό κενό με ηθμό Supor 47 mm - 2 μm (PALL), έτσι ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις, στερεά (ρητίνη) και υγρή (διάλυμα). Στο διάλυμα που προέκυψε έγινε προσδιορισμός της συγκέντρωσης των χλωριόντων.

Σε όλα τα πειράματα ακολουθήθηκε η μεθοδολογία των οριακών συνθηκών άπειρου όγκου διαλύματος (*infinitife solution volume*) [26]. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτή, ο όγκος του διαλύματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο του ιονανταλλάκτη, έτσι ώστε $\bar{C}\bar{V} \ll CV$ (\bar{C} και C : η ολική συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων στον ιονανταλλάκτη και στο διάλυμα, αντίστοιχα, \bar{V} και V : ο όγκος του ιονανταλλάκτη και του διαλύματος, αντίστοιχα). Η μεθοδολογία αυτή ακολουθείται γενικά, κατά τη θεωρητική επεξεργασία της ισορροπίας και της κινητικής συστημάτων ιονανταλλαγής.

4.4.4. Αναλύσεις και μετρήσεις

Η συγκέντρωση των χλωριόντων στα διαλύματα που προέκυψαν μετά τη διεργασία της ιονανταλλαγής (αναγέννηση ή φόρτιση) προσδιορίστηκε, σύμφωνα με τις αναλυτικές

μεθόδους: (α) βαρυτομετρική (σταθμική) [32] και (β) τιτλοδότηση με διάλυμα AgNO_3 0,1 N [33]. Με βάση τη συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα, υπολογίστηκε η συγκέντρωση χλωριόντων και θεικών ιόντων στη ρητίνη, εφαρμόζοντας απλά ισοζύγια μάζας στο σύστημα ιονανταλλαγής. Σε κάθε πείραμα φόρτισης ή αναγέννησης, η αναλογία γραμμοϊσοδυνάμων ιόντων Cl^- ή SO_4^{2-} της ρητίνης που ανταλλάχτηκαν με ιόντα SO_4^{2-} ή Cl^- , αντίστοιχα, του διαλύματος θεωρήθηκε ίση με 1:1. Επιπλέον, στα πειράματα αναγέννησης θεωρήθηκε ότι η ρητίνη είναι 100% κορεσμένη σε χλωριόντα.

4.4.5. Πειραματικές σειρές

Αναλυτικά, οι τέσσερις σειρές πειραμάτων ήταν οι ακόλουθες:

1. Σειρά I: Μελέτη της ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη.

Στην πρώτη πειραματική σειρά πραγματοποιήθηκαν 10 πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ρητίνη κορεσμένη σε θειικά ιόντα. Σε κάθε πείραμα, ποσότητα ξηρής ρητίνης ίση με 0,05 g τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη των 100 mL, μαζί με σταθερό όγκο (50 mL) διαλύματος NaCl , διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων (0,005 M - 1 M). Στη συνέχεια, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε πλάκα μηχανικής ανάδευσης και αφέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση (200 rpm) για 48 ώρες, έτσι ώστε το σύστημα ιονανταλλαγής να φτάσει σε κατάσταση πλήρους ισορροπίας. Στα διαλύματα που προέκυψαν μετά το πέρας των πειραμάτων, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση χλωριόντων, ενώ η συγκέντρωση χλωριόντων στη ρητίνη υπολογίστηκε με βάση απλά ισοζύγια γραμμοϊσοδυνάμων χλωριόντων και θεικών ιόντων στη ρητίνη και στο διάλυμα.

2. Σειρά II: Μελέτη της κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη.

Η δεύτερη πειραματική σειρά περιλαμβάνει 5 πειράματα. Στα τέσσερα από αυτά χρησιμοποιήθηκε διαφορετική ποσότητα ρητίνης (2,5, 5, 12,5 και 25 g) και σταθερός όγκος διαλύματος (500 mL) NaCl , με αρχική συγκέντρωση χλωριόντων 1000 ppm, ενώ στο πέμπτο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ρητίνης 5 g και ο ίδιος όγκος διαλύματος (500 L) NaCl , με αρχική συγκέντρωση χλωριόντων 35450 ppm. Σε κάθε πείραμα, η ρητίνη τοποθετήθηκε μαζί με το διάλυμα σε κωνική φιάλη των 1000 mL. Στη συνέχεια, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε πλάκα μηχανικής ανάδευσης, όπου αφέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση (200 rpm) για 48 ώρες. Σε τακτά

χρονικά διαστήματα (2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 και 120 min), αφαιρέθηκαν από κάθε φιάλη μικρές ποσότητες διαλύματος (1 mL - 5 mL), έτσι ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα. Η συγκέντρωση των χλωριόντων στη ρητίνη, υπολογίστηκε με βάση το ισοζύγιο γραμμοϊσοδυνάμων χλωριόντων και θεικών ιόντων στη ρητίνη και στο διάλυμα.

3. Σειρά III: Αναγέννηση της ρητίνης.

Η τρίτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει 10 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τη ρητίνη στη μορφή που διατίθεται εμπορικά (Cl-form), δηλαδή κορεσμένη σε χλωριόντα. Σε κάθε πείραμα, ποσότητα ρητίνης ίση με 0,15 g τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη (100 mL), μαζί με 50 mL διαλύματος Na_2SO_4 , διαφορετικής συγκέντρωσης θεικών ιόντων (0,005 M - 1 M). Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στη συνέχεια σε πλάκα μηχανικής ανάδευσης και αφέθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση (200 rpm) για 48 ώρες, έτσι ώστε το σύστημα ιονανταλλαγής να φτάσει σε κατάσταση πλήρους ισορροπίας. Μετά το πέρας κάθε πειράματος, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα που προέκυψε, ενώ με βάση τα ισοζύγια γραμμοϊσοδυνάμων χλωριόντων και θεικών ιόντων στη ρητίνη και στο διάλυμα υπολογίστηκε η συγκέντρωση χλωριόντων στη ρητίνη.

4. Σειρά IV. Ανταλλαγή των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900.

Η τέταρτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει ασυνεχή πειράματα φόρτισης και αναγέννησης της ρητίνης που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με στόχο να επιβεβαιώσουν την εφαρμοσιμότητα της μεθόδου της ιονανταλλαγής στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, χρησιμοποιώντας τη ρητίνη AMBERLITE IRA 900. Η φόρτιση της ρητίνης στα πειράματα αυτά, έγινε με συνθετικό διάλυμα υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, ενώ οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων επιλέγησαν με βάση τα βέλτιστα αποτελεσμάτα των προηγούμενων πειραματικών σειρών.

4.5. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.5.1. Ισόθερμη της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900

Όταν ένα σύστημα ιονανταλλαγής που βρίσκεται υπό σταθερή θερμοκρασία, φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας και η μεταβολή που συμβαίνει στις συγκεντρώσεις των ιόντων και στις δύο φάσεις του συστήματος, αποδοθεί μόνο στη διεργασία της ιονανταλλαγής, τότε στο σύστημα ισχύει το ακόλουθο ισοζύγιο μάζας:

$$V(C_0 - C_e) = m(q_e - q_0) \quad (4.35)$$

όπου, V : ο όγκος της υγρής φάσης του συστήματος, C_0 και C_e : η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση ισορροπίας, αντίστοιχα, των ανταλλάξιμων ιόντων στην υγρή φάση, m : η μάζα της στερεάς φάσης του συστήματος και q_0 και q_e : οι συγκεντρώσεις, αρχική και ισορροπίας, αντίστοιχα, των ανταλλάξιμων ιόντων στη στερεά φάση.

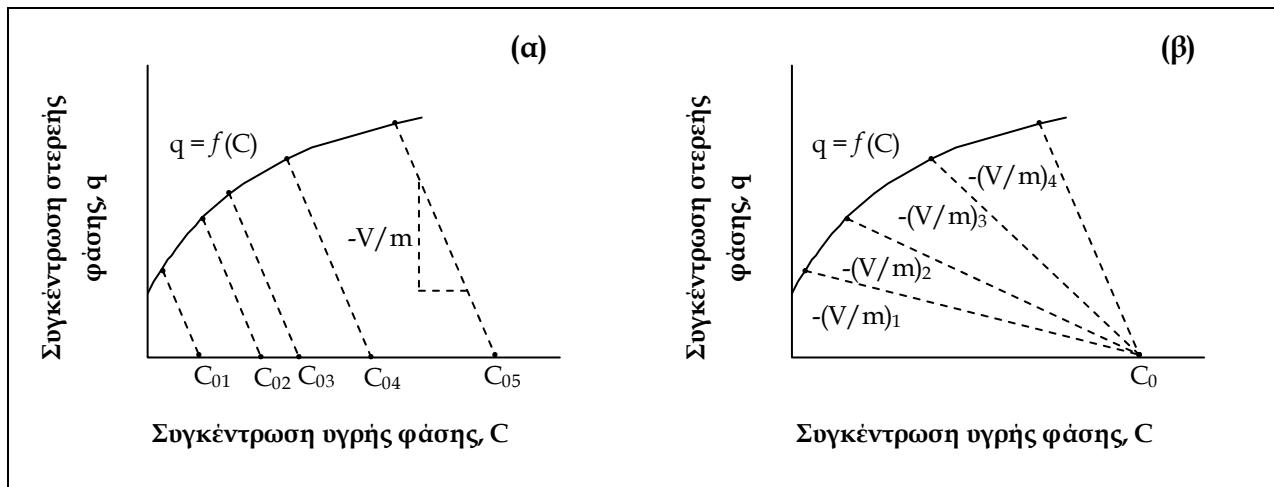
Η Εξίσωση (4.35) επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας των ιόντων που ανταλλάσσονται στη στερεά φάση του συστήματος, με βάση πειραματικά δεδομένα. Επειδή κατά την εκκίνηση των πειραμάτων ισορροπίας ισχύει συνήθως $q_0 = 0$, για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης αυτής, η Εξίσωση (4.35) χρησιμοποιείται ως ακολούθως:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (4.36)$$

Η Εξίσωση (4.36) συνδέει τα μεγέθη q_e και C_e και μπορεί να καθορίσει την ισόθερμη (καμπύλη ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία) της ιονανταλλαγής ενός συστήματος, βάσει ενός επαρκούς αριθμού πειραματικών δεδομένων, C_0 και (V/m) . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, σε ένα διάγραμμα αξόνων C (τετμημένων) και q (τεταγμένων), κάθε σημείο C_0 του άξονα των τετμημένων συνδέεται με ένα σημείο της ισόθερμης $q = f(C)$, μέσω μιας ευθείας γραμμής με κλίση $-(V/m)$ που είναι γνωστή ως «γραμμή λειτουργίας». Συνεπώς, κάθε ζεύγος πειραματικών δεδομένων C_0 και (V/m) προσδιορίζει ένα σημείο της ισόθερμης που αντιστοιχεί στις συγκεντρώσεις ισορροπίας q_e και C_e . Τα πειράματα ισορροπίας πραγματοποιούνται γενικά, σύμφωνα με τις ακόλουθες δύο μεθόδους [26], οι οποίες αμφότερες, οδηγούν στην ίδια ισόθερμη ιονανταλλαγής:

- για σταθερή ποσότητα ρητίνης, m και σταθερό λόγο V/m , μεταβάλλεται η αρχική συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα, C_0 (Σχήμα 4.5.α) ή

- για σταθερή αρχική συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα, C_0 , μεταβάλλεται ο λόγος V/m , μεταβάλλοντας την ποσότητα ρητίνης, m (Σχήμα 4.5.β).



Σχήμα 4.5. Γραμμές λειτουργίας για (α) σταθερό λόγο V/m , υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις C_0 και (β) σταθερή αρχική συγκέντρωση C_0 , υπό διαφορετικούς λόγους V/m .

Για τον καθορισμό της ισόθερμης της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, ακολουθήθηκε η πρώτη από τις προαναφερόμενες μεθόδους. Τα δεδομένα των πειραμάτων ισορροπίας συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 ($T = 298 \text{ K}$).

Μάζα ρητίνης m (g)	Συγκέντρωση χλωριόντων		
	Αρχική	Ισορροπίας	
	C_0 (meq/L)	C_e (meq/L)	q_e (meq/g)
0,0501	4,97	4,20	0,77
0,0518	9,94	8,60	1,29
0,0518	24,85	22,80	1,98
0,0505	49,70	47,20	2,48
0,0508	99,40	96,00	3,35
0,0507	198,80	195,10	3,65
0,0505	248,50	244,80	3,66
0,0509	497,00	493,00	3,93
0,0508	745,50	741,60	3,84
0,0504	994,00	990,00	3,97

Στην πράξη, προκειμένου να σχεδιαστεί η εφαρμογή της ιονανταλλαγής σε στερεά κλίνη, τα πειραματικά αποτελέσματα της ισορροπίας περιγράφονται συνήθως, με μαθηματικά μοντέλα. Στην περίπτωση της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, επιλέγηκαν οι ισόθερμες των ευρέως χρησιμοποιούμενων μοντέλων Langmuir (Εξίσωση 4.37) [34-36] και Freundlich (Εξίσωση 4.38) [35-36].

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.37)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.38)$$

όπου q_e και C_e : οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των χλωριόντων στη ρητίνη και στο διάλυμα, αντίστοιχα, K_L και q_m : οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir που σχετίζονται με την ενέργεια και τη μέγιστη ικανότητα ιονανταλλαγής, αντίστοιχα και K_F και n : οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich που σχετίζονται επίσης, με τη μέγιστη ικανότητα και την ενέργεια ιονανταλλαγής, αντίστοιχα.

Ειδικότερα για τις σταθερές της ισόθερμης Langmuir, η σταθερά q_m εκφράζει τη μέγιστη ιονανταλλακτική ικανότητα του ιονανταλλάκτη στο σύστημα που αναφέρεται και η τιμή της είναι σταθερή για το συγκεκριμένο σύστημα και μάλλον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας [26, 37]. Αντίθετα, η τιμή της σταθεράς K_L εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σχέση διαλύματος / ιονανταλλάκτη. Ουσιαστικά, η σταθερά K_L εκφράζει το λόγο των σταθερών των ταχυτήτων ανταλλαγής ιόντων σε ένα σύστημα ιονανταλλαγής, σε κατάσταση ισορροπίας. Θεωρώντας ότι η αντίδραση της ιονανταλλαγής που δίνεται από την Εξίσωση (4.14) είναι αμφίδρομη, τότε η ταχύτητα ανταλλαγής ιόντων προς τη δεξιά (r_1) και προς την αριστερή (r_2) κατεύθυνση δίνεται από τις Εξισώσεις (4.39) και (4.40), αντίστοιχα.

$$r_1 = K_1 (q_m - q_t) C_t \quad (4.39)$$

$$r_2 = K_2 q_t \quad (4.40)$$

όπου, r_i : η ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων i , K_i : η σταθερά της ταχύτητας r_i , q_t : η συγκέντρωση των ανταλλάξιμων ιόντων στη στερεά φάση σε χρόνο t , q_m : η μέγιστη συγκέντρωση ιόντων στη στερεά φάση και C_t : η συγκέντρωση των ανταλλάξιμων ιόντων στην υγρή φάση σε χρόνο t .

Μετά την επίτευξη ισορροπίας, οι ρυθμοί ανταλλαγής ιόντων προς τις δύο κατευθύνσεις εξισώνονται και συνεπώς, ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$K_2 q_e = K_1 (q_m - q_e) C_e \quad (4.41)$$

Ορίζοντας στην Εξίσωση (4.41) ως $K_L = K_1 / K_2$, προκύπτει η ισόθερμη Langmuir.

Όσον αφορά στις σταθερές της ισόθερμης Freundlich, η τιμή της σταθεράς K_F σχετίζεται με τη μέγιστη ιονανταλλακτική ικανότητα του ιονανταλλάκτη στο σύστημα που αναφέρεται, ενώ η τιμή της σταθεράς n είναι ενδεικτική για τη φύση της διεργασίας της ιονανταλλαγής. Πιο συγκεκριμένα, όταν σε ένα σύστημα ανταλλαγής ιόντων [26,38]:

- $1/n = 1$, τότε η ισόθερμη είναι γραμμική,
- $1/n < 1$, τότε η ισόθερμη παρουσιάζει αρνητική κλίση (ευνοούμενη διεργασία),
- $1/n > 1$, τότε η ισόθερμη παρουσιάζει θετική κλίση (μη ευνοούμενη διεργασία).

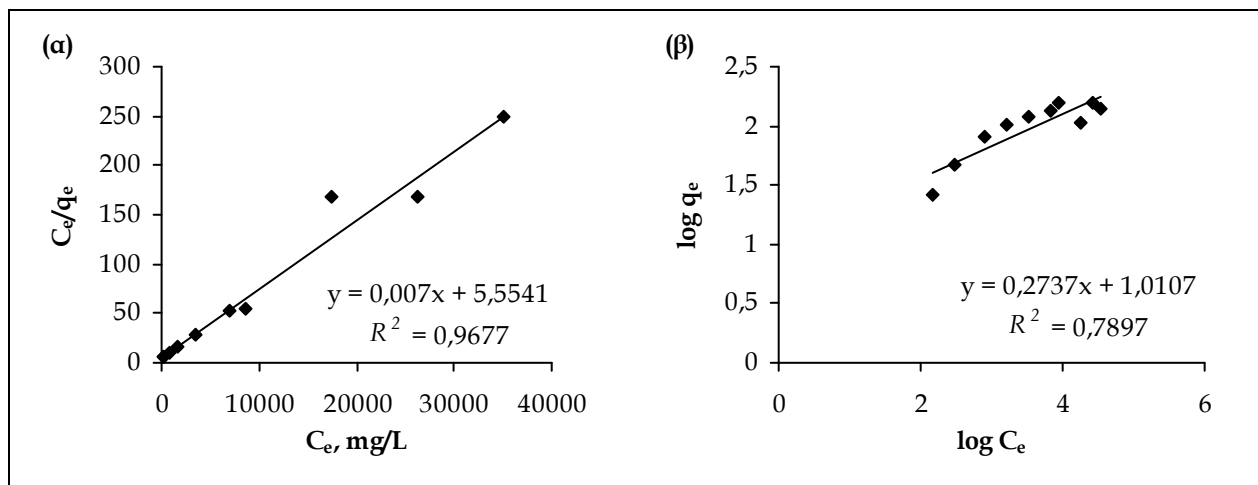
Οι Εξισώσεις (4.37) και (4.38) των ισοθέμων Langmuir και Freundlich, αντίστοιχα, αποτελούν μαθηματικές εξισώσεις δύο παραμέτρων. Προκειμένου να προσδιοριστούν οι παράμετροι αυτές, οι οποίες αποτελούν τις σταθερές των αντίστοιχων ισόθεμων, γίνεται συνήθως γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας στις Εξισώσεις (4.37α) και (4.38α) που συνιστούν ισοδύναμες εκφράσεις των Εξισώσεων (4.37) και (4.38), αντίστοιχα.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4.37\alpha)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.38\alpha)$$

Για τον προσδιορισμό των σταθερών των ισοθέμων Langmuir και Freundlich της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας που δίνονται στον Πίνακα 4.2. Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται γραφικά η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε άξονες C_e και C_e / q_e (Σχήμα 4.6.α) και $\log(C_e)$ και $\log(q_e)$ (Σχήμα 4.6.β). Από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίση των ευθειών που σχηματίζονται, εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση, υπολογίστηκαν οι τιμές των σταθερών Langmuir και Freundlich. Οι τιμές αυτές, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3 και αποτελούν τις

παραμέτρους ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900.

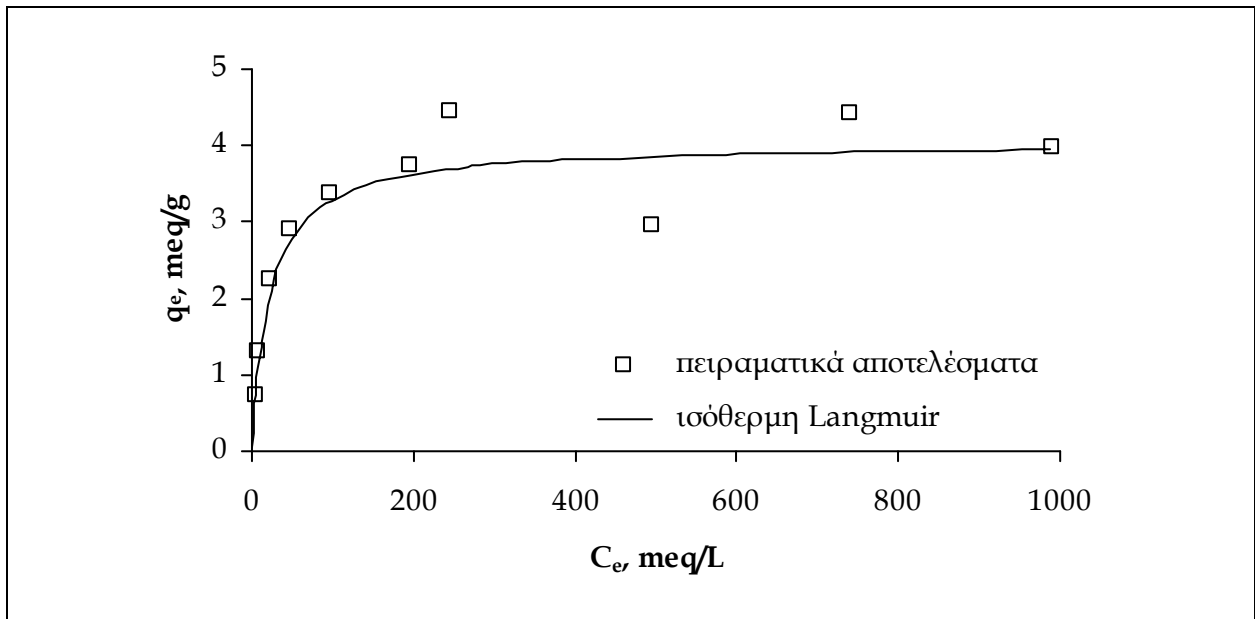


Σχήμα 4.6. Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, σύμφωνα με τις ισόθερμες (α) Langmuir και (β) Freundlich ($T = 298 \text{ K}$, $pH = 7$, $m/V = 1 \text{ g/L}$, $t = 48 \text{ h}$, *ταχύτητα ανάδευσης* (SR) = 200 rpm).

Πίνακας 4.3. Παράμετροι ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900.

Ισόθερμη μοντέλου Langmuir	Ισόθερμη μοντέλου Freundlich
$K_L = 0,0013$	$K_F = 1,3148$
$q_m (\text{mg/g}) = 142,8571$	$n = 0,9894$
$R^2 = 0,9677$	$R^2 = 0,7897$

Συγκρίνοντας τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , των δύο ισόθερμων που δίνονται στον Πίνακα 4.3, καθίσταται φανερό ότι η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir αποδίδει πιστότερα την ανταλλαγή των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, σε σύγκριση με αυτήν, του μοντέλου Freundlich. Για το λόγο αυτόν, η καμπύλη ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 θεωρήθηκε ότι ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir και καθορίστηκε από την Εξίσωση (4.37), με βάση τις τιμές των σταθερών Langmuir του Πίνακα 4.3. Η καμπύλη αυτή, παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 4.7, μαζί με τα πειραματικά αποτελέσματα ισορροπίας που αφορούν στην ανταλλαγή των χλωριόντων στη ρητίνη και δίνονται στον Πίνακα 4.2.



Σχήμα 4.7. Καμπύλη ισορροπίας (ισόθερμη Langmuir) της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900.

Όπως προκύπτει από τις παραμέτρους ισορροπίας του μοντέλου Langmuir (Πίνακας 4.3), η μέγιστη ικανότητα της ρητίνης AMBERLITE IRA 900 για ανταλλαγή χλωριόντων είναι 142,86 mg Cl⁻ / g ξηρής ρητίνης ή 4,03 meq Cl⁻ / g ξηρής ρητίνης. Η αξιοπιστία της ισόθερμης Langmuir για την ανταλλαγή ιόντων στη ρητίνη, αποτιμήθηκε σύμφωνα με το συντελεστή διαχωρισμού R_L (*separation factor*) που σχετίζεται με τη σταθερά K_L της ισόθερμης Langmuir, βάσει της Εξίσωσης (4.42) [36,39]. Η τιμή του συντελεστή R_L χαρακτηρίζει μια ισόθερμη ως αναντίστροφη (*irreversible*), όταν $R_L = 0$, ευνοούμενη (*favorable*), όταν $0 < R_L < 1$, γραμμική (*linear*), όταν $R_L = 1$ και μη ευνοούμενη (*unfavorable*), όταν $R_L > 1$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.42)$$

Για την ανταλλαγή των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, ο συντελεστής R_L κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,988 και 0,019, όταν η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα μεταβάλλεται από 0,01 έως 40 g/L. Συνεπώς, η ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 ευνοείται σε διαλύματα, τόσο χαμηλής, όσο και εξαιρετικά υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων. Παρ' όλα αυτά, λαμβάνοντας υπ' όψιν το συντελεστή εκλεκτικότητας της ρητίνης, $K'_{SO_4^{2-}/Cl^-}$ (Εξίσωση 4.34 προς την αριστερή

κατεύθυνση), προκύπτει ότι η ρητίνη παρουσιάζεται εκλεκτικότερη ως προς τα θειικά ιόντα, σε σχέση με τα χλωριόντα, ακόμα και σε διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας που δίνονται στον Πίνακα 4.2 και σύμφωνα με την Εξίσωση (4.43), ο συντελεστής $K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-}$ προσδιορίστηκε μεταξύ των τιμών 0,0159 και 0,0044, για εύρος αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα μεταξύ των τιμών 0,005 και 1 mol/L.

$$K_{SO_4^{2-}}^{Cl^-} = \left(\frac{q_{Cl^-}}{C_{Cl^-}} \right)^2 \left(\frac{C_{SO_4^{2-}}}{q_{SO_4^{2-}}} \right) \quad (4.43)$$

όπου, q_i και C_i : οι συγκεντρώσεις ισορροπίας του ανιόντος i στη ρητίνη και στο διάλυμα, αντίστοιχα.

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, ειδικότερα δε όταν πρόκειται για ιόντα διαφορετικού φορτίου, ο συντελεστής εκλεκτικότητας ενός ιονανταλλάκτη δεν αποδίδει την πραγματική προτίμηση του ιονανταλλάκτη για ένα ιόν, έναντι ενός άλλου. Καθώς ο συντελεστής αυτός προκύπτει από εφαρμογή του νόμου δράσης των μαζών, είναι αναμενόμενο να συνεπάγεται για τον ιονανταλλάκτη, υψηλότερη εκλεκτικότητα για τα ιόντα με το μεγαλύτερο φορτίο, ειδικά δε όταν πρόκειται για αραιά διαλύματα. Η συμπεριφορά αυτή των ιονανταλλακτών αναφέρεται επίσης, ως ηλεκτρο-επιλεκτικότητα (*electroselectivity*) [26]. Η εκλεκτικότητα ενός ιονανταλλάκτη επηρεάζεται επιπλέον, από την υδροφοβική / υδροφιλική φύση του, καθώς και από την πυκνότητα του εσωτερικού φορτίου του [30,40]. Γενικά, η υδροφοβική φύση μιας ρητίνης, όπως και η υψηλή πυκνότητα του εσωτερικού φορτίου της, μειώνει δραστικά την ύπαρξη ελεύθερων μορίων νερού που ευνοούν την ενυδάτωση (*hydration*) ιόντων. Ως αποτέλεσμα, ιόντα με ισχυρή τάση ενυδάτωσης τείνουν να βρεθούν στην υγρή φάση, όπου υπάρχουν ιδιαίτερα αυξημένες πιθανότητες ενυδάτωσης συγκριτικά με τη ρητίνη, ειδικά όταν πρόκειται για αραιά διαλύματα και συνεπώς, εγκαταλείπουν τη ρητίνη προς χάριν ιόντων, με μικρότερη τάση ενυδάτωσης. Για το λόγο αυτόν, ιόντα με ισχυρή τάση ενυδάτωσης, όπως είναι τα οξυ-ανιόντα (*oxy-anions*) που περιλαμβάνουν τα θειικά ιόντα, τείνουν να προτιμούν την υγρή φάση του συστήματος ιονανταλλαγής, όπου ικανοποιούν τις ανάγκες ενυδάτωσης τους.

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα και λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, η ρητίνη AMBERLITE IRA 900 ανήκει στην κατηγορία των ισχυρά βασικών ανιονανταλλακτικών ρητινών τύπου I που χαρακτηρίζονται λιγότερο υδρόφιλες από κάθε άλλη κατηγορία ανιονικών ρητινών [40], δικαιολογείται η εκλεκτικότητα της ρητίνης για τα χλωριόντα, έναντι των θεικών ιόντων. Η τάση αυτή της ρητίνης επιβεβαιώνεται και από την υψηλή τιμή της μέγιστης ιονανταλλακτικής ικανότητάς της που υπολογίστηκε πειραματικά, η οποία διαφέρει ελάχιστα από τη θεωρητική (Πίνακας 4.1).

4.5.2. Κινητική της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900

Παρόλο που η κινητική της ιονανταλλαγής ελέγχεται στην πραγματικότητα πλήρως από φαινόμενα διάχυσης, οι νόμοι της ταχύτητας των αντιδράσεων ιονανταλλαγής είναι περίπλοκοι και αποδίδονται από εξίσου περίπλοκες εξισώσεις που είναι δύσκολο να επιλυθούν μαθηματικά. Ως εκ τούτου, η ανάλυση της κινητικής της ιονανταλλαγής βασίζεται συνήθως σε εμπειρικά μοντέλα [26], τα οποία χρησιμοποιούνται επίσης στην ανάλυση της κινητικής διεργασιών ρόφησης. Μεταξύ αυτών, τα μοντέλα ψευδο-πρώτου βαθμού (*pseudo-first-order model*) και ψευδο-δεύτερου βαθμού (*pseudo-second-order model*) είναι τα πλέον εφαρμοζόμενα [35,39,41].

Σύμφωνα με το μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των ανταλλάξιμων ιόντων του διαλύματος στον ιονανταλλάκτη ορίζεται από τη σχέση [35,41]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4.44)$$

όπου q : η συγκέντρωση ανταλλάξιμων ιόντων του ιονανταλλάκτη και k_1 : η σταθερά της ταχύτητας της ιονανταλλαγής. Θεωρώντας ότι, τα μεγέθη q_e και k_1 είναι σταθερά και ότι, κατά την εκκίνηση της ιονανταλλαγής ($t = 0$) ο ιονανταλλάκτης δεν περιέχει τα ανταλλάξιμα ιόντα του διαλύματος ($q = 0$), η επίλυση της διαφορικής Εξίσωσης (4.44) οδηγεί στη γραμμική σχέση:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (4.45)$$

όπου q_t : η συγκέντρωση των ανταλλάξιμων ιόντων στον ιονανταλλάκτη, σε χρόνο t .

Με βάση το μοντέλο ψευδο-δεύτερου βαθμού, η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης των ανταλλάξιμων ιόντων του διαλύματος στον ιονανταλλάκτη δίνεται από τη σχέση [35,41]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4.46)$$

όπου k_2 : η σταθερά της ταχύτητας της ιονανταλλαγής.

Θεωρώντας ότι, τα μεγέθη q_e και k_2 είναι σταθερά και ότι, η συγκέντρωση των ανταλλάξιμων ιόντων του διαλύματος στον ιονανταλλάκτη είναι αρχικά ($t = 0$) μηδενική ($q = 0$), η επίλυση της διαφορικής Εξίσωσης (4.46) οδηγεί στη σχέση:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (4.47)$$

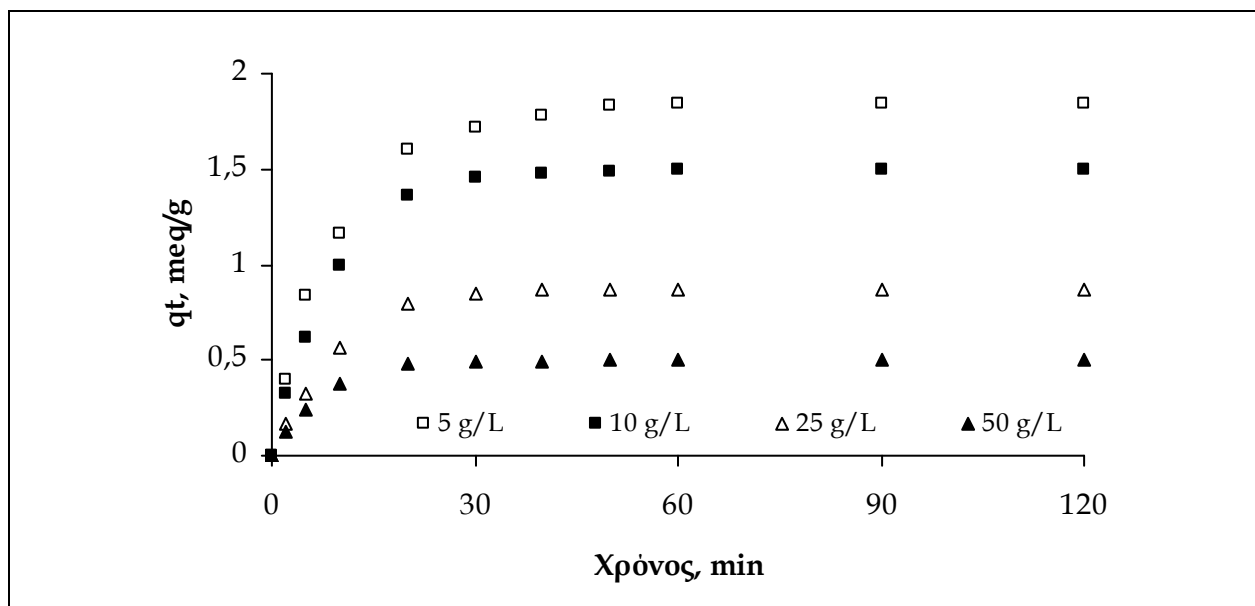
Οι Εξισώσεις (4.45) και (4.47) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των μοντέλων ψευδο-πρώτου και ψευδο-δεύτερου βαθμού, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι αυτές υπολογίζονται από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίση των ευθειών που σχηματίζονται γραφικά, εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση σε πειραματικά δεδομένα κινητικής σε άξονες $\log(q_e - q_t)$ και t (μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού) και t/q_t και t (μοντέλο ψευδο-δεύτερου βαθμού).

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η κινητική της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, αναλύθηκε σύμφωνα και με τα δύο προαναφερόμενα μοντέλα. Καθώς η διεργασία της ιονανταλλαγής προτείνεται για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, με στόχο την απομάκρυνση των χλωριόντων από αυτά, χωρίς να μεταβληθούν τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά τους, μελετήθηκε η επίδραση δύο από τις πλέον βασικές παραμέτρους του συστήματος ιονανταλλαγής στην κινητική της διεργασίας: (α) ο λόγος της μάζας της ρητίνης προς τον όγκο του διαλύματος και (β) η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα.

4.5.2.1. Επίδραση του λόγου των ποσοτήτων ρητίνης προς διαλύματος στην κινητική της ιονανταλλαγής

Η επίδραση του λόγου των ποσοτήτων ρητίνης (m) προς διαλύματος (V) στην κινητική της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, μελετήθηκε υπό σταθερή αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα, $C_0 = 1000 \text{ ppm}$. Σύμφωνα με το

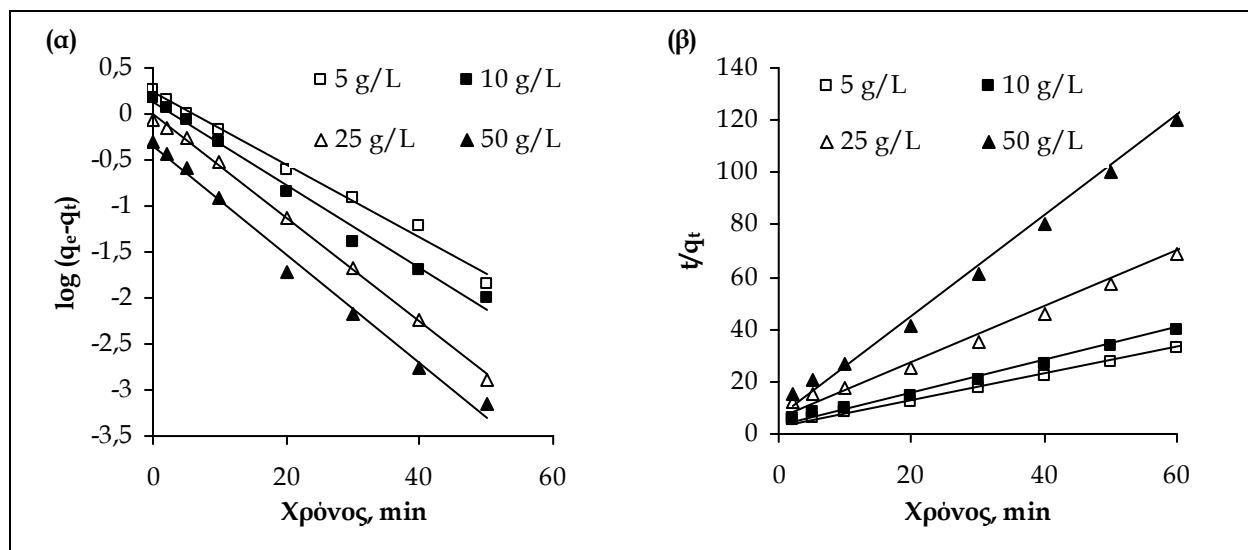
Σχήμα 4.8, όπου παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της κινητικής της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη, η διεργασία της ιονανταλλαγής φαίνεται να έχει ολοκληρωθεί εντός των πρώτων 30 min, για τους δύο μικρότερους λόγους m/V που μελετήθηκαν και εντός των πρώτων 20 min, για τους δύο μεγαλύτερους. Η συγκέντρωση των χλωριόντων στη ρητίνη αυξάνεται αρχικά ταχύτατα (μεταβάλλεται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου) και στη συνέχεια με βραδύτερο ρυθμό, τείνοντας να αποκτήσει μια σταθερή τιμή (συγκέντρωση ισορροπίας). Από εκείνη τη χρονική στιγμή και μέχρι το τέλος των πειραμάτων, η συγκέντρωση των χλωριόντων παραμένει αμετάβλητη.



Σχήμα 4.8. Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διάφορες τιμές του λόγου m/V ($C_0 = 1000$ ppm, $SR = 200$ rpm, $T = 298$ K).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8, αύξηση του λόγου m/V οδηγεί σε μείωση του χρόνου που απαιτείται για να αποκτήσει η συγκέντρωση χλωριόντων στη ρητίνη σταθερή τιμή, καθώς επίσης και μείωση της συγκέντρωσης ισορροπίας των χλωριόντων στη ρητίνη. Δεδομένου ότι, η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα παραμένει σταθερή, όπως επίσης και ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιείται, όσο αυξάνεται η ποσότητα της ρητίνης, τόσο αυξάνεται η αναλογία των ενεργών θέσεων της προς τα ανταλλάξιμα χλωριόντα του διαλύματος, με συνέπεια τη μείωση του αριθμού των χλωριόντων που ανταλλάσσονται ανά μοναδιαία ποσότητα ρητίνης.

Στα Σχήματα 4.9 (α) και (β) παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, βάσει των μοντέλων κινητικής ψευδο-πρώτου (Εξίσωση 4.45) και ψευδο-δευτέρου (Εξίσωση 4.47) βαθμού, αντιστοίχα. Οι παράμετροι των δύο μοντέλων, μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης της γραμμικής προσέγγισης (R^2) δίνονται στον Πίνακα 4.4.



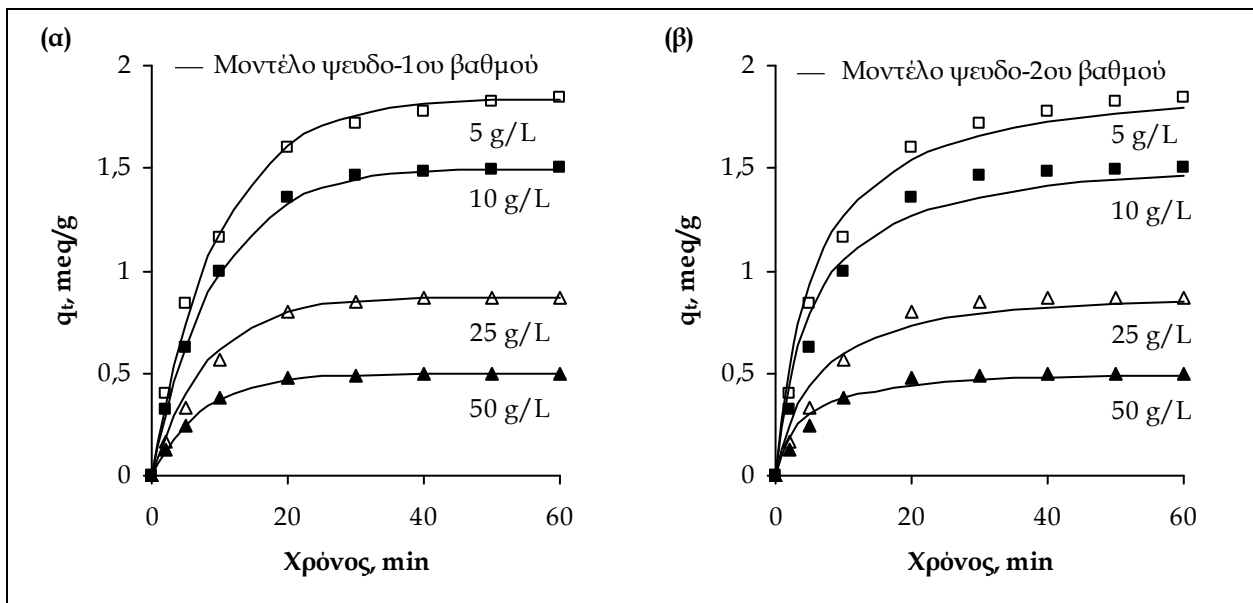
Σχήμα 4.9. Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, με βάση τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικούς λόγους m/V ($C_0 = 1000$ ppm, $SR = 200$ rpm, $T = 298$ K).

Πίνακας 4.4. Παράμετροι μοντέλων κινητικής για την ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικούς λόγους m/V ($C_0 = 1000$ ppm, $T = 298$ K).

m/V (g/L)	C_0 (ppm)	Παράμετροι μοντέλων					
		Ψευδο-1 ^ο βαθμού			Ψευδο-2 ^ο βαθμού		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
5	1000	0,1027	1,9792	0,9745	0,0933	1,9577	0,9981
10	1000	0,1069	1,3986	0,9923	0,1222	1,5934	0,9971
25	1000	0,1228	0,9051	0,9927	0,1899	0,9334	0,9955
50	1000	0,1400	0,4991	0,9993	0,5336	0,5204	0,9981

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.4, οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι εξαιρετικά υψηλές και για τα δύο μοντέλα (η γραμμική προσέγγιση είναι ικανοποιητικού βαθμού) και επομένως, αμφότερα αυτά μπορούν να περιγράψουν την κινητική της ανταλλαγής

των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, εξίσου ικανοποιητικά. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10, οι θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης των χλωριόντων στη ρητίνη, σε συνάρτηση με το χρόνο, που αφορούν στο μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού (Σχήμα 4.10α) παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά αποτελέσματα, από αυτές, του μοντέλου ψευδο-δευτέρου βαθμού (Σχήμα 4.10β).



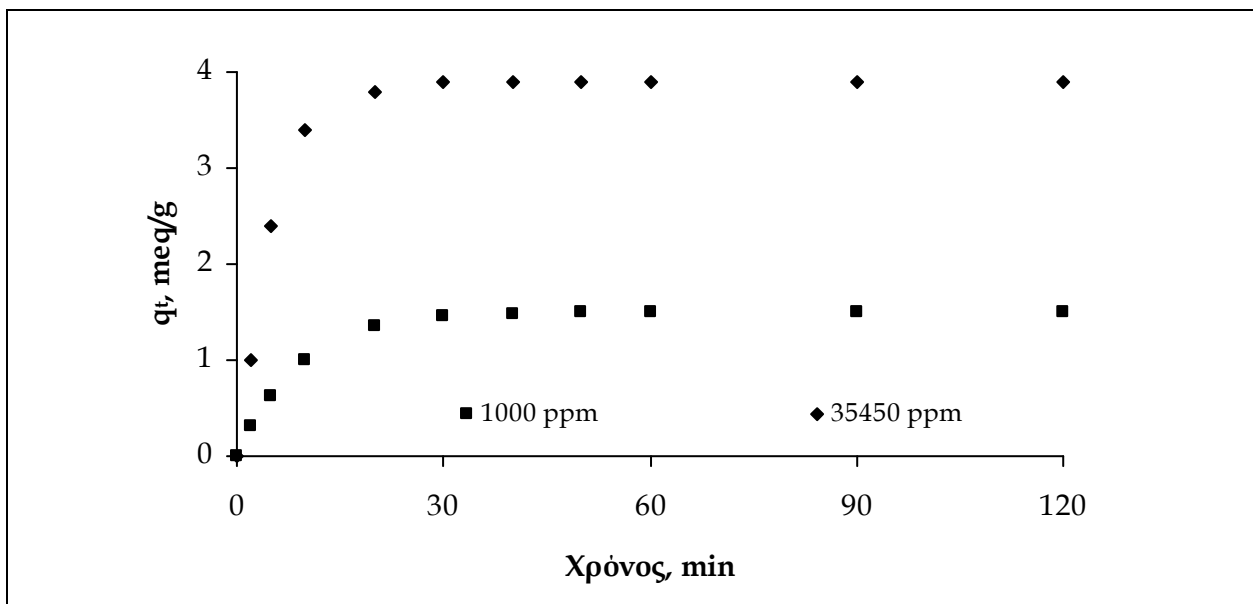
Σχήμα 4.10. Θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διάφορες τιμές του λόγου m/V ($C_0 = 1000$ ppm, $SR = 200$ rpm, $T = 298$ K).

Πρακτικά, αυτό δείχνει ότι το μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού είναι λιγότερο ευαίσθητο στις διάφορες μεταβολές (έστω και ελάχιστες) που μπορεί να συμβούν στο σύστημα ιονανταλλαγής. Καθώς πρόκειται για εμπειρικά μοντέλα, το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη μαθηματική σχέση που ακολουθείται σε κάθε μοντέλο για να προσεγγιστούν γραμμικά, τα πειραματικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.4, οι παράμετροι των δύο μοντέλων, k_1 και k_2 , μεταβάλλονται με την αύξηση της ποσότητας της ρητίνης, παρ' όλο που θεωρητικά, θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητες από τις συγκέντρωσεις των αντιδρώντων, τόσο στη ρητίνη, όσο και στο διάλυμα [35]. Από τις τιμές των δύο παραμέτρων που δίνονται στον Πίνακα 4.4 είναι σαφές ότι, η μεταβολή αυτή, είναι σαφώς μικρότερη στο μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού, από ότι στο μοντέλο ψευδο-δευτέρου βαθμού.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των μοντέλων κινητικής ψευδο-πρώτου βαθμού και ψευδο-δευτέρου βαθμού αφορά ουσιαστικά, στην ευκολία εφαρμογής τους, ενώ τα βασικότερα μειονεκτήματά τους συνιστούν, η απόκλιση τους από τα πειραματικά δεδομένα και η εξάρτηση των παραμέτρων τους από τις πειραματικές συνθήκες [26]. Ωστόσο, πρόκειται για δύο μοντέλα που χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τον προσδιορισμό των συνθηκών λειτουργίας των συστημάτων ιονανταλλαγής, κατά τις εφαρμογές ευρείας κλίμακας.

4.5.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων του διαλύματος στην κινητική της ιονανταλλαγής

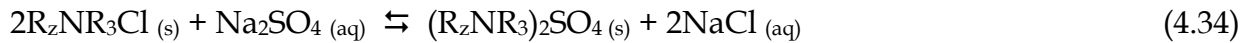
Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα, στην κινητική της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900.



Σχήμα 4.11. Πειραματικά αποτελέσματα κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$).

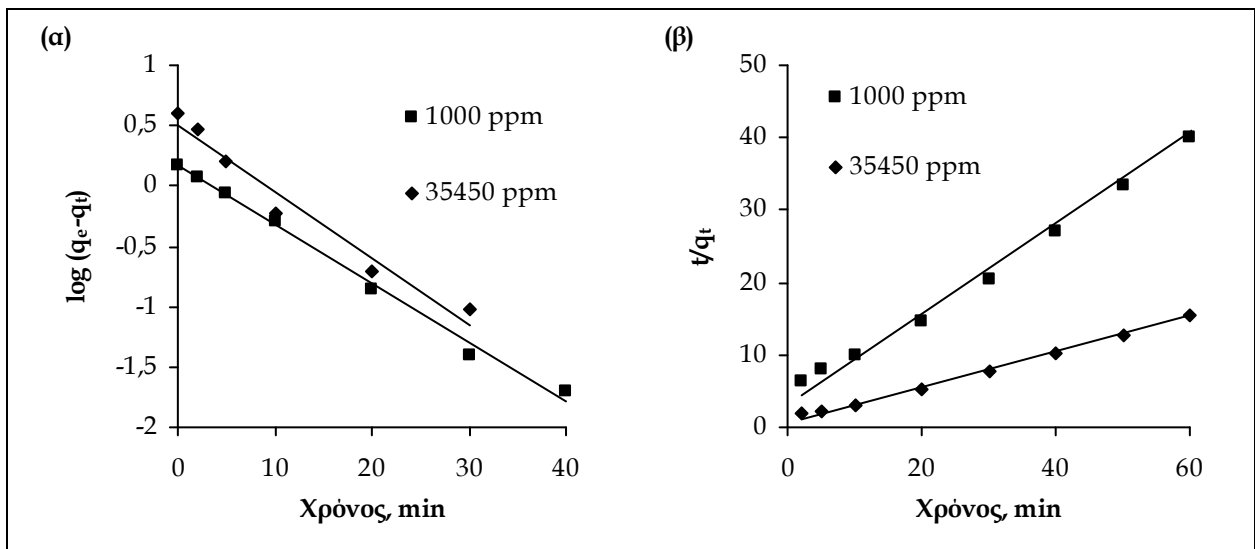
Σύμφωνα με το Σχήμα 4.11, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα συνεπάγεται επιτάχυνση της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη. Αυτή η συμπεριφορά του συστήματος ιονανταλλαγής είναι αναμενόμενη, δεδομένου ότι, καθώς ο λόγος m/V είναι σταθερός, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα αυξάνει την αναλογία των ανταλλάξιμων χλωριόντων του διαλύματος

προς τις ενεργές θέσεις της ρητίνης με συνέπεια, την αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη. Ουσιαστικά, θεωρώντας την αντίδραση ιονανταλλαγής του υπό μελέτη συστήματος (Εξίσωση 4.34) που παρατίθεται εκ νέου στη συνέχεια, για πρακτικούς λόγους, τόσο η αύξηση της ποσότητας της ρητίνης, όσο και η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα, ευνοούν την ταχύτητα της αντίδρασης προς την αριστερή κατεύθυνση, σύμφωνα με την *Αρχή Le Chatelier*.



Επιπλέον, θεωρώντας ότι ο ρυθμός ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη δίνεται από την Εξίσωση (4.39), γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα έχει ως συνέπεια, την αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη.

Στα Σχήματα 4.12 (α) και (β) παρουσιάζεται γραφικά η γραμμική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων με βάση τα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτου βαθμού και ψευδο-δευτέρου βαθμού, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 4.5 συνοψίζει τις παραμέτρους των δύο μοντέλων, μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης της γραμμικής προσέγγισης.

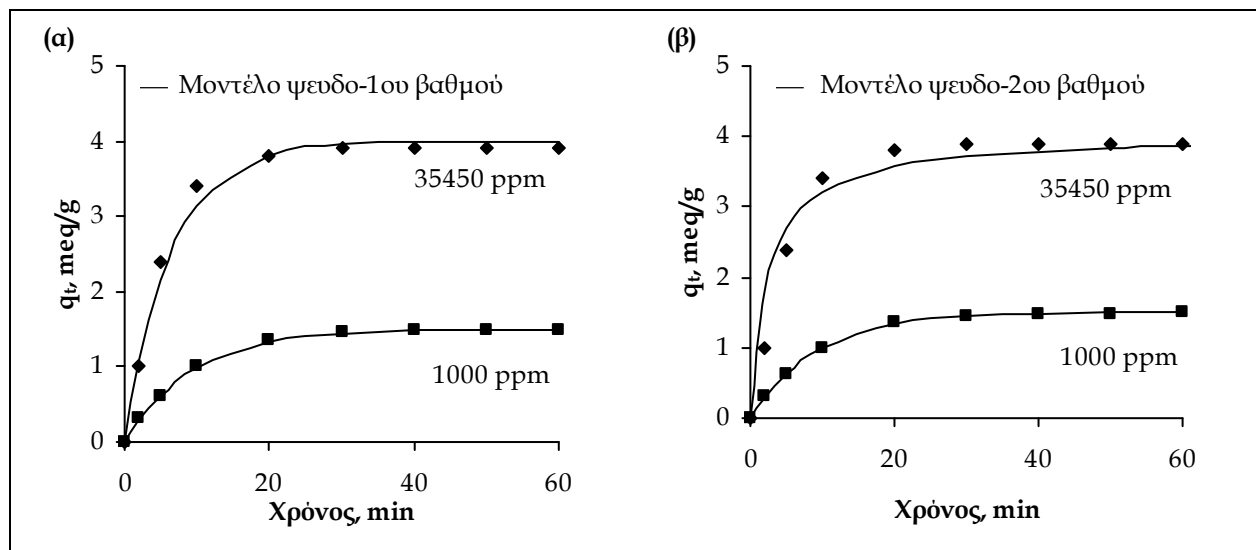


Σχήμα 4.12. Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων κινητικής της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, με βάση τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Πίνακας 4.5. Παράμετροι μοντέλων κινητικής για την ανταλλαγή χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $T = 298 \text{ K}$).

C_0 (ppm)	m/V (g/L)	Παράμετροι μοντέλων					
		Ψευδο-1 ^ο βαθμού			Ψευδο-2 ^ο βαθμού		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
1000	10	0,1069	1,3986	0,9923	0,1222	1,5934	0,9971
35450	10	0,1536	3,9183	0,9801	0,0999	4,0241	0,9983

Οι εξαιρετικά υψηλές τιμές των συντελεστών συσχέτισης των δύο μοντέλων (Πίνακας 4.5) καθιστούν σαφές ότι, η κινητική της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη μπορεί να αποδοθεί εξίσου ικανοποιητικά και από τα δύο μοντέλα. Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, οι θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης των χλωριόντων στη ρητίνη συναρτήσει του χρόνου που αναφέρονται στο μοντέλο ψευδο-πρώτου βαθμού (Σχήμα 4.13α) παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά αποτελέσματα, σε σύγκριση με αυτές που αφορούν στο μοντέλο ψευδο-δευτέρου βαθμού (Σχήμα 4.13β).

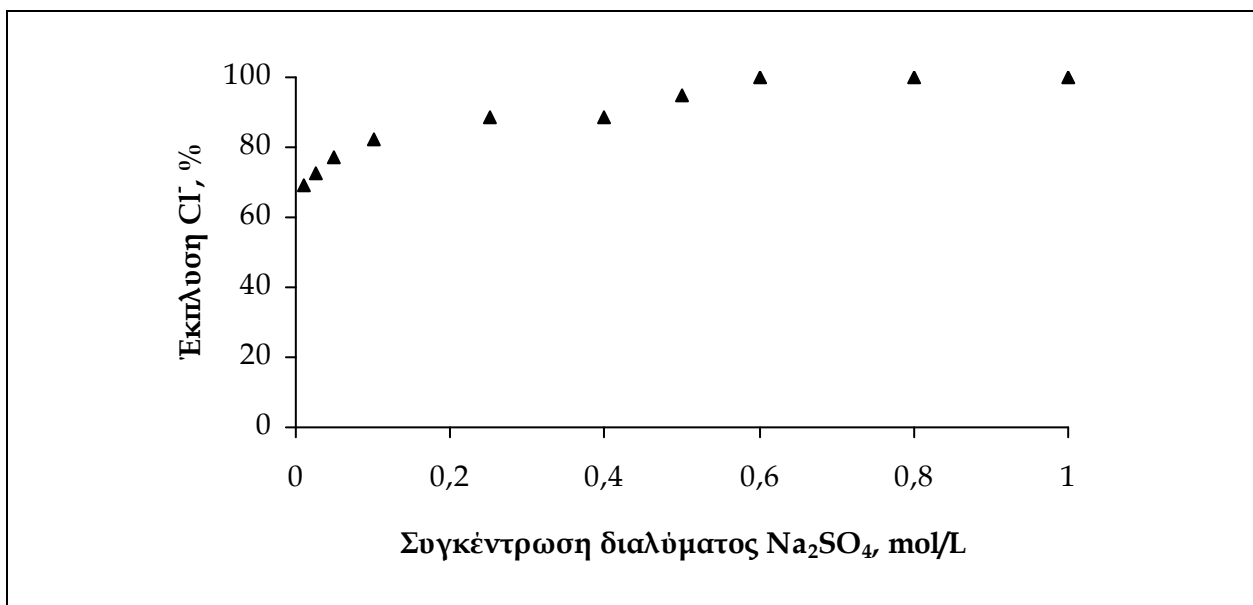


Σχήμα 4.13. Θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με τα μοντέλα (α) ψευδο-πρώτου και (β) ψευδο-δευτέρου βαθμού, για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριόντων στο διάλυμα ($m/V = 10 \text{ g/L}$, $SR = 200 \text{ rpm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Σύμφωνα με όσα αναφέρονται στις δύο τελευταίες παραγράφους 4.5.2.1 και 4.5.2.2 της παρούσας Ενότητας, το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτου βαθμού φαίνεται να αποδίδει ικανοποιητικότερα την κινητική του συστήματος ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, συνολικά. Γενικά, η αντίδραση ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη είναι ταχύτατη και ευνοείται, τόσο από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα, όσο και από την αύξηση του λόγου (m/V).

4.5.3. Αναγέννηση της ρητίνης AMBERLITE IRA 900

Η αναγέννηση της ρητίνης AMBERLITE IRA 900 (έκπλυση χλωριόντων από τη ρητίνη) μελετήθηκε, χρησιμοποιώντας διαλύματα θειικού νατρίου, Na_2SO_4 , με συγκέντρωση θειικών ιόντων από 0,005 M έως 1 M. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, το ποσοστό των χλωριόντων της ρητίνης που ανταλλάσσονται με θειικά ιόντα από το διάλυμα αναγέννησης είναι πολύ υψηλό, ακόμα και για χαμηλές συγκεντρώσεις θειικών ιόντων στο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, η αναγέννηση της ρητίνης, χρησιμοποιώντας διάλυμα θειικού νατρίου 0,1 M, φτάνει σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, ενώ η ρητίνη αναγεννάται πλήρως (100% έκπλυση των χλωριόντων), όταν η συγκέντρωση του διαλύματος αναγέννησης γίνει ίση ή μεγαλύτερη από 0,6 M.



Σχήμα 4.14. Έκπλυση των χλωριόντων από τη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 με διάλυμα Na_2SO_4 διαφορετικής συγκέντρωσης και για διαφορετικούς λόγους V/m ($t = 48$ h, $SR = 200$ rpm, $T = 298$ K).

Η συμπεριφορά του συστήματος που μελετάται στην παρούσα διδακτορική διατριβή κατά την αναγέννηση, γίνεται αντιληπτή, λαμβάνοντας υπ' όψιν την αντίδραση ιονανταλλαγής που το περιγράφει (Εξίσωση 4.34). Ουσιαστικά, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο διάλυμα αναγέννησης, η ισορροπία της αντίδρασης ιονανταλλαγής του συστήματος μετατοπίζεται προς την δεξιά κατεύθυνση (*Αρχή Le Chatelier*), ευνοώντας την ανταλλαγή των χλωριόντων της ρητίνης με θειικά ιόντα του διαλύματος, δηλαδή την αναγέννηση της ρητίνης. Η τάση για μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης ιονανταλλαγής προς την δεξιά κατεύθυνση δεν είναι βέβαια απεριόριστη, αλλά καθορίζεται από τη συγκέντρωση ισορροπίας των θεικών ιόντων στη ρητίνη. Καθώς η συγκέντρωση θεικών ιόντων στη ρητίνη πλησιάζει προς αυτή την τιμή, οποιαδήποτε αύξηση της συγκέντρωσης θεικών ιόντων στο διάλυμα αναγέννησης δεν επιφέρει ουσιαστική βελτίωση στην απόδοση της έκπλυσης των χλωριόντων από τη ρητίνη. Πρακτικά λοιπόν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, για την πλήρη αναγέννηση της ρητίνης AMBERLITE IRA 900 με διάλυμα θεικού νατρίου, αρκεί η συγκέντρωση του διαλύματος να είναι ίση με 0,6 M.

4.5.4. Ανταλλαγή των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης στοχεύει στη μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε 8 g/L, κατ' ανώτερο όριο. Δεδομένου ότι η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης είναι 38,5 g/L, η εφαρμογή της μεθόδου της ιονανταλλαγής επιδιώκει ουσιαστικά, την ανταλλαγή ποσοστού 80% κατ' ελάχιστο, των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης με θειικά ιόντα. Με βάση την Εξίσωση (4.37) που περιγράφει την καμπύλη ισορροπίας της ανταλλαγής χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 (Σχήμα 4.7), συγκέντρωση ισορροπίας χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης $C_e = 8 \text{ g/L}$, αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ισορροπίας χλωριόντων στη ρητίνη $q_e = 130 \text{ mg/g}$ και επιτυγχάνεται, όταν ο λόγος του όγκου των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης που κατεργάζεται προς τη μάζα της ρητίνης που χρησιμοποιείται είναι $V/m = 4,26 \text{ L/Kg}$, όπως υπολογίζεται από την Εξίσωση (4.36). Σύμφωνα με τη μελέτη της κινητικής της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, φαίνεται ότι,

επαρκεί χρόνος επαφής της ρητίνης με τα υγρά αποβλήτα αποχάλκωσης μεταξύ 10 min και 20 min, για να φτάσει το σύστημα της ιονανταλλαγής σε κατάσταση ισορροπίας. Μετά τη διεργασία της φόρτισης, είναι εφικτή η πλήρης αναγέννηση της ρητίνης με διάλυμα θειικού νατρίου, Na_2SO_4 , χωρίς καμία επιπλέον ρύθμιση.

Τα συμπεράσματα της εργαστηριακής έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, σχετικά με την ισοροπία και την κινητική της αναταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, είναι δυνατόν να αποτελέσουν κατευθυντήρια γραμμή για το σχεδιασμό σε ευρεία κλίμακα, ενός συστήματος ιονανταλλαγής που θα είναι κατάλληλο για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης. Ωστόσο, προκειμένου να αποκτηθεί μια πληρέστερη άποψη για τη συμπεριφορά του συστήματος και την επίδραση κρίσιμων παραγόντων της ιονανταλλαγής στην απόδοσή του, είναι απαραίτητη περαιτέρω εργαστηριακή έρευνα, ειδικότερα σε διάταξη στηλών. Πρακτικά, η επιλογή των χαρακτηριστικών μεγεθών του εξοπλισμού και των συνθηκών λειτουργίας ενός συστήματος ιονανταλλαγής που θα κριθεί κατάλληλο για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, θα πρέπει να αποτελέσει ζήτημα μιας λεπτομερούς τεχνικο-οικονομικής μελέτης που θα αφορά στη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Η εκπόνηση μιας τέτοιου είδους μελέτης, εκφεύγει του αντικειμένου της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Παρ' όλα αυτά, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου της ιονανταλλαγής στην προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, χρησιμοποιώντας τη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 για την ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα, πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, ασυνεχή πειράματα φόρτισης της ρητίνης με συνθετικό διάλυμα υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης. Ουσιαστικά, πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικοί κύκλοι λειτουργίας της ρητίνης, καθένας από τους οποίους περιελάμβανε τη φόρτιση της ρητίνης με το συνθετικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης και την αναγέννησή της, με διάλυμα Na_2SO_4 0,2 M. Το συνθετικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη φόρτιση της ρητίνης είχε την ακόλουθη χημική σύνθεση: $[\text{Cu}^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[\text{NH}_3 \text{ Tot}] = 2,09 \text{ mol/L}$ και $[\text{Cl}^-] = 38,5 \text{ g/L}$. Σε κάθε πείραμα φόρτισης της ρητίνης, εφαρμόστηκε λόγος $V/m = 4,2 \text{ mL/g}$, ενώ

ο χρόνος επαφής ρητίνης - διαλύματος ήταν ίσος με 30 min. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, δίνονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6. Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης των χλωριόντων από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, σε τρεις διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας της ρητίνης AMBERLITE IRA 900.

Διάλυμα	[Cl ⁻] (g/L)	Απομάκρυνση Cl ⁻ (%)
Αρχικό	38,31	
Α' κύκλος λειτουργίας	7,24	81,10
Β' κύκλος λειτουργίας	6,89	82,02
Γ' κύκλος λειτουργίας	7,06	81,57

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.6, το ποσοστό απομάκρυνσης των χλωριόντων από το συνθετικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης είναι μεγαλύτερο από 80% και σχεδόν σταθερό, σε κάθε κύκλο λειτουργίας της ρητίνης. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε μακροσκοπικά, οποιαδήποτε μεταβολή στη μορφή της ρητίνης, μετά την επαφή της με το διάλυμα φόρτισης. Πρακτικά, διαπιστώνεται ότι, η ιονανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης AMBERLITE IRA 900 παραμένει υψηλή, παρ' όλο που πρόκειται για διάλυμα με πολύ μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων, ενώ φαίνεται να μη επηρεάζεται, ούτε από τις υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και χαλκού, ούτε από τον αλκαλικό χαρακτήρα (pH = 9,5) του διαλύματος.

4.6. ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων, το αέριο χλώριο που σχηματίζεται στην άνοδο του κελιού, ως προϊόν της οξειδωσης των χλωριόντων, προκелеί τη διάβρωση του ηλεκτροδίου. Για το λόγο αυτόν, καθίσταται αναγκαία τη χρήση ηλεκτρολυτικών κελιών διαχωριζομένων χώρων (κελιά μεμβράνης), όπως επίσης και ανόδων, κατασκευασμένων από πολύτιμα μέταλλα, κατά την ηλεκτρανάκτηση των μετάλλων από τέτοιου είδους διαλύματα. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, προκειμένου να καταστεί εφικτή η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, σε ένα κελί μη διαχωριζομένων χώρων, με ανόδους από ανοξείδωτο χάλυβα SS316, προτείνεται η προκατεργασία τους για τη μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων, με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής.

Η ιονανταλλαγή αποτελεί ίσως, τη σημαντικότερη μέθοδο διαχωρισμού ιόντων από υδατικά διαλύματα, βρίσκοντας εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Το γεγονός αυτό, οδήγησε τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη ενός πλήθους συνθετικών ιονανταλλακτικών ρητινών με συγκεκριμένες ιδιότητες και χαρακτηριστικά που τις καθιστούν ιδανικές, για κάθε δυνατή χρήση. Για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, χρησιμοποιήθηκε η ισχυρώς βασική ανιονανταλλακτική ρητίνη AMBERLITE IRA 900, ενώ τα χλωριόντα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, ανταλλάχθηκαν με θειικά ιόντα.

Η πλήρης γνώση της ισορροπίας και της κινητικής της ανταλλαγής των ιόντων σε ένα σύστημα, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για το σωστό σχεδιασμό όποιας εφαρμογής του συστήματος. Η ισορροπία της ιονανταλλαγής έχει μελετηθεί εκτενώς, οδηγώντας στην ανάπτυξη αρκετών θεωριών που αποδίδουν την ισορροπία της ιονανταλλαγής, μέσω της θερμοδυναμικής. Συνήθως, οι θεωρίες αυτές χρησιμοποιούν έναν σημαντικό αριθμό μεγεθών, εξισώσεων και μοντέλων που αποτελούν θεωρητικές σχέσεις, μεταξύ του νόμου δράσης των μαζών και των ισόθερμων ρόφησης, για να περιγράψουν με έναν γενικευμένο τρόπο πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, ενώ οι περισσότερες από αυτές δε βρίσκουν πρακτική εφαρμογή, καθώς βασίζονται σε πολύ αυστηρές θεωρήσεις. Αντίθετα με την ισορροπία, η κινητική της ιονανταλλαγής έχει μελετηθεί σε σχετικά μικρή έκταση, καθώς η θεωρητική της ανάπτυξη αντιμετωπίζει αρκετές δυσκολίες που

συνδέονται κυρίως, με την ποσοτικοποίηση διαφόρων φαινομένων και την επίλυση πολύπλοκων μαθηματικών εξισώσεων. Στην πράξη, η ποσοστική μελέτη της κινητικής των συστημάτων ιονανταλλαγής ακολουθεί εμπειρικά μοντέλα και εξισώσεις.

Προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την εφαρμογή της μεόδου της ιονανταλλαγής σε διάταξη στηλών, για την προκτεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης με τη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, τόσο η ισορροπία της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη, όσο και η κινητική της ίδιας διεργασίας, μελετήθηκαν σύμφωνα με εμπειρικά / ημιεμπειρικά μοντέλα.

Πιο συγκεκριμένα, η ισορροπία της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη μελετήθηκε με βάση τις ισόθερμες των μοντέλων Langmuir και Freundlich, ενώ η κινητική της μελετήθηκε με βάση τα μοντέλα ψευδο-πρώτου και ψευδο-δευτέρου βαθμού. Η μελέτη της ισορροπίας έδειξε ότι, η ανταλλαγή των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir και ευνοείται σε διαλύματα τόσο χαμηλής, όσο και υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων.

Σύμφωνα με τη μελέτη της κινητικής της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη, πρόκειται για μία πολύ γρήγορη διεργασία, καθώς η αντίδραση ιονανταλλαγής φτάνει σε ισορροπία μέσα σε χρόνο 20 min, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση χλωριόντων του διαλύματος. Η αναγέννηση της ρητίνης με διάλυμα Na_2SO_4 είναι αποδοτική, όταν η συγκέντρωση θεικών ιόντων στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από 0,1 M, ενώ η ρητίνη ανγεννάται πλήρως όταν η συγκέντρωση αυτή είναι μεγαλύτερη από 0,6 M.

Τα συμπεράσματα της εργαστηριακής έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, σχετικά με την ισορροπία και την κινητική της ανταλλαγής των χλωριόντων στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900, είναι δυνατόν να αποτελέσουν κατευθυντήρια γραμμή για το σχεδιασμό ενός συστήματος ιονανταλλαγής σε ευρεία κλίμακα, κατάλληλου για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης. Απαιτείται ωστόσο, περαιτέρω εργαστηριακή έρευνα, ειδικότερα σε διάταξη στηλών, προκειμένου να αποκτηθεί πληρέστερη άποψη για τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου συστήματος ιονανταλλαγής σε πραγματικές συνθήκες και το ρόλο κρίσιμων παραγόντων στην απόδοσή του, ενώ είναι απαραίτητη η εκπόνηση μιας λεπτομερούς τεχνικο-οικονομικής μελέτης που θα αφορά στη βελτιστοποίηση της

μεθόδου (χαρακτηριστικά μεγέθη του εξοπλισμού, συνθήκες λειτουργίας, κλπ.), έτσι ώστε να σχεδιαστεί, σε μεγάλη κλίμακα, ένα σύστημα, κατάλληλο για την εφαρμογή της προτεινόμενης προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 7.
- [2] M. K. Jha, V. Kumar & R.J. Singh (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 33, 1-22.
- [3] J. Melling, (1986). Treatment of ammoniacal copper etchants. *Resources and Conservation* 12, 113-124.
- [4] L. Doulikas, K. Novy, S. Stucki & Ch. Comninellis (2000). Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution. *Electrochimica Acta* 46, 349-356.
- [5] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka & J.-C. Lee (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89, 82-88.
- [6] M.R. Hills, (1984). The application of the Capenhurst electrolytic etchant regeneration (CEER) process to cupric chloride and ammoniacal etchants. *Trans. Inst. Metal Finishing* 62 (I), 21-24.
- [7] R. Meyyappan, N. Sathaiyan & P. Adaikkalam (1989). Recovery of copper from ammoniacal copper etchants using ion exchange membranes. *B. Electrochemical* 5(2), 121-123.
- [8] R.-S. Juang & L.-C. Lin (2000). Treatment of complex copper (II) solutions with electrochemical membrane process. *Water Research* 34 (1), 43-50.
- [9] R. S. Juang & L. C. Lin (2000). Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator. *Journal of Membrane Science* 117 (1), 19-29.
- [10] W. Fu, Q. Chen, Q. Wu, H. Hu & L. Bai (2010). Solvent extraction of zinc from ammoniacal/ammonium chloride solutions by a sterically hindered β -diketone and its mixture with tri-n-octylphosphine oxide. *Hydrometallurgy* 100, 116-121
- [11] R. R. Moskalyk, A. Alfantazi, A. S. Tombalakian & D. Valic (1999). Anodes effect in electrowinning. *Minerals Engineering* 12 (1), 65-73.
- [12] G. Kyuchoukov, M. B. Bogacki & J. Szymanowski (1998). Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54. *Industrial Engineering Chemical Research* 37, 4084-4089.
- [13] W. Schwab & R. Kehl (1997). Copper recycling from spent ammoniacal etching solutions and their regeneration by solvent extraction. In: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*, Eds. H. Hoberg and H. v. Blottnitz, GDMB, vol. 4, 285-292.
- [14] T. Kawashima (1997). Recovering copper and copper chemicals from spent alkaline etchants. *JOM* 41, 40.

- [15] L. M. F. Gameiro, R. M. C. Ismael, M. T. A. Reis & J. M. R. Carvalho (2008). Recovery of copper from ammoniacal medium using liquid membranes with LIX 54. *Separation and Purification Technology* 63, 287-296.
- [16] W. Schwab & R. Kehl (1997). Copper recycling from spent ammoniacal etching solutions and their regeneration by solvent extraction. In: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress*, Eds. H. Hoberg and H. v. Blottnitz, GDMB, vol. 4, 285-292.
- [17] Q. Yang & N. M. Kocherginsky (2006). Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: From bench-scale to pilot-scale tests. *Journal of Membrane Technology* 286, 301-309.
- [18] B. Sengupta, R. Sengupta & N. Subrahmanyam (2006). Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C[®]. *Hydrometallurgy* 81, 67-73.
- [19] B. Sengupta, M. S. Bhakhar & R. Sengupta (2007). Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I[®]. *Hydrometallurgy* 89, 311-318.
- [20] J. Sedzimir & B. Kustowska (1980). Cathodic deposition of copper from copper(II)-ammine sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 6, 171-183.
- [21] D. Grujicic & B. Pesic (2005). Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochimica Acta* 50, 4426-4443.
- [22] Κ. Η. Ευσταθίου (2005). *Αγγλοελληνικό και Ελληνοαγγλικό Λεξικό Χημικών και Συγγενών με τη Χημεία Όρων*. 1^η Έκδοση, Εκδόσεις Εθνικού & Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 2005.
- [23] R. P. Townsend & E. N. Coker (2001). Ion exchange in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 137, Chapter 11, 467-524.
- [24] C.D. Williams (2007). Zeolites: Ion exchangers. *Encyclopedia of Separation Science*, 4498-4502.
- [25] L. S. Golden (2007). Ion exchange resins: Characterization of. *Encyclopedia of Separation Science*, 3172-3179.
- [26] F. Helfferich (1995). *Ion exchange*. Dover Publications, Inc., New York.
- [27] R. H. Perry (1998). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill International Editions, 7th Edition, 16-1 – 16-66.
- [28] Ion exchange – Basic concepts, www.remco.com/ix.htm (25-1-2012).
- [29] V. J. Inglezakis (2005). The concept “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 68-79.
- [30] G. Boari, L. Liberti, C. Merli & R. Passino (1974). Exchange equilibria on anion resins. *Desalination* 15, 145-166.

- [31] Rohm and Haas Company, AMBERLITE IRA 900 Cl, Product Data Sheet, Apr. 1999, http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail.page?product=1123119 (02-02-2012).
- [32] Θ. Π. Χατζηιωάννου (1984). Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας. Ο.Ε.Δ.Β., 3^η Έκδοση, Αθήνα, 85-89.
- [33] A. E. Greenberg, R. Rhodes Trussell & L. S. Clesceri (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, WPCF, 16th Edition, Washington, 466.
- [34] N. Z. Mizak (1993). Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions. *Reactive Polymers* 21, 53-64.
- [35] I. -H. Lee, Y. -C. Kuan & J. -M. Chern (2007). Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers* 38, 71-84.
- [36] S. Samatya, N. Kabay, U. Yuksel, M. Arda & M. Yuksel (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive & Functional Polymers* 66, 1206-1214.
- [37] N. Z. Mizak (2000). Some aspects of the application of adsorption isotherm to ion-exchange reactions. *Reactive & Functional Polymers* 43, 153-164.
- [38] C. A. Coles & R. N. Yong (2006). Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology* 85, 19-25.
- [39] M. Chabani, A. Amrane & A. Bensmaili (2007). Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination* 206, 560-567.
- [40] J. Gregory & R. V. Dhond (1972). Anion exchange equilibria involving phosphate, sulphate and chloride. *Water Research*, Pergamon Press, Vol. 6, 695-702.
- [41] S. Edebali & E. Pehlivan (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1x8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 161, 161-166.
- [42] R. Haghsheno, A. Mohebbi, H. Hashemipour & A. Sarrafi (2009). Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulphate anions from an industrial wastewater by anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* 166, 961-966.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$\text{Cu} - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

*«Η θεωρητική έρευνα αρχίζει με την έκκληση και τελιώνει
με την εξήγηση ενός ζητήματος»*

Ε. Π. Παπανούτσος

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσθήκη αμμωνίας στα υδατικά διαλύματα του χαλκού, οδηγεί στο σχηματισμό εξαιρετικά σταθερών συμπλόκων ιόντων που αυξάνουν ουσιαστικά, τη διαλυτότητα του χαλκού στην ουδέτερη προς αλκαλική περιοχή τιμών pH [1]. Αυτή η χαρακτηριστική ιδιότητα της αμμωνίας, καθιστά τη χρήση των αμμωνιακών υδατικών διαλυμάτων ιδιαίτερα ελκυστική σε αρκετές υδρομεταλλουργικές διεργασίες, στις οποίες επιδιώκεται διαχωρισμός του χαλκού από άλλα μέταλλα, ουσιαστική αύξηση της διαλυτότητάς του ή σταθεροποίησή του σε κατάσταση εν διαλύσει. Πιο συγκεκριμένα, θειικά ή/και χλωριούχα αμμωνιακά διαλύματα προτείνονται ή/και χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση του χαλκού από συμπυκνώματα μεταλλευμάτων οξειδίων ή σουλφιδίων διαφόρων μετάλλων [2-4], καθώς επίσης και από ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά στερεά απόβλητα [5-6]. Επίσης, πυκνά χλωριούχα αμμωνιακά διαλύματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην παραγωγή ηλεκτρονικών τυπωμένων κυκλωμάτων, προκειμένου να απομακρυνθεί ο περιττός μεταλλικός χαλκός από την επιφάνεια των πλακετών και να αποκαλυφθεί το ηλεκτρονικό κύκλωμα [7-9].

Όλες οι προαναφερόμενες διεργασίες, συνεπάγονται τη δημιουργία αμμωνιακών διαλυμάτων με πολύ υψηλή συγκέντρωση χαλκού, τα οποία είναι είτε «φέροντα» διαλύματα (*pregnant solutions*), όπως αυτά της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας των συμπυκνωμάτων χαλκού ή της διαχείρισης των στερεών ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, είτε υγρά απόβλητα, όπως το κορεσμένο διάλυμα (*spent solution*) της διεργασίας της αποχάλκωσης των πλακετών, στην παραγωγή τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Αν και η μελέτη των διαλυμάτων αυτών σε πραγματικές συνθήκες θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη για τη βελτιστοποίηση των αντίστοιχων διεργασιών, οι σχετικές ερευνητικές εργασίες είναι ολιγάριθμες. Τα διαλύματα αυτά, αντιστοιχούν σε σύνθετα χημικά συστήματα, για τα οποία σπανίζουν ανάλογα θερμοδυναμικά δεδομένα στη σχετική βιβλιογραφία, ειδικότερα δε στις συνθήκες, στις οποίες επιθυμείται ακριβώς, η μελέτη τους. Ως συνέπεια, οι σχετικές ερευνητικές μελέτες στηρίζονται συνήθως σε υποθέσεις και απλουστεύσεις, θέτοντας υπό αμφισβήτηση την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους, των οποίων η πρακτική εφαρμογή είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σημαντικές και ουσιώδεις αποκλίσεις.

Πιο συγκεκριμένα, σε σχετική εργασία των Zang et al. [1], στην οποία αναπτύσσεται μια μέθοδος θεωρητικής προσέγγισης της διαλυτότητας των ελαφρώς υδατοδιαλυτών ηλεκτρολυτών σε σύνθετα συστήματα και εξετάζεται ως μελέτη περίπτωσης το σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, ενώ η διαλυτότητα των στερεών φάσεων του χαλκού μελετάται σε αμμωνιακά διαλύματα συγκέντρωσης 0 – 3 M, οι σταθερές ισορροπίας των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν στο σύστημα λαμβάνονται σε άπειρη αραιώση ($I = 0$). Παρομοίως, η ανάλυση των μεθόδων που προτείνονται στις εργασίες των Zhong & Herworth [10] και Osseo-Asare & Brown [11] για τον καθορισμό της ισορροπίας σε ορισμένα υδατικά αμμωνιακά διαλύματα μετάλλων, μεταξύ αυτών και του χαλκού, βασίζεται σε θερμοδυναμικά δεδομένα που αναφέρονται σε διαφορετικές συνθήκες ιοντικής ισχύος από αυτές, στις οποίες γίνεται η εν λόγω ανάλυση. Επίσης, σε ερευνητική εργασία του Luo [12], στην οποία προτείνεται η μελέτη των πολύπλοκων υδρομεταλλουργικών συστημάτων με βάση γενικευμένα διαγράμματα ισορροπίας και αναπτύσσεται σχετική θεωρητική μέθοδος για τον υπολογισμό των διαγραμμάτων αυτών, χρησιμοποιώντας το σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ως παράδειγμα, οι σταθερές ισορροπίας ορισμένων αντιδράσεων του συστήματος θεωρείται ότι έχουν την ίδια τιμή σε διαφορετικές συνθήκες ιοντικής ισχύος, λόγω έλλειψης θερμοδυναμικών δεδομένων. Για τον ίδιο λόγο, στην εργασία των Vazquez-Arenas et al. [13], όπου διερευνάται ο σχηματισμός διμερών (*binary*) και τετραμερών (*ternary*) συμπλόκων χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα χαλκού – αμμωνίας – χλωριούχου αμμωνίου, καθώς επίσης και στην εργασία των Nila & Gonzalez [14], όπου μελετάται η θερμοδυναμική του ίδιου συστήματος, οι σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων του συστήματος λαμβάνονται σε συνθήκες ιοντικής ισχύος διαφορετικές μεταξύ τους και κυρίως, διαφορετικές από αυτές, στις οποίες μελετάται το σύστημα.

Στο Κεφάλαιο 5 της διδακτορικής διατριβής, αναλύεται η θερμοδυναμική του χημικού συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, έτσι ώστε να καταστεί εφικτή η διερεύνηση της συμπεριφοράς του στις συνθήκες, στις οποίες επιθυμείται, συμβάλλοντας ουσιαστικά στην καλύτερη κατανόηση των διαφόρων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζονται τα χημικά είδη (*species*) και οι χημικές δράσεις που περιγράφουν την κατάσταση χημικής

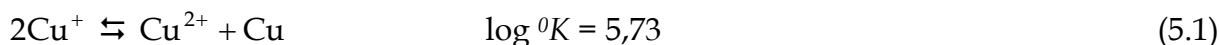
ισοροπίας του συστήματος, ενώ εφαρμόζεται σε αυτό το Μοντέλο Bromley (*Bromley's Model*), παρέχοντας τη δυνατότητα υπολογισμού των στοιχειομετρικών σταθερών ισοροπίας των χημικών δράσεων του συστήματος σε τιμές ιοντικής ισχύος (έως 4 M) που αντιστοιχούν σε πραγματικά διαλύματα. Επιπλέον, αναπτύσσεται το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος και επιλύεται μαθηματικά, έτσι ώστε να εντοπιστούν οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O, συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου (*pH*), της ιοντικής ισχύος (*I*) και του δυναμικού οξειδωαναγωγής (*E_h*) του συστήματος, σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (25 °C) και ολικής πίεσης (1 atm). Με βάση το ίδιο μοντέλο, καθορίζεται η κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού στο υδατικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία, σε συνθήκες *pH*, *I* και *E_h* που αντιστοιχούν σε εκείνες, του πραγματικού διαλύματος, σε θερμοκρασία 25 °C και ολικής πίεσης 1 atm.

5.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O

5.2.1. Χημικά είδη

Ο χαλκός, απαντάται κυρίως στις οξειδωτικές βαθμίδες (0), (I) και (II). Στα υδατικά διαλύματα, ο χαλκός κυριαρχεί στην οξειδωτική βαθμίδα (II). Πιο συγκεκριμένα, το ιόν Cu²⁺ επικρατεί στην περιοχή τιμών pH < 4, ενώ υδρολύεται ελαφρώς σε τιμές pH > 4, σχηματίζοντας μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα χημικά είδη [15-20]. Το σημαντικότερο μεταξύ αυτών, είναι το διμερές Cu₂(OH)₂²⁺ που σχηματίζεται στα υδατικά διαλύματα μέσης συγκέντρωσης χαλκού (10⁻¹ - 10⁻³ M) και κυριαρχεί στην περιοχή τιμών pH μεταξύ 6 και 11 [15,16,19]. Είναι δε το μοναδικό, γενικά αποδεκτό, πολυπυρηνικό υδροξυ-σύμπλοκο του χαλκού από τους διάφορους ερευνητές. Τα μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα ιόντα που σχηματίζει το ιόν Cu²⁺ αποδίδονται με το γενικό τύπο Cu(OH)_j^(2-j), όπου j = 1 - 4 και θεωρούνται σημαντικά σε διαλύματα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης χαλκού (~10⁻⁵ M) [15-18]. Από αυτά, τα τρία πρώτα επικρατούν στην περιοχή τιμών pH μεταξύ 8 και 12, ενώ το τελευταίο, σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα (pH>12) [15,20].

Αντίθετα, ο χαλκός στην οξειδωτική βαθμίδα (I) παρουσιάζεται εξαιρετικά ασταθής στα υδατικά διαλύματα και δεν υδρολύεται [15,20]. Γενικά, σε αυτά τα διαλύματα, το ιόν Cu⁺ αυτο-οξειδώνεται και ανάγεται ταυτόχρονα, σχηματίζοντας μεταλλικό χαλκό και ιόντα Cu²⁺, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση (*disproportionation reaction*) [21]:



Το ιόν Cu⁺ σχηματίζει σταθερές ενώσεις ή χημικά είδη σε υδατικά διαλύματα υπό την παρουσία, είτε συγκεκριμένων ανιόντων (π.χ. I⁻), με τα οποία σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις (Εξίσωση 5.2), είτε συμπλοκοποιητών (π.χ. χλώριο, αμμωνία), με τους οποίους σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα ιόντα (Εξισώσεις 5.3 και 5.4) [20].



Γενικά, η παρουσία συμπλοκοποιητών στα υδατικά διαλύματα του χαλκού συνεπάγεται το σχηματισμό ισχυρών συμπλόκων χημικών ειδών και από τα δύο ιόντα Cu^{2+} και Cu^+ [1,12-14], αυξάνοντας ουσιαστικά τη διαλυτότητα του χαλκού. Πιο συγκεκριμένα, η αμμωνία σχηματίζει με το ιόν Cu^{2+} σύμπλοκα ιόντα που αποδίδονται με το γενικό τύπο $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, όπου $n = 1 - 5$, ενώ με το ιόν Cu^+ σχηματίζει τα σύμπλοκα ιόντα $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού παρουσιάζονται εξαιρετικά σταθερά σε υδατικά διαλύματα ελαφρώς όξινα έως ισχυρώς αλκαλικά ($4 < \text{pH} < 13$), ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας ευνοεί το σχηματισμό τους [1]. Μεταξύ των ιόντων αυτών, το τετρα-αμινο-σύμπλοκο ιόν του διοθενούς χαλκού ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) και το δι-αμινο-σύμπλοκο ιόν του μονοθενούς χαλκού ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) θεωρούνται ως τα πλέον σημαντικά και κυριαρχούν σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH (6 - 13) [12,14], ενώ η σταθερότητα του ενός ιόντος έναντι του άλλου, καθορίζεται απόλυτα από τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες του συστήματος [12,14]. Γενικά, το ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ επικρατεί σε οξειδωτικές συνθήκες ($E > 200 \text{ mV vs. SHE}$), ενώ σε αναγωγικές συνθήκες ($E < 0 \text{ mV vs. SHE}$) επικρατεί το ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Στα χλωριούχα υδατικά διαλύματα, το ιόν Cu^{2+} σχηματίζει ασθενή μονοπυρηνικά χλωρο-σύμπλοκα ιόντα που περιγράφονται με το γενικό τύπο CuCl_k^{2-k} ($k = 1 - 4$). Από αυτά, σημαντικότερα θεωρούνται τα CuCl^+ και CuCl_2^0 [14,22] που σχηματίζονται σε διαλύματα συγκέντρωσης χλωριόντων μικρότερης από $10^{0.06} \text{ M}$ και σε τιμές $\text{pH} < 4$ [14]. Αντίθετα, το ιόν Cu^+ σχηματίζει στα χλωριούχα υδατικά διαλύματα του χαλκού ισχυρά μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα [14,22]. Μεταξύ αυτών, αναφέρονται ως πλέον σημαντικά τα CuCl_2^- και CuCl_3^{2-} που επικρατούν σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH ($0 < \text{pH} < 7$) σε διαλύματα μέσης συγκέντρωσης χαλκού. Ο σχηματισμός του πρώτου από αυτά ευνοείται σε διαλύματα συγκέντρωσης χλωριόντων μεταξύ 10^0 και $10^{0.062} \text{ M}$, ενώ του δευτέρου, σε διαλύματα συγκέντρωσης χλωριόντων μικρότερης από 10^0 M [22]. Επιπλέον, παρουσία θεικών ιόντων στα υδατικά διαλύματα, ο χαλκός σχηματίζει το ασθενές σύμπλοκο ιόν CuSO_4^0 [14] που παρουσιάζεται σταθερό σε πολύ όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 1$) και σε συγκεντρώσεις θεικών ιόντων $< 1 \text{ M}$.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, στο χημικό σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ είναι πιθανόν να απαντηθούν τα ακόλουθα χημικά είδη:

- (α) τα ιόντα Cu^{2+} , Cu^+ , H^+ , OH^- , NH_4^+ , HSO_4^+ και SO_4^{2+} ,
- (β) τα μόρια NH_3 και H_2O ,
- (γ) τα υδροξυ-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς χαλκού CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$,
- (δ) τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς χαλκού $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$,
- (ε) τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του μονοσθενούς χαλκού $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ και
- (ζ) τα χλωρο-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς χαλκού CuCl^+ και CuCl_2^0 ,
- (η) τα χλωρο-σύμπλοκα ιόντα του μονοσθενούς χαλκού CuCl_2^- και CuCl_3^{2-}
- (θ) το θειικό σύμπλοκο ιόν του δισθενούς χαλκού CuSO_4^0

5.2.2. Κατάσταση χημικής ισορροπίας

Σύμφωνα με την αρχή της ταυτόχρονης ισορροπίας (*principle of simultaneous equilibrium*) [23], όταν ένα διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με μία στερεή φάση, τότε όλα τα χημικά είδη του διαλύματος θα πρέπει να βρίσκονται σε ισορροπία με αυτή τη στερεή φάση, όπως επίσης και μεταξύ τους. Προκειμένου να περιγραφεί πλήρως η κατάσταση χημικής ισορροπίας ενός συστήματος, αρκεί ένα σύνολο ανεξάρτητων χημικών εξισώσεων που συνδέουν τα διάφορα χημικά είδη του διαλύματος μεταξύ τους, καθώς επίσης και με τη στερεή φάση, με την οποία το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία. Γενικά, η στερεά φάση με την οποία βρίσκεται σε ισορροπία ένα διάλυμα καθορίζεται από τις συνθήκες pH και E_h , καθώς επίσης και από τη θερμοκρασία και την ολική συγκέντρωση των διαφόρων συστατικών του διαλύματος. Ειδικότερα στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, η στερεά αυτή φάση μπορεί να είναι μεταλλικός χαλκός, οξειδία, υδροξείδια ή μικτά άλατα του χαλκού [12,14]. Ωστόσο, επειδή η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την ηλεκτράνακτηση μεταλλικού χαλκού από υδατικά διαλύματα, θεωρήθηκε ότι τα διαλύματα που μελετώνται είναι ακόρεστα σε οξειδία και άλατα του χαλκού και ότι, η μοναδική στερεή φάση που δύναται να σχηματιστεί σε αυτά είναι ο μεταλλικός χαλκός.

Επομένως, σε κατάσταση ισορροπίας, τα διάφορα χημικά είδη του συστήματος βρίσκονται σε ισορροπία, τόσο μεταξύ τους, όσο και με το μεταλλικό χαλκό.

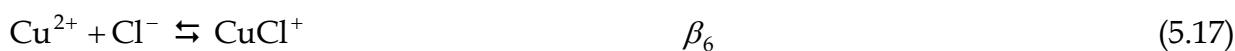
Οι χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν πλήρως την κατάσταση χημικής ισορροπίας του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O δίνονται από τις Εξισώσεις (5.5) – (5.23), μαζί με τη σημειογραφία που ακολουθείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή για τις σταθερές ισορροπίας τους. Πιο συγκεκριμένα, οι Εξισώσεις (5.5) – (5.9) αναφέρονται στις αντιδράσεις σχηματισμού των υδροξυ-συμπλόκων του δισθενούς χαλκού.



Οι Εξισώσεις (4.10) – (4.14) και (4.15) – (4.16) περιγράφουν τις αντιδράσεις σχηματισμού των αμινο-συμπλόκων των ιόντων Cu²⁺ και Cu⁺, αντίστοιχα.



Οι Εξισώσεις (5.17) – (5.18) και (5.19) – (5.20) περιγράφουν τις αντιδράσεις σχηματισμού των χλωρο-συμπλόκων των ιόντων Cu²⁺ και Cu⁺, αντίστοιχα, ενώ η η Εξίσωση (5.21) περιγράφει την αντίδραση σχηματισμού του θεικού συμπλόκου του ιόντος Cu²⁺.





Την περιγραφή της κατάστασης χημικής ισορροπίας του συστήματος συμπληρώνουν οι χημικές αντιδράσεις της αυτοδιάστασης του νερού και της διάστασης της αμμωνίας που δίνονται από τις Εξισώσεις (5.22) και (5.23), αντίστοιχα και η χημική αντίδραση της δεύτερης διάστασης του θειικού οξέος που δίνεται από την Εξίσωση (5.24).



Τέλος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που δίνονται από τις Εξισώσεις (5.25) και (5.26) και αναφέρονται στην ισορροπία μεταξύ των ιόντων του χαλκού Cu^{2+} και Cu^+ και του ιόντος Cu^{2+} με το μεταλλικό χαλκό, αντίστοιχα, ολοκληρώνουν την περιγραφή της κατάστασης χημικής ισορροπίας του συστήματος.



5.2.3. Σταθερές ισορροπίας χημικών αντιδράσεων - οξειδωαναγωγικά δυναμικά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά ενός συστήματος σε πραγματικές συνθήκες είναι απαραίτητη η γνώση των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας (*stoichiometric equilibrium constants*) ή σταθερών συγκέντρωσης (*concentration constants*) των διαφόρων αντιδράσεων του συστήματος, στις συνθήκες που αυτό μελετάται. Η στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας μιάς αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ολική πίεση, την ιοντική ισχύ και τη χημική σύνθεση του συστήματος, σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική (*thermodynamic*) σταθερά ισορροπίας της που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος [23].

Σε αξιόπιστες βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων [24-27], υπάρχει ένα ευρύτατο φάσμα δεδομένων που αφορούν σε στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας διαφόρων χημικών αντιδράσεων. Ωστόσο, η χρήση των δεδομένων αυτών στη θερμοδυναμική μελέτη πραγματικών συστημάτων δημιουργεί συχνά, σοβαρά ζητήματα. Κατ' αρχήν, σε

αρκετά πραγματικά συστήματα συμβαίνουν πολύπλοκες αντιδράσεις, για τις οποίες, είτε δεν υπάρχουν αντίστοιχα θερμοδυναμικά δεδομένα, είτε απαντώνται σπάνια στη βιβλιογραφία. Επίσης, μεταξύ των βιβλιογραφικών δεδομένων που αναφέρονται στη στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας μιας αντίδρασης στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, παρατηρούνται συχνά ασυμφωνίες, τόσο ουσιαστικές ώστε, τα καθιστούν επισφαλής, ως προς την αξιοπιστία τους. Ακόμα και σε περιπτώσεις, κατά τις οποίες υπάρχει μεταξύ τέτοιων βιβλιογραφικών δεδομένων αποδεκτή συμφωνία γενικά, που επιτρέπει τη χρήση τους, αυτά αναφέρονται σε ιοντικά μέσα, ιοντικές ισχύες και θερμοκρασίες που κατά κανόνα, διαφέρουν από εκείνα, των πραγματικών συστημάτων. Επιπλέον, οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον υπολογισμό της στοιχειομετρικής σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης, συναρτήσει της ιοντικής ισχύος, εισάγοντας τους συντελεστές ενεργότητας των χημικών ειδών της αντίδρασης, τίθενται συχνά υπό αμφισβήτηση, αναφορικά με την εγγυρότητα των αποτελεσμάτων τους. Γενικά, οι μέθοδοι αυτές βασίζονται σε εμπειρικές εξισώσεις που έχουν αποδειχτεί αξιόπιστες μόνο σε απλά συστήματα αραιών υδατικών διαλυμάτων, ενώ σε περισσότερο σύνθετα συστήματα πυκνών υδατικών διαλυμάτων, όπου οι συντελεστές ενεργότητας εξαρτώνται από τα εν διαλύσει ιόντα, η χρήση τους καθίσταται μάλλον αδόκιμη. Εξάλλου, η εφαρμογή τους βασίζεται στις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων, οι τιμές των οποίων εξάγονται συμπερασματικά (*extrapolation*) από διαλύματα σταθερής ιοντικής ισχύος σε διάλυμα θεωρούμενης μηδενικής συγκέντρωσης, παρουσιάζοντας συχνά σημαντικές αποκλίσεις που δημιουργούν αβεβαιότητα για την εγκυρότητά τους. Για τον ίδιο λόγο, η χρήση των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας δημιουργεί επίσης συχνά, αβεβαιότητα, ως προς την εγγυρότητα του αποτελέσματος, κατά τον υπολογισμό των προτύπων δυναμικών οξειδωαναγωγής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ενός συστήματος,.

Γίνεται λοιπόν σαφής η ύπαρξη εγγενών αδυναμιών της θερμοδυναμικής στη μελέτη πραγματικών χημικών συστημάτων, όπως τα διαλύματα των πολυ-ηλεκτρολυτών ή μιγμάτων ηλεκτρολυτών (*multi-component salt solutions* ή *mixed electrolytes*). Πρακτικά, είναι αδύνατον να υπολογιστούν με ακρίβεια οι τιμές των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων που συμβαίνουν σε τέτοια συστήματα, ενώ η χρήση

βιβλιογραφικών δεδομένων οδηγεί αναπόφευκτα, σε υποθέσεις, οι οποίες αρκετά συχνά, συνεπάγονται ουσιώδεις αποκλίσεις από την πραγματικότητα.

Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία στην πράξη, οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των διαφόρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα χημικό σύστημα εκτιμώνται στις συνθήκες που μελετάται το σύστημα, βάσει κατάλληλων χημικών μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά, περιλαμβάνουν ουσιαστικά τις θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος και μιιά «ορθή διαδικασία» που επιτρέπει την εκτίμηση της μεταβολής των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των ίδιων αντιδράσεων συναρτήσει της ιοντικής ισχύος του συστήματος, δηλαδή ένα επαρκές και ικανοποιητικό «μαθηματικό εργαλείο» που επιτρέπει τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των χημικών ειδών του συστήματος. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν αναπτυχθεί αρκετά εμπειρικά και ημι-εμπειρικά μοντέλα [28,29], τα οποία εν γένει, ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες: (1) τις θεωρίες ιοντικής αλληλεπίδρασης (*specific ion interaction theories*) και (2) τις θεωρίες ιοντικής ενυδάτωσης ή ιοντικής συσχέτισης (*ionic hydration or association theories*). Στα υδατικά διαλύματα μιγμάτων ηλεκτρολυτών, τα περισσότερο εφαρμοζόμενα μοντέλα είναι αυτά της πρώτης κατηγορίας και μεταξύ αυτών, το Μοντέλο Brönsted-Guggenheim-Scatchard (*Specific Interaction Theory*), το Μοντέλο Bromley και το Μοντέλο Pitzer [30,31].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ υπολογίστηκαν, συναρτήσει της ιοντικής ισχύος του, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών ιοντικής ισχύος, σύμφωνα με το Μοντέλο Bromley.

Οι τιμές των προτύπων δυναμικών των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων του συστήματος, ελήφθησαν από σχετική εργασία των Ciavatta et al. [21] που αφορά στη θεωρητική μελέτη της ισορροπίας στο σύστημα $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$. Η εργασία αυτή, λαμβάνει υπόψη της σχεδόν όλες τις προγενέστερες σχετικές ερευνητικές εργασίες (πειραματικές και θεωρητικές), επιλέγοντας με κριτική άποψη τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για το θεωρητικό υπολογισμό των τιμών των προτύπων οξειδωαναγωγικών δυναμικών των αντιδράσεων του συστήματος, ενώ ο τρόπος υπολογισμού τους τεκμηριώνεται επαρκώς.

5.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O

5.3.1. Το Μοντέλο Bromley (*Bromley's Model*)

Το μοντέλο που προτάθηκε από τον Bromley για την εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας των χημικών ειδών ενός διαλύματος χρησιμοποιεί για κάθε ζεύγος «κατιόν - ανιόν» του διαλύματος μία μόνο παράμετρο αλληλεπίδρασης [29,32]. Είναι ένα ημι-εμπειρικό μοντέλο που εφαρμόστηκε με επιτυχία για την εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας χημικών ειδών σε διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών 1:1, 1:2 ή 2:1, καθώς επίσης και μιγμάτων δύο ή περισσότερων ισχυρών ηλεκτρολυτών. Το μοντέλο Bromley παρέχει τη δυνατότητα σύγκρισης των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων ενός χημικού συστήματος με πειραματικά δεδομένα, για τιμές ιοντικής ισχύος του συστήματος μεταξύ 0 και 6 m (mol/kg).

Σύμφωνα με το Μοντέλο Bromley, σε ένα διάλυμα μίγματος ηλεκτρολυτών και σε θερμοκρασία 25 °C, ο συντελεστής ενεργότητας κάθε χημικού είδους i του διαλύματος δίνεται από τη σχέση:

$$\log \gamma_i = -\frac{A_m z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} + F_i \quad (5.27)$$

όπου, A_m : η σταθερά Debye-Hückel (αδιάστατος αριθμός) που είναι ίση με 0,5108 σε κλίμακα ιοντικής ισχύος μοριακότητας κατά βάρος συγκέντρωσης (mol/kg) και σε θερμοκρασία 25 °C, I_m : η ιοντική ισχύς του διαλύματος σε κλίμακα μοριακότητας κατά βάρος συγκέντρωσης (mol/kg), z_i : το φορτίο του χημικού είδους i και F_i : το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων του φορτισμένου ή ουδέτερου χημικού είδους i με κάθε ένα αντίθετα φορτισμένο ιόν ή ουδέτερο χημικό είδος j του διαλύματος.

Για κάθε φορτισμένο ιόν i ενός διαλύματος, ο όρος F_i της Εξίσωσης (5.27) δίνεται από την Εξίσωση (5.28).

$$F_i = \sum_j \dot{B}_{ij} \bar{z}_{ij}^2 m_j \quad (5.28)$$

όπου, j : κάθε ιόν του διαλύματος που έχει αντίθετο φορτίο από το i -ιόν, \bar{z}_{ij} : το ημι-άθροισμα των φορτίων των ιόντων i και j , ανεξαρτήτως προσήμου φορτίου, δηλαδή

$\bar{z}_{ij} = \frac{|z_i| + |z_j|}{2}$ και m_i : η συγκέντρωση του i -ιόντος στο διάλυμα (σε μονάδες ιοντικής

ισχύος mol/kg). Ο όρος \dot{B}_{ij} στην Εξίσωση (5.28), αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του ιόντος i με τα αντιθέτου φορτίου ιόντα j του διαλύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6B_{i,j})|z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{i,j} \quad (5.29)$$

όπου, $B_{i,j}$: η παράμετρος αλληλεπίδρασης Bromley (*Bromley's interaction parameter*) του ιόντος i με το ιόν j .

Ανάλογα, για κάθε ουδέτερα φορτισμένο χημικό είδος i ενός διαλύματος, ο όρος F_i της Εξίσωσης (5.27) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_i = \sum_i S_{i,j} m_i \quad (5.30)$$

όπου, i : κάθε ουδέτερα φορτισμένο χημικό είδος του διαλύματος, m_i : η συγκέντρωση του χημικού είδους i στο διάλυμα σε μονάδες ιοντικής ισχύος mol/kg και $S_{i,j}$: η παράμετρος αλληλεπίδρασης Bromley του ουδέτερα φορτισμένου χημικού είδους i με κάθε ουδέτερα φορτισμένο χημικό είδος j του διαλύματος.

5.3.2. Εφαρμογή του Μοντέλου Bromley στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O

5.3.2.1. Μεθοδολογία εφαρμογής

Το Μοντέλο Bromley εφαρμόστηκε στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O, ακολουθώντας τη μεθοδολογία που είναι ευρύτερα γνωστή ως *Modified Bromley's Methodology* (MBM) [33,34] και χρησιμοποιεί την εξίσωση Bromley (Εξίσωση 5.27) σε κλίμακα συγκέντρωσης μοριακότητας κατ' όγκο (mol/L). Η MBM προτείνει για κάθε σύστημα που μελετάται, την ανάπτυξη ενός *χημικού μοντέλου*, το οποίο επιτρέπει μέσω της εξίσωσης Bromley (Εξίσωση 5.27) και χρησιμοποιώντας βιβλιογραφικά δεδομένα, την εκτίμηση των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης κάθε χημικού είδους του συστήματος, με τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα ή ουδέτερα χημικά είδη του ιοντικού μέσου (*παράμετροι Bromley*). Από

τις τιμές των μεγεθών αυτών, υπολογίζονται οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων του συστήματος.

Σύμφωνα με τη MBM, η στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας (${}^I K$: σταθερά ισορροπίας σε ιοντική ισχύ I) κάθε χημικής αντίδρασης του συστήματος που μελετάται, αποδίδεται ως συνάρτηση της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας (${}^0 K$: σταθερά ισορροπίας σε άπειρη αραιώση) της ίδιας αντίδρασης, των παραμέτρων MBM των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση και της ιοντικής ισχύος του συστήματος (Εξίσωση 5.31). Το σύνολο των εξισώσεων αυτού του είδους που δημιουργείται από τις αντιδράσεις ενός συστήματος, αποτελεί το χημικό μοντέλο του συστήματος.

$${}^I K = f({}^0 K, B_{i,j}, S_{i,j}, I) \quad (5.31)$$

Εισάγοντας σε κάθε εξίσωση του χημικού μοντέλου ενός συστήματος τα ζεύγη τιμών (${}^I K, I$) που αποτελούν βιβλιογραφικά δεδομένα της αντίστοιχης χημικής αντίδρασης, δημιουργείται για κάθε αντίδραση του συστήματος, ένα πλήθος πολυπαραμετρικών μαθηματικών εξισώσεων, αντίστοιχο του πλήθους των βιβλιογραφικών δεδομένων. Το σύνολο αυτών των εξισώσεων όλων των χημικών αντιδράσεων του συστήματος συνιστούν ένα μαθηματικό σύστημα, η επίλυση του οποίου οδηγεί στην εκτίμηση των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων και των παραμέτρων MBM των χημικών ειδών που μετέχουν σε αυτές. Χρησιμοποιώντας τις ανάλογες παραμέτρους MBM στην εξίσωση Bromley (Εξίσωση 5.27), είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι συντελεστές ενεργότητας των χημικών ειδών του συστήματος, σε οποιαδήποτε τιμή ιοντικής ισχύος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, η στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης συνδέεται με τη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της ίδιας αντίδρασης μέσω των συντελεστών ενεργότητας των χημικών ειδών που παίρνουν μέρος σε αυτήν (Εξίσωση 5.32), είναι εύκολο να υπολογιστούν οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων του συστήματος σε διάφορες τιμές ιοντικής ισχύος.

$$\log {}^I K = \log {}^0 K + \sum_i^n r \log \gamma_i \quad (5.32)$$

όπου $\sum_i^n r \log \gamma_i$: το αλγεβρικό άθροισμα των γινομένων του στοιχειομετρικού συντελεστή (r) του χημικού είδους i στην αντίδραση με το δεκαδικό λογάριθμο του συντελεστή ενεργότητας (γ_i) του ίδιου χημικού είδους. Σημειώνεται ότι, το πρόσημο του δεκαδικού λογάριθμου του συντελεστή ενεργότητας του χημικού είδους i είναι θετικό, όταν αναφέρεται σε αντιδρόν και αρνητικό, όταν αναφέρεται σε προϊόν της χημικής αντίδρασης.

Η MBM έχει αποδειχτεί αποτελεσματική στην εφαρμογή του Μοντέλου Bromley σε αρκετά συστήματα μιγμάτων ηλεκτρολυτών [35-39], επιτρέποντας με μεγάλη αξιοπιστία τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας των διαφόρων χημικών ειδών των συστημάτων σε ιοντική ισχύ μέχρι 4 M, χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα.

5.3.3.2. Ανάπτυξη του χημικού μοντέλου του συστήματος

Κάθε μία από τις ακόλουθες Εξισώσεις (5.33) – (5.52) αποδίδει τη στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας μιας εκ των χημικών αντιδράσεων του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O, όπως αυτές περιγράφονται από τις Εξισώσεις (5.5) – (5.24), ως συνάρτηση της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης και των συντελεστών ενεργότητας των χημικών ειδών που λαμβάνουν μέρος σε αυτήν.

$$\log^1 \beta_{11} = \log^0 \beta_{11} + \log \gamma_{Cu^{2+}} + \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{CuOH^+} \quad (5.33)$$

$$\log^1 \beta_{12} = \log^0 \beta_{12} + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 2 \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{Cu(OH)_2^0} \quad (5.34)$$

$$\log^1 \beta_{13} = \log^0 \beta_{13} + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 3 \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{Cu(OH)_3^-} \quad (5.35)$$

$$\log^1 \beta_{14} = \log^0 \beta_{14} + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 4 \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{Cu(OH)_4^{2-}} \quad (5.36)$$

$$\log^1 \beta_{22} = \log^0 \beta_{22} + 2 \log \gamma_{Cu^{2+}} + 2 \log \gamma_{OH^-} - \log \gamma_{Cu_2(OH)_2^{2+}} \quad (5.37)$$

$$\log^1 \beta_1 = \log^0 \beta_1 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{CuNH_3^+} \quad (5.38)$$

$$\log^1 \beta_2 = \log^0 \beta_2 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 2 \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{Cu(NH_3)_2^+} \quad (5.39)$$

$$\log^1 \beta_3 = \log^0 \beta_3 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 3 \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{Cu(NH_3)_3^{2+}} \quad (5.40)$$

$$\log^1 \beta_4 = \log^0 \beta_4 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 4 \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{Cu(NH_3)_4^{2+}} \quad (5.41)$$

$$\log^1 \beta_5 = \log^0 \beta_5 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 5 \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{Cu(NH_3)_5^{2+}} \quad (5.42)$$

$$\log^1 \beta_1 = \log^0 \beta_1 + \log \gamma_{Cu^+} + \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{CuNH_3^+} \quad (5.43)$$

$$\log^1 \beta_2 = \log^0 \beta_2 + \log \gamma_{Cu^+} + 2 \log \gamma_{NH_3} - \log \gamma_{Cu(NH_3)_2^+} \quad (5.44)$$

$$\log^1 \beta_6 = \log^0 \beta_6 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + \log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{CuCl^+} \quad (5.45)$$

$$\log^1 \beta_7 = \log^0 \beta_7 + \log \gamma_{Cu^{2+}} + 2 \log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{CuCl_2^0} \quad (5.46)$$

$$\log^1 \beta_8 = \log^0 \beta_8 + \log \gamma_{Cu^+} + 2 \log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{CuCl_2^-} \quad (5.47)$$

$$\log^1 \beta_9 = \log^0 \beta_9 + \log \gamma_{Cu^+} + 3 \log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{CuCl_3^{2-}} \quad (5.48)$$

$$\log^1 \beta_{10} = \log^0 \beta_{10} + \log \gamma_{Cu^{2+}} + \log \gamma_{SO_4^{2-}} - \log \gamma_{CuSO_4^0} \quad (5.49)$$

$$\log^1 k_w = \log^0 k_w - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{OH^-} \quad (5.50)$$

$$\log^1 k_b = \log^0 k_b + \log \gamma_{NH_3} + \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{NH_4^+} \quad (5.51)$$

$$\log^1 k_a = \log^0 k_a + \log \gamma_{H^+} + \log \gamma_{SO_4^{2-}} - \log \gamma_{HSO_4^-} \quad (5.52)$$

Σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην Ενότητα 5.3.1, ο συντελεστής ενεργότητας των φορτισμένων χημικών ειδών ενός συστήματος δίνεται από την Εξίσωση (5.53), ενώ ο συντελεστής ενεργότητας των ουδέτερα φορτισμένων χημικών ειδών, δίνεται από την Εξίσωση (5.54).

$$\log \gamma_i = -\frac{A_c \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} z_i^2 + \left[\frac{(0,06 + 0,6B_{i,j}) |z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|}\right)^2} + B_{i,j} \right] \frac{(|z_i| + |z_j|)^2}{4} I \quad (5.53)$$

$$\log \gamma_i = S_{i,j} I \quad (5.54)$$

Εισάγοντας τις Εξισώσεις (5.33) - (5.52) τις Εξισώσεις (5.53) και (5.54), ανάλογα, προκύπτουν οι Εξισώσεις (5.33α) - (5.52α), οι οποίες συνιστούν το χημικό μοντέλο του συστήματος $Cu - NH_3 - Cl - SO_4^{2-} - H_2O$.

$$\log^I \beta_{11} = \log^0 \beta_{11} - 4D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{CuOH^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{CuOH^+,j} \right] I \quad (5.33\alpha)$$

$$\log^I \beta_{12} = \log^0 \beta_{12} - 6D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 2 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I - S_{Cu(OH)_2^0,ij} I \quad (5.34\alpha)$$

$$\log^I \beta_{13} = \log^0 \beta_{13} - 6D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 3 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,Cu(OH)_3^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cu(OH)_3^-} \right] I \quad (5.35\alpha)$$

$$\log^I \beta_{14} = \log^0 \beta_{14} - 7D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 4 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{i,Cu(OH)_4^{2-}})}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cu(OH)_4^{2-}} \right] 2,25I \quad (5.36\alpha)$$

$$\log^I \beta_{22} = \log^0 \beta_{22} - 6D + 2 \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 2 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu_2(OH)_2^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu_2(OH)_2^{2+},j} \right] 2,25I \quad (5.37\alpha)$$

$$\log^I \beta_1 = \log^0 \beta_1 + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 2S_{NH_3,ij} I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{CuNH_3^2+,j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu(NH_3)_2^+,j} \right] 2,25I \quad (5.38\alpha)$$

$$\log^I \beta_2 = \log^0 \beta_2 + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 2S_{NH_3,ij} I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu(NH_3)_2^+,j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu(NH_3)_2^+,j} \right] 2,25I \quad (5.39\alpha)$$

$$\log^I \beta_3 = \log^0 \beta_3 + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 3S_{NH_3,ij} I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu(NH_3)_3^+,j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu(NH_3)_3^+,j} \right] 2,25I \quad (5.40\alpha)$$

$$\log^I \beta_4 = \log^0 \beta_4 + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 4S_{NH_3,ij} I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu(NH_3)_4^+,j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu(NH_3)_4^+,j} \right] 2,25I \quad (5.41\alpha)$$

$$\log^1 \beta_5 = \log^0 \beta_5 + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 5S_{NH_3,ij}I - \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu(NH_3)_5^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu(NH_3)_5^{2+},j} \right] 2,25I \quad (5.42\alpha)$$

$$\log^1 \beta_{1'} = \log^0 \beta_{1'} + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{Cu^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{Cu^+,j} \right] I + S_{NH_3,ij}I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{CuNH_3^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{CuNH_3^+,j} \right] I \quad (5.43\alpha)$$

$$\log^1 \beta_{2'} = \log^0 \beta_{2'} + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{Cu^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{Cu^+,j} \right] I + 2S_{NH_3,ij}I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{(CuNH_3)_3^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{(CuNH_3)_3^+,j} \right] I \quad (5.44\alpha)$$

$$\log^1 \beta_6 = \log^0 \beta_6 + 4D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,Cl^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cl^-} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{CuCl^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{CuCl^+,j} \right] I \quad (5.45\alpha)$$

$$\log^1 \beta_7 = \log^0 \beta_7 + 6D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + 2 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,Cl^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cl^-} \right] I - S_{CuCl_2^0,ij}I \quad (5.46\alpha)$$

$$\log^1 \beta_8 = \log^0 \beta_8 + 4D + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{Cu^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{Cu^+,j} \right] I + 2 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,Cl^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cl^-} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,CuCl_2^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,CuCl_2^-} \right] I \quad (5.47\alpha)$$

$$\log^1 \beta_8 = \log^0 \beta_8 + 4D + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{Cu^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{Cu^+,j} \right] I + 3 \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,Cl^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,Cl^-} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,CuCl_3^{2-}}}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,CuCl_3^{2-}} \right] I \quad (5.48\alpha)$$

$$\log^1 \beta_{10} = \log^0 \beta_{10} + 8D + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{Cu^{2+},j})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{Cu^{2+},j} \right] 2,25I + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{i,SO_4^{2-}}})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{i,SO_4^{2-}} \right] 2,25I - S_{CuSO_4^0,ij}I \quad (5.49\alpha)$$

$$\log^1 k_w = \log^0 k_w + 2D - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{H^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{H^+,j} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,OH^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,OH^-} \right] I \quad (5.50\alpha)$$

$$\log^1 k_b = \log^0 k_b + S_{NH_3,ij} I + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{H^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{H^+,j} \right] I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{NH_4^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{NH_4^+,j} \right] I \quad (5.51\alpha)$$

$$\log^1 k_a = \log^0 k_a + 4D + \left[\frac{0,06 + 0,6B_{H^+,j}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{H^+,j} \right] I + \left[\frac{2(0,06 + 0,6B_{i,SO_4^{2-}})}{(1 + 0,75I)^2} + B_{i,SO_4^{2-}} \right] 2,25I - \left[\frac{0,06 + 0,6B_{i,H_2SO_4^-}}{(1 + 1,5I)^2} + B_{i,H_2SO_4^-} \right] I \quad (5.52\alpha)$$

Ο όρος D που χρησιμοποιείται στις Εξισώσεις (4.34α) – (4.52α) ορίζεται από τη σχέση:

$$D = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}} \quad (5.55)$$

όπου, A : η σταθερά Debye-Hückel (αδιάστατος αριθμός), η οποία είναι ίση με 0,5115 σε θερμοκρασία 25 °C και κλίμακα ιοντικής ισχύος mol/L και ίση με 0,5108 σε θερμοκρασία 25 °C και κλίμακα ιοντικής ισχύος mol/kg και I : η ιοντική ισχύς του συστήματος (mol/kg)

5.3.3.3. Μαθηματική επεξεργασία του χημικού μοντέλου του συστήματος

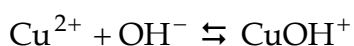
Η μαθηματική επεξεργασία του χημικού μοντέλου του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O βασίστηκε στα θερμοδυναμικά δεδομένα που περιλαμβάνονται στους Πίνακες 5.1 - 5.20 και αφορούν στις στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων (5.5) - (5.24), σε διάφορες τιμές ιοντικής ισχύος (25 °C). Τα δεδομένα αυτά, προέρχονται κυρίως από αξιόπιστες βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων, αλλά και από σχετικές ερευνητικές εργασίες, ενώ αναφέρονται όλα, σε κλίμακα ιοντικής ισχύος μοριακής κατ' όγκον συγκέντρωσης (mol/L). Η μετατροπή της συγκέντρωσης από την κλίμακα μοριακότητας κατ' όγκον στην κλίμακα μοριακότητας κατά βάρος (mol/g), έγινε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.56). Ο υπολογισμός της πυκνότητας των διαφόρων διαλυμάτων έγινε σύμφωνα με τη γενική εργασία των Sohnel & Novotny [41], στην οποία παρουσιάζεται η πυκνότητα αρκετών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας.

$$c = \frac{m}{1 + 10^{-3} M_{MX} m} \rho \quad (5.56)$$

όπου c και m : η συγκέντρωση σε κλίμακα μοριακότητας κατ' όγκον (mol/L) και μοριακότητας κατά βάρος (mol/g), αντίστοιχα, M_{MX} : το μοριακό βάρος (g/mol) του ηλεκτρολύτη MX και ρ : η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη.

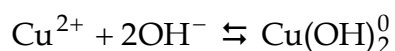
Επιπλέον, τα δεδομένα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1 - 5.20 έχουν επιλεγεί έτσι ώστε, να αναφέρονται στο ίδιο ιοντικό μέσον που αποτελούν υδατικά διαλύματα NaClO₄, εκτός από τα δεδομένα των χημικών αντιδράσεων σχηματισμού των αμινο-συμπλόκων του χαλκού και της διάστασης της αμμωνίας (Εξισώσεις 5.10 - 5.16 και 5.23, αντίστοιχα), τα οποία αναφέρονται σε ιοντικό μέσον που συνιστούν υδατικά διαλύματα NH₄NO₃.

Πίνακας 5.1. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{11}$ της αντίδρασης



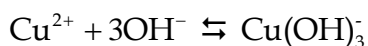
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{11}$	Αναφορά
NaClO ₄	0,05	5,88	[18]
	0,099	6,29	[18]
	0,1	6,1	[26]
	0,1	6,28	[24]
	0,1	6,1	[25]
	0,7	6,1	[25]
	0,704	5,91	[18]
	2,998	6,67	[18]
	2,998	6,85	[18]
	3	6,46	[24]
	3	6,6	[24]
	3	6,78	[24]
3	6,8	[25]	

Πίνακας 5.2. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{12}$ της αντίδρασης



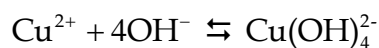
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{12}$	Αναφορά
NaClO ₄	0,05	11,6	[18]
	0,7	10,8	[26]
	0,7	11,2	[25]
	1	12,8	[27]
	1	13	[24]

Πίνακας 5.3. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{13}$ της αντίδρασης



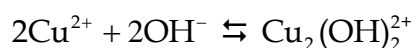
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{13}$	Αναφορά
NaClO ₄	1	14,7	[24]
	1	14,5	[25]

Πίνακας 5.4. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{14}$ της αντίδρασης



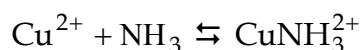
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{14}$	Αναφορά
NaClO ₄	1	15,8	[24]
	1	15,6	[25]

Πίνακας 5.5. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{22}$ της αντίδρασης



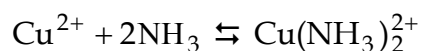
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{22}$	Αναφορά
NaClO ₄	0,1	16,8	[25]
	0,1	17,25	[24]
	1	17	[25]
	3	16,88	[24]
	3	17,25	[24]
	3	17,4	[24]
	3	17,6	[25]
	3	17,74	[24]

Πίνακας 5.6. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_1$ της αντίδρασης



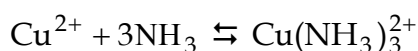
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_1$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	1	4,14	[24]
	1	4,27	[24]
	1	4,12	[25]
	2	4,27	[24]
	2	4,18	[24]
	2	4,14	[24]
	2	4,2	[25]
	3	4,3	[25]
	3	4,14	[24]

Πίνακας 5.7. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_2$ της αντίδρασης



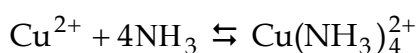
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_2$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	1	7,61	[24]
	1	7,82	[24]
	1	7,58	[25]
	2	7,7	[24]
	2	7,86	[24]
	2,1	7,865	[24]
	2	7,75	[25]
	3	7,91	[25]

Πίνακας 5.8. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_3$ της αντίδρασης



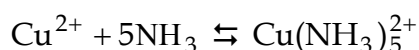
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_3$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	1	10,48	[24]
	1	10,72	[24]
	1	10,4	[25]
	2	10,46	[24]
	2	10,86	[24]
	2	10,6	[25]
	3	10,8	[25]

Πίνακας 5.9. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_4$ της αντίδρασης



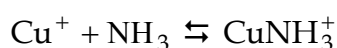
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_4$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	1	12,52	[24]
	1	12,63	[24]
	1	12,9	[24]
	1	12,53	[24]
	1	12,6	[27]
	1	12,6	[25]
	2	12,52	[24]
	2	13,05	[24]
	2	13,5	[24]
	2	13	[12, 27]
	2	12,9	[25]
	2,1	13,05	[24]
	3	13,2	[25]

Πίνακας 5.10. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_5$ της αντίδρασης



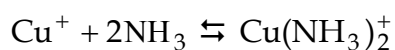
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_5$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	1	12,08	[24]
	1	12,43	[12, 27]

Πίνακας 5.11. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta'_1$ της αντίδρασης



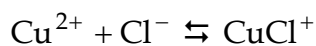
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta'_1$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	2	5,93	[27]

Πίνακας 5.12. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta'_2$ της αντίδρασης



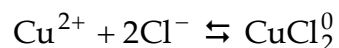
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta'_2$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	0,5	9,9	[24]
	2	10,58	[12, 25]

Πίνακας 5.13. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_6$ της αντίδρασης



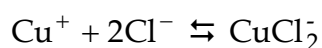
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_6$	Αναφορά
NaClO ₄	0,5	-0,2	[25]
	0,7	-0,2	[25]
	1	0,07	[24]
	1	0,7	[24]
	1	0,36	[24]
	1	0,15	[24]
	1	0,11	[24]
	1	-0,2	[25]
	2	-0,1	[25]
	3	-0,28	[24]
	3	-0,37	[24]
	3	-0,06	[24]
	3	-0,4	[24]
	3	-0,06	[24]
	3	0	[25]
	5	0,4	[24]
	5	0,18	[24]
	5	0,6	[24]
5	0,06	[24]	
5	0,12	[25]	

Πίνακας 5.14. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_7$ της αντίδρασης



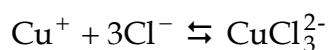
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_7$	Αναφορά
NaClO ₄	1	-0,53	[24]
	1	0,22	[24]
	3	-0,24	[24]
	5	-0,22	[24]
	5	0,67	[24]
	5	0,67	[24]

Πίνακας 5.15. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_8$ της αντίδρασης



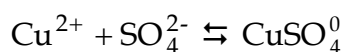
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_8$	Αναφορά
NaClO ₄	1	5,48	[24]
	1	5,79	[24]
	5	6	[24]
	6,5	6,04	[24]

Πίνακας 5.16. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_9$ της αντίδρασης



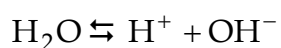
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_9$	Αναφορά
NaClO ₄	1	4,81	[24]
	5	5,99	[24]
	6,5	5,98	[24]

Πίνακας 5.17. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας ${}^1\beta_{10}$ της αντίδρασης



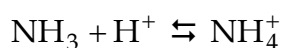
Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log {}^1\beta_{10}$	Αναφορά
NaClO ₄	0,1	2,22	[24]
	0,11	1,299	[24]
	0,1	1,54	[25]
	0,5	1,27	[25]
	0,91	1,38	[24]
	1	1,08	[25]
	2	0,59	[24]
	2	1,01	[25]
	3	0,66	[24]
	3	0,7	[24]
	3	0,38	[24]
	3	0,93	[25]
	5	1,01	[25]

Πίνακας 5.18. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας I_{k_w} της αντίδρασης



Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log I_{k_w}$	Αναφορά
NaClO ₄	0,1	13,75	[24]
	0,1	13,78	[24, 25]
	0,4	13,78	[24]
	0,5	13,77	[24, 25]
	0,5	13,75	[24]
	0,5	13,74	[25]
	1	13,746	[24]
	1	13,77	[24]
	1	13,9	[24]
	1	13,78	[25]
	2	13,97	[24]
	2	14,125	[24]
	2	14,08	[24]
	2	13,96	[25]
	2,99	14,2	[24]
	3	13,87	[24]
	3	14,2	[24, 25]
	3	14,184	[24]
	3	13,76	[24]
	3	14,03	[24]
3	14,22	[24]	
3	14,15	[24]	
3,8	14,42	[24]	
5	14,94	[24]	
6	15,22	[25]	

Πίνακας 5.19. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας K_b της αντίδρασης



Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log K_b$	Αναφορά
NH ₄ NO ₃	0,5	9,28	[24]
	0,5	9,28	[25]
	1	9,36	[24]
	1	9,43	[24]
	1	9,39	[25]
	1	9,4	[12]
	2	9,5	[24]
	2	9,53	[24]
	2	9,51	[25]
	2	9,49	[12]
	3	9,7	[24]
	3	9,62	[25]
	5	9,85	[24]
	5	9,83	[25]
	6	9,97	[25]
	7	10,1	[25]
	10	10,45	[24]
10	10,45	[25]	

Πίνακας 5.20. Βιβλιογραφικά δεδομένα της σταθεράς ισορροπίας K_a της αντίδρασης



Ιοντικό Μέσο	Ιοντική Ισχύς (M)	$\log K_a$	Αναφορά
NaClO ₄	0,25	1,381	[24]
	0,5	1,28	[24]
	0,5	1,72	[24]
	0,5	1,36	[24]
	1	1,735	[24]
	1	1,096	[24]
	1	1,18	[24]
	1	1,06	[24]
	1	1,04	[24]
	1	1,02	[24]
	1	0,62	[24]
	1,53	1,13	[24]
	2	1,08	[24]
	2	1,08	[24]
	2,1	0,67	[24]
	2,67	1,136	[24]
	3	0,89	[24]
5	1,54	[24]	

Εισάγοντας τα δεδομένα των Πινάκων 5.1 - 5.20 στις Εξισώσεις (5.33α) - (5.52α), αντίστοιχα, που αποτελούν το χημικό μοντέλο του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, δημιουργείται για κάθε αντίδραση του συστήματος μία σειρά παραμετρικών εξισώσεων που είναι αριθμητικά ίσες με το πλήθος των αντίστοιχων βιβλιογραφικών δεδομένων. Στον Πίνακα 5.21 παρουσιάζονται οι σειρές των παραμετρικών εξισώσεων που σχηματίστηκαν, οι προς εκτίμηση παράμετροι κάθε σειράς και ο αριθμός των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμησή τους. Το σύνολο των παραμετρικών εξισώσεων που προκύπτει από όλες τις σειρές του χημικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu(I)/(II)-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, συνιστά ένα σύνθετο μαθηματικό σύστημα, η επίλυση του οποίου οδηγεί στην εκτίμηση των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας και των παραμέτρων Bromley, των αντιδράσεων και των χημικών ειδών, αντίστοιχα, του συστήματος.

Προκειμένου να απλοποιηθεί η επίλυση αυτού του σύνθετου μαθηματικού συστήματος, έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές:

- (1) Επειδή τα βιβλιογραφικά δεδομένα των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος που δίνονται στους Πίνακες 5.1 - 5.20 αφορούν σε δύο διαφορετικά ιοντικά μέσα, σχηματίστηκαν δύο μαθηματικά υπο-συστήματα από τις σειρές των παραμετρικών εξισώσεων, με βάση το ιοντικό μέσο, στο οποίο αναφέρονται οι αντίστοιχες αντιδράσεις. Τα υπο-συστήματα αυτά διακρίνονται στον Πίνακα 5.21. Το πρώτο από αυτά (Α' υπο-σύστημα), περιλαμβάνει τις παραμετρικές εξισώσεις των σειρών 1 - 12, ενώ το δεύτερο (Β' υπο-σύστημα) περιλαμβάνει τις παραμετρικές εξισώσεις των σειρών 12 - 20.
- (2) Θεωρήθηκαν δεδομένες [33], οι ακόλουθες παράμετροι Bromley:

$$B_{\text{H}^+, \text{ClO}_4^-} = 0,181 \text{ dm mol}^{-1},$$

$$B_{\text{H}^+, \text{NO}_3^-} = 0,0967 \text{ dm mol}^{-1},$$

$$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-} = 0,0761 \text{ dm mol}^{-1},$$

$$B_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-} = 0,0711 \text{ dm mol}^{-1} \text{ και}$$

$$B_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}} = -0,0159 \text{ dm mol}^{-1}$$

Πίνακας 5.21. Σειρές παραμετρικών εξισώσεων για τη μαθηματική επεξεργασία του χημικού μοντέλου του συστήματος

	Σειρά	Χημική αντίδραση	Παράμετροι προς εκτίμηση			Αρ. δεδομένων	
Α' υλο-σύστημα	1	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$	${}^0\beta_{11}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$	$B_{\text{CuOH}^+, \text{ClO}_4^-}$	13
	2	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2^0$	${}^0\beta_{12}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$	$S_{\text{Cu}(\text{OH})_2^0, \text{NaClO}_4}$	5
	3	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	${}^0\beta_{13}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cu}(\text{OH})_3^-}$	2
	4	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	${}^0\beta_{14}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}}$	2
	5	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	${}^0\beta_{22}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$	$B_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	8
	6	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$	${}^0\beta_6$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}$	$B_{\text{CuCl}^+, \text{ClO}_4^-}$	20
	7	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^0$	${}^0\beta_7$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}$	$S_{\text{Cu}(\text{Cl})_2^0, \text{NaClO}_4}$	6
	8	$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^-$	${}^0\beta_8$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{CuCl}_2^-}$	4
	9	$\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	${}^0\beta_9$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{CuCl}_3^{2-}}$	3
	10	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4^0$	${}^0\beta_{10}$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	$S_{\text{CuSO}_4^0, \text{NaClO}_4}$	13
	11	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	0k_a	$B_{\text{H}^+, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{HSO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}$	16
	12	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0k_w	$B_{\text{H}^+, \text{ClO}_4^-}$	$B_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}$		25
Β' υλο-σύστημα	13	$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^{2+}$	${}^0\beta_1$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{CuNH}_3^{2+}, \text{NO}_3^-}$	9
	14	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	${}^0\beta_2$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}, \text{NO}_3^-}$	8
	15	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	${}^0\beta_3$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}, \text{NO}_3^-}$	7
	16	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	${}^0\beta_4$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}, \text{NO}_3^-}$	13
	17	$\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	${}^0\beta_5$	$B_{\text{Cu}^{2+}, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}, \text{NO}_3^-}$	2
	18	$\text{Cu}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^+$	${}^0\beta_{1'}$	$B_{\text{Cu}^+, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{CuNH}_3^+, \text{NO}_3^-}$	1
	19	$\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	${}^0\beta_{2'}$	$B_{\text{Cu}^+, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+, \text{NO}_3^-}$	2
	20	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	0k_b	$B_{\text{H}^+, \text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3}$	$B_{\text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-}$	18

Η επίλυση των δύο υπο-συστημάτων που προαναφέρονται έγινε, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα *Microsoft Excel* και συγκεκριμένα, το «εργαλείο» του προγράμματος αυτού *SOLVER* που επιλύει προβλήματα αριστοποίησης, εφαρμόζοντας μια επαναληπτική διαδικασία σε μοντέλα μαθηματικού προγραμματισμού [42]. Κατά την εφαρμογή του *SOLVER* στα υπο-συστήματα του χημικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu(I)/(II)-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, αυτά θεωρήθηκαν μη γραμμικά, αλγεβρικά μοντέλα και αναζητήθηκαν οι βέλτιστες τιμές των προς εκτίμηση παραμέτρων, οι οποίες ελαχιστοποιούν το τετράγωνο του υπολοίπου ή σφάλματος (*squared residual*) που ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$U = \sum_{i=1}^{N_p} (\text{value}_{\text{exp},i} - \text{value}_{\text{calc},i})^2 \quad (5.57)$$

όπου $\text{value}_{\text{exp},i}$: η πειραματική τιμή της συνάρτησης για δεδομένη τιμή της μεταβλητής, $\text{value}_{\text{calc},i}$: η εκτιμώμενη τιμή της συνάρτησης για την ίδια τιμή της μεταβλητής, βάσει των εκτιμώμενων παραμέτρων και N_p : το πλήθος των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των παραμέτρων του συστήματος.

Η εφαρμογή του *SOLVER* στα δύο υπο-συστήματα, έγινε σύμφωνα με τις ακόλουθες παραμέτρους επίλυσης: αριθμός επαναλήψεων (*iterations*) = 100, ακρίβεια (*precision*) = 10^{-6} , ανοχή (*tolerance*) = 5% και σύγκλιση (*convergence*) = 0,0001. Οι παράμετροι αυτές, αφορούν στις τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης Bromley που υπολογίστηκαν.

Χρησιμοποιώντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα των Πινάκων 5.1 – 5.20 ως «πειραματικές τιμές» των συναρτήσεων που δίνονται από τις Εξισώσεις (5.33α) – (5.52α), αντίστοιχα, η επίλυση του χημικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ οδήγησε στην εκτίμηση:

- (1) των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος (Εξισώσεις 5.5 – 5.24), σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και ολικής πίεσης 1 atm
- (2) των παραμέτρων αλληλεπίδρασης Bromley: (α) B_{ij} των φορτισμένων χημικών ειδών i του συστήματος με το αντιθέτου φορτίου χημικό είδος j του θεωρούμενου ιοντικού μέσου και (β) $S_{i,MX}$ των ουδέτερων χημικών ειδών i του συστήματος με το

μόριο MX του θεωρούμενου ιοντικού μέσου, σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και ολικής πίεσης 1 atm.

Οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης (παραμέτροι Bromley) των διαφόρων χημικών ειδών του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ που εκτιμήθηκαν με βάση το χημικό μοντέλο του συστήματος κατά Bromley, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.22. Τα δεδομένα του Πίνακα 5.22 χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, προκειμένου να υπολογιστούν οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε επιθυμούμενες τιμές ιοντικής ισχύος I του συστήματος, σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και ολικής πίεσης 1 atm.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το Μοντέλο Bromley παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα κατά τον υπολογισμό των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων ενός συστήματος, όταν η ιοντική ισχύς του συστήματος είναι $I \leq 6 \text{ m (mol/kg)}$. Συνεπώς, οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, καθώς επίσης και οι τιμές των παραμέτρων Bromley των χημικών ειδών του ίδιου συστήματος που εκτιμήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή (Πίνακας 5.22), δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού με μεγάλη αξιοπιστία, των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων του συστήματος στις ίδιες τιμές ιοντικής ισχύος. Με βάση την Εξίσωση (4.56), οι τιμές αυτές ιοντικής ισχύος κυμαίνονται σε κλίμακα μοριακής κατ' όγκον συγκέντρωσης (mol/l) μεταξύ 0 και 4,657 M, όταν το ιοντικό μέσον του συστήματος είναι το NaClO_4 και μεταξύ 0 και 4,609 M, όταν το ιοντικό μέσον του συστήματος είναι το NH_4NO_3 .

Πίνακας 5.22. Θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων και παράμετροι Bromley των χημικών ειδών του συστήματος Cu(I)/(II)-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O (25 °C, 1 atm)

Θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας	Τιμή	Παράμετρος Bromley	Τιμή
$\log^0 \beta_{11}$	6,4928	B_{Cu^{2+}, ClO_4^-}	0,0845
$\log^0 \beta_{12}$	12,5051	B_{CuOH^+, ClO_4^-}	-0,1801
$\log^0 \beta_{13}$	15,4854	$S_{Cu(OH)_2^0, NaClO_4}$	-0,1329
$\log^0 \beta_{14}$	16,3502	$B_{Na^+, Cu(OH)_3^-}$	0,0244
$\log^0 \beta_{22}$	17,6796	$B_{Na^+, Cu(OH)_4^{2-}}$	0,0843
$\log^0 \beta_1$	4,0382	$B_{Cu_2(OH)_2^{2+}, ClO_4^-}$	0,0234
$\log^0 \beta_2$	7,4165	B_{CuCl^+, ClO_4^-}	0,1105
$\log^0 \beta_3$	10,3503	$S_{Cu(Cl)_2^0, NaClO_4}$	0,0320
$\log^0 \beta_4$	12,2737	$B_{Na^+, CuCl_2^-}$	0,1045
$\log^0 \beta_5$	11,5922	$B_{Na^+, CuCl_3^{2-}}$	0,0321
$\log^0 \beta_{1'}$	5,5865	$S_{CuSO_4^0, NaClO_4}$	-0,0120
$\log^0 \beta_{2'}$	10,0318	B_{Cu^{2+}, NO_3^-}	0,0814
$\log^0 \beta_6$	0,7104	B_{Cu^+, NO_3^-}	0,1438
$\log^0 \beta_7$	0,8351	S_{NH_3, NH_4NO_3}	0,0004
$\log^0 \beta_8$	5,9994	$B_{CuNH_3^{2+}, NO_3^-}$	0,0517
$\log^0 \beta_9$	4,6875	$B_{Cu(NH_3)_2^{2+}, NO_3^-}$	0,0173
$\log^0 \beta_{10}$	2,6568	$B_{Cu(NH_3)_3^{2+}, NO_3^-}$	0,0340
$\log^0 k_w$	14,0236	$B_{Cu(NH_3)_4^{2+}, NO_3^-}$	-0,0374
$\log^0 k_b$	9,2320	$B_{Cu(NH_3)_5^{2+}, NO_3^-}$	-0,0825
$\log^0 k_a$	1,9565	$B_{CuNH_3^{1+}, NO_3^-}$	0,0214
		$B_{Cu(NH_3)_2^{1+}, NO_3^-}$	-0,1106
		B_{Na^+, HSO_4^-}	0,0179
		$B_{NH_4^+, NO_3^-}$	-0,0393

5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu - NH₃ - Cl⁻ - SO₄²⁻ - H₂O ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

5.4.1. Ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος

Όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 5.2.2, οι αντιδράσεις που δίνονται από τις Εξισώσεις (5.5) - (5.26) περιγράφουν πλήρως την κατάσταση χημικής ισορροπίας του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O. Η συγκέντρωση του χαλκού που βρίσκεται εν διαλύσει στο σύστημα (Cu_T), υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$Cu_T = [Cu^+] + [Cu^{2+}] + \sum_{j=1}^4 [Cu(OH)_j^{2-j}] + 2[Cu_2(OH)_2^{2+}] + \sum_{n=1}^5 [Cu(NH_3)_n^{2+}] + \sum_{m=1}^2 [Cu(NH_3)_m^+] + \sum_{r=1}^2 [CuCl_r^{2-r}] + \sum_{s=1}^2 [CuCl_s^-] + [CuSO_4^0] \quad (5.58)$$

Ανάλογα, η συγκέντρωση της ολικής αμμωνίας (N_T) στο σύστημα δίνεται από την Εξίσωση (5.59), ενώ οι Εξισώσεις (5.60) και (5.61) αποδίδουν τη συγκέντρωση των ολικών χλωριόντων (CL_T) και θεικών ιόντων (S_T), αντίστοιχα, του συστήματος.

$$N_T = [NH_3] + [NH_4^+] + \sum_{n=1}^5 n[Cu(NH_3)_n^{2+}] + \sum_{m=1}^2 m[Cu(NH_3)_m^+] \quad (5.59)$$

$$CL_T = [Cl^-] + \sum_{r=1}^2 r[CuCl_r^{2-r}] \quad (5.60)$$

$$S_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^{2-}] + [CuSO_4^0] \quad (5.61)$$

Οι ακόλουθες Εξισώσεις (5.62) και (5.63) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των μονοπυρηνικών υδροξυ-συμπλόκων του δισθενούς χαλκού και του διμερούς υδροξυ-συμπλόκου Cu₂(OH)₂, αντίστοιχα.

$$[Cu(OH)_j^{2-j}] = \beta_{1j} [Cu^{2+}] \left(\frac{k_w}{10^{-pH}} \right)^j \quad \text{όπου, } j = 1 \dots 4 \quad (5.62)$$

$$[Cu(OH)_2^{2+}] = \beta_{22} [Cu^{2+}] \left(\frac{k_w}{10^{-pH}} \right)^2 \quad (5.63)$$

Οι συγκεντρώσεις των αμινο-συμπλόκων του δισθενούς και του μονοθενούς χαλκού, δίνονται από τις Εξισώσεις (5.64) και (5.65), αντίστοιχα.

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}] = \beta_n [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^n \quad \text{όπου, } n = 1 \dots 5 \quad (5.64)$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m^+] = \beta'_m [\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^m \quad \text{όπου, } m = 1 \dots 2 \quad (5.65)$$

Οι συγκεντρώσεις των χλωρο-συμπλόκων του διοθενούς και του μονοθενούς χαλκού υπολογίζονται από τις Εξισώσεις (5.66) και (5.67), αντίστοιχα, ενώ η Εξίσωση (5.68) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του θεικού συμπλόκου του διοθενούς χαλκού.

$$[\text{CuCl}_r^{2-r}] = \beta_i [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^r \quad \text{όπου, } i = 6 \dots 7 \text{ και } r = 1 \dots 2 \quad (5.66)$$

$$[\text{CuCl}_s^{1-s}] = \beta_k [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^s \quad \text{όπου, } k = 8 \dots 9 \text{ και } s = 2 \dots 3 \quad (5.67)$$

$$[\text{CuSO}_4^0] = \beta_{10} [\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (5.68)$$

Οι συγκεντρώσεις της ελεύθερης αμμωνίας και των ελεύθερων θεικών ιόντων στο σύστημα δίνονται από τις Εξισώσεις (5.69) και (5.70), αντίστοιχα.

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{k_b} [\text{NH}_4^+] 10^{\text{pH}} \quad (5.69)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = k_a [\text{HSO}_4^-] 10^{-\text{pH}} \quad (5.70)$$

Καθώς τα ιόντα του μονοθενούς και του διοθενούς χαλκού στο σύστημα βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους (Εξίσωσης 5.25), οι συγκεντρώσεις τους υπολογίζονται από την Εξίσωση (5.71), βάσει της εξίσωσης Nernst. Η Εξίσωση (5.71) συνδέει το δυναμικό οξειδωαναγωγής του συστήματος με το λόγο των συγκεντρώσεων των δύο ιόντων.

$$E_h = E_{21}^0 - 0,05915 \log \frac{[\text{Cu}^+] \gamma_{\text{Cu}^+}}{[\text{Cu}^{2+}] \gamma_{\text{Cu}^{2+}}} \quad E_{21}^0 = 0,1682 \text{ V vs. SHE [21]} \quad (5.71)$$

όπου, γ_i : ο συντελεστής ενεργότητας του i -χημικού είδους.

Για δεδομένες τιμές ολικής συγκέντρωσης χαλκού, αμμωνίας, χλωριόντων και θεικών ιόντων στο σύστημα και επιβάλλοντας συγκεκριμένες συνθήκες (I , pH , E_h , T) τότε, στην περίπτωση που δε σχηματίζεται στο σύστημα, οποιαδήποτε στερεά φάση του χαλκού (ο ολικός χαλκός του συστήματος βρίσκεται εν διαλύσει), οι Εξισώσεις (5.58) - (5.71) συνιστούν ένα μαθηματικό σύστημα 24×24 (24 εξισώσεις, 24 άγνωστοι). Το μαθηματικό

σύστημα αυτό αποτελεί το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος Cu(I)/(II)-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O σε κατάσταση χημικής ισορροπίας και η επίλυσή του για δεδομένες συνθήκες I , pH , E_h και T , οδηγεί στον υπολογισμό της συγκέντρωσης όλων των χημικών ειδών του συστήματος, στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 5.2, τα υδατικά διαλύματα που μελετώνται στην παρούσα διδακτορική διατριβή θεωρούνται ακόρεστα σε στερεές φάσεις του χαλκού, πλὴν αυτής του μεταλλικού χαλκού, το σχηματισμό της οποίας καθορίζει ουσιαστικά το οξειδωαναγωγικό δυναμικό του συστήματος. Στην περίπτωση που σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός στο σύστημα τότε, για δεδομένες τιμές ολικής συγκέντρωσης χαλκού, αμμωνίας, χλωριόντων και θεικών ιόντων και επιβάλλοντας συγκεκριμένες συνθήκες (I , pH , E_h , T), η συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού αποτελεί έναν επιπλέον άγνωστο του μαθηματικού συστήματος, καθώς η συγκέντρωσή του εξισώνεται με τη διαφορά της ολικής συγκέντρωσης χαλκού και της συγκέντρωσης του μεταλλικού χαλκού. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, εισάγεται στο μαθηματικό σύστημα η Εξίσωση (5.72) που παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης των ιόντων του δισθενούς χαλκού για δεδομένη τιμή του οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος. Κατά συνέπεια, το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O σε κατάσταση χημικής ισορροπίας αποτελείται από τις Εξισώσεις (5.59) - (5.72) και η επίλυσή του για δεδομένες συνθήκες I , pH , E_h και T , οδηγεί στον υπολογισμό της συγκέντρωσης όλων των χημικών ειδών του συστήματος για τις συγκεκριμένες συνθήκες, συμπεριλαμβανομένου και του μεταλλικού χαλκού που είναι πιθανόν να σχηματιστεί.

$$E_h = E_{20}^0 + 0,02958 \log [\text{Cu}^{2+}] \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \quad E_{20}^0 = 0,3377 \text{ V vs. SHE [21]} \quad (5.72)$$

4.4.2. Επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος

Η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O αναφέρεται σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και ολικής πίεσης 1 atm και έγινε, σύμφωνα με τον αλγόριθμο του λογικού διαγράμματος που δίνεται στο Σχήμα 5.1. Οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων του συστήματος που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση του μοντέλου, υπολογίστηκαν με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.22 και την Εξίσωση Bromley (Εξίσωση 5.27), σε όποιες τιμές ιοντικής

ισχύος απαιτήθηκε. Η ιοντική ισχύς του συστήματος, υπολογίστηκε για δεδομένες τιμές συγκεντρώσεων χαλκού, αμμωνίας, χλωριόντων και θεικών ιόντων, σύμφωνα με την Εξίσωση (5.73) [23], θεωρώντας ότι, στο σύστημα βρίσκονται σε πλήρη διάλυση οι στερεές φάσεις του χαλκού $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, ενώ ο βαθμός διάστασης της αμμωνίας θεωρήθηκε αμελητέος.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (5.73)$$

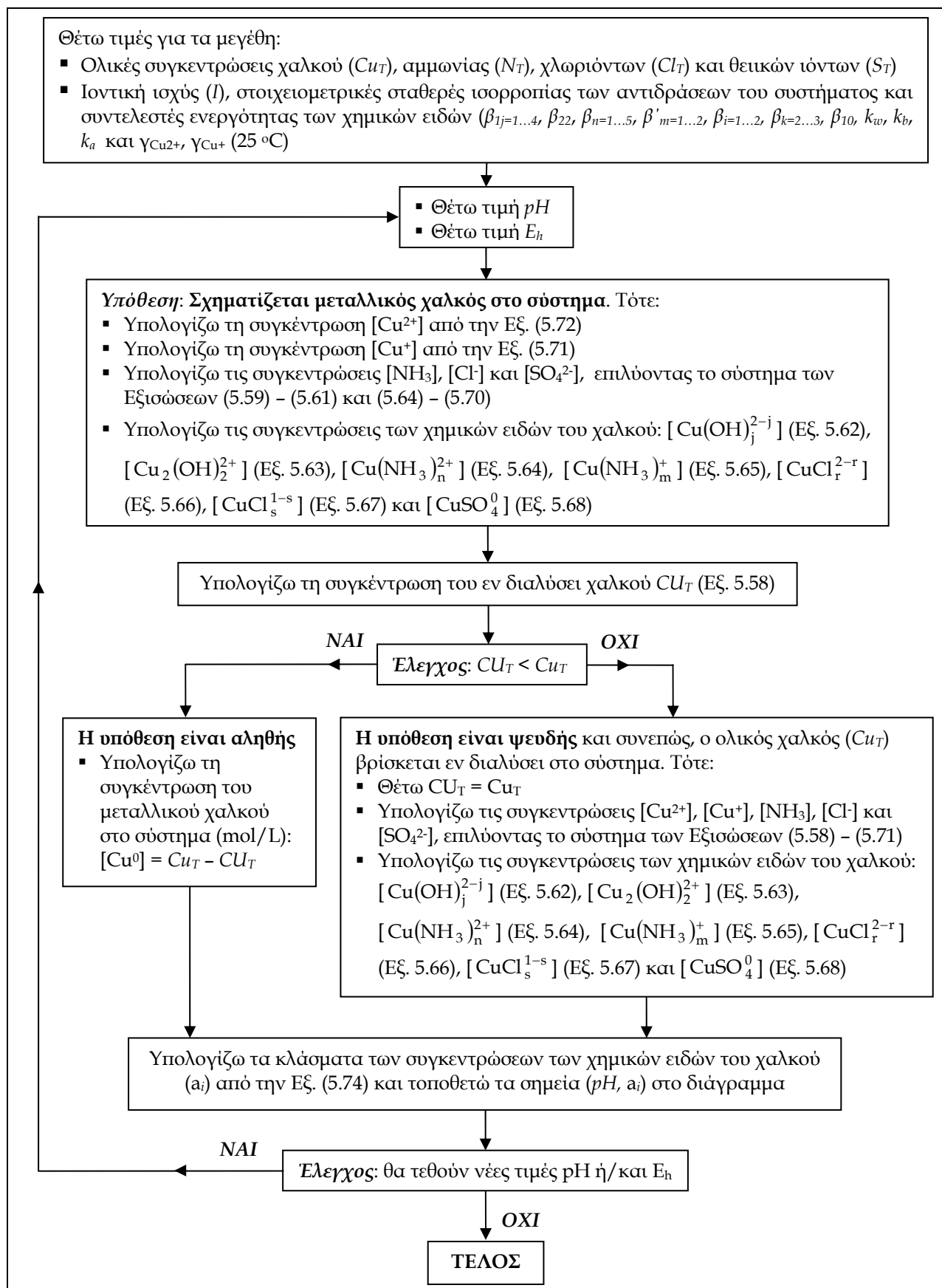
όπου, C_i και z_i : η συγκέντρωση (mol/L) και το σθένος, αντίστοιχα, κάθε i -χημικού είδους το συστήματος.

Η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος οδήγησε στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων όλων των χημικών ειδών του χαλκού, σε συγκεκριμένες συνθήκες I , pH , E_h και T του συστήματος. Οι συγκεντρώσεις εκφράστηκαν ως το κλάσμα του χαλκού σε κάθε χημικό είδος που υπολογίζεται από τη σχέση [23]:

$$a_i = \frac{[i]}{\text{Cu}_T} \quad (5.74)$$

όπου, $[i]$: η συγκέντρωση (mol/L) του i -χημικού είδους του χαλκού και Cu_T : η ολική (αναλυτική) συγκέντρωση του χαλκού στο σύστημα.

Για την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πρόγραμμα *MATCAD 2001 Professional*.



Σχήμα 5.1. Λογικό διάγραμμα επίλυσης του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O.

5.4.3. Επίδραση βασικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του συστήματος

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση βασικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος επιλύθηκε για διαφορετικές συνθήκες δυναμικού υδρογόνου (pH), οξειδωαναγωγικού δυναμικού (E_h) και ιοντικής ισχύος (I). Ουσιαστικά, το μοντέλο επιλύθηκε για εύρος τιμών $pH = 7 - 14$, στους συνδυασμούς που προέκυψαν από τρεις διαφορετικές συνθήκες δυναμικού οξειδωαναγωγής $E_h = 0,4 \text{ V}$, $0,2 \text{ V}$ και 0 V (vs. SHE) και τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος $I = 0,5 \text{ M}$, 1 M , 2 M και 3 M . Η περιοχή τιμών pH που επιλέγηκε για την επίλυση του μοντέλου, αποτελεί την ευρύτερη περιοχή σχηματισμού των αμινο-συμπλόκων του χαλκού στα υδατικά αμμωνιακά διαλύματα και συνεπώς, περιλαμβάνει τις συνθήκες pH που απαντώνται στις υδρομεταλλουργικές εφαρμογές των υδατικών αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού. Οι τιμές του οξειδωαναγωγικού δυναμικού ιοντικής ισχύος που επιλέγησαν για τον ίδιο λόγο, αποτελούν επίσης χαρακτηριστικές περιπτώσεις συνθηκών αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού που εφαρμόζονται σε υδρομεταλλουργικές κατεργασίες. Οι τιμές της ιοντικής ισχύος, για τις οποίες επιλύθηκε το μοντέλο, διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τις ακόλουθες ομάδες αρχικών συγκεντρώσεων των συστατικών του συστήματος:

$$(1) C_{uT} = 0,125 \text{ M}, N_T = 0,625 \text{ M}, CL_T = 0,056 \text{ M} \text{ και } S_T = 0,098 \text{ M}$$

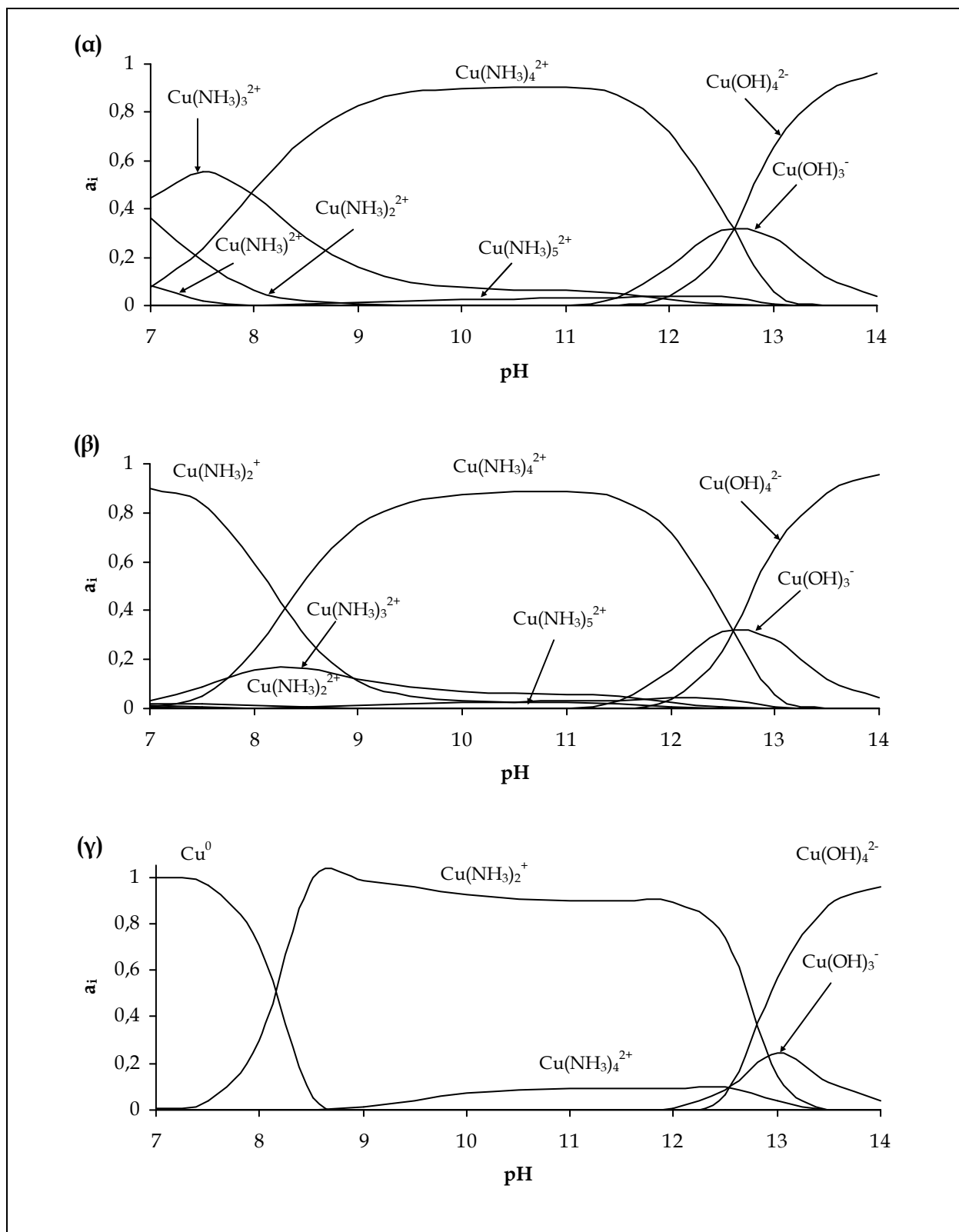
$$(2) C_{uT} = 0,25 \text{ M}, N_T = 1,25 \text{ M}, CL_T = 0,113 \text{ M} \text{ και } S_T = 0,194 \text{ M}$$

$$(3) C_{uT} = 0,5 \text{ M}, N_T = 2,5 \text{ M}, CL_T = 0,225 \text{ M} \text{ και } S_T = 0,388 \text{ M}$$

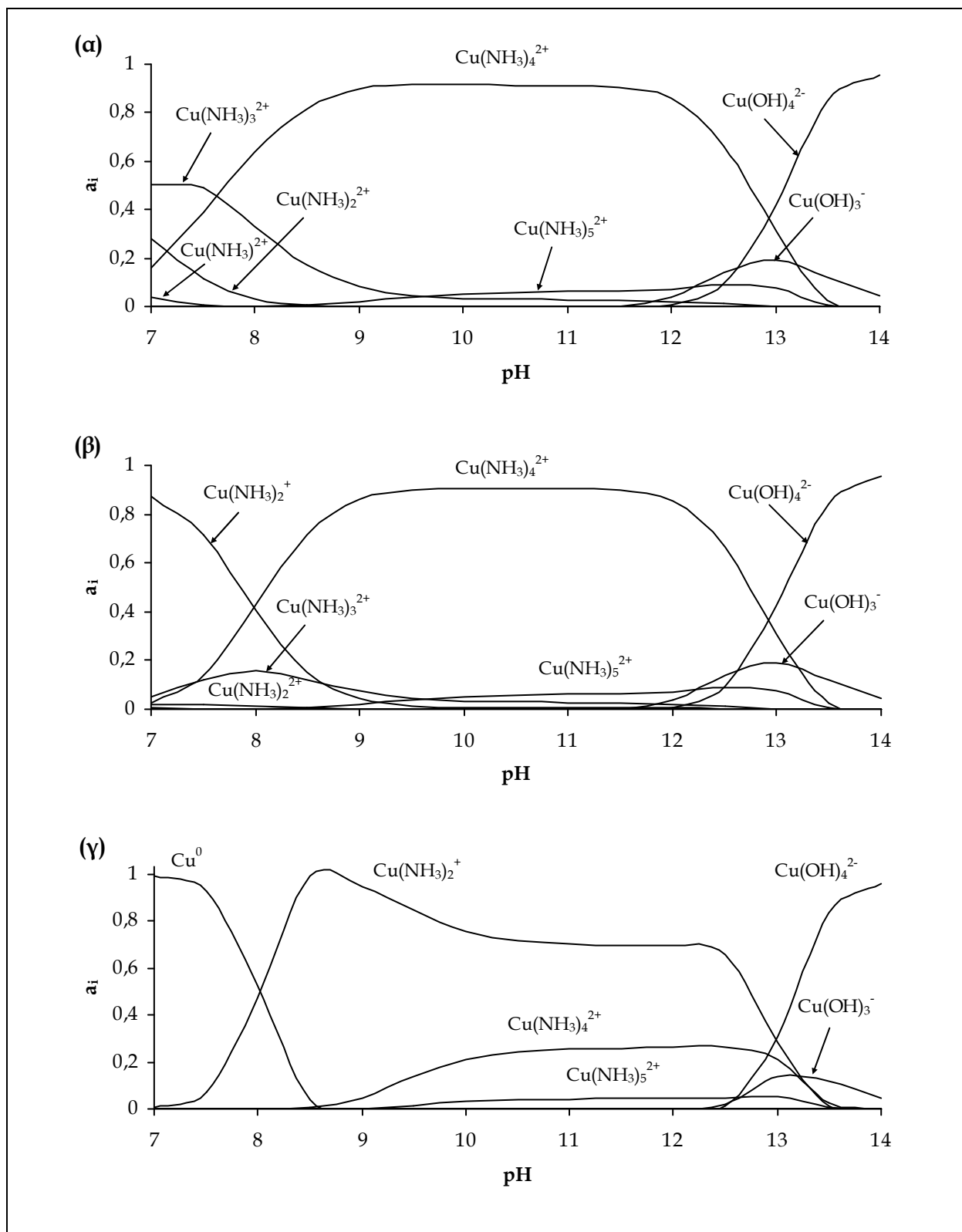
$$(4) C_{uT} = 0,75 \text{ M}, N_T = 3,75 \text{ M}, CL_T = 0,338 \text{ M} \text{ και } S_T = 0,581 \text{ M}$$

4.4.3.1. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα $\text{Cu(I)/(II)-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$

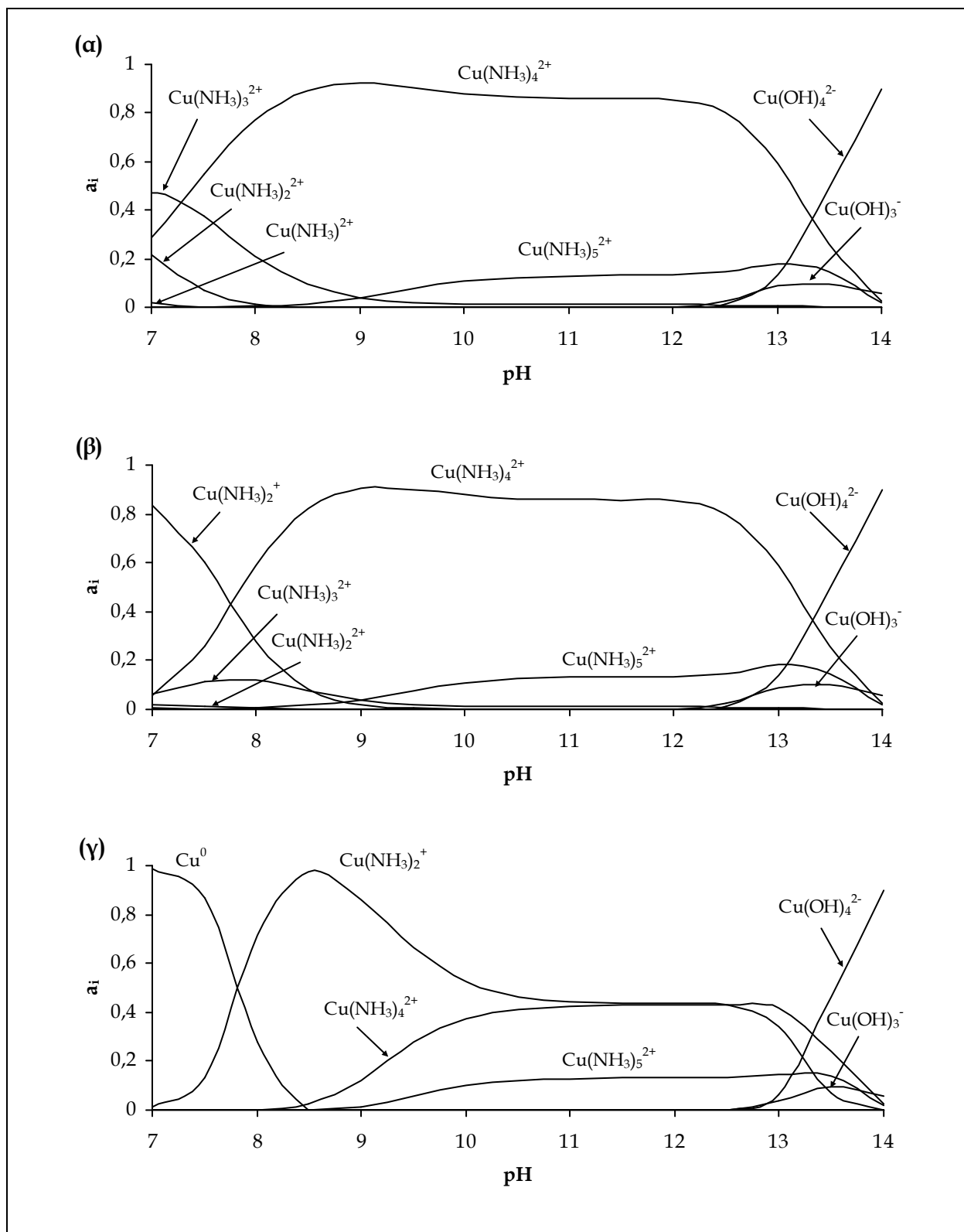
Στα ακόλουθα Σχήματα 5.2 - 5.5, παρουσιάζονται τα διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ συναρτήσει του pH , σε κάθε μια από τις τρεις διαφορετικές ομάδες αρχικών συγκεντρώσεων συστατικών του συστήματος, αντίστοιχα. Σε κάθε ένα από τα Σχήματα 5.2 - 5.5, τα διαγράμματα (α), (β) και (γ) αναφέρονται σε δυναμικό οξειδωαναγωγής $E_h = 0,4 \text{ V}$, $0,2 \text{ V}$ και 0 V (vs. SHE), αντίστοιχα.



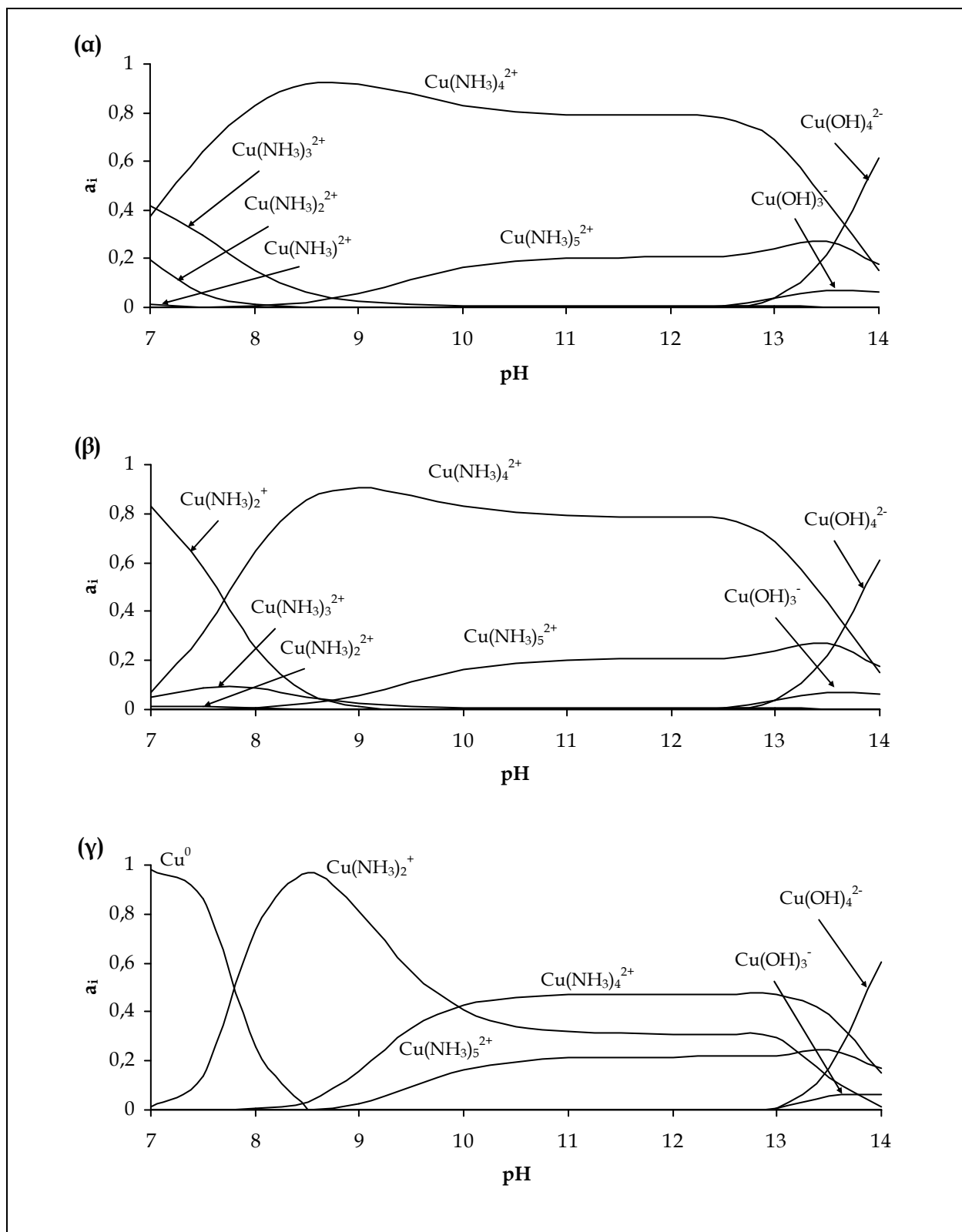
Σχήμα 5.2. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του pH, στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O σε συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M}$ ($Cu_T = 0,125 \text{ M}$, $N_T = 0,625 \text{ M}$, $Cl_T = 0,056 \text{ M}$ και $S_T = 0,098 \text{ M}$) και $E_h =$ (α) 0,4 V vs. SHE, (β) 0,2 V vs. SHE και (γ) 0 V vs. SHE.



Σχήμα 5.3. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του pH, στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O σε συνθήκες: $T = 25$ °C, $I = 1$ M ($Cu_T = 0,25$ M, $N_T = 1,25$ M, $CL_T = 0,113$ M και $S_T = 0,194$ M) και $E_h =$ (α) 0,4 V vs. SHE, (β) 0,2 V vs. SHE και (γ) 0 V vs. SHE.



Σχήμα 5.4. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του pH, στο σύστημα Cu-NH₃-Cl-SO₄²⁻-H₂O σε συνθήκες: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 2\text{ M}$ ($Cu_T = 0,5\text{ M}$, $N_T = 2,5\text{ M}$, $Cl_T = 0,225\text{ M}$ και $S_T = 0,388\text{ M}$) και $E_h =$ (α) $0,4\text{ V vs. SHE}$, (β) $0,2\text{ V vs. SHE}$ και (γ) 0 V vs. SHE .



Σχήμα 5.5. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του pH, στο σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε συνθήκες: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 3\text{ M}$ ($\text{Cu}_T = 0,75\text{ M}$, $\text{N}_T = 3,75\text{ M}$, $\text{Cl}_T = 0,338\text{ M}$ και $\text{S}_T = 0,581\text{ M}$) και $E_h =$ (α) $0,4\text{ V vs. SHE}$, (β) $0,2\text{ V vs. SHE}$ και (γ) 0 V vs. SHE .

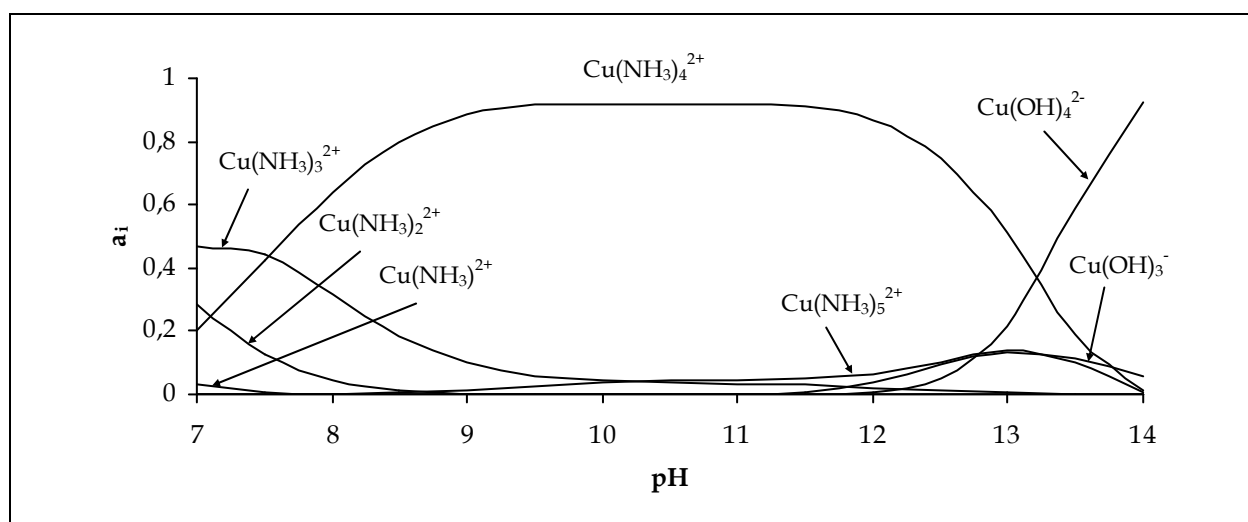
Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.2 - 5.5, στην περιοχή τιμών pH = 7 - 13 σχηματίζονται μόνο αμμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού, ανεξάρτητα από την ιοντική ισχύ και τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες του συστήματος. Μεταξύ αυτών, επικρατούν τα ιόντα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ του δισθενούς χαλκού και το ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ του μονοσθενούς χαλκού. Σε περισσότερο αλκαλικές συνθήκες (pH > 13), επικρατούν τα υδροξυ-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς χαλκού, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, ανεξαρτήτως ιοντικής ισχύος και οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος. Σε τιμές pH < 8,5 και ειδικότερα, σε συνθήκες περισσότερο αναγωγικές (αρνητικότερο οξειδωαναγωγικό δυναμικό), σχηματίζεται επιπλέον μεταλλικός χαλκός, ανεξάρτητα από την ιοντική ισχύ του συστήματος.

Γενικά, οι οξειδωαναγωγικές συνθήκες του συστήματος φαίνεται να επιδρούν στη διαφοροποίηση, μεταξύ αμμινο-συμπλόκων ιόντων του δισθενούς και του μονοσθενούς χαλκού που σχηματίζονται στο σύστημα. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα (α), (β) και (γ) των Σχημάτων 5.2 - 5.5, γίνεται αντιληπτό ότι, όταν οι συνθήκες του συστήματος είναι έντονα οξειδωτικές, επικρατούν τα αμμινο-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς χαλκού και από αυτά, κυρίως το ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (διαγράμματα (α)). Καθώς οι συνθήκες του συστήματος γίνονται λιγότερο οξειδωτικές (διαγράμματα (β)), αρχίζει να εμφανίζεται το αμμινο-σύμπλοκο ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ του μονοσθενούς χαλκού, το οποίο επικρατεί σε τιμές pH ~ 7,5. Όταν οι συνθήκες του συστήματος γίνουν περισσότερο αναγωγικές (διαγράμματα (γ)), η περιοχή σταθερότητας του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ μεταφέρεται σε μεγαλύτερες τιμές pH, ενώ επεκτείνεται σε ένα εύρος τιμών pH = 8 - 12,5. Στις ίδιες οξειδωαναγωγικές συνθήκες και ειδικότερα, στην περιοχή τιμών pH = 10 - 12,5, η σταθερότητά του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ελαττώνεται προς χάριν του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ πρωτίστως και δευτερευόντος του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, καθώς η ιοντική ισχύος του συστήματος αυξάνεται (Σχήματα 4.4(γ) και 4.5(γ)). Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του συστήματος φαίνεται γενικά, να ευνοεί το σχηματισμό των ιόντων $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, σε κάθε περίπτωση οξειδωαναγωγικών συνθηκών. Σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες, αύξηση της ιοντικής ισχύος του συστήματος συνεπάγεται επικράτηση των ιόντων $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, εις βάρος των υπολοίπων αμμινο-συμπλόκων

ιόντων του δισθενούς χαλκού, ενώ σε λιγότερο οξειδωτικές προς ήπια αναγωγικές συνθήκες, ο σχηματισμός των ιόντων αυτών ευνοείται εις βάρος του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, καθώς αυξάνεται η ιοντική ισχύς του συστήματος.

5.4.3.1. Διάγραμμα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία

Στο ακόλουθο Σχήμα 5.6, παρουσιάζεται το διάγραμμα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία, ως συνάρτηση του pH του διαλύματος. Για την κατασκευή του διαγράμματος αυτού, επιλύθηκε το χημικό μοντέλο του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (Σχήμα 5.1) σε τιμές ιοντικής ισχύος $I = 1,8 \text{ M}$ και οξειδωαναγωγικού δυναμικού $E_h = 0,402 \text{ V vs. SHE}$. Η τιμή της ιοντικής ισχύος υπολογίστηκε από την Εξίσωση (4.74), με βάση τη χημική σύνθεση του διαλύματος ($Cu_T = 30,8 \text{ g/L}$, $N_T = 2,09 \text{ M}$, $CL_T = 8 \text{ g/L}$ και $S_T = 35,75 \text{ g/L}$). Η τιμή του οξειδωαναγωγικού δυναμικού υπολογίστηκε με βάση πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες έγιναν στο συνθετικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης με ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl/3M KCl (Metrhom) και μετατράπηκαν σε κλίμακα προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου (SHE), λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το αναγωγικό δυναμικό ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου της ηλεκτροχημικής αντίδρασης $\text{AgCl}_{(s)} + 1e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$, σε διάλυμα 3 M KCl , είναι $E^0 = 210 \text{ mV}$ [20].



Σχήμα 5.6. Διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσεσι του pH, στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία. Συνθήκες: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1,8 \text{ M}$ και $E_h = 0,402 \text{ V vs. SHE}$.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.6, η κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού συναρτήσει του pH στο διάλυμα των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτή του συστήματος Cu-NH₃-Cl⁻-SO₄²⁻-H₂O σε συνθήκες $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 2\text{ M}$ και $E_h = 4\text{ V vs. SHE}$ (Σχήμα 5.5 (α)), όπως ήταν αναμενόμενο. Δεδομένου ότι, το δυναμικό υδρογόνου στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης είναι ίσο με 9,5 περίπου, καθίσταται φανερό από το Σχήμα 5.6 ότι, όλος ο χαλκός που περιέχεται σε αυτά βρίσκεται εν διαλύσει και απαντάται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% με τη μορφή του τετρα-αμμινο-συμπλόκου του διοθενούς χαλκού, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

5.5 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η μελέτη της συμπεριφοράς του χημικού συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε πραγματικές συνθήκες προϋποθέτει την πλήρη γνώση της θερμοδυναμικής του. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπ' όψιν το πλήθος των χημικών ειδών που απαντώνται σε αυτό το σύστημα, καθώς επίσης και των χημικών δράσεων που περιγράφουν την κατάσταση χημικής ισορροπίας του, καθίσταται φανερή η πολυπλοκότητά του, η οποία καθιστά μάλλον αδύνατη τη μελέτη της συμπεριφοράς του σε πραγματικές συνθήκες, λόγω της έλλειψης των αντίστοιχων βιβλιογραφικών, θερμοδυναμικών δεδομένων.

Η αδυναμία εξεύρεσης θερμοδυναμικών δεδομένων στη βιβλιογραφία για το σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ ξεπεράστηκε με την εφαρμογή του Μοντέλου Bromley, ενός εμπειρικού θερμοδυναμικού μοντέλου που επιτρέπει την εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας των χημικών ειδών σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν περισσότερους του ενός ηλεκτρολύτες. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την εφαρμογή του Μοντέλου Bromley στο σύστημα, οδήγησε στην εκτίμηση των θερμοδυναμικών σταθερών ισορροπίας όλων των χημικών αντιδράσεων του συστήματος και των συντελεστών ενεργότητας όλων των χημικών ειδών του, σε τιμές ιοντικής ισχύος μέχρι 4,5 M (25 °C, 1 atm), καθιστώντας δυνατή τη μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε οποιαδήποτε τιμή ιοντικής ισχύος μεταξύ 0 και 4,5 M.

Για τη μελέτη της συμπεριφορά του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε πραγματικές συνθήκες αναπτύχθηκε το αντίστοιχο θερμοδυναμικό μοντέλο, το οποίο επιλύθηκε σε τιμές δυναμικού υδρογόνου (pH) του συστήματος μεταξύ 7 και 14 και σε διάφορες τιμές ιοντικής ισχύος (I) και οξειδωαναγωγικού δυναμικού (E_h). Με τον τρόπο αυτό, διερευνήθηκε η επίδραση των βασικών αυτών παραμέτρων στην ισορροπία του συστήματος και εντοπίστηκαν οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων χημικών ειδών του χαλκού στο σύστημα, έτσι ώστε να κατανοηθεί πλήρως τα διάφορα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης.

Η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ αποκάλυψε ότι, στην περιοχή τιμών pH μεταξύ 7 και 13, εμφανίζονται μόνο αμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού, ανεξαρτήτως ιοντικής ισχύος και οξειδωαναγωγικών συνθηκών του

συστήματος. Μεταξύ αυτών, επικρατέστερα παρουσιάζονται τα ιόντα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ του δισθενούς χαλκού και το ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ του μονοσθενούς χαλκού. Σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες επικρατεί το τετρα-αμμινο σύμπλοκο ιόν του δισθενούς χαλκού, ενώ σε λιγότερο οξειδωτικές συνθήκες, το ιόν αυτό συνυπάρχει με το δι-αμμινο σύμπλοκο ιόν του μονοσθενούς χαλκού, το οποίο επικρατεί σε συνθήκες ήπια αναγωγικές. Επιπλέον, σε ήπια αναγωγικές συνθήκες, φαίνεται να σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός, στην περιοχή τιμών $\text{pH} < 8,5$. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του συστήματος ευνοεί το σχηματισμό των αμμινο-σμπλόκων ιόντων του δισθενούς χαλκού $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, σε βάρος του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, σε λιγότερο οξειδωτικές και ήπια αναγωγικές συνθήκες του συστήματος.

Με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ που αναπτύχθηκε, μελετήθηκε η θερμοδυναμική του υδατικού διαλύματος των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία, σε πραγματικές συνθήκες ($\text{pH} = 9,5$, $I = 1,8 \text{ M}$ και $E_h = 0,402 \text{ V vs. SHE}$), σε θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$ και ολική πίεση 1 atm . Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, ο χαλκός που περιέχεται στα υγρά απόβλητα βρίσκεται εξ' ολοκλήρου εν διαλύσει και κυρίως, με τη μορφή του τετρα-αμμινο συμπλόκου ιόντος του δισθενούς χαλκού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Y. Zhang, Z. Cao, X. Yang & G. Yao (1998). The solubility of poorly soluble electrolytes in complex solutions. *Hydrometallurgy* 50, 103-110.
- [2] J. L. Limpo, J. M. Figueiredo, S. Amer, & A. Luis (1992). The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy* 28, 149-161.
- [3] E. Peters (1992). Hydrometallurgical process innovation. *Hydrometallurgy* 29, 431-459.
- [4] K. Tozawa, Y. Umetsu & K. Sato (1976). On chemistry of ammonia leaching of copper concentrates. In: *Extractive metallurgy of copper, Vol. II, Hydrometallurgy and Engineering*, AIME, New York.
- [5] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, H. Konishi, M. Tanaka & J.-C. Lee (2007). Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 53, 127-132.
- [6] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka & J.-C. Lee (2008). Hydrometallurgical process for the recycling of copper using anodic oxidation of cuprous ammine complexes and flow-through electrolysis. *Electrochimica Acta* 53, 2585-2592.
- [7] A. Darchen, R. Drissi-Daoudi & A. Irzho (1997). Electrochemical investigations of copper etching by $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ in ammoniacal solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 27, 448-454.
- [8] E. F. Duffek (1988). *Printed Circuits Handbook, Chapter 14: Etching*. Clyde, F. & Coombs, Jr. (Eds.), Mc Graw-Hill Book Company, USA, Third Edition, 14.1-14.36.
- [9] J. Melling (1986). Treatment of ammoniacal copper etchants. *Resources and Conservation* 12, 113-124.
- [10] S. Zhong & M. Hepworth (1995). A calculation method for determining equilibria in metal-ammonia-water systems. *Hydrometallurgy* 38, 15-37.
- [11] K. Osseo-Asare & T. H. Brown (1979). A numerical method for computing hydrometallurgical activity - activity diagrams. *Hydrometallurgy* 4, 217-232.
- [12] R. Luo (1989). Overall equilibrium diagrams for hydrometallurgical systems: copper-ammonia-water system. *Hydrometallurgy* 17, 177-199.
- [13] J. Vazquez-Arenas, I. Lazaro & R. Cruz (2007). Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium. *Electrochimica Acta* 52, 6106-6117.
- [14] C. Nila & I. Gonzalez (1996). Thermodynamics of $\text{Cu-H}_2\text{SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ and $\text{Cu-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams. *Hydrometallurgy* 42, 63-82.
- [15] C. F. Baes & R. E. Mesmer (1976). *The hydrolysis of cations*. John Wiley & Sons, New York, Chapter 12, 267-274.

- [16] R. N. Sylva (1976). The Environmental Chemistry of Copper (II) in Aquatic Systems. *Water Research* 10, 789-792.
- [17] A. J. Paulson & D. R. Kester (1980). Copper (II) Ion Hydrolysis in Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry* 9 (4), 269 – 277.
- [18] N. V. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang & M. Muhammed (1997). Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy* 45, 37-51.
- [19] A. De Robotis, C. De Stefano, C. Foti & G. Signorino (1997). Thermodynamic parameters for the formation of dimeric hydrolytic species of copper (II) in aqueous NaClO_4 solution at different ionic strengths. *Talanta* 44, 1839-1846.
- [20] J. D. Lee (1991). *Concise Inorganic Chemistry*. 4th edition, Chapman & Hall, London, Chapter 27, 816 – 834.
- [21] L. Ciavatta, D. Ferri & R. Palombari (1980). On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 42, 593-598.
- [22] M. Wang, Y. Zhang & M. Muhammed (1997). Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions III. The system Cu(I/II)-Cl-e at 298.15 K. *Hydrometallurgy* 45, 53-72.
- [23] J. N. Bulter (1998). *Ionic equilibrium – Solubility and pH calculations*. John Wiley & Sons Inc. New York.
- [24] IUPAC Stability Constant Database (1997). Academic Software, The Royal Society of Chemistry, London.
- [25] National Institute of Standards and Technology - NIST (2001). *Critically Selected Stability Constants of metal Complexes, Database 46, Version 6.0*.
- [26] R. M. Smith & A. E. Martell (1989). *Critical Stability Constants, Vol. 6: Second Supplement*. Plenum Press, New York.
- [27] L. G. Sillen & A. E. Martell (1971). *Stability Constants of metal-ion complexes, Supplement*. The Chemical Society, London.
- [28] E. Balomenos, D. Papias & I. Paspaliaris (2006). Modeling chemical equilibrium of electrolyte solutions. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Revision* 27, 1-60.
- [29] J. F. Jr. Zemaitis, D. M. Clark, M. Rafal & N. C. Scrivner (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application*. Wiley & AIChE, New York.
- [30] M. Wang, Y. Zhang & M. Muhammed (1997). Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous systems I. Description of evaluation methods. *Hydrometallurgy* 45, 21-36.
- [31] M. P. Elizalde & J. L. Aparicio (1995). Current theories in the calculation of activity coefficients – II. Specific interaction theories applied to some equilibria studies in solution chemistry. *Talanta* 42(3), 395-400.

- [32] L. A. Bromley (1973). Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *A. I. Ch. E. Journal* 19(2), 313-320.
- [33] G. Borge, R. Castano, M. P. Carril, M. S. Corbillon & J. M. Madariaga (1996). Development of a Modified Bromley's Methodology (MBM) for the estimation of ionic media effects on solution equilibria: Part 1. Calculation of the interaction parameters in the molar and molal scales at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria* 121 (1-2), 85-98.
- [34] G. Borge, R. Castano, M. P. Carril, M. S. Corbillon & J. M. Madariaga (1996). Development of a Modified Bromley's Methodology (MBM) for the estimation of ionic media effects on solution equilibria: Part 2. Correlation of the molar and molal interaction parameters with the charge and crystal radii of the ions. *Fluid Phase Equilibria* 121 (1-2), 99-109.
- [35] J. C. Raposo, J. Sanz, G. Borge, M. A. Olazabal. & J. M. Madariaga (1999). Development of a Modified Bromley's Methodology for the estimation of ionic media effects on solution equilibria: Part 3. Application to the construction of thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria* 155 (1), 1-19.
- [36] Y. Belaustegi, M. A. Olazabal & J. M. Madariaga (1999). Development of a Modified Bromley's Methodology for the estimation of ionic media effect on solution equilibria: Part 4. The chemical model of Fe(III) with halide ligands in aqueous solution at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria* 155, 21-31.
- [37] J. C. Raposo, O. Zuloaga, M. A. Olazabal & J. M. Madariaga (2003). Development of a Modified Bromley's Methodology for the estimation of ionic media effects on solution equilibria: Part 5. The chemical model of boric acid in aqueous solution at 25 °C and comparison with arsenious acid. *Fluid Phase Equilibria* 207 (1-2), 81-95.
- [38] J. C. Raposo, O. Zuloaga, M. A. Olazabal & J. M. Madariaga (2003). Development of a Modified Bromley's Methodology for the estimation of ionic media effects on solution equilibria: Part 6. The chemical model of phosphoric acid in aqueous solution at 25 °C and comparison with arsenic acid, *Fluid Phase Equilibria* 207 (1-2), 69-80.
- [39] F. Seby, M. Potin-Gautier, E. Giffaut, G. Borge & O. F. X. Donard (2001). A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology* 171(3-4), 173-194.
- [40] R. Gil, M. S. Corbillon, M. A. Olozabal & J. M. Madariaga (1997). Potentiometric study of the protonation equilibrium of Tris(Hydroxymethyl) aminomethane in aqueous sodium perchlorate solutions at 25 °C: construction of a thermodynamic model. *Talanta* 44, 891-896.
- [41] O. Sohnel & P. Novotny (1985). Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. *Physical Science data* 22. ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY, Inc., New York.
- [42] Δ. Ασημακόπουλος & Γ. Αραμπατζής (2002). Τεχνικές Ανάλυσης Δεδομένων & Λήψης Αποφάσεων. Α. Παπασωτηρίου & ΣΙΑ Ο.Ε., Αθήνα, Κεφ. 9.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) ΣΕ ΠΥΚΝΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

«Ἐτεή δε οὐδέν ἰδμεν, ἐν βοθῶ γὰρ ἡ ἀλήθεια»

Δημόκριτος

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το οξειδωαναγωγικό σύστημα του χαλκού, $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$, έχει εκτενώς μελετηθεί σε όξινα, κυρίως θειικά διαλύματα, καθώς τέτοιου είδους διαλύματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην παραγωγή του χαλκού και στην επιφανειακή κατεργασία του. Αντίθετα, η μελέτη του ίδιου συστήματος σε αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και συνδέεται κυρίως, με την παθητικοποίηση και διάβρωση του χαλκού ή/και των κραμάτων του σε τέτοιου είδους διαλύματα [1-5] και δευτερευόντως, με την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του χαλκού σε αυτά τα διαλύματα [6-8] και τη χρήση των διαλυμάτων αυτών στην εξαγωγή του χαλκού από μεταλλεύματά του [9-10]. Σύμφωνα με ένα σημαντικό αριθμό διαγραμμάτων σταθερότητας που αναπτύχθηκαν για το σύστημα $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$ σε υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, προκειμένου να προσδιοριστούν οι συνθήκες παθητικοποίησης / διάβρωσης του χαλκού και των κραμάτων του [1-5] ή να βελτιστοποιηθεί η υδρομεταλλουργική κατεργασία διαφόρων μεταλλευμάτων του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα [9-10], στην περιοχή τιμών pH μεταξύ 8 και 11, όπου συνήθως απαντώνται τα αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού, κυριαρχούν τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού Cu(II) , $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu(NH}_3)_5^{2+}$, το αμινο-σύμπλοκο ιόν του χαλκού Cu(I) , $\text{Cu(NH}_3)_2^+$ και ο μεταλλικός χαλκός. Η επικράτηση κάθε μιας από τις τρεις οξειδωτικές βαθμίδες του χαλκού, έναντι των δύο άλλων, καθορίζεται από τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες του συστήματος. Ειδικότερα, σε οξειδωτικές συνθήκες κυριαρχεί ο χαλκός Cu(II) , σε συνθήκες ήπια οξειδωτικές προς αναγωγικές, ο χαλκός Cu(I) και σε ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, ο μεταλλικός χαλκός.

Η σταθερότητα που παρουσιάζει το αμινο-σύμπλοκο ιόν $\text{Cu(NH}_3)_2^+$ του χαλκού Cu(I) στα αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα, το καθιστά ενδιάμεσο χημικό είδος, τόσο κατά την αναγωγή του Cu(II) σε Cu(0) , όσο και κατά την οξείδωση του Cu(0) σε Cu(II) σε αυτά τα διαλύματα. Ουσιαστικά, οι διεργασίες αυτές ολοκληρώνονται σε δύο διαδοχικά στάδια, σε καθένα από τα οποία συμβαίνει μεταφορά ενός ηλεκτρονίου. Στο πρώτο στάδιο σχηματίζεται το δι-αμινο-σύμπλοκο ιόν του χαλκού Cu(I) , $\text{Cu(NH}_3)_2^+$, το οποίο στο δεύτερο στάδιο, είτε ανάγεται προς μεταλλικό χαλκό, είτε οξειδώνεται προς Cu(II) . Τη διαδοχή των δύο σταδίων επιβεβαιώνει η ηλεκτροχημική μελέτη αμμωνιακών

διαλυμάτων του χαλκού με διάφορες πειραματικές τεχνικές και κυρίως, με την κυκλική βολταμετρία, την ποτενσιομετρία και την πολαρογραφία [6-8,11-14]. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, οι πειραματικές βολταμετρικές καμπύλες που προέκυψαν κατά την μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) σε διάφορα αμμωνιακά διαλύματα [6-7,11-12] παρουσιάζουν κατά την ευθεία σάρωση δυναμικού δύο καθοδικές κορυφές που αποδίδονται, η μεν πρώτη στην αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I), η δε δεύτερη, στην αναγωγή του Cu(I) προς μεταλλικό χαλκό. Ανάλογα, κατά την αντίστροφη σάρωση δυναμικού, σχηματίζονται επίσης δύο ανοδικές κορυφές που αποδίδονται στην οξείδωση του μεταλλικού χαλκού προς Cu(I) και στην εν συνεχεία οξείδωση του Cu(I) προς Cu(II) [11-12].

Επικεντρώνοντας στην καθοδική απόθεση του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα, παρόλο που ο σχηματισμός του ενδιάμεσου χημικού είδους $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ είναι απόλυτα αποδεκτός, ο μηχανισμός και η κινητική της διεργασίας δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως. Ουσιαστικά, πρόκειται για μια ιδιαίτερα περίπλοκη διεργασία, η οποία εξαρτάται από παραμέτρους που αφορούν, τόσο στον ηλεκτρολύτη (pH, συγκέντρωση χαλκού, χημική σύνθεση, θερμοκρασία, κλπ.) [6-8,12], όσο και στο ηλεκτρόδιο (υλικό, επιφάνεια, κλπ.) [6,16]. Η ταχύτητα της αναγωγής του Cu(II) στα αμμωνιακά διαλύματα, όπως επίσης και της οξείδωσης του μεταλλικού χαλκού στα ίδια διαλύματα, ελέγχεται από το σύστημα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}^0$ που θεωρείται αργό [6,11], σε αντίθεση με το σύστημα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ που θεωρείται αντιστρεπτό [6,11], καθιστώντας ταχύτερη την αναγωγική αντίδραση μεταξύ των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) και του Cu(I) (όπως θα δειχτεί αργότερα, στην Ενότητα 6.2 του παρόντος Κεφαλαίου, η αναγωγή του Cu(II) προς Cu(I) στα αμμωνιακά διαλύματα ευνοείται θερμοδυναμικά). Καθώς ο αριθμός των μορίων αμμωνίας που απαντώνται στα σύμπλοκα ιόντα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ είναι διαφορετικός, η αναγωγική αντίδραση μεταξύ των ιόντων αυτών θεωρείται ότι ολοκληρώνεται σε τρία διαδοχικά στάδια, στα οποία σχηματίζονται τα ενδιάμεσα χημικά είδη $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ [15]. Οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι, η αντίδραση αναγωγής του $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ σε $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ελέγχεται από διάχυση [7-8, 11-12,15-16], ενώ η ύπαρξη ανιόντων στον ηλεκτρολύτη δεν επιδρά στα

ηλεκτρενεργά χημικά είδη της αντίδρασης, τα οποία σε κάθε περίπτωση, είναι αμινο-σύνπλοκα ιόντα του χαλκού [7]. Αντίθετα, σαφής διαφωνία σημειώνεται ως προς την αντίδραση της αναγωγής του $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ προς Cu^0 . Η καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού περιλαμβάνει γενικά, τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη δημιουργία - αύξηση τρισδιάστατων πυρήνων (*3D nucleation - growth*) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [7-8,12,16]. Συνεπώς, η διεργασία αυτή ελέγχεται από συνδυασμένες συνθήκες μεταφοράς φορτίου και διάχυσης, καθώς επίσης και από κάποιες καταλυτικές, χημικές αντιδράσεις που δύνανται να συμβούν μεταξύ του μεταλλικού χαλκού που σχηματίζεται και των ιόντων του ηλεκτρολύτη [7-8]. Το δυναμικό των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων των συστημάτων $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}^0$ εξαρτάται κυρίως, από το pH, τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη και τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη. Η εξάρτηση του δυναμικού από το pH του ηλεκτρολύτη ισχυροποιεί την ύπαρξη αμινο-συνπλόκων ιόντων του χαλκού στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη [6], δεδομένου ότι η φύση αυτών των χημικών ειδών (*protonated form*) επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH. Ειδικότερα, η αύξηση του pH του ηλεκτρολύτη συνεπάγεται τη μετατόπιση των δυναμικών αυτών σε περισσότερο αρνητικές τιμές [6]. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης χαλκού $\text{Cu}(\text{II})$ στον ηλεκτρολύτη οδηγεί σε μετατόπιση των ανοδικών δυναμικών των δύο συστημάτων σε θετικότερες τιμές [7], ενώ δε μεταβάλλει με συγκεκριμένη τάση τα αντίστοιχα καθοδικά δυναμικά, υποδηλώνοντας πολυπλοκότητα της κινητικής των αναγωγικών δράσεων στα αμμωνιακά διαλύματα [6]. Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη επιδρά στο δυναμικό της αναγωγικής αντίδρασης του συστήματος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}^0$ ουσιαστικά, αφού η ταχύτητα μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά την απόθεση χαλκού σε ένα ηλεκτρόδιο χαλκού είναι υψηλότερη από αυτήν σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα και χαμηλότερη από αυτήν σε ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας [6,16].

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, κατά την εφαρμογή των διαφόρων πειραματικών τεχνικών στη μελέτη αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα αραιά διαλύματα χλωριούχου ή/και θεικού χαλκού με συγκέντρωση χαλκού που κυμαίνεται μεταξύ $10^{-1} - 10^{-5}$ M [6-16], γίνεται αντιληπτό ότι, παρόλο που οι διαπιστώσεις και τα συμπεράσματα των σχετικών ερευνητικών εργασιών είναι πολύτιμα, ενδέχεται να

αποκλίνουν κατά την εφαρμογή τους, ή να καθίσταται μη εφαρμόσιμα, σε πραγματικά συστήματα πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού.

Στο Έκτο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής μελετάται το ηλεκτροχημικό σύστημα $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$ σε πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, στοχεύοντας στην πληρέστερη κατανόηση της διεργασίας της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα διαλύματα αυτά. Αρχικά, προκειμένου να καταστεί σαφής η διαφορετική συμπεριφορά του συστήματος του χαλκού στα αλκαλικά διαλύματα από εκείνη στα όξινα, αναπτύσσονται τα διαγράμματα οξειδωαναγωγικού δυναμικού (διαγράμματα Latimer και Frost) του συστήματος $\text{Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$ σε διαλύματα 1 M NH_3 και 1 M H_2SO_4 και συγκρίνονται μεταξύ τους. Στη συνέχεια, αναπτύσσεται το θερμοδυναμικό μοντέλο του ίδιου συστήματος σε υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, το οποίο επιτρέπει το θεωρητικό προσδιορισμό των συνθηκών που συνεπάγονται την καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού σε συστήματα αμμωνιακών διαλυμάτων με υψηλή συγκέντρωση χαλκού. Με βάση τα δεδομένα της θερμοδυναμικής ανάλυσης του συστήματος του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα που έγινε στο Κεφάλαιο 5 της διδακτορικής διατριβής, το μοντέλο επιλύεται μαθηματικά για διάφορες τιμές συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, σε εύρος τιμών καθοδικού δυναμικού μεταξύ - 300 και + 300 mV vs. SHE και σταθερή τιμή $\text{pH} = 9,5$, προσδιορίζοντας τις περιοχές καθοδικού δυναμικού, στις οποίες παρουσιάζονται σταθερές οι τρεις οξειδωτικές βαθμίδες του χαλκού στα αμμωνιακά, αλκαλικά διαλύματα. Λαμβάνοντας ως πλέον βασικές παραμέτρους της διεργασίας, το καθοδικό δυναμικό και τη συγκέντρωση χαλκού στον ηλεκτρολύτη, η επίλυση του μοντέλου οδηγεί σε διαπιστώσεις που αφορούν στην αποτελεσματική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα. Οι διαπιστώσεις αυτές επαληθεύονται πειραματικά, μέσω μίας σειράς ηλεκτρολύσεων πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε ένα απλό, εργαστηριακό ηλεκτρολυτικό κελί με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια.

6.2 ΤΟ ΟΞΕΙΔΩΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

6.2.1. Διαγράμματα οξειδωαναγωγικού δυναμικού

Οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις ή ημι-αντιδράσεις ενός χημικού στοιχείου, μαζί με τα αντίστοιχα ηλεκτροδιακά δυναμικά, παρέχουν σαφείς πληροφορίες για την οξειδωαναγωγική συμπεριφορά του στοιχείου. Οι πληροφορίες αυτές, αφορούν κυρίως στην πιθανότητα που υφίσταται να λάβει χώρα μία ηλεκτροδιακή αντίδραση από θερμοδυναμικής απόψεως, στα προϊόντα της αντίδρασης και στη σταθερότητα του στοιχείου στις διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες του σε σχέση με το διαλύτη, καθώς επίσης και σε σχέση με την τάση που παρουσιάζει για αυτο-οξειδωαναγωγή (*disproportionation*) [17]. Ειδικότερα, όταν ένα χημικό στοιχείο απαντάται σε περισσότερες από δύο βαθμίδες οξείδωσης τότε, τα δυναμικά των διαφόρων ηλεκτροδιακών αντιδράσεων του στοιχείου είναι χρήσιμο να συνοψίζονται σε ένα διάγραμμα δυναμικών, προκειμένου να σχηματίζεται μια πληρέστερη εικόνα για την οξειδωαναγωγική συμπεριφορά του στοιχείου. Τη δυνατότητα αυτή, παρέχουν τα διαγράμματα Latimer και τα διαγράμματα Frost.

Το διάγραμμα Latimer ενός χημικού στοιχείου, συνοψίζει τα πρότυπα αναγωγικά δυναμικά των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που είναι πιθανόν να συμβούν μεταξύ των χημικών ειδών του στοιχείου που αντιστοιχούν στις διάφορες βαθμίδες οξείδωσής του. Ουσιαστικά, πρόκειται για ένα γράφημα, στο οποίο τα χημικά είδη του στοιχείου που αντιστοιχούν στις οξειδωτικές βαθμίδες του αναγράφονται σε μια οριζόντια γραμμή και σε σειρά φθίνουσα, ως προς τη βαθμίδα οξείδωσής τους, έτσι ώστε πρώτο από αριστερά να είναι αυτό που βρίσκεται στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης. Τα γειτονικά χημικά είδη, συνδέονται με μία οριζόντια γραμμή, η οποία έχει κατεύθυνση από το χημικό είδος που βρίσκεται την υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης προς αυτό που βρίσκεται στη χαμηλότερη. Πάνω από κάθε τέτοια οριζόντια γραμμή, σημειώνεται το πρότυπο δυναμικό (σε Volts) της αναγωγικής αντίδρασης που υποδηλώνει. Η συνολική αυτή διάταξη ονομάζεται «κλάδος» του διαγράμματος Latimer και επιτρέπει την άμεση αντίληψη των θερμοδυναμικά ευνοούμενων αντιδράσεων μεταξύ των χημικών ειδών του στοιχείου, στο οποίο αναφέρεται. Τα διαγράμματα Latimer σχεδιάζονται συνήθως,

στις δύο ακραίες περιπτώσεις συνθηκών δυναμικού υδρογόνου, δηλαδή σε ισχυρά όξινες ($\text{pH} = 0$) και ισχυρά αλκαλικές ($\text{pH} = 14$). Στην πράξη, χρησιμοποιούνται πεισσότερο τα γενικευμένα διαγράμματα Latimer, τα οποία περιλαμβάνουν περισσότερους του ενός «κλάδους» για το στοιχείο, στο οποίο αναφέρονται, καθώς επίσης και πρόσθετες γραμμές με τα πρότυπα δυναμικά των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που είναι πιθανόν να συμβούν μεταξύ μη γειτνιαζόντων χημικών ειδών (*skip potential*), παρέχοντας μια πλήρη εικόνα για την οξειδωαναγωγική συμπεριφορά του στοιχείου.

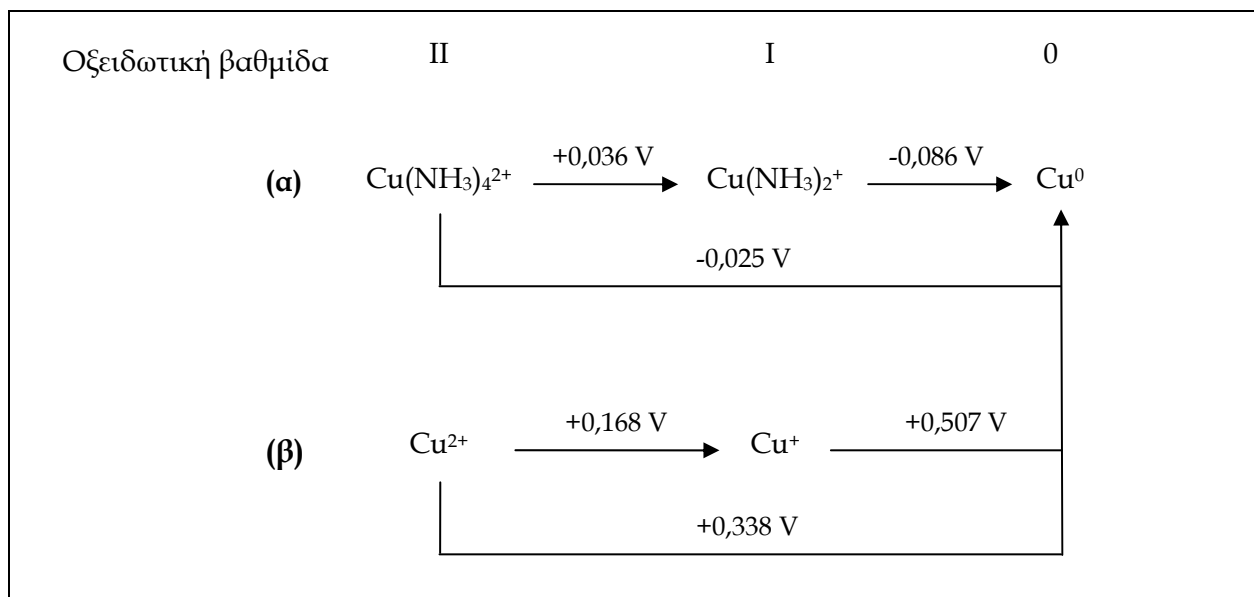
Κατ' ανάλογο τρόπο, το διάγραμμα Frost ενός στοιχείου αναφέρεται στην πρότυπη ελεύθερη ενέργεια (ΔG°) των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που δύναται να συμβούν μεταξύ των χημικών ειδών που αντιστοιχούν στις βαθμίδες οξείδωσης του στοιχείου, ως προς αυτές. Θεωρώντας την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σε μονάδες « nF », δηλαδή σε Volts, τα διαγράμματα αυτά αποτελούν ουσιαστικά ποσοτικοποιημένη μορφή των αντίστοιχων διαγραμμάτων Latimer. Τα διαγράμματα Frost, κατ' ανάλογο τρόπο με τα διαγράμματα Latimer, παρέχουν άμεσες πληροφορίες ως προς τη σταθερότητα των χημικών ειδών του στοιχείου, στο οποίο αναφέρονται, καθώς επίσης και ως προς τις ευνοούμενες θερμοδυναμικά οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις και τα προϊόντα τους. Στο διάγραμμα Frost ενός στοιχείου, το χημικό είδος που βρίσκεται χαμηλότερα, ως προς τα υπόλοιπα χημικά είδη του στοιχείου (αντιστοιχεί στην πλέον αρνητική πρότυπη ελεύθερη ενέργεια), αποτελεί την πλέον σταθερή βαθμίδα οξείδωσής του. Επιπλέον, κάθε χημικό είδος που βρίσκεται υψηλότερα από τη νοητή ευθεία που ενώνει τα δύο γειτονικά του χημικά είδη, θεωρείται ασταθές και υπόκειται σε ταυτόχρονη αυτό-οξείδωση και αναγωγή, παράγοντας χημικά είδη που ανήκουν στην αμέσως υψηλότερη και χαμηλότερη, αντίστοιχα, βαθμίδα οξείδωσης από αυτό. Αντίθετα, κάθε χημικό είδος που βρίσκεται χαμηλότερα από τη νοητή ευθεία που ενώνει τα δύο γειτονικά του χημικά είδη θεωρείται σταθερό και ο σχηματισμός του ευνοείται θερμοδυναμικά, τόσο από την οξείδωση, όσο και από την αναγωγή των δύο γειτονικών του χημικών ειδών του στοιχείου που βρίσκονται στην αμέσως χαμηλότερη και υψηλότερη, αντίστοιχα, βαθμίδα οξείδωσης από αυτό.

Στο Σχήμα 6.1, παρουσιάζεται το γενικευμένο διάγραμμα Latimer του χαλκού σε υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση 1M NH_3 και $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Για το σχεδιασμό του «κλάδου» που αναφέρεται στο αμμωνιακό διάλυμα (Σχήμα 6.1.α), θεωρήθηκε ότι ο

χαλκός απαντάται στην οξειδωτικές βαθμίδες (II) και (I) με τη μορφή των αμινο-συμπλόκων ιόντων $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, αντίστοιχα και επομένως, οι ακόλουθες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις περιγράφουν πλήρως το σύστημα $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{0})$:



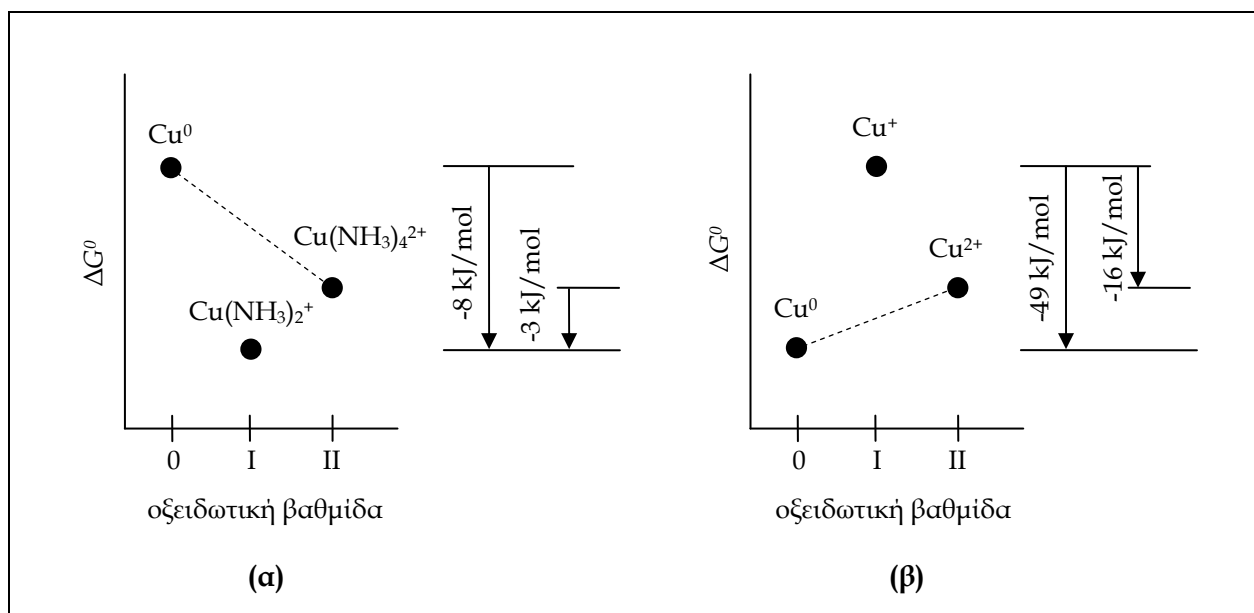
Τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά των αντιδράσεων που δίνονται από τις Εξισώσεις (6.1) και (6.2) υπολογίστηκαν βάσει των θερμοδυναμικών δεδομένων του Πίνακα 5.22 του Κεφαλαίου 5 της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τα πρότυπα δυναμικά των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων που αφορούν στο όξινο διάλυμα του χαλκού (Σχήμα 6.1.β), ελήφθησαν από την ερευνητική εργασία των Ciavatta et al. [18].



Σχήμα 6.1. Διάγραμμα Latimer του χαλκού σε (α) αμμωνιακό διάλυμα 1 M NH_3 και (β) όξινο διάλυμα 1 M H_2SO_4 . Οι τιμές των δυναμικών, αναφέρονται ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE).

Από το Σχήμα 6.1(α) καθίσταται άμεσα φανερό ότι, στα αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού ευνοούνται, από θερμοδυναμικής απόψεως, οι αντιδράσεις της αναγωγής του χημικού είδους $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ προς το χημικό είδος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ και της οξείδωσης του μεταλλικού χαλκού προς τα δύο αυτά χημικά είδη. Επομένως, ο χαλκός στα αμμωνιακά διαλύματα παρουσιάζεται σταθερός στην οξειδωτική βαθμίδα (I). Αντίθετα, στα όξινα

διαλύματα (Σχήμα 6.1β), εννοείται θερμοδυναμικά η αναγωγή του διασθενούς χαλκού προς μονοσθενή και η εν συνεχεία αναγωγή του τελευταίου, προς μεταλλικό χαλκό. Μεταβαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά στο Σχήμα 6.1(β), τα αναγωγικά δυναμικά των αντιδράσεων $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ και $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ γίνονται θετικότερα, φανερώνοντας ότι, το ιόν Cu^+ είναι ασταθές με τάση για αυτο- οξειδωση και αναγωγή, προς το σχηματισμό Cu^0 και Cu^{2+} , αντίστοιχα [17]. Στα όξινα διαλύματα συνεπώς, ο χαλκός στην οξειδωτική βαθμίδα (I) είναι ο πλέον ασταθής. Οι ίδιες πληροφορίες αντλούνται επίσης, από τα διαγράμματα Frost του χαλκού σε αμμωνιακά και όξινα διαλύματα που δίνονται στο Σχήμα 6.2 (α) και (β), αντίστοιχα. Σύμφωνα με όσα έχουν προαναφερθεί περί της σταθερότητας ενός χημικού είδους ως προς τα γειτονικά του, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη θέση του σχετικά με τη νοητή ευθεία που ενώνει τα γειτονικά του χημικά είδη, γίνεται αμέσως αντιληπτό από τα διαγράμματα του Σχήματος 6.2 ότι, η οξειδωτική βαθμίδα (I) του χαλκού είναι η πλέον σταθερή στα αμμωνιακά διαλύματα (Σχήμα 6.2α) και η πλέον ασταθής στα όξινα διαλύματα (Σχήμα 6.2β).



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα Frost του χαλκού σε (α) αμμωνιακό διάλυμα 1 M NH₃ και (β) όξινο διάλυμα 1 M H₂SO₄.

Επομένως, από τα Σχήματα 6.1 και 6.2 καθίσταται σαφής η διαφορετική συμπεριφορά του συστήματος του χαλκού στα αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα, από αυτήν στα όξινα διαλύματα. Στα αμμωνιακά διαλύματα είναι αδύνατον θερμοδυναμικά, να αναχθεί αυθόρμητα ο $\text{Cu}(\text{II})$ σε $\text{Cu}(0)$. Επιπλέον, παρόλο που η αναγωγή του $\text{Cu}(\text{II})$ προς $\text{Cu}(\text{I})$

ευνοείται θερμοδυναμικά, η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης αυτής είναι ιδιαίτερα μικρή, καθιστώντας πιθανή την πραγματοποίηση της αντίδρασης προς την αντίθετη κατεύθυνση, στην περίπτωση που το σύστημα απομακρυνθεί, έστω ελάχιστα, από τις κανονικές συνθήκες (μεταβολή συγκέντρωσης, θερμοκρασίας, pH) [17].

6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

6.3.1. Θεωρητική προσέγγιση

Η ηλεκτραπόθεση (*electrodeposition*) χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα έχει μελετηθεί κυρίως, με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας σε διαλύματα χαλκού συγκέντρωσης 10^{-5} - 10^{-1} M. Σύμφωνα με σχετικές ερευνητικές εργασίες [6-7,11-12], η ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικού χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα καθορίζεται ουσιαστικά από το καθοδικό δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού και συμβαίνει σε περισσότερο αρνητικές τιμές καθοδικού δυναμικού, σε σύγκριση με την αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I). Οι τιμές αυτές, φαίνεται να επηρεάζονται από το pH, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του χαλκού του διαλύματος, καθώς επίσης και από τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την εφαρμογή της τεχνικής βολταμετρίας (ταχύτητα σάρωσης δυναμικού $\nu = 5 - 50$ mV/s) σε αμμωνιακά διαλύματα θεικού χαλκού (pH = 8) με συγκέντρωση χαλκού 0,005 M [12], η αναγωγή του Cu(II) προς Cu(I) συνέβηκε σε καθοδικό δυναμικό +120 mV vs. SHE, ενώ μεταλλικός χαλκός σχηματίστηκε σε τιμές καθοδικού δυναμικού μεταξύ -586 και -663 mV vs. SHE, ανάλογα με την ταχύτητα σάρωσης δυναμικού που εφαρμόστηκε. Κατά την εφαρμογή της ίδιας τεχνικής ($\nu = 100$ mV/s) σε χλωριούχα αμμωνιακά διαλύματα θεικού χαλκού (pH ~ 10) με την ίδια συγκέντρωση χαλκού [6], το καθοδικό δυναμικό της αναγωγής του Cu(II) προς Cu(I) ήταν +22 mV vs. SHE και του σχηματισμού του μεταλλικού χαλκού, -450 mV vs. SHE. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού στα ίδια διαλύματα [6], μετέβαλλε το καθοδικό δυναμικό της απόθεσης μεταλλικού χαλκού μεταξύ -430 και -540 mV vs. SHE, χωρίς συγκεκριμένη τάση, ενώ δεν επηρέασε το δυναμικό της αναγωγής του Cu(II) προς Cu(I). Αντίθετα, η αύξηση της τιμής του pH χλωριούχων αμμωνιακών διαλυμάτων με συγκέντρωση χαλκού 0,01 M, μετατόπισε τα δυναμικά των δύο αναγωγικών αντιδράσεων σε αρνητικότερες τιμές [6]. Ουσιαστικά, στη χαμηλότερη από τις εξεταζόμενες τιμές pH (8,8) [6], οι δύο αναγωγικές αντιδράσεις φαίνεται να συμβαίνουν στο ίδιο καθοδικό δυναμικό (~ -150 mV vs. SHE), ενώ καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος, η καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού λαμβάνει χώρα σε πιο αρνητικό δυναμικό από εκείνο, της αναγωγής του Cu(II) σε Cu(I). Σε τιμές pH = 9,04 και 10,55,

σημειώθηκε απόθεση χαλκού σε καθοδικό δυναμικό -230 και -300 mV vs. SHE, αντίστοιχα, ενώ στις ίδιες τιμές pH, η αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I) σημειώθηκε σε καθοδικό δυναμικό -181 και -220 mV vs. SHE, αντίστοιχα. Κατά την εφαρμογή της ίδιας τεχνικής ($\nu = 20$ mV/s) σε αμμωνιακό διάλυμα (pH = 10,5) χαλκού, συγκέντρωσης 0,05 M [7], ο ηλεκτρολύτης του οποίου περιείχε ανάλογα, χλωριόντα ή νιτρικά ιόντα, παρατηρήθηκε ασήμαντη μεταβολή του δυναμικού αναγωγής του Cu(II) προς Cu(I), αντίθετα με αυτό της απόθεσης του μεταλλικού χαλκού που μετατοπίστηκε από -400 mV vs. SHE περίπου, σε τιμές μεγαλύτερες από -600 mV vs. SHE, αντίστοιχα. Παρόμοια, κατά τη μελέτη ενός αμμωνιακού χλωριούχου διαλύματος (pH = 7,5) με συγκέντρωση χαλκού 0,2 M [8], η αύξηση της θερμοκρασίας ευνόησε την καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού σε ηπιότερες αναγωγικές συνθήκες (λιγότερο αρνητικό καθοδικό δυναμικό), ενώ δεν επέδρασε στο δυναμικό της αναγωγής του Cu(II) προς Cu(I).

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα, καθίσταται σαφές ότι, η ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού οδηγεί σε καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού, όταν στα ηλεκτρόδια του κελιού επιβάλλεται διαφορά δυναμικού τέτοια ώστε, να δημιουργεί στην περιοχή της καθόδου κατάλληλες αναγωγικές συνθήκες. Ουσιαστικά, οι συνθήκες αυτές καθορίζονται από τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη, τη συγκέντρωση χαλκού, το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Μεταξύ αυτών, η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα φαίνεται να αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο της ηλεκτρόλυσης πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων χαλκού, προκειμένου να καθοριστεί η διαφορά δυναμικού που θα δημιουργήσει στην κάθοδο του κελιού το απαιτούμενο ρεύμα της αναγωγής του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, λαμβάνοντας υπ' όψιν την αδυναμία της εφαρμογής των διαφόρων πειραματικών τεχνικών σε πυκνά υδατικά διαλύματα, αναπτύχθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο του ηλεκτροχημικού συστήματος του χαλκού στα υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, προκειμένου να μελετηθεί θεωρητικά, η συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού συστήματος Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) σε αμμωνιακά διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση χαλκού. Η αξιοπιστία του μοντέλου σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού αποτιμήθηκε πειραματικά, μέσω μίας σειράς ηλεκτρολύσεων αμμωνιακών διαλυμάτων συγκέντρωσης χαλκού 0,02 - 0,5 M, υπό σταθερές συνθήκες σύνθεσης ηλεκτρολύτη, pH και θερμοκρασίας.

6.3.2. Ανάπτυξη του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) στα υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5 (Ενότητα 5.4.3) της διδακτορικής διατριβής, στο εύρος τιμών δυναμικού υδρογόνου (pH) μεταξύ 8,5 και 10,5, στο οποίο απαντώνται πρακτικά, τα αμμωνιακά διαλύματα θεικού και χλωριούχου χαλκού, επικρατούν τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς και του μονοσθενούς χαλκού και κυρίως, τα ιόντα $Cu(NH_3)_4^{2+}$ και $Cu(NH_3)_2^+$, αντίστοιχα, ανεξάρτητα από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Συνεπώς, το ηλεκτροχημικό σύστημα Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) στα υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα περιγράφουν πλήρως οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Η συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού (CU_T) σε αυτό το σύστημα, υπολογίζεται από την Εξίσωση (6.5), ενώ η συγκέντρωση της ολικής αμμωνίας (N_T), από την Εξίσωση (6.6).

$$CU_T = [Cu(NH_3)_4^{2+}] + [Cu(NH_3)_2^+] \quad (6.5)$$

$$N_T = [NH_3] + [NH_4^+] + 4[Cu(NH_3)_4^{2+}] + 2[Cu(NH_3)_2^+] \quad (6.6)$$

Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας στο σύστημα, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$[NH_3] = \frac{1}{k_b} [NH_4^+] 10^{pH} \quad (6.7)$$

Καθώς στο σύστημα αυτό, τα ιόντα του μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους (Εξίσωση 6.1), οι συγκεντρώσεις τους υπολογίζονται από την Εξίσωση (6.8) που συνδέει το οξειδωαναγωγικό δυναμικό του συστήματος με το λόγο των συγκεντρώσεων των δύο αυτών ιόντων, σύμφωνα με την Εξίσωση Nernst.

$$E_h = E_{21}^0 - 0,05915 \log \frac{[Cu(NH_3)_2^+] \gamma_{Cu(NH_3)_2^+} [NH_3]^2 \gamma_{NH_3}^2}{[Cu(NH_3)_4^{2+}] \gamma_{Cu(NH_3)_4^{2+}}} \quad (6.8)$$

όπου, γ_i : ο συντελεστής ενεργότητας του i -χημικού είδους.

Για δεδομένες τιμές ολικής συγκέντρωσης χαλκού και αμμωνίας στο σύστημα και επιβάλλοντας συγκεκριμένες συνθήκες I , pH , E_h και T τότε, στην περίπτωση που δε σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός, οι Εξισώσεις (6.5) – (6.8) συνιστούν ένα μαθηματικό σύστημα 4×4 (4 εξισώσεις, 4 άγνωστοι). Η επίλυση του μαθηματικού συστήματος, οδηγεί στον υπολογισμό της συγκέντρωσης όλων των χημικών ειδών του συστήματος $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH_3-H_2O$, για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Όταν στο σύστημα $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH_3-H_2O$ σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός τότε, για δεδομένες τιμές ολικών συγκεντρώσεων χαλκού και αμμωνίας και υπό την επιβολή συγκεκριμένων συνθηκών I , pH , E_h και T , η συγκέντρωση του μεταλλικού χαλκού ($[Cu^0]$) αποτελεί έναν επιπλέον άγνωστο του μαθηματικού συστήματος, καθώς υπολογίζεται από τη διαφορά των συγκεντρώσεων ολικού και εν διαλύσει χαλκού (Εξίσωση 6.9). Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, εισάγεται στο μαθηματικό σύστημα η Εξίσωση (6.10) που επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ιόντος $Cu(NH_3)_2^+$ (Εξίσωση 6.2), για δεδομένη τιμή δυναμικού του συστήματος.

$$[Cu^0] = Cu_T - CU_T \quad (6.9)$$

όπου, Cu_T : η ολική συγκέντρωση χαλκού (mol/L) και CU_T : η συγκέντρωση του εν διαλύσει χαλκού (mol/L), στο σύστημα.

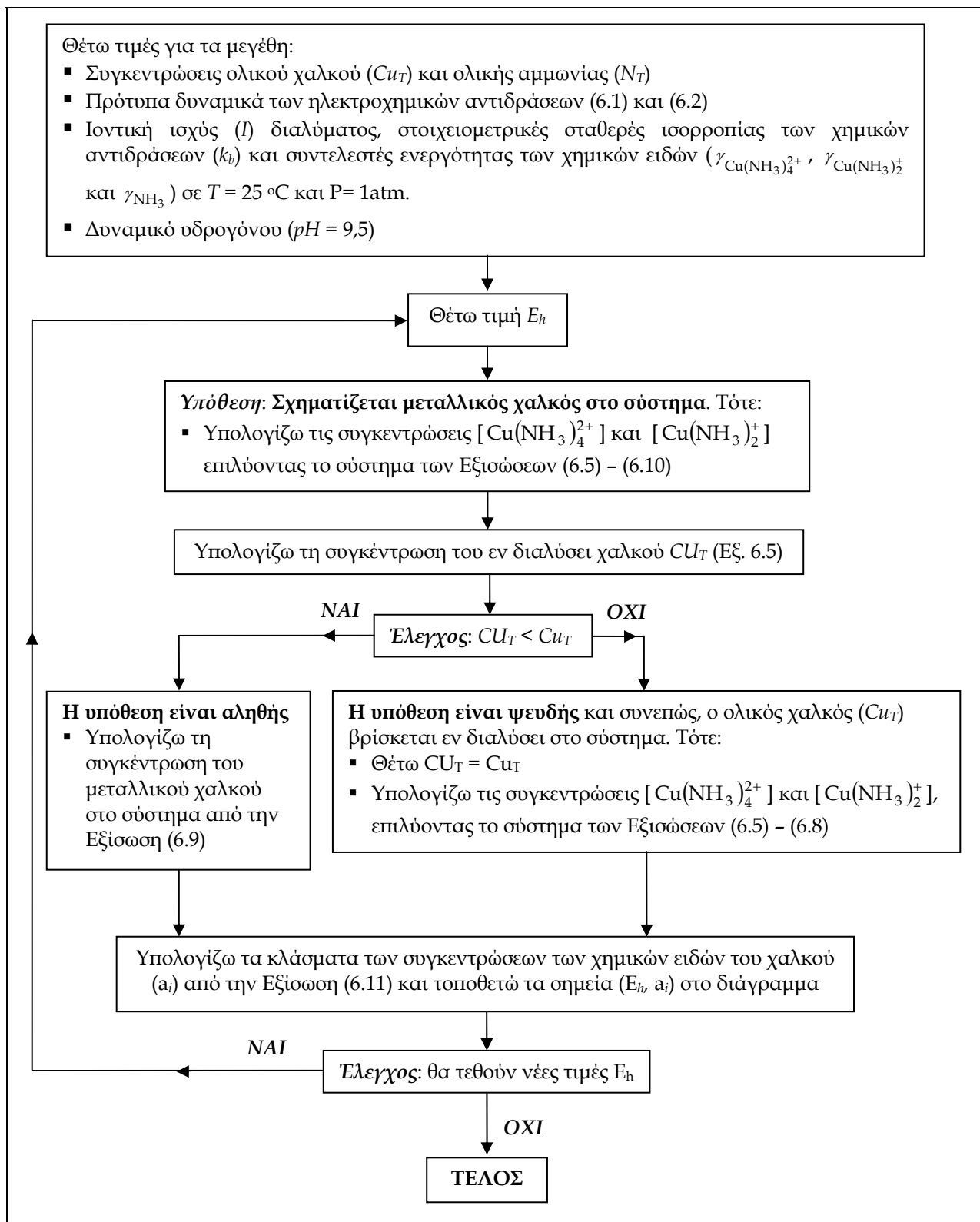
$$E_h = E_{10}^0 + 0,05915 \log \frac{[Cu(NH_3)_2^+] \gamma_{Cu(NH_3)_2^+}}{[NH_3]^2 \gamma_{NH_3}^2} \quad (6.10)$$

Επομένως, στην περίπτωση που σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός, οι Εξισώσεις (6.5) – (6.10) συνιστούν το μαθηματικό σύστημα που η επίλυσή του, σε συγκεκριμένες συνθήκες I , pH , E_h και T , οδηγεί στον υπολογισμό της συγκέντρωσης όλων των χημικών ειδών του συστήματος $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH_3-H_2O$, σε αυτές τις συνθήκες.

6.3.3. Επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου

Το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH_3-H_2O$ επιλύθηκε, σύμφωνα με τον αλγόριθμο του λογικού διαγράμματος που δίνεται στο Σχήμα 6.3. Κατά την επίλυση του μοντέλου, θεωρήθηκαν για το σύστημα συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και συνολικής πίεσης 1 atm. Η ιοντική ισχύς του συστήματος, υπολογίστηκε βάσει

των συγκεντρώσεων ολικού χαλκού και αμμωνίας, όπως αναφέρεται στην Ενότητα 5.4.2 του Κεφαλαίου 5, της παρούσας διδακτορικής διατριβής.



Σχήμα 6.3. Αλγόριθμος επίλυσης του ηλεκτροχημικού μοντέλου του συστήματος Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH₃-H₂O.

Οι στοιχειομετρικές σταθερές ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων, καθώς επίσης και οι συντελεστές ενεργότητας των χημικών ειδών του συστήματος που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση του μοντέλου, υπολογίστηκαν με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.22 του Κεφαλαίου 5 της διδακτορικής διατριβής και τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην Ενότητα 5.3.2 του ίδιου Κεφαλαίου. Το pH του αμμωνιακού διαλύματος θεωρήθηκε σταθερό, ίσο με 9,5, δεδομένου ότι η τιμή αυτή αντιστοιχεί, όχι μόνο στο μέσο όρο του εύρους τιμών pH μεταξύ 8,5 και 10,5 που απαντώνται συνήθως στα αμμωνιακά διαλύματα χαλκού, αλλά και στη μέγιστη διαλυτότητα του χαλκού στα ίδια διαλύματα [19]. Επίσης, η συγκέντρωση ολικής αμμωνίας στο σύστημα θεωρήθηκε τέτοια ώστε, ο λόγος των ολικών συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας να είναι σταθερός και ίσος με 1 : 5, εξασφαλίζοντας έτσι πλήρη διάλυση του χαλκού στο αμμωνιακό διάλυμα [11].

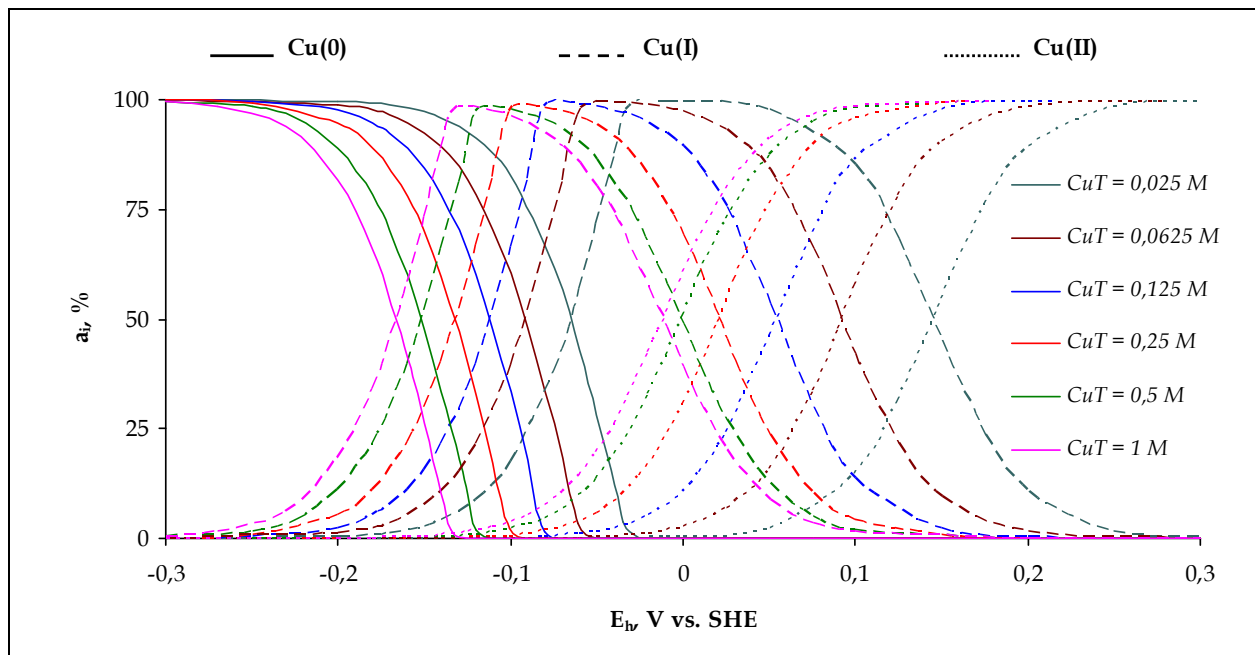
Το θερμοδυναμικό μοντέλο επιλύθηκε για διάφορες τιμές συγκέντρωσης ολικού χαλκού στο διάλυμα, προσδιορίζοντας τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών του χαλκού που αντιστοιχούν στις τρεις βαθμίδες οξειδωσης, Cu(II), Cu(I) και Cu(0), ως συνάρτηση του οξειδωαναγωγικού δυναμικού του συστήματος, E_h . Οι συγκεντρώσεις εκφράστηκαν ως το κλάσμα του ολικού χαλκού σε κάθε βαθμίδα οξειδωσης, σύμφωνα με τη σχέση [20]:

$$a_i = \frac{[i]}{Cu_T} \quad (6.11)$$

όπου, $[i]$: η συγκέντρωση (mol/L) του χημικού είδους της i -οξειδωτικής βαθμίδας του χαλκού και Cu_T : η ολική (αναλυτική) συγκέντρωση του χαλκού στο σύστημα.

Η επίλυση του μοντέλου έγινε, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό μαθηματικό πρόγραμμα *MATCAD 2001 Professional*. Θέτοντας τιμές καθοδικού δυναμικού μεταξύ -300 και 300 mV, ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), η επίλυση του μοντέλου για διάφορες τιμές συγκέντρωσης ολικού χαλκού στο διάλυμα, οδήγησε στο διάγραμμα του Σχήματος 6.4. Στο διάγραμμα αυτό, παρουσιάζεται η κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού που αντιστοιχούν στις τρεις οξειδωτικές βαθμίδες του, συναρτήσει του καθοδικού δυναμικού και της συγκέντρωσης ολικού χαλκού στο σύστημα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι, το διάγραμμα του Σχήματος 6.4 βασίζεται στη θερμοδυναμική του συστήματος του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα αποκλειστικά, αγνοώντας την κινητική των σχετικών αντιδράσεων και συνεπώς, δεν καθίσταται από

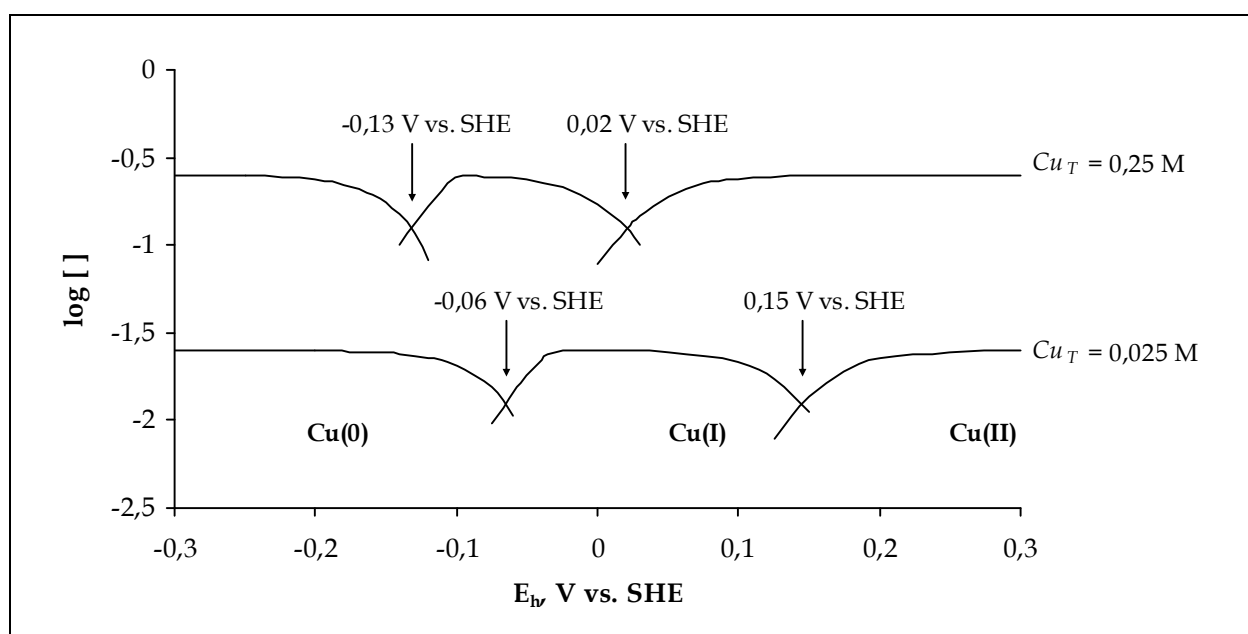
μόνο του ικανό να προβλέψει με ακρίβεια τις συνθήκες ανάκτησης του μεταλλικού χαλκού από τα αμμωνιακά διαλύματα. Ωστόσο, αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο έρευνας για το σύστημα του χαλκού σε πραγματικά αμμωνιακά διαλύματα, παρέχοντας ουσιώδεις πληροφορίες για τις συνθήκες που καθιστούν θερμοδυναμικά εφικτές τις αντιδράσεις που θεωρήθηκε ότι συμβαίνουν στο σύστημα.



Σχήμα 6.4. Κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του δυναμικού, σε αμμωνιακά διαλύματα θεικού χαλκού με διάφορες συγκεντρώσεις ολικού χαλκού ($pH = 9,5$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Όπως αποδείχτηκε στο Κεφάλαιο 5 της διδακτορικής διατριβής (Ενότητα 5.4.3), στα αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού κυριαρχεί, σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος και σε τιμές pH μεταξύ 9 και 10, το αμινο-σύμπλοκο ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Επομένως, από το Σχήμα 6.4 καθίσταται φανερό ότι, η ηλεκτρολυτική απόθεση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα ακολουθεί πρακτικά, δύο διαδοχικά στάδια. Αρχικά, ο $\text{Cu}(\text{II})$ ανάγεται σε $\text{Cu}(\text{I})$, ο οποίος στη συνέχεια, ανάγεται σε μεταλλικό χαλκό. Ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού ενοείται σε έντονα αναγωγικές συνθήκες, ενώ η αναγωγή του $\text{Cu}(\text{II})$ σε $\text{Cu}(\text{I})$, σε ήπια αναγωγικές, προς οξειδωτικές συνθήκες (Σχήμα 6.4). Το καθοδικό δυναμικό και η συγκέντρωση ολικού χαλκού στο σύστημα, αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους, τόσο για το σχηματισμό του $\text{Cu}(0)$, όσο και για την αναγωγή του $\text{Cu}(\text{II})$ σε $\text{Cu}(\text{I})$. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.4, η μείωση του καθοδικού

δυναμικού ευνοεί το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού μετατοπίζει την περιοχή των καθοδικών δυναμικών που ευνοούν, τόσο το σχηματισμό του μεταλλικού χαλκού, όσο και την αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I), σε περισσότερο αρνητικές τιμές. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης ολικού χαλκού στο σύστημα συνεπάγεται μείωση του εύρους των τιμών καθοδικού δυναμικού, στο οποίο επικρατεί η αντίδραση αναγωγής του Cu(II) σε Cu(I). Οι ίδιες παρατηρήσεις γίνονται αντιληπτές επίσης, από Σχήμα 6.5 που επιτρέπει την άμεση σύγκριση των περιοχών καθοδικού δυναμικού, στις οποίες ευνοείται ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού και η αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I), όσον αφορά σε δύο αμμωνιακά διαλύματα που η αρχική συγκέντρωση χαλκού του ενός είναι δεκαπλάσια αυτής του άλλου.



Σχήμα 6.5. Λογαριθμική συγκέντρωση ($\log I$) των χημικών ειδών του χαλκού, σε συνάρτηση με το οξειδωαναγωγικό δυναμικό και τη συγκέντρωση χαλκού στο σύστημα Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)-NH₃-H₂O ($pH = 9,5$, $T = 25$ °C).

Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος λοιπόν, όσο πυκνότερο είναι ένα αμμωνιακό διάλυμα του χαλκού, τόσο περισσότερο έντονες αναγωγικές συνθήκες απαιτούνται στην κάθοδο του κελιού (αρνητικότερες τιμές καθοδικού δυναμικού) για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από αυτό. Ανάλογα, καθώς εξελίσσεται η διεργασία και επομένως, μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, η ανάκτηση του χαλκού ευνοείται σε χαμηλότερες τιμές καθοδικού δυναμικού.

6.3.4. Πειραματική αποτίμηση του θερμοδυναμικού μοντέλου

Η αξιοπιστία του θερμοδυναμικού μοντέλου που προτείνεται για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, αποτιμήθηκε πειραματικά, μέσω μιας σειράς ηλεκτρολύσεων αμμωνιακών διαλυμάτων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού που πραγματοποιήθηκαν με εφαρμογή διαφόρων τιμών δυναμικού ηλεκτρόλυσης.

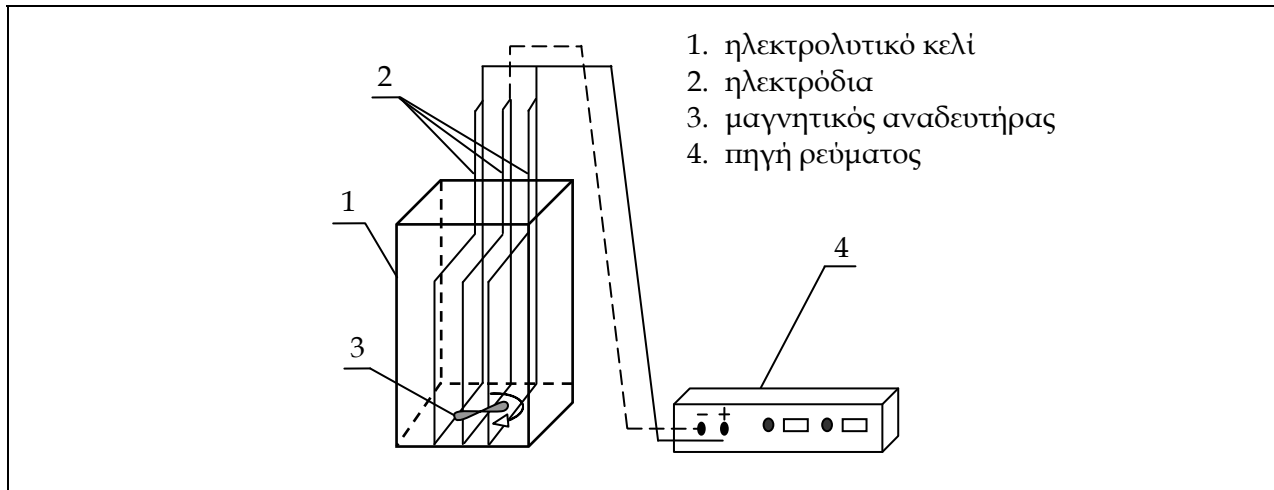
6.3.4.1. Πειραματική διαδικασία

6.3.4.1.1. Υλικά και συσκευές

Σε όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, με χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας (πεντα-ένυδρος θειικός χαλκός, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ και υδατικό διάλυμα αμμωνίας, 25% κ.β) και αποιονισμένο νερό. Ουσιαστικά, παρασκευάστηκαν έξι διαλύματα με συγκέντρωση ολικού χαλκού μεταξύ 0,02 M και 0,5 M και σταθερό λόγο ολικών συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας, ίσο με 1:5. Το pH των διαλυμάτων κυμαινόταν μεταξύ 9,3 και 9,9, ενώ το ηλεκτροδιακό δυναμικό τους ήταν σχεδόν σταθερό και ίσο με 450 mV. Για την παρασκευή κάθε διαλύματος, συγκεκριμένη μάζα $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ διαλυόταν σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας, προκαθορισμένης συγκέντρωσης. Μετά την παρασκευή τους, τα διαλύματα φυλάσσονταν σε πλαστικές φιάλες.

Όλα τα πειράματα, έγιναν σε ένα κελί εργαστηριακής κλίμακας, όπως αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.6, κατασκευασμένο από συνθετικό υλικό plexy-glass με εσωτερικές διαστάσεις 60 x 60 x 100 mm που έφερε παράλληλα, επίπεδα ηλεκτρόδια (*plate-in-tank reactor*). Οι κάθοδοι του κελιού, ήταν κατασκευασμένες από επίπεδα φύλλα εμπορικού χαλκού, καθαρότητας 99,97% με τις διαστάσεις: μήκος $l = 75$ mm, πλάτος $w = 65$ mm και πάχος $t = 2$ mm, ενώ οι άνοδοι, κατασκευάστηκαν από επίπεδα φύλλα εμπορικού ανοξειδωτού χάλυβα (316 SS), με τις ίδιες ακριβώς διαστάσεις. Οι άνοδοι του κελιού, ήταν επιπλέον διάτρητες, προσομοιάζοντας τη μορφή πλέγματος (*grid*) που έχουν οι άνοδοι των ηλεκτρολυτικών κελιών συνήθως, για να επιτυγχάνεται καλύτερη κυκλοφορία του διαλύματος στην περιοχή, πλησίον των ηλεκτροδίων. Σε όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια, μία κάθοδος και δύο άνοδοι που τοποθετήθηκαν στο κελί, έτσι ώστε η κάθοδος να βρίσκεται εντός των ανόδων (διάταξη: A – K – A). Η διάταξη αυτή των ηλεκτροδίων, αποκλείει την οξείδωση

του χαλκού της καθοδικής επιφάνειας που θα μπορούσε να συμβεί, λόγω έκθεσης στο αμμωνιακό διάλυμα. Τα ηλεκτρόδια απείχαν από την κάτω εσωτερική επιφάνεια του κελιού απόσταση ίση με 1 mm, ενώ η μεταξύ τους απόσταση ήταν 1,2 mm.



Σχήμα 6.6. Πειραματική διάταξη κελιού ηλεκτρόλυσης.

Η τροφοδοσία του κελιού με ηλεκτρικό ρεύμα, έγινε μέσω εξωτερικής πηγής συνεχούς ρεύματος (DC), εργαστηριακής κλίμακας (Delta Elektronika), η οποία παρείχε τη δυνατότητα επιλογής για την εφαρμογή σταθερής διαφοράς δυναμικού (0-5 V) ή σταθερής έντασης ρεύματος (0-40 A) στα ηλεκτρόδια του κελιού. Στην προκειμένη περίπτωση, όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης έγιναν υπό την εφαρμογή σταθερής διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια του κελιού (*potentiostatic mode*).

Προκειμένου να βελτιωθούν οι συνθήκες μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί, ο ηλεκτρολύτης αναδευόταν διαρκώς σε κάθε πείραμα, με μαγνητικό αναδευτήρα (IKA Labortechnik RTC basic).

6.3.4.1.2. Μεθοδολογία διεξαγωγής των πειραμάτων

Αρχικά, το προς ηλεκτρόλυση διάλυμα φερόταν στο ηλεκτρολυτικό κελί που βρισκόταν επί της συσκευής μαγνητικής ανάδευσης. Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκε όγκος διαλύματος 350 mL. Το διάλυμα εντός του κελιού αναδευόταν διαρκώς, με μαγνητικό αναδευτήρα που περιστρεφόταν με σταθερή ταχύτητα 514 rpm. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια του κελιού συνδέονταν με την εξωτερική πηγή ρεύματος που παρείχε στο κύκλωμα σταθερή διαφορά δυναμικού, προκαθορισμένης τιμής. Οι δύο άνοδοι του κελιού ήταν επιπλέον συνδεδεμένες μεταξύ τους σε σειρά (*monopolar mode*) [21]. Η

έναρξη κάθε πειράματος ($t = 0$) ταυτιζόταν με την εκκίνηση λειτουργίας της εξωτερικής πηγής ρεύματος, ενώ η χρονική διάρκειά του ήταν 120 min.

Όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, σε ορισμένα από αυτά, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, ως συνέπεια της θερμότητας που αναπτύχθηκε στο κελί, λόγω του φαινομένου Joule. Παρ' όλα αυτά, σε αυτήν την πειραματική μελέτη, δεν ελήφθηκε υπ' όψιν η επίδραση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη στην ανάκτηση μεταλλικού χαλκού.

6.3.4.1.3. Μετρήσεις και αναλύσεις

Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος γίνονταν μετρήσεις της έντασης ρεύματος του κελιού και της ποσότητας του μεταλλικού χαλκού που σχηματιζόταν στην κάθοδο. Η τιμή της έντασης ρεύματος αναγραφόταν συνεχώς στη σχετική οθόνη που διέθετε η εξωτερική πηγή ρεύματος. Η ποσότητα μεταλλικού χαλκού που σχηματιζόταν στην κάθοδο του κελιού υπολογιζόταν έμμεσα, από μετρήσεις της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (10 min, 15 min ή 30 min), λαμβάνονταν δείγματα ηλεκτρολύτη (1mL), στα οποία προσδιοριζόταν η συγκέντρωση ολικού χαλκού, σύμφωνα με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (Perkin Elmer 2100). Από αυτές τις χημικές αναλύσεις υπολογίστηκε αφαιρετικά η ποσότητα του μεταλλικού χαλκού που σχηματίστηκε στην κάθοδο του κελιού, με βάση την αρχική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα.

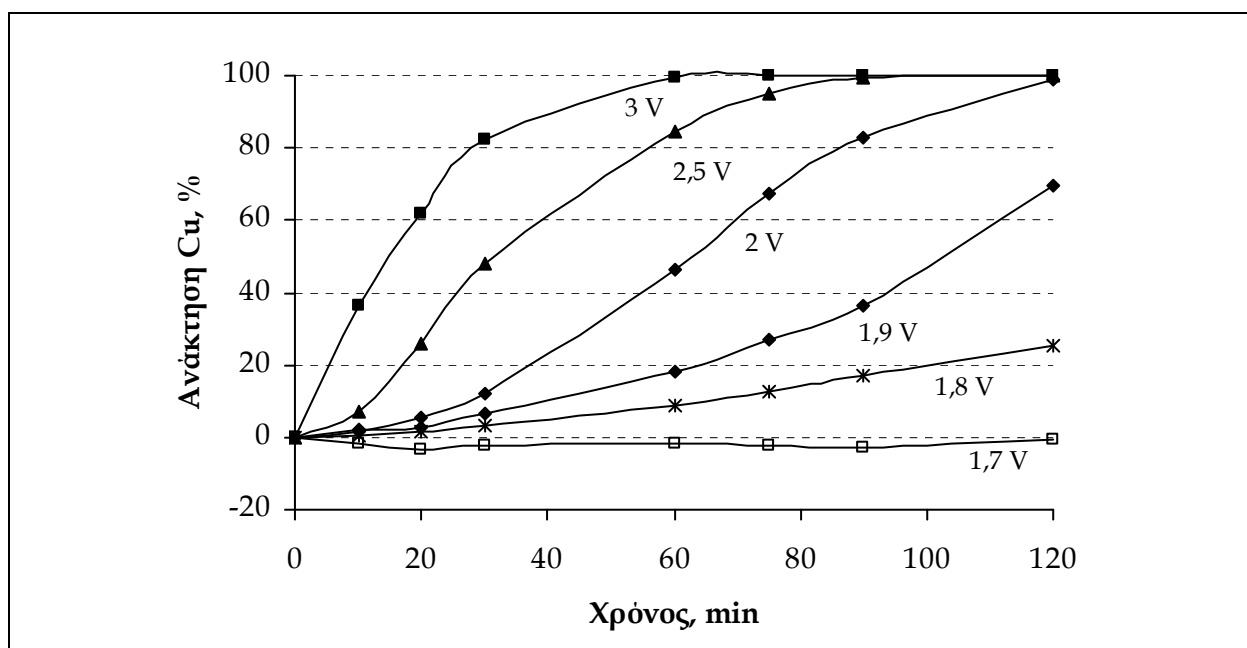
6.3.4.2. Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

6.3.4.2.1. Επίδραση του δυναμικού ηλεκτρόλυσης

Στο Σχήμα 6.7, παρουσιάζεται η ανάκτηση χαλκού (ποσοστό επί τοις εκατό) που σημειώθηκε κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,13 M και αμμωνίας 0,63 M, ως συνάρτηση του χρόνου και του δυναμικού ηλεκτρόλυσης.

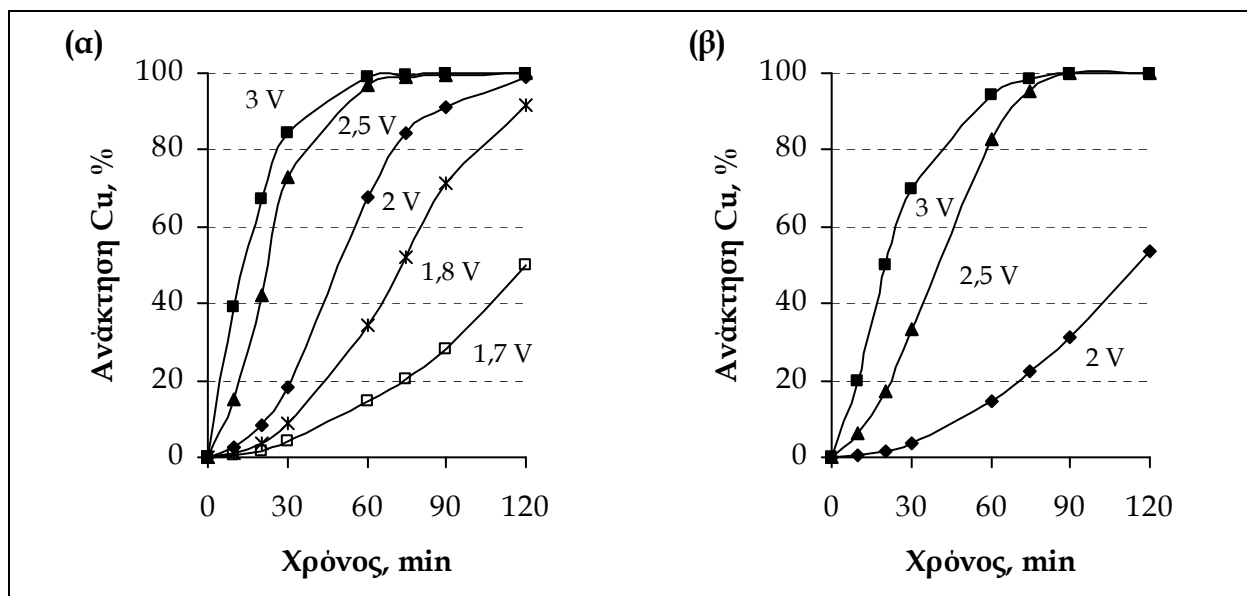
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.7, η ανάκτηση του χαλκού συναρτήσει του χρόνου, ακολουθεί γενικά, χαρακτηριστικές καμπύλες σιγμοειδούς μορφής (*sigmoid-type curves*). Αυτή η μορφή καμπυλών, συνδέεται με την ύπαρξη μιας περιόδου επώασης (*incubation period*) στο αρχικό στάδιο της διεργασίας, η έκταση της οποίας φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από το δυναμικό ηλεκτρόλυσης. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.7, η περίοδος επώασης

ελαττώνεται, καθώς το δυναμικό ηλεκτρόλυσης αυξάνεται από 1,8 V έως 2,5 V, ενώ εξαφανίζεται εντελώς, όταν δυναμικό ηλεκτρόλυσης γίνει ίσο με 3 V. Η εφαρμογή του μικρότερου δυναμικού ηλεκτρόλυσης που μελετήθηκε για το διάλυμα αυτό (1,7 V), δεν οδήγησε σε ανάκτηση μεταλλικού χαλκού. Αντίθετα, στη διάρκεια του αντίστοιχου πειράματος σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα που αποδόθηκε σε οξείδωση του χαλκού της καθόδου, καθώς το δυναμικό του κελιού ήταν τέτοιο ώστε, να εμποδίσει την ανάπτυξη καθοδικού δυναμικού που θα ευνοούσε την αναγωγή του Cu(II) και το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού.



Σχήμα 6.7. Ανάκτηση χαλκού από αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu] = 0,13 M$, ως συνάρτηση του χρόνου και του δυναμικού ηλεκτρόλυσης ($pH = 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ C$).

Γενικά, σε όλα τα αμμωνιακά διαλύματα που μελετήθηκαν, η ανάκτηση του χαλκού συναρτήσει του χρόνου ακολούθησε χαρακτηριστικές καμπύλες σιγμοειδούς μορφής (Σχήμα 6.8), επιβεβαιώνοντας ουσιαστικά ότι, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα ακολουθεί δύο διαδοχικά στάδια. Το αρχικό τμήμα των σιγμοειδών καμπυλών που συνδέεται με την περίοδο επώασης, συνεπάγεται την επικράτηση της αναγωγής του $Cu(NH_3)_4^{2+}$ προς $Cu(NH_3)_2^+$ (Εξίσωση 6.1) στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ το ύστερο τμήμα των ίδιων καμπυλών, αφορά στην επικράτηση της αναγωγής του $Cu(NH_3)_2^+$ προς μεταλλικό χαλκό (Εξίσωση 6.2).



Σχήμα 6.8. Ανάκτηση χαλκού, συναρτήσεως του χρόνου, από αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού (α) 0,06 Μ και (β) 0,3 Μ ($pH \sim 9,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Θεωρώντας ότι, οι πτώσεις τάσης και οι υπερτάσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρολυτικό κελί κατά την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων με την ίδια αρχική συγκέντρωση χαλκού δε μεταβάλλονται ουσιαστικά, το δυναμικό του κελιού εκφράζει πρακτικά, τη διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου και επομένως, η μεταβολή του συνεπάγεται τη μεταβολή των ηλεκτροδιακών δυναμικών. Η αύξηση του δυναμικού του κελιού οδηγεί σε μείωση του καθοδικού δυναμικού (δημιουργία εντονότερων αναγωγικών συνθηκών στην κάθοδο), ευνοώντας την απόθεση μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.2), με συνέπεια τον περιορισμό της περιόδου επώασης που συνδέεται με την αναγωγική αντίδραση της Εξίσωσης (6.1). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η κατανομή δυναμικού στην επιφάνεια της καθόδου είναι ανομοιομορφή, λόγω του σχήματος του ηλεκτροδίου και του τρόπου τροφοδοσίας του με ηλεκτρικό ρεύμα (*single point current feed*) [22-23], είναι δυνατόν, εκτός από τις αντιδράσεις που δίνονται από τις Εξισώσεις (6.1) και (6.2), να συμβεί σε κάποια σημεία της καθόδου οξείδωση του χαλκού (Εξίσωση 6.12), λόγω της δράσης του χημικού είδους $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ που βρίσκεται στο αμμωνιακό διάλυμα (*copper etching*). Ο χαλκός που οξειδώνεται, είτε έχει αποτεθεί ηλεκτρολυτικά στην κάθοδο, είτε προέρχεται από το μέταλλο της καθόδου.

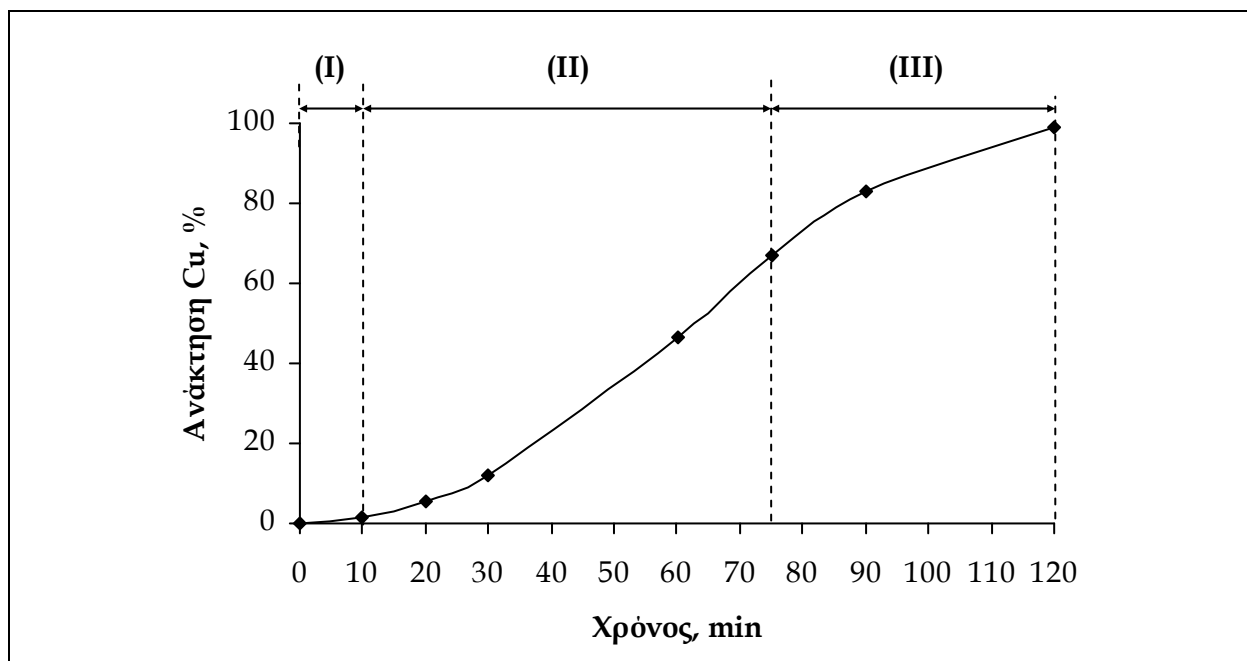


Σύμφωνα με το Σχήμα 6.7, η αντίδραση της οξειδωσης του μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.12), φαίνεται να επικρατεί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με εφαρμογή του χαμηλότερου εξεταζόμενου δυναμικού ηλεκτρόλυσης (1,7 V).

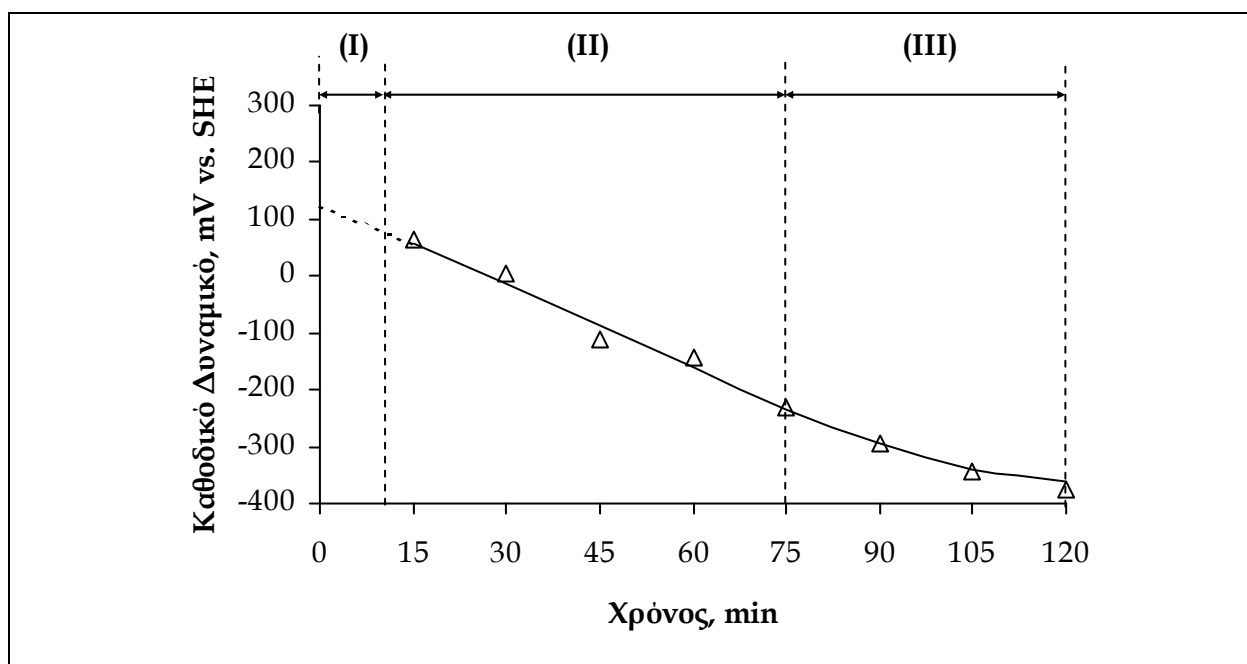
Προκειμένου να αξιολογηθεί καλύτερα το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για τη θεωρητική μελέτη της ανάκτησης του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, ακολουθεί ανάλυση της σιγμοειδούς μορφής των πειραματικών καμπυλών της διεργασίας. Η ανάλυση αυτή συσχετίζει ουσιαστικά, τα πειραματικά αποτελέσματα με τις θεωρητικές προβλέψεις και διαπιστώσεις που προέκυψαν από την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου. Για την ανάλυση, επιλέχθηκε η χαρακτηριστική καμπύλη σιγμοειδούς μορφής που αναφέρεται στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος με συγκέντρωση χαλκού 0,13 M, υπό δυναμικό ηλεκτρόλυσης 2 V (Σχήμα 6.9). Οι πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση, αναφέρονται στο οξειδωαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος, πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και σε μικρή απόσταση από την άνω οριζόντια πλευρά του, όπου απαντάται μεγάλη πυκνότητα ρεύματος [22]. Λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής δυναμικού στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, οι πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού που έγιναν κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος ηλεκτρόλυσης, καθώς επίσης και των υπολοίπων, ήταν ουσιαστικά, απολύτως ενδεικτικές. Στην ανάλυση που ακολουθεί ωστόσο, θεωρήθηκε ότι οι πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού αφορούν σε δυναμικό κατανεμημένο ομοιόμορφα σε ολόκληρη την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9, στην καμπύλη που επιλέχθηκε για ανάλυση, όπως και σε κάθε καμπύλη σιγμοειδούς μορφής, διακρίνονται τρεις χαρακτηριστικές περιοχές. Από αυτές, η περιοχή (I) αναφέρεται στην περίοδο επώασης, η περιοχή (II) στην περίοδο επιτάχυνσης και η περιοχή (III) στην περίοδο επιβράδυνσης της διεργασίας που περιγράφει η καμπύλη. Αναλυτικότερα, στο πείραμα της ηλεκτρόλυσης που επιλέχθηκε να αναλυθεί, οι τρεις αυτές περιοχές έχουν ως εξής:

(α) *Περιοχή (I)*: καλύπτει χρονικό διάστημα 10 min από την έναρξη του πειράματος, στο οποίο το καθοδικό δυναμικό ήταν θετικότερο από +60 mV vs. SHE, βάσει των πειραματικών μετρήσεων (Σχήμα 6.10).



Σχήμα 6.9. Χαρακτηριστικές περιοχές σιγμοειδούς καμπόλης ($[Cu] = 0,13 \text{ M}$, $V = 2 \text{ V}$, $pH = 9,5$ και $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).



Σχήμα 6.10. Πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού, ως συνάρτηση του χρόνου, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $0,13 \text{ M}$, υπό δυναμικό κελιού $V = 2 \text{ V}$ ($pH = 9,5$ και $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος (Σχήμα 6.4), στην περιοχή (I) επικρατεί το χημικό είδος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, ενώ ευνοείται η αναγωγή του προς

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (Εξίσωση 6.1). Επομένως, στην περιοχή (I) δεν αναμένεται να αποθεθεί μεταλλικός χαλκός στην κάθοδο του κελιού (Εξίσωση 6.2). Ωστόσο, σε αυτή την περιοχή, ανακτήθηκε 1,75% περίπου, του χαλκού από το διάλυμα, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό, αποδίδεται στην ανομοιόμορφη κατανομή του καθοδικού δυναμικού που είναι δυνατόν, να ευνοήσει τη διεξαγωγή των αντιδράσεων των Εξισώσεων (6.2) και (6.12) σε κάποια σημεία της καθόδου. Πρακτικά, η ανάκτηση χαλκού που σημειώθηκε στην περιοχή (I) είναι ασήμαντη και αποδίδεται σε φαινόμενα που ευνοούνται τοπικά, στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, της αναγωγής του $\text{Cu}(\text{I})$ σε $\text{Cu}(0)$, έναντι της οξειδωσης του χαλκού της καθόδου (Εξίσωση 6.12).

(β) *Περιοχή (II)*: αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα 10 - 75 min, το πέρασ του οποίου ταυτίζεται σχεδόν, με το σημείο καμψής της σιγμοειδούς καμπύλης. Στο διάστημα αυτό, το καθοδικό δυναμικό μειώνεται γραμμικά με το χρόνο (Σχήμα 6.10) από +60 μέχρι -240 mV vs. SHE, περίπου. Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο (Σχήμα 6.4), σε αυτές τις τιμές καθοδικού δυναμικού ευνοείται ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.2). Η πρόβλεψη αυτή του μοντέλου επιβεβαιώθηκε πειραματικά, καθώς στο χρονικό διάστημα μεταξύ 10 και 75 min ανακτήθηκε 75% σχεδόν, του χαλκού του διαλύματος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9, ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού στην περιοχή (II) αυξάνεται συνεχώς. Παρ' όλα αυτά, στο αρχικό τμήμα της περιοχής (II) που αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα από 10 έως 30 min, η καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.2) φαίνεται να περιορίζεται από τις αντιδράσεις της αναγωγής του $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (Εξίσωση 6.1) και της οξειδωσης του μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.12), οι οποίες συμβαίνουν στην κάθοδο του κελιού δευτερευόντως, με συνεχώς μειούμενη τάση. Στο τμήμα που ακολουθεί, μεταξύ 30 και 75 min, οποιαδήποτε δευτερεύουσα αντίδραση φαίνεται να έχει εξαιρεθεί, καθώς ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού μεγιστοποιείται (~ 0,1 g/min), οδηγώντας σε μαζική απόθεση μεταλλικού χαλκού στην κάθοδο του κελιού (~ 55%). Οι τιμές καθοδικού δυναμικού στην περιοχή (II) συνεπάγονται την πλήρη αναγωγή του $\text{Cu}(\text{II})$ σε $\text{Cu}(\text{I})$ (Εξίσωση 6.1) έτσι ώστε, στον κύριο όγκο του διαλύματος, αλλά και πλησίον της καθόδου, να απαντάται μόνο το χημικό είδος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Όπως έχει τονιστεί στην Ενότητα 6.3.3, το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα είναι ικανό να προβλέψει τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που είναι θερμοδυναμικά δυνατόν να λάβουν χώρα στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, σε συγκεκριμένες συνθήκες, αλλά όχι την ταχύτητα με την οποία αυτές θα συμβούν. Η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που οδηγούν σε καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, μελετάται πειραματικά, στο Κεφάλαιο 8 της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Γενικά, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3 της διδακτορικής διατριβής (Ενότητα 3.3.3), η ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στο οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιακή αντίδραση, κατά έναν συντελεστή αναλογίας που καλείται σταθερά της ταχύτητας (*rate constant*) (Εξίσωση 6.13) [21,24]. Ειδικότερα, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης δεν καθορίζεται από μεταφορά μάζας τότε, η συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (C_O^s) είναι ίση με αυτήν, στον κύριο όγκο του διαλύματος (C_O^∞) [21].

$$v = k C_O^s \quad (6.13)$$

όπου, k : η σταθερά της ταχύτητας και C_O^s : η συγκέντρωση των χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στις ετερογενείς αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης εξαρτάται από το δυναμικό πλησίον της επιφάνειας, το οποίο καθορίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων και συνεπώς, από το ηλεκτροδιακό δυναμικό [21]. Στην περίπτωση μιας ετερογενούς, καθοδικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όπως είναι η καθοδική απόθεση του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα, η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση [21]:

$$k = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha_C n F}{RT} (E - E^0)\right) \quad (6.14)$$

όπου, k^0 : η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης υπό ηλεκτροδιακό δυναμικό $E = 0$ V, ως προς το θεωρούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς, E : το καθοδικό δυναμικό, E^0 : το

κανονικό δυναμικό της αντίδρασης, ως προς το θεωρούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς και α_c : ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου στην κάθοδο του κελιού.

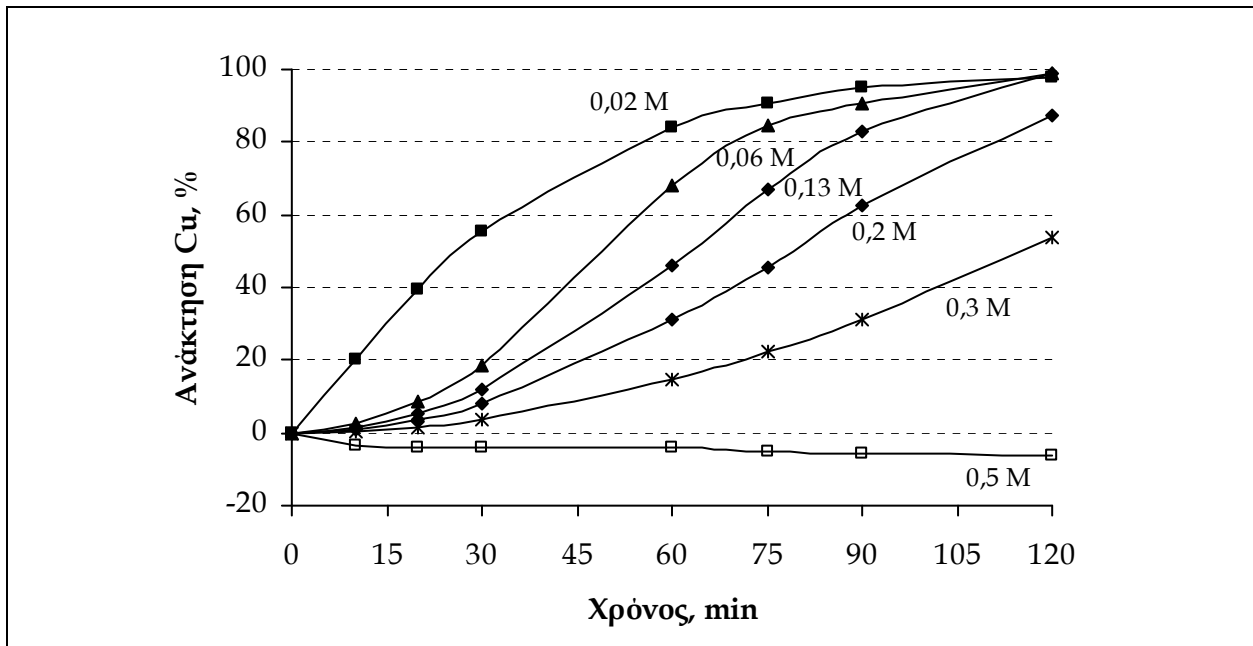
Πρακτικά λοιπόν, η ταχύτητα απόθεσης του μεταλλικού χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα στην κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού εξαρτάται από δύο, εξίσου σημαντικούς, παράγοντες, το καθοδικό δυναμικό και τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Οι ίδιοι παράγοντες άλλωστε, είχαν θεωρηθεί κρίσιμοι και κατά την επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου του συστήματος του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα στην Ενότητα 6.3.3 που προηγήθηκε. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.10, η μείωση του καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου στην περιοχή (II), ήταν απότομη και σχεδόν γραμμική, μέχρι την τιμή -240 mV vs. SHE περίπου, η οποία ευνοεί τη μαζική απόθεση μεταλλικού χαλκού στην κάθοδο του κελιού, με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο. Καθώς η ταχύτητα μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με το ηλεκτροδιακό δυναμικό (Εξισώσεις 6.13 και 6.14), καθίσταται φανερό ότι, το καθοδικό δυναμικό στην περιοχή (II) αποτελεί τον κρίσιμότερο παράγοντα της ταχύτητας απόθεσης του μεταλλικού χαλκού στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, στο χρονικό διάστημα διάστημα που έπεται της περιοχής (II) και ταυτίζεται με την περιοχή (III) στο Σχήμα 6.9, η μεταβολή του καθοδικού δυναμικού ήταν μικρότερη, καθώς κυμάνθηκε από -230 έως -370 mV vs. SHE , περίπου (Σχήμα 6.10). Σε αυτό το διάστημα φαίνεται ότι, η συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ στο διάλυμα αποτελεί τον πλέον κρίσιμο παράγοντα της ταχύτητας της διεργασίας.

(γ) *Περιοχή (III)*: αφορά στο τελευταίο τμήμα της σιγμοειδούς καμπύλης της ανάκτησης του χαλκού συναρτήσει του χρόνου, μεταξύ περίπου, 75 και 120 min, όπου οι τιμές καθοδικού δυναμικού που ελήφθησαν πειραματικά, ήταν αρνητικότερες από -240 mV vs. SHE (Σχήμα 6.10). Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος (Σχήμα 6.4), στην περιοχή (III) κυριαρχεί ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 6.2). Ωστόσο, στο χρονικό διάστημα μεταξύ 75 και 120 min, παρατηρείται μείωση του ρυθμού ανάκτησης χαλκού (Σχήμα 6.9) που οφείλεται στη ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα και συνεπώς, των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ στην περιοχή της καθόδου (Εξίσωση

6.13). Ο χαλκός που ανακτήθηκε στην περιοχή (III), αντιστοιχεί στο 23% περίπου, του χαλκού που βρισκόταν αρχικά στο διάλυμα.

6.3.4.2.2. Επίδραση της συγκέντρωσης χαλκού

Στο Σχήμα 6.11, παρουσιάζεται η ανάκτηση του χαλκού που σημειώθηκε κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού, υπό την εφαρμογή σταθερού δυναμικού ηλεκτρόλυσης (2 V), συναρτήσει του χρόνου.

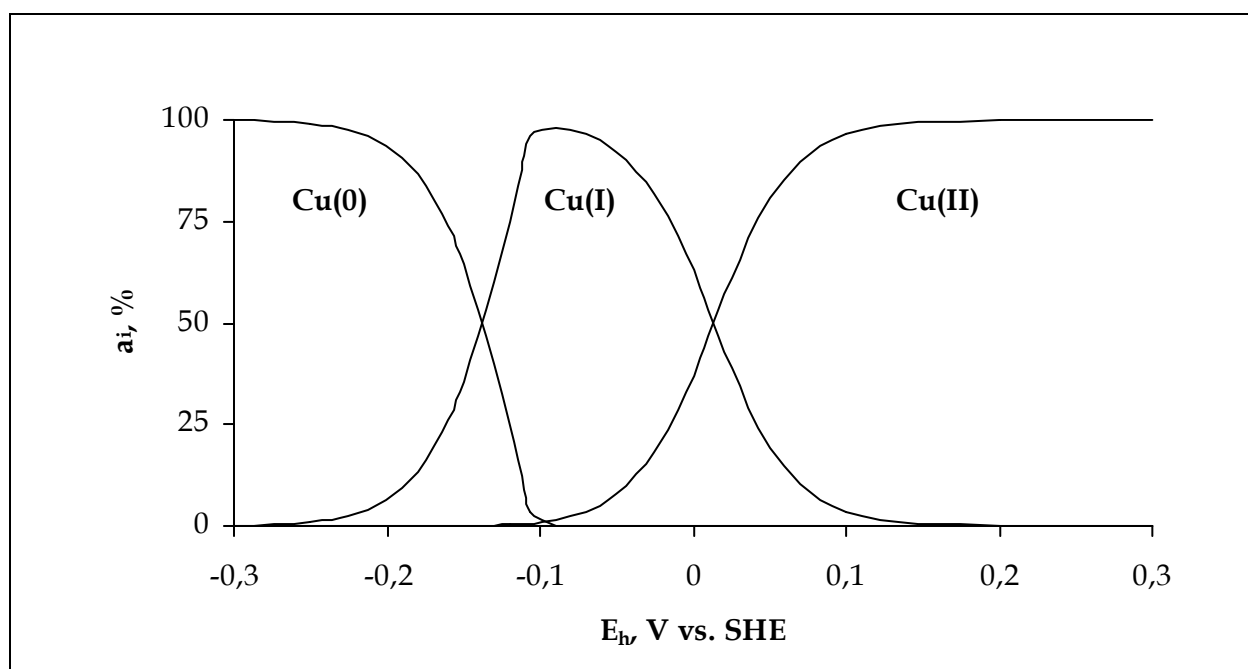


Σχήμα 6.11. Ανάκτηση χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, υπό την εφαρμογή δυναμικού ηλεκτρόλυσης 2 V ($pH = 9,5$, $T = 25$ °C).

Σύμφωνα με το Σχήμα 6.11, η ανάκτηση του χαλκού συναρτήσει του χρόνου ακολουθεί καμπύλες σιγμοειδούς μορφής γενικά, επιβεβαιώνοντας το μηχανισμό των δύο σταδίων της διεργασίας, όπως ήδη επισημάνθηκε. Εξαιρεση αποτελεί η καμπύλη που αναφέρεται στα πειραματικά αποτελέσματα της ηλεκτρόλυσης του διαλύματος με την υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού που μελετήθηκε (0,5 M), υπό την εφαρμογή δυναμικού 2 V στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η ηλεκτρόλυση αυτού του διαλύματος δεν οδήγησε σε ανάκτηση μεταλλικού χαλκού. Αντίθετα, από την έναρξη κιάλας του αντίστοιχου πειράματος, σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, η οποία αποδόθηκε σε οξείδωση του χαλκού της καθόδου (Εξίσωση 6.12) που θεωρείται ότι έλαβε χώρα σε

μικρή έκταση, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, λόγω ανομοιόμορφης κατανομής δυναμικού στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το καθοδικό δυναμικό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος ήταν θετικό, ευνοώντας την αναγωγή του Cu(II) προς Cu(I), σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος (Σχήμα 6.4).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.11, υπό τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν σε αυτή τη μελέτη, η περίοδος επώασης των σιγμοειδών καμπυλών της ανάκτησης του χαλκού συναρτήσει του χρόνου ελαττώνεται, καθώς η αρχική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα μειώνεται από 0,3 M σε 0,06 M και εξαλείφεται, όταν η αρχική συγκέντρωση χαλκού γίνει ίση με 0,02 M. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,3 M, το καθοδικό δυναμικό στο αρχικό χρονικό διάστημα, μεταξύ 0 min και 20 min, ήταν θετικό, καθιστώντας ανέφικτη την ανάκτηση του χαλκού με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος (Σχήμα 6.12), καθώς αυτές οι έντονα οξειδωτικές συνθήκες καθοδικού δυναμικού συνεπάγονται την κυριαρχία των αμινοσύνπλοκων ιόντων του Cu(II) στο διάλυμα. Ωστόσο, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 6.11), σε αυτό το χρονικό διάστημα ανακτήθηκε 1,75 % περίπου, του εν διαλύσει χαλκού.



Σχήμα 6.12. Κατανομή των χημικών ειδών του χαλκού, συναρτήσει του δυναμικού, σε αμμωνιακό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,3 M, σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος ($pH = 9,5$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Λαμβάνοντας υπ' όψιν όσα έχουν προαναφερθεί, σχετικά με την ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτροδιακού δυναμικού στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, αυτή η πρακτικά ασήμαντη ανάκτηση χαλκού αποδίδεται σε αυξημένη προαγωγή της αντίδρασης μεταξύ των χημικών ειδών $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ και του μεταλλικού χαλκού της καθόδου προς το σχηματισμό των χημικών ειδών $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (Εξίσωση 6.12) που θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε ορισμένα σημεία της καθόδου και της εν συνεχεία αναγωγής των τελευταίων χημικών ειδών προς μεταλλικό χαλκό (Εξίσωση 6.2) που θεωρείται επίσης, ότι ευνοείται σε ορισμένα σημεία της καθόδου. Η ίδια θεώρηση, περί της ανομοιόμορφης κατανομής δυναμικού στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, καθώς επίσης και το γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου ελαττώνεται συνεχώς η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα και επομένως, ευνοείται η ανάκτηση του χαλκού σε θετικότερες τιμές καθοδικού δυναμικού, αιτιολογεί τη σχετικά υψηλή συνολική ανάκτηση χαλκού (~ 54 %) που σημειώθηκε κατά την ηλεκτρόλυση αυτού του διαλύματος (0,3 M), παρόλο που σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, το καθοδικό δυναμικό ήταν θετικότερο από -100 mV vs. SHE, μέχρι το πέρας του πειράματος και συνεπώς, δεν ευνοούσε το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού (Σχήμα 6.12).

Κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,06 M, το χρονικό διάστημα, στο οποίο κυριαρχεί η αναγωγή του Cu(II) σε Cu(I) (περίοδος επώασης της σιγμοειδούς καμπύλης), είναι περίπου, 10 min από την έναρξη του πειράματος (Σχήμα 6.11). Σε αυτό το χρονικό διάστημα, το καθοδικό δυναμικό ήταν θετικό (με βάση τις πειραματικές μετρήσεις) και η ανάκτηση χαλκού που σημειώθηκε ήταν ασήμαντη (~1%), όπως προβλέπεται άλλωστε, σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος. Στα επόμενα 10 min (συνολικά 20 min από την έναρξη του πειράματος), το καθοδικό δυναμικό ήταν αρνητικότερο από -70 mV vs. SHE, επιτρέποντας το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο, ενώ η συνεχής μείωση του καθοδικού δυναμικού που ακολούθησε, σε συνδυασμό με τη συνεχή μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, ευνόησαν τη μαζική ανάκτηση μεταλλικού χαλκού, μετά την πάροδο των πρώτων 30 min. Στο χρονικό διάστημα μεταξύ 30 και 60 min, ανακτήθηκε περισσότερο από 50% του χαλκού του διαλύματος, ενώ με το πέρας του πειράματος, η ανάκτηση του χαλκού ήταν 98%, περίπου.

Όσον αφορά στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,02 M, από την έναρξη μέχρι το πέρας του αντίστοιχου πειράματος το καθοδικό δυναμικό ήταν μικρότερο από -200 mV vs. SHE, ευνοώντας την ανάκτηση του χαλκού σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο, καθώς υπό αυτές τις έντονες αναγωγικές συνθήκες καθοδικού δυναμικού ευνοείται η αντίδραση αναγωγής του Cu(I) Cu(0). Ωστόσο, σύμφωνα με την Εξίσωση (6.13) και καθώς το καθοδικό δυναμικό ήταν εξαιρετικά αρνητικό για να επηρεάσει ουσιωδώς την ταχύτητα της αναγωγικής αντίδρασης σχηματισμού του μεταλλικού χαλκού, η συνεχής μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού επιβράδυνε την ταχύτητα της αντίδρασης, όπως άλλωστε φαίνεται και από το σχήμα της αντίστοιχης πειραματικής καμπύλης (Σχήμα 6.11). Κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 min του πειράματος σημειώθηκε ανάκτηση χαλκού 55% περίπου, ενώ μετά το πέρας των πρώτων 75 min, τα ποσοστά ανάκτησης χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση αυτού του διαλύματος φαίνεται να μη διαφέρουν ουσιαστικά από αυτά του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 0,06 M.

6.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Τα διαγράμματα οξειδωαναγωγικού δυναμικού (διαγράμματα Latimer και Frost) του συστήματος Cu(II)/Cu(I)/Cu(0) που αναπτύχθηκαν θεωρητικά, σε διαλύματα 1 M NH₃ και 1 M H₂SO₄, αποκάλυψαν διαφορετική συμπεριφορά του συστήματος στα αλκαλικά και όξινα, αντίστοιχα, υδατικά διαλύματα. Στα αλκαλικά αμμωνιακά διαλύματα, ο χαλκός είναι σταθερός στην οξειδωτική βαθμίδα (I), αντίθετα με τα όξινα διαλύματα, στα οποία ο χαλκός στην ίδια οξειδωτική βαθμίδα, παρουσιάζεται εξαιρετικά ασταθής.

Στα αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού, ευνοείται η αναγωγή των αμινοσυμπλόκων ιόντων του χαλκού Cu(II), Cu(NH₃)_n²⁺, όπου n = 4...5, προς το αμινοσύμπλοκο ιόν του χαλκού Cu(I), Cu(NH₃)₂⁺, καθώς επίσης και η οξείδωση του μεταλλικού χαλκού προς αυτά τα χημικά είδη. Ωστόσο, η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της αναγωγής του ιόντος Cu(NH₃)_n²⁺ προς το ιόν Cu(NH₃)₂⁺ είναι ιδιαίτερα μικρή, καθιστώντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης προς την αντίθετη κατεύθυνση πιθανή, στην περίπτωση που μεταβληθούν οι συνθήκες ισορροπίας του συστήματος. Λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζει το χημικό είδος Cu(NH₃)₂⁺ στα αμμωνιακά διαλύματα, θεωρείται ότι η αναγωγή των αμινοσυμπλόκων ιόντων του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό ακολουθεί έναν μηχανισμό δύο σταδίων, στο πρώτο από τα οποία συμβαίνει αναγωγή του χαλκού Cu(II) προς χαλκό Cu(I), ο οποίος ανάγεται προς μεταλλικό χαλκό, στο δεύτερο στάδιο.

Καθώς η αυθόρμητη αναγωγή των αμινοσυμπλόκων ιόντων Cu(NH₃)_n²⁺ (n = 4...5), προς μεταλλικό χαλκό δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα αμμωνιακά διαλύματα προϋποθέτει την ανάπτυξη κατάλληλων αναγωγικών συνθηκών στην περιοχή της καθόδου, οι οποίες καθορίζονται ουσιαστικά από τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη, τη συγκέντρωση χαλκού, το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, αναπτύχθηκε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο για το σύστημα του χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα, με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα του Κεφαλαίου 5 της διδακτορικής διατριβής, το οποίο επέτρεψε τη θεωρητική μελέτη της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του

χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα. Η αξιοπιστία του μοντέλου αποτιμήθηκε πειραματικά, μέσω μιά σειρά ηλεκτρολύσεων πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού που έλαβαν χώρα σε κελί επίπεδων, παράλληλων ηλεκτροδίων εργαστηριακής κλίμακας, υπό την εφαρμογή σταθερού δυναμικού ηλεκτρόλυσης.

Η επίλυση του θερμοδυναμικού μοντέλου επιβεβαίωσε το μηχανισμό των δύο σταδίων που θεωρείται ότι ακολουθείται κατά την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα. Σύμφωνα με τη θεωρητική μελέτη της ανάκτησης του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, το καθοδικό δυναμικό, στο οποίο ευνοείται θερμοδυναμικά ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού, εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Όσο πυκνότερο είναι ένα αμμωνιακό διάλυμα, τόσο αναγωγικότερο είναι το καθοδικό δυναμικό που απαιτείται για την απόθεση μεταλλικού χαλκού και επομένως, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του δυναμικού (ή της πυκνότητας ρεύματος) που θα πρέπει να εφαρμοστεί στα ηλεκτρόδια του κελιού.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτρολύσεων των αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού, η ανάκτηση του χαλκού συναρτήσκει του χρόνου ακολουθεί καμπύλες σιγμοειδούς μορφής, ως συνέπεια του μηχανισμού των δύο σταδίων της διεργασίας. Η χαρακτηριστική αυτή μορφή καμπυλών παρουσιάζει μιά αρχική περίοδο επώασης, μιά ύστερη περίοδο επιτάχυνσης και μιά τελική περίοδο επιβράδυνσης του φαινομένου. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού, η περίοδος επώασης των σιγμοειδών καμπυλών συνδέεται με την αναγωγή του χημικού είδους $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n = 4..5$) προς το αμινοσύμπλοκο ιόν $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ και μειώνεται ουσιαστικά, με τη μείωση του καθοδικού δυναμικού του κελιού (αύξηση του δυναμικού ηλεκτρόλυσης) ή/και τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα. Η περίοδος επιτάχυνσης της ανάκτησης του χαλκού που ακολουθεί πάντοτε την περίοδο επώασης, χαρακτηρίζεται από την αναγωγή του ιόντος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ προς μεταλλικό χαλκό, η ταχύτητα της οποίας μειώνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, οδηγώντας στην τελευταία περίοδο της επιβράδυνσης του φαινομένου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] E. Mattsson (1961). Stress corrosion in brass considered against the background of potential/pH diagrams. *Electrochimica Acta* 3, 279-291.
- [2] R. Bartonicek & M. Lukasovska (1969). A potential pH diagram for the system Cu-NH₃-Cl-H₂O. *Corrosion Science* 9, 35-42.
- [3] T. P. Hoar & G. P. Rothwell (1970). The potential/pH diagram for copper-water-ammonia system: its significance in stress-corrosion cracking of brass in ammoniacal solutions. *Electrochimica Acta* 15, 1037-1045.
- [4] D. Tromans (1997). Copper and zinc equilibria in concentrated ammonia solutions: relevance to stress corrosion cracking of alpha-brass. *Corrosion Science* 39 (7), 1307-1319.
- [5] J. Sedzimir & M. Bujanska (1978). Kinetics of leaching of copper metal in copper(II)-ammonium sulphate solutions as determined by the rotating disc method. *Hydrometallurgy* 3, 233-248.
- [6] C. Nila & I. Gonzalez (1996). The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 401, 171-182.
- [7] A. Ramos, M. M. Hernadez & I. Gonzalez (2001). Influence of chloride and nitrate ions on copper electrodepositions in ammonia media. *Journal of Electrochemical Society* 148, 315-321.
- [8] J. Vazquez-Arenas, R. Cruz & L. H. Mendoza-Huizar (2006). The role of temperature in copper electrocrystallization in ammonia-chloride solutions. *Electrochimica Acta* 52, 892-903.
- [9] R. Luo (1987). Overall equilibrium diagrams for hydrometallurgical systems: copper-ammonia-water system. *Hydrometallurgy* 17, 177-199.
- [10] C. Nila & I. Gonzalez (1996). Thermodynamics of Cu-H₂SO₄-Cl-H₂O and Cu-NH₄Cl-H₂O based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams. *Hydrometallurgy* 42, 63-82.
- [11] A. Darchen, R. Drissi-Daoudi & A. Irzho (1997). Electrochemical investigations of copper etching by Cu(NH₃)₄Cl₂ in ammoniacal solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 27, 448-454.
- [12] D. Grujicic & B. Pesic (2005). Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodepositions from ammoniacal solutions on vitreous carbon. *Electrochimica Acta* 50 (22), 4426-4443.
- [13] V. Srinivasan & R. S. Subrahmanya (1971). Polarographic and redox potential studies on copper(I) and copper(II) and their complexes. Part I. Copper (I and II) - ammonia and methylamine complexes. *Journal of Electrochemical Society* 31 (1), 233-244.
- [14] H. A. Laitinen & W. J. Suscasly (1958). Effect of adsorbed films on kinetics of electrode reactions. *Journal of American Chemical Society* 80(11), 2623-2628.

- [15] O. R. Brown & M. J. Wilmott (1985). A kinetic study of the $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{\text{II}} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{\text{I}}$ redox couple at carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 191, 191-199.
- [16] L. Graham, C. Steinbruchel & D. J. Duquette (2002). Nucleation and growth of electrochemically deposited copper on TiN and copper from a Cu-NH₃ bath. *Journal of Electroanalytical Society* 149 (8), C390-C395.
- [17] J. D. Lee (1991). *Concise Inorganic Chemistry*, 4th edition, Chapman & Hall, London, Chapter 27, 816 - 834.
- [18] L. Ciavatta, D. Ferri & R. Palombari (1980). On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 42, 593-598.
- [19] Y. Zhang, Z. Cao, X. Yang & G. Yao (1998). The solubility of poorly soluble electrolytes in complex solutions, *Hydrometallurgy* 50, 103-110.
- [20] J. N. Bulter (1998). *Ionic equilibrium - Solubility and pH calculations*. John Wiley & Sons Inc. New York.
- [21] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 2: Electrochemical Engineering, 60-172.
- [22] F. Goodridge & K. Scott (1995). *Electrochemical Process Engineering*. Plenum Press, New York and London, Chapter 5: Electrolytic reactor design, selection and scale-up, 177-244.
- [23] J. Sedzimir & B. Kustowska (1980). Cathodic deposition of copper from copper(II)-ammine sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 6, 171-183.
- [24] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). *Electrochemical Methods - Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 3: Kinetics of electrode reactions, 86-118.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ I. ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

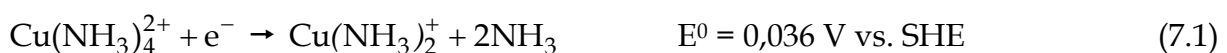
«Αρμονία αφανής, φανερός κρείττων»

Ηράκλειτος

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα είναι σήμερα εξαιρετικά περιορισμένη, μολονότι η χρήση των διαλυμάτων αυτών στην υδρομεταλλουργική κατεργασία μεταλλευμάτων του χαλκού αποτέλεσε μια σπουδαία καινοτομία, από τα μέσα περίπου, του 19^{ου} αιώνα. Συνήθως, μετά την κατεργασία του μεταλλεύματος, ο χαλκός λαμβάνεται από τα αμμωνιακά διαλύματα με την πλέον διαδεδομένη τεχνική που συνδιάζει την εξαγωγή με υγρό διαλύτη (ή ιονανταλλάκτη) έτσι ώστε, να μεταφερθούν τα ιόντα του χαλκού σε όξινα, θειικά κυρίως, διαλύματα και την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων αυτών στη συνέχεια, έτσι ώστε τελικά, να ανακτηθεί μεταλλικός χαλκός [1]. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η άμεση εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον, καθώς αυτά τα διαλύματα αποτελούν σπουδαία μέσα εκχύλισης του μεταλλικού χαλκού από διάφορα μεταλλικά απορρίμματα (*scrap*) και από τα απόβλητα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών (*waste electrical and electronic equipment*) [2-3]. Επιπλέον, η ενέργεια που καταναλώνεται για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα αμμωνιακά διαλύματα, σε σύγκριση με αυτήν που καταναλώνεται για την ανάκτηση του μετάλλου από τα όξινα διαλύματα $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως, μπορεί να μειωθεί ουσιαστικά [2,4]. Ειδικότερα, η διερεύνηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα του Cu(I) , οδήγησε σε σημαντική μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά τη διεργασία, καθιστώντας ελκυστική τη χρήση των διαλυμάτων αυτών, ακόμα και κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού [5].

Σύμφωνα με όσα αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα θεωρείται ότι ακολουθεί έναν μηχανισμό αντίδρασης δύο σταδίων που περιγράφονται από τις Εξισώσεις (7.1) και (7.2).



Κατά τον προτεινόμενο μηχανισμό, η Εξίσωση (7.1) συνεπάγεται τη μερική αναγωγή των ιόντων του χαλκού Cu(II) στην επιφάνεια της καθόδου, σε διάφορες ενεργές θέσεις, ενώ η Εξίσωση (7.2) συνδέεται με την επιφανειακή διάχυση των φορτισμένων ιόντων του χαλκού Cu(I) και την πλήρη αναγωγή τους, έτσι ώστε να ενσωματωθούν επιτυχώς, στη μεταλλική δομή που αναπτύσσεται στην καθοδική επιφάνεια. Η ταχύτητα της διεργασίας συνολικά, καθορίζεται από την ταχύτητα της αντίδρασης του δευτέρου (βραδύτερου) σταδίου (Εξίσωση 7.2).

Οι διάφορες ερευνητικές εργασίες που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα, σχετικά με την ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικού χαλκού από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα [2,4,6-9], αναφέρονται κυρίως, στη διεργασία της επιμετάλλωσης, εξετάζοντας ειδικότερα, την επίδραση διαφόρων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην ποιότητα των παραγομένων αποθέσεων. Γενικά, η πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση χαλκού, η θερμοκρασία, το pH, η ταχύτητα ανάδευσης και η χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη αποδεικνύονται κρίσιμες παράμετροι για τη μορφολογία και την ποιότητα των παραγομένων μεταλλικών αποθέσεων, ενώ οι ίδιες παράμετροι επηρεάζουν επίσης, την απόδοση ρεύματος και την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας [4,6]. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της πυκνότητας ρεύματος, όπως επίσης και της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, βελτιώνουν την ποιότητα των καθοδικών αποθέσεων του μεταλλικού χαλκού, οδηγώντας σε ομοιόμορφες, συμπαγείς, συνεκτικές και λαμπερές αποθέσεις [6]. Στην ίδια ποιότητα αποθέσεων χαλκού οδηγεί επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης χαλκού του διαλύματος [6], καθώς επίσης και η ρύθμιση του pH σε μία περιοχή τιμών, πλησίον του 9 [9]. Όσον αφορά στην απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, αυτή επηρεάζεται κυρίως, από την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, την πυκνότητα ρεύματος, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Η μείωση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος αυξάνει την απόδοση ρεύματος, ενώ παράλληλα, μειώνει την κατανάλωση ενέργειας για τη διεργασία [6]. Επίσης θετικά, επιδρούν στην απόδοση ρεύματος της διεργασίας η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και η μείωση της θερμοκρασίας του διαλύματος [6]. Ειδικότερα, η απόδοση ρεύματος αυξάνεται, καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, μέχρι μια τιμή που φαίνεται ότι εξαρτάται από τη συγκέντρωση χαλκού και την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος. Πέραν της τιμής

αυτής, η απόδοση ρεύματος της διεργασίας παραμένει σταθερή σε κάθε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος [6]. Αντίθετα, η κατανάλωση ενέργειας μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αρχικά, ενώ στη συνέχεια, αυξάνεται [6]. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος, στην οποία ελαχιστοποιείται η κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας, μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές, καθώς μειώνονται η ταχύτητα ανάδευσης, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα [6]. Επίσης, η απόδοση της ηλεκτρολυτικής απόθεσης του χαλκού από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα επηρεάζεται άμεσα, από τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη [2,4,8]. Πιο συγκεκριμένα, η ανάκτηση του χαλκού από χλωριούχα αμμωνιακά διαλύματα παρουσιάζει αυξημένη απόδοση ρεύματος και παράλληλα, μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, σε σύγκριση με τα θειικά και τα νιτρικά αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού. Ειδικότερα, η χρήση των τελευταίων κατά την καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού, οδηγεί σε ιδιαίτερα χαμηλή απόδοση ρεύματος που αποδίδεται στην παράλληλη αναγωγή των νιτρικών ιόντων [4] ή/και στην αντίδρασή τους με τον χαλκό που αποτίθεται στην κάθοδο [8].

Γενικά, οι απώλειες ρεύματος και ενέργειας που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση / ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα αποδίδονται πρωτίστως, στην αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) προς εκείνα, του Cu(I) [2,5-6], η οποία λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την Εξίσωση (7.1), πριν από το σχηματισμό του μεταλλικού χαλκού. Οι απώλειες αυτές είναι σημαντικές, αν ληφθεί υπόψη ότι, οι ενεργειακές απαιτήσεις της ηλεκτραπόθεσης του χαλκού αυξάνονται κατά 25% σχεδόν [6], όταν χρησιμοποιούνται αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού, αντί των συμβατικών όξινων διαλυμάτων χαλκού - θειικού οξέος και φαίνεται ότι αποτελούν μάλλον, τη βασικότερη αιτία για την περιορισμένη εφαρμογή των αμμωνιακών διαλυμάτων στη συγκεκριμένη διεργασία. Ωστόσο, σύμφωνα με σχετικές ερευνητικές εργασίες [4-5,10-11], η χρήση αμμωνιακών διαλυμάτων μονοσθενούς χαλκού Cu(I) κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μείωση του ρεύματος που απαιτείται και της ενέργειας που καταναλώνεται κατά 50% - 75% περίπου, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μεγέθη της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από διαλύματα χαλκού - θειικού οξέος.

Το Έβδομο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής αφορά στην πειραματική μελέτη της εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, αλκαλικά,

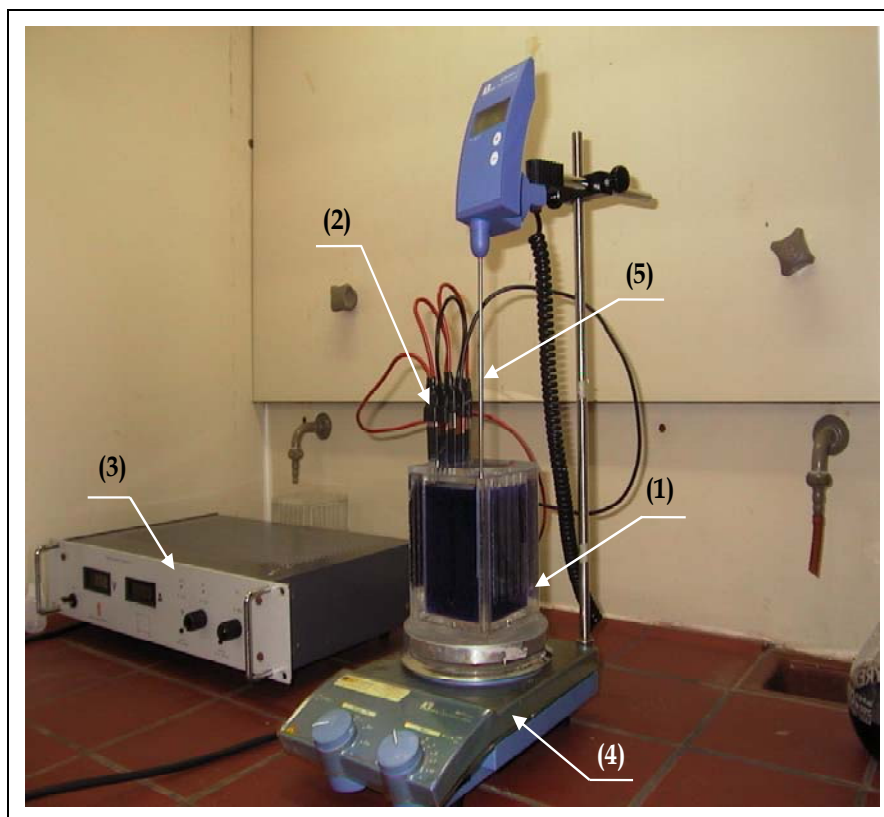
αμμωνιακά διαλύματα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα της διεργασίας της αποχάλκωσης της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων. Για την πειραματική μελέτη της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρολυτικό κελί εργαστηριακής κλίμακας, μη διαχωριζόμενων χώρων και τμηματικής λειτουργίας (*batch operation*), με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από εμπορικά κράματα μετάλλων. Το κελί αυτό, προσομοιάζει τον πλέον απλό ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα (*plate-in-tank cell*) και επιλέγηκε έτσι ώστε, τα συμπεράσματα της μελέτης να έχουν γενικευμένη ισχύ, καθιστώντας την ουσιώδη, ανεξάρτητα από τις ιδιαιτερότητες κατασκευής και λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η πειραματική μελέτη εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα αφορά αναλυτικότερα, στην επίδραση κυρίων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως η γεωμετρία του ηλεκτρολυτικού κελιού, δηλαδή η διάταξη των ηλεκτροδίων του κελιού και η μεταξύ τους απόσταση, η ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη (ταχύτητα ροής του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί), η πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, στην απόδοση της διεργασίας. Για την αποτίμηση της απόδοσης της διεργασίας, θεωρήθηκαν ως κριτήρια ελέγχου, το κλάσμα ανάκτησης χαλκού, η απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και η κατανάλωση ειδικής ενέργειας.

7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

7.2.1. Υλικά και πειραματική διάταξη

Όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν με συνθετικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, με χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας και απιονισμένο νερό. Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια (MERCK): πεντα-ένυδρος θειικός χαλκός, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, δι-ένυδρος χλωριούχος χαλκός, $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, χλωριούχο αμμώνιο, NH_4Cl , θειικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25% κ.β. Για την παρασκευή κάθε διαλύματος, προζυγισμένες ποσότητες των στερεών αντιδραστηρίων διαλύονταν σε απιονισμένο νερό που περιείχε συγκεκριμένο όγκο υδατικού διαλύματος αμμωνίας, έτσι ώστε να επιτευχθούν στο τελικό διάλυμα, οι επιθυμητές συγκεντρώσεις χαλκού, χλωριόντων, θεικών ιόντων και αμμωνίας. Μετά την παρασκευή τους, τα διαλύματα φυλάσσονταν σε πλαστικές φιάλες, προς χρήση.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτρολύσεις των αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού, απεικονίζεται στην Εικόνα 7.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 7.1. Διάταξη πειραμάτων ηλεκτρόλυσης: (1) ηλεκτρολυτικό κελί, (2) ηλεκτρόδια, (3) εξωτερική πηγή ρεύματος, (4) συσκευή ανάδευσης και (5) θερμοστοιχείο.

Τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού κελιού, καθώς επίσης και των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται αναλυτικά, στην Ενότητα 6.3 του Κεφαλαίου 6 της διδακτορικής διατριβής. Για την τροφοδοσία του ηλεκτρολυτικού κελιού με ηλεκτρικό ρεύμα, χρησιμοποιήθηκε εξωτερική πηγή εργαστηριακής κλίμακας (Delta Elektronika), με δυνατότητα να εφαρμόζει στα ηλεκτρόδια του κελιού συνεχές ρεύμα (DC) σταθερού δυναμικού (0-5 V) ή σταθερής έντασης (0-40 A). Για την ανάδευση των διαλυμάτων στη διάρκεια των ηλεκτρολύσεων, χρησιμοποιήθηκε συσκευή μαγνητικής ανάδευσης (IKA Labortechnik RTC basic), ενώ για τη μέτρηση της θερμοκρασίας τους, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο θερμοστοιχείο (IKA Labortechnik, ETS-D4 fuzzy). Το δυναμικό υδρογόνου (pH) και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των διαλυμάτων (E_h), μετρήθηκαν, όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο, με ηλεκτρόδια υδρογόνου (6.0235.200 Metrohm) και αργύρου - χλωριούχου αργύρου (6.0451.100 Metrohm, 3M KCl), αντίστοιχα. Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό αγωγιμόμετρο (WTW, Conductivity Meter, LF 95).

7.2.2. Μεθοδολογία διεξαγωγής των πειραμάτων - Μετρήσεις και αναλύσεις

Η μελέτη της επίδρασης των βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ανάκτησης του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα περιλαμβάνει τέσσερις σειρές ασυνεχών (*batch*) πειραμάτων ηλεκτρόλυσης. Όλα τα πειράματα, έγιναν υπό συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος (*galvanostatic mode*), ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν αφορούν στη *διάταξη* των ηλεκτροδίων και στη *μεταξύ τους απόσταση*, στην *ταχύτητα ανάδευσης* του διαλύματος, στην *πυκνότητα ρεύματος* της ηλεκτρόλυσης και στη *συγκέντρωση του χαλκού* στο διάλυμα.

Σε κάθε πείραμα, όγκος διαλύματος 350 mL εισερχόταν στο ηλεκτρολυτικό κελί που ήταν τοποθετημένο σε εργαστηριακή συσκευή μαγνητικής ανάδευσης, εξασφαλίζοντας τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος με μαγνητικό αναδευτήρα, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στη συνέχεια, τοποθετούνταν στο ηλεκτρολυτικό κελί εναλλάξ, τα ηλεκτρόδια της ανόδου (ή των ανόδων) και της καθόδου. Τα ηλεκτρόδια του κελιού συνδέονταν μέσω ηλεκτρονικών αγωγών με την εξωτερική πηγή ρεύματος που παρείχε στο κύκλωμα σταθερό ρεύμα, προκαθορισμένης τιμής έντασης, ενώ οι άνοδοι, όπου

χρειάστηκε, συνδέονταν επιπλέον μεταξύ τους σε σειρά (*monopolar mode*) [12]. Στο διάλυμα βυθιζόταν επίσης, θερμομέτρο που ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό όργανο ένδειξης της θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια ορισμένων πειραμάτων, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, ως συνέπεια της θερμότητας που αναπτύχθηκε στο κελί, λόγω του φαινομένου Joule. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της θερμοκρασίας του διαλύματος στην απόδοση της ηλεκτρόλυσης δεν ελήφθηκε υπ' όψιν κατά τη μελέτη των παραμέτρων της διεργασίας. Η έναρξη κάθε πειράματος ($t = 0$) σηματοδοτούνταν με την εκκίνηση λειτουργίας της εξωτερικής πηγής ρεύματος, ενώ το πέρας του, ταυτιζόταν με τον αποχρωματισμό του διαλύματος (από έντονο μπλέ που ήταν αρχικά), γεγονός που σήμαινε πρακτικά, ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού κατά 100%, περίπου.

Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, η τιμή του δυναμικού του κελιού αναγραφόταν συνεχώς σε σχετική οθόνη που διέθετε η εξωτερική πηγή ρεύματος. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν μικρά δείγματα διαλύματος, περίπου 1 mL, από τα οποία προσδιοριζόταν η συγκέντρωση ολικού χαλκού στο διάλυμα, σύμφωνα με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (Perkin Elmer 2100). Με βάση τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων αυτών και δεδομένης της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, υπολογιζόταν η ποσότητα του χαλκού που είχε ανακτηθεί από το διάλυμα στα διάφορα χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Οι μετρήσεις των διαφόρων μεγεθών που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I της διδακτορικής διατριβής. Σημειώνεται ότι, κάθε πείραμα επαναλήφθηκε δύο φορές τουλάχιστον, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και επομένως, τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρόν Κεφάλαιο, αφορούν στο μέσο όρο των μετρήσεων των διαφόρων μεγεθών.

7.2.3. Πειραματικές σειρές

Αναλυτικά, οι τέσσερις σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για να μελετηθεί η επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα χαλκού είναι οι εξής:

1. Σειρά I: Μελέτη της διάταξης και της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού

Η πρώτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει τέσσερα πειράματα συνολικά, δύο από τα οποία αφορούν στη μελέτη της επίδρασης της διάταξης των ηλεκτροδίων του κελιού στην απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα και δύο επίσης, στη μελέτη της επίδρασης της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού στην απόδοση της ίδιας διεργασίας. Όλα τα πειράματα αυτής της σειράς έγιναν υπό την εφαρμογή σταθερού ρεύματος ηλεκτρόλυσης, έντασης 10 A και σταθερής ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, 514 rpm, ενώ χρησιμοποιήθηκε συνθετικό υδατικό αμμωνιακό διάλυμα χαλκού με την ακόλουθη χημική σύνθεση: $[Cu^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{Tot} = 2,09 \text{ mol/L}$, $[Cl^-] = 8 \text{ g/L}$ και $[SO_4^{2-}] = 35,75 \text{ g/L}$ που προσομοιάζε τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία. Τα ηλεκτρόδια απείχαν από το κάτω εσωτερικό επίπεδο του κελιού απόσταση 1 cm, ενώ κατά τη μελέτη της διάταξης των ηλεκτροδίων, αυτά απείχαν μεταξύ τους απόσταση 2,5 cm. Οι διατάξεις των ηλεκτροδίων που μελετήθηκαν ήταν (i) A-K και (ii) A-K-A, όπου A: ηλεκτρόδιο ανόδου και K: ηλεκτρόδιο καθόδου, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ ανόδου και καθόδου που εξετάστηκαν ήταν (i) 1,2 cm και (ii) 2,5 cm.

2. Σειρά II: Μελέτη της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος

Η δεύτερη πειραματική σειρά αφορά σε πέντε πειράματα, σε κάθε ένα από τα οποία εφαρμόστηκε στο κελί διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος. Όλα τα πειράματα αυτής της σειράς πραγματοποιήθηκαν με διάταξη ηλεκτροδίων A-K-A και υπό την εφαρμογή σταθερού ρεύματος ηλεκτρόλυσης, έντασης 10 A ($j_c = 1110 \text{ A/m}^2$, καθώς η καθοδική επιφάνεια κελιού ήταν $0,009 \text{ m}^2$). Τα ηλεκτρόδια απείχαν μεταξύ τους απόσταση 1,2 cm και από την κάτω εσωτερική επιφάνεια του κελιού, 1 cm. Το συνθετικό αμμωνιακό διάλυμα χαλκού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά τα πειράματα, είχε τη χημική σύνθεση των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία ($[Cu^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{Tot} = 2,09 \text{ mol/L}$, $[Cl^-] = 8 \text{ g/L}$ και $[SO_4^{2-}] = 35,75 \text{ g/L}$). Οι ταχύτητες ανάδευσης του διαλύματος που εξετάστηκαν ήταν οι ακόλουθες: 514 rpm, 370 rpm, 255 rpm, 123 rpm και 60 rpm.

3. Σειρά III: Μελέτη της καθοδικής πυκνότητας του ρεύματος

Στην τρίτη πειραματική σειρά περιλαμβάνονται πέντε πειράματα που έγιναν με συνθετικό αμμωνιακό διάλυμα χαλκού, με χημική σύνθεση ίδια αυτής των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία ($[\text{Cu}^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[\text{NH}_3]_{\text{Tot}} = 2,09 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-] = 8 \text{ g/L}$ και $[\text{SO}_4^{2-}] = 35,75 \text{ g/L}$). Σε όλα τα πειράματα αυτής της σειράς, χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια σε διάταξη A-K-A, που απείχαν μεταξύ τους απόσταση 1,2 cm και από την κάτω εσωτερική επιφάνεια του κελιού, 1 cm, ενώ η ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη ήταν 123 rpm. Η καθοδική επιφάνεια σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν σταθερή, ίση με $0,009 \text{ m}^2$, ενώ το ρεύμα που εφαρμόστηκε στο κελί έλαβε τις τιμές 15 A, 12,5 A, 10 A, 7,5 A και 5 A, οι οποίες αντιστοιχούν σε τιμές πυκνότητας ρεύματος στο καθοδικό ηλεκτρόδιο (j_c) 1670 A/m^2 , 1390 A/m^2 , 1110 A/m^2 , 830 A/m^2 και 555 A/m^2 .

4. Σειρά IV: Μελέτη της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα

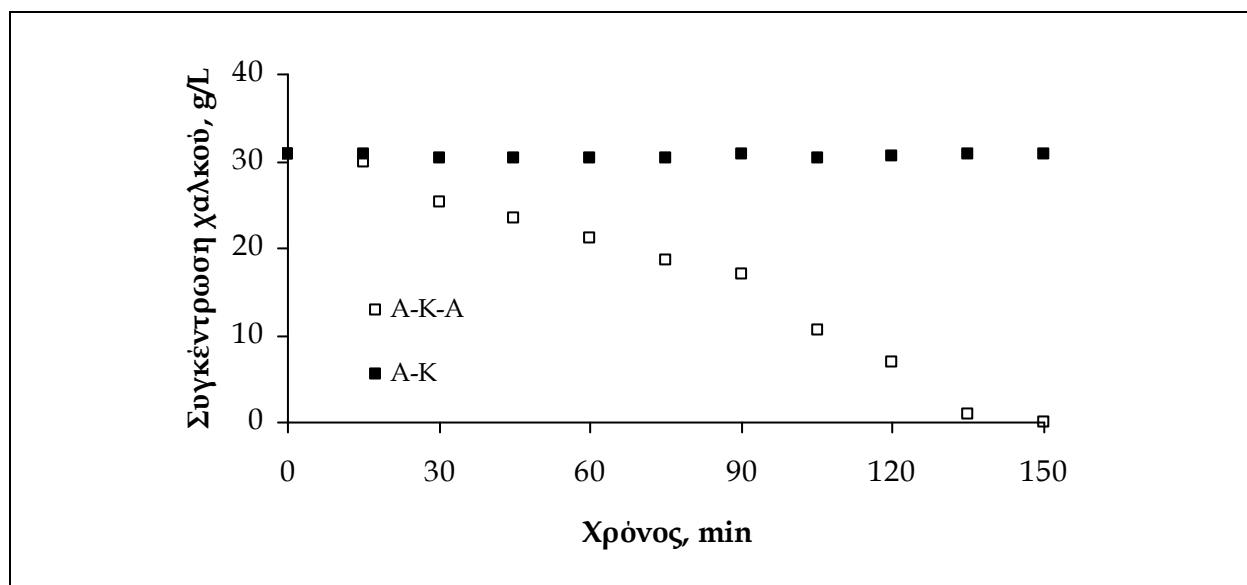
Η τέταρτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει τέσσερα πειράματα. Σε αυτά τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά αμμωνιακά διαλύματα του χαλκού, στα οποία οι συγκεντρώσεις ολικής αμμωνίας, χλωριόντων και θεικών ιόντων ήταν σταθερές και ίσες με $2,09 \text{ mol/L}$, 8 g/L και $35,75 \text{ g/L}$, αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση χαλκού ήταν διαφορετική, σε κάθε ένα από αυτά. Όλα τα πειράματα αυτής της σειράς έγιναν υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος ηλεκτρόλυσης, έντασης 10 A ($j_c = 1110 \text{ A/m}^2$) και σταθερής ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, 123 rpm, ενώ η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν A-K-A. Τα ηλεκτρόδια απείχαν μεταξύ τους απόσταση ίση με 1,2 cm και από το κάτω εσωτερικό επίπεδο του κελιού, ίση με 1 cm. Οι συγκεντρώσεις χαλκού που εξετάστηκαν ήταν 30 g/L , 15 g/L , 10 g/L και 5 g/L .

7.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η επίδραση των βασικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα αποτιμήθηκε σύμφωνα με τα ακόλουθα ουσιώδη κριτήρια ελέγχου της απόδοσης των ηλεκτρολυτικών κελιών που επιλέγηκαν μεταξύ αυτών που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3 (Ενότητα 3.5) της διδακτορικής διατριβής: (α) το κλάσμα μετατροπής ή κλάσμα ανάκτησης του χαλκού (β) την απόδοση ρεύματος και (γ) την κατανάλωση ειδικής ενέργειας. Επιπλέον, εξετάστηκε η μορφή των καθοδικών αποθέσεων του χαλκού, παρόλο που δε θεωρήθηκε κριτήριο ελέγχου της διεργασίας στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Ωστόσο, η μορφή της καθοδικής απόθεσης ενός μετάλλου που ανακτάται σε ένα κελί επίπεδων ηλεκτροδίων, σχετίζεται άμεσα με την απόδοση της διεργασίας, καθώς επηρεάζεται από τη δυσκολία που απαντάται σε αυτά τα κελιά, να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή του καθοδικού ρεύματος [6,13].

7.3.1. Επίδραση της διάταξης των ηλεκτροδίων του κελιού

Στο Σχήμα 7.1, παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου, για τις διατάξεις των ηλεκτροδίων του ηλεκτρολυτικού κελιού A-K και A-K-A, όπου A: άνοδος και K: κάθοδος.



Σχήμα 7.1. Συγκέντρωση χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και της διάταξης των ηλεκτροδίων του κελιού ($d = 2,5$ cm, $r = 514$ rpm, $I = 10$ A, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.1, όταν χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια στο ηλεκτρολυτικό κελί, δύο άνοδοι και μια κάθοδος που βρισκόταν εντός των ανόδων (διάταξη A-K-A), παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού με το χρόνο που οδήγησε σε σχεδόν πλήρη ανάκτηση του χαλκού, μετά την πάροδο χρόνου 150 min από την έναρξη του πειράματος. Αντίθετα, όταν τοποθετήθηκαν δύο ηλεκτρόδια στο κελί, μια άνοδος και μια κάθοδος (διάταξη A-K), δε σημειώθηκε ουσιαστική μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού, γεγονός που θα μπορούσε να σημαίνει ότι, δε συνέβη ανάκτηση χαλκού από το διάλυμα. Ωστόσο, η μακροσκοπική παρατήρηση της καθόδου, μετά την πάροδο χρόνου 150 min από την έναρξη του αντίστοιχου πειράματος, αποκάλυψε ότι, στην επιφάνεια της καθόδου που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο, είχε αποτεθεί μεταλλικός χαλκός, ενώ αντίθετα, σε αυτήν που βρισκόταν απέναντι από την πλευρική επιφάνεια του κελιού, είχε συμβεί χημική διάλυση του μεταλλικού χαλκού.

Γενικά, σε ένα απλό ηλεκτρολυτικό κελί που φέρει ένα ζεύγος επίπεδων, παράλληλων ηλεκτροδίων, το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τα ηλεκτρόδια κατανέμεται, σχεδόν στο σύνολό του, στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων που βρίσκονται η μία απέναντι από την άλλη (εσωτερικές επιφάνειες), δημιουργώντας στην περιοχή, μεταξύ των ηλεκτροδίων, ένα πεδίο δυναμικού (*potential field*), ανάλογο με αυτό που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ενός πυκνωτή [14]. Συνήθως, στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων που βρίσκεται εκτός του πεδίου αυτού (εξωτερική επιφάνεια), δεν υφίσταται ροή ηλεκτρονίων [12,14]. Επομένως, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος του χαλκού, χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια στο ηλεκτρολυτικό κελί (διάταξη A-K), τα εν διαλύσει αμινο-σύμπλοκα κατιόντα του χαλκού κατευθύνθηκαν προς την εσωτερική επιφάνεια της καθόδου, όπου έλαβε χώρα η αναγωγή τους προς μεταλλικό χαλκό (Εξίσωση 7.3). Παράλληλα, καθώς το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν κατασκευασμένο από χαλκό, η έκθεση της εξωτερικής επιφάνειάς του στο αμμωνιακό διάλυμα του χαλκού, όπου επικρατούσαν τα χημικά είδη $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, είχε ως συνέπεια, την οξείδωση του μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 7.4). Η δράση αυτή, ευνοείται θερμοδυναμικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί λεπτομερώς, στο Κεφάλαιο 6 της διδακτορικής διατριβής.



Πρακτικά λοιπόν, ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού στην εσωτερική επιφάνεια της καθόδου και η οξείδωση του χαλκού της καθόδου στην εξωτερική επιφάνειά της, συνέβαιναν ταυτόχρονα και με παραπλήσια ταχύτητα έτσι ώστε, να μη σημειώνεται ουσιώδης μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα (Σχήμα 7.1).

Με βάση όσα προαναφέρονται, στα πειράματα ηλεκτρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν στη συνέχεια, εφαρμόστηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί η διάταξη ηλεκτροδίων Α-Κ-Α.

7.3.2. Επίδραση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού

Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτροδίων που μπορούσε να φέρει το κελί που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ήταν πέντε. Κατά τη λειτουργία του κελιού, τα ηλεκτρόδια τοποθετούνταν σε σταθερές θέσεις (εσοχές) που είχαν κατασκευαστεί καθ' ύψος των δύο κάθετων, μη διαδοχικών πλευρών του κελιού έτσι ώστε, να παραμένουν σταθερά και αμετακίνητα. Δύο διαδοχικές τέτοιες θέσεις, απείχαν μεταξύ τους 1,25 cm. Επομένως, εφαρμόζοντας τη διάταξη ηλεκτροδίων Α-Κ-Α στο κελί, ήταν δυνατόν να μελετηθούν δύο μόνο διαφορετικές τιμές της παραμέτρου της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων: (i) 1,25 cm και (ii) 2,5 cm. Παρόλα αυτά, η μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος στη μεταβολή της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, εξετάζοντας μόνο τις δύο επιτρεπόμενες τιμές, θεωρήθηκε πλήρης πρακτικά, καθώς τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν επέτρεψαν γενίκευση της συμπεριφοράς αυτής.

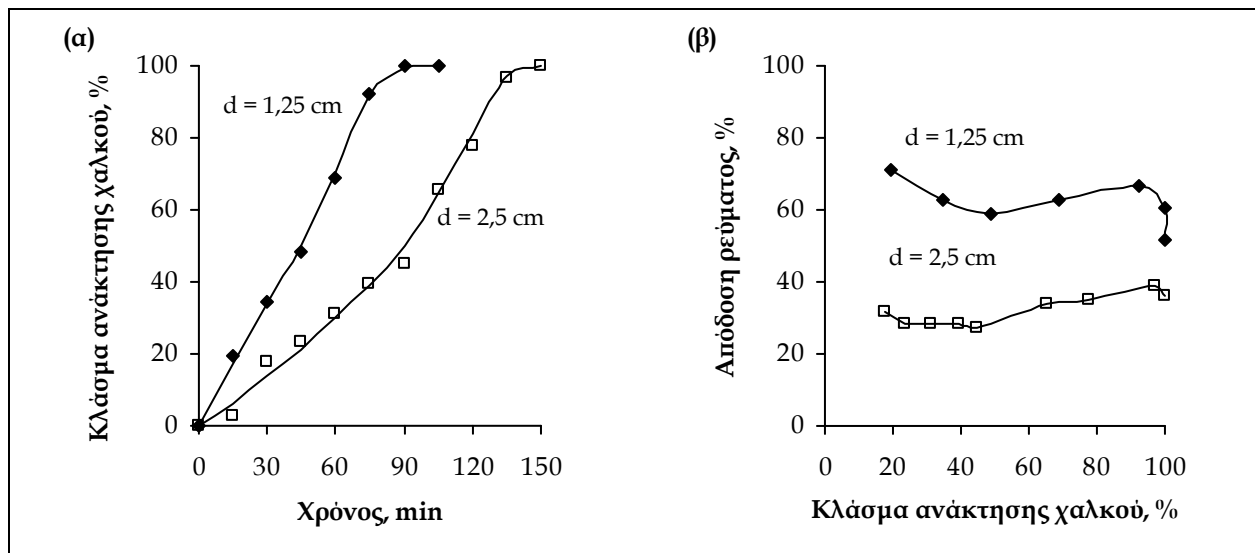
Στο Σχήμα 7.2(α) παρουσιάζεται το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, συναρτήσεως του χρόνου, για τις δύο τιμές της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού που εξετάστηκαν πειραματικά, ενώ στο Σχήμα 7.2(β) δίνεται η αθροιστική (*cumulative*) απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, συναρτήσεως της ανάκτησης του χαλκού, για τις ίδιες τιμές απόστασης, μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού. Το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού και η αθροιστική απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης εκφράζονται ως επί τοις εκατό ποσοστά, σύμφωνα με τις Εξισώσεις (7.5) και (7.6), αντίστοιχα [12].

$$X_A(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 = [1 - (C_t/C_0)] 100 \quad (7.5)$$

όπου, C_0 : η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα και C_t : η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, σε χρόνο t από την έναρξη του πειράματος.

$$\varphi(\%) = \frac{mnF}{q} \cdot 100 \quad (7.6)$$

όπου, m : η μάζα του χαλκού που ανακτάται σε χρόνο t από την έναρξη του πειράματος, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση, F : η σταθερά Faraday και q : το συνολικό φορτίο ρεύματος που διαρρέει το κελί, στον πειραματικό χρόνο t .

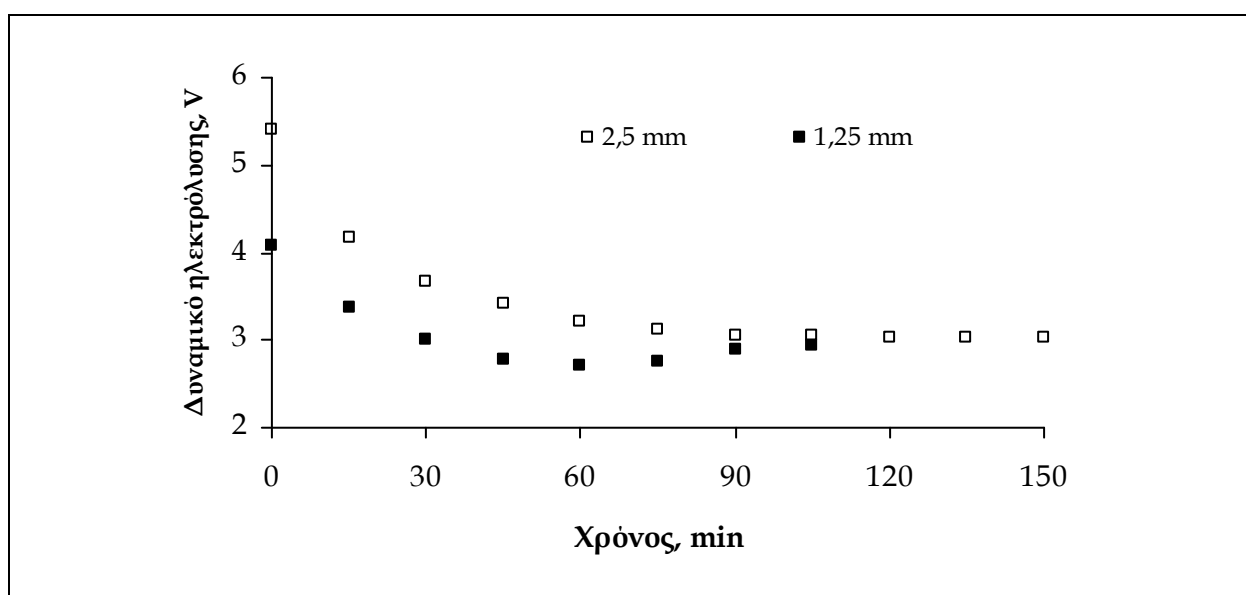


Σχήμα 7.2. (α) Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, συναρτήσεϊ του χρόνου και (β) αθροιστική απόδοση ρεύματος, ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις δύο τιμές της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού που εξετάστηκαν (διάταξη A-K-A, $r = 514$ rpm, $I = 10$ A, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.2(α), όταν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού είναι 2,5 cm, η ανάκτηση χαλκού, ως προς το χρόνο, παρουσιάζει υστέρηση (σιγμοειδής καμπύλη), για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα από την έναρξη της διεργασίας. Για την ίδια απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, η απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης είναι ιδιαίτερα χαμηλή (Σχήμα 7.2β), αποκαλύπτοντας τη διεξαγωγή παράλληλων ή/και δευτερευουσών αντιδράσεων στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Πρόκειται κυρίως, για την οξείδωση του μεταλλικού χαλκού (Εξίσωση 7.4) που λαμβάνει χώρα σε κάποιες περιοχές της καθοδικής επιφάνειας, ευνοούμενη από τη μη ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος στο ηλεκτρόδιο [14]. Η μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού επιταχύνει την ανάκτηση του χαλκού (Σχήμα 7.2α) και αυξάνει

την απόδοση ρεύματος της διεργασίας (Σχήμα 7.2β). Ουσιαστικά, η μείωση αυτή, ισχυροποιεί το πεδίο δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού και συνεπώς, αυξάνει τις δυνάμεις Coulomb που ασκούνται στα φορτισμένα χημικά είδη εντός του πεδίου, επιταχύνοντας τη μεταφορά τους με ηλεκτρική αγωγή. Παράλληλα, συνεπάγεται περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος στην καθοδική επιφάνεια, παρεμποδίζοντας τη διεξαγωγή δευτερευουσών ηλεκτροχημικών δράσεων. Επομένως, καθώς μειώνεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, τα αμινοσύμπλοκα ιόντα του χαλκού οδεύουν ταχύτερα προς την κάθοδο του κελιού, όπου ανάγονται προς μεταλλικό χαλκό (Εξίσωση 7.3), ενώ παράλληλα, περιορίζεται η οξείδωση του μεταλλικού χαλκού της καθόδου (Εξίσωση 7.4), επιταχύνοντας συνολικά, την ανάκτηση του χαλκού από το αμμωνιακό διάλυμα (Σχήμα 7.2α).

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το επιβαλλόμενο δυναμικό (ή δυναμικό εργασίας) μειώθηκε ουσιαστικά, με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.3. Δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού, ως προς το χρόνο και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (διάταξη A-K-A, $r = 514$ rpm, $I = 10$ A, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Δεδομένου ότι, το ρεύμα ηλεκτρόλυσης παρέμεινε σταθερό κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η μείωση του δυναμικού του κελιού αποδίδεται στη μείωση των πτώσεων

τάσης που οφείλονται στις αντιστάσεις του κελιού [15] και κυρίως, στη μείωση των ηλεκτροδιακών υπερτάσεων, καθώς όλες οι παράμετροι της διεργασίας που αφορούν στο διάλυμα και στα ηλεκτρόδια του κελιού παρέμειναν αμετάβλητες. Η μείωση των καθοδικών υπερτάσεων οδήγησε σε περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή του καθοδικού ρεύματος [12,14] και ευνόησε κατά συνέπεια, τη διεξαγωγή των επιθυμητών καθοδικών αντιδράσεων σε μεγαλύτερη έκταση, ενώ περιορίσε τη διεξαγωγή παράλληλων ή/και δευτερευουσών καθοδικών δράσεων, αυξάνοντας συνολικά, την απόδοση ρεύματος για τη διεργασία (Σχήμα 7.2β).

Γενικά, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων αποτελεί σημαντική παράμετρο για τη γεωμετρία των απλών ηλεκτρολυτικών κελιών με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια. Κατά το σχεδιασμό των κελιών αυτών, επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση της απόστασης μεταξύ ανόδου και καθόδου, καθώς με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται [12,14]: (i) υψηλή ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων που μεγιστοποιεί την απόδοση χώρου-χρόνου του κελιού, (ii) ομοιόμορφη κατανομή και υψηλή πυκνότητα ηλεκτροδιακού ρεύματος που αυξάνει την ταχύτητα των επιθυμητών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων και (iii) χαμηλή απαιτούμενη τάση ηλεκτρόλυσης που ελαχιστοποιεί την κατανάλωση ενέργειας κατά τη διεργασία. Η ελάχιστη δυνατή απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ηλεκτρόλυσης της διδακτορικής διατριβής, ήταν 1,25 cm και εφαρμόστηκε, σε όλα τα επόμενα πειράματα ηλεκτρόλυσης.

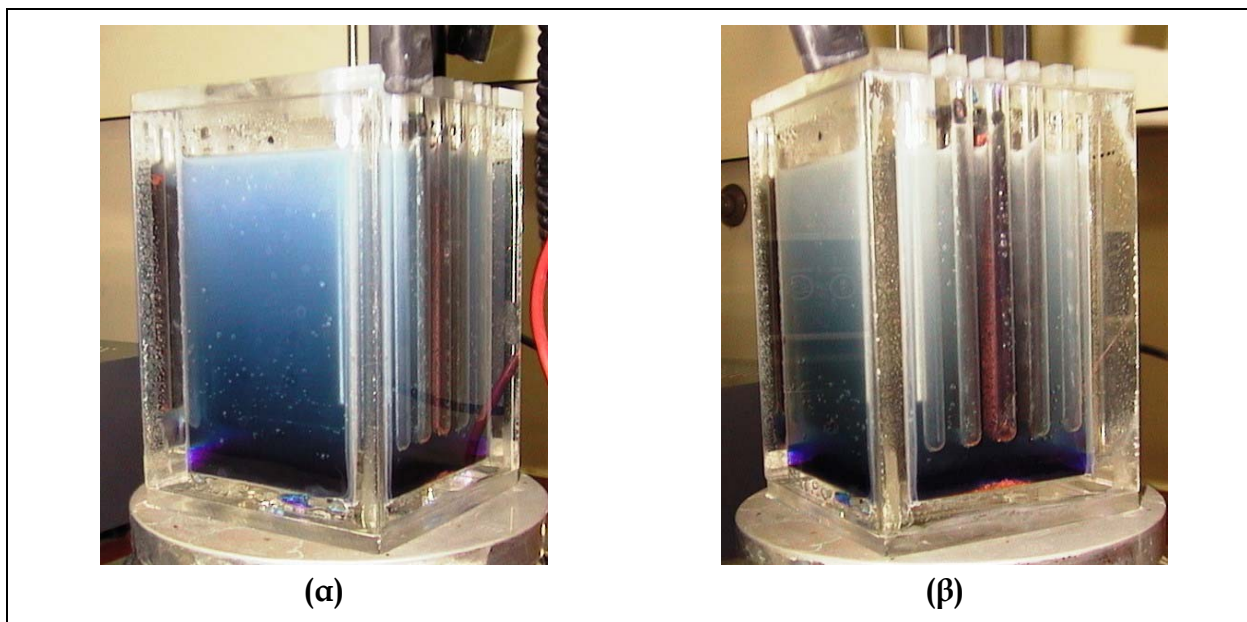
7.3.3. Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης του ηλεκτρολύτη

Η κίνηση του ηλεκτρολύτη σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί συνιστά κρίσιμη παράμετρο για την απόδοση των ηλεκτροχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο κελί, καθώς καθορίζει την ταχύτητα μεταφοράς μάζας των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην περιοχή, πλησίον της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [12,17-18]. Για το λόγο αυτόν, επιδιώκεται στα ηλεκτρολυτικά κελιά, η δημιουργία υδροδυναμικών συνθηκών που προάγουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας έτσι ώστε, να μεγιστοποιείται η ταχύτητα των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων και να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες ρεύματος. Στα κελιά τμηματικής τροφοδοσίας, η μεταφορά μάζα προάγεται, είτε με την ανάδευση του ηλεκτρολύτη, είτε με την κίνηση των ηλεκτροδίων [17].

Όταν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί δεν υφίσταται ανάδευση του ηλεκτρολύτη ή κίνηση των ηλεκτροδίων τότε, η μεταφορά μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την περιοχή των ηλεκτροδίων, λαμβάνει χώρα με διάχυση και οφείλεται στη βάρθρωση συγκέντρωσης των αντιδρώντων που δημιουργείται, καθώς εξελίσσεται η ηλεκτροδιακή αντίδραση [17-18]. Στην περιοχή μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με ηλεκτρική αγωγή, καθώς στην περιοχή αυτή, τα φορτισμένα χημικά είδη κινούνται υπό την επίδραση δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως (δυνάμεις *Coulomb*), εξ' αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ηλεκτροδιακών επιφανειών. Μάλιστα, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, η συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου είναι ανάλογη του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο, τα ηλεκτρενεργά χημικά είδη είναι δυνατόν να κινηθούν προς τη διαφασική περιοχή (στοιβάδα αντίδρασης) με μεγάλη ταχύτητα, ανεξάρτητα από τις συνθήκες μεταφοράς μάζας στον υπόλοιπο όγκο του κελιού [12,17]. Καθώς προάγεται η ηλεκτροδιακή αντίδραση, δημιουργείται μεταξύ της περιοχής των ηλεκτροδίων και του υπολοίπου όγκου του κελιού, βάρθρωση συγκέντρωσης των αντιδρώντων ηλεκτροχημικών ειδών, καθώς επίσης και πυκνότητας του ηλεκτρολύτη, ευνοώντας τη μεταφορά μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την περιοχή των ηλεκτροδίων με διάχυση και φυσική συναγωγή, αντίστοιχα.

Τα προαναφερθέντα φαινόμενα, παρατηρήθηκαν κατά το πείραμα ηλεκτρόλυσης του πυκνού αμμωνιακού διαλύματος του χαλκού που έλαβε χώρα, χωρίς ανάδευση του διαλύματος (Εικόνα 7.2). Πρακτικά, λόγω του υψηλού ρεύματος που εφαρμόστηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί (10 A), αναπτύχθηκε ένα ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο στην περιοχή των ηλεκτροδίων, εξ' αιτίας του οποίου ασκήθηκαν ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις στα φορτισμένα χημικά είδη, επιταχύνοντας την κίνησή τους προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Έτσι, τουλάχιστον στο αρχικό στάδιο της διεργασίας, ο πλέον βασικός παράγοντας μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί ήταν η ηλεκτρική αγωγή. Η ταχύτερη μεταφορά μάζας στην καθοδική διαφασική περιοχή (στοιβάδα αντίδρασης) ευνόησε την άμεση αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού προς το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού στην επιφάνεια της καθόδου, δημιουργώντας με την πάροδο του χρόνου, βάρθρωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, μεταξύ της περιοχής των ηλεκτροδίων και του υπολοίπου όγκου του κελιού (Εικόνα 7.2α). Η

βάθμωση αυτή, είχε σαν συνέπεια την αύξηση της μεταφοράς μάζας με διάχυση, από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Ωστόσο, η υψηλή πυκνότητα του αμμωνιακού διαλύματος επιβράδυνε ιδιαίτερα τη μεταφοράς μάζας με διάχυση εντός του κελιού, αποτρέποντας ουσιαστικά, την ηλεκτρνάκτηση του χαλκού από έναν σημαντικό όγκο του διαλύματος (Εικόνα 7.2β). Έτσι, για την προαγωγή των φαινομένων μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στη διδακτορική διατριβή, κρίθηκε απαραίτητη η ανάδευση του διαλύματος, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια του κελιού ήταν σταθερά τοποθετημένα σε συγκεκριμένες θέσεις.



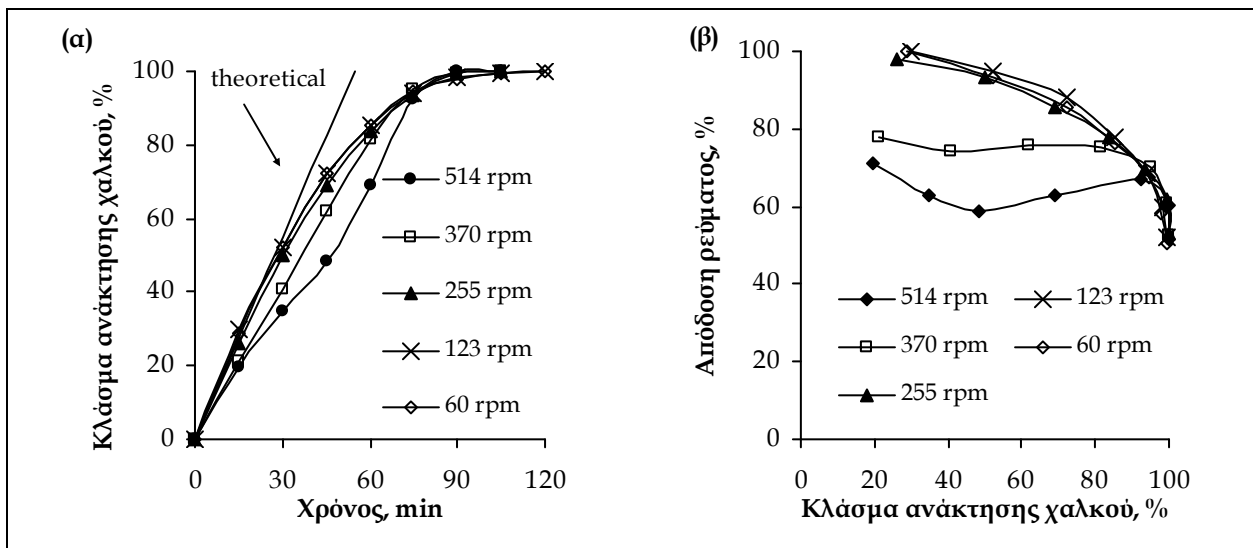
Εικόνα 7.2. Βάθμωση της πυκνότητας του διαλύματος (και της συγκέντρωσης χαλκού) στο κελί, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος χωρίς ανάδευση, σε χρόνο (α) 100 min και (β) 120 min, μετά από την έναρξη του πειράματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $I = 10$ A, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος στην απόδοση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού, δίνονται στο Σχήμα 7.4. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 7.4(α) παρουσιάζεται το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού (Εξίσωση 7.5), ως συνάρτηση του χρόνου, για τις τιμές της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος που μελετήθηκαν πειραματικά, ενώ στο Σχήμα 7.4(β) παρουσιάζεται η αθροιστική απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (Εξίσωση 7.6), ως

προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις ίδιες τιμές της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος. Στο Σχήμα 7.4(α) δίνεται επίσης, το θεωρητικά υπολογιζόμενο κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, ως προς το χρόνο, σύμφωνα με τη γενικευμένη μαθηματική έκφραση των Νόμων του Faraday για την ηλεκτρόλυση (Εξίσωση 7.7) [15]. Η τελευταία, παρουσιάζει τη μάζα του χαλκού που ανακτάται, ως γραμμική συνάρτηση του χρόνου, η οποία τέμνει την αρχή των αξόνων με κλίση (I/nF).

$$q = \int_0^t I dt = mnF \quad (7.7)$$

όπου, q : η ποσότητα ηλεκτρισμού (Cb) που διέρχεται από το ηλεκτρικό κύκλωμα, I : η ένταση του ρεύματος (A) που εφαρμόζεται στο κελί, t : ο χρόνος (s) ηλεκτρόλυσης, m : η ποσότητα (mol) της αρχικής ουσίας που μετατρέπεται σε προϊόν, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην ηλεκτροδιακή αντίδραση και F : η σταθερά Faraday.



Σχήμα 7.4. (α) Κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, ως προς το χρόνο και (β) αθροιστική απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ως προς την ανάκτηση χαλκού, για τις διάφορες τιμές ταχύτητας ανάδευσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $I = 10$ A, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.4, η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος επιδρά αρνητικά στην ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού (Σχήμα 7.4α), όπως επίσης και στην απόδοση ρεύματος της διεργασίας (Σχήμα 7.4β). Ειδικότερα, κατά την εφαρμογή της υψηλότερης ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος που μελετήθηκε πειραματικά (514

rpm), η ανάκτηση του χαλκού παρουσίασε σημαντική υστέρηση, ιδιαίτερα στο αρχικό στάδιο της διεργασίας (Σχήμα 7.4α). Η υστέρηση αυτή, οφείλεται στην τυρβώδη ροή του διαλύματος εντός του κελιού, την οποία δημιούργησε η υψηλή ταχύτητας ανάδευσης [17]. Η έντονη ροή που δημιουργήθηκε, θεωρείται ότι επέδρασε αρνητικά στην ομαλή κίνηση των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού σε ολόκληρο τον όγκο του κελιού και κυρίως, στην περιοχή των ηλεκτροδίων, μειώνοντας σημαντικά το πάχος της στοιβάδας διάχυσης, με συνέπεια την παρεμπόδιση της εξέλιξης των διαδοχικών διεργασιών που οδηγούσαν στην απόθεση του μετάλλου [16]. Παράλληλα, οδήγησε σε διάλυση και επαναδιάλυση του μεταλλικού χαλκού της καθόδου και του χαλκού που είχε αποτεθεί ηλεκτρολυτικά στην κάθοδο του κελιού (Εξίσωση 7.3), αντίστοιχα, στο αμμωνιακό διάλυμα, καθώς αυτό το τελευταίο έδρασε ως αποχαλκωτικό διάλυμα [19]. Η διάλυση / επαναδιάλυση του χαλκού της καθόδου επισημάνθηκε μακροσκοπικά, μετά το πέρας του συγκεκριμένου πειράματος, κυρίως στο τμήμα της καθόδου που βρισκόταν πλησίον του μαγνητικού αναδευτήρα. Στην περιοχή αυτή του κελιού, παρατηρήθηκε, κατά την εξέλιξη του πειράματος, μακροσκοπικά επίσης ο σχηματισμός ισχυρών δινών στο διάλυμα. Τα ίδια φαινόμενα παρατηρήθηκαν, σε μικρότερη κλίμακα, κατά την ηλεκτρόλυση του αμμωνιακού διαλύματος με ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος 370 rpm. Στη διάλυση του χαλκού της καθόδου, λόγω του αμμωνιακού διαλύματος, η οποία έλαβε χώρα παράλληλα με την κύρια καθοδική αντίδραση της διεργασίας, αποδίδεται η ουσιαστική μείωση της απόδοσης ρεύματος που παρατηρήθηκε κατά την εφαρμογή των υψηλών τιμών ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος (Σχήμα 7.4β).

Η μείωση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας ανάκτησης του χαλκού και της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας, όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.4(α) και 7.4(β), αντίστοιχα. Ωστόσο και τα δύο μεγέθη αυτά, δε φαίνεται να μεταβάλλονται ουσιαστικά, με τη μείωση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος πέραν της τιμής 123 rpm. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4(α), όταν η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος είναι ≤ 123 rpm, οι πειραματικές καμπύλες της ανάκτησης του χαλκού, συναρτήσει του χρόνου, προσεγγίζονται από τη θεωρητική, στο αρχικό χρονικό διάστημα της διεργασίας. Η προσέγγιση αυτή, συνεπάγεται ευνοϊκές συνθήκες για την καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού, χωρίς σημαντικές απώλειες ρεύματος, εξ' αιτίας δευτερευουσών ή/και παράλληλων καθοδικών αντιδράσεων. Για

τις ίδιες τιμές ταχύτητας ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, η απόδοση ρεύματος ήταν υψηλή, μέχρι να ανακτηθεί 50% περίπου, του χαλκού από το διάλυμα (Σχήμα 7.4β). Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος των πειραμάτων, η καμπύλη του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού, συναρτήσει του χρόνου, αποκλίνει σημαντικά από τη θεωρητική ευθεία (Σχήμα 7.4α), ενώ η απόδοση ρεύματος μειώνεται συνεχώς, μέχρι να ανακτηθεί 95% περίπου, του χαλκού από το διάλυμα (Σχήμα 7.4β) και στη συνέχεια ραγδαία, μέχρι το τέλος των πειραμάτων, όπου ανακτάται όλος σχεδόν, ο χαλκός του διαλύματος (99,7 - 99,9 %).

Γενικά, όταν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με συναγωγή (*convection* - κίνηση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών λόγω μηχανικών δυνάμεων), τότε η ταχύτητα με την οποία αναδεύεται το διάλυμα καθορίζει το πάχος της στοιβάδας διάχυσης Nernst [12,17], η οποία αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ διαλύματος και ευθύνεται για τη μεταφορά των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, προκειμένου να αντιδράσουν [16]. Εντός της στοιβάδας Nernst, η μεταφορά μάζας θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα με διάχυση αποκλειστικά [12,17], ενώ εκτός της στοιβάδας, η μεταφορά μάζας με διάχυση θεωρείται αμελητέα. Συνεπώς, η συναγωγή ευθύνεται για τη μεταφορά των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην περιοχή των ηλεκτροδίων, ενώ σε συνδυασμό με την ηλεκτρική αγωγή, ευθύνεται για τη μεταφορά τους στην περιοχή των ηλεκτροδίων, μέχρι τη στοιβάδα διάχυσης. Είναι φανερό ότι, η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, ευνοεί την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, καθώς συνεπάγεται τη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης. Παρ' όλα αυτά, η έντονη ανάδευση του διαλύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, δημιουργεί τυρβώδη ροή που εμποδίζει την ομαλή κίνηση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια [17], ενώ παράλληλα, διαταράσσει τη στοιβάδα διάχυσης με συνέπεια, τη μείωση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Γενικά, η ανάδευση του διαλύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί θεωρείται αποτελεσματική, όταν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών, σε ολόκληρο τον όγκο του κελιού [12].

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4, τα φαινόμενα μεταφορά μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί προάγονται αποτελεσματικά, για ταχύτητες ανάδευσης του διαλύματος μεταξύ των τιμών 123 rpm και 60 rpm. Για τις

ίδιες τιμές ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, μεγιστοποιείται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (k_L), όπως υπολογίστηκε από την Εξίσωση (7.7), θεωρώντας ότι, μετά το αρχικό χρονικό διάστημα της διεργασίας, η κινητική της καθοδικής αντίδρασης ελέγχεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας [12,16].

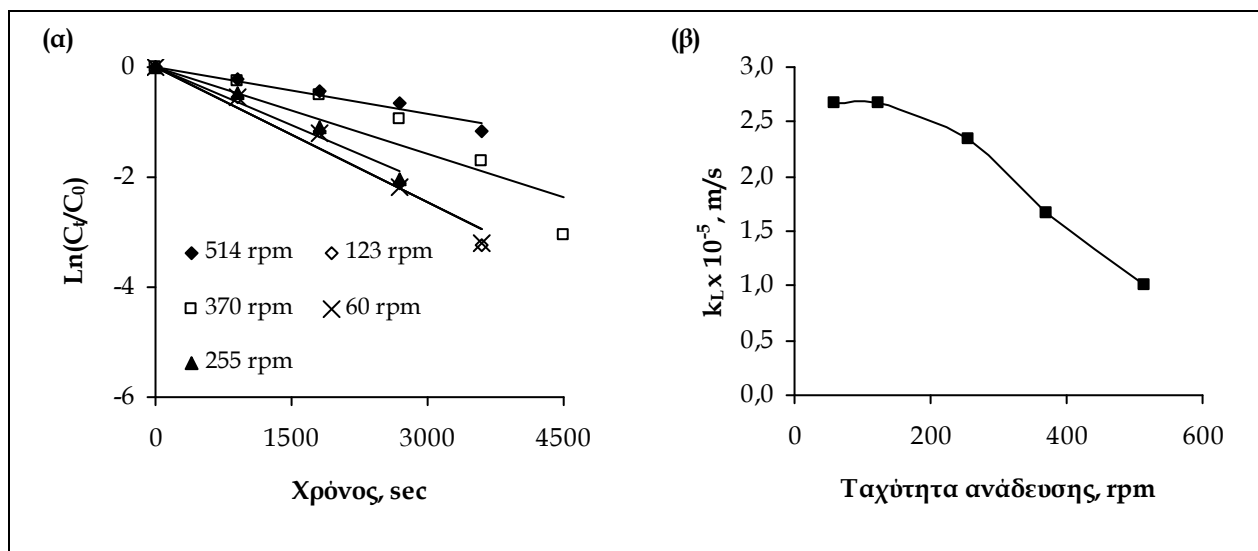
$$C_t = C_0 e^{(-k_L A_s t)} \quad (7.7)$$

όπου, C_0 και C_t : η συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, κατά την έναρξη της διεργασίας και μετά από χρόνο t , αντίστοιχα, k_L : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, A_s : η ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου ($A_s = A/V$, όπου A : η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και V : ο όγκος του κελιού).

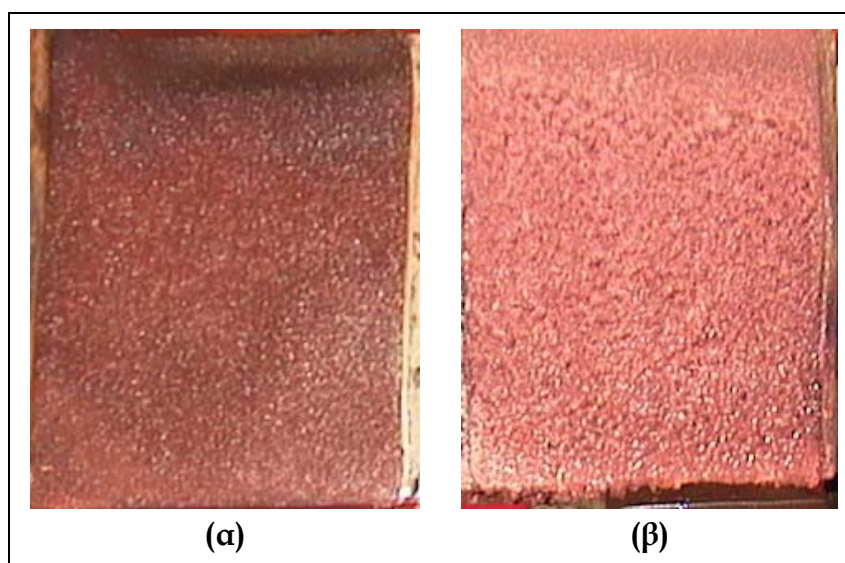
Για τον προσδιορισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί, έγινε γραμμική προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων των ηλεκτρολύσεων που πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, στην Εξίσωση (7.7α), η οποία συνιστά ισοδύναμη έκφραση της Εξίσωσης (7.7). Η γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 7.5(α).

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_L A_s t \quad (7.7\alpha)$$

Από την κλίση των ευθειών που σχηματίζονται στο Σχήμα 7.5(α), υπολογίστηκε ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για τις διάφορες τιμές ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση. Η μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας, ως προς την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.5(β), όπου φαίνεται ότι, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας αυξάνεται με τη μείωση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, μέχρι αυτή να γίνει ίση με 123 rpm και παραμένει αμετάβλητος σε περαιτέρω μείωσή της. Η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος 123 rpm θεωρήθηκε βέλτιστη για το κελί που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ηλεκτρόλυσης της διδακτορικής διατριβής, καθώς οδήγησε στη μέγιστη απόδοση ρεύματος για τη διεργασία και επιπλέον, σε περισσότερο συνεκτική και ομαλή απόθεση μεταλλικού χαλκού (Εικόνα 7.3α), σε σχέση με αυτήν, της αμέσως χαμηλότερης τιμής (60 rpm) που ήταν ζελατινώδης και χαλαρή (Εικόνα 7.3β).



Σχήμα 7.5. (α) Γραμμική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων και (β) μεταβολή του συντελεστή μεταφοράς μάζας, συναρτήσει της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $I = 10 \text{ A}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$).

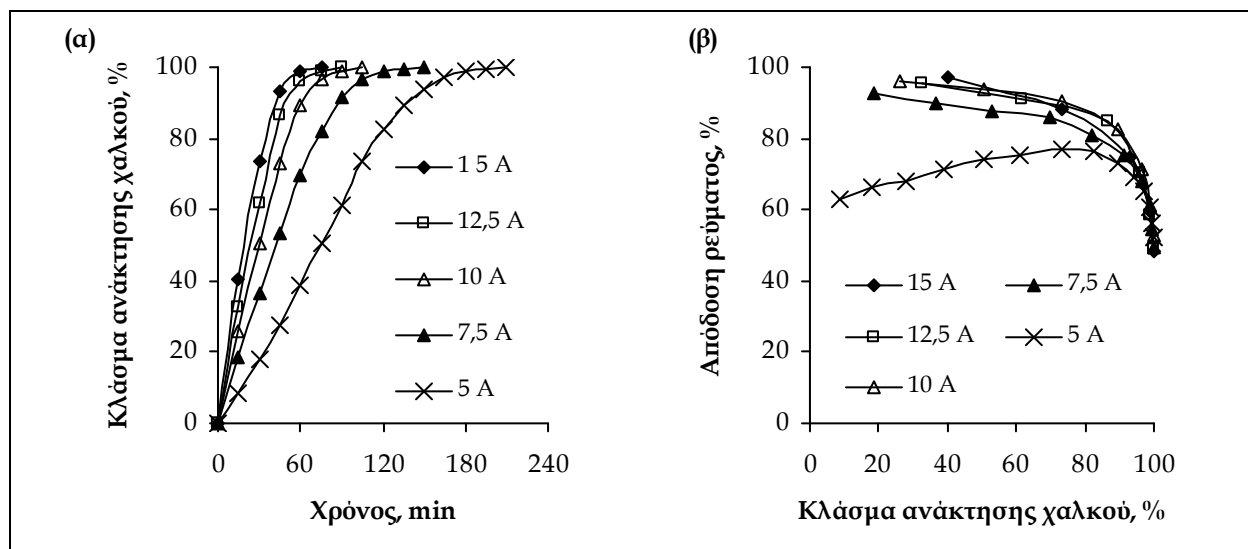


Εικόνα 7.3. Μορφή καθοδικής απόθεσης χαλκού, υπό ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος (α) 123 rpm και (β) 60 rpm (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $I = 10 \text{ A}$, $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$).

7.3.4. Επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος ηλεκτρόλυσης

Στο Σχήμα 7.6(α) παρουσιάζεται το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού (Εξίσωση 7.4), ως συνάρτηση του χρόνου, για τιμές έντασης ρεύματος ηλεκτρόλυσης μεταξύ 5 και 15 A που αντιστοιχούν, δεδομένης της καθοδικής επιφάνειας του συγκεκριμένου κελιού $A_c =$

0,009 m², σε τιμές πυκνότητας ρεύματος μεταξύ 555 και 1670 A/m². Στο Σχήμα 7.6(β) δίνεται η αθροιστική απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (Εξίσωση 7.5), συναρτήσει της ανάκτησης χαλκού, για τις ίδιες τιμές έντασης ρεύματος.



Σχήμα 7.6. (α) Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, συναρτήσει του χρόνου και (β) αθροιστική απόδοση ρεύματος, συναρτήσει της ανάκτησης χαλκού, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η αύξηση του ρεύματος του κελιού αύξησε ουσιαστικά την ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού (Σχήμα 7.6α), όπως επίσης και την απόδοση ρεύματος (Σχήμα 7.6β), οι οποίες ωστόσο, δε φαίνεται να μεταβάλλονται ουσιαστικά, όταν η ένταση ρεύματος πάρει τιμές μεγαλύτερες από 10 A. Επιπλέον, καθώς η ένταση ρεύματος του κελιού αυξάνεται πέραν της τιμής 10 A, οι καμπύλες της ανάκτησης του χαλκού, ως προς το χρόνο (Σχήμα 7.6α), πλησιάζουν μεταξύ τους, τείνοντας προς μια θεωρητική που αντιστοιχεί σε εκείνη την τιμή έντασης ρεύματος κελιού που συνεπάγεται καθοδικό ρεύμα, ίσο με το οριακό ρεύμα της κύριας καθοδικής αντίδρασης, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες [20]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6(α), για τιμές έντασης ρεύματος του κελιού μεταξύ 10 και 15 A, το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή που εξαρτάται από το ένταση ρεύματος του κελιού και μάλιστα, όσο υψηλότερη είναι η ένταση ρεύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή αυτή. Στη συνέχεια, η ανάκτηση του χαλκού, ως προς το χρόνο, μεταβάλλεται εκθετικά, υποδηλώνοντας επιβράδυνση της

κύριας καθοδικής αντίδρασης. Η επιβράδυνση αυτή, οφείλεται στην αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου του διαλύτη που συμβαίνει στην κάθοδο του κελιού, παράλληλα με την κύρια αντίδραση, λόγω της σημαντικής μείωσης της συγκέντρωσης ιόντων χαλκού στο διάλυμα. Η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων του διαλύτη στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού συνεπάγεται απώλειες ρεύματος στο κελί που μειώνουν την απόδοση ρεύματος της διεργασίας (Σχήμα 7.6β). Προς το τέλος της διεργασίας, όταν έχει αναχθεί πλέον ποσότητα χαλκού μεγαλύτερη από 90%, η μεταβολή του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού με το χρόνο είναι ασήμαντη (Σχήμα 7.6α), ενώ η απόδοση ρεύματος της διεργασίας μειώνεται ραγδαία, ανεξάρτητα από την ένταση ρεύματος που εφαρμόζεται στο κελί. Σε αυτές τις συνθήκες, στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, επικρατεί η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων του διαλύτη.

Οι παρατηρήσεις της προηγούμενης παραγράφου ισχύουν και για τη χαμηλότερη τιμή ρεύματος που μελετήθηκε πειραματικά (5 A), με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή, η ανάκτηση του χαλκού με το χρόνο παρουσιάζει σημαντική υστέρηση, υποδηλώνοντας τη διεξαγωγή παράλληλων ή/και δευτερευουσών καθοδικών αντιδράσεων, από την αρχή κίχλας της διεργασίας. Η χαμηλή τιμή ρεύματος που εφαρμόστηκε στο κελί επιβράδυνε τη μεταφορά φορτίου στην επιφάνεια της καθόδου και επομένως, την αναγωγή των φορτισμένων ιόντων του χαλκού προς μεταλλικό χαλκό. Επιπλέον, οδήγησε σε ανομοιόμορφη κατανομή καθοδικού δυναμικού, ευνοώντας την οξείδωση του μεταλλικού χαλκού σε ορισμένα σημεία της καθοδικής επιφάνειας (Εξίσωση 7.3), παράλληλα με την απόθεση μεταλλικού χαλκού που συνέβαινε σε κάποια άλλα σημεία της ίδιας επιφάνειας [12,14,6,20]. Η διεξαγωγή της αντίδρασης αυτής, παράλληλα με την κύρια καθοδική αντίδραση, είχαν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.6(β), η απόδοση ρεύματος που αντιστοιχεί στην ένταση ρεύματος κελιού 5 A είναι ιδιαίτερα χαμηλή από αρχή της διεργασίας (~ 60%) και σε όλη τη διάρκειά της (~ 70%).

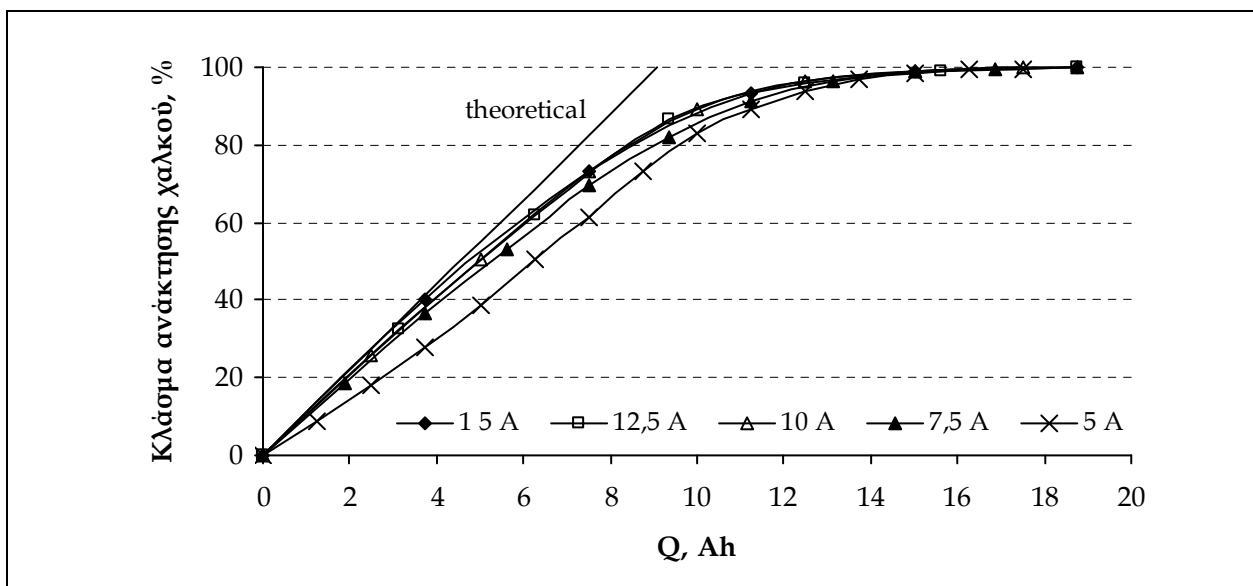
Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, σε σταθερές συνθήκες μεταφοράς μάζας, η ταχύτητα (v) μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης είναι ανάλογη της ηλεκτροδιακής πυκνότητας ρεύματος (Εξίσωση 7.8), η οποία παριστάνει ουσιαστικά, το πλήθος των ηλεκτρονίων που φτάνουν στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου (Κεφάλαιο 3, Ενότητα 3.3.3 της διδακτορικής διατριβής) τότε, η αύξηση της ταχύτητας ανάκτησης του χαλκού

που παρατηρείται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος είναι αναμενόμενη, καθώς η καθοδική επιφάνεια του κελιού τροφοδοτείται με αυξημένο αριθμό ηλεκτρονίων ανά μονάδα χρόνου.

$$v = \frac{I}{n \cdot F \cdot A} = \frac{j}{n \cdot F} \quad (7.8)$$

όπου I : το ηλεκτροδιακό ρεύμα, n : ο αριθμός των φορτίων που μετέχουν στην αντίδραση, F : η σταθερά Faraday, A : το εμβαδόν επιφάνειας του ηλεκτροδίου και j : η πυκνότητα του ηλεκτροδιακού ρεύματος (I/A).

Με βάση τη θεωρία αυτή θα έπρεπε, για σταθερή καθοδική επιφάνεια κελιού, η ανάκτηση του χαλκού να είναι ανεξάρτητη από το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, όταν στο κελί παρέχεται το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο Q ($Q = I \cdot t$). Ωστόσο, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 7.7), αυτό συνέβη μόνον κατά την εφαρμογή υψηλών τιμών ρεύματος, μεταξύ 15 και 10 A και για ένα σύντομο αρχικό, χρονικό διάστημα.



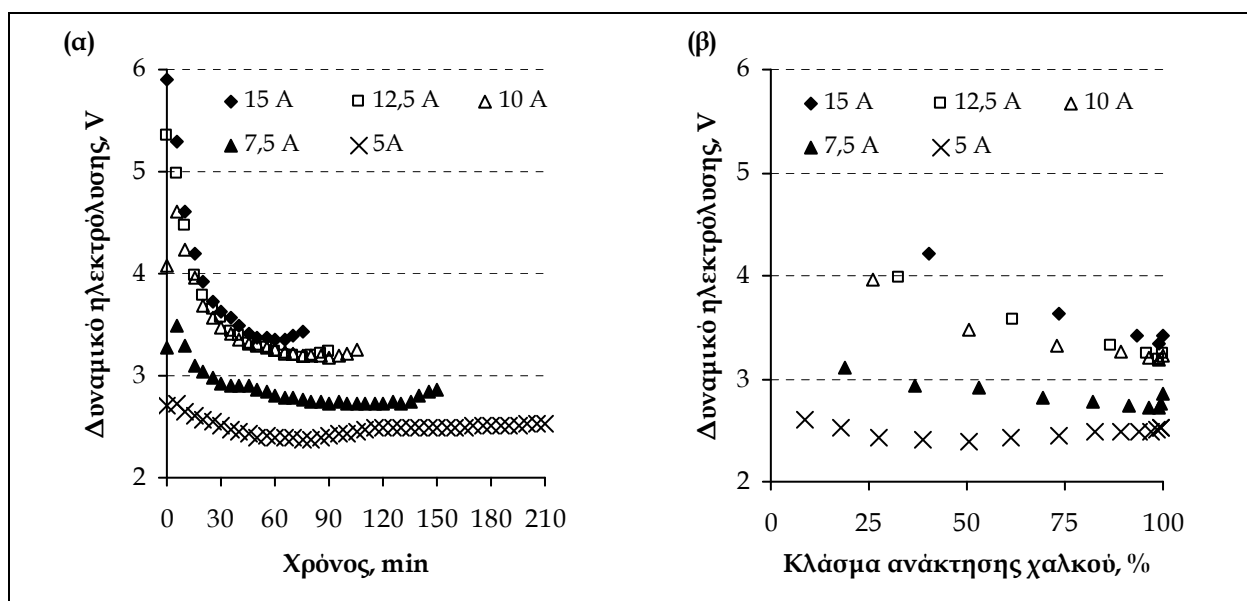
Σχήμα 7.7. Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, ως προς το ηλεκτρικό φορτίο (Q) και την ένταση ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Ειδικότερα, όταν η ένταση ρεύματος ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ίση ή μεγαλύτερη από 10 A, οι πειραματικές καμπύλες της ανάκτησης χαλκού, ως προς το ηλεκτρικό φορτίο, προσεγγίζονται από τη θεωρητική ευθεία, μέχρι να ανακτηθεί 40% περίπου, του χαλκού

από το διάλυμα (Σχήμα 7.7). Η προσέγγιση των πειραματικών καμπυλών από τη θεωρητική υποδηλώνει ότι, η αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού προς μεταλλικό χαλκό αποτελεί τη μοναδική καθοδική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η υψηλή απόδοση ρεύματος που σημειώθηκε στην αρχή της διεργασίας για τις προαναφερόμενες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (Σχήμα 7.6β), επιβεβαιώνει την επικράτηση της αντίδρασης του σχηματισμού μεταλλικού χαλκού στην κάθοδο. Με την πάροδο του χρόνου και ενώ αυξάνεται το ηλεκτρικό φορτίο που παρέχεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, οι πειραματικές καμπύλες της ανάκτησης χαλκού, ως προς το ηλεκτρικό φορτίο που αντιστοιχούν στις ίδιες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (≥ 10 A), απομακρύνονται από τη θεωρητική ευθεία σταδιακά, μέχρι να ανακτηθεί 80% περίπου, του συνολικού χαλκού από το διάλυμα. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος των πειραμάτων, όπου ανακτάται όλος ο χαλκός του διαλύματος (~ 99,9%) οι πειραματικές καμπύλες αποκλίνουν εντελώς από τη θεωρητική ευθεία. Η απόκλιση των πειραματικών καμπυλών από τη θεωρητική, αποδίδεται στην αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου του διαλύτη που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του κελιού δευτερευόντως, επικρατώντας ουσιαστικά, προς το τέλος της διεργασίας [12, 20]. Το φαινόμενο αυτό, συνδέεται με τη σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα που έχει σαν αποτέλεσμα, τον έλεγχο της κινητικής της κύριας αντίδρασης από την ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς στην καθοδική επιφάνεια [12], ευνοώντας την πραγματοποίηση παράλληλων ή/και δευτερευουσών καθοδικών αντιδράσεων, όπως αναφέρεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 8 της διδακτορικής διατριβής. Σε παράλληλες ή / και δευτερεύουσες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην καθοδική επιφάνεια, οφείλεται επίσης, η μείωση του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού που παρατηρείται για δεδομένο ηλεκτρικό φορτίο, με τη μείωση της έντασης ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού (Σχήμα 7.7), καθώς και η μείωση της απόδοσης ρεύματος που σημειώθηκε κατά την εφαρμογή των χαμηλών τιμών έντασης ρεύματος στο κελί (Σχήμα 7.6β).

Σύμφωνα με όσα αναφέρονται στα Κεφάλαια 3 και 6 της διδακτορικής διατριβής, η θερμοδυναμική των καθοδικών αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί καθορίζεται από το καθοδικό δυναμικό. Υπό συνθήκες επαρκούς ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, το καθοδικό δυναμικό καθορίζει επιπλέον, την

κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο, καθώς ελέγχει το καθοδικό ρεύμα και συνεπώς, την ταχύτητα των αντιδράσεων [16,22]. Το καθοδικό δυναμικό, στα πειράματα ηλεκτρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν στη διδακτορική διατριβή, θεωρήθηκε ότι μεταβάλλεται αντίστοιχα με το δυναμικό του κελιού, λόγω της δυσκολίας που υπήρχε να ληφθούν αξιόπιστες πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το δυναμικό του κελιού, συναρτήσει του χρόνου και της ανάκτησης χαλκού, για τις διάφορες τιμές έντασης ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί, παρουσιάζεται στα Σχήματα 7.8(α) και (β), αντίστοιχα.



Σχήμα 7.8. Δυναμικό ηλεκτρολυτικού κελιού, συναρτήσει (α) του χρόνου και (β) της ανάκτησης του χαλκού, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Όπως φαίνεται Στο Σχήμα 7.8(α), το δυναμικό του ηλεκτρολυτικού κελιού αυξάνεται με την αύξηση της έντασης ρεύματος που εφαρμόζεται σε αυτό. Ωστόσο, ανεξάρτητα από την τιμή της έντασης ρεύματος, το δυναμικό του κελιού μειώνεται στην αρχή της διεργασίας, παραμένει σχεδόν σταθερό στη συνέχεια και αυξάνεται ελαφρά προς το τέλος. Η ραγδαία μείωση του δυναμικού του κελιού στην αρχή της διεργασίας, όταν στο ηλεκτρολυτικό κελί εφαρμόζεται ρεύμα εντάσεως 10 - 15 A, μπορεί να αποδοθεί στη μαζική απόθεση χαλκού που συμβαίνει στο ίδιο χρονικό διάστημα στην κάθοδο του κελιού (Σχήμα 7.6α) με συνέπεια, τη μείωση της αντίστασης του κελιού. Καθώς

μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος (ή διαφορετικά, μειώνεται η αντίσταση του διαλύματος), οδηγώντας σε μείωση του δυναμικού του κελιού, δεδομένου ότι το ρεύμα ηλεκτρόλυσης παραμένει σταθερό. Η μείωση του δυναμικού του κελιού στην αρχή της διεργασίας είναι μικρότερη, όταν το ρεύμα ηλεκτρόλυσης πάρει τις τιμές 7,5 A και 5 A, καθώς στην περίπτωση αυτή, η ανάκτηση του χαλκού τελείται με χαμηλότερες ταχύτητες (Σχήμα 7.6α). Το χρονικό διάστημα, στο οποίο το δυναμικό του κελιού παραμένει σταθερό, μειώνεται με την αύξηση της έντασης ρεύματος του κελιού, καθώς η αύξηση αυτή συνεπάγεται ταχύτερη διεργασία. Τέλος, η αύξηση του δυναμικού του κελιού που παρατηρείται προς το τέλος της διεργασίας, συμβαίνει όταν ευνοείται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο η διεξαγωγή δευτερευουσών αντιδράσεων [23]. Η αύξηση αυτή, ταυτίζεται χρονικά, με την απόκλιση της καμπύλης του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού, ως προς το χρόνο, από τη γραμμικότητα (Σχήμα 7.6α) και αποδίδεται στην υπέρταση της έκλυσης υδρογόνου που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του κελιού, παράλληλα με την κύρια αντίδραση, λόγω της αναγωγής των υδρογονοκατιόντων του διαλύτη [20,23-24], όπως επίσης και στη μείωση της αγωγιμότητας της καθόδου, λόγω των φυσαλίδων αερίου υδρογόνου που σχηματίζονται εντός του καθοδικά αποτιθέμενου χαλκού κατά την παράλληλη διεξαγωγή των δύο καθοδικών αντιδράσεων [20].

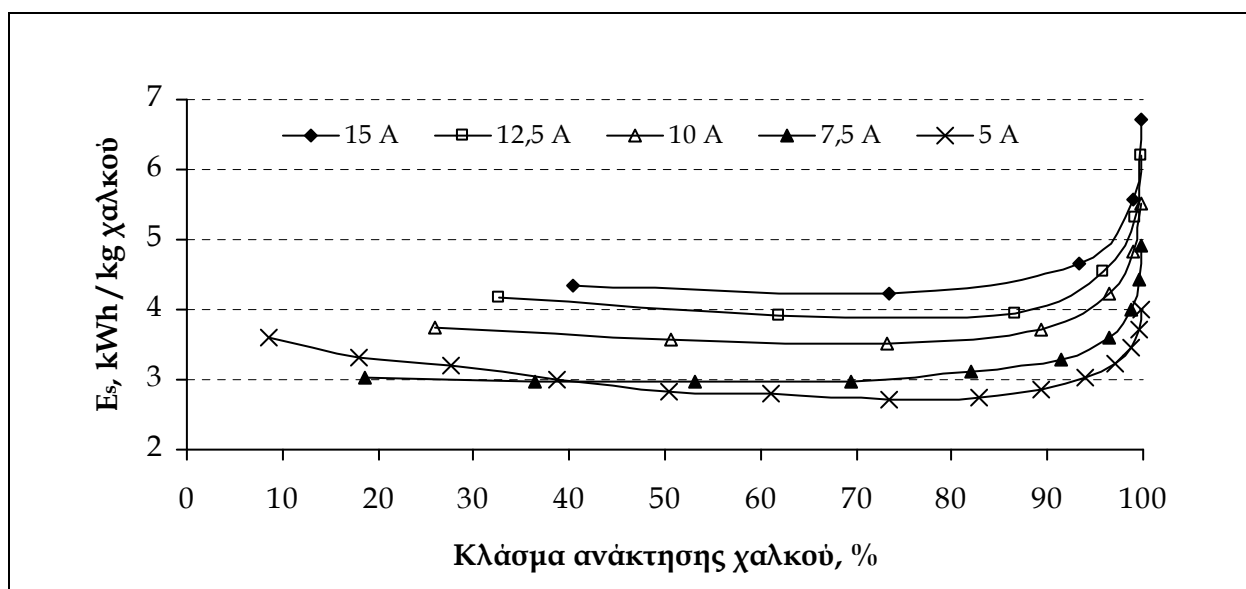
Σύμφωνα με το Σχήμα 7.8(α), όταν η ένταση ρεύματος του κελιού κυμαίνεται μεταξύ 10 και 15 A, το δυναμικό του κελιού είναι μεγαλύτερο από 3 V, μέχρι την πλήρη ανάκτηση του χαλκού από το διάλυμα (Σχήμα 7.8β). Επιπλέον, για το ίδιο εύρος τιμών έντασης ρεύματος, το δυναμικό φαίνεται να μεταβάλλεται κατά τον ίδιο τρόπο. Οι υψηλές τιμές δυναμικού συνεπάγονται αρνητικό καθοδικό δυναμικό (Κεφάλαιο 6 της διδακτορικής διατριβής), ευνοώντας τις αναγωγικές αντιδράσεις που οδηγούν στην καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού. Όταν το ρεύμα του κελιού παίρνει τιμές μικρότερες από 10 A, τότε το δυναμικό του κελιού μειώνεται αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές έντασης ρεύματος κελιού 7,5 και 5 A συνεπάγονται δυναμικό μικρότερο από 3 V και 2,5 V, αντίστοιχα, σε όλη σχεδόν τη διάρκεια του αντίστοιχου πειράματος. Η μείωση του δυναμικού του κελιού, καθιστά το δυναμικό της καθόδου λιγότερο αναγωγικό (Κεφάλαιο 6 διδακτορικής διατριβής), με συνέπεια, αφ' ενός μεν να επιβραδύνεται η καθοδική απόθεση μεταλλικού χαλκού, αφ' ετέρου δε, να ευνοούνται οι παράλληλες

ή/και δευτερεύουσες καθοδικές αντιδράσεις που προαναφέρθηκαν. Επομένως, μολονότι η εφαρμογή χαμηλών τιμών έντασης ρεύματος, για αυξημένο χρονικό διάστημα, παρέχει στο ηλεκτρολυτικό κελί το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο με την εφαρμογή υψηλών τιμών έντασης ρεύματος, για μικρότερο χρονικό διάστημα (Σχήμα 7.7), η ανάκτηση του χαλκού ευνοείται στις υψηλές τιμές έντασης ρεύματος, καθώς αυτές επιτυγχάνουν ταχύτερη μεταφορά φορτίου στην επιφάνεια της καθόδου, καθιστώντας το καθοδικό δυναμικό περισσότερο αρνητικό (περισσότερο αναγωγικό).

Παρ' όλα αυτά, οι υψηλές τιμές έντασης ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο ηλεκτρολυτικό κελί, σε συνδυασμό με το υψηλό δυναμικό κελιού που συνεπάγονται, οδήγησαν σε υψηλή κατανάλωση ειδικής ενέργειας για την ηλεκτροανάκτηση του χαλκού (Σχήμα 7.9), όπως αυτή υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

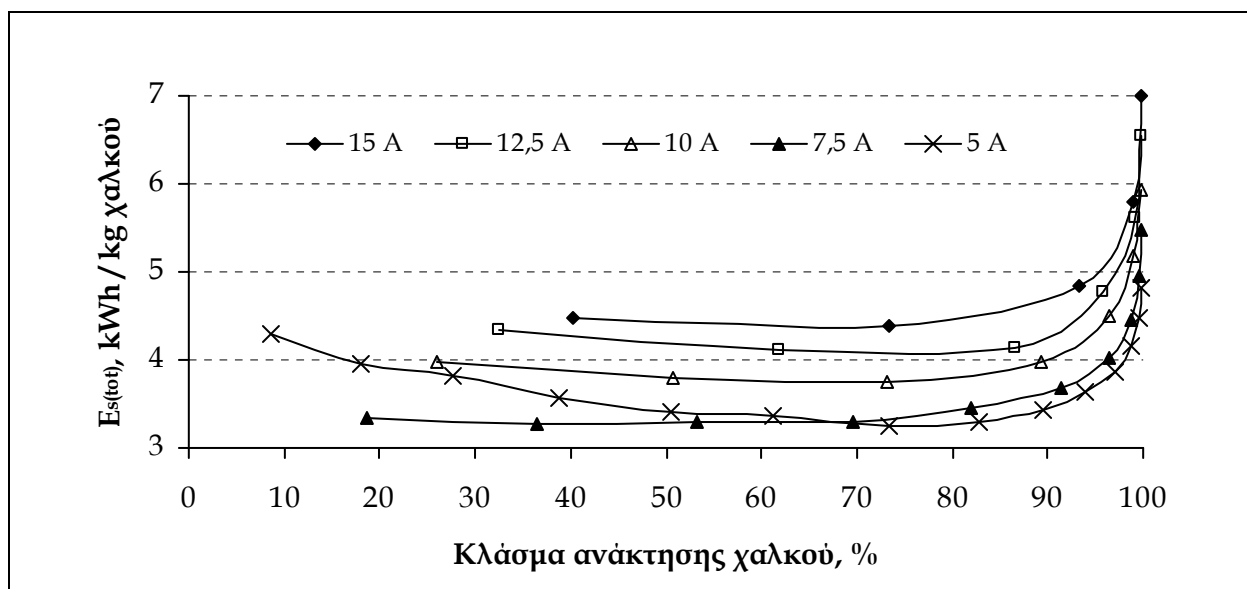
$$E_s = \frac{-nFE_{\text{cell}}}{\varphi} \quad (7.9)$$

όπου, E_s : η κατανάλωση ειδικής ενέργειας (Joule/Kg μετάλλου), E_{cell} : το δυναμικό του κελιού (V) και φ : η απόδοση ρεύματος (%).



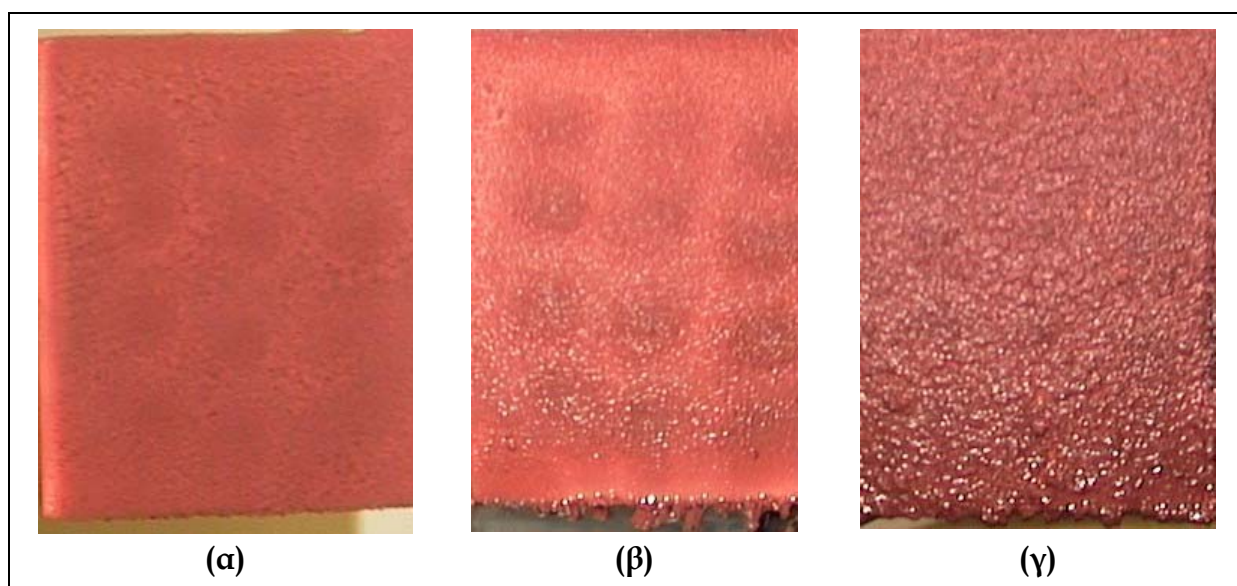
Σχήμα 7.9. Κατανάλωση αθροιστικής ειδικής ενέργειας ηλεκτρόλυσης, συναρτήσεως του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού και του ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{\text{tot}} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 7.9, η κατανάλωση ειδικής ενέργειας αυξάνεται γενικά, με την αύξηση της έντασης ρεύματος του κελιού. Επιπλέον, ανεξάρτητα από την τιμή ρεύματος του κελιού, η κατανάλωση ειδικής ενέργειας παραμένει σταθερή σχεδόν, μέχρι να ανακτηθεί 90% περίπου, του χαλκού και στη συνέχεια, αυξάνεται απότομα, μέχρι να ανακτηθεί όλος ο χαλκός από το διάλυμα (~ 99,9%). Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού (πρωτογενής παραγωγή χαλκού), η κατανάλωση ειδικής ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ 2200 και 4000 kWh ανά τόνο μετάλλου [2,25-26], είναι φανερό ότι, από ενεργειακής άποψης, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης είναι αποδοτική σε χαμηλές τιμές ρεύματος. Σημειώνεται ότι, κατά τον υπολογισμό της ενέργειας στα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.9, δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν η μηχανική ενέργεια που δαπανάται για την ανάδευση του διαλύματος, καθώς στις βιομηχανικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης, η κίνηση του διαλύματος επιτυγχάνεται με τρόπους, περισσότερο οικονομικούς [25]. Παρ' όλα αυτά, ακόμα κι αν η ενέργεια αυτή ληφθεί υπ' όψιν (Σχήμα 7.10), το γενικό συμπέρασμα που αφορά στην ενεργειακή απόδοση της διεργασίας δε μεταβάλλεται ουσιαστικά.



Σχήμα 7.10. Κατανάλωση ολικής αθροιστικής ειδικής ενέργειας (συνυπολογίζεται η κατανάλωση ενέργειας για την ανάδευση του διαλύματος), ως προς την ανάκτηση χαλκού και την ένταση ρεύματος (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέρονται στις προηγούμενες παραγράφους, σχετικά με την απόδοση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, η διεργασία αυτή βελτιστοποιείται, από την άποψη της απόδοσης ρεύματος, υπό την εφαρμογή υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί. Αντίθετα, η ίδια διεργασία βελτιστοποιείται με την εφαρμογή χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, από την άποψη της απόδοσης ενέργειας και μάλιστα, συνεχώς μειούμενων, καθώς προάγεται η ανάκτηση του χαλκού. Επομένως, ο καθορισμός της βέλτιστης τιμής πυκνότητας ρεύματος κελιού για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού, σε ένα απλό ηλεκτρολυτικό κελί τμηματικής τροφοδοσίας, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στη διδακτορική διατριβή, απαιτεί τη συνεκτίμηση των δύο αυτών μεγεθών απόδοσης της διεργασίας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, στον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού που ακολουθείται κατά την πυρομεταλλουργική μέθοδο της πρωτογενούς παραγωγής του μετάλλου, εφαρμόζεται πυκνότητα ρεύματος που κυμαίνεται μεταξύ 15 και 50 mA cm⁻² [25]. Αυτό το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχεί, για το πειραματικό ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στη διπλωματική εργασία, σε τιμές έντασης ρεύματος από 1,5 έως 5 A. Στην ίδια διεργασία, το δυναμικό των ηλεκτρολυτικών κελιών κυμαίνεται μεταξύ 1,9 και 2,5 V [25] που αντιστοιχούν σε τιμές ρεύματος $\leq 7,5$ A, για το ίδιο ηλεκτρολυτικό κελί.

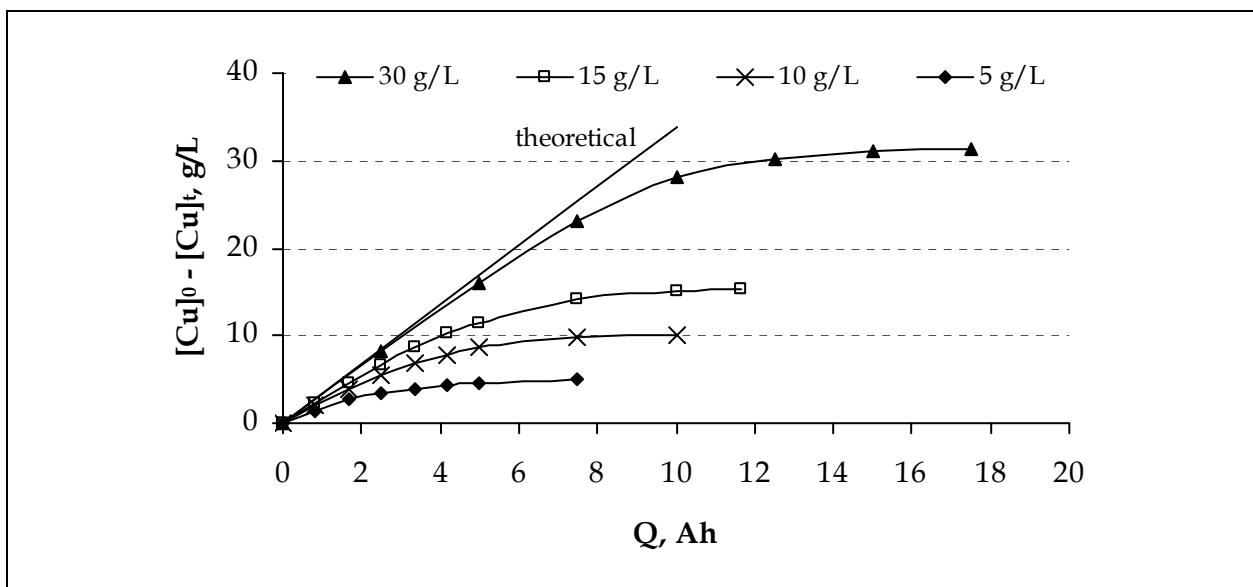


Εικόνα 7.4. Μορφή καθοδικής απόθεσης χαλκού, για ένταση ρεύματος (α) 5 A, (β) 7,5 A και (γ) 12,5 A (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Παρόλο που η μορφή της καθοδικής απόθεσης του χαλκού, όπως έχει ήδη τονιστεί, δεν αποτελεί κριτήριο ελέγχου της απόδοσης της διεργασίας σε αυτή τη διδακτορική διατριβή, καθώς πρόκειται για διαχείριση υγρών αποβλήτων, αξίζει να αναφερθεί ότι, η μορφή των αποθέσεων του χαλκού που ελήφθησαν υπό την εφαρμογή χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί ($I = 5 - 7,5 \text{ A}$), ήταν ομαλή, συνεκτική, ομοιόμορφη και καλώς προσκολλημένη στο καθοδικό ηλεκτρόδιο (Εικόνα 7.4α-β). Αντίθετα, οι καθοδικές αποθέσεις χαλκού που σχηματίστηκαν στις υψηλές τιμές ρεύματος κελιού ($I = 10 - 15 \text{ A}$), ήταν χαλαρές, χονδροκόκκες και εύθρυπτες (Εικόνα 7.4γ), καθώς η υψηλή υπέρταση που αναπτύχθηκε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο επιτάχυνε τη διεργασία, εμποδίζοντας την ομαλή ανάπτυξη των σχηματιζόμενων πυρήνων [6].

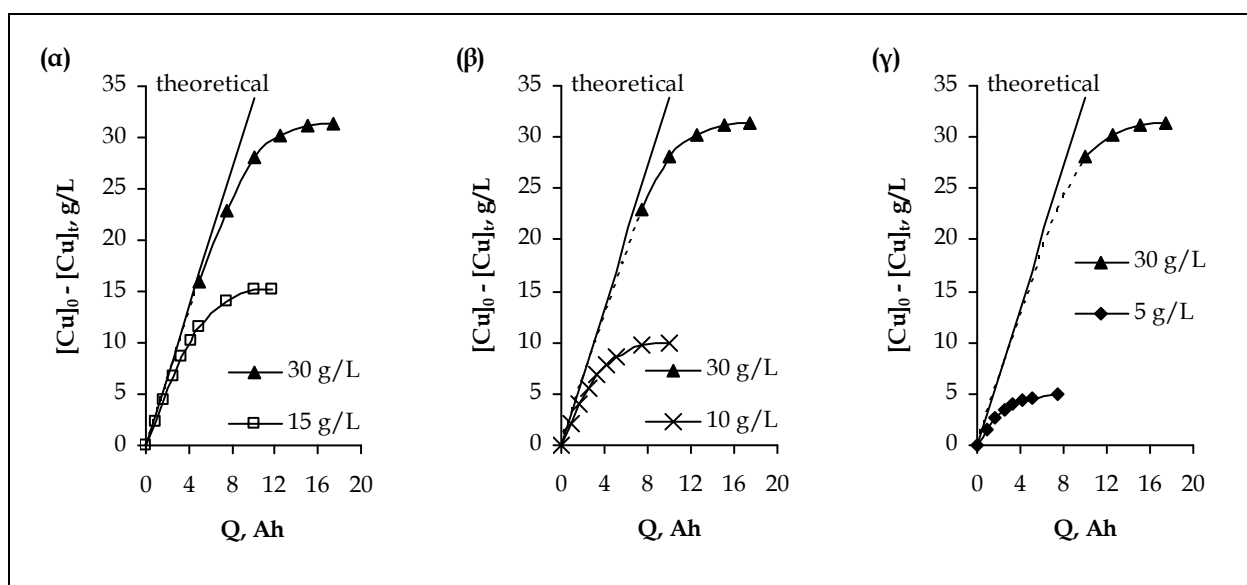
7.3.5. Επίδραση της συγκέντρωσης χαλκού

Στο Σχήμα 7.11 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης χαλκού που σημειώθηκε στα πειράματα ηλεκτρόλυσης των αμμωνιακών διαλυμάτων, με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού ($5 - 30 \text{ g/L}$), συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου (Q) του κελιού, καθώς επίσης και η θεωρητικά υπολογιζόμενη μεταβολή της συγκέντρωσης χαλκού με βάση το Νόμο του Faraday (Εξίσωση 7.6), ως προς την ίδια παράμετρο.



Σχήμα 7.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης χαλκού, συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου, για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $j_c = 1110 \text{ A m}^{-2}$, $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 2,09 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0,225 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.11, η ευθεία της θεωρητικά υπολογιζόμενης μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού, συναρτήσει του ηλεκτρικού φορτίου, προσεγγίζει μόνον την πειραματική καμπύλη της ίδιας μεταβολής που αντιστοιχεί στο πυκνότερο διάλυμα και μέχρι να ανακτηθεί 50% περίπου, του περιεχόμενου χαλκού. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή απόκλιση της συγκεκριμένης πειραματικής καμπύλης από τη θεωρητική ευθεία. Η ίδια απόκλιση παρατηρείται επίσης, στις πειραματικές καμπύλες της μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού, ως προς το ηλεκτρικό φορτίο, που αντιστοιχούν στα διαλύματα με χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις (Σχήμα 7.11), σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Μάλιστα, η συμπεριφορά της πειραματικής καμπύλης που αντιστοιχεί στο πυκνότερο διάλυμα, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, είναι όμοια ακριβώς, με τη συμπεριφορά των πειραματικών καμπυλών των διαλυμάτων με την αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση χαλκού, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 7.12.



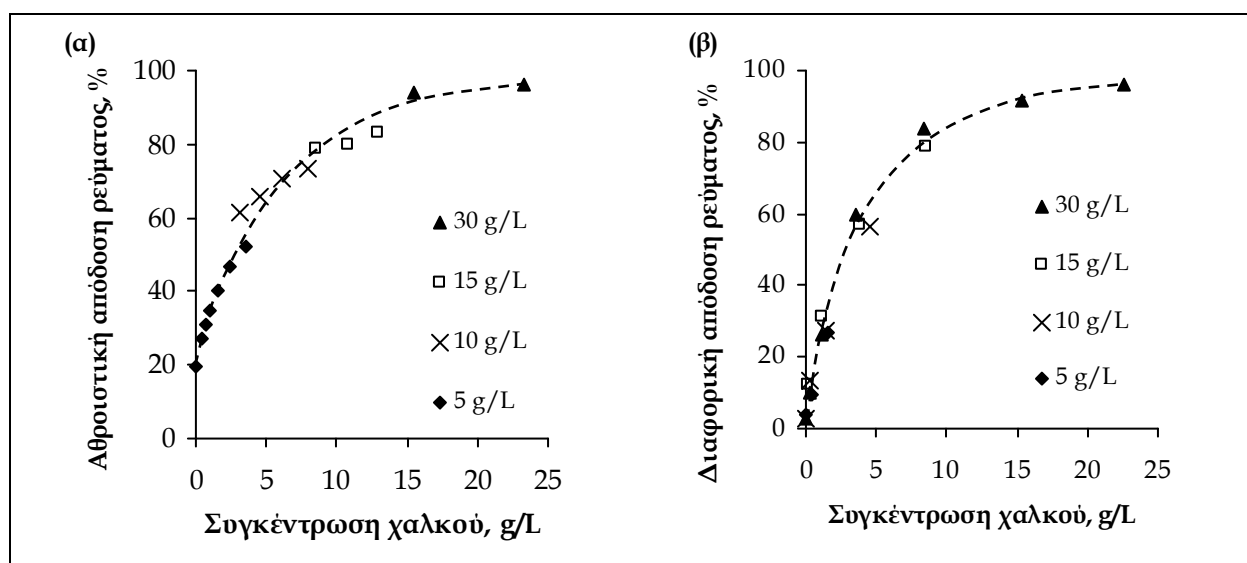
Σχήμα 7.12. Σύγκριση των τμημάτων της πειραματικής καμπύλης της μεταβολής του χαλκού, ως προς το χρόνο, του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού 30 g/L, τα οποία αντιστοιχούν θεωρητικά, σε διαλύματα με συγκέντρωση χαλκού (α) 15 g/L, (β) 10 g/L και (γ) 5 g/L, με τις πειραματικές καμπύλες της μεταβολής του χαλκού, ως προς το χρόνο, διαλυμάτων με αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j_c = 1110$ A m⁻², $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Όπως έχει προαναφερθεί, η απόκλιση των πειραματικών καμπυλών από τη θεωρητική, υποδηλώνει τη διεξαγωγή δευτερευουσών καθοδικών αντιδράσεων, η πλέον σημαντική από τις οποίες θεωρείται η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων του διαλύτη, για το υπό μελέτη σύστημα. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.12, η αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου του διαλύτη, φαίνεται να δρά ανταγωνιστικά με την απόθεση μεταλλικού χαλκού στην κάθοδο, όταν η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα γίνει μικρότερη από 15 g/L και να επικρατεί ουσιαστικά, όταν η συγκέντρωση του χαλκού γίνει μικρότερη από 5 g/L. Όπως αποδείχτηκε πειραματικά (Πίνακας 7.1), η μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος και επομένως, σε μείωση των πτώσεων τάσης. Ωστόσο, η ίδια μείωση, αυξάνει την υπέρταση συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό κελί [22-23], καθιστώντας το καθοδικό δυναμικό θετικότερο. Πρακτικά λοιπόν, αν και η μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα μετατοπίζει το καθοδικό δυναμικό που ευνοεί το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού σε λιγότερο αρνητικές τιμές (Κεφαλαίο 6 της διδακτορικής διατριβής), η αύξηση των υπερτάσεων στο ηλεκτρολυτικό κελί καθιστά το δυναμικό της καθόδου τέτοιο ώστε, οι αντιδράσεις αναγωγής των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού και των κατιόντων υδρογόνου του διαλύτη, θα λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο του κελιού ανταγωνιστικά, προς όφελος της δεύτερης από αυτές.

Πίνακας 7.1. Πειραματικές μετρήσεις, σε συνθήκες περιβάλλοντος, του δυναμικού υδρογόνου (pH), του οξειδωαναγωγικού δυναμικού (EMF) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού.

<i>A/A</i> <i>διαλύτος</i>	<i>Cu (M)</i>	<i>SO₄ (M)</i>	<i>Cl (M)</i>	<i>NH₃ (M)</i>	<i>pH</i>	<i>EMF vs.SHE</i> <i>(V)</i>	<i>EC (mS/cm)</i>
1	0,485	0,372	0,225	2,090	9,94	0,390	55,3
2	0,394	0,372	0,225	2,090	9,91	0,358	59,0
3	0,315	0,372	0,225	2,090	9,83	0,345	63,5
4	0,236	0,372	0,225	2,090	9,91	0,316	67,6
5	0,157	0,372	0,225	2,090	9,91	0,308	73,2
6	0,079	0,372	0,225	2,090	9,87	0,298	77,6
7	0,047	0,372	0,225	2,090	9,88	0,290	80,0
8	0,031	0,372	0,225	2,090	9,86	0,288	80,5
9	0,024	0,372	0,225	2,090	9,85	0,285	80,8
10	0,016	0,372	0,225	2,090	9,85	0,285	80,6

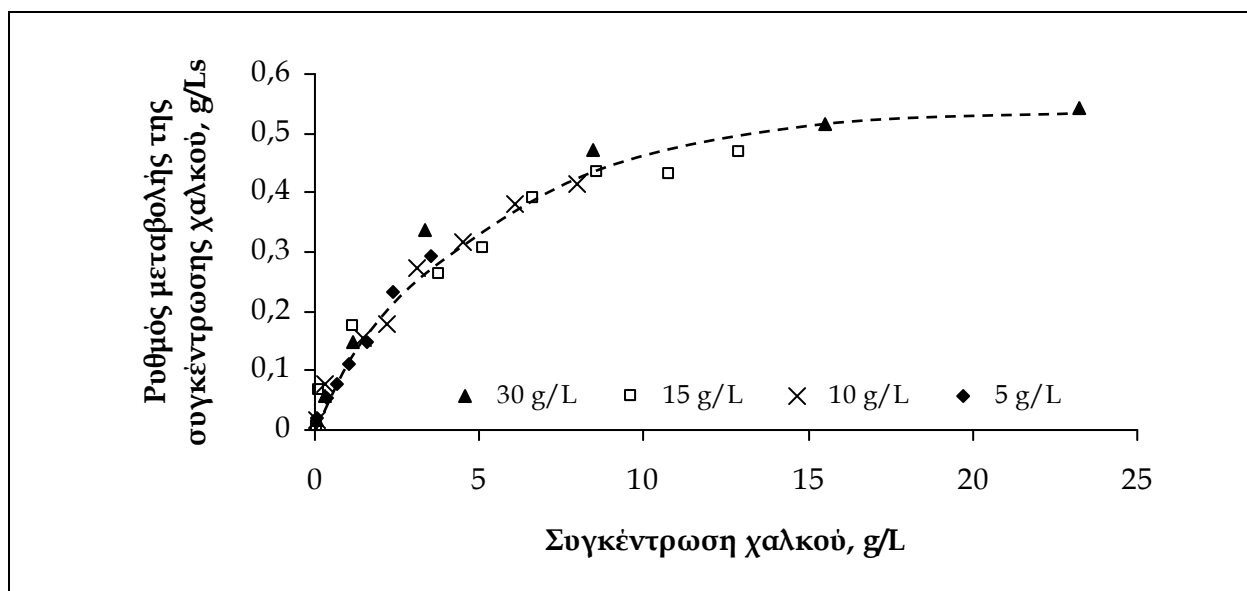
Η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων του διαλύτη στην κάθοδο του κελιού ήταν επίσης, η κύρια αιτία της ραγδαίας μείωσης της απόδοσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης που σημειώθηκε με τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα (Σχήματα 7.13α και β). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.13, η μεταβολή της απόδοσης ρεύματος, αθροιστικής (κάθε χρονική στιγμή t από την έναρξη του πειράματος, Εξίσωση 7.6) και διαφορικής (μεταξύ δύο διαδοχικών χρονικών στιγμών κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος), συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού, είναι ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα που ηλεκτρολύθηκε. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η αθροιστική (Σχήμα 7.13α), όσο και η διαφορική (Σχήμα 7.13β) απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, είναι ιδιαίτερα υψηλές ($> 90\%$), όταν η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι επίσης υψηλή (> 15 g/L), ενώ μειώνονται σταδιακά, παραμένοντας ωστόσο αρκετά υψηλές ($> 60\%$), μέχρι η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα να γίνει ίση με 5 g/L. Περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού οδηγεί σε ραγδαία μείωση της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας (Σχήματα 7.13α και β).



Σχήμα 7.13. Απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (α) αθροιστική και (β) διαφορική, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, για διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης χαλκού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j_c = 1110$ A m⁻², $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

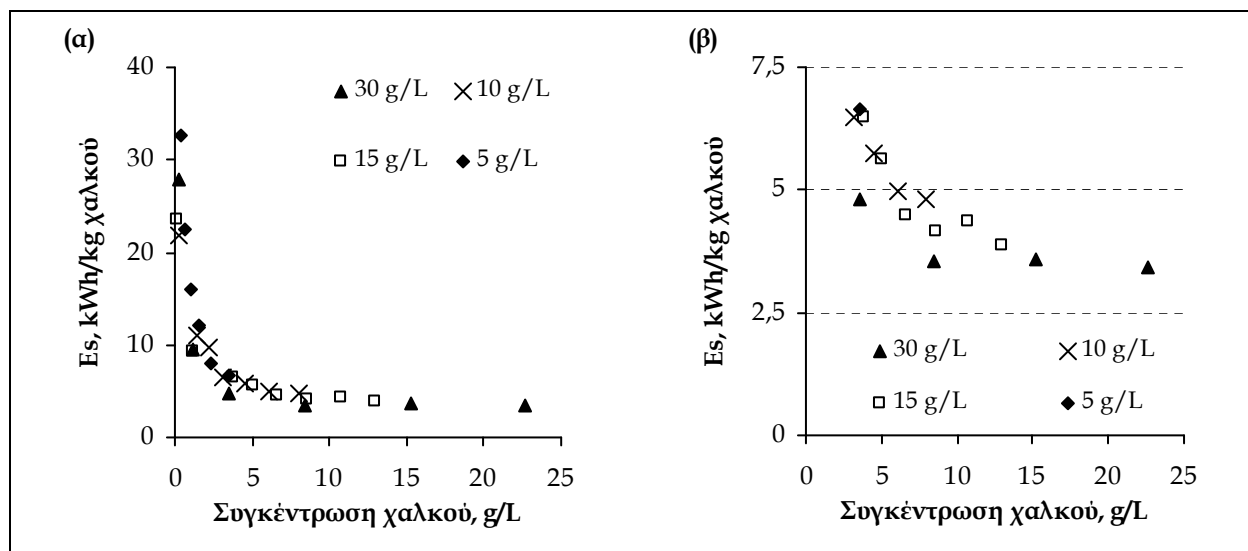
Όταν η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι υψηλή και δεδομένου ότι, το ρεύμα που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι επίσης υψηλό τότε, η αντίσταση

μεταφοράς φορτίου είναι μηδενική [22]. Στην περίπτωση αυτή, το καθοδικό ρεύμα χρησιμοποιείται εξ'ολοκλήρου για τη διεξαγωγή της κύριας καθοδικής αντίδρασης, δηλαδή της αναγωγής των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού προς το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού. Καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα και δεδομένης της υψηλής τιμής της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος, αρχίζουν να πραγματοποιούνται στην κάθοδο του κελιού δευτερεύουσες αντιδράσεις [23-24], στην προκειμένη περίπτωση, έκλυση αερίου υδρογόνου, λόγω της αναγωγής των κατιόντων υδρογόνου του ηλεκτρολύτη. Πρακτικά, με την πάροδο του χρόνου, το καθοδικό ρεύμα που δαπανάται για την κύρια καθοδική αντίδραση μειώνεται, προς όφελος του ρεύματος που δαπανάται για την αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου του διαλύτη. Η μείωση αυτή επιβεβαιώνεται από τη μείωση του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα που παρατηρήθηκε πειραματικά (Σχήμα 7.14). Συγκεκριμένα, ο ρυθμός αυτός είναι υψηλός και σχεδόν σταθερός ($\sim 0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), μέχρι η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα να γίνει ίση με 15 g/L περίπου, ενώ στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά, μέχρι συγκέντρωσης χαλκού περίπου 5 g/L και ραγδαία, για μικρότερες τιμές συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα.



Σχήμα 7.14. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, συναρτήσεως της συγκέντρωσης χαλκού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $j_c = 1110 \text{ A m}^{-2}$, $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 2,09 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0,225 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$).

Η κατανάλωση ειδικής ενέργειας που σημειώθηκε κατά την ηλεκτρόλυση των αμμωνιακών διαλυμάτων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.15, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα.



Σχήμα 7.15. (α) Κατανάλωση ειδικής ενέργειας ηλεκτρόλυσης, ως προς τη συγκέντρωση χαλκού, για διαλύματα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και (β) μεγέθυνση του γραφήματος (α) στην περιοχή τιμών 0 - 7,5 του άξονα των τεταγμένων (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $j_c = 1110$ A m⁻², $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.15(α), η κατανάλωση ειδικής ενέργειας είναι χαμηλή και σταθερή σχεδόν, μέχρι η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα να γίνει ίση με 10 g/L. Ωστόσο, σύμφωνα με το Σχήμα 7.15(β), η κατανάλωση ειδικής ενέργειας, σε αυτό το εύρος τιμών συγκέντρωσης χαλκού, είναι μεγαλύτερη από αυτή που δαπανάται κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, στην πρωτογενή παραγωγή του μετάλλου (2200 - 4000 kWh ανά τόνο χαλκού) [25]. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.15(α), καθώς η συγκέντρωση του χαλκού μειώνεται, η κατανάλωση ειδικής ενέργειας της διεργασίας αυξάνεται σταδιακά, μέχρι η συγκέντρωσης χαλκού ίσης με 5 g/L και απότομα, για μικρότερες τιμές συγκέντρωσης χαλκού (Σχήμα 7.15α). Είναι φανερό ότι, στις χαμηλές τιμές συγκέντρωσης χαλκού (< 5 g/L), η επικράτηση της έκλυσης υδρογόνου στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή της έντασης ρεύματος που εφαρμόστηκε στο κελί (10 A), οδήγησαν στην εξαιρετικά αυξημένη κατανάλωση ειδικής ενέργειας ηλεκτρόλυσης (> 5 kWh ανά kg χαλκού).

7.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η διάταξη των ηλεκτροδίων του ηλεκτρολυτικού κελιού και η μεταξύ τους απόσταση, η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, η ένταση (ή πυκνότητα) ρεύματος του κελιού και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα εξετάστηκαν ως οι πλέον βασικές παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα του σταδίου της αποχάλκωσης, της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων.

Στο ηλεκτρολυτικό κελί παράλληλων, επιπέδων ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η διάταξη ηλεκτροδίων A-K-A, όπου A: άνοδος και K: κάθοδος κατασκευασμένες από εμπορικά κράματα ανοξείδωτου χάλυβα και χαλκού, αντίστοιχα, ευνοεί την απόδοση της ανάκτησης του χαλκού. Η διάταξη αυτή, διπλασιάζει την καθοδική επιφάνεια, σε σύγκριση με τη διάταξη A-K και εξαλείφει την ανταγωνιστική δράση των δύο ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις δύο επιφάνειες της καθόδου παράλληλα, εκμηδενίζοντας το τελικό αποτέλεσμα. Στην εσωτερική, καθοδική επιφάνεια λαμβάνει χώρα η αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό, ενώ στην εξωτερική, η οξείδωση του μεταλλικού χαλκού από τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του Cu(II) που επικρατούν στο αμμωνιακό διάλυμα, προς το σχηματισμό των αμινο-συμπλόκων ιόντων $\text{Cu(NH}_3)_2^+$, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά. Η μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, οδήγησε σε αύξηση της ταχύτητας ανάκτησης του χαλκού, καθώς επίσης και της απόδοσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.

Η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος αποδείχτηκε κρίσιμη παράμετρος για την απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, στο πειραματικό ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, ταχύτητες ανάδευσης του διαλύματος ίσες ή μικρότερες από 123 rpm προάγουν αποτελεσματικά τα φαινόμενα μεταφορά μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί, μεγιστοποιώντας την ταχύτητα της ανάκτησης του χαλκού και ελαχιστοποιώντας τις απώλειες ρεύματος της διεργασίας. Μεταξύ των τιμών που εξετάστηκαν πειραματικά, η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος 123 rpm θεωρήθηκε βέλτιστη για τη διεργασία, στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό κελί.

Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος του κελιού, αύξησε ουσιαστικά την ταχύτητα της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, όπως επίσης και την απόδοση ρεύματος της ίδιας διεργασίας. Υπό συνθήκες επαρκούς ανάδευσης του ηλεκτρολύτη σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προάγει τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου, επιταχύνοντας τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Παράλληλα, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, οδήγησε σε αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας της διεργασίας. Η επιλογή επομένως, της βέλτιστης πυκνότητας ρεύματος κελιού για την ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, καθιστά απαραίτητη τη συνεκτίμηση των δύο βασικών μεγεθών απόδοσης της διεργασίας. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, η βέλτιστη πυκνότητας ρεύματος για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης (μετά την προκατεργασία), στο ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ήταν 830 A/m^2 . Δεδομένης της σταθερής καθοδικής επιφάνειας του πειραματικού ηλεκτρολυτικού κελιού, αυτή η τιμή πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος $7,5 \text{ A}$.

Κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από το πυκνό αμμωνιακό διάλυμα που προσομοίαζε τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία, η μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης ρεύματος και την αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας της διεργασίας. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η τιμή έντασης ρεύματος 10 A που εφαρμόστηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί κρίθηκε αποδοτική, τόσο από την άποψη ρεύματος, όσο και από την άποψη ενέργειας, μέχρι συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα 10 g/L .

Σύμφωνα με τη μακροσκοπική παρατήρηση των καθοδικών αποθέσεων του χαλκού, η μορφή των αποθέσεων που ελήφθησαν υπό την εφαρμογή χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, ήταν ομαλή, συνεκτική, ομοιόμορφη και καλώς προσκολλημένη στο ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, οι αποθέσεις χαλκού που σημειώθηκαν στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ήταν χονδρόκοκκες και χαλαρές, χωρίς συνοχή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P. J. Bartos (2002). SX-EW copper and the technology cycle. *Resources Policy* 28, 85-94.
- [2] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka & J.-C. Lee (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89, 82-88.
- [3] J. Sedzimir & M. Bujanska (1978). Kinetics of leaching of copper metal in copper (II) ammonium sulphate solutions as determined by the rotating disk method. *Hydrometallurgy* 3, 233-248.
- [4] T. Oishi, K. Koyama, H. Konishi, M. Tanaka & J.-C. Lee (2007). Influence of ammonium salts on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 53, 127-132.
- [5] J. Sedzimir & B. Kustowska (1982). Studies on the application of copper (I)-ammine sulphate electrolytes in copper electrorefining. *Hydrometallurgy* 8, 355-364.
- [6] J. Sedzimir & B. Kustowska (1980). Cathodic deposition of copper from copper(II)-ammine sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 6, 171-183.
- [7] J. Sedzimir, W. Gumowska & I. Haranczyk (1982). Zinc, nickel and lead in copper deposited from copper(II) ammine sulphate electrolytes. *Hydrometallurgy* 8, 173-183.
- [8] A. Ramos, M. M. Hernandez & I. Gonzalez (2001). Influence of chloride and nitrate ions on copper electrodeposition in ammonia media. *Journal of Electrochemical Society* 148, 315-321.
- [9] C. Nila & I. Gonzalez (1996). The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 401, 171-182.
- [10] F. A. Schimmel (1951). Electrolytic refining of copper from ammoniacal cuprous salt solutions. *Industrial and Engineering Chemistry* 43 (12), 2943-2948.
- [11] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka & J.-C. Lee (2008). Hydrometallurgical process for the recycling of copper using anodic oxidation of cuprous ammine complexes and flow-through electrolysis. *Electrochimica Acta* 53, 2585-2592.
- [12] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). *Industrial Electrochemistry*. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 2: Electrochemical Engineering, 60-172.
- [13] F. Goodridge & K. Scott (1995). *Electrochemical Process Engineering*. Plenum Press, New York and London, Chapter 3: Rate processes and reaction models, 91-152.
- [14] F. Goodridge & K. Scott (1995). *Electrochemical Process Engineering*. Plenum Press, New York and London, Chapter 5: Electrolytic reactor design, selection and scale-up, 177-244.

- [15] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). Industrial Electrochemistry. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 1: Fundamental concepts, 1-59.
- [16] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 1: Introduction and overview of electrode processes, 1-43.
- [17] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 5: Potentials and thermodynamics of cells, 119-135.
- [18] N.M.S. Kaminari, M.J.J.S. Ponte, H.A. Ponte & A.C. Neto, , 2005. Study of the operational parameters involved in designing a particle bed reactor for the removal of lead from industrial wastewater – central composite design methodology, Chemical Engineering Journal 105, 111-115.
- [19] T. Kekessi & M. Isshiki (1997). Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions. Journal of applied electrochemistry, 27, 982-990.
- [20] V. D. Stankovic & S. Stankovic (1991). An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions. Journal of Applied electrochemistry 21, 124-129.
- [21] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). Industrial Electrochemistry. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 8: Metal finishing, 385-450.
- [22] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods – Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 3: Kinetics of electrode reactions, 86-118.
- [23] L. H. Mustoe (1983). Effect of flow rate and constant operating current on the behaviour of a recirculating electrochemical reactor system. Journal of Applied electrochemistry 13, 507-517.
- [24] K. Scott (1988). A consideration of recirculating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solutions. Journal of Applied electrochemistry 18, 504-510.
- [25] D. Pletcher & F. C. Walsh (1990). Industrial Electrochemistry. Chapman and Hall Ltd., 2nd edition, Chapter 4: The extraction, refining and production of metal, 210-248.
- [26] European Commission (2001). Integrated pollution and Prevention Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. Chapter 3, 214.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ II. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

«Χαλεπόν το ευ γνῶναι»

Πιπτακός ο Μυτιληναίος

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναφέρεται αναλυτικά, στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας διδακτορικής διατριβής, κάθε ηλεκτροχημική δράση που πραγματοποιείται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, στη διαφασική περιοχή ηλεκτροδίου / διαλύματος, ολοκληρώνεται μέσω μιας διαδοχής ομογενών χημικών ή ετερογενών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, οι οποίες καλούνται στάδια της αντίδρασης. Η ταχύτητα, με την οποία διεξάγεται μια ηλεκτροχημική δράση συνολικά, καθορίζεται από το πλέον αργό, μεταξύ των σταδίων αυτών, το οποίο καλείται *καθορίζον την ταχύτητα στάδιο* και μπορεί να είναι, εκτός από την κύρια αντίδραση της ετερογενούς μεταφοράς φορτίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η μεταφορά μάζα από τον κύριο όγκο του διαλύματος στη διαφασική περιοχή (ή αντίστροφα), μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή αντίδραση ή μια φυσική / φυσικοχημική διεργασία που συμβαίνει στη ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η κινητική μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης συνολικά, επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που ταξινομούνται ενδεικτικά, με βάση το τμήμα της ηλεκτρολυτικής διάταξης, στο οποίο εκδηλώνεται η επίδρασή τους [1,2], σε (α) παράγοντες εξωτερικών συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος, κλπ.), (β) παράγοντες μεταφοράς μάζας από και προς το ηλεκτρόδιο (ένταση ηλεκτρικού πεδίου, διάχυση, προσρόφηση στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, επιφανειακή συγκέντρωση ηλεκτρενεργής ουσίας, κλπ.), (γ) παράγοντες ηλεκτροδίου (φύση, γεωμετρία, κατάσταση ηλεκτροδιακής επιφάνειας, κλπ.), (δ) παράγοντες ηλεκτρολυτικού διαλύματος (συγκέντρωση ηλεκτροδραστικής και λοιπών διαλυμένων ουσιών, φύση και ιδιότητες του διαλύτη, ιοντική ισχύς, pH, κλπ.) και (ε) ηλεκτρικοί παράγοντες (δυναμικό, ρεύμα, ποσότητα διερχόμενου φορτίου, κλπ.).

Η μελέτη της κινητικής μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης γίνεται με τεχνικές που βασίζονται στη διατάραξη της ισορροπίας του ηλεκτροχημικού συστήματος και στην απόκρισή του (δυναμικές τεχνικές) και ταξινομούνται σε δύο κυρίως, κατηγορίες [3]. Η πρώτη από αυτές, περιλαμβάνει τις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού (*controlled-potential techniques*), σύμφωνα με τις οποίες εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο σταθερό δυναμικό και καταγράφεται η μεταβολή του ρεύματος (ή του διερχόμενου φορτίου) με το χρόνο (*i-t*) ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το δυναμικό του ηλεκτροδίου και λαμβάνονται καμπύλες

ρεύματος - δυναμικού (i - E). Στις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού ανήκουν η αμπερομετρία, η βολταμετρία περιστρεφόμενου δίσκου, η πολαρογραφία συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος, η πολαρογραφία παλμών, η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης και η κυκλική βολταμετρία. Η δεύτερη κατηγορία τεχνικών, αναφέρεται στις τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος (*controlled-current techniques*), σύμφωνα με τις οποίες διατηρείται σταθερό το ρεύμα του ηλεκτροδίου και καταγράφεται η μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο (E - t), ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το ηλεκτροδιακό ρεύμα και λαμβάνονται καμπύλες E - i . Στην κατηγορία αυτή, συμπεριλαμβάνονται οι τεχνικές της χρονοποτενσιομετρίας και της ποτενσιομετρίας λεπτής στοιβάδας και παλμού, η κουλομετρική μέθοδος και η μέθοδος διακοπής. Η καταλληλότητα κάθε τεχνικής, για τη μελέτη της κινητικής μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, εξαρτάται κυρίως, από τις ηλεκτρικές παραμέτρους του συστήματος [3]. Ουσιαστικά, η ηλεκτρική παράμετρος που επιλέγεται για να ελέγξει τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθορίζει την καταλληλότητα της τεχνικής που θα εφαρμοστεί για τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης. Η τεχνική που θα εφαρμοστεί, θα πρέπει να παρέχει πληροφορίες για το μηχανισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, την πορεία και τον έλεγχο της ταχύτητάς της, συσχετίζοντας το ηλεκτροδιακό δυναμικό με το ρεύμα ή την ποσότητα φορτίου που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο.

Όλες οι τεχνικές παρακολούθησης της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ενός συστήματος που προαναφέρονται, εφαρμόζονται συνήθως, σε αραιά διαλύματα. Καθώς η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται το σύστημα του χαλκού σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, η κινητική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που οδηγεί στην ανάκτηση του χαλκού από τα διαλύματα αυτά, επιλέγηκε να μελετηθεί με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της συμπεριφοράς του συστήματος στο ηλεκτρολυτικό κελί διακοπτόμενης λειτουργίας και τμηματικής τροφοδοσίας και όχι σύμφωνα με κάποια από τις τεχνικές αυτές. Από την ανάλυση των πειραματικών σιγμοειδών καμπυλών, οι οποίες ελήφθησαν κατά τη μελέτη της καθοδικής απόθεσης του χαλκού από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα που έγινε στο Κεφάλαιο 6 (Ενότητα 6.3.4.2), διαπιστώθηκε ότι, η ταχύτητα της συνολικής ηλεκτροχημικής διεργασίας εξαρτάται από δύο παράγοντες, εξίσου σημαντικούς, το καθοδικό δυναμικό και τη συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα. Επίσης, σύμφωνα με τη μελέτη των παραμέτρων της ηλεκτρανάκτησης του

χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα που έγινε στο Κεφάλαιο 7 της διδακτορικής διατριβής, η ταχύτητα της ίδιας διεργασίας φαίνεται να εξαρτάται ουσιαστικά, από την πυκνότητα του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί και από τη συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, δηλαδή, από τους ίδιους δύο παράγοντες που προαναφέρθηκαν.

Με βάση τις διαπιστώσεις αυτές, στο Όγδοο Κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής διερευνάται πειραματικά, η κινητική συμπεριφορά (*kinetics regimes*) της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα (όπως είναι τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία), καθώς επίσης και οι βασικοί παράγοντες που προκαλούν τυχόν διαφοροποίηση αυτής της συμπεριφοράς, σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί περιορισμένου όγκου. Η διερεύνηση αυτή, επιτρέπει την πειραματική προσέγγιση της ταχύτητας της διεργασίας. Θεωρώντας ότι, η αναγωγή του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό αποτελεί την κύρια ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του κελιού, κατά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, στο Κεφάλαιο 8 της διδακτορικής διατριβής προσδιορίζονται οι βασικοί παράγοντες που ελέγχουν και καθορίζουν την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και υπολογίζονται πειραματικά, οι σταθερές της ταχύτητάς της, υπό την επίδραση καθενός από τους παράγοντες αυτούς. Η πειραματική μελέτη της κινητικής της διεργασίας, αναφέρεται στο ηλεκτρολυτικό κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια, τμηματικής τροφοδοσίας και διακοπόμενης λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τους ερευνητικούς σκοπούς της διδακτορικής διατριβής.

8.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ ΤΜΗΜΑΤΙΚΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τμηματικής τροφοδοσίας, το διάλυμα των αντιδρώντων, αφού εισέλθει εντός του κελιού, παραμένει όσο χρόνο απαιτηθεί για να λάβει χώρα η επιθυμητή ηλεκτροχημική αντίδραση, σε ικανοποιητική έκταση [4]. Στη συνέχεια, η λειτουργία του κελιού διακόπτεται, συλλέγονται τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και το διάλυμα που έχει προκύψει μετά τη διεργασία απομακρύνεται, για να τροφοδοτηθεί το ηλεκτρολυτικό κελί εκ νέου, με διάλυμα αντιδρώντων. Η ανάδευση του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι συνήθως συνεχής και τέτοια ώστε, να εξασφαλίζεται ομοιομορφία της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σε κάθε σημείο του όγκου του κελιού. Με την πάροδο του χρόνου, η συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μεταβάλλεται, κατά τρόπο που εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης [2,4].

Στη γενική περίπτωση, όπου μια ηλεκτρολυτική διεργασία διεξάγεται υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος ηλεκτρόλυσης, η μεταβολή της συγκέντρωσης (Δc) του αντιδρώντος κάθε ηλεκτροχημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στα ηλεκτρόδια του κελιού, δίνεται από τη γενικευμένη έκφραση των Νόμων του Faraday για την ηλεκτρόλυση [4]:

$$\Delta c = c_{(0)} - c_{(t)} = \frac{\phi i t}{n F V_R} \quad (8.1)$$

όπου, $c_{(0)}$ και $c_{(t)}$: η συγκέντρωση του αντιδρώντος κατά την έναρξη της διεργασίας και μετά από χρόνο t , αντίστοιχα, ϕ : η απόδοση του ρεύματος μετά από χρόνο t , i : η ένταση του ρεύματος, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, F : η σταθερά Faraday και V_R : ο όγκος του ηλεκτρολύτη.

Γενικά, η κινητική μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε ένα κελί τμηματικής τροφοδοσίας, υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος ηλεκτρόλυσης, εξαρτάται από τη σχέση, μεταξύ του ηλεκτροδιακού ρεύματος και του οριακού ρεύματος διάχυσης (*diffusion limiting current*) [4]. Για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση, το οριακό ρεύμα διάχυσης εκφράζει τη μέγιστη ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών του αντιδρώντος, λόγω διάχυσης, από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην επιφάνεια

του ηλεκτροδίου [1]. Ακραίες περιπτώσεις, αντιστοιχούν σε έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης από μεταφορά φορτίου ή από μεταφορά μάζας και παρατηρούνται, όταν η τιμή του ηλεκτροδιακού ρεύματος είναι μικρότερη ή ίση / μεγαλύτερη, αντίστοιχα, από αυτήν, του οριακού ρεύματος διάχυσης, όπως περιγράφεται ακολούθως.

Στα αρχικά στάδια της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση του αντιδρώντος στη διαφασική περιοχή, πλησίον της επιφάνειας του ηλεκτροδίου που λαμβάνει χώρα η επιθυμητή ηλεκτροχημική αντίδραση (C^0 : συγκέντρωση αντιδρώντος σε απόσταση $x = 0$ από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια), είναι πρακτικά, ίση με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος στον κύριο όγκο του διαλύματος (C^∞ : συγκέντρωση αντιδρώντος σε απόσταση $x = \infty$ από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια) [4]. Υπό τις συνθήκες αυτές και με την προϋπόθεση ότι, η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα είναι τέτοια ώστε, να υπάρχει πλεόνασμα ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο καταναλώνεται εξ' ολοκλήρου για την πραγματοποίηση της επιθυμητής ηλεκτροχημικής αντίδρασης και συνεπώς, η ετρογενής μεταφορά φορτίου, μεταξύ του ηλεκτροδίου και των φορτισμένων χημικών ειδών του αντιδρώντος, ελέγχει την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ουσιαστικά, στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτροδιακό ρεύμα είναι μικρότερο από το οριακό ρεύμα διάχυσης.

Όταν η κινητική μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης που διεξάγεται υπό σταθερό ρεύμα ηλεκτρόλυσης ελέγχεται από μεταφορά φορτίου τότε, ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται η συγκέντρωση του αντιδρώντος είναι σταθερός (Εξίσωση 8.2), όπως είναι επίσης και η απόδοση ρεύματος (Εξίσωση 8.3) [4]. Το κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος (κλάσμα ανάκτησης, στην περίπτωση της ηλεκτρανάκτησης μετάλλων) δίνεται από την Εξίσωση (8.4) και αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο, δεδομένου ότι, το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος και η απόδοση ρεύματος είναι σταθερά.

$$\frac{c(0) - c(t)}{t} = \frac{\phi i}{nFV_R} \quad \text{ή} \quad \frac{c(0) - c(t)}{t} = k \quad (8.2)$$

$$\phi = (c(0) - c(t)) \frac{nFV_R}{it} \quad (8.3)$$

$$X_A = \frac{c(0) - c(t)}{c(0)} = \frac{\phi it}{nFV_R c(0)} \quad (8.4)$$

Η μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος με την πάροδο του χρόνου οδηγεί σε μείωση του οριακού ρεύματος διάχυσης της αντίδρασης με συνέπεια, την ανάπτυξη υπέρτασης μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο που αυξάνεται με το χρόνο. Επομένως, σε σύγκριση με το οριακό ρεύμα διάχυσης του αντιδρώντος, το ηλεκτροδιακό ρεύμα αυξάνεται (κατ' απόλυτη τιμή) διαρκώς, μέχρι να πάρει την τιμή του οριακού ρεύματος διάχυσης. Μάλιστα, η αύξηση της υπέρτασης μεταφοράς φορτίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνει το ρυθμό αύξησης του ηλεκτροδιακού ρεύματος, ο οποίος τελικά μηδενίζεται, όταν το ηλεκτροδιακό ρεύμα εξισωθεί με το οριακό ρεύμα διάχυσης.

Ουσιαστικά λοιπόν, η ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής δράσης ελέγχεται από μεταφορά φορτίου (ή ισοδύναμα, από το οριακό ρεύμα διάχυσης), από την έναρξή της και μέχρι μια χρονική στιγμή t' , κατά την οποία η τιμή του ηλεκτροδικού ρεύματος εξισώνεται με αυτήν, του οριακού ρεύματος. Τότε, η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών του αντιδρώντος μηδενίζεται, καθώς αυτά αντιδρούν, ευθύς αμέσως μόλις πλησιάσουν στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ελέγχεται από μεταφορά μάζας. Καθώς η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο διάλυμα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, το ηλεκτροδιακό ρεύμα γίνεται μεγαλύτερο από το οριακό ρεύμα διάχυσης της επιθυμητής ηλεκτροχημικής αντίδρασης με συνέπεια, δευτερεύουσες (ή παράλληλες) ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα στο ίδιο ηλεκτρόδιο [1,4].

Όταν η κινητική μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από την ταχύτητα μεταφορά μάζας τότε, η συγκέντρωση του αντιδρώντος μεταβάλλεται εκθετικά με το χρόνο:

$$c_{(t)} = c' \exp \left[-\frac{k_L A}{V_R} (t - t') \right] \quad (8.5)$$

όπου, c' : η συγκέντρωση του αντιδρώντος τη χρονική στιγμή t' , k_L : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί και A : η ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Η συγκέντρωση c' (Εξίσωση 8.5), ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση του αντιδρώντος [4] και συνδέεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης, σύμφωνα με τη σχέση:

$$c' = \frac{i_L}{nFAk_L} \quad (8.6)$$

Από την Εξίσωση (8.6), καθίσταται φανερό ότι, παρόλο που το οριακό ρεύμα διάχυσης αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για μια συγκεκριμένη ηλεκτροχημική αντίδραση, η τιμή του εξαρτάται ουσιαστικά από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και τη σχετική ταχύτητα του ηλεκτρολύτη στον αντιδραστήρα (ή ισοδύναμα, από το συντελεστή μεταφοράς μάζας, k_L). Συγκεκριμένα, η αύξηση κάθε ενός από τους προαναφερόμενους παράγοντες του ηλεκτροχημικού συστήματος, συνεπάγεται αύξηση της τιμής του οριακού ρεύματος διάχυσης της αντίδρασης.

Η απόδοση ρεύματος μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, στην περίπτωση ελέγχου της κινητικής της από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας, δίνεται από την Εξίσωση (8.7), ενώ η Εξίσωση (8.8) αποδίδει το κλάσμα μετατροπής του αντιδρώντος, στην ίδια περίπτωση.

$$\phi = \frac{k_L A c_{(t)} n F}{i_L} \quad (8.7)$$

$$X_A = 1 - c_{(t)} / c' = 1 - \exp\left[-\frac{k_L A}{V_R} (t - t')\right] \quad (8.8)$$

Επομένως, όταν η ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια ($t > t'$) τότε, η απόδοση ρεύματος μειώνεται με το χρόνο (Εξίσωση 8.7), ενώ η μεταβολή του κλάσματος μετατροπής του αντιδρώντος ακολουθεί μη-γραμμική συνάρτηση του χρόνου (Εξίσωση 8.8).

Στην πράξη, η κινητική μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τμηματικής τροφοδοσίας αποκλίνει συνήθως, από τη συμπεριφορά που περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους [2,4-5]. Κατ' αρχήν, η κινητική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης συνολικά, παύει να ελέγχεται από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου και αρχίζει να ελέγχεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας βαθμιαία και όχι απότομα, καθώς υπάρχει ένα ενδιάμεσο χρονικό διάστημα μικτού ελέγχου. Επίσης, διάφορα φαινόμενα ή χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροχημική αντίδραση, είναι δυνατόν να μεταβάλλουν σημαντικά την κινητική της. Συνήθως, μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης, απαιτείται ένα ελάχιστο χρονικό διάστημα για να σταθεροποιηθεί η κινητική συμπεριφορά του ηλεκτρολυτικού κελιού, λόγω κυρίως, της επιφανειακής κατάστασης των ηλεκτροδίων (δημιουργία φιλμς, κλπ.). Επιπλέον, μετά την πάροδο ενός μεγάλου χρονικού διαστήματος από την

έναρξη της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο ηλεκτρολυτικό κελί μπορεί να τείνει σε μία χαμηλή, αλλά σταθερή τιμή, καθώς κάποιες χημικές αντιδράσεις καθίστανται περισσότερο σημαντικές από τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Τέλος, η ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς επίσης και οι συνθήκες μεταφοράς μάζας από και προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, μπορεί να μεταβάλλονται με το χρόνο, λόγω διαφόρων αιτιών, όπως είναι τα φαινόμενα ρόφησης ή απόθεσης κάποιου προϊόντος της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που μπορεί να συμβούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η εκτράχυνση της ηλεκτροδιακής επιφάνειας και η μεταβολή των συνθηκών κίνησης των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Παρά την περιπλοκότητα των παραγόντων που μπορούν να μεταβάλλουν στην πράξη την κινητική συμπεριφορά του ηλεκτρολυτικού κελιού τμηματικής τροφοδοσίας, η διαδικασία που περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους, αναφορικά με τη λήψη καμπυλών της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, ως προς το χρόνο, υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος, αποτελεί μια πρακτική και αποτελεσματική μέθοδο που επιτρέπει τον προσδιορισμό των διαφόρων μεγεθών της ηλεκτροχημικής διεργασίας, όπως επίσης και των σχέσεων που περιγράφουν την εξάρτηση των μεγεθών αυτών από το χρόνο και τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα κατάλληλα σχεδιασμένων πειραμάτων [4]. Η γνώση του σταδίου που περιορίζει την ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό του ηλεκτρολυτικού κελιού που θα χρησιμοποιηθεί για τη διεξαγωγή της αντίστοιχης διεργασίας, καθώς επιτρέπει τον προσδιορισμό των συνθηκών που θα οδηγήσουν σε βελτιστοποίηση της διεργασίας, συνολικά. Ειδικότερα, ο καθορισμός του οριακού ρεύματος διάχυσης της αντίδρασης αποτελεί βασική προϋπόθεση για το σχεδιασμό του βέλτιστου ηλεκτρολυτικού κελιού για τη διεργασία, καθώς το μέγεθος αυτό θεωρείται ιδιαίτερα κρίσιμος παράγοντας για την επιλογή του ρεύματος λειτουργίας του κελιού, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση της διεργασίας και να λαμβάνονται τα επιθυμητά προϊόντα [1,4-5]. Γενικά, στις βιομηχανικές εφαρμογές των ηλεκτροχημικών διεργασιών, επιδιώκεται η λειτουργία του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα σε συνθήκες ρεύματος, ελαφρώς μικρότερου του οριακού ρεύματος της επιθυμητής ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΑΠΟΧΑΛΚΩΣΗΣ

Η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, βασίστηκε στα αποτελέσματα της τρίτης σειράς πειραμάτων που περιγράφεται στην Ενότητα 7.2.3 του Κεφαλαίου 7 της διδακτορικής διατριβής, η οποία αφορά στα πειράματα ηλεκτρόλυσης του συνθετικού αμμωνιακού διαλύματος των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, μετά την περοκατεργασία, υπό την εφαρμογή διαφορετικών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί. Για τη μελέτη αυτή, θεωρήθηκε επιπλέον ότι: (α) η κύρια ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια της καθόδου του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό, (β) η ανάδευση του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι επαρκής και συνεπάγεται επομένως, συνθήκες μόνιμης κατάστασης (*steady state*), (γ) λόγω της ανάδευσης του διαλύματος, τα αντιδρώντα χημικά είδη μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέχρι το εξωτερικό επίπεδο της στοιβάδας διάχυσης με συναγωγή, ενώ εντός της στοιβάδας αυτής, η μεταφορά τους ελέγχεται αποκλειστικά από διάχυση και (δ) η κινητική της ηλεκτροχημικής αντίδρασης υπακούει στην Εξίσωση Tafel.

8.3.1. Ταχύτητα της αντίδρασης

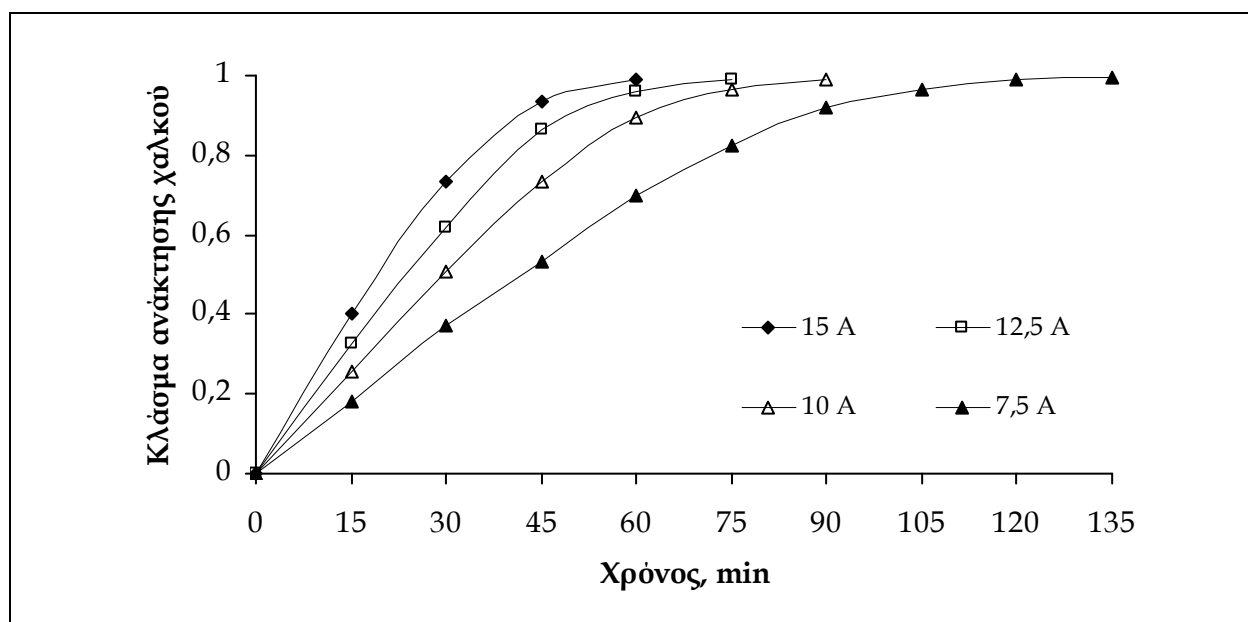
Η ηλεκτροχημική αντίδραση που θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού συνολικά, κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, περιγράφεται από την Εξίσωση (8.9). Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί ήδη, στα Κεφάλαιο 5 και 6 της διδακτορικής διατριβής, η αντίδραση αυτή, προκύπτει ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων που δίνονται από τις Εξισώσεις (8.10) - (8.12).



Η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που περιγράφει η Εξίσωση (8.9) θεωρείται ότι, περιορίζεται από την ταχύτητα δύο ουσιαστών σταδίων που αφορούν σε διεργασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα πλησίον της επιφάνειας της καθόδου του κελιού. Τα στάδια αυτά είναι τα εξής:

- (α) η διάχυση των χημικών ειδών $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ στην καθοδική επιφάνεια, σε θέσεις που είναι δυνατόν να συμβεί αναγωγή τους (μεταφορά μάζας) και
- (β) η ετερογενής μεταφορά ηλεκτρονίων από το καθοδικό ηλεκτρόδιο προς τα χημικά είδη $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (μεταφορά φορτίου).

Επομένως, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην προηγούμενη Ενότητα 8.3, η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που οδηγεί στην ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού, αναμένεται να ελέγχεται από την ταχύτητα του πλέον αργού, από τα θεωρούμενα ουσιαστικά στάδια της αντίδρασης, δηλαδή του σταδίου της μεταφοράς μάζας ή του σταδίου της μεταφοράς φορτίου. Στο Σχήμα 8.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η ανάκτηση του χαλκού (ως κλάσμα) από το συνθετικό διάλυμα των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, συναρτήσει του χρόνου και του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 8.1. Κλάσμα ανάκτησης χαλκού, συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης και της έντασης ρεύματος του κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,485$ M, $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 2,09$ M, $[\text{Cl}^-] = 0,225$ M, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 8.1, για όλες τις τιμές του ρεύματος που εφαρμόστηκε στο κελί, το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο στο αρχικό χρονικό διάστημα της ηλεκτρόλυσης, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το τέλος της διεργασίας, η μεταβολή του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού ακολουθεί εκθετική συνάρτηση, ως προς το χρόνο. Πρακτικά λοιπόν, σε ένα κελί τμηματικής τροφοδοσίας με επίπεδα, παράλληλα, ηλεκτρόδια, η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης ακολουθεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές (καθεστώτα) κινητικής. Συγκεκριμένα, ακολουθεί κινητική μηδενικού βαθμού (*zero order kinetics*), ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού, στο αρχικό χρονικό διάστημα της ηλεκτρόλυσης, όπου η μεταβολή του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού (ή ισοδύναμα, η μεταβολή της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα) είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου και κινητική πρώτου βαθμού (*first order kinetics*), ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού, στο χρονικό διάστημα που ακολουθεί και μέχρι το τέλος της διεργασίας, όπου το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού μεταβάλλεται εκθετικά με το χρόνο.

Η στιγμιαία ταχύτητα (ταχύτητα τη χρονική στιγμή t) της ανάκτησης του χαλκού, στην περίπτωση που η δράση ακολουθεί κινητική μηδενικού και πρώτου βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού, περιγράφεται από τις Εξισώσεις (8.13) και (8.14), αντίστοιχα.

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (8.13)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (8.14)$$

όπου, k_0 και k_1 : οι σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης, όταν ακολουθείται κινητική μηδενικού και πρώτου, αντίστοιχα, βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση χαλκού.

Από την Εξίσωση (8.13) προκύπτει ότι, στη διάρκεια του αρχικού χρονικού διαστήματος της διεργασίας, όταν το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο, η ταχύτητα της διεργασίας είναι σταθερή και ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Στο χρονικό διάστημα αυτό, το καθοδικό ρεύμα είναι μικρότερο από το οριακό ρεύμα διάχυσης της αντίδρασης [4-5] και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι υψηλή και τέτοια ώστε, η συγκέντρωση των αντιδρώντων ηλεκτρενεργών χημικών ειδών στην επιφάνεια της καθόδου να μη μεταβάλλεται σημαντικά, σε σχέση

με αυτήν, στον κύριο όγκο του διαλύματος [4]. Επομένως, οι συνθήκες μεταφοράς μάζας δεν επιδρούν στην τιμή της επιφανειακής συγκέντρωσης των αντιδρώντων χημικών ειδών και η ταχύτητα της αντίδρασης συνολικά, ελέγχεται από την ταχύτητα της ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια της καθόδου.

Στο αμέσως επόμενο χρονικό διάστημα της διεργασίας, όταν το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού μεταβάλλεται εκθετικά με το χρόνο, η ταχύτητα της διεργασίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα (Εξίσωση 8.14). Στην περίπτωση αυτή, η τιμή του καθοδικού ρεύματος είναι ίση με αυτήν, του οριακού ρεύματος διάχυσης [4-5] και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα ελαττώνεται τόσο ώστε, η συγκέντρωση των χημικών ειδών του χαλκού στην καθοδική επιφάνεια να μηδενίζεται πρακτικά [4], καθώς αυτά, ανάγονται προς μεταλλικό χαλκό, ευθύς αμέσως μόλις πλησιάσουν στο καθοδικό ηλεκτρόδιο και προσλάβουν τα απαιτούμενα ηλεκτρόνια.

Η χρονική στιγμή, κατά την οποία η κινητική της αντίδρασης μεταβαίνει από το ένα καθεστώς στο άλλο, ονομάζεται χρόνος μετάβασης (*transition time*) και συμβολίζεται συνήθως, με t^* . Θεωρώντας λοιπόν ότι, αρχικά ($t = 0$), η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα είναι ίση με C_0 , η Εξίσωση (8.13) οδηγεί, έπειτα από ολοκλήρωση, στη σχέση:

$$C_t = -k_0 t + C_0 \quad (8.15)$$

όπου, C_0 και C_t : η συγκέντρωση χαλκού στον κύριο όγκο του διαλύματος, αρχικά και σε χρόνο t , αντίστοιχα και k_0 : η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης.

Αντίστοιχα, θεωρώντας ότι, κατά το χρόνο μετάβασης (t^*), η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι ίση με C^* , η Εξίσωση (8.14) οδηγεί με ολοκλήρωση στην ακόλουθη σχέση:

$$C_t = C^* \exp[-k_1(t - t^*)] \quad (8.16)$$

όπου, C^* και C_t : η συγκέντρωση χαλκού στον κύριο όγκο του διαλύματος, κατά το χρόνο μετάβασης t^* και μετά από χρόνο t ($t > t^*$), αντίστοιχα και k_1 : η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης.

Οι Εξισώσεις (8.15) και (8.16) περιγράφουν συνολικά, την ταχύτητα της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από το πυκνό αμμωνιακό διάλυμα των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης. Συγκρίνοντας τις Εξισώσεις (8.15) και (8.16) με τις Εξισώσεις (8.2) και (8.5), αντίστοιχα, καθίσταται φανερό ότι, η ταχύτητα της διεργασίας καθορίζεται από

την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου στο χρονικό διάστημα, από την έναρξη της διεργασίας και μέχρι το χρόνο μετάβασης t^* και από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας, στο επόμενο χρονικό διάστημα και μέχρι το τέλος της διεργασίας.

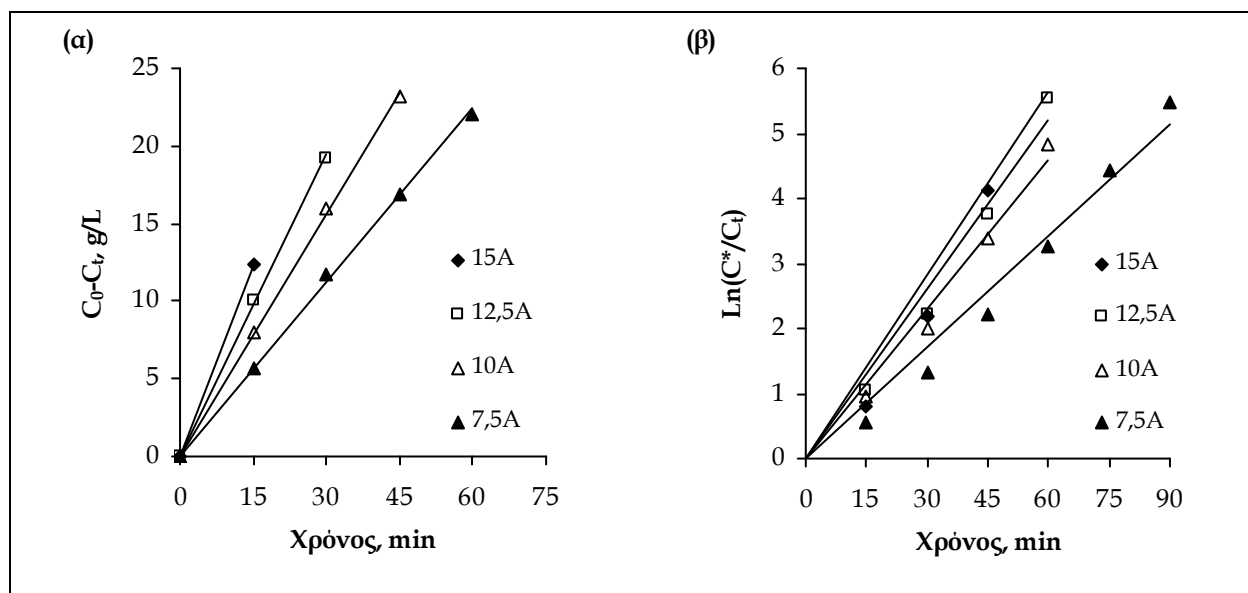
8.3.2. Σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης

Οι σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης της διεργασίας (Εξίσωση 8.9) στα δύο διαφορετικά καθεστώτα κινητικής, προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, από την κλίση των ευθειών που σχηματίζονται με γραμμική προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, σύμφωνα με τις Εξισώσεις (8.15α) και (8.16α) που συνιστούν ισοδύναμες εκφράσεις των Εξισώσεων (8.15) και (8.16), αντίστοιχα.

$$C_0 - C_t = k_0 t \quad (8.15\alpha)$$

$$\ln\left(\frac{C^*}{C_t}\right) = k_1(t - t^*) \quad (8.16\alpha)$$

Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της σταθεράς k_0 της ταχύτητας της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αξόνων $(C_0 - C_t, t)$ (Σχήμα 8.2α), ενώ για τον προσδιορισμό της σταθεράς k_1 , το σύστημα αξόνων $[\ln(C^* - C_t), (t - t^*)]$ (Σχήμα 8.2β).



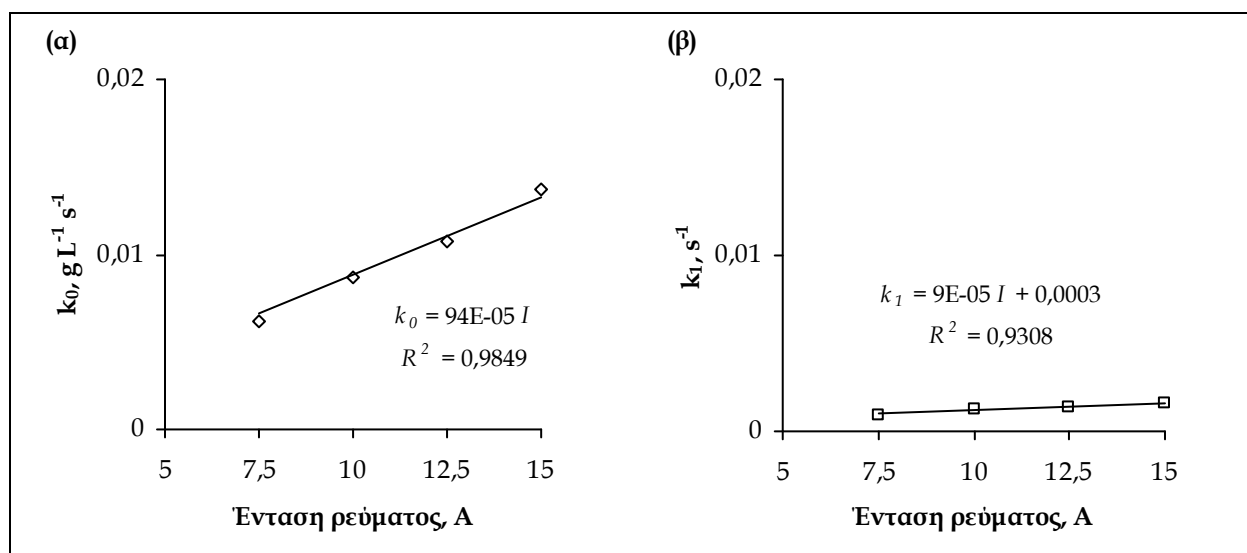
Σχήμα 8.2. Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής της αντίδρασης σε κλίμακα (α) γραμμική και (β) λογαριθμική (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 514$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Οι τιμές των σταθερών k_0 και k_1 της ταχύτητας της αντίδρασης της ηλεκτροανάκτησης του χαλκού που αντιστοιχούν στις διάφορες τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1, μαζί με τις τιμές των αντίστοιχων συντελεστών συσχέτισης, R^2 . Από τις τιμές των συντελεστών αυτών, γίνεται αντιληπτό ότι, οι προτεινόμενες Εξισώσεις (8.13) και (8.14) αποδίδουν με εξαιρετική πιστότητα την κινητική της αντίδρασης της ηλεκτροανάκτησης του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό κελί τμηματικής τροφοδοσίας.

Πίνακας 8.1. Σταθερές της ταχύτητας της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα.

Μέγεθος	Τιμή			
Ένταση ρεύματος (A)	15	12,5	10	7,5
k_0 (g L ⁻¹ s ⁻¹)	0,0137	0,0108	0,0087	0,0062
R^2	1,0000	0,9989	0,9992	0,9984
k_1 (s ⁻¹)	0,0016	0,0014	0,0013	0,0009
R^2	0,9579	0,9816	0,9871	0,9765

Με βάση τα δεδομένα που δίνονται στον Πίνακα 8.1, παρουσιάζεται γραφικά στα Σχήματα 8.3(α) και 8.3(β), η μεταβολή των σταθερών k_0 και k_1 , αντίστοιχα, της ταχύτητας της ηλεκτροανάκτησης του χαλκού από το πυκνό αμμωνιακό διάλυμα των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, ως συνάρτηση του ρεύματος του κελιού.



Σχήμα 8.3. Μεταβολή των σταθερών (α) k_0 και (β) k_1 της ταχύτητας της αντίδρασης, συναρτήσει του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 514$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 8.3(α), η σταθερά k_0 της ταχύτητας της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά, με την αύξηση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, σε αντίθεση με τη σταθερά k_1 , η οποία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τη μεταβολή του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 8.3β). Η εξάρτηση της σταθεράς k_0 από το ρεύμα ηλεκτρόλυσης επιβεβαιώνει ότι, στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα, η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από μεταφορά φορτίου, ενώ η ασήμαντη μεταβολή της σταθεράς k_1 με την αύξηση του ρεύματος, επιβεβαιώνει το αντίθετο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά στην Ενότητα 7.3.3 του Κεφαλαίου 7 της διδακτορικής διατριβής, η σταθερά k_1 εξαρτάται ουσιωδώς, από την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Η αύξηση της σταθεράς k_0 της ταχύτητας της αντίδρασης που συνεπάγεται η αύξηση του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, υπό συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος (Σχήμα 8.3α), καθιστά φανερό ότι, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, στο χρονικό διάστημα που η κινητική της διεργασίας ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου. Ουσιαστικά, η αύξηση του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί οδηγεί σε αύξηση του καθοδικού ρεύματος και κατά συνέπεια, σε αύξηση της ταχύτητας αναγωγής των ηλεκτροχημικών ειδών του χαλκού στην επιφάνεια της καθόδου.

Η σταθερά k_1 της ταχύτητας της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού συνδέεται άμεσα με το συντελεστή μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί (Εξίσωση 8.17), όπως προκύπτει από τη σύγκριση των Εξισώσεων (8.5) και (8.16).

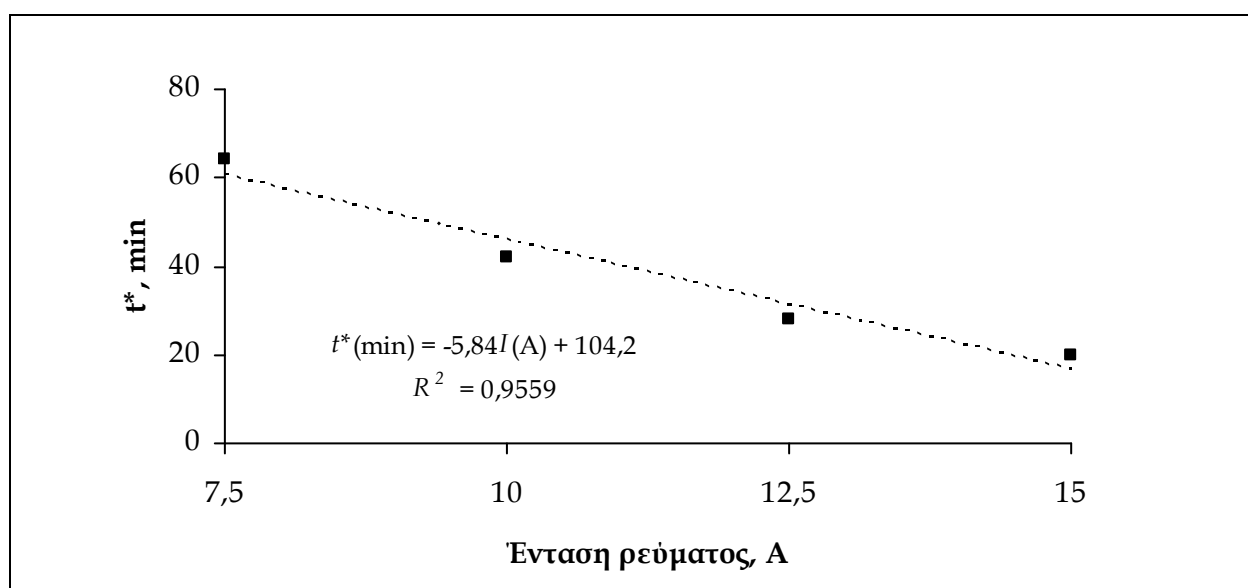
$$k_1 = \frac{k_L A}{V_R} \quad \text{ή} \quad k_L = \frac{k_1}{A^S} \quad (8.17)$$

όπου, A^S : η ειδική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (m^{-2}).

Με βάση τις τιμές της σταθεράς k_1 που δίνονται στον Πίνακα 8.1 και σύμφωνα με την Εξίσωση (8.17) υπολογίστηκε ότι, ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στη διδακτορική διατριβή για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, παίρνει τιμές της τάξης των 10^{-5} m/s που είναι παρόμοιες με εκείνες των βιομηχανικών, ηλεκτρολυτικών κελιών [7].

Η μετάβαση του ελέγχου της κινητικής της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από το καθεστώς μεταφοράς φορτίου σε αυτό, από μεταφορά μάζας, είναι σταδιακή και όχι

απότομη, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 8.1, δεδομένου ότι υπάρχει ένα ενδιάμεσο χρονικό διάστημα μικτού ελέγχου της κινητικής, όπως έχει επισημανθεί ήδη στην προηγούμενη Ενότητα 8.2 του παρόντος Κεφαλαίου για τα ηλεκτρολυτικά κελιά τμηματικής τροφοδοσίας. Ωστόσο, το χρονικό διάστημα κατά το οποίο, η κινητική της αντίδρασης είναι μηδενικού βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού (η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου), είναι ουσιώδες για τη διεργασία, καθώς σε αυτό το χρονικό διάστημα, τόσο ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης χαλκού (Εξίσωση 8.2), όσο και η απόδοση ρεύματος (Εξίσωση 8.3), παραμένουν σταθερά, λαμβάνοντας τη μέγιστη δυνατή τιμή.



Σχήμα 8.4. Μεταβολή του χρόνου μετάβασης της κινητικής της αναγωγής του χαλκού σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, ως συνάρτηση της έντασης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (διάταξη A-K-A, $d = 1,25$ cm, $r = 123$ rpm, $[Cu^{2+}] = 0,485$ M, $[NH_3]_{tot} = 2,09$ M, $[Cl^-] = 0,225$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,372$ M).

Σύμφωνα με το Σχήμα 8.1, το χρονικό διάστημα που η ταχύτητα της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης ελέγχεται από μεταφορά φορτίου, μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την ένταση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και μάλιστα, η μεταβολή αυτή τείνει να είναι γραμμική, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό κελί (Σχήμα 8.4). Γενικά, ο χρόνος μετάβασης της κινητικής των αντιδράσεων της ηλεκτρανάκτησης των μετάλλων από το καθεστώς ελέγχου από μεταφορά φορτίου στο καθεστώς ελέγχου από

μεταφορά μάζας, είναι γραμμική συνάρτηση της έντασης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης [6]. Η μείωση του χρονικού διαστήματος, στο οποίο η κινητική της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού ελέγχεται από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου, που παρατηρήθηκε με την αύξηση της τιμής του ρεύματος ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 8.4) ήταν αναμενόμενη καθώς, όταν η ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος, αυξάνοντας την τιμή του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, το καθοδικό ρεύμα αυξάνεται αντίστοιχα κατ' απόλυτη τιμή και επομένως, εξισώνεται ταχύτερα με το οριακό ρεύμα διάχυσης της αντίδρασης.

8.4 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η κινητική της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία, διερευνήθηκε πειραματικά, σε ένα απλό, εργαστηριακό ηλεκτρολυτικό κελί, τμηματικής τροφοδοσίας.

Η ηλεκτροχημική διεργασία συνολικά, ακολουθεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές κινητικής, οι οποίες διαφοροποιούν τον έλεγχο της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, αντίστοιχα. Στο αρχικό χρονικό διάστημα, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού ακολουθεί κινητική μηδενικού βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, ενώ στο επόμενο χρονικό διάστημα και μέχρι το τέλος της διεργασίας, ακολουθείται κινητική πρώτου βαθμού, ως προς τη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα. Αντίστοιχα, η ταχύτητα της αναγωγής του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο του κελιού (κύρια ηλεκτροχημική αντίδραση της διεργασίας) περιορίζεται από την ταχύτητα της ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου στο αρχικό χρονικό διάστημα της ηλεκτρόλυσης και από την ταχύτητα μεταφοράς των φορτισμένων χημικών ειδών (μεταφορά μάζας) από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο, στο χρονικό διάστημα που ακολουθεί.

Στο χρονικό διάστημα που η ταχύτητα της αντίδρασης περιορίζεται από τη μεταφορά φορτίου, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα (άρα και ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού) παραμένει σταθερός. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, η απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης δε μεταβάλλεται με το χρόνο, ενώ το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια ελέγχου της ταχύτητας της αντίδρασης από μεταφορά μάζας, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα ελαττώνεται, η απόδοση ρεύματος μειώνεται με το χρόνο, ενώ το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού ακολουθεί μη-γραμμική συνάρτηση του χρόνου.

Ο πειραματικός υπολογισμός των σταθερών της ταχύτητας της αντίδρασης στις δύο διαφορετικές συμπεριφορές (καθεστώτα) κινητικής, επιβεβαίωσε τους εκτιμώμενους παράγοντες ελέγχου της κινητικής της αντίδρασης. Στο χρονικό διάστημα που η ταχύτητα της αντίδρασης περιορίζεται από τη μεταφορά φορτίου, η σταθερά της

αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ενώ παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στη μεταβολή του ρεύματος, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης περιορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας. Η αύξηση της τιμής του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, συνεπάγεται την αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου στην κάθοδο του κελιού εξ' αρχής, επιταχύνοντας την εξίσωσή της με την οριακή πυκνότητα ρεύματος της αντίδρασης και συνεπώς, επιταχύνοντας την ηλεκτράνακτηση του χαλκού, συνολικά.

Ο χρόνος μετάβασης της κινητικής της διεργασίας από τον έλεγχο της ταχύτητας από μεταφορά φορτίου στον έλεγχο της ταχύτητας από μεταφορά μάζας, είναι αντιστρόφως ανάλογος του ρεύματος ηλεκτρόλυσης. Όταν η ηλεκτρόλυση διεξάγεται σε συνθήκες σταθερού ρεύματος τότε, η αύξηση της τιμής του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί συνεπάγεται αύξηση της πυκνότητας ηλεκτρονίων στην καθοδική επιφάνεια που οδηγεί σε αύξηση της υπέρτασης φορτίου και επομένως, σε ελάττωση του χρόνου που απαιτείται για να εξισωθεί το καθοδικό ρεύμα με το οριακό ρεύμα της αντίδρασης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] I. A. Μαμουτζής & Δ. Π. Σασού (1993). Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσ/νίκη, Κεφάλαιο IV: Αντιδράσεις σε ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα, 291-372.
- [2] F. Goodridge & K. Scott (1995). Electrochemical Process Engineering. Plenum Press, New York and London, Chapter 3: Rate processes and reaction models, 91-152.
- [3] I. A. Μαμουτζής & Δ. Π. Σασού (1993). Ηλεκτροχημεία. Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσ/νίκη, Κεφάλαιο V: Ηλεκτροχημικές τεχνικές, 374-472.
- [4] D. Pletcher and F. C. Walsh (1990). Industrial Electrochemistry. 2nd edition, Chapman & Hall, London, Chapter 2: Electrochemical Engineering, 60-172.
- [5] A. J. Bard & L. R. Faulkner (1980). Electrochemical Methods - Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter 3: Kinetics of electrode reactions, 86-118.
- [6] Q. de Rodrigues, R. Santoro & J. Proost (2010). Kinetic transitions during Ag and Cu electrorecovery on reticulated vitreous carbon electrodes in flow-by mode. Chemical Engineering Journal 162, 273-277.
- [7] F. Goodridge & K. Scott (1995). Electrochemical Process Engineering. Plenum Press, New York and London, Chapter 2: Aspects of mass and heat transfer and the energetics of electrolytic cell systems, 17-89.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΠΥΚΝΑ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ III. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

«There's nothing more difficult than a line»

Pablo Picasso

9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βελτιστοποίηση μιας διεργασίας, αφορά στη ρύθμιση όλων εκείνων των παραμέτρων που επιδρούν στη λειτουργία της ώστε, να μεγιστοποιείται η απόδοσή της. Τα κριτήρια που επιλέγονται για τον έλεγχο της απόδοσης μιας διεργασίας είναι ουσιώδη για τη βελτιστοποίησή της και εξαρτώνται από την εκάστοτε εφαρμογή της.

Η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων που μελετάται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, στοχεύει στην ανάκτηση της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας χαλκού με το ελάχιστο δυνατό οικονομικό κόστος, χωρίς να λαμβάνεται υπ' όψιν η ποιότητα ή/και η μορφολογία της απόθεσης του μετάλλου. Καθώς η διεργασία αυτή, μελετάται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί παράλληλων, επίπεδων ηλεκτροδίων που έχει περιορισμένο όγκο και λειτουργεί τμηματικά, τα πλέον ενδεδειγμένα κριτήρια για τον έλεγχο της απόδοσης της διεργασίας, συνιστούν το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, η απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και η κατανάλωση ειδικής ενέργειας. Σύμφωνα με τη μελέτη των παραμέτρων και της κινητικής της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα που έγιναν στα Κεφάλαια 7 και 8, αντίστοιχα, της διδακτορικής διατριβής, η βελτιστοποίηση της διεργασίας απαιτεί τη συνεκτίμηση της απόδοσης ρεύματος και της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας. Καθώς προάγεται η ηλεκτρόλυση και μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, θα πρέπει να μειώνεται αντίστοιχα, το ρεύμα του κελιού έτσι ώστε, η κινητική της διεργασίας να ελέγχεται πάντοτε από τη μεταφορά φορτίου και συνεπώς, να διατηρείται υψηλός ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού και σταθερές, η απόδοση ρεύματος και η κατανάλωση ειδικής ενέργειας, λαμβάνοντας κατά το δυνατόν, υψηλότερη και χαμηλότερη, αντίστοιχα, τιμή.

Στο Κεφάλαιο 9 της διδακτορικής διατριβής, μελετάται πειραματικά, η εφαρμογή της τεχνικής της σταδιακής μείωσης του ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά αμμωνιακά διαλύματα, με στόχο τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης (μετά την προκατεργασία). Πιο συγκεκριμένα, καθορίζοντας τις τιμές των κριτηρίων ελέγχου της απόδοσης της διεργασίας που την καθιστούν αποδοτική συνολικά,

επιχειρείται η πειραματική μοντελοποίησή της έτσι ώστε, να επιτραπεί ο προσδιορισμός βελτιστοποιημένων συνδυασμών έντασης ρεύματος κελιού / συγκέντρωσης χαλκού που θα μπορούσαν, εφαρμοζόμενοι διαδοχικά, να επιτύχουν την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης, με αποδεκτές τιμές απόδοσης ρεύματος και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας για τη διεργασία, συνολικά. Με βάση τα αποτελέσματα της πειραματικής μοντελοποίησης, αναπτύσσονται τυχαία θεωρητικά σενάρια βελτιστοποιημένων συνθηκών για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης που καθιστούν αποδοτική τη διεργασία, ορισμένα από τα οποία αποτιμώνται πειραματικά.

Η τεχνική της σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης που προτείνεται για τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας σε μια μεμονωμένη εργασία των I. K. Popov et al. που δημοσιεύτηκε στο επιστημονικό περιοδικό *Journal of Applied Electrochemistry*, το 1988 [1]. Η ερευνητική ομάδα που τη δημοσίευσε, ασχολείται εκτεταμένα με τη διερεύνηση της μορφολογίας και της ποιότητας μεταλλικών ηλεκτροχημικών αποθέσεων, κυρίως των μεταλλικών κόνεων (*powders*) και των «λείων» μεταλλικών επιστρωμάτων (*mirror-bright metal coatings*), σε διεργασίες που ελέγχονται πλήρως από διάχυση. Ουσιαστικά, έχει μελετήσει σε μεγάλη έκταση τις κρίσιμες συνθήκες σχηματισμού και ανάπτυξης εύθρυπτων (κόνεων) και δενδριτικών αποθέσεων κατά την ηλεκτραπόθεση των μετάλλων, υπό καθεστώτα συνεχούς, σταθερού δυναμικού ή ρεύματος, αλλά και παλμικών ρευμάτων [2-9]. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία [1], αναπτύσσεται ένα μαθηματικό μοντέλο για τη βηματική μείωση του ρεύματος (*stepwise decreasing current mode*) στην ηλεκτρολυτική ανάκτηση των μετάλλων που οδηγεί, για αρκετά μεγάλο αριθμό βημάτων, σε χρόνους ανάκτησης, παρόμοιους με εκείνους που επιτυγχάνονται κατά την εφαρμογή σταθερού δυναμικού στο ηλεκτρολυτικό κελί. Στη συνέχεια, το μοντέλο αποτιμάται πειραματικά, μέσω της κουλομετρικής τεχνικής, για την ηλεκτραπόθεση του χαλκού από όξινα θειικά διαλύματα, συγκέντρωσης 0,1 mol/L CuSO_4 και 0,5 mol/L H_2SO_4 . Πιο συγκεκριμένα, από τις γραφικές παραστάσεις δυναμικού - χρόνου που λαμβάνονται για διάφορες, σταθερές τιμές ρεύματος, προσδιορίζονται, ο χρόνος μετάβασης της καθοδικής αντίδρασης και η αντίστοιχη τιμή δυναμικού. Οι τιμές αυτές, καθορίζουν κατά την

εφαρμογή της βηματικής μείωσης του ρεύματος για την ανάκτηση του χαλκού, το πέρας του βήματος που αντιστοιχεί σε κάθε συγκεκριμένη τιμή ρεύματος του κελιού. Πρακτικά, όταν για μια τιμή ρεύματος που εφαρμόζεται στο κελί, η τιμή του δυναμικού του κελιού εξισωθεί με αυτήν που αντιστοιχεί στο χρόνο μετάβασης για τη συγκεκριμένη τιμή ρεύματος, τότε το ρεύμα του κελιού μειώνεται, λαμβάνοντας την τιμή του αμέσως επόμενου βήματος. Όταν η ηλεκτράνακτηση των μετάλλων ελέγχεται πλήρως από διάχυση, η προτεινόμενη τεχνική αποδεικνύεται πλεονεκτικότερη από εκείνες, του σταθερού δυναμικού ή ρεύματος του κελιού, ως προς το χρόνο που απαιτείται για την απόθεση του μετάλλου και τη μορφολογία των αποθέσεων. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία, δε γίνεται οποιαδήποτε αναφορά, σχετικά με την ενεργειακή απόδοση της προτεινόμενης τεχνικής, ενώ συμπεραίνεται ότι, η βηματική μεταβολή του ρεύματος του κελιού αποτελεί σημαντική τεχνική, μάλλον για τη φόρτιση χημικών πηγών ενέργειας (μπαταρίες), παρά για την ηλεκτράνακτηση των μετάλλων, λόγω της αξιοσημείωτης μείωσης του χρόνου φόρτισης που επιτυγχάνεται.

Η μελέτη της τεχνικής της βηματικής μείωσης του ρεύματος κατά την ηλεκτράνακτηση των μετάλλων δε φαίνεται να είχε συνέχεια για την ερευνητική ομάδα των I. K. Poron et al., όπως επίσης και για οποιαδήποτε άλλη. Βασικός λόγος, είναι μάλλον το γεγονός ότι, η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (ή δυναμικού) στο ηλεκτρολυτικό κελί κατά την ανάκτηση των μετάλλων, ακόμα και στην περίπτωση της βηματικής μείωσης του ρεύματος, περιορίζει τις παραμέτρους που επηρεάζουν την ποιότητα των μεταλλικών αποθέσεων μόνο σε αυτήν, της πυκνότητας του επιβαλλόμενου ρεύματος (ή δυναμικού). Αντίθετα, η ποιότητα των μεταλλικών ηλεκτροχημικών αποθέσεων είναι δυνατόν να ελεγχθεί μέσω μίας σειράς παραμέτρων, κατά την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων. Στην περίπτωση αυτή, η κατάλληλη ρύθμιση παραμέτρων της διεργασίας, όπως η πυκνότητα καθοδικού και ανοδικού ρεύματος, η διάρκεια καθοδικού και ανοδικού παλμού και η διάρκεια του χρόνου ανάπαυσης, μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στη βελτίωση της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των αποθέσεων [10-12]. Αν και τα τελευταία χρόνια, το ερευνητικό ενδιαφέρον προς την κατεύθυνση της ηλεκτράνακτησης μετάλλων μέσω παλμικών ρευμάτων παρουσιάζεται έντονο, ζητήματα που αφορούν κυρίως, στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση του χρόνου απόθεσης, περιορίζουν ουσιαστικά την εφαρμοσιμότητα της τεχνικής σε ευρεία κλίμακα [6,9].

9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

9.2.1. Θεωρητική προσέγγιση

Η θερμοδυναμική και η ηλεκτροχημική μελέτη του συστήματος του χαλκού σε πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα που έγιναν στα Κεφάλαια 5 και 6, αντίστοιχα, της διδακτορικής διατριβής, απέδειξαν ότι κατά την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων αυτών, το καθοδικό δυναμικό και η συγκέντρωση του χαλκού αποτελούν τις πλέον σημαντικές παραμέτρους για το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός μεταλλικού χαλκού ευνοείται με τη μείωση του καθοδικού δυναμικού, ενώ η μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, μετατοπίζει την περιοχή καθοδικού δυναμικού που ευνοεί την αντίδραση σχηματισμού του μεταλλικού χαλκού σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Πρακτικά λοιπόν, εφ' όσον κατά την ηλεκτρόλυση των εν λόγω διαλυμάτων σε ένα κελί περιορισμένου όγκου (τμηματικής τροφοδοσίας), η συγκέντρωση του χαλκού μειώνεται με το χρόνο, το καθοδικό δυναμικό που απαιτείται για την ανάκτηση του μετάλλου είναι διαρκώς, περισσότερο θετικό. Δεδομένου δε ότι, το καθοδικό δυναμικό συνδέεται άμεσα με το καθοδικό ρεύμα και επομένως, με το ρεύμα του ηλεκτρολυτικού κελιού, όταν η καθοδική επιφάνεια είναι σταθερή, γίνεται φανερό ότι, καθώς προάγεται η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού, απαιτείται η εφαρμογή μικρότερης τιμής ρεύματος στο κελί για την πραγματοποίηση της διεργασίας.

Οι ίδιες παράμετροι αποδείχτηκαν επίσης, ως οι πλέον κρίσιμες για την απόδοση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, σύμφωνα με τη μελέτη των βασικών παραμέτρων και της κινητικής της διεργασίας που έγιναν στα Κεφάλαια 7 και 8, αντίστοιχα, της διδακτορικής διατριβής. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των παραμέτρων της διεργασίας, καθιστούν σαφές ότι, κατά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα σε συνθήκες σταθερού ρεύματος, βέλτιστης μεταφοράς μάζας και σταθερής καθοδικής επιφάνειας στο ηλεκτρολυτικό κελί, η αύξηση του ρεύματος του κελιού, παρόλο που αυξάνει την ταχύτητα ανάκτησης του μετάλλου και την απόδοση του ρεύματος, αυξάνει σημαντικά την κατανάλωση της ειδικής ενέργειας, καθιστώντας ενεργοβόρα τη διεργασία και πιθανά, μη αποδοτική. Επίσης, η εφαρμογή μίας τιμής ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί τέτοιας ώστε, να εξασφαλίζει υψηλή ταχύτητα ανάκτησης χαλκού και υψηλή απόδοση

ρεύματος, οδηγεί με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, σε ουσιώδη αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας. Οι παρατηρήσεις αυτές, ενισχύονται από την πειραματική μελέτη της κινητικής της ίδιας διεργασίας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της οποίας, υπό την εφαρμογή σταθερού ρεύματος στο κελί, η ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού μεγιστοποιείται στο αρχικό χρονικό διάστημα, στο οποίο η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης ελέγχεται από την ετερογενή μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια καθόδου / διαλύματος. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού είναι σταθερός και το καθοδικό ρεύμα καταναλώνεται εξ' ολοκλήρου, για την αναγωγή των ιόντων του χαλκού προς μεταλλικό χαλκό, μεγιστοποιώντας την απόδοση του ρεύματος. Καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού και ενώ το ρεύμα του κελιού παραμένει σταθερό, η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο με συνέπεια, τη μείωση της ταχύτητας μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού και επομένως, τη μείωση της απόδοσης ρεύματος (Εξίσωση 9.1) και την αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας (Εξίσωση 9.2).

$$\phi = \frac{(C_{(0)} - C_{(t)}) n F V_R}{t I} \quad (9.1)$$

όπου, ϕ : η αθροιστική απόδοση του ρεύματος σε χρόνο t από την έναρξη της διεργασίας, $C_{(0)}$ και $C_{(t)}$: η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα αρχικά και μετά από χρόνο t , αντίστοιχα, I : η ένταση ρεύματος του κελιού, n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, F : η σταθερά Faraday και V_R : ο όγκος του διαλύματος.

$$E_s = \frac{n F E_{cell}}{\phi M_{Cu}} \quad (9.2)$$

όπου, E_s : η αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας, E_{cell} : το δυναμικό του κελιού και M_{Cu} : η μοριακή μάζα του χαλκού.

Επομένως, για να διατηρηθεί η απόδοση ρεύματος (Εξίσωση 9.1) σταθερή και κατά το δυνατόν υψηλή, καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού, θα πρέπει ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του χαλκού να παραμένει σταθερός ή διαφορετικά, στην περίπτωση που αυτός μειώνεται (όπως συμβαίνει στα ηλεκτρολυτικά

κελιά τμηματικής τροφοδοσίας), θα πρέπει να μειώνεται ανάλογα και το ρεύμα του κελιού. Παράλληλα, για να ελαχιστοποιηθεί η κατανάλωση ειδικής ενέργειας (Εξίσωση 9.2) σε όλη τη διάρκεια της ίδιας διεργασίας, θα πρέπει η απόδοση ρεύματος να είναι όσο το δυνατόν υψηλή (στην κάθοδο του κελιού να λαμβάνει χώρα μόνο η αναγωγή των ιόντων του χαλκού προς μεταλλικό χαλκό) και το δυναμικό του κελιού, όσο το δυνατόν χαμηλό. Ουσιαστικά, η κατανάλωση ειδικής ενέργειας εξαρτάται έμμεσα από το ρεύμα που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, καθώς αυτό επηρεάζει άμεσα την απόδοση ρεύματος, ενώ σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος, καθορίζει το δυναμικό του κελιού. Η μείωση του ρεύματος του κελιού συνεπάγεται μείωση του δυναμικού του κελιού επίσης, διατηρώντας χαμηλή την κατανάλωση ειδικής ενέργειας καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, καθώς αποτρέπεται η ανάπτυξη καθοδικών υπερτάσεων που λαμβάνουν χώρα με τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ευνοούν τη διεξαγωγή παράλληλων ή/και δευτερευουσών καθοδικών αντιδράσεων.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η έκταση της μείωσης του ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού που απαιτείται να λάβει χώρα έτσι ώστε, να διατηρείται σταθερή η απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, προσεγγίστηκε πειραματικά. Συγκεκριμένα, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ηλεκτρόλυση πυκνών αμμωνιακών διαλυμάτων του χαλκού, με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού, στις ίδιες συνθήκες ανάδευσης και υπό διάφορες τιμές ρεύματος κελιού (Κεφάλαιο 7), αναπτύχθηκε ένα πειραματικό μοντέλο βελτιστοποίησης του ρεύματος του κελιού, σε σχέση με τη συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα, το οποίο επέτρεψε το θεωρητικό προσδιορισμό βελτιστοποιημένων συνδυασμών ρεύματος / συγκέντρωσης χαλκού που η εφαρμογή τους μεγιστοποιεί την απόδοση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης.

Για την ανάπτυξη του πειραματικού μοντέλου, η απόδοση ρεύματος επιλέχθηκε να είναι μεγαλύτερη από 80% γενικά, ενώ ειδικότερα, στη περίπτωση που η συγκέντρωση του χαλκού είναι $< 5 \text{ g/L}$ και $< 2 \text{ g/L}$, επιλέχθηκε να είναι μεγαλύτερη από 70% και 60%, αντίστοιχα. Συνήθως, τέτοιες τιμές απόδοσης ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, καθιστούν αποδοτική την κατεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν χαλκό [14], όπως επίσης και τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, κατά

την πρωτογενή παραγωγή του [15]. Η κατανάλωση ειδικής ενέργειας, επιλέγηκε να είναι μικρότερη από 3 kWh /kg Cu, όση είναι περίπου και η ανώτατη επιτρεπτή κατανάλωση ειδικής ενέργειας στο στάδιο του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού, κατά την πρωτογενή παραγωγή του [15]. Σχετικά με το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού που καθιστά αποδοτική την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 1 της διδακτορικής διατριβής, η απόρριψη του διαλύματος / υγρού αποβλήτου που προκύπτει μετά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης είναι αποδεκτή περιβαλλοντικά, σύμφωνα με την Ελληνική Νομοθεσία, εφ' όσον η συγκέντρωση χαλκού σε αυτό, κυμαίνεται μεταξύ 0,25 και 1 ppm. Ωστόσο, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2 της διδακτορικής διατριβής, η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση διαφόρων μετάλλων θεωρείται αποδοτική γενικά, όταν η συγκέντρωση αυτών των μετάλλων στο διάλυμα είναι σχετικά υψηλή (> 50 ppm) [16]. Επιπλέον, στο ίδιο Κεφάλαιο (Ενότητα 2.3) αναφέρεται ότι, το διάλυμα που προκύπτει μετά από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της αμμωνιακής αποχάλκωσης, είναι δυνατόν να ανακυκλωθεί στην ίδια διεργασία, ως διάλυμα πλήρωσης (*replenishing solution*), έπειτα από κατάλληλη ρύθμιση και εφ' όσον η συγκέντρωση χαλκού σε αυτό, είναι μικρότερη από 1 g/L. Έτσι, στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης θεωρείται αποδοτική, όταν η τελική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι μικρότερη από 1 g/L (κλάσμα ανάκτησης χαλκού $\geq 97\%$).

9.2.2. Πειραματική διαδικασία

Για την πειραματική μοντελοποίηση της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, έλαβαν χώρα πέντε σειρές πειραμάτων που έγιναν με συνθετικά, αμμωνιακά διαλύματα θειικού και χλωριούχου χαλκού. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά πέντε διαλύματα, ένα για κάθε πειραματική σειρά, που διέφεραν μόνο ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού. Η χημική σύνθεση των διαλυμάτων αυτών, καθώς επίσης και το εύρος των διαφόρων τιμών έντασης ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο ηλεκτρολυτικό κελί σε κάθε πειραματική σειρά παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. Χαρακτηριστικά μεγέθη των διαφόρων πειραματικών σειρών.

Πειραματικές Σειρές	Χαρακτηριστικά μεγέθη				
	[Cu ²⁺] (g/L)	[NH ₃] _{tot} (M)	[Cl ⁻] (M)	[SO ₄ ²⁻] (M)	I(A)
1 ^η	30	2,09	0,225	0,372	15 - 5
2 ^η	20	2,09	0,225	0,372	8 - 3
3 ^η	15	2,09	0,225	0,372	6 - 2
4 ^η	5	2,09	0,225	0,372	2 - 0,8
5 ^η	2	2,09	0,225	0,372	0,8 - 0,3

Τα συνθετικά διαλύματα του χαλκού παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, με χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας και σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά, στο Κεφάλαιο 7, Ενότητα 7.2 της διδακτορικής διατριβής. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης περιγράφονται επίσης, στο Κεφάλαιο 7, Ενότητα 7.2 της διδακτορικής διατριβής. Όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης έγιναν σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιώντας τρία ηλεκτρόδια στο ηλεκτρολυτικό κελί (δύο ανόδους από ανοξείδωτο χάλυβα SS 316 και μία κάθοδο από χαλκό), με διάταξη A-K-A και εφαρμόζοντας ταχύτητα ανάδευσης διαλύματος 123 rpm. Καθ' όλη τη διάρκεια κάθε πειράματος, λαμβάνονταν μετρήσεις του δυναμικού του κελιού ανά 5 min, από την ένδειξη που αναγραφόταν σε οθόνη της εξωτερικής πηγής ρεύματος. Επιπλέον, σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγματα (1 mL) του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ολικού χαλκού στο διάλυμα, με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (Perkin Elmer 2100). Με βάση τη χημική ανάλυση των δειγμάτων αυτών και δεδομένης της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, υπολογίστηκε η ποσότητα χαλκού που ανακτήθηκε στα συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, σε κάθε πείραμα.

Οι μετρήσεις των διαφόρων μεγεθών που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I (Πίνακες I.10 - I.18) της διδακτορικής διατριβής. Σημειώνεται ότι, κάθε πείραμα έχει επαναληφθεί δύο φορές τουλάχιστον, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και επομένως, τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν στο μέσο όρο των μετρήσεων των διαφόρων μεγεθών.

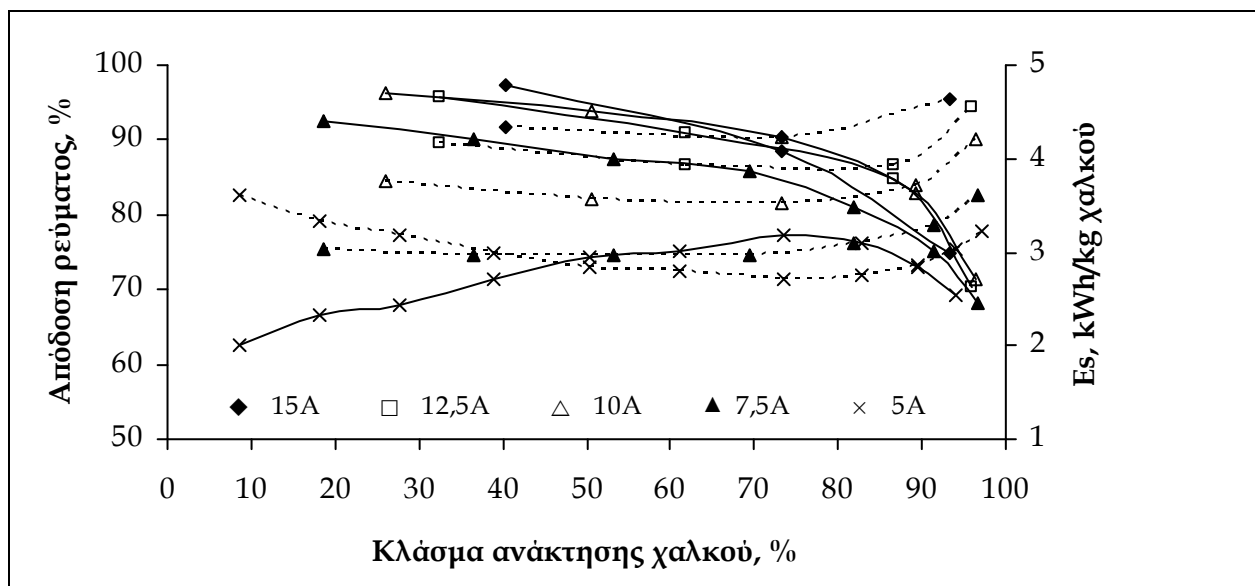
Το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού (X_A) υπολογίστηκε, σύμφωνα με την Εξίσωση (9.3), ενώ για τον υπολογισμό της απόδοσης ρεύματος και της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, χρησιμοποιήθηκαν οι Εξισώσεις (9.1) και (9.2), αντίστοιχα.

$$X_A(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 = [1 - (C_t/C_0)] 100 \quad (9.3)$$

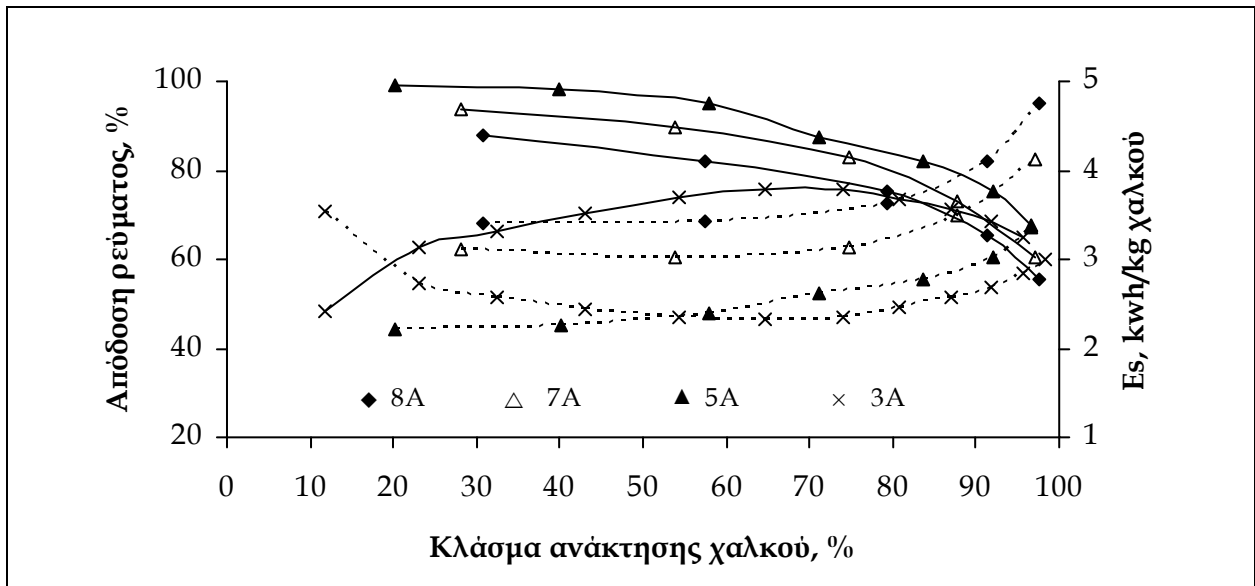
όπου, C_0 : η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα και C_t : η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα τη χρονική στιγμή t .

9.2.3. Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

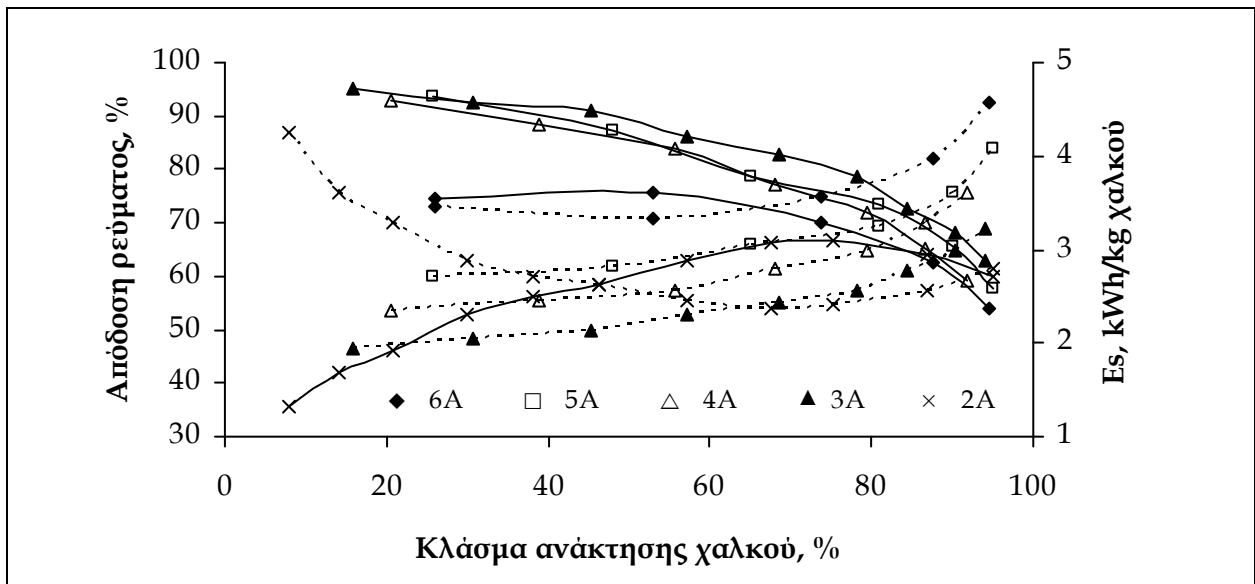
Τα Σχήματα 9.1 - 9.5 απεικονίζουν τη μεταβολή της αθροιστικής απόδοσης ρεύματος και της αθροιστικής κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, συναρτήσει του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί, κατά την ηλεκτρόλυση των πέντε διαλυμάτων, αντίστοιχα, που μελετήθηκαν για την πειραματική βελτιστοποίηση της διεργασίας (Πίνακας 9.1).



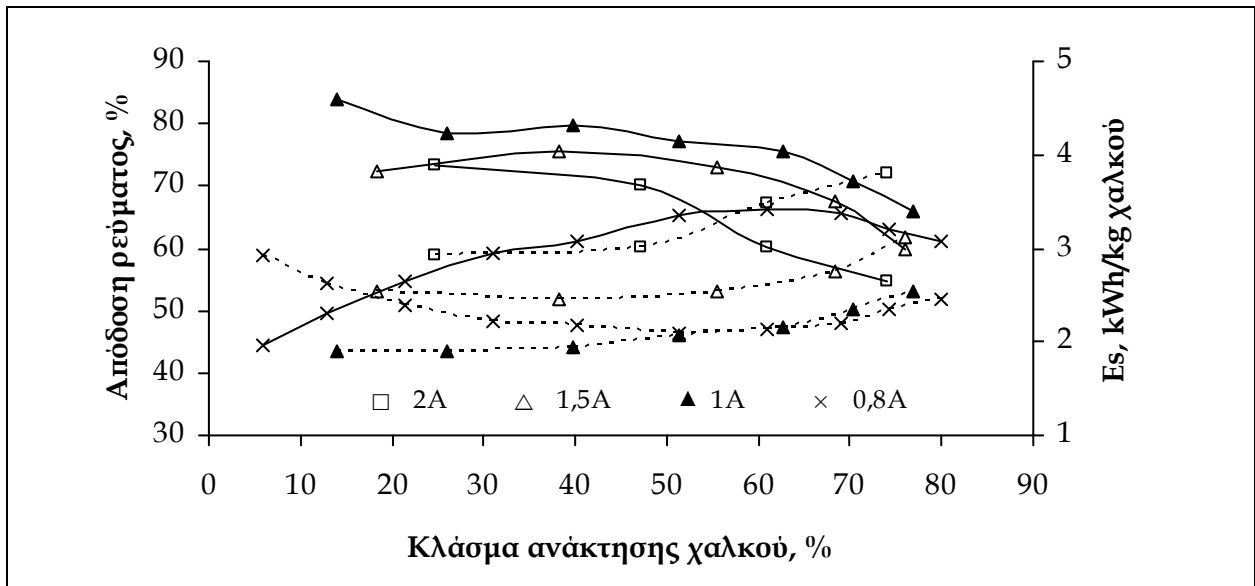
Σχήμα 9.1. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 30 \text{ g/L}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$).



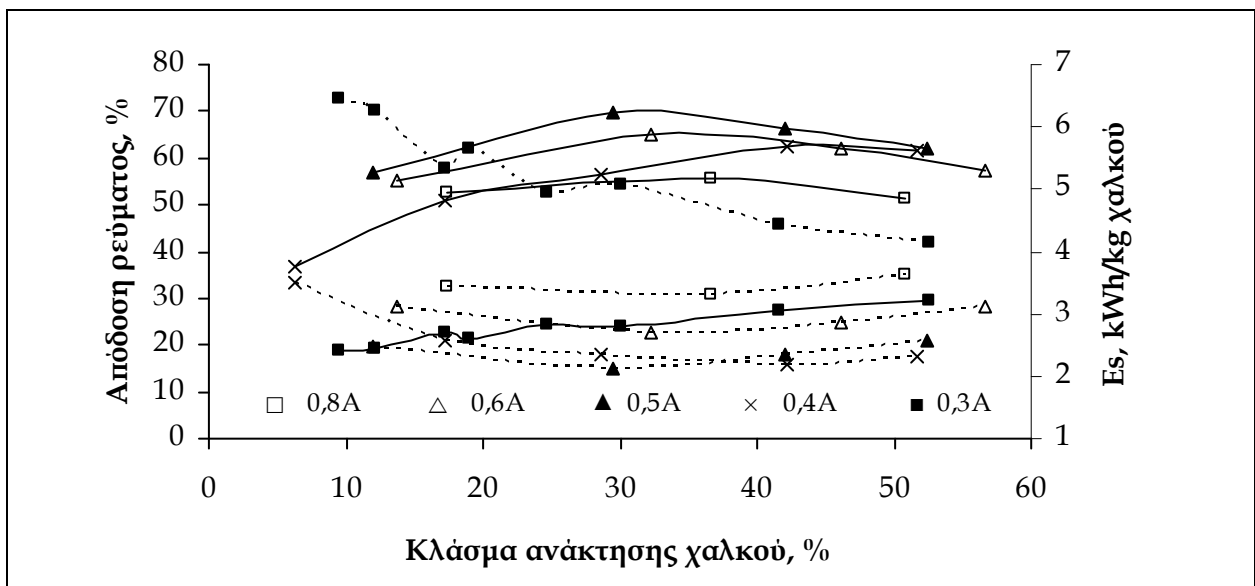
Σχήμα 9.2. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 20 \text{ g/L}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$).



Σχήμα 9.3. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 15 \text{ g/L}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$).



Σχήμα 9.4. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 5 \text{ g/L}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$).



Σχήμα 9.5. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού, για τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο κελί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 2 \text{ g/L}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$).

Από τα Σχήματα 9.1 – 9.5 προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- (α) Η ηλεκτράνακτηση του χαλκού παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά γενικά, στα διάφορα διαλύματα που μελετήθηκαν. Από την άποψη της απόδοσης ρεύματος, βελτιστοποιείται σε υψηλές τιμές ρεύματος, ενώ από την άποψη της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, σε χαμηλές τιμές ρεύματος.
- (β) Η τιμή ρεύματος που μεγιστοποιεί την απόδοση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση ενός διαλύματος, δεν είναι απαραίτητα ίδια με αυτήν που ελαχιστοποιεί την κατανάλωση ειδικής ενέργειας, στην ίδια διεργασία. Ειδικότερα, η βέλτιστη τιμή ρεύματος στα πυκνότερα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν (≥ 15 g/L) καθορίζεται μάλλον από την κατανάλωση ειδικής ενέργειας, παρά από την απόδοση ρεύματος, ενώ αντίθετα στα αραιότερα διαλύματα (≤ 5 g/L), φαίνεται να αποτελεί ζήτημα της απόδοσης ρεύματος.
- (γ) Η εφαρμογή μιας χαμηλής τιμής ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, η οποία καθιστά την ανάκτηση του χαλκού μη αποδοτική αρχικά, τόσο από την άποψη της απόδοσης ρεύματος, όσο και από την άποψη της κατανάλωσης ενέργειας, είναι δυνατόν να καταστεί βέλτιστη για τη διεργασία στη συνέχεια, τουλάχιστον στα αραιότερα διαλύματα (≤ 5 g/L). Το γεγονός αυτό, οφείλεται στις χαμηλές τιμές δυναμικού που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια του κελιού, με την εφαρμογή χαμηλών τιμών ρεύματος, οι οποίες, σε συνδυασμό με την αύξηση του ρυθμού της καθοδικής απόθεσης του χαλκού που λαμβάνει χώρα στις χαμηλές τιμές ρεύματος, μετά την πάροδο ενός αρχικού χρονικού διαστήματος, αυξάνοντας την απόδοση ρεύματος, συνεπάγονται μείωση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας.
- (δ) Κατά την ηλεκτρόλυση των διαφόρων διαλυμάτων που μελετήθηκαν, καμία από τις τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν στο ηλεκτρολυτικό κελί δεν οδήγησε στην επιθυμητή ανάκτηση χαλκού (τελικό διάλυμα με συγκέντρωση χαλκού < 1 g/L), ικανοποιώντας τα κριτήρια ελέγχου της διεργασίας, συνολικά. Πρακτικά λοιπόν, η ανάκτηση του χαλκού από ένα πυκνό υδατικό αμμωνιακό διάλυμα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, δεν είναι αποδοτική, υπό την εφαρμογή μιας μόνο τιμής ρεύματος, σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις τιμές της απόδοσης ρεύματος και της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας

που θεωρήθηκαν για τον έλεγχο της απόδοσης της διεργασίας, διαπιστώνεται ότι, για κάθε διάλυμα, υπάρχει τουλάχιστον μιά τιμή ρεύματος που ικανοποιεί τα δύο αυτά κριτήρια, για ένα εύρος κλασμάτων του χαλκού που ανακτάται. Ο Πίνακας 9.2 που ακολουθεί, περιλαμβάνει αυτές τις τιμές ρεύματος για κάθε διάλυμα που μελετήθηκε, καθώς επίσης το αντίστοιχο εύρος των κλασμάτων του ανακτώμενου χαλκού, στο οποίο ικανοποιούνται τα προαναφερόμενα κριτήρια ελέγχου της απόδοσης της διεργασίας. Το εύρος των κλασμάτων του χαλκού που ανακτάται προσδιορίστηκε, για κάθε διάλυμα και τιμή ρεύματος, με γραμμική παρεμβολή στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις των Σχημάτων 9.1 – 9.5.

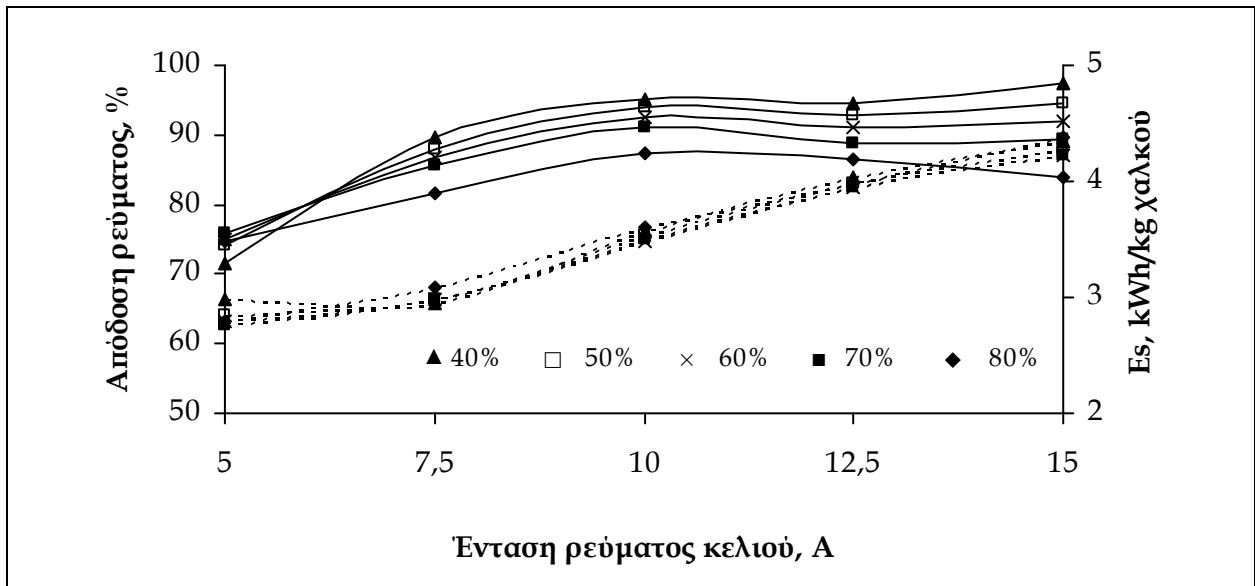
Πίνακας 9.2. Τιμές ρεύματος για την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης χαλκού και εύρος κλασμάτων ανακτώμενου χαλκού, εντός του οποίου η απόδοση ρεύματος είναι > 80% (και κατά περίπτωση, > 70% ή > 60%) και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας είναι < 3 kWh/kg Cu.

Συγκέντρωση χαλκού (g/L)	Ένταση ρεύματος (A)	Εύρος κλασμάτων ανακτώμενου χαλκού (R, %)	Εύρος τελικής συγκέντρωσης χαλκού ([Cu], g/L)
Απόδοση ρεύματος > 80%			
30	7,5	28,31 ≤ R ≤ 72,32	8,30 ≤ [Cu] ≤ 21,51
20	5	R ≤ 86,32	2,72 ≤ [Cu]
15	4	R ≤ 62,86	5,57 ≤ [Cu]
	3	R ≤ 74,93	3,76 ≤ [Cu]
Απόδοση ρεύματος > 70%			
5	2	R ≤ 44,52	2,78 ≤ [Cu]
	1,5	R ≤ 62,49	1,88 ≤ [Cu]
	1	R ≤ 71,30	1,43 ≤ [Cu]
Απόδοση ρεύματος > 60%			
2	0,6	22,77 ≤ R ≤ 50,60	0,99 ≤ [Cu] ≤ 1,54
	0,5	R ≤ 57,45	0,85 ≤ [Cu]
	0,4	36,24 ≤ R ≤ 56,06	0,88 ≤ [Cu] ≤ 1,28

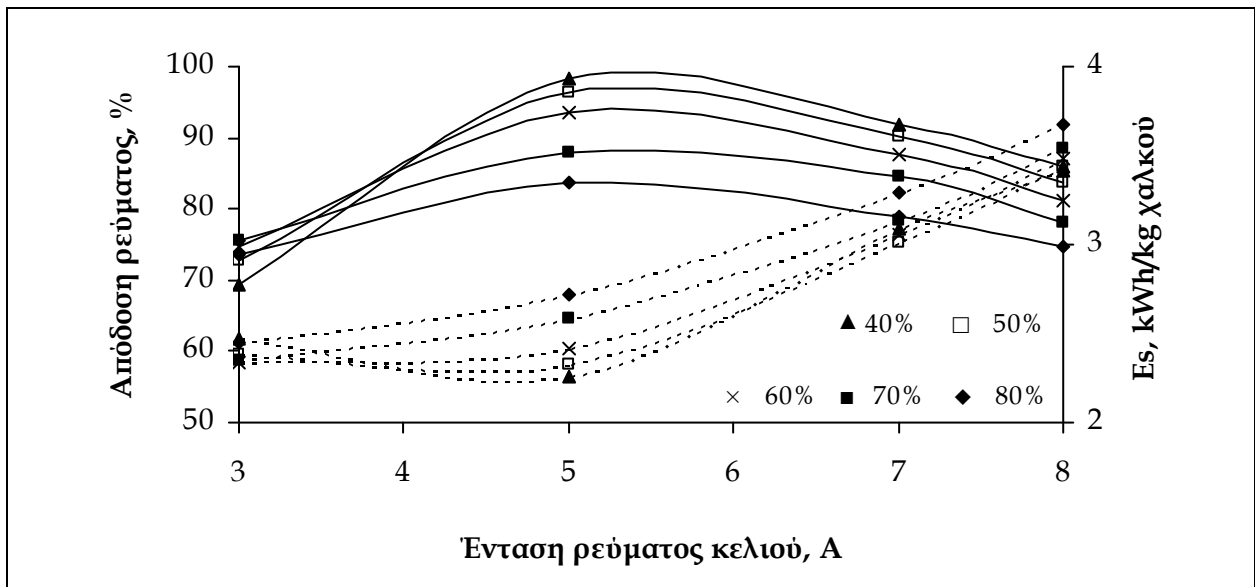
Τα δεδομένα του Πίνακα 9.2 επιβεβαιώνουν ότι, η ηλεκτροανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα βελτιστοποιείται, από άποψη απόδοσης ρεύματος και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας ταυτόχρονα, σε συνεχώς χαμηλότερες τιμές ρεύματος, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή

επιβάλλει πρακτικά, τη σταδιακή μείωση του ρεύματος του κελιού, αντίστοιχα με τη μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού, προκειμένου να καταστεί αποδοτική η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2 αποκαλύπτουν επίσης ότι, η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από ένα πυκνό αμμωνιακό διάλυμα είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθεί σε περισσότερες από μία τιμές ρεύματος ηλεκτρόλυσης. Δεδομένου ότι, το ρεύμα ηλεκτρόλυσης είναι μια συνεχής μεταβλητή για το υπό μελέτη σύστημα (δηλαδή, μια μεταβλητή που μπορεί να πάρει όλες τις ενδιάμεσες τιμές, μεταξύ δύο ακραίων τιμών), ο Πίνακας 9.2 επιτρέπει τη θεώρηση ότι, για κάθε ένα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν, υπάρχει ένα διάστημα (μία κλάση: *class*) τιμών ρεύματος ηλεκτρόλυσης που βελτιστοποιούν την ανάκτηση του χαλκού. Το διάστημα τιμών αυτό, τοποθετείται γύρω από την τιμή (ή τις τιμές) ρεύματος που βελτιστοποιεί τη διεργασία και φαίνεται να διαφοροποιείται για κάθε ένα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν.

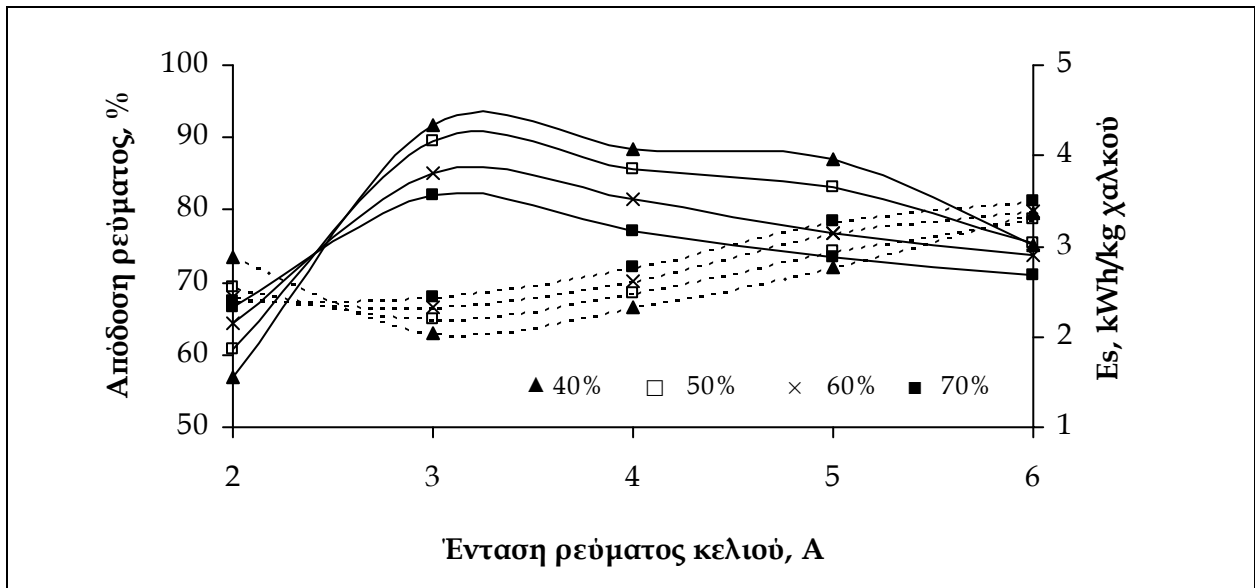
Προκειμένου να αποδειχτεί η προαναφερόμενη θεώρηση και να προσδιοριστούν τα διαστήματα των τιμών ρεύματος που βελτιστοποιούν την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού σε κάθε ένα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν, αποδόθηκαν γραφικά, η μεταβολή της αθροιστικής απόδοσης ρεύματος και της αθροιστικής κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, ως προς το ρεύμα του ηλεκτρολυτικού κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού (Σχήματα 9.6 - 9.10). Η αθροιστική απόδοση ρεύματος και η αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας, συναρτήσεσι του ρεύματος, υπολογίστηκαν με γραμμική προσέγγιση, μεταξύ των διαδοχικών σημείων, στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις των Σχημάτων 9.1 - 9.5. Τα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που επιλέγηκαν για τη μελέτη της μεταβολής της απόδοσης ρεύματος και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, ως προς το ρεύμα του κελιού, είναι τέτοια ώστε, παρουσιάζουν ένα σταθερό «βήμα» μεταβολής (10%) και καλύπτουν όλο το εύρος των κλασμάτων ανάκτησης χαλκού που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2, για κάθε διάλυμα και τιμή ρεύματος (ικανοποιούν ουσιαστικά, τους περιορισμούς που έχουν τεθεί στον Πίνακα 9.2). Με τον τρόπο αυτό, επιτρέπεται η εξαγωγή γενικευμένων συμπερασμάτων, καθώς το κλάσμα ανάκτησης χαλκού αποτελεί επίσης, μια συνεχή μεταβλητή για το σύστημα που μελετάται.



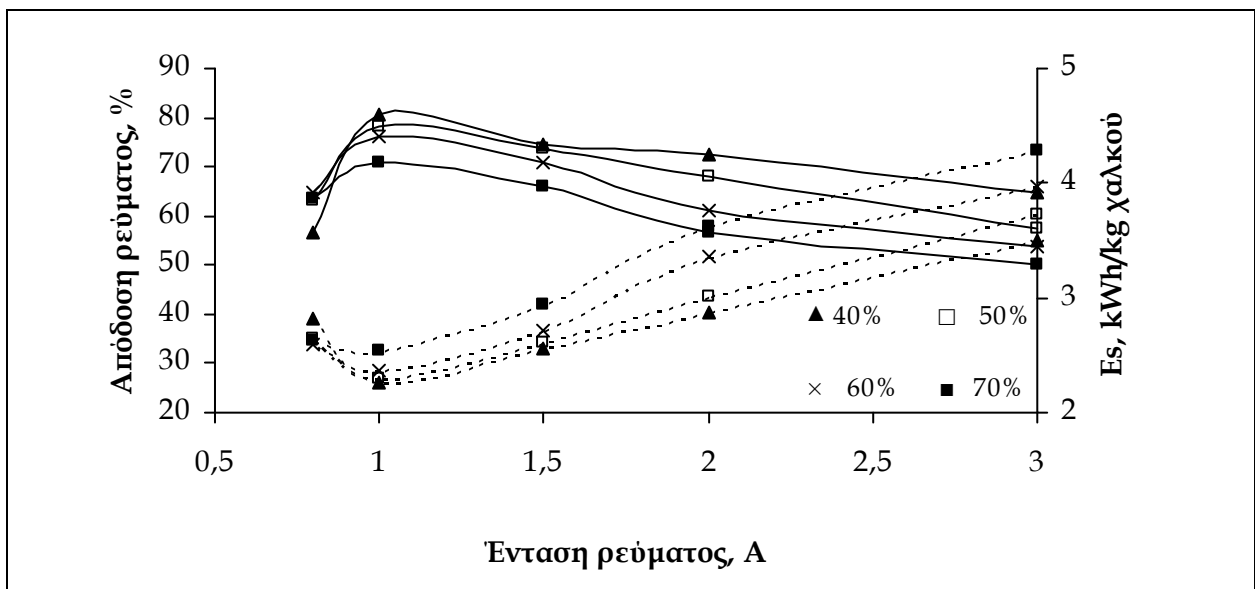
Σχήμα 9.6. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 30 \text{ g/L}$.



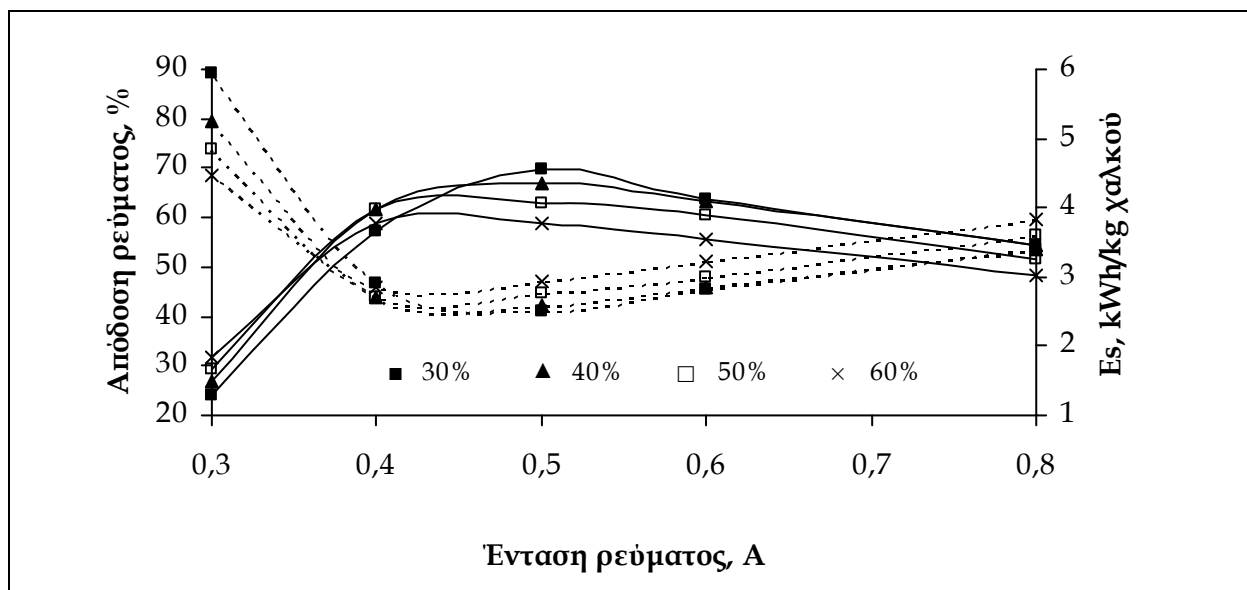
Σχήμα 9.7. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 20 \text{ g/L}$.



Σχήμα 9.8. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 15 \text{ g/L}$.



Σχήμα 9.9. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 5 \text{ g/L}$.



Σχήμα 9.10. Αθροιστική απόδοση ρεύματος (συνεχείς γραμμές) και αθροιστική κατανάλωση ειδικής ενέργειας (διάστικτες γραμμές), ως προς την ένταση ρεύματος του κελιού, για διάφορα κλάσματα ανάκτησης του χαλκού που σημειώθηκαν κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση χαλκού $[Cu^{2+}] = 2 \text{ g/L}$.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 9.6 - 9.10, σε κάθε ένα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν, η μεταβολή της απόδοσης ρεύματος, ως προς το ρεύμα, μεγιστοποιείται για όλα τα κλάσματα ανακτώμενου χαλκού, στο ίδιο διάστημα τιμών ρεύματος. Αντίστοιχα, σε κάθε διάλυμα, η μεταβολή της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας, ως προς το ρεύμα, ελαχιστοποιείται σε ένα διάστημα τιμών σταθερό επίσης, ανεξάρτητα από το κλάσμα του χαλκού που ανακτάται. Επιπλέον, με εξαίρεση το πυκνότερο από τα διαλύματα που μελετήθηκαν ($[Cu] = 30 \text{ g/L}$), σε κάθε διάλυμα, η απόδοση ρεύματος μεγιστοποιείται στο ίδιο διάστημα τιμών ρεύματος με αυτό, στο οποίο ελαχιστοποιείται η κατανάλωση ειδικής ενέργειας. Σύμφωνα με τα Σχήματα 9.6 - 9.10, το διάστημα των τιμών ρεύματος, στο οποίο βελτιστοποιείται η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα ταυτόχρονα, ως προς την απόδοση του ρεύματος και την κατανάλωση ειδικής ενέργειας, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του χαλκού. Συγκεκριμένα, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του χαλκού, το διάστημα αυτό μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές, ενώ το εύρος του αυξάνεται, με τη μείωση του κλάσματος ανάκτησης του χαλκού, με τη μείωση της απόδοσης ρεύματος και με την

αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας. Επομένως, τα Σχήματα 9.6 - 9.10 επιβεβαιώνουν ουσιαστικά ότι, για να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά ο χαλκός από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, υπό συνθήκες βέλτιστου ρεύματος σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας, θα πρέπει, καθώς προάγεται η ηλεκτρόλυση και ελαττώνεται η συγκέντρωση του χαλκού (ή διαφορετικά, αυξάνεται η ποσότητα του χαλκού που ανακτάται), το ρεύμα του ηλεκτρολυτικού κελιού να μειώνεται αντίστοιχα. Ο Πίνακας 9.3 συνοψίζει τα άκρα των διαστημάτων των τιμών ρεύματος (μέγιστη και ελάχιστη τιμή) που βελτιστοποιούν την ανάκτηση των διαφόρων κλασμάτων χαλκού από τα διαλύματα που μελετήθηκαν.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.3, είναι δυνατόν να υπάρξει ένας πλήθος διαφορετικών συνδυασμών συγκέντρωσης χαλκού / ρεύματος που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν διαδοχικά στο ηλεκτρολυτικό κελί, βελτιστοποιώντας την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης. Ωστόσο, περαιτέρω ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.3 αποκαλύπτει ότι, σε κάθε ένα από τα διαλύματα που μελετήθηκαν, τα μέσα των διαστημάτων των τιμών του ρεύματος που βελτιστοποιούν την ανάκτηση του χαλκού, συγκλίνουν σε μία σχεδόν σταθερή τιμή ρεύματος, ανεξάρτητα από το κλάσμα ανάκτησης του χαλκού. Η τιμή ρεύματος αυτή, προσεγγίζεται από τη μέση τιμή των μέσων των διαστημάτων των βελτιστοποιημένων τιμών ρεύματος του αντιστοίχου διαλύματος και θα αποκαλείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή *βέλτιστη τιμή ρεύματος* ή *βέλτιστο ρεύμα*, για την ανάκτηση του χαλκού από ένα πυκνό αμμωνιακό διάλυμα, αντίστοιχης συγκέντρωσης. Η βέλτιστη τιμή ρεύματος για την ανάκτηση του χαλκού από κάθε ένα εκ των διαλυμάτων που μελετήθηκαν, παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.3 επίσης, μαζί με το επιτρεπτό κλάσμα ανάκτησης χαλκού από το διάλυμα και την τελική συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, μετά την ηλεκτρανάκτηση.

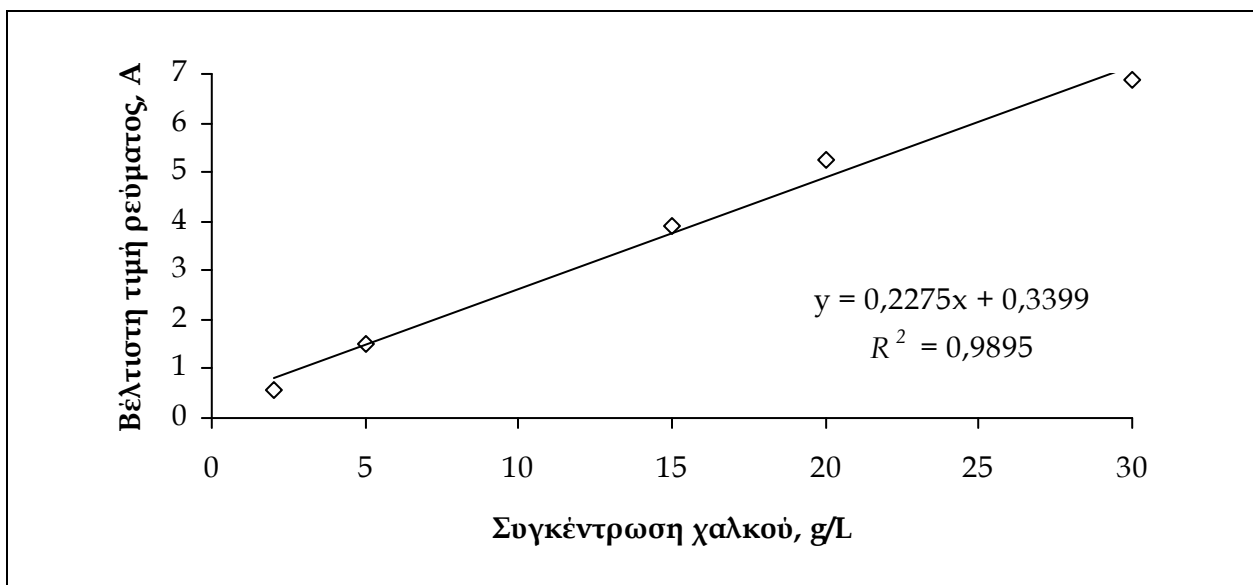
Πίνακας 9.3. Διαστήματα βελτιστοποιημένων τιμών ρεύματος και βέλτιστη τιμή ρεύματος, για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από αμμωνιακά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, υπό συνθήκες αθροιστικής απόδοσης ρεύματος > 80% (ή κατά περίπτωση, > 70% και > 60%) και αθροιστικής κατανάλωσης ειδικής ενέργειας < 3 kWh/kg Cu.

Κλάσμα ανάκτησης χαλκού (%)	Συγκέντρωση χαλκού (g/L)									
	30		20		15		5		2	
	I(A)									
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
30	6,27	7,63	3,87	6,74	2,69	5,39	1,06	2,36	0,58	0,66
40	6,17	7,71	3,73	6,79	2,66	5,32	1,10	2,20	0,45	0,66
50	6,06	7,61	3,62	6,97	2,67	5,15	1,02	2,00	0,46	0,61
60	6,07	7,61	3,55	6,84	2,75	4,34	1,07	1,72		
70	6,06	7,59	3,72	6,52	2,87	4,42	1,25	1,55		
80			4,27	5,98						
Βέλτιστο ρεύμα κελιού, I_{opt} (A)										
	6,88		5,24		3,83		1,53		0,57	
Επιτρεπτή ανάκτηση χαλκού										
Κλάσμα ανάκτησης R_{Cu} (%)	$28 \leq R_{Cu} \leq 72$		$R_{Cu} \leq 86$		$R_{Cu} \leq 75$		$R_{Cu} \leq 71$		$36 \leq R_{Cu} \leq 56$	
Τελική συγκέντρωση χαλκού (g/L)	$8,40 \leq [Cu] \leq 21,60$		$[Cu] \leq 2,80$		$[Cu] \leq 3,75$		$[Cu] \leq 1,45$		$0,88 \leq [Cu] \leq 1,28$	

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 9.3, στο Σχήμα 9.11 παρουσιάζεται η μεταβολή του βέλτιστου ρεύματος ηλεκτρόλυσης (I_{opt}), ως συνάρτηση της συγκέντρωσης χαλκού ($[Cu]$). Εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση στα σημεία (I_{opt} , $[Cu]$) του Σχήματος 9.11, συμπεραίνεται ότι, η μεταβολή του βέλτιστου ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ως προς τη συγκέντρωση του χαλκού, προσεγγίζεται γραμμικά με ικανοποιητική ακρίβεια ($R^2 = 0,9895$), σύμφωνα με την Εξίσωση (9.4). Σημειώνεται ότι πρακτικά, η Εξίσωση (9.4) μπορεί να εφαρμοστεί σε πυκνά αμμωνιακά διαλύματα με συγκέντρωση χαλκού, περίπου μεταξύ των ορίων των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων που μελετήθηκαν πειραματικά (2 - 30 g/L).

$$I_{opt} = 0,2275[Cu] + 0,3399 \quad (9.4)$$

όπου, I_{opt} : η βέλτιστη τιμή ρεύματος για την ανάκτηση του χαλκού από ένα διάλυμα συγκέντρωσης $[Cu]$.



Σχήμα 9.11. Μεταβολή του βέλτιστου ρεύματος, συναρτήσει της συγκέντρωσης χαλκού, για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα.

Η Εξίσωση (9.4) χρησιμοποιείται στη συνέχεια, για να υπολογιστεί θεωρητικά, το βέλτιστο ρεύμα που θα πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό κελί κατά την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης και καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού να είναι αποδοτική η διεργασία, βάσει των τιμών των κριτηρίων ελέγχου της απόδοσής της που έχουν τεθεί στην Ενότητα 9.2.1.

9.2.4. Αποτίμηση του πειραματικού μοντέλου στην ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης

Παρόλο που Εξίσωση (9.4) επιβάλλει ουσιαστικά, τη διαρκή προσαρμογή του ρεύματος ηλεκτρόλυσης στη μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού, προκειμένου να καταστεί αποδοτική η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, οι περιορισμοί που θέτονται στον Πίνακα 9.3 για την επιτρεπτή ανάκτηση του χαλκού από τα διάφορα διαλύματα, παρέχουν τη δυνατότητα της σταδιακής μείωσης της συγκέντρωσης του χαλκού με προσαρμογή του αντίστοιχου, βέλτιστου ρεύματος ηλεκτρόλυσης. Η δυνατότητα αυτή, δημιουργεί έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών, θεωρητικών «σεναρίων» σταδιακής μείωσης του ρεύματος, για την αποδοτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης. Τα σενάρια αυτά, διαφοροποιούνται ως προς το «βήμα» μείωσης της συγκέντρωσης χαλκού που θα επιλεγεί, για την προσαρμογή του βέλτιστου ρεύματος. Γενικά, οι περιορισμοί που θέτονται στον Πίνακα 9.3 επιτρέπουν την επιλογή μεγάλου ή μικρού βήματος, μέχρι συγκέντρωσης χαλκού 5 g/L, περίπου, ενώ επιβάλλουν μικρό βήμα στη συνέχεια και μέχρι το τέλος της διεργασίας. Στον Πίνακα 9.4 παρουσιάζονται δύο σενάρια που αναπτύχθηκαν για την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, με βάση την Εξίσωση (9.4), επιλέγοντας μεγάλο βήμα (Σενάριο Α) και μικρό βήμα (Σενάριο Β) για τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού. Για την ανάπτυξη των σεναρίων αυτών, η τελική συγκέντρωση χαλκού που επιτυγχάνεται θεωρήθηκε ίση με 0,9 g/L.

Πίνακας 9.4. Θεωρητικά σενάρια ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης.

Σενάριο Α			Σενάριο Β		
Συγκέντρωση χαλκού (g/L)	Ρεύμα κελιού (A)	Απόλυτος χρόνος (min)	Συγκέντρωση χαλκού (g/L)	Ρεύμα κελιού (A)	Απόλυτος χρόνος (min)
30,8	7,35	62,74	31	7,39	26,98
10	2,61	50,85	22	5,34	37,32
4	1,25	50,66	13	3,30	61,45
1,5	0,68	26,03	5	1,48	42,86
			2,5	0,91	52,03
Συνολικός χρόνος (min)		190,28	Συνολικός χρόνος (min)		220,64

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 9.4, η αύξηση του αριθμού των βημάτων (μείωση της διάρκειας των σταδίων μεταβολής του ρεύματος) αυξάνει τη συνολική διάρκεια της διεργασίας. Το γεγονός αυτό, αυξάνει την ενέργεια που θα πρέπει να καταναλωθεί για τη διεργασία συνολικά, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη μηχανική ενέργεια που δαπανάται για την ανάδευση του διαλύματος. Ωστόσο, η ενέργεια αυτή, δε λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την αποτίμηση των θεωρητικών σεναρίων της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης στην παρούσα διδακτορική διατριβή, καθώς κατά την πειραματική μοντελοποίηση της διεργασίας, λαμβάνεται υπ' όψιν μόνο η ενέργεια ηλεκτρόλυσης (Εξίσωση 7.9, Κεφάλαιο 7 της διδακτορικής διατριβής). Η πειραματική αποτίμηση των θεωρητικών σεναρίων έγινε με συνθετικό διάλυμα, με συγκέντρωση χαλκού 31,15 g/L. Ουσιαστικά, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα ηλεκτρόλυσης του συνθετικού διαλύματος, υπό συνθήκες σταδιακά μεταβαλλόμενου ρεύματος, τα οποία αντιστοιχούν στα βελτιστοποιημένα σενάρια που δίνονται στον Πίνακα 9.4. Οι τιμές ρεύματος και η χρονική διάρκεια εφαρμογής τους για κάθε πείραμα, καθώς επίσης και τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.5.

Πίνακας 9.5. Πειραματικά αποτελέσματα της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, σύμφωνα με τα βελτιστοποιημένα σενάρια του Πίνακα 9.4.

<i>Χρόνος (min)</i>	<i>Ρεύμα κελιού (A)</i>	<i>Συγκέντρωση χαλκού (g/L)</i>	<i>Τάση κελιού (V)</i>	<i>Ανάκτηση χαλκού (%)</i>	<i>Απόδοση ρεύματος (%)</i>	<i>Κατανάλωση ειδικής ενέργειας (kWh/kg)</i>
Σενάριο A						
0		31,15				
0 - 60	7,4	9,57	3,06	69,20	86,17	3,00
60 - 110	2,6	4,41	1,87	85,83	82,58	2,85
110 - 160	1,3	1,70	1,33	95,59	81,71	2,73
160 - 190	0,7	0,79	1,40	97,46	81,56	2,69
Σενάριο B						
0		31,15				
0 - 25	7,4	21,52	3,18	30,91	92,29	2,91
25 - 65	5,3	12,05	2,87	61,32	85,30	2,98
65 - 125	3,3	4,45	2,43	85,71	79,56	2,99
125 - 165	1,5	2,35	2,17	92,46	77,96	2,99
165 - 215	0,9	0,89	2,17	97,15	76,65	3,00

Σύμφωνα με τον Πίνακα 9.5, το πειραματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα επιτυγχάνει την επιθυμητή ανάκτηση του χαλκού ($> 97\%$) με απόδοση ρεύματος $\geq 80\%$ (και κατά περίπτωση, $\geq 70\%$ και 60%) και κατανάλωση ειδικής ενέργειας ≤ 3 kWh/kg χαλκού. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.5 καθίσταται φανερό ότι, το πειραματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για τη βελτιστοποίηση της ηλεκτράνακτηση του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς, στην ηλεκτράνακτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης.

9.3 ΣΥΝΟΨΗ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Η εφαρμογή της σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, με στόχο τη βελτιστοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, διερευνήθηκε για πρώτη φορά, στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Τα κριτήρια που επιλέγηκαν για τον έλεγχο της απόδοσης της διεργασίας, κατά την πειραματική μοντελοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, αφορούν στην απόδοση ρεύματος ($\geq 80\%$), στην κατανάλωση ειδικής ενέργειας (≤ 3 kWh/kg χαλκού) και στην τελική συγκέντρωση χαλκού (< 1 g/L).

Το πειραματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας στηρίζεται στην προσαρμογή του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού και επιτρέπει την ανάπτυξη πολλών και διαφορετικών σεναρίων βέλτιστων συνθηκών που διαφοροποιούνται ως προς το «βήμα» μείωσης της συγκέντρωσης που επιλέγεται για την προσαρμογή του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.

Η πειραματική αποτίμηση του μοντέλου που αναπτύχθηκε για τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, επιβεβαίωσε την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης τεχνικής της προσαρμογής του ρεύματος στη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού. Υπό συνθήκες σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, η διεργασία διεξάγεται συνολικά, με απόδοση ρεύματος μεγαλύτερη από 80% και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας μικρότερη από 3 kWh/kg χαλκού, όπως ακριβώς συμβαίνει και κατά το στάδιο του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού, κατά την πρωτογενή παραγωγή του μετάλλου, σύμφωνα με την πυρομεταλλουργική μέθοδο που ακολουθείται σήμερα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] M. D. Maksimovic, K. I. Popov & Lj. N. Nikolic (1988). Stepwise decreasing current modes. I. Electrodeposition of metals from a bath with insoluble anode and limited volume of solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 18, 807-814.
- [2] N. D. Nikolic, K. I. Popov, Lj. J. Pavlovic & M. G. Pavlovic (2007). Determination of Critical Conditions for the Formation of Electrodeposited Copper Structures Suitable for Electrodes in Electrochemical Devices. *Sensors* 7, 1-15.
- [3] N. D. Nikolic, Lj. J. Pavlovic, M. G. Pavlovic, K. I. Popov (2007). Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition". *Electrochimica Acta* 52, 8096 - 8104.
- [4] N.D. Nikolic, K. I. Popov, Lj.J. Pavlovic & M.G. Pavlovic (2006). Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials. *Surface and Coating Technology* 201, 560-566.
- [5] N. D. Nikolic, K. I. Popov, Lj. J. Pavlovic & M. G. Pavlovic (2006). The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588, 58-68.
- [6] M. V. Simicic, K. I. Popov & N. V. Krstajic (2000). An Experimental Study of Zinc Morphology in Alkaline Electrolyte at Low Direct and Pulsating Overpotential. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 484, 18-23.
- [7] K. I. Popov, T. M. Kostic, N. D. Nikolic, E. R. Stojilkovic, M. G. Pavlovic (1999). A New Approach to Metal Electrodeposition at a Periodically Changing Rate. Part I. The Reversing Overpotential Method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464, 245-251.
- [8] K. I. Popov, M. G. Pavlovic & M. D. Maksimovic (1982). Comparison of the critical conditions for initiation of dendritic growth and powder formation in potentiostatic and galvanostatic copper electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* 12, 525-531.
- [9] K. I. Popov, B. J. Lazarevic & T. M. Kostic (1973). Time optimal electrodeposition of metals with a pulsing current. *Journal of Applied Electrochemistry* 3, 161-167.
- [10] K. I. Popov, M. D. Maksimovic, B. M. Ocokoljic & B. J. Lazarevic (1980). Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition I: The effect of the pulsating current on the surface roughness and the porosity of metal deposits. *Surface Technology* 11 (2), 99-109.
- [11] A. R. Despic & K. I. Popov (1971). The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* 1, 275-278.
- [12] K. I. Popov, D. C. Totovski & M. D. Maksimovic (1983). Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition IV: The comparison of current density distributions in pulsating current and periodic reverse current electrodeposition of metals *Surface Technology* 19 (2), 181-185.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

« The mere formulation of a problem is far more essential than its solution, which may be merely a matter of mathematical or experimental skills. To raise new questions and new possibilities, to regard old problems from a new angle, requires creative imagination and marks real advances in science »

Albert Einstein

10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα του χλωριούχου χαλκού αποτελούν ένα σπουδαίο μέσο εκχύλισης του μεταλλικού χαλκού. Σήμερα, χρησιμοποιούνται ευρέως στη διεργασία της αποχάλκωσης της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, ενώ παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εκχύλιση του χαλκού από τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα. Η ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα αποτελεί ζήτημα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα τα τελευταία χρόνια και προς τούτο, διεξάγεται ουσιαστική έρευνα, χωρίς ωστόσο, τα μέχρι σήμερα αποτελέσματά της να μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη τεχνολογιών που θα επέτρεπαν την εμπορική εφαρμογή της μεθόδου. Γενικά, η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του χαλκού από τα αμμωνιακά διαλύματα βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας, αναζητώντας την τεχνολογία που θα καταστήσει εφικτή τη βιομηχανική χρήση της μεθόδου.

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, η γνώση που αποκτήθηκε με την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα και σημαντική. Πρακτικά, η έρευνα που πραγματοποιήθηκε, ανέδειξε την πολυπλοκότητα του συστήματος του χαλκού στα υδατικά, αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα, καθώς και τη σπουδαιότητα των κρίσιμων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στη λειτουργία της μεθόδου, για την ανάκτηση του χαλκού από τα πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα. Η προσπάθεια που έγινε να προσεγγιστούν επιστημονικά, ουσιώδη ζητήματα που ετέθησαν με την έναρξη της διδακτορικής διατριβής, δημιούργησε νέα, αρκετά από τα οποία εξακολουθούν να αναζητούν απάντηση, επιβεβαιώνοντας την σημαντικότητα και την ευρύτητα του επιστημονικού πεδίου που άπτεται του αντικείμενου της διδακτορικής διατριβής.

Στο Κεφάλαιο 10 της διδακτορικής διατριβής, συνοψίζονται τα συμπεράσματα της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ευελπιστώντας να αποτελέσουν χρήσιμα εργαλεία για την προαγωγή της έρευνας στο σχετικό επιστημονικό πεδίο ή τυχόν προσπάθειες εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση των μετάλλων από αλκαλικά, αμμωνιακά διαλύματα, σε ευρεία κλίμακα. Επιπλέον, διατυπώνονται ορισμένες σκέψεις και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας στο ευρύτερο πεδίο της ηλεκτρανάκτησης των μετάλλων από πυκνά, αμμωνιακά διαλύματα.

10.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα που υλοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, είναι τα ακόλουθα:

1. Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης αποδείχτηκε αποδοτική για την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, σε ένα κελί μη διαχωριζόμενων χώρων, με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια από εμπορικά μέταλλα και κράματα μετάλλων.
2. Καθώς η υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης ευνόησε την οξειδωσή τους στις ανόδους του ηλεκτρολυτικού κελιού προς αέριο χλώριο, το οποίο αντέδρασε με το ηλεκτρόδιο, προκαλώντας την έντονη διάβρωσή του, η προκατεργασία των υγρών αποβλήτων με στόχο τη μείωση της υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων κρίθηκε απαραίτητη, προκειμένου να λάβει χώρα η ηλεκτρανάκτηση του χαλκού στο προαναφερόμενο ηλεκτρολυτικό κελί, χωρίς την εμφάνιση φαινομένων ανοδικής διάβρωσης. Η ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση χλωριόντων στα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης που επέτρεψε την ηλεκτρόλυσή τους, χωρίς να παρατηρηθούν φαινόμενα διάβρωσης στις ανόδους του κελιού, προσδιορίστηκε πειραματικά, σε 8 g/L.
3. Η μέθοδος της ιονανταλλαγής αποδείχτηκε αποτελεσματική για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, χρησιμοποιώντας την ισχυρώς βασική, ανιονανταλλακτική ρητίνη με την εμπορική ονομασία AMBERLITE IRA 900, για την ανταλλαγή των χλωριόντων με θειικά ιόντα. Τα τελευταία, δεν οξειδώνονται περαιτέρω, αποκλείοντας την εκδήλωση φαινομένων διάβρωσης στις ανόδους του κελιού κατά την ηλεκτρόλυση. Η μελέτη της ισορροπίας της ανταλλαγής των χλωριόντων με θειικά ιόντα στη ρητίνη AMBERLITE IRA 900 έδειξε ότι, η διεργασία αυτή, ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir και ευνοείται σε διαλύματα χαμηλής, όσο και υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων. Η μελέτη της κινητικής της ίδιας διεργασίας, αποκάλυψε ότι, η αντίδραση της ιονανταλλαγής είναι πολύ γρήγορη, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση χλωριόντων του διαλύματος. Η αναγέννηση της ρητίνης με διάλυμα θειικού νατρίου (Na_2SO_4) είναι αποδοτική, όταν η συγκέντρωση θεικών ιόντων στο διάλυμα αναγέννησης είναι μεγαλύτερη

από 0,1 M, ενώ η ρητίνη αναγεννάται πλήρως, όταν η συγκέντρωση αυτή, είναι μεγαλύτερη από 0,6 M. Ο σχεδιασμός ενός συστήματος ιονανταλλαγής σε ευρεία κλίμακα, για την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων της αποχάλκωσης, απαιτεί περαιτέρω έρευνα, ειδικότερα σε διάταξη στηλών, ενώ είναι απαραίτητη και η εκπόνηση μιας λεπτομερούς τεχνικο-οικονομικής μελέτης που θα αφορά στη βελτιστοποίηση της μεθόδου (χαρακτηριστικά μεγέθη του εξοπλισμού, συνθήκες λειτουργίας, κλπ.).

4. Η έλλειψη βιβλιογραφικών, θερμοδυναμικών δεδομένων για τη μελέτη της συμπεριφοράς του χημικού συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε πραγματικές συνθήκες ξεπεράστηκε, εφαρμόζοντας το Μοντέλο Bromley, βάσει του οποίου εκτιμήθηκαν οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας των χημικών δράσεων που περιγράφουν πλήρως το σύστημα και οι συντελεστές ενεργότητας των διαφόρων χημικών ειδών του, σε τιμές ιοντικής ισχύος μέχρι 4,5 M (25 °C, 1 atm) που αντιστοιχούν σε πραγματικά διαλύματα. Η εκτίμηση των μεγεθών αυτών, επέτρεψε τον προσδιορισμό των στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων που περιγράφουν πλήρως το σύστημα $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, σε τιμές ιοντικής ισχύος, μεταξύ 0 και 4,5 M . Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ σε πραγματικές συνθήκες, αναπτύχθηκε το αντίστοιχο θερμοδυναμικό μοντέλο που επιλύθηκε σε τιμές δυναμικού υδρογόνου (pH) του συστήματος μεταξύ 7 και 14 και σε διάφορες τιμές ιοντικής ισχύος (I) και οξειδωαναγωγικού δυναμικού (E_h).
5. Η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος $\text{Cu-NH}_3\text{-Cl-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ αποκάλυψε ότι, στην περιοχή τιμών pH μεταξύ 7 και 13, εμφανίζονται μόνο αμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού, ανεξάρτητα από την ιοντική ισχύ και τις οξειδωαναγωγικές συνθήκες του συστήματος. Επικρατέστερα μεταξύ αυτών, παρουσιάζονται τα ιόντα του Cu(II) , $\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ και $\text{Cu(NH}_3)_5^{2+}$ και του Cu(I) , $\text{Cu(NH}_3)_2^+$. Σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες, επικρατεί το τετρα-αμινο σύμπλοκο ιόν του δισθενούς χαλκού, ενώ σε λιγότερο οξειδωτικές συνθήκες, το ιόν αυτό συνυπάρχει με το δι-αμινο σύμπλοκο ιόν του μονοσθενούς χαλκού, το οποίο επικρατεί σε συνθήκες ήπια αναγωγικές. Επιπλέον, σε συνθήκες ήπια αναγωγικές και στην περιοχή τιμών

pH < 8,5, σχηματίζεται μεταλλικός χαλκός. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος, ευνοεί το σχηματισμό των αμινο-συμπλόκων ιόντων του χαλκού $Cu(NH_3)_4^{2+}$ και $Cu(NH_3)_5^{2+}$, σε βάρος του ιόντος $Cu(NH_3)_3^{2+}$, σε έντονα οξειδωτικές συνθήκες και σε βάρος του ιόντος $Cu(NH_3)_2^+$, σε λιγότερο οξειδωτικές και ήπια αναγωγικές συνθήκες. Η θερμοδυναμική των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία, σε συνθήκες που προσομοιάζουν τις πραγματικές (pH = 9,5, I = 1,8 M και $E_h = 0,402$ V vs. SHE), θερμοκρασία 25 °C και συνολική πίεση 1 atm, αποκάλυψε ότι, ο χαλκός που περιέχεται στα υγρά απόβλητα βρίσκεται εξ' ολοκλήρου εν διαλύσει και κυρίως, με τη μορφή του τετρα-αμινο συμπλόκου ιόντος του δισθενούς χαλκού.

6. Λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζει στα αμμωνιακά διαλύματα, το αμινο-σύμπλοκο ιόν $Cu(NH_3)_2^+$, η αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) προς μεταλλικό χαλκό θεωρείται ότι, ακολουθεί μηχανισμό δύο σταδίων. Στο πρώτο από αυτά, συμβαίνει αναγωγή του Cu(II) προς Cu(I) που ανάγεται στο δεύτερο στάδιο, προς μεταλλικό χαλκό. Το καθοδικό δυναμικό και η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα είναι οι πλέον ουσιώδεις παράμετροι για το σχηματισμό μεταλλικού χαλκού στα αμμωνιακά διαλύματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση χαλκού σε ένα αμμωνιακό διάλυμα, τόσο περισσότερο αναγωγικό είναι το καθοδικό δυναμικό που απαιτείται για να σχηματιστεί μεταλλικός χαλκός και επομένως, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή της πυκνότητας ρεύματος (ή του δυναμικού) που απαιτείται να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό κελί. Κατά την ηλεκτρόλυση ενός αμμωνιακού διαλύματος του χαλκού, υπό την εφαρμογή μη επαρκούς πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, η αναγωγή των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(II) περιορίζεται, μέχρι το σχηματισμό των αμινο-συμπλόκων ιόντων του Cu(I), καθιστώντας αδύνατη ή επιβραδύνοντας ουσιωδώς, την αναγωγή των τελευταίων προς μεταλλικό χαλκό και επιτρέποντας τη διεξαγωγή δευτερευουσών ή/και παράλληλων καθοδικών αντιδράσεων.
7. Κατά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης σε ένα κελί επίπεδων, παράλληλων ηλεκτροδίων και υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος κελιού, η διάταξη των ηλεκτροδίων και η μεταξύ τους απόσταση, η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, η πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρόλυσης και η

συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, αποδείχθηκαν κρίσιμες παράμετροι για την απόδοση της διεργασίας.

8. Η διάταξη των ηλεκτροδίων του κελιού A-K-A, όπου A: άνοδος και K: κάθοδος, κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και χαλκό, αντίστοιχα, ευνόησε την απόδοση της ανάκτησης του χαλκού. Η διάταξη αυτή, αν και διπλασίασε την καθοδική επιφάνεια, σε σύγκριση με τη διάταξη A-K, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος της ηλεκτρόλυσης, αύξησε την ταχύτητα της καθοδικής απόθεσης του μετάλλου και την απόδοση ρεύματος, καθώς απέτρεψε την ανταγωνιστική δράση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που συνέβαιναν παράλληλα στις δύο επιφάνειες της καθόδου, κατά τη διάταξη A-K, μηδενίζοντας το τελικό αποτέλεσμα. Κατά τη διάταξη των ηλεκτροδίων A-K, στην εσωτερική, καθοδική επιφάνεια ανάγονταν τα αμινο-σύμπλοκα ιόντα του χαλκού $Cu(II)$ προς μεταλλικό χαλκό, ενώ στην εξωτερική, οξειδωνόταν (χημική διάλυση) ο μεταλλικός χαλκός της καθόδου, λόγω των αμινο-σύμπλοκων ιόντων του $Cu(II)$ που επικρατούσαν στο αμμωνιακό διάλυμα, προς αμινο-σύμπλοκα ιόντα $Cu(NH_3)_2^+$. Η μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, αύξησε την ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού, καθώς επίσης και την απόδοση του ρεύματος ηλεκτρόλυσης.
9. Η ανάδευση του προς ηλεκτρόλυση διαλύματος κρίθηκε απαραίτητη για τη δημιουργία κατάλληλων υδροδυναμικών συνθηκών στο ηλεκτρολυτικό κελί έτσι ώστε να προαχθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και να επιτευχθεί ομοιόμορφη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών, σε ολόκληρο τον όγκο του κελιού. Υπό συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος και την εφαρμογή σταθερής πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, η μείωση της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού ανάκτησης του χαλκού και της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας, καθώς αύξησε το συντελεστή μεταφοράς μάζας στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η αύξηση αυτή, περιορίστηκε από μια οριακή τιμή για την ανάδευση του διαλύματος, η οποία καθόρισε τις συνθήκες «επαρκούς ανάδευσης» για το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό κελί. Η τιμή αυτή, ήταν 123 rpm και θεωρήθηκε βέλτιστη για τη διεργασία, καθώς κατάφερε να μεγιστοποιήσει την ταχύτητα της καθοδικής απόθεσης του χαλκού και να ελαχιστοποιήσει τις απώλειες ρεύματος. Η

εφαρμογή υψηλότερων ταχυτήτων ανάδευσης (> 123 rpm), προκάλεσε τυρβώδη ροή του διαλύματος εντός του χώρου των ηλεκτροδίων του κελιού που εμπόδισε την ομαλή κίνηση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών προς την επιφάνεια της καθόδου, ενώ παράλληλα, διατάραξε τη στοιβάδα διάχυσης, μειώνοντας την ταχύτητα της καθοδικής δράσης.

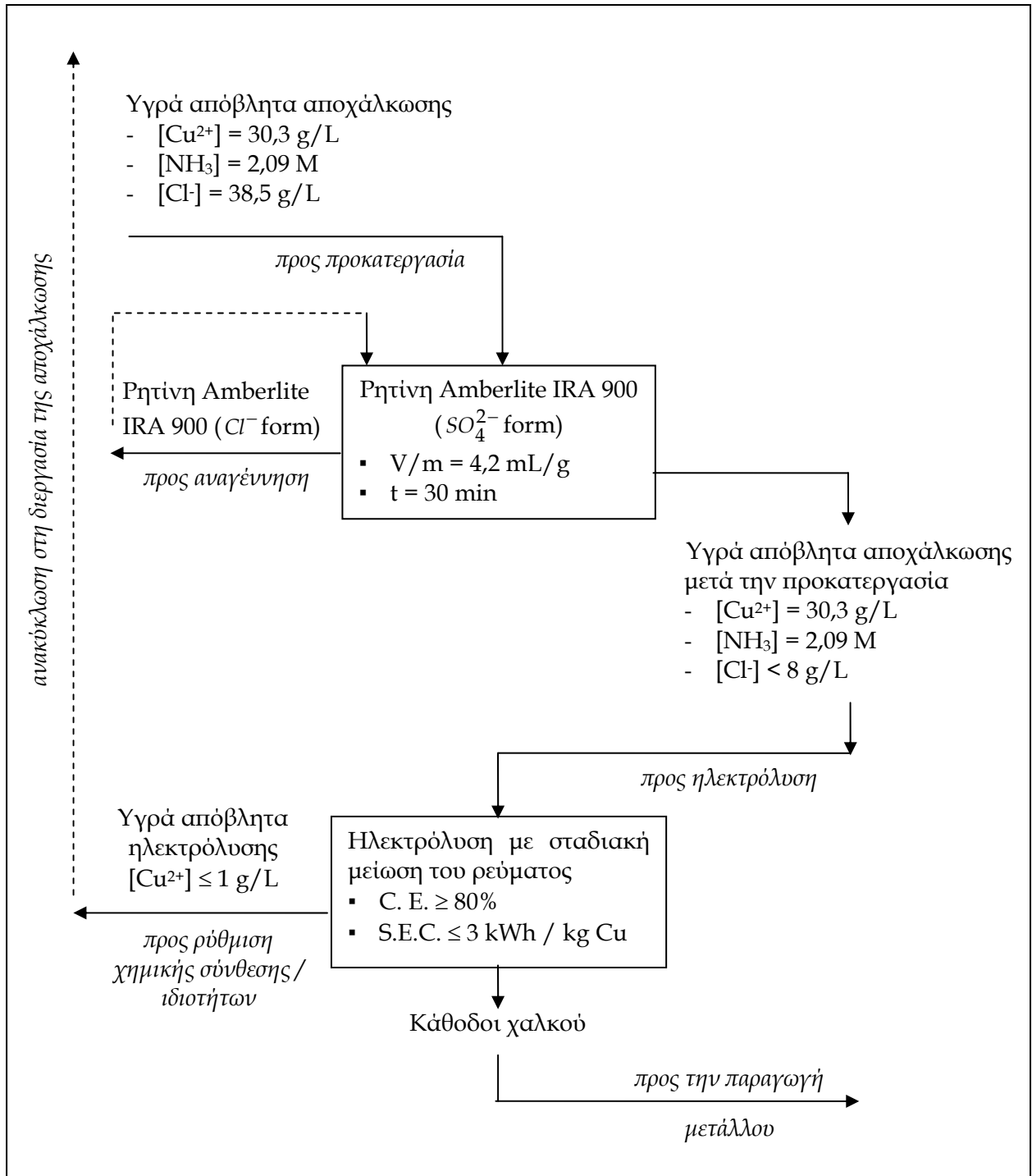
10. Σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος και υπό την εφαρμογή σταθερής καθοδικής επιφάνειας και επαρκούς ανάδευσης του διαλύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, η αύξηση του ρεύματος του κελιού, αύξησε ουσιαστικά την ταχύτητα της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης του χαλκού από τα πυκνά αμμωνιακά διαλύματα, όπως επίσης και την απόδοση ρεύματος της ίδιας διεργασίας. Η αύξηση του ρεύματος του κελιού, οδήγησε ουσιαστικά σε αύξηση του καθοδικού ρεύματος κατ' απόλυτη τιμή, προάγοντας τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και συνεπώς, επιταχύνοντας τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Ωστόσο, η αύξηση ρεύματος, οδήγησε παράλληλα, σε αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας για τη διεργασία. Επομένως, η βελτιστοποίηση του ρεύματος που θα εφαρμοστεί σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί για την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης, καθιστά απαραίτητη τη συνεκτίμηση των δύο βασικών μεγεθών απόδοσης της διεργασίας. Όπως αποδείχτηκε πειραματικά, η βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, μετά την προκατεργασία, στο ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ήταν 830 A m^{-2} . Δεδομένης της σταθερής καθοδικής επιφάνειας του πειραματικού ηλεκτρολυτικού κελιού, αυτή η τιμή πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος $7,5 \text{ A}$.
11. Κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από το πυκνό αμμωνιακό διάλυμα που προσομοίαζε τα υγρά απόβλητα αποχάλκωσης μετά την προκατεργασία και υπό την εφαρμογή συνθηκών επαρκούς ανάδευσης του διαλύματος και σταθερής πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, η συνεχής μείωση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα, η οποία συμβαίνει, καθώς προάγεται η απόθεση μεταλλικού χαλκού στην κάθοδο του κελιού, ενώ αύξησε φαινομενικά την ταχύτητα ανάκτησης του χαλκού, επέδρασε αρνητικά στην απόδοση της διεργασίας συνολικά, καθώς οδήγησε σε μείωση της απόδοσης του ρεύματος και απότομη

αύξηση της κατανάλωσης ειδικής ενέργειας. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η πυκνότητα ρεύματος 1100 A m^{-2} που εφαρμόστηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί, κρίθηκε αποδοτική, τόσο από την άποψη απόδοσης ρεύματος, όσο και από την άποψη απόδοσης της ενέργειας, μέχρι συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα 10 g/L . Επομένως, η μείωση του ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα, είναι απαραίτητη, προκειμένου η απόδοση της διεργασίας συνολικά, να μεγιστοποιηθεί κατά το δυνατόν.

12. Σύμφωνα με τη μακροσκοπική παρατήρηση των καθοδικών αποθέσεων του χαλκού, η μορφή αυτών που ελήφθησαν υπό την εφαρμογή χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, ήταν ομαλή, συνεκτική, ομοιόμορφη και καλώς προσκολλημένη στο ηλεκτρόδιο ενώ αντίθετα, αυτές που σημειώθηκαν στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ήταν χονδρόκοκκες και χαλαρές, χωρίς συνοχή με την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
13. Υπό την εφαρμογή συνθηκών σταθερής πυκνότητας ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί και επαρκούς ανάδευσης του διαλύματος, ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού και η απόδοση ρεύματος λαμβάνουν τη μέγιστη δυνατή τιμή και παραμένουν σταθερά στο αρχικό χρονικό διάστημα της διεργασίας, όπου η ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης ελέγχεται από την ταχύτητα της ετερογενούς μεταφοράς ηλεκτρονίων στην καθοδική επιφάνεια. Το χρονικό διάστημα αυτό, μεταβάλλεται, ανάλογα με την πυκνότητα του ρεύματος που εφαρμόζεται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Στο αμέσως επόμενο χρονικό διάστημα της διεργασίας, όταν η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα έχει μειωθεί αρκετά, σε σύγκριση με την αρχική και η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από τη μεταφορά των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών του χαλκού στην καθοδική επιφάνεια, ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού και η απόδοση ρεύματος μειώνονται σταδιακά με το χρόνο, οδηγώντας σε σταδιακή αύξηση της κατανάλωσης της ειδικής ενέργειας της διεργασίας. Προς το τέλος της διεργασίας, όταν η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα είναι ελάχιστη, σε σχέση με την αρχική, ο ρυθμός ανάκτησης του χαλκού και η απόδοση του ρεύματος μηδενίζονται σχεδόν, ενώ η κατανάλωση ειδικής ενέργειας αυξάνεται ραγδαία.

14. Η πειραματική μοντελοποίηση της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης που έγινε στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας, αποκάλυψε ότι, σε ένα κελί επίπεδων παράλληλων ηλεκτροδίων και σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού ρεύματος, σταθερής καθοδικής επιφάνειας και επαρκούς ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, επιβάλλεται η εφαρμογή σταδιακά μειούμενης τιμής ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα, προκειμένου να επιτευχθεί για τη διεργασία, η μέγιστη δυνατή απόδοση ρεύματος και η ελάχιστη δυνατή κατανάλωση ειδικής ενέργειας. Η πειραματική αποτίμηση του μοντέλου που αναπτύχθηκε για τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης, επιβεβαίωσε την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης τεχνικής της ηλεκτρόλυσης. Υπό συνθήκες σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, η διεργασία διεξάγεται συνολικά, με απόδοση ρεύματος μεγαλύτερη από 80% και κατανάλωσης ειδικής ενέργειας μικρότερη από 3 kWh/kg χαλκού, όπως ακριβώς συμβαίνει και κατά το στάδιο του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού, κατά την πρωτογενή παραγωγή του μετάλλου, σύμφωνα με την πυρομεταλλουργική μέθοδο που ακολουθείται σήμερα.
15. Η νέα τεχνολογία που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθιστά εφικτή την ανάκτηση του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αποχάλκωσης των πλακετών της παραγωγής τυπωμένων κυκλωμάτων σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί μη διαχωριζόμενων χώρων με επίπεδα, παράλληλα ηλεκτρόδια από κοινά, εμπορικά μέταλλα ή κράματα μετάλλων και παράλληλα, παρέχει τη δυνατότητα ανακύκλωσης του υγρού αποβλήτου της ηλεκτρόλυσης στη διεργασία της αποχάλκωσης, μετά από κατάλληλη ρύθμιση των ιδιοτήτων του. Η νέα τεχνολογία περιλαμβάνει (α) την προκατεργασία των υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ιονανταλλαγής και (β) την ηλεκτρόλυση του υδατικού διαλύματος που προκύπτει μετά την προκατεργασία, υπό την εφαρμογή σταδιακά μειούμενου ρεύματος ή τάσης στο ηλεκτρολυτικό κελί. Στο Σχήμα 10.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της αμμωνιακής αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, σύμφωνα με τη νέα τεχνολογία που αναπτύχθηκε. Σημειώνεται ότι, η βιομηχανική

εφαρμογή της νέας τεχνολογίας απαιτεί περαιτέρω έρευνα και μελέτη αρκετών ζητημάτων, καθώς επίσης και λεπτομερή και εμπεριστατωμένη τεχνική και οικονομική αποτίμηση της λειτουργίας της.



Σχήμα 10.1. Απλοποιημένο διαγραμμα ροής της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης, σύμφωνα με τη νέα τεχνολογία που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

10.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Παρ' όλη την προσπάθεια που έγινε στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, να διερευνηθεί διεξοδικά η ηλεκτρανάκτησης του χαλκού από τα υγρά απόβλητα της αμμωνιακής αποχάλκωσης της παραγωγής πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, διαπιστώνεται ότι, αρκετά από τα ζητήματα που τέθηκαν αρχικά, απαιτούν επιπλέον διερεύνηση και μελέτη, ενώ προέκυψαν και νέα ζητήματα, τα οποία εγείρουν το ερευνητικό ενδιαφέρον. Άλλωστε, οι ιδέες και οι προτάσεις που τίθενται αρχικά για την ερευνητική προσέγγιση ενός ζητήματος είναι πολλές και σίγουρα γεννούν στην πορεία νέες, καθιστώντας τελικά στενό, το αρχικά ευρύ πλαίσιο έρευνας μίας διδακτορικής διατριβής. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, θα μπορούσαν να προταθούν αρκετά ζητήματα που άπτονται του επιστημονικού ενδιαφέροντός της, για περαιτέρω ή εκ νέου διερεύνηση και μελέτη. Τα σημαντικότερα από αυτά, συνοψίζονται στις ακόλουθες παραγράφους, ελπίζοντας να δημιουργήσουν νέες ιδέες που θα προάγουν την έρευνα στο ευτύτερο επιστημονικό πεδίο της διδακτορικής διατριβής.

- (α) Περεταίρω μελέτη των φάσεων φόρτισης και αναγέννησης της ιονανταλλακτικής ρητίνης AMBERLITE IRA 900 για την ανταλλαγή των χλωριόντων των υγρών αποβλήτων αποχάλκωσης με θειικά ιόντα σε διάταξη στηλών, καθώς επίσης και εφαρμογή των αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα (*scale-up*), προκειμένου να αποσαφηνιστεί η καταλληλότητά της μεθόδου προκατεργασίας των υγρών αποβλήτων για βιομηχανική εφαρμογή. Επιπλέον, τεχνο-οικονομική αποτίμηση της εφαρμογής της μεθόδου.
- (β) Εμβάθυνση στη μελέτη του συστήματος του χαλκού στα αλκαλικά, αμμωνιακά, υδατικά διαλύματα με ηλεκτροχημικές τεχνικές, προκειμένου να προσδιοριστούν και αναλυθούν ποιοτικά οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την καθοδική απόθεση του χαλκού από τα διαλύματα αυτά, καθώς επίσης και να κατανοηθεί πληρέστερα ο μηχανισμός της διεργασίας, συνολικά.
- (γ) Επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιώντας πραγματικά κορεσμένα διαλύματα της αμμωνιακής αποχάλκωσης των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Η μελέτη αυτή, θα παρέχει

ουσιαστικές πληροφορίες για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας της ηλεκτρανάκτησης του χαλκού σε πραγματικές συνθήκες, δεδομένου ότι, τα πραγματικά διαλύματα της αποχάλκωσης περιέχουν επιπλέον, πρόσθετες χημικές ουσίες που βελτιώνουν τη διεργασία.

- (δ) Εκτενής μελέτη, θεωρητική και πειραματική, της επίδρασης των παραμέτρων του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα (ηλεκτρολυτικού κελιού), όπως η γεωμετρία του, το υλικό, η δομή, η μορφή και το σχήμα των ηλεκτροδίων, κλπ., καθώς επίσης και του τρόπου τροφοδοσίας του, στην απόδοση της διεργασίας. Επιπλέον, προτείνεται ο σχεδιασμός ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα σε μεγαλύτερη κλίμακα, λαμβάνοντας υπ' όψιν ουσιώδη τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά της διεργασίας, ο οποίος θα καθιστά αποτελεσματική και βιώσιμη τη βιομηχανική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στην ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα.
- (ε) Τέλος, θα ήταν πολύ χρήσιμο να αναπτυχθεί ένα θεωρητικό μοντέλο για την προτεινόμενη μέθοδο της σταδιακής μείωσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης, κατά την ηλεκτρολυτική ανάκτηση του χαλκού από πυκνά, υδατικά, αμμωνιακά διαλύματα, το οποίο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη ενός συστήματος αυτοματισμών που θα επιτυγχάνουν την αποτελεσματική εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας I.1. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 1,7 \text{ V}$.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,347	0,4	4,240	0,8	8,140	1,3
10	1,258	0,4	4,220	0,9	8,270	1,5
20	1,137	0,4	4,165	1,0	8,440	1,6
30	1,001	0,3	4,070	1,0	8,310	1,7
60	0,494	0,3	3,620	1,1	8,280	1,9
75	0,377	0,3	3,380	1,1	8,320	2,0
90	0,260	0,2	3,040	1,2	8,360	1,9
120	0,0756	0,2	2,130	1,2	8,180	2,0

Πίνακας I.2. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 1,8 \text{ V}$.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,329	0,4	4,280	1,0	8,240	1,5
10	1,213	0,4	4,230	1,1	8,180	1,7
20	1,092	0,5	4,120	1,2	8,120	1,7
30	0,855	0,4	3,910	1,2	7,990	1,8
60	0,315	0,3	2,810	1,4	7,530	2,0
75	0,2025	0,3	2,056	1,3	7,185	2,0
90	0,0895	0,2	1,215	1,1	6,840	2,1
120	0,0181	0,2	0,348	0,6	6,140	2,1

Πίνακας Ι.3. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 1,9 \text{ V}$.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,291	0,5	4,260	1,2	8,130	1,8
10	1,211	0,5	4,100	1,3	7,980	2,0
20	1,060	0,5	3,840	1,4	7,910	2,0
30	0,855	0,5	3,410	1,5	7,600	2,1
60	0,188	0,3	1,404	1,4	6,660	2,3
75	0,1122	0,3	0,689	1,0	5,920	2,4
90	0,0364	0,2	0,242	0,8	5,180	2,5
120	0,0076	0,2	0,0305	0,6	2,460	2,2

Πίνακας Ι.4. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού, με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 2 \text{ V}$.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L		[Cu] = 13,333 g/L		[Cu] = 20 g/L		[Cu] = 32 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,284	0,6	4,210	1,1	8,060	2,0	13,780	2,9	21,900	3,2	32,600	
10	1,028	0,6	4,100	1,2	7,920	2,0	13,640	3,3	21,800	3,6	33,700	
20	0,779	0,5	3,850	1,3	7,620	2,0	13,300	3,6	21,520	4,0	33,900	
30	0,573	0,4	3,440	1,4	7,100	2,0	12,680	3,9	21,090	4,4	33,900	
60	0,207	0,3	1,354	1,4	4,330	2,2	9,470	4,6	18,650	5,1	33,900	
75	0,121	0,3	0,657	1,1	2,640	1,8	7,510	4,8	17,030	5,4	34,200	
90	0,0652	0,3	0,383	0,8	1,375	1,4	5,135	4,8	15,010	5,5	34,500	
120	0,0263	0,3	0,0447	0,7	0,072	0,9	1,770	2,9	10,120	5,6	34,700	

Πίνακας I.5. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θειικού χαλκού με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 2,5$ V.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L		[Cu] = 13,333 g/L		[Cu] = 20 g/L		[Cu] = 32 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,193	0,9	4,350	1,9	8,200	2,9	14,210	4,8	20,600	5,5	33,000	9,4
10	0,815	0,7	3,690	2,3	7,620	2,9	13,110	5,6	19,350	6,2	31,800	12,1
20	0,626	0,7	2,520	2,0	6,080	3,1	10,810	6,4	17,060	6,8	28,900	14,2
30	0,450	0,7	1,172	2,0	4,260	3,5	8,010	6,9	13,730	7,3	24,000	15,9
60	0,147	0,7	0,147	2,0	1,272	3,3	0,867	5,6	3,570	7,7	3,900	15
75	0,0839	0,6	0,0449	2,0	0,388	3,3	0,162	5,8	0,970	7,7	0,719	14,3
90	0,0424	0,6	0,0166	2,0	0,037	3,3	0,0362	5,5	0,0401	7,7	0,0396	14,4
120	0,0158	0,6	0,006	2,0	0,004	3,1	0,0024	4	0,0033	8,3	0,0012	

Πίνακας I.6. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού στο διάλυμα και ρεύματος κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού, με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού $V = 3 \text{ V}$.

Χρόνος, min	[Cu] = 1,333 g/L		[Cu] = 4 g/L		[Cu] = 8 g/L		[Cu] = 13,333 g/L		[Cu] = 20 g/L		[Cu] = 32 g/L	
	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A	[Cu] _t , g/L	I, A
0	1,296	1,2	4,280	2,8	8,230	3,9	13,670	5,6	21,300	7,6	33,300	13,3
10	0,918	0,9	2,600	2,9	5,250	4,1	10,240	6,5	17,080	9,2	28,800	17,2
20	0,641	0,9	1,410	2,9	3,140	4,8	6,400	7,6	10,640	10,3	19,600	20,3
30	0,398	1,0	0,678	3,1	1,475	5,2	3,630	7,9	6,480	11,8	9,120	21,8
60	0,101	1,1	0,0498	3,2	0,0514	5,9	0,690	9,3	1,213	15,3	2,050	26,5
75	0,0568	1,1	0,0166	3,1	0,0112	5,5	0,050	8,9	0,3502	15	0,560	24,6
90	0,0366	1,1	0,0044	3,1	0,0018	5,4	0,0052	8,9	0,0145	13,8	0,001	
120	0,0102	1,1	0,001	3,0	0,001	5,5	0,0012	9,5	0,0011	13,3		

Πίνακας I.7. Πειραματικές μετρήσεις καθοδικού δυναμικού της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$, ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακών διαλυμάτων θεικού χαλκού με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χαλκού και λόγο συγκεντρώσεων χαλκού προς αμμωνίας 1:5, υπό σταθερή τάση κελιού.

Χρόνος, min	[Cu] = 0,06 M		[Cu] = 0,02 M	[Cu] = 0,13 M	[Cu] = 0,3 M
	$V_{\text{cell}} = 2 \text{ V}$	$V_{\text{cell}} = 3 \text{ V}$	$V_{\text{cell}} = 2 \text{ V}$	$V_{\text{cell}} = 2 \text{ V}$	$V_{\text{cell}} = 2 \text{ V}$
<i>Καθοδικό δυναμικό, mV vs. SHE</i>					
0					
15	-4,4	-596,4	-321	66,3	180,6
30	-121,4	-840,4	-575	3,4	131,6
45	-261,4	-1005,4	-786	-113	68,6
60	-336,4	-1091,4	-833	-143	19,6
75	-425,4	-1108,4		-232	-28,4
90	-539,4			-292,9	-46,4
105	-624,4			-350,4	-76,4
120	-651,4			-374	-106

Πίνακας I.8. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού και της ταχύτητας ανάδευσης του διαλύματος, υπό σταθερό ρεύμα κελιού $I = 10 \text{ A}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	Απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού					
	2,5 cm			1,2 cm		
	Ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος					
	514 rpm	514 rpm	370 rpm	255 rpm	123 rpm	60 rpm
Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L						
0	30,7	30,7	31,1	31,5	30,9	30,150
15	29,9	24,7	24,5	23,2	21,7	21,450
30	25,3	20,1	18,5	15,75	14,82	14,400
45	23,5	15,8	11,9	9,8	8,5	8,400
60	21,2	9,5	5,7	5,2	4,6	4,350
75	18,6	2,4	1,49	2,034	1,8	1,645
90	16,9	0,0621	0,182	0,1363	0,576	0,590
105	10,6	0,0244	0,0463	0,0267	0,146	0,132
120	6,9				0,0374	0,022
135	0,96					
150	0,0094					

Πίνακας I.9. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 0,485 \text{ M}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού, υπό σταθερό ρεύμα κελιού $I = 10 \text{ A}$ (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 514 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	Απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελιού	
	2,5 cm	1,2 cm
	<i>Δυναμικό ηλεκτρολυτικού κελιού, V</i>	
0	5,4	4,08
15	4,18	3,38
30	3,68	3,0
45	3,41	2,78
60	3,21	2,7
75	3,12	2,76
90	3,06	2,89
105	3,05	2,93
120	3,03	
135	3,02	
150	3,03	

Πίνακας I.10. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$ και $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη Α-Κ-Α, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 15 A		I = 12,5 A		I = 10 A			I = 7,5 A		I = 5 A		
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L											
0	30,700	30,500	31,400	30,700	31,000	31,600	31,600	30,850	32,200	30,950	32,050	30,200
10	18,125	18,400	20,825	21,050	22,650	23,550	23,550	24,550	25,850	26,000	29,400	27,550
20	8,125	8,183	12,300	11,375	15,275	15,775	15,450	20,100	19,900	19,700	26,300	24,700
30	1,960	2,173	4,825	3,480	8,435	8,400	8,450	14,550	14,800	14,670	23,100	21,900
60	0,253	0,337	1,510	1,070	3,540	3,325	3,235	9,500	9,550	9,570	19,600	18,500
75	0,039	0,038	0,304	0,250	1,140	1,230	1,065	6,000	5,500	5,490	15,450	15,400
90			0,051	0,041	0,320	0,325	0,255	3,050	2,315	2,710	12,275	11,900
105					0,070	0,081	0,055	1,075	0,945	1,150	8,450	8,100
120								0,455	0,325	0,414	5,625	5,100
135								0,172	0,092	0,138	3,485	3,100
150								0,056	0,037	0,044	1,830	1,930
165											0,883	0,925
180											0,385	0,420
195											0,148	0,172
210											0,077	0,095

Πίνακας I.11. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 30,8 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 15 A		I = 12,5 A		I = 10 A		I = 7,5 A		I = 5 A			
	Τάση ηλεκτρολυτικού κελιού, V											
0	6,50	5,30	4,80	5,92	3,99	4,16	4,08	3,38	3,25	3,20	2,64	2,78
5	5,44	5,15	4,80	5,18	4,60	4,68	4,55	3,45	3,55	3,45	2,64	2,82
10	4,78	4,44	4,34	4,59	4,10	4,31	4,28	3,24	3,39	3,28	2,63	2,68
15	4,24	4,17	3,85	4,13	3,86	4,06	3,94	3,01	3,18	3,13	2,59	2,61
20	4,00	3,85	3,66	3,89	3,70	3,72	3,66	2,94	3,12	3,04	2,54	2,59
25	3,85	3,60	3,53	3,77	3,63	3,58	3,52	2,90	3,06	2,96	2,52	2,57
30	3,74	3,52	3,45	3,69	3,55	3,48	3,41	2,85	3,01	2,92	2,49	2,54
35	3,64	3,50	3,27	3,59	3,46	3,42	3,38	2,82	3,01	2,86	2,47	2,46
40	3,55	3,42	3,24	3,53	3,43	3,34	3,31	2,84	3,01	2,88	2,45	2,46
45	3,50	3,33	3,17	3,46	3,37	3,31	3,26	2,83	3,00	2,88	2,44	2,42
50	3,47	3,28	3,13	3,43	3,35	3,33	3,24	2,78	2,97	2,85	2,42	2,35
55	3,46	3,27	3,13	3,40	3,33	3,26	3,23	2,77	2,93	2,82	2,43	2,38
60	3,44	3,25	3,08	3,39	3,32	3,22	3,22	2,75	2,90	2,78	2,43	2,37
65	3,47	3,25	3,05	3,36	3,29	3,21	3,21	2,71	2,87	2,76	2,46	2,33
70	3,49	3,31	3,04	3,37	3,28	3,18	3,18	2,69	2,89	2,75	2,44	2,33
75	3,49	3,36	3,03	3,33	3,27	3,17	3,17	2,68	2,88	2,75	2,43	2,33
80			3,05	3,36	3,25	3,18	3,15	2,68	2,85	2,73	2,42	2,33
85			3,08	3,36	3,24	3,17	3,15	2,67	2,83	2,71	2,43	2,34
90			3,13	3,36	3,23	3,17	3,15	2,66	2,83	2,71	2,46	2,38
95					3,23	3,20	3,18	2,66	2,83	2,72	2,48	2,37
100					3,23	3,19	3,18	2,65	2,83	2,68	2,50	2,38
105					3,24	3,22	3,20	2,65	2,82	2,70	2,51	2,40
110								2,65	2,83	2,69	2,53	2,40
115								2,67	2,83	2,68	2,55	2,43
120								2,65	2,84	2,68	2,55	2,44
135								2,68	2,85	2,72	2,54	2,43
150								2,80	2,88	2,75	2,55	2,42
165											2,55	2,42
180											2,55	2,42
195											2,55	2,43
210											2,55	2,43

Πίνακας I.12. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 20 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$ και $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 7 A	I = 5 A	I = 3 A
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L		
0	19,700	20,800	20,750
15	14,150	16,600	19,650
30	9,100	12,475	18,300
45	4,950	8,763	15,975
60	2,400	6,025	14,000
75	0,580	3,413	11,800
90	0,325	1,640	9,475
105	0,081	0,705	7,330
120	0,016	0,265	5,400
135		0,049	4,000
150		0,036	2,700
165			1,675
180			0,915
195			0,334
210			0,135
225			0,005

Πίνακας I.13. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 20 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 7 A	I = 5 A	I = 3 A
	Τάση ηλεκτρολυτικού κελιού, V		
0	3,76	2,42	2,02
5	3,58	2,65	2,01
10	3,30	2,63	2,03
15	3,15	2,63	2,03
20	2,99	2,65	2,03
25	2,86	2,69	2,03
30	2,84	2,74	2,03
35	2,85	2,77	2,03
40	2,88	2,78	2,03
45	2,88	2,77	2,02
50	2,88	2,76	2,02
55	2,79	2,74	2,02
60	2,79	2,73	2,04
65	2,79	2,71	2,08
70	2,79	2,70	2,08
75	2,78	2,70	2,11
80	2,78	2,71	2,18
85	2,79	2,69	2,17
90	2,79	2,68	2,19
95	2,81	2,7	2,19
100	2,84	2,69	2,2
105	2,86	2,7	2,26
110	2,88	2,7	2,28
115	2,89	2,71	2,31
120	2,89	2,72	2,34
125		2,75	2,37
130		2,77	2,37
135		2,79	2,37
150		2,83	2,36
165			2,37
180			2,37
195			2,36
210			2,37
225			2,39

Πίνακας I.14. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 15 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$ και $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 5 A		I = 4 A		I = 3 A		I = 2 A
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L						
0	15,13	15,60	15,49	15,10	15,38	15,23	14,98
15	11,25	11,55	12,20	12,10	13,05	12,73	14,38
30	7,95	8,03	9,45	9,15	10,68	10,53	13,78
45	5,60	5,14	7,15	6,38	8,46	8,25	12,85
60	3,05	2,79	5,20	4,53	6,55	6,59	11,85
75	1,58	1,44	3,30	2,95	4,83	4,80	10,50
90	0,81	0,69	2,05	2,05	3,35	3,30	9,26
105	0,36	0,27	1,35	1,12	2,35	2,42	8,05
120	0,13	0,09	0,76	0,63	1,47	1,52	6,43
135			0,50	0,50	0,85	0,96	4,86
150			0,31	0,15	0,48	0,57	3,71
165			0,24	0,05	0,35	0,34	
180			0,18	0,018	0,16	0,18	1,96
195					0,08	0,18	0,75
210							0,21
225							0,11

Πίνακας I.15. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 15 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 5 A		I = 4 A		I = 3 A		I = 2 A
	Τάση ηλεκτρολυτικού κελιού, V						
0	2,45	3,41	2,28	2,08	2,04	2,12	1,78
5	3,02	3,24	2,80	2,71	2,21	2,21	1,78
10	2,86	3,10	2,68	2,61	2,20	2,22	1,79
15	2,78	3,00	2,63	2,47	2,21	2,24	1,79
20	2,74	2,93	2,63	2,64	2,24	2,27	1,79
25	2,71	2,87	2,50	2,50	2,28	2,33	1,79
30	2,69	2,83	2,49	2,54	2,32	2,40	1,79
35	2,66	2,82	2,49	2,55	2,39	2,48	1,79
40	2,65	2,80	2,50	2,53	2,44	2,48	1,80
45	2,66	2,79	2,49	2,52	2,49	2,49	1,80
50	2,66	2,78	2,50	2,54	2,49	2,48	1,81
55	2,69	2,78	2,49	2,57	2,50	2,48	1,81
60	2,66	2,77	2,50	2,55	2,49	2,46	1,81
65	2,67	2,76	2,50	2,56	2,49	2,45	1,83
70	2,67	2,77	2,50	2,57	2,48	2,45	1,83
75	2,67	2,77	2,50	2,58	2,48	2,43	1,84
80	2,68	2,77	2,52	2,57	2,48	2,42	1,85
85	2,66	2,77	2,48	2,58	2,48	2,45	1,86
90	2,68	2,77	2,48	2,59	2,46	2,44	1,88
95	2,68	2,78	2,49	2,59	2,47	2,44	1,88
100	2,69	2,78	2,48	2,60	2,47	2,44	1,93
105	2,70	2,79	2,49	2,60	2,48	2,44	1,95
110	2,71	2,80	2,47	2,61	2,48	2,45	1,97
115	2,71	2,80	2,47	2,62	2,48	2,46	1,94
120	2,72	2,81	2,46	2,63	2,48	2,48	2,02
125			2,53	2,63	2,48	2,46	2,06
130			2,49	2,63	2,49	2,47	2,09
135			2,49	2,63	2,49	2,50	2,11
150			2,52	2,65	2,53	2,51	2,17
165			2,49	2,66	2,55	2,53	2,24
180			2,56	2,66	2,56	2,55	2,23
195					2,60	2,59	2,23
225							2,23
255							2,26

Πίνακας I.16. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 5 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$ και $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 2 A	I = 1,5 A	I = 1 A	I = 0,8 A	
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L				
0	4,97	5,05	5,01	5,09	5,16
15	3,75	3,79	4,09	4,38	4,86
30	2,77	2,51	3,09	3,76	4,49
45	1,91	2,00	2,23	3,07	4,05
60	1,30	1,31	1,59	2,48	3,56
75	0,84	0,87	1,21	1,90	3,09
90	0,53	0,56	0,76	1,51	2,51
105	0,30	0,38	0,49	1,18	2,02
120	0,14	0,21	0,31	0,93	1,60
135	0,10	0,08		0,63	1,33
150	0,06	0,08	0,14	0,49	1,03
165			0,08		
180			0,05	0,25	0,73
210				0,12	0,39
225				0,08	
240				0,07	0,23
270					0,13
300					0,07
315					0,05

Πίνακας I.17. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 5 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 2 A	I = 1,5 A	I = 1 A	I = 0,8 A	
<i>Τάση ηλεκτρολυτικού κελιού, V</i>					
0	2,56	2,58	1,60	1,77	1,48
5	2,53	2,56	2,32	1,77	1,54
10	2,51	2,53	2,29	1,75	1,55
15	2,48	2,51	2,24	1,75	1,55
20	2,45	2,49	2,18	1,75	1,55
25	2,43	2,48	2,20	1,78	1,55
30	2,43	2,47	2,24	1,88	1,55
35	2,41	2,46	2,21	1,87	1,55
40	2,40	2,45	2,21	1,95	1,58
45	2,40	2,45	2,21	2,05	1,57
50	2,40	2,44	2,24	2,08	1,58
55	2,39	2,44	2,24	2,10	1,60
60	2,39	2,44	2,24	2,10	1,63
65	2,39	2,43	2,24	2,10	1,63
70	2,38	2,43	2,24	2,10	1,68
75	2,38	2,42	2,25	2,11	1,75
80	2,38	2,42	2,25	2,10	1,78
85	2,38	2,42	2,25	2,11	1,83
90	2,38	2,43	2,25	2,12	1,89
95	2,37	2,42	2,25	2,12	1,94
100	2,37	2,42	2,25	2,12	2,01
105	2,37	2,41	2,25	2,13	2,03
110	2,37	2,41	2,25	2,15	2,05
115	2,37	2,41	2,25	2,16	2,05
120	2,37	2,41	2,25	2,17	2,05
125	2,37	2,41	2,25	2,18	2,04
130	2,36	2,4	2,25	2,18	2,05
135	2,36	2,4	2,25	2,19	2,03
150	2,36	2,4	2,25	2,19	2,04
180			2,25	2,19	2,04
210				2,2	2,06
240				2,19	2,14
300					2,19
315					2,18

Πίνακας I.18. Πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης χαλκού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θειικού χαλκού, με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 2 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$ και $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 0,8 A	I = 0,6 A	I = 0,5 A	I = 0,4 A	I = 0,3 A
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L				
0	2,05	2,05	2,000	2,010	2,010
15	1,70	1,77	1,760	1,885	1,950
30	1,30	1,39	1,410	1,665	1,920
45	1,01	1,11	1,160	1,435	1,880
60	0,77	0,89	0,953	1,163	1,820
75	0,59	0,70	0,765	0,970	1,765
90	0,43	0,53	0,628	0,815	1,665
105	0,34	0,40	0,523	0,643	1,630
120	0,24	0,30	0,413	0,515	1,515
135	0,17				
150	0,13	0,16	0,250	0,359	1,405
165	0,10				
180	0,07	0,08	0,156	0,238	1,173
195	0,04	0,06			
210		0,04	0,093	0,164	0,955
240			0,054	0,104	0,653
270				0,071	0,448
300				0,042	0,320
330					0,208
360					0,139
390					0,093
420					0,068

Πίνακας I.19. Πειραματικές μετρήσεις δυναμικού του κελιού, κατά την ηλεκτρόλυση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου και θεικού χαλκού με χημική σύνθεση $[Cu^{2+}] = 2 \text{ g/L}$, $[NH_3]_{tot} = 2,09 \text{ M}$, $[Cl^-] = 0,225 \text{ M}$, $[SO_4^{2-}] = 0,372 \text{ M}$, για διάφορες τιμές έντασης ρεύματος κελιού (διάταξη A-K-A, $d = 1,25 \text{ cm}$, $r = 123 \text{ rpm}$, $A_s = 0,009 \text{ m}^2$).

Χρόνος, min	I = 0,8 A	I = 0,6 A	I = 0,5 A	I = 0,4 A	I = 0,3 A
	Συγκέντρωση χαλκού $[Cu_t]$, g/L				
0	1,57	1,46	1,43	1,43	1,37
5	2,27	2,19	1,71	1,55	1,43
10	2,26	2,14	1,69	1,56	1,43
15	2,24	2,14	1,70	1,57	1,43
20	2,24	2,14	1,84	1,56	1,43
25	2,23	2,13	1,88	1,56	1,43
30	2,22	2,13	1,97	1,57	1,43
35	2,22	2,14	2,02	1,59	1,43
40	2,22	2,14	2,05	1,62	1,43
45	2,21	2,14	2,05	1,66	1,43
50	2,21	2,14	2,05	1,71	1,43
55	2,21	2,13	2,05	1,75	1,43
60	2,21	2,13	2,04	1,90	1,43
65	2,21	2,14	2,05	1,92	1,43
70	2,21	2,14	2,07	2,00	1,43
75	2,21	2,14	2,07	2,00	1,44
80	2,20	2,14	2,08	2,01	1,44
85	2,20	2,14	2,09	2,02	1,44
90	2,20	2,14	2,10	2,02	1,44
95	2,20	2,14	2,11	2,02	1,44
100	2,20	2,14	2,12	2,02	1,44
105	2,20	2,15	2,12	2,02	1,44
110	2,20	2,15	2,12	2,02	1,44
115	2,20	2,15	2,13	2,02	1,44
120	2,20	2,15	2,13	2,02	1,44
150	2,18	2,15	2,13	2,02	1,45
195	2,19	2,14	2,13	2,13	1,50
210		2,14	2,13	2,13	1,56
240			2,13	2,13	1,75
270				2,13	1,90
300				2,12	1,94
345					1,96
390					1,98
420					2,01