



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

*«Ηλεκτροχημική αναγωγή σε στερεά κατάσταση οξειδίων  
του σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη»*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σεβαστή Κούτσουπα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

*«Ηλεκτροχημική αναγωγή σε στερεά κατάσταση οξειδίων  
του σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη»*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σεβαστή Κούτσουπα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 19/10/2018

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής,..... ( )

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής,..... ( )

Καραντώνης Αντώνης, Καθηγητής.....( )

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2018



## Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει ως θέμα την «Ηλεκτροχημική αναγωγή σε στερεά κατάσταση οξειδίων του σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη» και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος «Μεταλλουργία Μη-Σιδηρούχων Μετάλλων» της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Η ερευνητική μελέτη διήρκησε από τον Φεβρουάριο έως τον Σεπτέμβριο του 2018 και διεξήχθη στο εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Η παρούσα Διπλωματική εργασία, πρόκειται για μια καινοτόμο έρευνα πάνω στην μεταλλουργία του σιδήρου και παράλληλα εστιάζει στην αξιοποίηση ενός μεταλλουργικού αποβλήτου της Ελλάδος.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέπων της εργασίας αυτής, κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη του. Η επιτυχημένη ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας οφείλεται στην πολύτιμη ηθική και επιστημονική παρότρυνση και συμπαράστασή του.

Ευχαριστώ θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ευάγγελο Μπούρμπο για την πολύτιμη συμβολή του στην διεκπεραίωση της εργασίας τόσο με τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις, αλλά και την συνεχή καθοδήγηση και βοήθεια του στα διάφορα στάδια εξέλιξης της εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω ακόμη, τις ευχαριστίες μου στην ερευνήτρια Σταυρούλα Κουταλίδη για την βοήθεια της κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας, τις πολύτιμες συμβουλές, το ενδιαφέρον και τις παρατηρήσεις της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υπεύθυνο του εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας Απόστολο Κούρτη για την άμεση βοήθεια του σε ό,τι χρειαζόμουν, κατά τη διάρκεια της εργασίας μου στο εργαστήριο.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>VII</b>
<b>ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....</b>	<b>IX</b>
<b>ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>X</b>
<b>ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....</b>	<b>XIII</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Προβλήματα μεταλλουργίας σιδήρου έως σήμερα .....	3
1.2. Παραγωγή αλουμινίου .....	5
1.2.1. Πρώτη ύλη .....	5
1.2.2. Διεργασία Bayer.....	6
1.2.3. Ερυθρά ιλύς.....	7
1.3. Εισαγωγή στην ηλεκτροχημεία.....	11
1.3.1. Ηλεκτροχημικά στοιχεία-Ορισμός διπλοστοιβάδας .....	11
1.3.2. Δυναμικό ηλεκτροδίου και ηλεκτροδιακές διεργασίες.....	13
1.3.3. Τρόποι μεταφοράς μάζας- Διάχυση .....	16
1.3.4. Υλικά ηλεκτροδίων .....	17
1.3.5. Ηλεκτρολυτική απόθεση .....	18
1.3.6. Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης .....	19
1.3.7. Νόμος του Faraday.....	21
1.4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση ανάκτησης σιδήρου σε αλκαλικά περιβάλλοντα .....	23
1.4.1. Ηλεκτροανάκτηση του σιδήρου σε αλκαλικά διαλύματα με χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου .....	23
1.4.2. Άμεση αναγωγή του σιδήρου από σωματίδια σιδηρούχου ορυκτού σε υδατικό διάλυμα.....	23

1.4.3. Η δραστηριότητα των σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου σε αλκαλική ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας.....	26
--	----

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ..... 29**

2.1. Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης .....	31
2.1.1. Ατομική Απορρόφηση .....	31
2.1.2. Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ.....	31
2.1.3. Περίθλαση Ακτινών XRD.....	32
2.1.4. Κοκκομετρική Ανάλυση .....	33
2.1.5. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	33
2.2. Μελέτη Διαλυτότητας.....	35
2.3. Πειράματα ηλεκτρόλυσης.....	36
2.4. Ποιοτικός προσδιορισμός απόθεσης.....	39
2.5. Ποσοτικός προσδιορισμός απόθεσης.....	40
2.6. Μελέτη Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης .....	40

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... 41**

3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πρώτης ύλης.....	43
3.1.1. Χημική ανάλυση .....	43
3.1.2. Περίθλαση ακτίνων XRD .....	43
3.1.3. Κοκκομετρική Ανάλυση .....	44
3.1.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης .....	45
3.2. Δοκιμή διαλυτότητας .....	47
3.3. Παράγοντες ηλεκτρόλυσης.....	48
3.3.1. Επίδραση έντασης του ρεύματος .....	48
3.3.2. Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης .....	52
3.3.3. Επίδραση της πυκνότητας του πολφού .....	58



3.3.4. Κινητική μελέτη.....	66
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>69</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>72</b>



## Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αφορά στη διερεύνηση μιας καινοτόμου μεθόδου παραγωγής σιδήρου από μεταλλουργικά παραπροϊόντα. Πιο συγκεκριμένα η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ηλεκτρόλυση σε έντονα αλκαλικούς πολφούς καυστικού νατρίου των οξειδωμένων φάσεων σιδήρου των καταλοίπων βωξίτη, που προκύπτουν κατά την παραγωγή αλούμινας με την μέθοδο Bayer από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Κύριος στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι η ανάκτηση του σιδήρου, ενός κρίσιμου μετάλλου για την εποχή μας που προέρχεται από μία έντονα ενεργειοβόρα μεταλλουργική διεργασία με σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο και έκλυση σημαντικών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα, από τα κατάλοιπα βωξίτη, σε συνθήκες περιβάλλοντος και θερμοκρασία 110°C. Η ανάγκη αξιοποίησης και διαχείρισης των καταλοίπων βωξίτη έχει μεγάλη σημασία καθώς πρόκειται για ένα μεταλλουργικό απόβλητο που η παραγωγή του αυξάνεται συνεχώς, είναι πλούσιο σε αρκετά μέταλλα και είναι πολύ αλκαλικό. Αρχικά αναλύεται ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης, ο οποίος απέδειξε την υψηλή περιεκτικότητα (45%) της ερυθράς ιλύς σε αιματίτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Εν συνεχεία έλαβαν μέρος τα πειράματα γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης, όπου εξετάστηκαν τρεις παράγοντες: η ένταση του ρεύματος, ο ρυθμός ανάδευσης, η πυκνότητα του πολφού και διεξήχθη κινητική μελέτη. Ο χαρακτηρισμός των αποθέσεων έγινε μέσω μιας αναλυτικής μεθόδου και περίθλασης ακτίνων XRD. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παραγωγή σιδήρου από την αναγωγή του αιματίτη που περιέχεται στο μεταλλουργικό απόβλητο είναι εφικτή αλλά με μικρές αποδόσεις ρεύματος (24,92~37,19%). Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά υποσχόμενη αλλά χρειάζεται περαιτέρω έρευνα ώστε να βελτιωθούν οι αποδόσεις της και να μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα.

## **Abstract**

Up to now, the steel industry has come up against great challenges such as high energy consumption and greenhouse emissions. The research topic of this Diploma Thesis is the development of a new and innovative method for the production of metallic iron that will advance the steel industry. It is based on the reduction of iron oxides from thick Red Mud suspensions in concentrated sodium hydroxide solutions, under low temperature and ambient conditions. The raw material used is bauxite which is the by-product of Aluminium of Greece, a Greek company and a strong European competitor in aluminium and alumina production. The high concentration of iron compounds in the bauxite gives the by-product its characteristic red colour, and hence its common name “Red Mud”. First of all, the research study has consisted of the characterization of the raw material showed that the bauxite residues suspensions contain 45% hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Furthermore, the demonstration of a small-scale electrolysis cell and the examination of different parameters, with potentiometry experiments, such as; current density, stirring rate, time and pulp density took place. The results showed that iron can be produced by the reduction of hematite in bauxite residues suspensions but with low Faraday efficiency (24,92~37,19%). Although this method has a lot of potentials, further research is needed in order to increase the current efficiency.

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1: Απόθεση ερυθράς ιλύς στην Αυστραλία [11] .....	8
Εικόνα 1.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία ηλεκτροσκοπίου σάρωσης(SEM) από σωματίδια αιματίτη :(a) περιοχή σταυρού πρώτης ύλης (b) επιφάνεια πρώτης ύλης (c) περιοχή σταυρού σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση (d) επιφάνεια σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση [22].....	25
Εικόνα 2.1: Αυτόκλειστο .....	35
Εικόνα 2.2: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής διεργασίας.....	36
Εικόνα 2.3: Ηλεκτρόδια υλεκτρολυτικού πειράματος.....	37
Εικόνα 2.4:Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής διεργασίας συνδεδεμένη με την πηγή ρεύματος και τα πολύμετρα.....	38
Εικόνα 2.5:Λειοτριβήση και έκπλυση απόθεσης.....	39
Εικόνα 3.1:Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καταλοίπων βωξίτη μακροσκοπικά [30].....	45
Εικόνα 3.2:Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) στερεών καταλοίπων βωξίτη.....	45
Εικόνα 3.3 : Τα καθοδικά ηλεκτρόδια αμέσως μετά το πείραμα με επιβολή διαφορετικών ρευμάτων- Πυκνότητα πολφού 100g/L.....	51
Εικόνα 3.4: Λειοτριβημένη απόθεση γαλβανοστατικής πόλωσης με επιβολή 1A ....	51
Εικόνα 3.5: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το γαλβανοστατικό πείραμα σε διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρεύμα έντασης 1A..	55
Εικόνα 3.6 : Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πείραμα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμό ανάδευσης 400rpm .....	62
Εικόνα 3.7: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πείραμα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμό ανάδευσης 400 rpm.....	65
Εικόνα 3.8: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πέρας των γαλβανοστατικών πειραμάτων διαφορετικών χρόνων- Ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμό ανάδευσης 400rpm	68

## Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1.1: Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής σιδήρου από το 1950 έως το 2017 σε εκατ. τόνους [1] .....	4
Σχήμα 1.2 : Διάγραμμα ροής παραγωγής αλουμίνιας μέσω μεθόδου Bayer στο αλουμίνιο της Ελλάδος.....	7
Σχήμα 1.3: Δομή μια ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας [14] .....	13
Σχήμα 1.4: Τυπική Διάταξη Ηλεκτροαπόθεσης [17] .....	18
Σχήμα 1.5: Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης.....	19
Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης [21] .....	23
Σχήμα 1.7: Πειραματική διάταξη [22] .....	24
Σχήμα 1.8: XRD ανάλυση σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση. Η υπολειπόμενη φάση αποδόθηκε ως $MgO_{0,91}FeO_{0,09}$ . [22] .....	25
Σχήμα 1.9: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού ULCOWIN [23].....	27
Σχήμα 2.1: Τυπική διάταξη Φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X .....	32
Σχήμα 3.1: Χημική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη .....	43
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ανάλυσης XRD στερεών καταλοίπων βωξίτη.....	43
Σχήμα 3.3: Περιεχόμενες ορυκτολογικές φάσεις στερεών καταλοίπων βωξίτη.....	44
Σχήμα 3.4 Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων στερεών καταλοίπων βωξίτη .....	44
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα μεταβολής της διαλυτότητας του σιδήρου σε σχέση με τον χρόνο σε διάλυμα 50% κατά βάρος NaOH, πυκνότητα πολφού 100 g/L και θερμοκρασία 110°C.....	47
Σχήμα 3.6: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικά ρεύματα - Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.....	49
Σχήμα 3.7 : Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικά ρεύματα - Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.....	49
Σχήμα 3.8 : Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος και της μάζας της απόθεσης και της θεωρητικής μάζας σε σχέση με την επιβολή διαφορετικών εντάσεων ρευμάτων -	

Πυκνότητα πολφού 100g/L ,ρυθμός ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών .....	50
Σχήμα 3.9:Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πυκνότητα πολφού 100g/L, ρεύμα 1A και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm.....	52
Σχήμα 3.10: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1A .....	53
Σχήμα 3.11: Μεταβολή της τάσης του κελιού σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1A .....	53
Σχήμα 3.12: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον ρυθμό ανάδευσης -Πυκνότητα πολφού 100g/L,ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ώρες .....	54
Σχήμα 3.13: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πυκνότητα πολφού 100g/L, ένταση ρεύματος 1 A και ταχύτητα ανάδευσης 500rpm.....	55
Σχήμα 3.14: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Ένταση ρεύματος 1A και πυκνότητα πολφού 200 g/L .....	56
Σχήμα 3.15 : Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης-Ένταση ρεύματος 1A και πυκνότητα πολφού 200 g/L .....	57
Σχήμα 3.16: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον ρυθμό ανάδευσης -Ένταση ρεύματος 1A, πυκνότητα πολφού 200g/L και διάρκεια πειράματος 2 ώρες.....	57
Σχήμα 3.17: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm	59
Σχήμα 3.18: Μεταβολή της τάσης του κελιού με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm .....	59
Σχήμα 3.19: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm	60
Σχήμα 3.20: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πυκνότητα πολφού 200g/L, ρεύμα 1A και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm.....	61

Σχήμα 3.21: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού-Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm .....	63
Σχήμα 3.22: Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού-Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.....	63
Σχήμα 3.23: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού -Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm .....	64
Σχήμα 3.24:Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πυκνότητα πολφού 200g/L, ρεύμα 1,2 A και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm.....	65
Σχήμα 3.25: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο για διαφορετικούς χρόνους διεξαγωγής πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100 g/L, ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.....	66
Σχήμα 3.26: Μεταβολή του δυναμικού του κελιού σε σχέση με τον χρόνο για διαφορετικούς χρόνους διεξαγωγής πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100 g/L, ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.....	67
Σχήμα 3.27 :Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο διεξαγωγής πειραμάτων -Πυκνότητα πολφού 100 g/L ,ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm .....	67



## Λίστα πινάκων

Πίνακας 1.1:Τυπική σύσταση βωξίτη [9]. .....	6
Πίνακας 1.2 Τυπική Σύσταση καταλοίπων βωξίτη κατά βάρος [8] .....	9
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με επιβολή διαφορετικών ρευμάτων - Πυκνότητα πολφού 100g/L ,ρυθμός ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών.....	50
Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης - Πυκνότητα πολφού 100g/L ,ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ωρών.....	54
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης - Πυκνότητα πολφού 200g/L ,ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ωρών.....	58
Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού - Ένταση ρεύματος 1A,ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών .....	61
Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού - Ένταση ρεύματος 1,2 A, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών.....	64
Πίνακας 3.6:Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές διάρκειες - Ένταση ρεύματος 1,2 A, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών.....	68





## **Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> – Θεωρητικό Μέρος**

---

---



## 1.1. Προβλήματα μεταλλουργίας σιδήρου έως σήμερα

Ο χάλυβας είναι ένα από τα πιο σημαντικά δομικά υλικά στον κόσμο και συνδέεται στενά με πολλούς άλλους συναφείς βιομηχανικούς κλάδους, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η ηλεκτρονική, η μηχανολογία και η ηλεκτρολογία. Η Παγκόσμια παραγωγή χάλυβα το 2017 ήταν 1689 εκατομμύρια τόνοι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, και προβλέπεται να αυξηθούν κατά 1,8% το 2018 και 0,7% το 2019 [1]. Η βιομηχανία του σιδήρου βασίζεται στις ανθρακοθερμικές αναγωγές σε υψικαμίους καταναλώνοντας μεγάλα ποσά ενέργειας και διοχετεύοντας μεγάλες ποσότητες καυσαερίων τα οποία περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατες μελέτες για την υπερθέρμανση του πλανήτη, έδειξαν ότι είναι απαραίτητο να μειωθούν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) όπως και τα καυσαέρια που προέρχονται από τα αυτοκίνητα και τις βιομηχανίες αέριων αποβλήτων [2]. Για αυτούς τους λόγους και μέσω της συνεχούς ανάπτυξης και εφαρμογής των τεχνολογιών, η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα έχει βελτιώσει τις ενεργειακές της αποδόσεις και έχει μειώσει τις καταναλώσεις ενέργειας κατά περίπου 60% από τα προηγούμενα 50-60 χρόνια [3]. Η στενή σχέση μεταξύ της κατανάλωσης ενέργειας και της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) οδήγησε σε μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), όπου σήμερα είναι περίπου 2,2 τόνοι διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ανά τόνο ακατέργαστου χάλυβα που παράγεται μέσω των υψικαμίνων [4].

Η αλλαγή του κλίματος έγινε αντιληπτή αρκετά νωρίς στην Ευρώπη όχι μόνο ως πρόκληση για την κοινωνία, αλλά και ως ευκαιρία για τον κλάδο του χάλυβα που καταναλώνει μεγάλες ποσότητες άνθρακα να εξερευνήσει νέες τεχνολογίες παραγωγής χάλυβα. Πολλές μελέτες διεξήχθησαν για να αναγνωριστούν τα πιθανά «μονοπάτια» σε επιχειρησιακό και διεθνές επίπεδο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για να μειωθούν οι εκπομπές στον τομέα του χάλυβα ώστε να επηρεαστούν οι κλιματικές αλλαγές, δηλαδή 50% ή κατά προτίμηση περισσότερο, είναι απαραίτητο να εισαχθούν ριζικές αλλαγές στον τρόπο που κατασκευάζεται ο χάλυβας, δεδομένου ότι οι υπάρχουσες διεργασίες παραγωγής του έχουν περιθώριο αλλαγής για βελτίωση 15% ή και λιγότερο [3].



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής σιδήρου από το 1950 έως το 2017 σε εκατ. τόνους [1]

Όσον αφορά τις πρώτες ύλες που είναι αναγκαίες για την παραγωγή χάλυβα, η αντικατάσταση του παρθένου σιδηρομεταλλεύματος από ανακυκλωμένο χυτοσίδηρο και η αντικατάσταση του άνθρακα οπτανθρακοποίησης από αέριο θα μπορούσαν να αποδειχθούν τεχνολογικές τάσεις του μέλλοντος με καθοριστική σημασία [5]. Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετάται η παραγωγή σιδήρου από βιομηχανικά απόβλητα σε αλκαλικά διαλύματα και χαμηλές θερμοκρασίες για την περιστολή της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης της υφιστάμενης τεχνολογίας.

## 1.2. Παραγωγή αλουμινίου

### 1.2.1. Πρώτη ύλη

Το αλουμίνιο είναι υλικό με παγκόσμια ετήσια παραγωγή περίπου 64 εκατομμύρια τόνους το 2017 και με εκτίμηση περίπου 120 εκατομμυρίων τόνων το 2030 [6] [7]. Επίσης είναι το μέταλλο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο φλοιό της Γης και βρίσκεται σε αφθονία μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στην φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Το αλουμίνιο είναι συστατικό πολλών πετρωμάτων, ορυκτών και μεταλλευμάτων, με κύρια πηγή του τον βωξίτη ,και η πρωτογενής του παραγωγή επιτυγχάνεται μέσω της εξόρυξης και ενός συνδυασμού χημικών και ηλεκτρολυτικών διεργασιών. Πάνω από το 95% της αλουμίνας, του οξειδίου του αργιλίου, που παράγεται παγκοσμίως προέρχεται από τον βωξίτη με την μέθοδο Bayer και έχει ως παραπροϊόν την Ερυθρά ιλύ [8].

Η χημική σύσταση του πετρώματος διαφέρει ανάλογα την περιοχή προέλευσης του όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1. Το μετάλλευμα του βωξίτη είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμο και περιέχει υδροξείδια αργιλίου όπως γιββσίτη  $Al(OH)_3$ , διάσπορο  $\alpha-AlO(OH)$  και βαιμίτη  $\gamma-AlO(OH)$  σε περιεκτικότητες μεταξύ 30-65%. Επίσης περιέχει υδροξείδια και οξείδια του σιδήρου όπως γκαιτίτη  $\alpha-FeO(OH)$  και αιματίτη  $Fe_2O_3$ , τα οποία είναι πρακτικά αδρανή κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου Bayer και επειδή σε αυτά τα ορυκτά κάποια άτομα αλουμινίου αντικαθίστανται από σίδηρο, αυτή η ποσότητα δεν εξάγεται από την εκχύλιση της μεθόδου. Τέλος, στον βωξίτη συναντάται οξείδια του τιτανίου όπως ο ανατάσης,  $TiO_2$  και το ρουτίλιο αλλά και διάφορα πυριτικά υλικά. Οι τρέχουσες εκτιμήσεις αποθεμάτων ανέρχονται σε περίπου 30 δισεκατομμύρια τόνους. Εξορύσσεται σε πολλές χώρες συμπεριλαμβανόμενης της Αυστραλίας, Βραζιλίας, Κίνας, Γκάνα, Ελλάδα ,Γουινέα, Γουιάνα, Ουγγαρία, Ινδία, Ινδονησία, Τζαμάικα, Σιέρα Λεόνε, Σουρινάμ. Βενεζουέλα, και Βιετνάμ [8].



Πίνακας 1.1:Τυπική σύσταση βωξίτη [9].

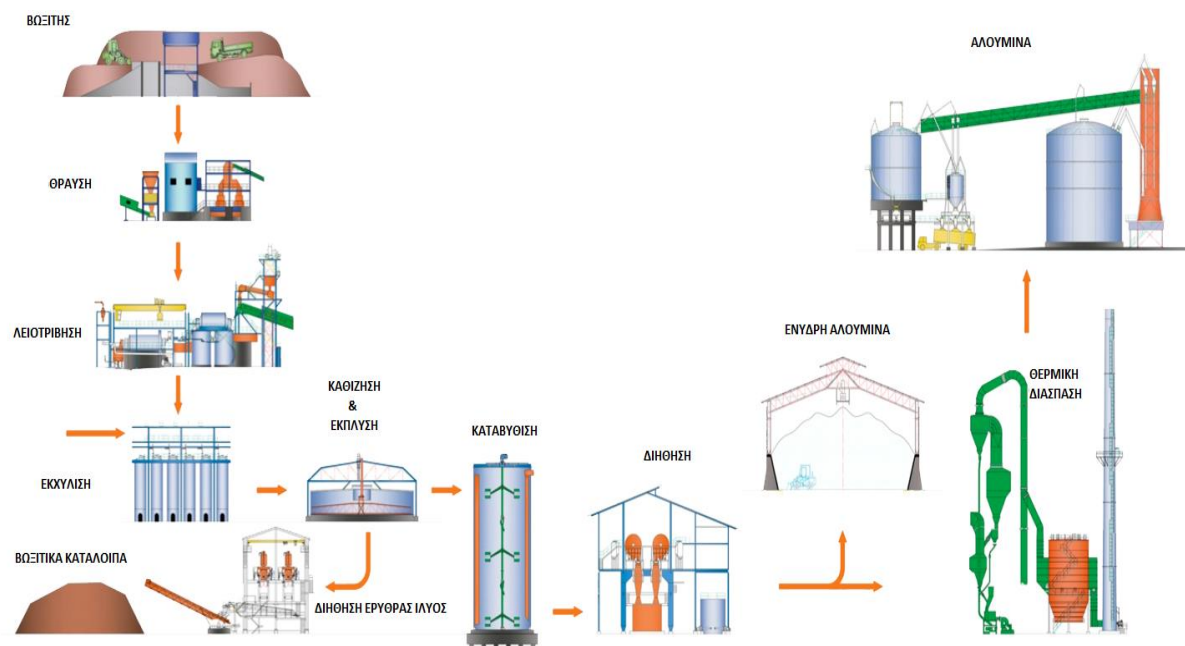
Συστατικό	% κατά βάρος
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-30
SiO <sub>2</sub>	0,5-10
TiO <sub>2</sub>	0,5-10
CaO	0,1-2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02-1
Organic Carbon	0,02-0,4

### 1.2.2. Διεργασία Bayer

Στην διεργασία Bayer ο βωξίτης αρχικά υπόκειται σε θραύση και λειοτριβίση ώστε να έχει την κατάλληλη κοκκομετρία. Ύστερα θερμαίνεται υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αναλόγως την ορυκτολογική φάση που βρίσκεται, με διάλυμα πυκνού καυστικού νατρίου (NaOH) για να σχηματιστεί ένα διάλυμα αλουμινούχου νατρίου (NaAl(OH)<sub>4</sub>). Η διαλυτότητα του οξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε διάλυμα καυστικού νατρίου είναι εξαρτώμενη από την θερμοκρασία ενώ ο σίδηρος (Fe) και το τιτάνιο (Ti) είναι αδρανή κατά την κατεργασία. Το πυρίτιο (Si) ενώ διαλύεται εν μέρη, επακόλουθα δημιουργεί αδιάλυτες ενώσεις. Στην συνέχεια γίνεται προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου (CaO) για τον έλεγχο της συγκέντρωσης των CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> και την ανάκτηση καυστικού νατρίου και αλουμίνας.

Μέσω διαχωρισμού στερεών-ρευστών τα σωματίδια που δεν αντέδρασαν διαχωρίζονται και μέσω των παχυντών παράγουν ως απόρριμμα την ερυθρά ιλύς. Η ερυθρά ιλύς από τον παχυντή πρέπει να υποστεί έκπλυση με νερό ώστε να αποτεθεί. Το υδροξείδιο του αλουμινίου (Al(OH)<sub>3</sub>) υπόκειται σε καταβύθιση στο αργιλικό διάλυμα και ανακτάται με διήθηση. Πωλείται είτε στην μορφή κρυστάλλων υδροξείδιου του αλουμινίου είτε ακολουθεί θερμική διάσπαση για να σχηματιστεί το οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-αλουμίνα) [8]. Το διάγραμμα ροής του Αλουμινίου της Ελλάδος που χρησιμοποιεί την μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνας φαίνεται στο Σχήμα 1.2.

Περισσότερο από το 90% της αλουμίνας που παράγεται στον κόσμο χρησιμοποιείται για την παρασκευή μεταλλικού αλουμινίου, γνωστή και ως μεταλλουργική αλουμίνα ή αλουμίνα τήξης (SGA). Το υπόλοιπο ονομάζεται μη-μεταλλουργική αλουμίνα (NMGA) [8].



Σχήμα 1.2 : Διάγραμμα ροής παραγωγής αλουμίνας μέσω μεθόδου Bayer στο αλουμίνιο της Ελλάδος

### 1.2.3. Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς παράγεται από την ανάπτυξη της βιομηχανίας του αλουμινίου και της αλουμίνας από τα τέλη του δέκατου ένατου αιώνα. Ονομάστηκε έτσι από το έντονο κόκκινο χρώμα της, όπως είναι ευδιάκριτο στην Εικόνα 1.1, το οποίο οφείλεται στα περιεχόμενα οξείδια του σιδήρου, τα οποία μπορεί να ανέρχονται σε ποσοστό έως και 60% της μάζας της ερυθράς ιλύος. Είναι ένα από τα μεγαλύτερα βιομηχανικά παρα-προϊόντα στην σύγχρονη κοινωνία και αξίζει να αναφερθεί ότι ανάλογα με την ποιότητα της πρώτης ύλης, του βωξίτη, που υφίσταται κατεργασία παράγονται περίπου 1-2,5 τόνοι ερυθράς ιλύος για κάθε 1 τόνο παραγόμενης αλουμίνας. Το pH της ερυθράς ιλύς είναι περίπου 12 λόγω του υπολειπόμενου καυστικού νατρίου (NaOH) [8] [10].



Εικόνα 1.1: Απόθεση ερυθράς ιλύς στην Αυστραλία [11]

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της ερυθράς ιλύς καθορίζονται από την φύση του βωξίτη και το αποτέλεσμα της μεθόδου Bayer από όπου παράγεται. Αποτελείται κυρίως από τα στερεά σωματίδια του βωξίτη που δεν αντέδρασαν κατά την εκχύλιση καθώς και από τα αδιάλυτα προϊόντα που δημιουργούνται κατά την διαδικασία αποπυριτίωσης.

Κατά την διάρκεια του διαχωρισμού στερεών-υγρών στην μέθοδο Bayer, η ερυθρά ιλύς παραμένει στον πυθμένα των πυκνωτών και ξεπλένεται μέχρι να μειωθεί αρκετά η αλκαλικότητα της. Μετά αποτίθεται είτε σε υγρή μορφή (15-30% στερεά) είτε σε ξηρή μορφή (50-65%). Δεδομένου ότι το καυστικό νάτριο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες δαπάνες στην διαδικασία Bayer, τα εργοστάσια στοχεύουν στην όσο των δυνατών μεγαλύτερη επαναχρησιμοποίηση του. Ως εκ τούτου, η επιθυμία να παραχθεί ένα «απόβλητο» με μειωμένη περιεκτικότητα σε καυστικό νάτριο και νερό έχει ωθήσει ακόμη περισσότερο την χρήση της μεθόδου της ξηρής απόθεσης.

Σήμερα, αρκετά εργοστάσια εφαρμόζουν ως τελικό στάδιο της επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος την διήθηση υπό υψηλή πίεση, στην οποία αφαιρείται η μέγιστη ποσότητα νερού από την ερυθρά ιλύ και παράγεται μια συμπαγής πάστα (filtercake) με υγρασία 25-30%, που ονομάζεται «στερεά κατάλοιπα βωξίτη». Τα προαναφερθέντα έχουν περιεκτικότητα σε στερεά περίπου 75% κατά βάρος και μπορούν να μεταφερθούν μέσω μεταφορικών ιμάντων. Εκτός από την ανάκτηση της καυστικής σόδας αυτή η μέθοδος

παρέχει σημαντικά οφέλη στην επαναχρησιμοποίηση του υλικού μειώνοντας δραματικά ζητήματα μεταφοράς και κόστους. Εκτιμάται ότι παράγονται 1-1,5 τόνοι στερεών κατάλοιπων βωξίτη για κάθε τόνο παραγόμενης αλούμινας. [12] [8] [6].

Τα κατάλοιπα βωξίτη έχουν αρκετά πολύπλοκη σύσταση και ο ορυκτολογικός προσδιορισμός των συστατικών που βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις είναι πολύ δύσκολος. Η τυπική σύσταση των «στερεών καταλοίπων βωξίτη» παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 Τυπική Σύσταση καταλοίπων βωξίτη κατά βάρος [8]

Συστατικό	% κατά βάρος
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-22
SiO <sub>2</sub>	5-30
Na <sub>2</sub> O	2-8
CaO	0-14
TiO <sub>2</sub>	4-20

Γενικά η ερυθρά ιλύς περιέχει τα αδιάλυτα συστατικά του βωξίτη και τις νέες φάσεις που σχηματίζονται κατά την εκχύλιση. Οι κύριες φάσεις που εντοπίζονται είναι:

- Αιματίτης α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, είναι συστατικό που προϋπήρχε στον βωξίτη.
- Ασβεστίτης CaCO<sub>3</sub>, προέρχεται από τον βωξίτη και από την κατεργασία του με CaO.
- Διάσπορο AlO(OH), αντιπροσωπεύει το διάσπορο του βωξίτη που δεν αντέδρασε.
- SiO<sub>2</sub> από τα αρχικά συστατικά του βωξίτη.
- Οξείδια Ca-Al, που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία.
- Σύνθετα οξείδια Si- Na- Mg- Ca- Al που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία [10].

Η ανάπτυξη και η εφαρμογή αποτελεσματικών διεργασιών αποθήκευσης και αξιοποίησης των βωξιτικών κατάλοιπων είναι πολύ σημαντική καθώς αυξάνεται η παραγωγή τους περίπου 140 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Τα βωξιτικά κατάλοιπα αποθηκεύονται σε χώρους που εκτείνονται σε πολλά τετραγωνικά χιλιόμετρα αποτελώντας σημαντικό κίνδυνο. Μέχρι μερικά χρόνια πριν, η προτιμώμενη μέθοδος απόρριψης της ερυθράς ιλύς ήταν η απόρριψή της σε θάλασσες και λίμνες αλλά έρευνες έδειξαν ότι επηρέαζαν την οικολογική ισορροπία των θαλασσών και των λιμνών. Μακροπρόθεσμα η

αποθήκευση των κατάλοιπων βωξίτη αποτελεί μείζον ζήτημα, δεδομένου ότι οι χώροι διάθεσης τους καταλαμβάνουν όχι μόνο μεγάλες εκτάσεις οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την γεωργία αλλά μπορούν επίσης να προκαλέσουν σοβαρή ρύπανση γύρω από τον έδαφος, τον αέρα και τα υπόγεια ύδατα.

Επιπλέον, τα βωξιτικά κατάλοιπα χρησιμοποιούνται σε μικρό βαθμό στην παραγωγή τσιμέντου και κεραμικών. Υπάρχουν κάποιες εφαρμογές τους στον τομέα των περιβατολογικών ρύπων και στον τομέα των οικοδομικών υλικών, οι οποίες όμως δεν έχουν αναπτυχθεί σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα κατάλοιπα βωξίτη είναι ένα πολυμεταλλικό υλικό και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερεύον πρώτη ύλη για την παραγωγή αρκετών μετάλλων όπως σίδηρος (Fe), τιτάνιο (Ti), αργίλιο (Al) και σπάνιες γαίες(REEs). Η επιλογή όμως των μεθόδων ανάκτησης αυτών των μετάλλων θα πρέπει να γίνει αρκετά προσεχτικά ώστε να είναι οικονομικά εφικτές [12] [8]. Πράγματι ,σε πολλές μελέτες έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές διεργασίες για την ανάκτηση μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη. Όσον αφορά τις τεχνικές ανάκτησης του σιδήρου από τα κατάλοιπα βωξίτη, ο οποίος περιέχεται στην μορφή του οξειδίου του (κυρίως  $Fe_2O_3$ ) και αποτελεί το κύριο συστατικό των καταλοίπων βωξίτη , βασίζονται σε πυρομεταλλουργικές διεργασίες. Σε αυτές τις μεθόδους τα οξείδια του σιδήρου είτε ανάγονται σε στερεά μορφή με φρύξη και ακολουθεί μαγνητικός διαχωρισμός ή ανάγονται με τήξη σε ηλεκτρική κάμινο τόξου ή σε κάποιο άλλο είδος φούρνου. Αν και η περιεκτικότητα σε σίδηρο στα κατάλοιπα βωξίτη (14-45% κ.β.) δεν είναι τόσο υψηλή όσο στα σιδηρούχα ορυκτά (60 % κ.β.) που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία σιδήρου, η σταδιακή εξάντληση των διαθέσιμων μεταλλευμάτων προώθησε την ανάπτυξη τεχνολογίας με βάση δευτερογενείς πρώτες ύλες [13]. Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η ανάκτηση του σιδήρου από τα κατάλοιπα βωξίτη μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών σε αλκαλικό περιβάλλον και χαμηλή θερμοκρασία.

### 1.3. Εισαγωγή στην ηλεκτροχημεία

#### 1.3.1. Ηλεκτροχημικά στοιχεία-Ορισμός διπλοστιβάδας

Βασικό στοιχείο κάθε ηλεκτροχημικής μελέτης είναι η αυθόρμητη (γαλβανικό στοιχείο) ή εξαναγκασμένη (ηλεκτρολυτικό στοιχείο) συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού στοιχείου, κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Κάθε ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελείται από δύο τουλάχιστον ηλεκτρόδια, τα οποία βρίσκονται βυθισμένα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Ως ηλεκτρόδιο μπορεί να θεωρηθεί η επιφάνεια επαφής δύο φάσεων (διεπιφάνεια, interface), που στη μία η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με κίνηση ηλεκτρονίων (φάση του «καθ' εαυτό» ηλεκτροδίου με ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα) και στην άλλη με κίνηση ιόντων (φάση ηλεκτρολύτη με ιοντική αγωγιμότητα).

Η διεπιφάνεια δεν είναι απλά μια ενδιάμεση επιφάνεια επαφής των φάσεων του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, αλλά μια ετερογενής περιοχή, που αποτελείται από δύο επιμέρους περιοχές σε επαφή. Η μία περιοχή της διεπιφάνειας επεκτείνεται από το ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο) προς τον ηλεκτρολύτη, χωρίς να έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτρολύτη και η άλλη εκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του, χωρίς να έχει τις ίδιες ιδιότητες και σύνθεση με εκείνες της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου.

Λόγω της συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων αντιθέτου σημείου, η διεπιφάνεια αποκτά ιδιότητες πυκνωτή και γι' αυτό ονομάζεται και ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Η διεπιφάνεια είναι εξ' ορισμού ο χώρος που πραγματοποιείται κάθε ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση, δηλαδή μια αντίδραση στην οποία συμμετέχουν ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα ή προϊόντα. Στην προσπάθεια να ερμηνευθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μελέτης της διασπαστικής περιοχής αναπτύχθηκαν διάφορα πρότυπα, τα οποία με εξελικτική χρονολογική σειρά και αυξανόμενη πληρότητα είναι τα εξής: Helmholtz (1879), Gouy-Chapman(1913), Stern(1924), Grahame(1947) και Bockris-Devanathan-Muller(1963) [14].

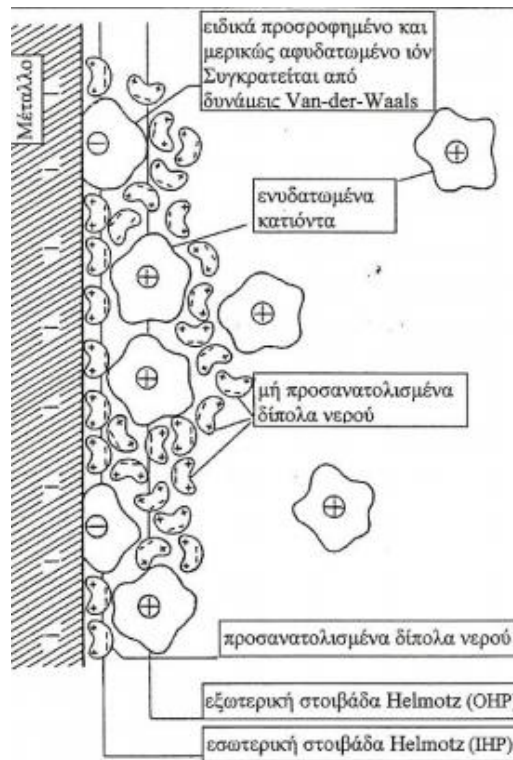
Το μοντέλο Helmholtz, το οποίο αν και απλούστερο αποτέλεσε τη βάση, στην οποία στηρίχτηκε η ανάπτυξη των υπόλοιπων. Σύμφωνα με το πρότυπο Helmholtz το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου έλκει ηλεκτροστατικά πάνω στην επιφάνεια του, που έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ένα μονομοριακό στρώμα ιόντων ίσου και αντίθετου φορτίου. Η πτώση δυναμικού ανάμεσα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο διάλυμα διαμέσου του μονομοριακού στρώματος είναι γραμμική. Στο πρότυπο Helmholtz η

διπλοστιβάδα μπορεί να θεωρηθεί σαν πυκνωτής με παράλληλους οπλισμούς. Το φορτίο της δίνεται από την εξίσωση :

$$q = CV \quad (1.1)$$

Όπου  $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d}$  , όπου  $\epsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού,  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του διαλυτικού μέσου,  $d$  η απόσταση των οπλισμών (δηλαδή το πάχος της διπλοστιβάδας) και  $V$  η πτώση δυναμικού ανάμεσα στους οπλισμούς. Σύμφωνα με το μοντέλο Helmholtz, η χωρητικότητα της διπλοστιβάδας είναι ανεξάρτητη του δυναμικού του ηλεκτροδίου και ως εκ τούτου η χωρητικές ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας και της νευρικής μεμβράνης διέπονται από τον ίδιο νόμο [15]. Το τμήμα της διπλοστιβάδας που βρίσκεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από δύο περιοχές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3:

- i. την εσωτερική στοιβάδα (Inner Helmotz Plane - IHP), η οποία βρίσκεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο και έχει πάχος περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη. Η στοιβάδα αυτή αποτελείται συνήθως από ένα μονομοριακό στρώμα προσανατολισμένων δίπολων μορίων του διαλύτη και από ειδικά προσροφημένα ιόντα.
- ii. την εξωτερική στοιβάδα (Outer Helmotz Plane - OHP), η οποία δε βρίσκεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο και καταλαμβάνεται από διαλυμένα ιόντα [16] [15].



Σχήμα 1.3: Δομή μια ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας [15]

### 1.3.2. Δυναμικό ηλεκτροδίου και ηλεκτροδιακές διεργασίες

Η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου είναι αδύνατη, γιατί ενώ η επαφή του ηλεκτροδίου με το μεταλλικό ακροδέκτη του οργάνου μέτρησης (π.χ. ενός βολτόμετρου) δε δημιουργεί κανένα ουσιαστικό πρόβλημα, δεν ισχύει το ίδιο με το δεύτερο ακροδέκτη, που θα πρέπει να βυθιστεί στο διάλυμα. Για το σύνολο των ηλεκτροχημικών εφαρμογών δεν ενδιαφέρει η απόλυτη τιμή του ηλεκτροδίου αλλά η σχετική, δηλαδή η μέτρηση ως προς το δυναμικό ενός άλλου ηλεκτροδίου (ημιστοιχείου), που ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Η τιμή  $E_1$  δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά σε αντίθεση με την διαφορά δυναμικού  $\Delta E$  του στοιχείου. Οι απόλυτες τιμές των επιμέρους όρων της διαφοράς παραμένουν άγνωστες [14].

Όταν το ηλεκτροχημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία τότε το δυναμικό του καθορίζεται από τον νόμο του Nernst. Στην περίπτωση της ηλεκτροδιάλυσης η εξίσωση γράφεται :

$$E = E_0 + \frac{RT \ln(r)}{zF} \quad (1.2)$$



Όπου  $r$  η συγκέντρωση στο διάλυμα. Παρατηρούμε ότι στην ισορροπία τόσο του ηλεκτροδίου όσο και το δυναμικό της νευρικής κυτταρικής μεμβράνης διέπεται από τον συγκεκριμένο τον νόμο.

Η αντιστρεπτότητα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου προϋποθέτει τη διαρκή ισχύ της εξίσωσης Nernst, επομένως και τα ακόλουθα:

- α. Το ηλεκτρόδιο αναπτύσσει δυναμικό ισορροπίας το οποίο εξαρτάται από τις ενεργότητες των σωματιδίων, που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση
- β. Όταν το δυναμικό των ηλεκτροδίων απομακρυνθεί από την τιμή ισορροπίας (με την βοήθεια ποτενσιοστάτη), τότε θα επέλθει ηλεκτρολυτική τροποποίηση των ενεργειών των σωματιδίων στην περιοχή, που βρίσκεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο, ώστε να αποκατασταθεί η ισχύς της εξίσωσης του Nernst.

Η αντιστρεπτότητα μιας ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης εξαρτάται από την φύση του ηλεκτροδίου και των χημικών σωματιδίων, που συμμετέχουν σε αυτήν. Συνδέεται άμεσα με την ταχύτητα των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και προϋποθέτει άπειρη ταχύτητα και προς τις δύο κατευθύνσεις (οξειδωση, αναγωγή).

Οι ηλεκτροδιακές διεργασίες διακρίνονται σε φαρανταϊκές και μη φαρανταϊκές ,ανάλογα αν το παρατηρούμενο ρεύμα έχει αποτέλεσμα ή είναι αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ή όχι.

Ως φαρανταϊκό ορίζεται το ρεύμα, που προκύπτει από την ανταλλαγή ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ ηλεκτροδίων και της ύλης που τα περιβάλλει και είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων οξειδωσης ή αναγωγής ηλεκτρενεργών ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση φαρανταϊκών διεργασιών υπάρχει άμεση συσχέτιση του διερχομένου ηλεκτρικού φορτίου και του συνολικού αριθμού των χημικών ισοδύναμων των ηλεκτρενεργών ουσιών που συμμετέχουν στις ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις(νόμος Faraday). Οι ηλεκτρενεργές ουσίες μπορεί να είναι :

- α. Ουσίες διαλυμένες στον ηλεκτρολύτη ή και ο ίδιος ο διαλύτης
- β. Δυσδιάλυτε ενώσεις πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
- γ. Ουσίες προσροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
- δ. Το ίδιο το υλικό του ηλεκτροδίου

Κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος που δεν οφείλεται σε φαρανταϊκές διεργασίες, αλλά είναι αποτέλεσμα συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες επαφής των ηλεκτροδίων με το διάλυμα, που δρουν ως πυκνωτές. Η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας ηλεκτροδίου και εξαρτάται από την σύσταση του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή το παρατηρούμενο ρεύμα ονομάζεται χωρητικό ή ρεύμα φόρτισης.

Σε πολλές περιπτώσεις για να πραγματοποιηθεί μια ηλεκτροδιακή αντίδραση με σημαντική ταχύτητα, πρέπει να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί. Στις περιπτώσεις όπου απαιτείται επιπλέον ενέργεια(τάση), πέρα της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης από την εξίσωση του Nernst, αρνητική για καθοδικές (αναγωγικές) ημιαντιδράσεις και θετική για ανοδικές(οξειδωτικές) ημιαντιδράσεις, η οποία ονομάζεται υπέρταση ηλεκτροδίου(electrode overpotential). Η απόλυτη τιμή της υπέρτασης είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η αντιστρεπτότητα της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης. Μεγάλες απόλυτες τιμές υπέρτασης παρατηρούνται σε ημιαντιδράσεις, που πραγματοποιούνται σε ηλεκτρόδια με λεία επιφάνεια και πολύ μικρότερες σε ηλεκτρόδια με τραχεία επιφάνεια, επειδή τα τελευταία έχουν σημαντικά μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και συνεπώς μικρότερη πυκνότητα ρεύματος.

Όπως κάθε αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος έτσι και τα διαλύματα ηλεκτρολυτών με διέλευση ηλεκτρικών φορτίων, εμφανίζουν μια αντίσταση  $R$ , η τιμή της οποίας εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συνόλου των τμημάτων, που αποτελούν το ηλεκτροχημικό στοιχείο (ηλεκτρόδια, κυψελίδα) και τη φύση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Η αντίσταση του στοιχείου δεν επηρεάζει τη μετρούμενη ηλεκτρεργετική δύναμη (ΗΕΔ), όσο το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα είναι μηδενικό (ποτενσιομετρία). Στις αμπερομετρικές μεθόδους ( $i \neq 0$ ), λόγω του παραπάνω φαινομένου η εφαρμοζόμενη τάση (διαφορά δυναμικού) μειώνεται κατά τον όρο  $i_g$ , ο οποίος ονομάζεται ωμική πτώση τάσης (ohmic voltage density drop). Για να αποφεύγεται το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιούνται μονάδες μέτρησης ηλεκτροδίων ή/και προστίθενται διαλύματα υψηλής αγωγιμότητας (μικρής αντίστασης) στο περιβάλλον εργασίας (π.χ. 1M HCl).

Ένα ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται πολωμένο (polarized), όταν οι μεταβολές του εφαρμοζόμενου δυναμικού δεν προκαλούν σημαντικές μεταβολές στο παρατηρούμενο ρεύμα ή όταν μικρές μεταβολές στο ρεύμα έχουν αποτέλεσμα μεγάλες μεταβολές στο δυναμικό του. Το ιδανικό πολωμένο ηλεκτρόδιο δεν επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος για

οποιαδήποτε τιμή δυναμικού του ηλεκτροδίου, ενώ το ιδανικό μη πολώσιμο (non-polarized) ηλεκτρόδιο διατηρεί σταθερή την τιμή του δυναμικού του για οποιαδήποτε τιμή ρεύματος.

Τα ηλεκτρόδια αναφοράς προσεγγίζουν τη συμπεριφορά των ιδανικά αποπολωμένων ηλεκτροδίων, επιτρέποντας τη διέλευση ρεύματος χωρίς να μεταβάλλεται η τιμή του δυναμικού τους [14] [17].

### 1.3.3. Τρόποι μεταφοράς μάζας- Διάχυση

Στις βολταμετρικές τεχνικές το μετρούμενο ρεύμα καθορίζεται από έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους παράγοντες:

- α. Την ταχύτητα μεταφοράς μιας ουσίας (A) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας,
- β. Την ταχύτητα διαφόρων κινητικών ή καταλυτικών φαινομένων ή φαινομένων προσρόφησης στα οποία συμμετέχει η ουσία A
- γ. Την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης ή την αντιστρεπτότητα της

Ας θεωρήσουμε τη γενική ηλεκτροχημική αντίδραση :



Τα κύρια στάδια της πορείας της αντίδρασης αυτής είναι :

- α. Η μεταφορά μάζας με διάχυση ή και μετανάστευση από την κύρια μάζα του διαλύματος στην διφασική περιοχή και αντίστροφα,
- β. Διάφορες ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις , που γίνονται στη στιβάδα διάχυσης πριν ή και μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, πρωτονιώσεις κ.α.
- γ. Φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες , που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μέσα στη σταθερή στιβάδα Helmholtz, όπως προσρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων και προϊόντων, ηλεκτροδιάλυση και ηλεκτροαπόθεση του ηλεκτροδιακού υλικού, σχηματισμός και αποικοδόμηση στρώσεων ή επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών κ.λπ.
- δ. Κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου

Η μικρότερη από τις παραπάνω ταχύτητες καθορίζει την τιμή του παρατηρούμενου ρεύματος ,χαρακτηρίζοντας το ως περιορισμένο από την μεταφορά μάζας ,από την ταχύτητα αντίδρασης, ή από την μεταφορά φορτίου κτλ., ανάλογα με το φαινόμενο που καθορίζει την

τιμή του. Στις περισσότερες βολταμμετρικές τεχνικές ο καθοριστικός παράγοντας είναι η ταχύτητα μεταφοράς μάζας και για το λόγο αυτό εξετάζεται εκτενέστερα.

Η μεταφορά μάζας σε ένα διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους τρόπους:

- α. Με όδευση ή μετανάστευση (migration), δηλαδή κίνηση φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων) υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Λόγω του ηλεκτρικού πεδίου κατιόντα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ ανιόντα κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο.
- β. Με διάχυση(diffusion), δηλαδή κίνηση σωματιδίων(ηλεκτρικά ουδέτερων ή φορτισμένων), που δημιουργείται, λόγω της βαθμίδας συγκέντρωσης των σωματιδίων στη περιοχή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.
- γ. Με φυσική ροή ή μεταγωγή(convective), δηλαδή κίνηση σωματιδίων με υδροδυναμική μεταφορά, όπως π.χ. μηχανική ανάδευση.

Σε συνθήκες μεταφοράς μάζας αποκλειστικά με διάχυση, η ροή μάζας της ηλεκτρενεργής ουσίας A από την κύρια μάζα του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο, περιγράφεται από τον πρώτο νόμο διάχυσης του Fick, που αποδίδεται από την εξίσωση:

$$J_A(x, t) = -D_A \left[ \frac{\partial c_A(x, t)}{\partial x} \right] \quad (1.4)$$

Όπου  $J_A(x, t)$  η ροή της ουσίας A στη θέση x και τη χρονική στιγμή t,  $\partial c_A(x, t)$  η βαθμίδωση της συγκέντρωσης σε απόσταση x από το ηλεκτρόδιο την χρονική στιγμή t σε και  $D_A$  ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας A.

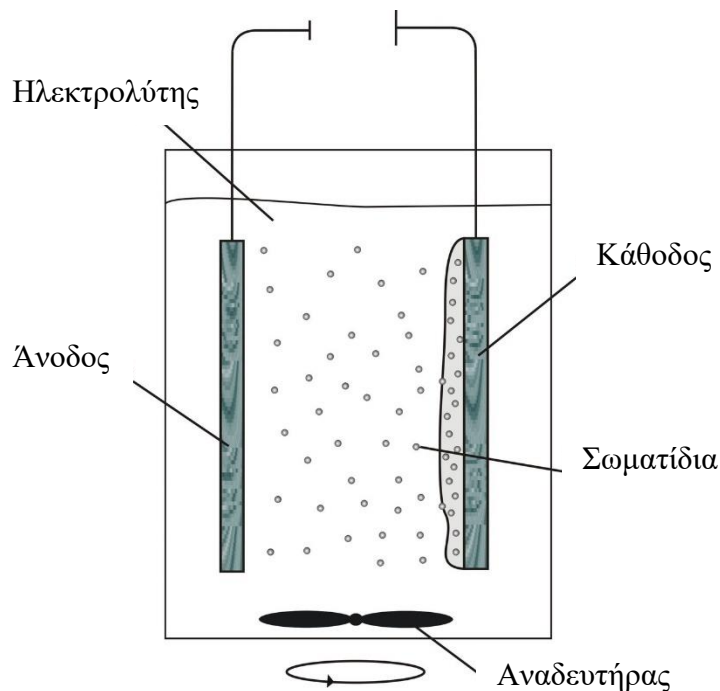
Ο συντελεστής διάχυσης είναι μέτρο της ταχύτητας της ουσίας A κατά την κίνηση υπό την επίδραση βαθμίδωσης της συγκέντρωσης. Η τιμή του συντελεστή διάχυσης  $D_A$  είναι συνήθως της τάξης του  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Το αρνητικό σημείο της εξίσωσης δηλώνει ότι η ροή μάζας πραγματοποιείται από την περιοχή με την μεγαλύτερη προς την περιοχή με τη μικρότερη συγκέντρωση [14].

#### 1.3.4. Υλικά ηλεκτροδίων

Τα συνηθισμένα υλικά των ηλεκτροδίων μετάλλων είναι ο λευκόχρυσος, ο χρυσός, ο αργυρός και ο ανοξείδωτος χάλυβας. Τα ηλεκτρόδια μετάλλων χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Ένα από τα πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή τους αγωγιμότητα, που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση χαμηλών εντάσεων

ρεύματα. Η επιφάνεια των μεταλλικών ηλεκτροδίων τροποποιείται με διάφορους τρόπου με πιο συνηθισμένο τον ηλεκτροπολυμερισμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις α ηλεκτρόδια μετάλλων εμφανίζουν καταλυτικές ιδιότητες. Πλεονέκτημα των ηλεκτροδίων αυτών αποτελεί η ευκολία καθαρισμού τους , που μπορεί να γίνει είτε ηλεκτροχημικά είτε μηχανικά με αιώρημα αλούμινας ή διαμαντιού [15].

### 1.3.5. Ηλεκτρολυτική απόθεση



Σχήμα 1.4: Τυπική Διάταξη Ηλεκτροαπόθεσης [18]

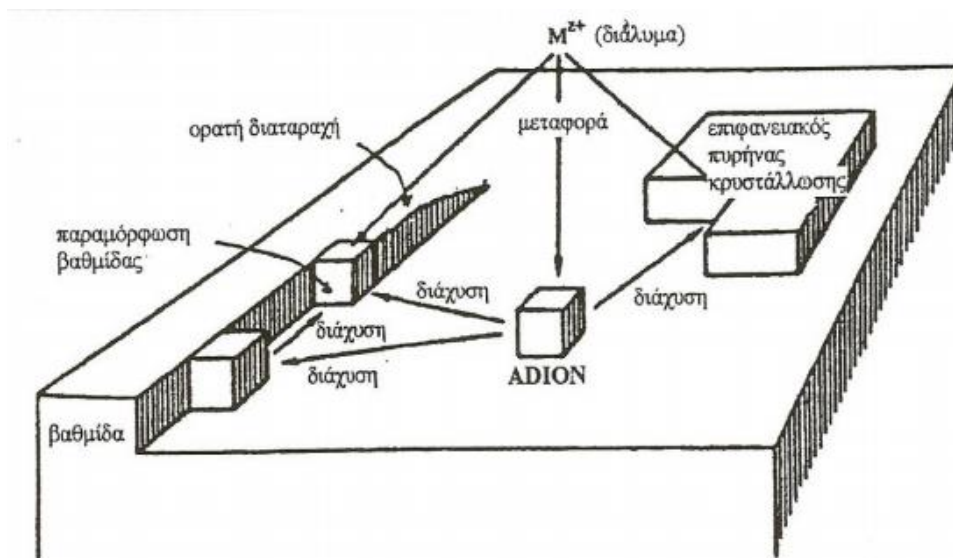
Η ηλεκτρολυτική απόθεση μπορεί να οριστεί ως η ευρεία μέθοδος για την διαδικασία εναπόθεσης μιας ουσίας σε ένα ηλεκτρόδιο μέσω ηλεκτρόλυσης [19]. Ηλεκτρολυτική απόθεση ενός μετάλλου λαμβάνει χώρα κατά την διέλευση ενός καθοδικού ρεύματος μέσα από ένα διάλυμα, όπου, εκτός από το ιόν του μετάλλου που αποτίθεται, είναι δυνατόν να υπάρχουν και άλλοι ηλεκτρολύτες, καθώς και πρόσθετες, πολλές φορές ηλεκτρολυτικά ουδέτερες ουσίες. Μια τυπική διάταξη ηλεκτροαπόθεσης απεικονίζεται στο Σχήμα 1.4. Η σύσταση του όλου συστήματος, η συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών, η θερμοκρασία ηλεκτρόλυσης και κυρίως η πυκνότητα του ρεύματος είναι οι βασικότεροι παράγοντες που επιδρούν στη φύση και στην ποιότητα της απόθεσης.

Γενικά η ηλεκτροαπόθεση αποτελείται από δύο κύρια στάδια: (α) την απόθεση του ιόντος , που περιλαμβάνει την κίνηση και την ενσωμάτωση του ιόντος στο πλέγμα , (β) την κρυστάλλωση που αφορά τη σύνδεση και ανοικοδόμηση της απόθεσης [16].

### 1.3.6. Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης

Αφού τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος βρεθούν μέσω διάχυσης από τη στοιβάδα του 'Nerst' στο εξωτερικό επίπεδο της διπλοστοιβάδας του 'Helmoltz', μία άλλη σύνθετη διαδικασία λαμβάνει χώρα μέχρι τα ιόντα αυτά να αποθεθούν στην επιφάνεια της καθόδου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5. Η σύνθετη αυτή διαδικασία καλείται ηλεκτροκρυστάλλωση. Για την περιγραφή της διαδικασίας αυτής έχουν προταθεί τρία μοντέλα τα οποία επεξηγούν το μηχανισμό της [15].

Το πρώτο μοντέλο, υποστηρίζει ότι τα μεταλλικά ιόντα αφυδατώνονται σταδιακά. Το μεταλλικό ιόν μεταφέρεται από τη στοιβάδα Helmholtz σε ένα τυχαίο σημείο της επιφάνειας της καθόδου, χάνοντας ένα μόριο νερού. Το μερικώς ενυδατωμένο ιόν συνορεύει με ένα μεταλλικό άτομο του υποστρώματος και τα ηλεκτρόνια του μετάλλου είναι δυνατόν να εξουδετερώσουν μερικώς το θετικό φορτίο του ιόντος. Ένα τέτοιο απορροφημένο, μερικώς εξουδετερωμένο και μερικώς ενυδατωμένο ιόν ονομάζεται 'προσ-ίον' (adsorbed ion ή adion). Στη συνέχεια, για να ενσωματωθεί το 'προσ-ίον' στο κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει με επιφανειακή διάχυση να μεταφερθεί κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, μέχρι να φτάσει σε περισσότερο ευνοϊκή θέση για την ενσωμάτωσή του. Τέτοιες θέσεις είναι οι βαθμίδες των διαταραχών, οι παραμορφώσεις των βαθμίδων διαταραχών και οι οπές [20].



Σχήμα 1.5: Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης

Κατά το δεύτερο μοντέλο, η μεταφορά του μεταλλικού ιόντος από το εξωτερικό επίπεδο της διπλοστοιβάδας του 'Helmoltz' (OHP) γίνεται σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας της καθόδου, αλλά με πλήρη αφυδάτωση του ιόντος. Ταυτόχρονα, τα μεταλλικά αυτά ιόντα αντιδρώντας με τα ηλεκτρόνια του κυκλώματος μετατρέπονται σε μεταλλικά

άτομα. Αυτά προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου και αποκαλούνται ‘προσ-άτομα’ (adsorbed atoms ή adatoms). Για να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα της μεταλλικής επικάλυψης πρέπει να υποστούν και αυτά επιφανειακή διάχυση, μέχρι να φτάσουν σε ευνοϊκή θέση ενσωμάτωσης [20].

Τέλος, κατά το τρίτο μοντέλο, το μεταλλικό ιόν μετακινείται μέσα στην εξωτερική στοιβάδα ‘Helmutz’ (OHP) παράλληλα προς την επιφάνεια της καθόδου, έως ότου βρεθεί απέναντι από μία ευνοϊκή θέση κρυστάλλωσης (π.χ. βαθμίδα διαταραχών ή οπή). Σε αυτή την περίπτωση, η ενσωμάτωση του μεταλλικού ιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα της επιφάνειας της καθόδου είναι άμεση και ταυτόχρονη με την αφυδάτωση και την αποφόρτιση του μεταλλικού ιόντος [20].

Εκτός από την ηλεκτροαπόθεση των ιόντων ενός μετάλλου πάνω σε υπόστρωμα που αποτελείται από το ίδιο μέταλλο, είναι δυνατόν η απόθεση των ιόντων να γίνει και σε αδρανές αγωγίμο υπόστρωμα ή ακόμη σε επιφάνεια άλλου μετάλλου ή και κράματος. Είναι ευνόητο ότι το υπόστρωμα επιδρά στον τρόπο και στην κινητική ανάπτυξης των κρυστάλλων κατά την ηλεκτροαπόθεση αλλά και στην καταλυτική δραστηριότητα των αποθεμάτων [16].

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την ανάπτυξη της απόθεσης είναι: η πυκνότητα του ρεύματος, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και το κρυσταλλογραφικό επίπεδο του υποστρώματος [16].

Κατά την διεργασία απόθεσης ενός μετάλλου λαμβάνεται συνήθως η απόθεση, η οποία έχει μικρότερη μάζα από αυτή που προβλέπει ο νόμος του Faraday, ο οποίος θα αναλυθεί παρακάτω. Οι αποκλίσεις από την θεωρητική τιμή οφείλονται στις παράλληλες αντιδράσεις κυρίως την έκλυση υδρογόνου που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την απόθεση του μετάλλου [16].

Όταν παρατηρείται έκλυση του υδρογόνου, επηρεάζεται η κρυσταλλική δομή του αποτιθέμενου μετάλλου, γιατί μπορεί να προσροφάται εκλεκτικά σε ορισμένα επίπεδα εμποδίζοντας τα και αφήνοντας άλλα ελεύθερα για ανάπτυξη κρυστάλλων. Αυτή η έκλυση υδρογόνου αποτελεί έναν από τους βασικότερους ηλεκτροχημικούς παράγοντες, που οδηγεί σε ανάπτυξη προσανατολισμένων κρυστάλλων και ταυτόχρονα μπορεί να καθορίσει τον ίδιο τον προσανατολισμό [14].

### 1.3.7. Νόμος του Faraday

Οι χημικές μετατροπές που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο του κελιού σε συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης, σαν το αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στην διεπιφανειακή περιοχή υπακούουν τους νόμους του Faraday.

Ο πρώτος νόμος του Faraday είναι ο βασικός νόμος που εκφράζει την σχέση που υπάρχει μεταξύ της ποσότητας του ηλεκτρισμού που περνάει μέσα από το κελί και του ποσού της ύλης που αντέδρασε χημικά. Σύμφωνα με τον νόμο αυτό :

$$\Delta m = K \times I \times t = K \times Q \quad (1.5)$$

Όπου  $\Delta m$  : η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε χημικά(g),  $Q$  : το ποσό του ηλεκτρισμού που ισούται με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της δράσης σε Amperes επί τον χρόνο της ηλεκτρόλυσης (s) και  $K$  : συντελεστής αναλογίας που ονομάζεται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο.

Εάν  $Q=I \times t = 1$  τότε  $\Delta m = K$ , δηλαδή ο συντελεστής αυτός παριστά το ποσό της χημικής μεταβολής που πραγματοποιείται από μοναδιαία ποσότητα ηλεκτρισμού<sup>1</sup>.

Σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> νόμο του Faraday όταν η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού περνάει μέσα από διάφορους ηλεκτρολύτες, οι μάζες των διαφόρων ουσιών που υφίστανται ηλεκτροχημική μετατροπή είναι ανάλογες προς τα χημικά ισοδύναμα των ουσιών αυτών , δηλαδή ανάλογες με το λόγο των ατομικών μαζών των ουσιών που παράγονται,  $M$ , προς τον αριθμό των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων κατά τη χημική μετατροπή,  $z$ .

Δηλαδή :

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{X I_1}{X I_2} \quad (1.6)$$

$$\frac{\Delta m_1}{X I_1} = \frac{\Delta m_2}{X I_2} \quad (1.7)$$

---

<sup>1</sup> Η μοναδιαία ποσότητα ηλεκτρισμού μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους  $1Cb=1a \cdot 1sec$ ,  $1F=26,8Ah=96500 Cb$ . Κανονικά θα πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ των ηλεκτροχημικών ισοδύναμων που εκφράζονται με κάθε ένα από αυτούς τους τρόπους.)



Αποδείχτηκε πειραματικά ότι αν ποσότητα ηλεκτρισμού ίση με 1F, που ονομάζεται σταθερά του Faraday, περάσει μέσα από το διάλυμα, η μάζα της ουσίας που υφίσταται οξείδωση ή αναγωγή ισούται με το χημικό της ισοδύναμο. Δηλαδή :

$$\Delta m = XI = K \times F \quad (1.8)$$

$$K = \frac{XI}{F} = \frac{M}{zF} \quad (1.9)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η γενική έκφραση :

$$\Delta m = \frac{M \times Q}{z \times F} \quad (1.10)$$

Παρόλο που ο νόμος του Faraday είναι ο γενικότερος και ποσοτικά ακριβέστερος νόμος της ηλεκτροχημείας σε πολλές περιπτώσεις το ποσό της ουσίας που υφίσταται ηλεκτροχημική μετατροπή είναι μικρότερο από το προβλεπόμενο από το νόμο του Faraday. Αυτό οφείλεται στη σύγχρονη πραγματοποίηση κυρίως παράλληλων και δευτερογενών αντιδράσεων(και δευτέροντως σε τυχόν εμφάνιση του φαινομένου Joule). Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επίδραση των δράσεων αυτών ορίστηκε ο συντελεστής απόδοσης του ρεύματος  $B_c$ , που ισούται με :

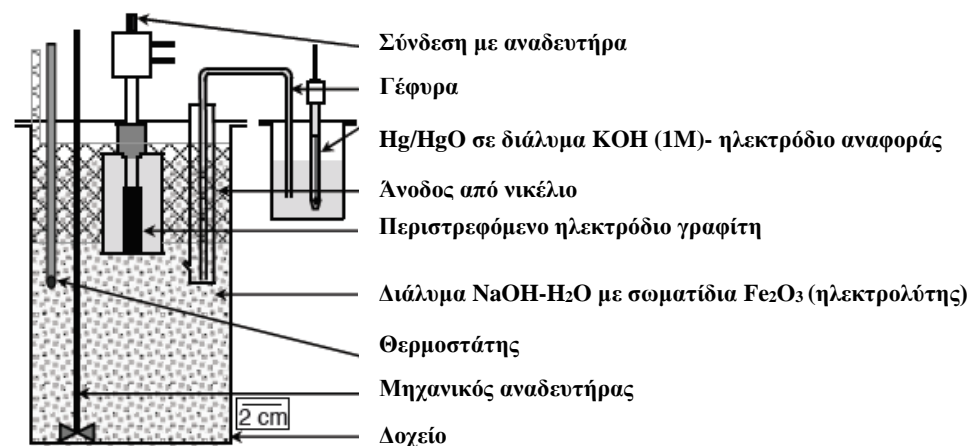
$$B_c = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{\Delta m_c}{\Delta m_a} \quad (1.11)$$

Όπου  $Q_i$  : η ποσότητα του ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε για μια ορισμένη δράση(υπολογίζεται με τον νόμο του Faraday)  $\sum Q_i$  : η συνολική ποσότητα ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε,  $\Delta m_a$ : η ποσότητα της μάζας που θα μπορούσε να αντιδράσει αν όλο το ποσόν του ρεύματος είχε χρησιμοποιηθεί για τη δράση αυτή και  $\Delta m_c$  : η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε στην πραγματικότητα [21].

## 1.4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση ανάκτησης σιδήρου σε αλκαλικά περιβάλλοντα

### 1.4.1. Ηλεκτροανάκτηση του σιδήρου σε αλκαλικά διαλύματα με χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου

Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος ULCOS (Ultra Low Carbon diOxide in Steelmaking) μελετήθηκαν εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η ανάκτηση μεταλλικού σιδήρου από σκόνη οξειδίου του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ) σε αλκαλικά διαλύματα με χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου από γραφίτη σαν κάθοδος. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 1.6. Η αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου στη κάθοδο έγινε με επιβολή σταθερού ρεύματος. Προκειμένου να εκτιμηθεί η δυνατότητα εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα υπολογίστηκε τόσο η απόδοση ρεύματος η οποία ήταν της τάξης του 90~95% όσο και η ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας της οποίας η τιμή ήταν περίπου  $2,6\sim 3 \text{ kWh}\times\text{kg}^{-1}$ . Η καθαρότητα της απόθεσης άγγιζε το 99 % κ.β. [22].

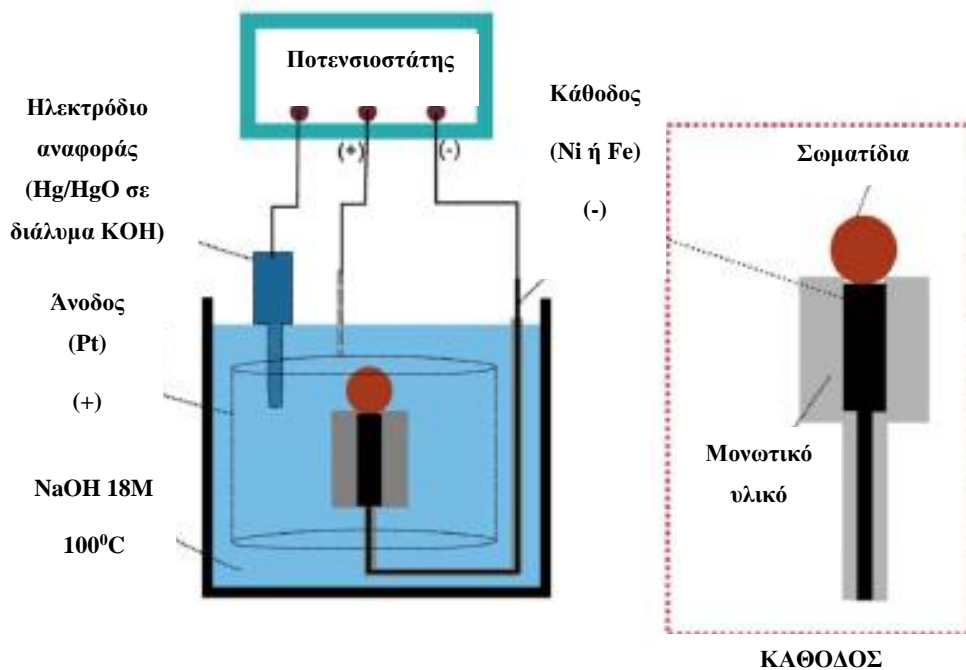


Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης [22]

### 1.4.2. Άμεση αναγωγή του σιδήρου από σωματίδια σιδηρούχου ορυκτού σε υδατικό διάλυμα

Στα πλαίσια του ίδιου ερευνητικού προγράμματος μελετήθηκε η παραγωγή σιδήρου με ηλεκτρόλυση, σε αλκαλικό περιβάλλον και χαμηλή θερμοκρασία με πρώτη ύλη σιδηρούχο ορυκτό το οποίο δεν βρίσκεται εν διαλύσει αλλά σε στερεά μορφή πάνω σε έναν

μεταλλικό σωλήνα και χρησιμοποιείται ως κάθοδος. Για αυτόν τον λόγο η αναγωγή αυτή χαρακτηρίστηκε «άμεση». Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 1.7.



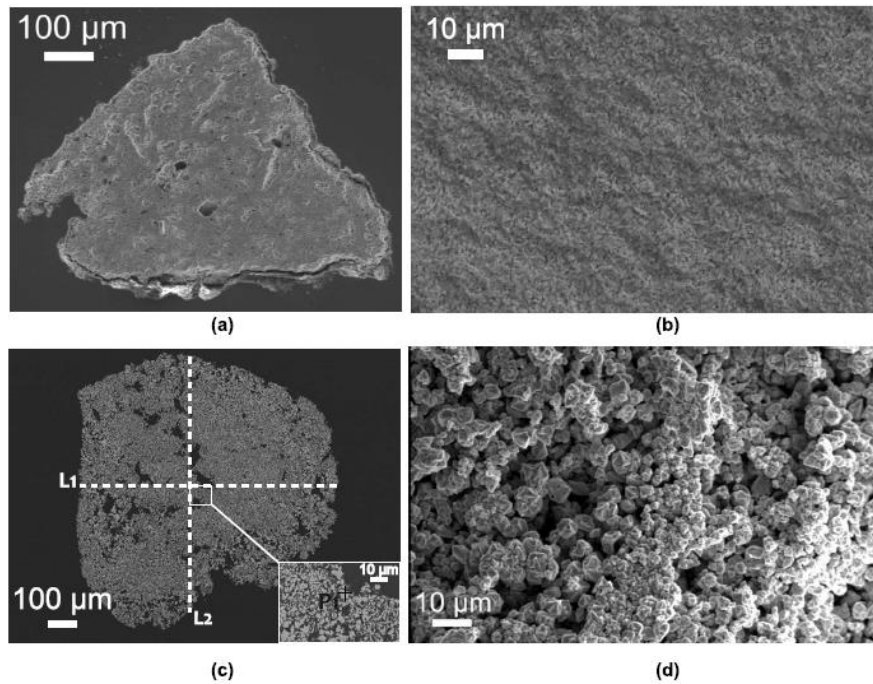
Σχήμα 1.7: Πειραματική διάταξη [23]

Η Εικόνα 1.2a δείχνει μια εγκάρσια τομή της πρώτης ύλης αποκαλύπτοντας το χαμηλό πορώδες της πριν την ηλεκτρόλυση. Η επιφάνεια της πρώτης ύλης πριν και μετά την ηλεκτρόλυση παρουσιάζεται στις Εικόνα 1.2b και Εικόνα 1.2d αντίστοιχα. Οι εικόνες δείχνουν σημαντική αλλαγή στην μορφολογία της επιφάνειας, η οποία γίνεται ιδιαίτερα πορώδης μετά την ηλεκτρόλυση από τον σχηματισμό κόκκων οι οποίοι έχουν πολύ μικρή διάμετρο και καταλαμβάνουν όλη την επιφάνεια. Η επιφανειακή τροποποίηση και το αυξημένο πορώδες είναι σαφείς ενδείξεις κρυσταλλογραφικής αναδιάταξης υπό την επίδραση ηλεκτρολυτικών φαινομένων.

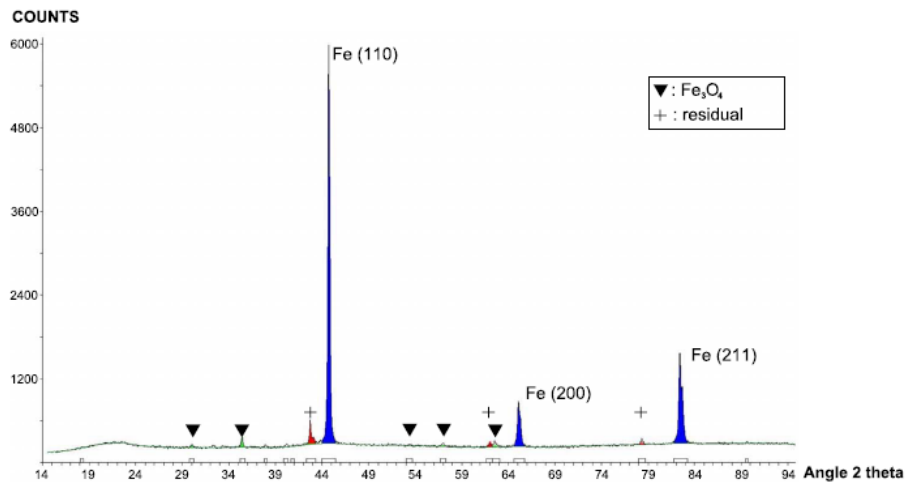
Η παρατηρούμενη αλλαγή του πορώδους σχετίζεται με την μεταβολή της πυκνότητας της αρχικής φάσης του οξειδίου του σιδήρου ( $5260 \text{ kg}\times\text{m}^{-3}$ ) και του μετάλλου ( $7200 \text{ kg}\times\text{m}^{-3}$ ).

Η περίθλαση ακτίνων X ,όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8, έδειξε ότι η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε σίδηρο είναι κοντά στα 80 κ.β.% και η αρχική φάση του αιματίτη έχει αναχθεί πλήρως. Οι άλλες κορυφές αποδίδονται σε φάσεις όπως  $\text{MgO}_{0.91} \text{FeO}_{0.09}$  και μαγνητίτη όπου και οι δύο βρίσκονται σε μικρή περιεκτικότητα. Οι αναλύσεις αποδεικνύουν

ότι το βασικό προϊόν της άμεσης αναγωγής, σε χαμηλή θερμοκρασία οξειδίων, του σιδήρου είναι ο μεταλλικός σίδηρος.



Εικόνα 1.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία ηλεκτροσκοπίου σάρωσης(SEM) από σωματίδια αιματίτη : (a) περιοχή σταυρού πρώτης ύλης (b) επιφάνεια πρώτης ύλης (c) περιοχή σταυρού σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση (d) επιφάνεια σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση [23]



Σχήμα 1.8: XRD ανάλυση σωματιδίων μετά την ηλεκτρόλυση. Η υπολειπόμενη φάση αποδόθηκε ως  $MgO_{0,91}FeO_{0,09}$ . [23]

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι:



Στα αλκαλικά διαλύματα, η καθοδική αναγωγή του ηλεκτρολύτη είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο:



Η οξείδωση των υδροξυλιόντων γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση:



Στην συγκεκριμένη διαδικασία παρατηρήθηκε ότι για την παραγωγή του μεταλλικού σιδήρου η απόδοση είναι 89% [23].

#### **1.4.3. Η δραστηριότητα των σωματιδίων οξειδίου του σιδήρου σε αλκαλική ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας**

Η πιο πρόσφατη μελέτη της ηλεκτρόλυσης των οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον με σκοπό την παραγωγή σιδήρου μέσω μιας διεργασίας που συμβάλει στην μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), περιλαμβάνει πειράματα ηλεκτρόλυσης με τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες: αιματίτη ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και γκαιτίτη ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), εφαρμόζοντας σταθερή τάση στο κελί. Το ηλεκτροχημικό κελί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, αποτελείται από ένα δοχείο ανοξειδωτού χάλυβα μέσα σε ένα θερμοστατικό λουτρό. Η άνοδος αποτελείται από νικέλιο και η κάθοδος από γραφίτη. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ηλεκτρόδιο υδραργύρου-οξειδίου του υδραργύρου εμβαπτισμένο σε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ανάμεσα στις τρεις διαφορετικές πρώτες ύλες οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου καλύτερα ανταποκρίθηκε ο αιματίτης, με περίπου 85% απόδοση ρεύματος [24].



Σχήμα 1.9: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού ULCOWIN [24]

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, με βάση την πειραματική διαδικασία της παραπάνω μεθόδου, μελετήθηκε σε αρχικό στάδιο η αναγωγή του αιματίτη που εμπεριέχεται στο μεταλλουργικό απόβλητο του Αλουμινίου της Ελλάδος, τα βωξιτικά κατάλοιπα.



## **Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> – Πειραματικό Μέρος**

---

---





## 2.1. Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

Τα δείγματα της πρώτης ύλης, δηλαδή των βωξιτικών κατάλοιπων, παραχωρήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης διεξήχθη από ερευνητές του Εργαστηρίου της Μεταλλουργίας οι οποίοι εργάστηκαν σε ερευνητικά προγράμματα με πρώτη ύλη τα στερεά βωξιτικά κατάλοιπα. Δεδομένου ότι η πρώτη ύλη ήταν ίδιας προελεύσεως δεν κρίθηκε αναγκαίο να επαναληφθεί ο χαρακτηρισμός αυτής. Παρακάτω περιγράφονται η διαδικασία και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού της πρώτης ύλης

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάλυση των δειγμάτων έγινε η προεργασία της πρώτης ύλης με ξήρανση, λειοτρίβηση, δειγματοληψία και κονιοποίηση.

Στην συνέχεια αυτή χαρακτηρίστηκε με την μέθοδο σύντηξης, δηλαδή παρέμεινε στους 1000°C για 1 ώρα με μίγμα  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{KNO}_3$ , ακολουθούμενη από άμεση διάλυση σε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  σε περιεκτικότητα 6,5%.

### 2.1.1. Ατομική Απορρόφηση

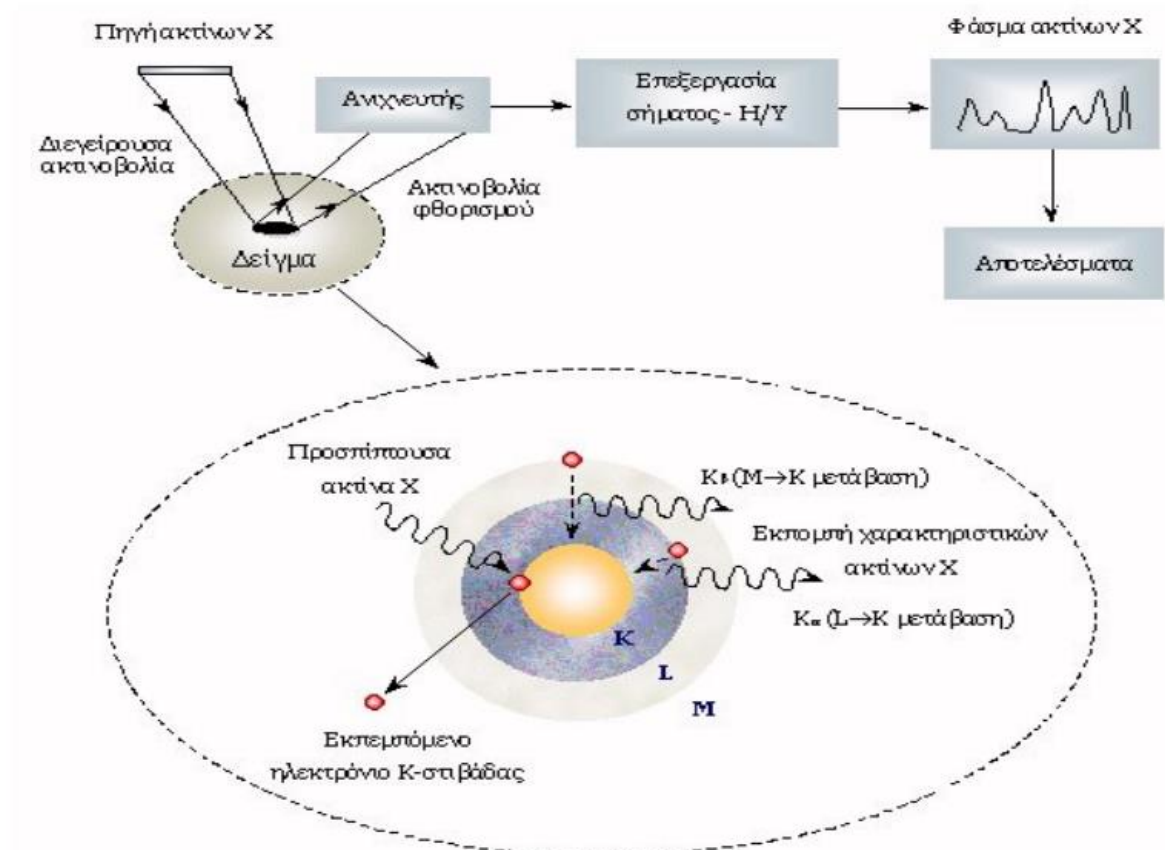
Η χημική ανάλυση διεξήχθη με την χρήση φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2100. Η ατομική φλόγα είναι μία φασματοσκοπική τεχνική όπου βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και χρησιμοποιείται για στοιχειακές αναλύσεις. Η αρχή της μεθόδου της ατομικής απορρόφησης περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα. [25]

### 2.1.2. Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων ολοκληρώθηκε με την χρήση φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X. Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων.

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X περιγράφεται στο Σχήμα 2.1. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας. Κατά την μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ένα ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και

η μετάβαση συνοδεύεται από την επομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). [26]



Σχήμα 2.1: Τυπική διάταξη Φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X

### 2.1.3. Περίθλαση Ακτίνων XRD

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός έγινε μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) με χρήση του Bruker D8 focus X-ray περιθλασίμετρου. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X, μέσα από ένα δίκτυο επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων.

Κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-X από το περιθλασίμετρο στην κρυσταλλική επιφάνεια, αυτή σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα του πρώτου επιπέδου, ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο επίπεδο και η διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής. Η γεωμετρική θέση της περιθλώμενης δέσμης σε

σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη καθορίζεται από το νόμο του Bragg, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin \theta \quad (2.1)$$

Όπου:  $n$  = η τάξη της αρμονικής,  $\lambda$  = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d$  = η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων μιας οικογένειας κρυσταλλογραφικών επιπέδων και  $\theta$  = η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο.

Το δείγμα αρχικά κονιοποιείται, με αποτέλεσμα η διάταξη των κρυστάλλων να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζονται όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση πρόσπτωσης των ακτινών- X. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζεται ένα μη προσανατολισμένο δείγμα, οπότε σε κάθε περίπτωση θα εμφανίζεται ένας τουλάχιστον κρύσταλλος σε κατάλληλο προσανατολισμό για να συμβεί η περίθλαση. Μετά πακτώνεται σε δειγματοφορέα και η επιφάνεια του επιπεδοποιείται με ύαλο για τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετείται σε φασματοφωτόμετρο Bruker D8 Focus με λογισμικό EVA όπου και μετράται σύμφωνα με τις εκάστοτε απαιτούμενες συνθήκες. [27]

#### 2.1.4. Κοκκομετρική Ανάλυση

Επίσης μετρήθηκε το μέγεθος των κόκκων μέσω του Malvern Mastersizer TM αναλυτή με λέιζερ. Η αρχή αυτής της μεθόδου υποστηρίζει ότι τα σωματίδια δεδομένου μεγέθους διαθλούν το φως μέσα από μια δεδομένη γωνία. Η δέσμη προσπίπτουσα στο σωματίδιο σκεδάζεται και διαθλάται. Οι προσθοσκεδάζουσες, οπισθοσκεδάζουσες και πλαγιοσκεδάζουσες ακτίνες από το εναιώρημα μετρούνται με ειδικό ανιχνευτή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων επεξεργάζονται με τη θεωρία του Fraunhofer και υπολογίζεται έτσι η σωματιδιακή κατανομή. [28]

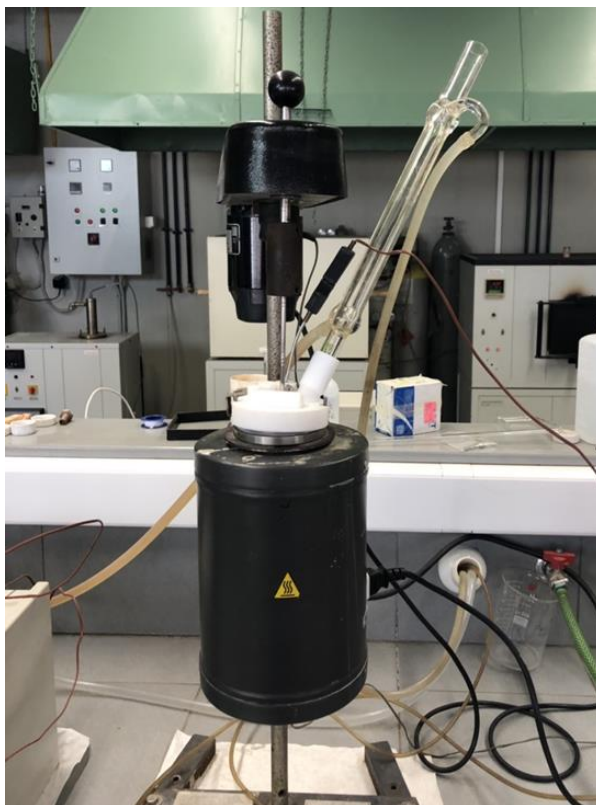
#### 2.1.5. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Η μικροδομή των δειγμάτων εξετάστηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL6380LV). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το

εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης [29].

## 2.2. Μελέτη Διαλυτότητας

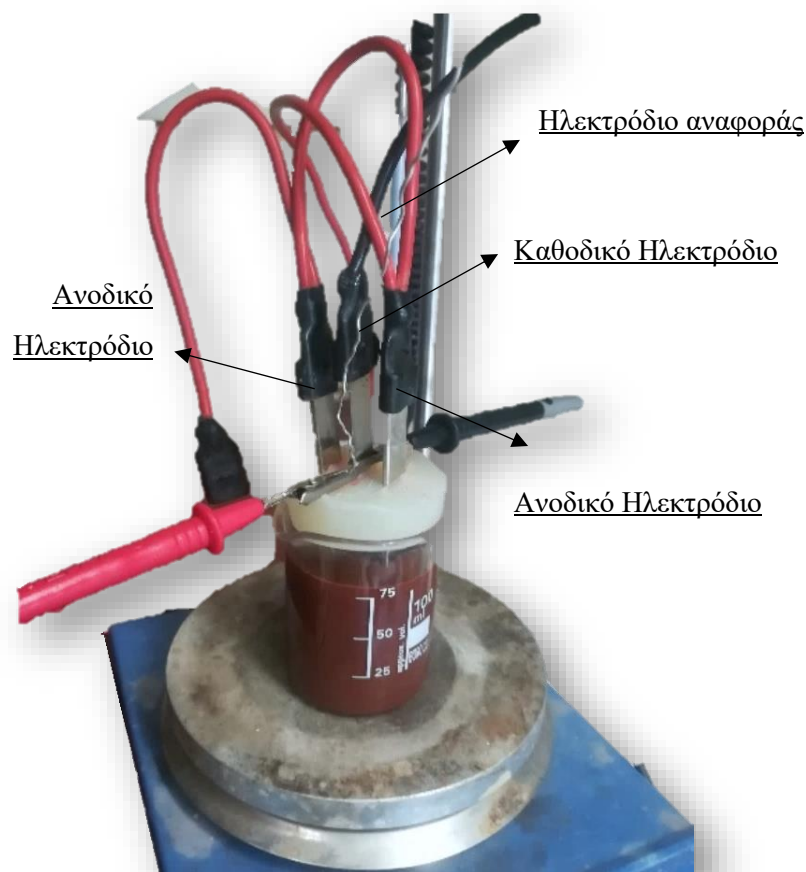


Εικόνα 2.1: Αυτόκλειστο

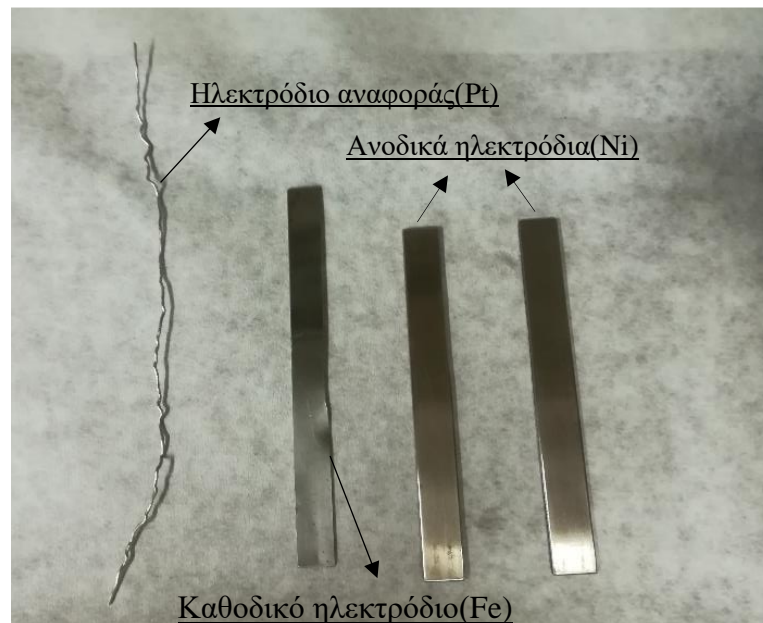
Πριν πραγματοποιηθούν τα πειράματα γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης έγιναν δοκιμές σε διάλυμα με 50% κατά βάρος NaOH και πυκνότητα πολφού 100 g/L στερεά βωξίτικα κατάλοιπα σε θερμοκρασία 110°C σε αυτόκλειστο (Εικόνα 2.1) προκειμένου να υπολογιστεί η διαλυτότητα του σιδήρου σε σχέση με το χρόνο. Έγινε λήψη δειγμάτων στις 0, 2, 4, 6 και 24 ώρες και υστέρη από διαχωρισμό υγρού-στερεού με φυγοκέντρηση και διήθηση, τα δείγματα μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση (όπως στο 2.1.1).

### 2.3. Πειράματα ηλεκτρόλυσης

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης διεξήχθησαν σε ένα αυτοσχέδιο ηλεκτρολυτικό κελί μικρής κλίμακας το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 2.2. Το κελί αυτό αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως (beaker) των 100 ml, δύο ανόδους, μία κάθοδο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δύο ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι ήταν ηλεκτρόδια νικελίου (100X10X2 σε mm) ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα V2A (110X10X1 σε mm). Η επιλογή του ανοξείδωτου χάλυβα έγινε λόγω της παθητικοποίησης του στα αλκαλικά διαλύματα. Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε σύρμα λευκοχρύσου διαμέτρου 1 mm. Κωνικό πώμα σιλικόνης μικρής διαμέτρου 45 cm διαμορφώθηκε κατάλληλα και έγιναν σε αυτό οπές ώστε τα ηλεκτρόδια να βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις και σε σταθερές αποστάσεις μεταξύ τους. Στην συνέχεια το πώμα αυτό εφάρμοσε στο στόμιο του ποτηριού.



Εικόνα 2.2: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής διεργασίας



Εικόνα 2.3: Ηλεκτρόδια υλεκτρολυτικού πειράματος

Πριν από κάθε πείραμα τα ηλεκτρόδια (Εικόνα 2.3) λειαινούνται με διαφορετικής τραχύτητας γυαλόχαρτα και ακολουθεί η έκπλυση τους με απιονισμένο νερό. Μετά την απομάκρυνση της υγρασίας και πριν την τοποθέτηση του στο ηλεκτρολυτικό κελί το καθοδικό ηλεκτρόδιο ζυγίζεται. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται μέσα στις οπές ,έτσι ώστε να είναι εμβαπτισμένα 5cm μέσα στο διάλυμα.

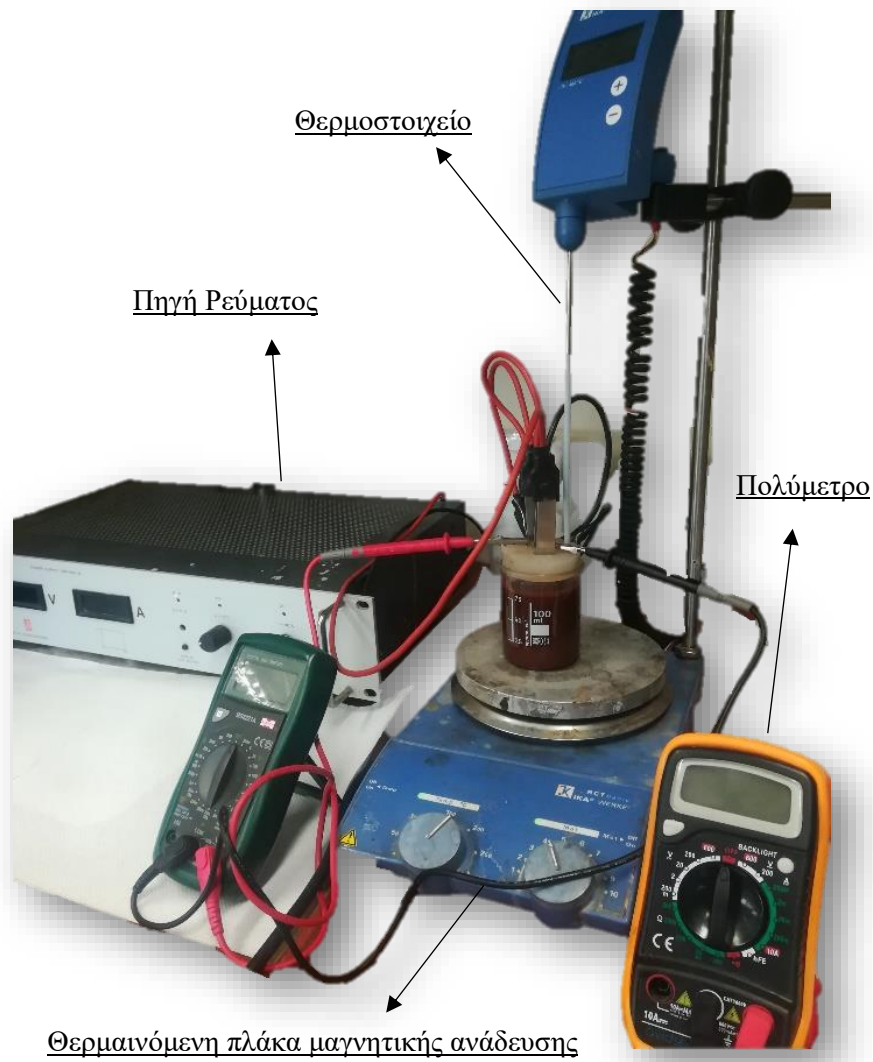
Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού νατρίου (50 κ.β. % NaOH–H<sub>2</sub>O) μέσα στο οποίο γίνεται προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας στερεών καταλοίπων βωξίτη ανάλογα με την επιθυμητή πυκνότητα του πολφού σε στερεά.

Προκειμένου να παρασκευαστεί το διάλυμα, ζυγίζονται 76gr σφαιριδίων NaOH (CHEM-LAB NV) τα οποία αναμιγνύονται με ίση μάζα απιονισμένου νερού υπό συνεχή ανάδευση με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκα μαγνητικής ανάδευσης (IKA-Werke RCT Basic) ,μέχρι τα σφαιρίδια να διαλυθούν πλήρως. Εν συνέχεια προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα στερεών καταλοίπων βωξίτη και το μίγμα παραμένει πάνω στην μαγνητική πλάκα υπό ανάδευση και σε χαμηλή θέρμανση για περίπου μισή ώρα έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί.

Κατόπιν γίνεται η μεταφορά του πολφού στο ηλεκτρολυτικό κελί. Μετά την εφαρμογή του κατάλληλα διαμορφωμένου πώματος πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένα τα ηλεκτρόδια, ο πολφός θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση πάνω σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα (IKA-Werke RCT Basic) έτσι ώστε η θερμοκρασία του να φτάσει στην επιθυμητή τιμή των 110 °C. Ο έλεγχος και η διατήρηση της θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος γίνεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου το οποίο είναι εμβαπτισμένο στο



ηλεκτρολυτικό κελί. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με μια ηλεκτρική πηγή (Delta Electronics SM15-40-D) μέσω της οποίας επιβάλλεται ρεύμα σταθερής για κάθε πείραμα έντασης στο σύστημα για 2 h. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και ανά τακτά χρονικά διαστήματα 5min γίνεται μέτρηση του καθοδικού δυναμικού καθώς και του δυναμικού του κελιού με τη χρήση πολυμέτρων (MASTECH και AVIDSEN).



Εικόνα 2.4: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικής διεργασίας συνδεδεμένη με την πηγή ρεύματος και τα πολύμετρα

Μετά το πέρας κάθε πειράματος γαλβανοστατικής πόλωσης το ηλεκτρόδιο εκπλένεται με άφθονο απιονισμένο νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν τα στερεά κατάλοιπα πολφού και τα υπολείμματα καυστικού νατρίου και στη συνέχεια τοποθετείται στο πυριαντήριο στους  $100^{\circ}\text{C}$  για 24ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η φυσικά προσροφημένη υγρασία. Το ηλεκτρόδιο εν συνεχεία επαναζυγίζεται προκειμένου να

καταγραφεί η διαφορά μεταξύ αρχικής και τελικής μάζας. Η απόθεση απομακρύνεται μηχανικά από το ηλεκτρόδιο, εκπλένεται και διηθείται με τη χρήση ηθμών κυτταρίνης(Εικόνα 2.5). Κατόπιν τοποθετείται εκ νέου στο πυριαντήριο στους 100°C και μετά την ξήρανσή της λειοτριβείται σε ιγδίο αχάτου για να πραγματοποιηθεί περίθλαση ακτινών X και ποσοτικός προσδιορισμός του μεταλλικού σιδήρου.

Από τη διαφορά μάζας του καθοδικού ηλεκτροδίου με τη χρήση του νόμου του Faraday υπολογίζεται η απόδοση ρεύματος της διεργασίας.

Όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, ο μηχανισμός της αναγωγής του αιματίτη προς σχηματισμό μεταλλικού σιδήρου πάνω στο καθοδικό ηλεκτρόδιο έχει σαν ενδιάμεσο προϊόν τον μαγνητίτη. Συνεπώς η απόθεση είναι πιθανό να μην αποτελείται μόνο από μεταλλικό σίδηρο. Στη περίπτωση αυτή η μάζα της απόθεσης και κατ' επέκταση και η απόδοση είναι υπερεκτιμημένη. Προκειμένου να υπολογιστεί η πραγματική απόδοση πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της απόθεσης .



Εικόνα 2.5:Λειοτρίβηση και έκπλυση απόθεσης

#### 2.4. Ποιοτικός προσδιορισμός απόθεσης

Για να ελεγχθεί αν υπήρξε πλήρης μετατροπή της φάσης του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική μελέτη της απόθεσης με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD) με χρήση οργάνου Bruker D8 focus X-ray περιθλασίμετρου όπως προαναφέρθηκε και στον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης στην παράγραφο 2.1.3.

## 2.5. Ποσοτικός προσδιορισμός απόθεσης

Ο καθορισμός του ποσοστού των διαφόρων φάσεων της απόθεσης έγινε με τη βοήθεια αναλυτικής μεθόδου. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην εκλεκτική διάλυση του μεταλλικού σιδήρου από διάλυμα βρωμίου 2% σε αιθανόλη, όταν αυτός βρίσκεται σε μίγματα με τα οξείδια του. Σύμφωνα με τη πορεία της μεθόδου σε κωνική φιάλη των 250 ml μεταφέρονται 0,2 g σκόνης δείγματος (απόθεσης) και στην ποσότητα αυτή προστίθενται 100 ml διαλύματος βρωμίου (ACROS ORGANICS) 2% σε αιθανόλη (EMSURE) . Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 90 λεπτά και στη συνέχεια διηθείται με χρήση φίλτρου glass fiber διαμέτρου 47mm. Το προκύπτον διάλυμα ογκομετρείται σε φιάλη των 500ml με απιονισμένο νερό [30]. Τέλος, το διάλυμα αραιώνεται και μετράτε στην ατομική απορρόφηση με φλόγα. Για την μέτρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε το φασμαφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2100 όπως αναφέρεται στην παράγραφο 2.1.1.

## 2.6. Μελέτη Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση αυτών στην τελική απόδοση του συστήματος , ήταν η τιμή της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος , η περιεκτικότητα του διαλύματος σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη και η ταχύτητα ανάδευσης. Επίσης πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα για δύο διαφορετικές τιμές πυκνότητας πολφού.

## **Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> – Αποτελέσματα**

---

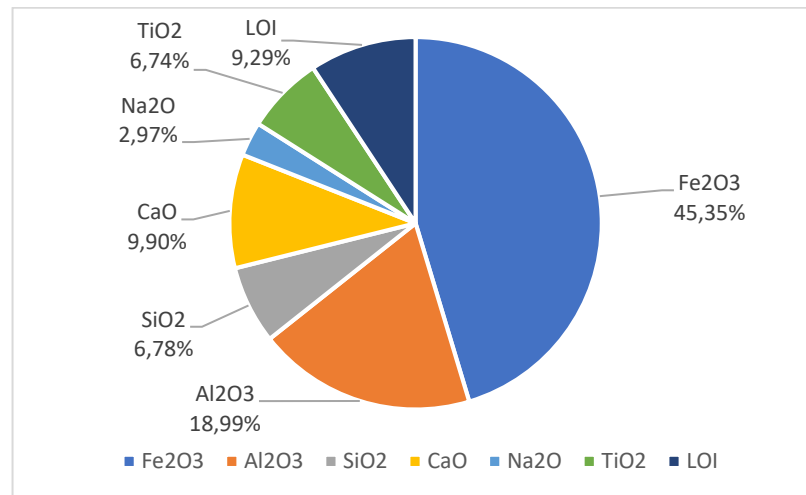
---



### 3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πρώτης ύλης

#### 3.1.1. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Το ποσοστό των οξειδίων του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ), φαίνεται να ανέρχεται στο 45,35% υπερτερώντας έναντι των άλλων φάσεων που περιέχονται στα κατάλοιπα του βωξίτη.

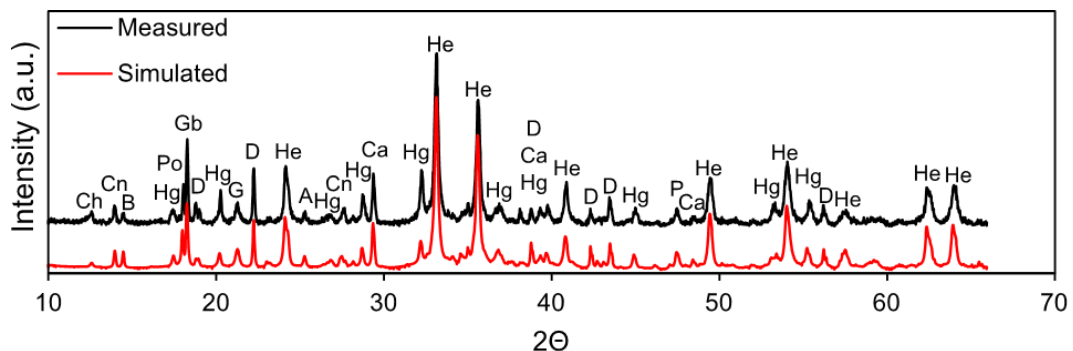


Σχήμα 3.1: Χημική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη

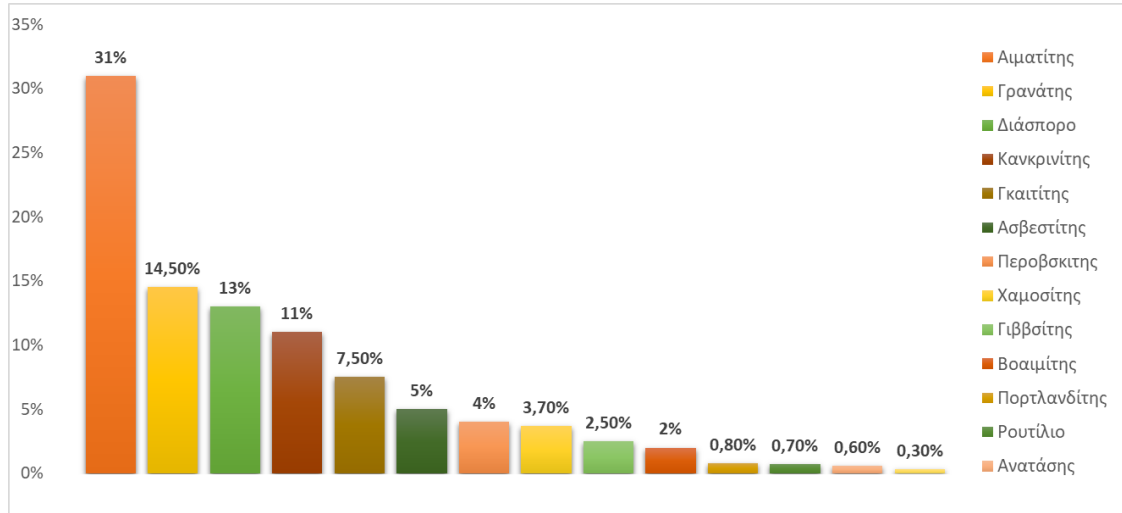
#### 3.1.2. Περίθλαση ακτίνων XRD

Στο

Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα που προέκυψε από το όργανο περίθλασης ακτίνων X, το οποίο επιβεβαιώνει την μεγάλη συγκέντρωση του αιματίτη στο δείγμα της πρώτης ύλης όπως και του γρανάτη, διάσπορου, κανκρινίτη και γκαιτίτη. Οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα καταλοίπων βωξίτη είναι ασβεστίτης, περοβσκίτης, χαμοσίτης, γιββσίτης, βοαιμίτης, πορτλανδίτης, ρουτίλιο, ανατάσης και χαλαζίας (Σχήμα 3.3).



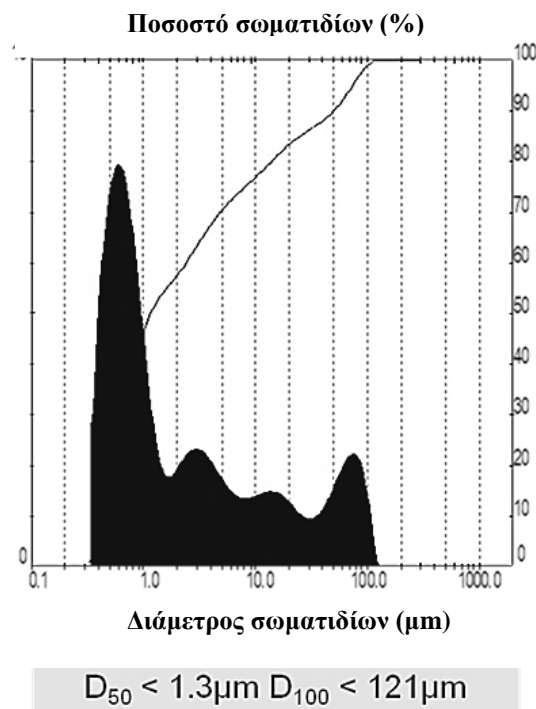
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ανάλυσης XRD στερεών καταλοίπων βωξίτη



Σχήμα 3.3: Περιεχόμενες ορυκτολογικές φάσεις στερεών καταλοίπων βωξίτη

### 3.1.3. Κοκκομετρική Ανάλυση

Η καμπύλη κατανομής του μεγέθους σωματιδίων για τα δείγματα κατάλοιπων βωξίτη φαίνονται στο Σχήμα 3.4. Παρατηρείται ότι το μέγεθος των κόκκων του 50% των στερεών κατάλοιπων βωξίτη είναι κάτω από 1.3 μm.

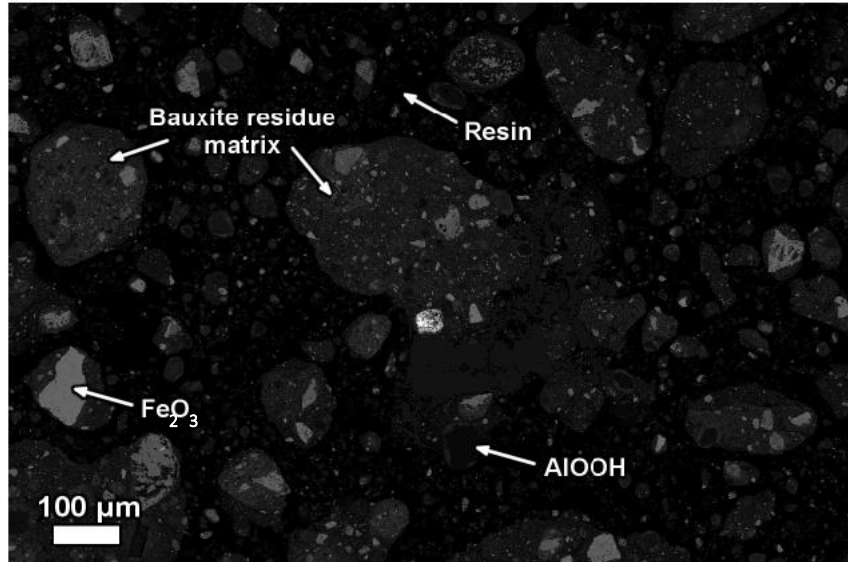


Σχήμα 3.4 Καμπύλες κατανομής μεγέθους σωματιδίων στερεών καταλοίπων βωξίτη

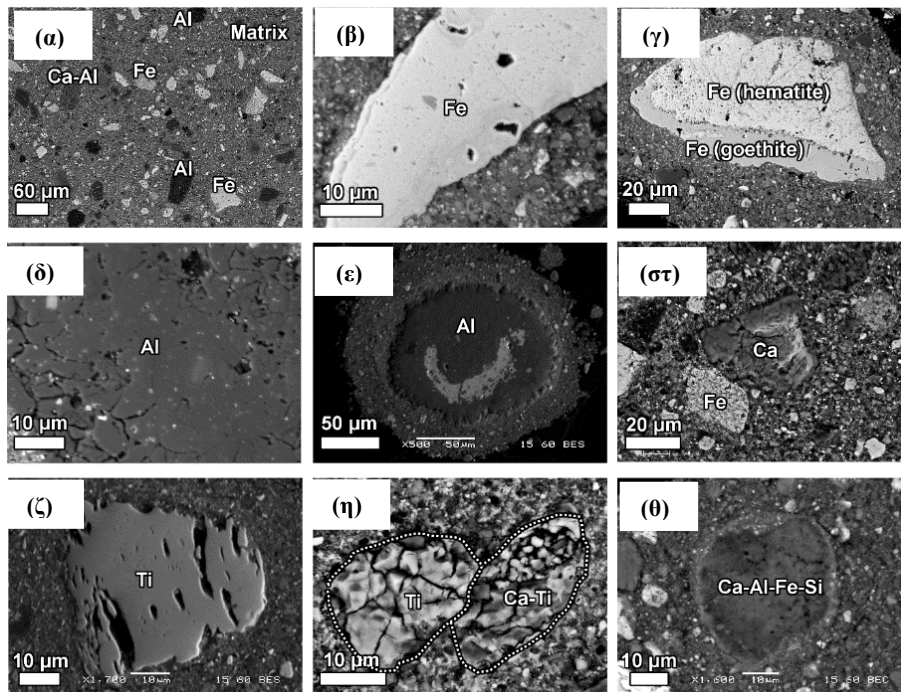


### 3.1.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Η μορφολογία των στερεών βωξιτικών κατάλοιπων χαρακτηρίστηκε με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1 και στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.1: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καταλοίπων βωξίτη μακροσκοπικά [31].



Εικόνα 3.2: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στερεών καταλοίπων βωξίτη.

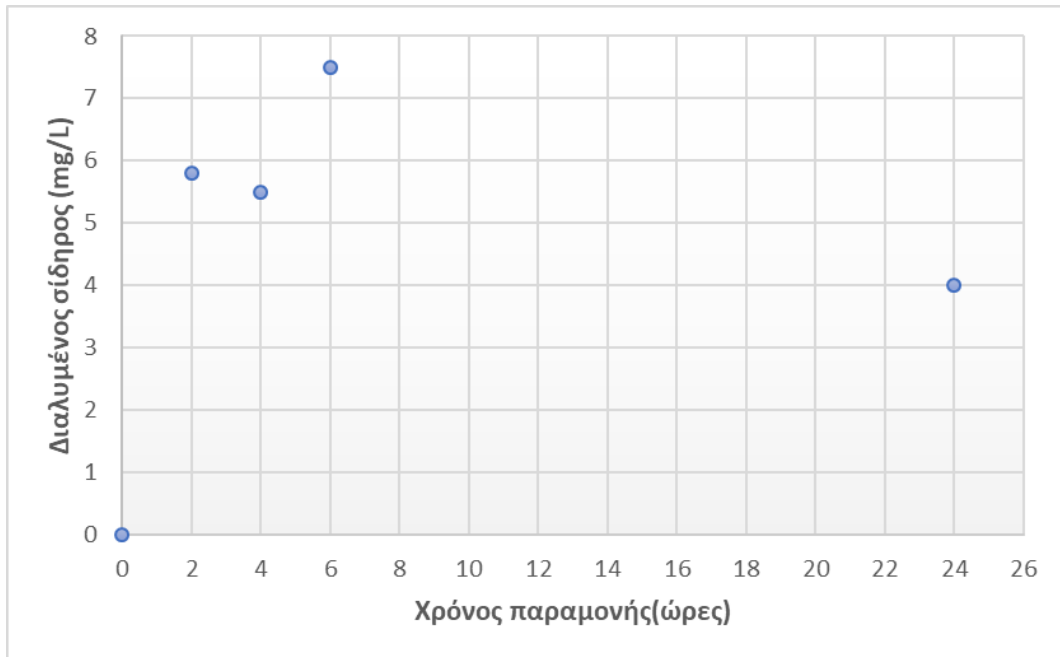


Στην Εικόνα 3.2(α) παρατηρούνται τα σωματίδια οξειδίων σιδήρου και τα κατάλοιπα σωματιδίων βοαιμίτη/διάσπορου (Al) όπως και σωματίδια ανθρακικής αλούμινας στην λεπτή ομογενή μήτρα Fe-Al-Ca-Si-Ti των καταλοίπων βωξίτη, στην Εικόνα 3.2(β) ένα τμήμα οξειδίου του σιδήρου και στην Εικόνα 3.2(γ) δύο διαφορετικές φάσεις του σιδήρου (Fe) ενωμένες, οι οποίες προέρχονται από αιματίτη και γκαιτίτη σύμφωνα με φασματοσκοπία μέσω του οργάνου μ-Raman. Επιπλέον στις Εικόνα 3.2(δ) και (ε) φαίνονται τα κατάλοιπα του αλουμινίου (Al) από τον βοαιμίτη και διάσπορο που δεν διαλύθηκαν στην εκχύλιση. Στα στερεά κατάλοιπα βωξίτη παρατηρείται στην Εικόνα 3.2(στ) η φάση ασβεστίου (Ca) που προέκυψε από τον ασβεστίτη και στην Εικόνα 3.2(ζ) και (η) πιθανόν το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) που προήλθε από τον ανατάση ή το ρουτίλιο και μία νέα φάση ανθρακικού τιτανίου από την αντίδραση του ανατάση. Τέλος, στην Εικόνα 3.2(θ) παρατηρείται ανθρακούχο αλουμίνιο με σιδηροπυριτικά πιθανόν λόγω της αντικατάστασης του σιδήρου από τον γρανάτη.

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι υπάρχει ισχυρή συσσωμάτωση και ότι τα σωματίδια των οξειδίων του σιδήρου είναι «παγιδευμένα» στην μήτρα των στερεών καταλοίπων βωξίτη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1.

### 3.2. Δοκιμή διαλυτότητας

Τέλος, στην μελέτη της διαλυτότητας του σιδήρου σε διάλυμα 50% NaOH-H<sub>2</sub>O παρατηρήθηκε ότι ο σίδηρος των καταλοίπων βωξίτη διαλύεται ελάχιστα στο ισχυρά αλκαλικό διάλυμα φθάνοντας σε συγκεντρώσεις της τάξης των 6 mg/L Fe που για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες αντιστοιχεί σε διάλυση του 0,019% του περιεχομένου σιδήρου της ερυθράς ιλύος.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα μεταβολής της διαλυτότητας του σιδήρου σε σχέση με τον χρόνο σε διάλυμα 50% κατά βάρος NaOH, πυκνότητα πολφού 100 g/L και θερμοκρασία 110°C.

### 3.3. Παράγοντες ηλεκτρόλυσης

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της μεταβολής τριών παραμέτρων, στην απόδοση της ηλεκτρόλυσης : η ένταση του ρεύματος , ο ρυθμός ανάδευσης του συστήματος και η πυκνότητα του πολφού. Επίσης διεξήχθη κινητική μελέτη. Κύριος στόχος ήταν να μελετηθεί πως αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν την σύσταση και την ποσότητα της απόθεσης της ηλεκτρόλυσης.

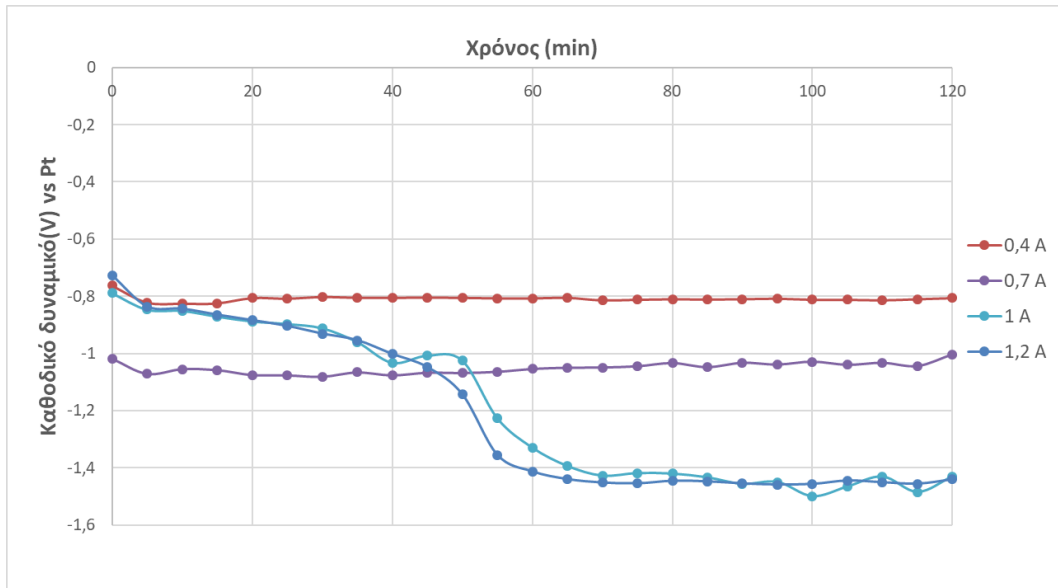
Για κάθε μία σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε , όπως και για την κινητική μελέτη, παρουσιάζονται παρακάτω τα διαγράμματα μεταβολής του καθοδικού δυναμικού και του δυναμικού του κελιού σε σχέση με τον χρόνο. Πρέπει να αναφερθεί ότι η απόδοση του ρεύματος καθώς και η μάζα του μεταλλικού σιδήρου που αποτέθηκε, παρατίθενται με διορθωμένες τιμές σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης.

#### 3.3.1. Επίδραση έντασης του ρεύματος

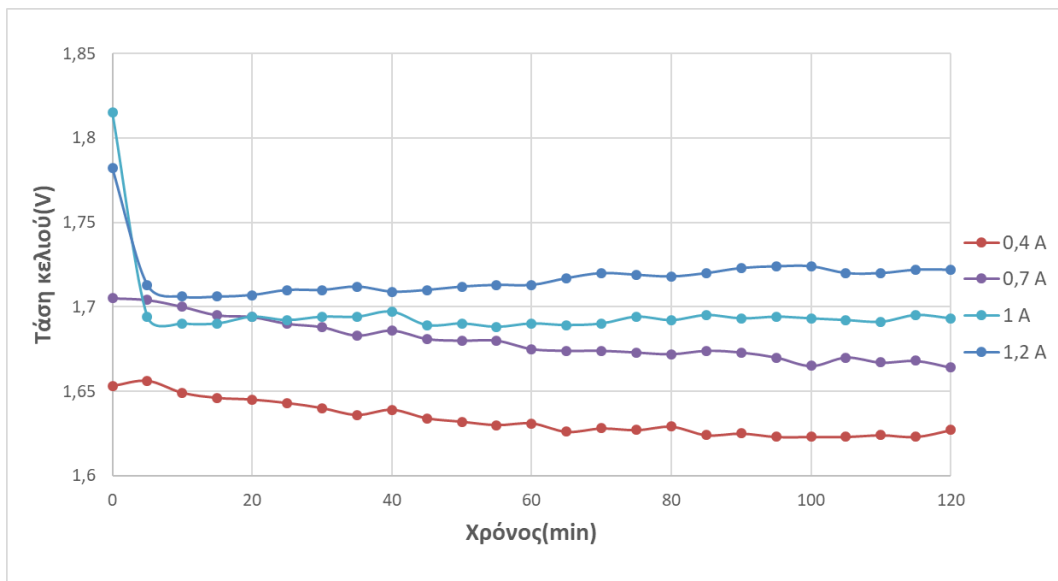
Στην πρώτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η επίδραση της τιμής της επιβαλλομένης έντασης του ρεύματος. Σε αυτή την σειρά πειραμάτων παρέμεινε σταθερή η πυκνότητα του πολφού σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη 100 g/L και ο ρυθμός ανάδευσης 400 rpm.

Στο Σχήμα 3.6 παρατηρείται ότι οι τιμές σταθεροποίησης των καθοδικών δυναμικών εξαρτώνται άμεσα από την επιβαλλόμενη τιμή της έντασης ρεύματος. Η αύξηση της έντασης ρεύματος από 0,4A σε 1A είχε ως συνέπεια την μετατόπιση των καθοδικών δυναμικών από -0,8V vs Pt σε -1,42V vs Pt δημιουργώντας στην κάθοδο εντονότερα αναγωγικές συνθήκες. Η αύξηση της έντασης ρεύματος στα 1,2A δεν οδήγησε σε περαιτέρω μείωση του καθοδικού δυναμικού.

Η τάση του ηλεκτρολυτικού κελιού ισορρόπησε σε τιμές στην περιοχή 1,65V – 1,73V (Σχήμα 3.7) με την αύξηση της έντασης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης να οδηγεί σε μεγαλύτερες τάσεις όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο.



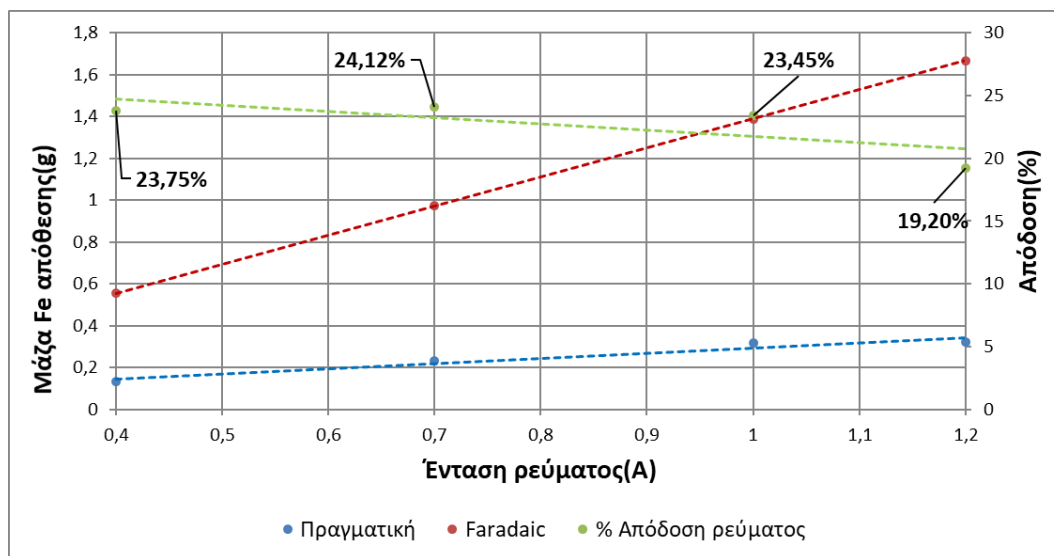
Σχήμα 3.6: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικά ρεύματα - Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρυθμός ανάδευσης 400rpm



Σχήμα 3.7 : Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικά ρεύματα - Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Η μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος, της μάζας της απόθεσης και της θεωρητικής μάζας με βάση τον νόμο του Faraday με την μεταβολή των επιβαλλόμενων ρευμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8. Γενικά οι μεγαλύτερες αποδόσεις ρεύματος εμφανίζονται στα

πειράματα με τις χαμηλότερες επιβαλλόμενες εντάσεις ρεύματος και φαίνεται να υπάρχει μια τάση για μείωση της απόδοσης ρεύματος με την αύξηση της έντασης ρεύματος.



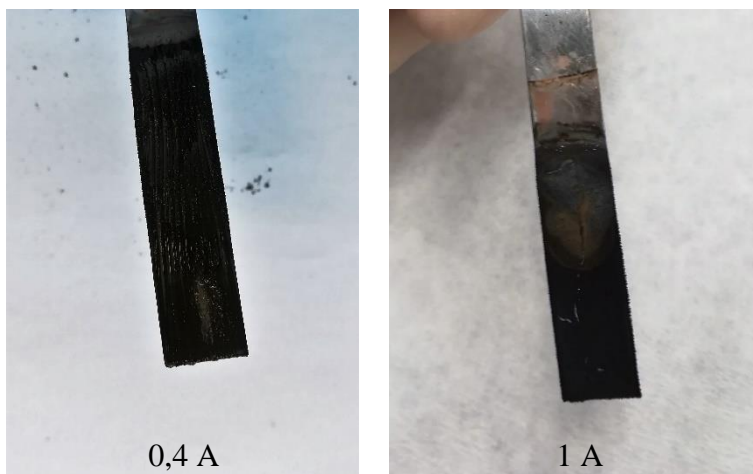
Σχήμα 3.8: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος και της μάζας της απόθεσης και της θεωρητικής μάζας σε σχέση με την επιβολή διαφορετικών εντάσεων ρευμάτων - Πυκνότητα πολφού 100g/L , ρυθμός ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

Τα αποτελέσματα του ποσοτικού χαρακτηρισμού των αποθέσεων όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.1 έδειξαν ότι οι αποθέσεις των πειραμάτων επιβαλλόμενα ρεύματα 0,7 και 1A είχαν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε μεταλλικό σίδηρο (90%).

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με επιβολή διαφορετικών ρευμάτων - Πυκνότητα πολφού 100g/L , ρυθμός ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

Ένταση Ρεύματος (A)	Fe (%)
0,7	91
1	90
1,2	83
0,4	82

Ενδεικτικά στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζονται οι κάθοδοι ανοξειδωτού χάλυβα μετά από τα πειράματα γαλβανοστατικής πόλωσης σε ρεύμα έντασης 0,4 και 1A. Μακροσκοπικά παρατηρείται εξωτερικά μια στοιβάδα μαύρου χρώματος μετά την απομάκρυνση της οποίας γίνεται πλέον ορατή μια μεταλλική φάση. Το μίγμα των δύο αυτών φάσεων απεικονίζεται στην Εικόνα 3.4.

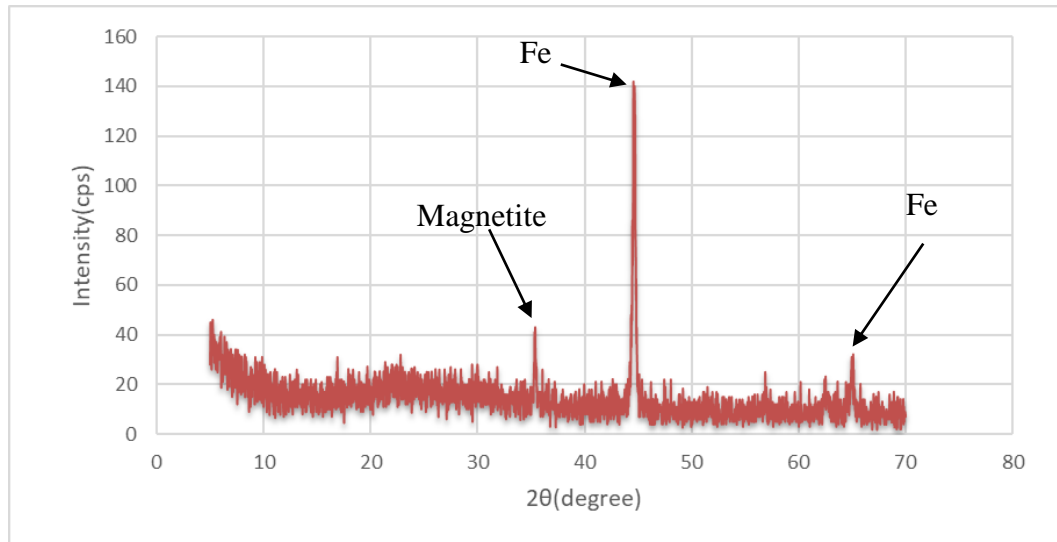


Εικόνα 3.3 : Τα καθοδικά ηλεκτρόδια αμέσως μετά το πείραμα με επιβολή διαφορετικών ρευμάτων- Πυκνότητα πολφού 100g/L



Εικόνα 3.4: Λειοτριβημένη απόθεση γαλβανοστατικής πόλωσης με επιβολή 1A

Η ορυκτολογική ανάλυση της απόθεσης του πειράματος με πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1 A και ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm, μέσω περίθλασης ακτινών X, έδειξε όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9 πως η απόθεση αποτελείται από δύο φάσεις τη φάση του μαγνητίτη (εξωτερικά- σκούρο χρώμα) και τον μεταλλικό σίδηρο (εσωτερικά) με την φάση του μεταλλικού σιδήρου να κυριαρχεί.

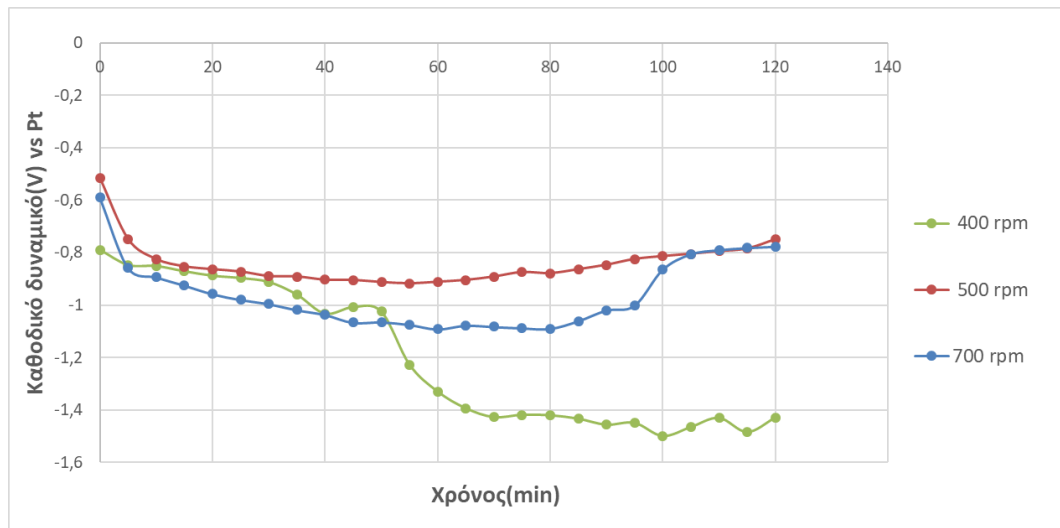


Σχήμα 3.9: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100g/L, ρεύμα 1A και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm.

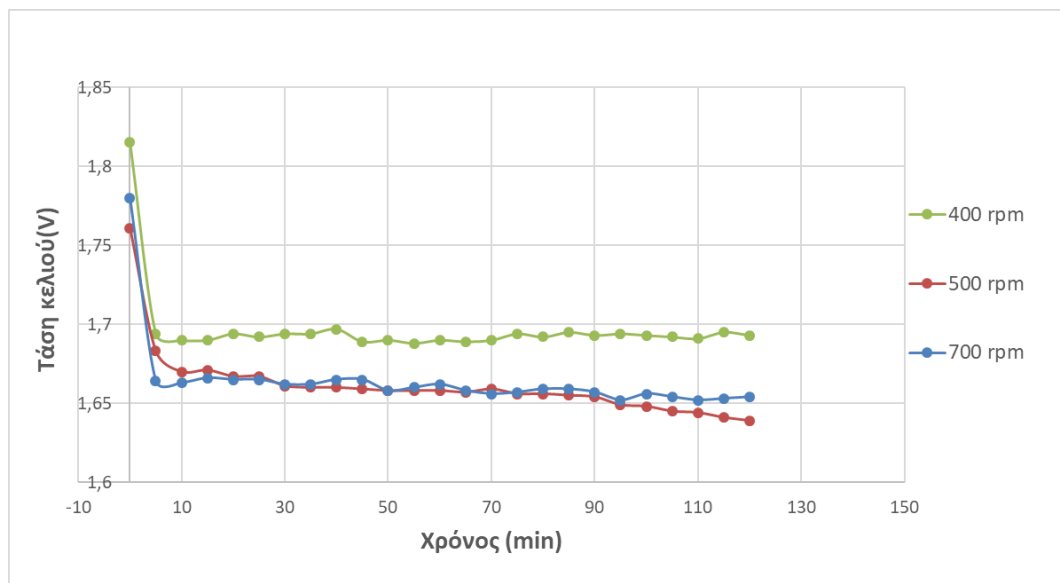
### 3.3.2. Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης

Στην συνέχεια εξετάστηκε η υδροδυναμική του συστήματος, δηλαδή ο ρυθμός της ανάδευσης του πολφού. Αυτή η σειρά πειραμάτων διεξήχθη με σταθερές παραμέτρους την επιβαλλόμενη ένταση ρεύματος 1A και την πυκνότητα πολφού σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη. Θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθούν δύο διαφορετικές πυκνότητες πολφών 100 g/L και 200 g/L. Για την πυκνότητα πολφού 100 g/L επιλέχθηκαν ως ρυθμοί ανάδευσης του συστήματος τα 400, 500 και 700rpm και για την πυκνότητα πολφού 200g/L τα 200, 300 και 400rpm καθώς δεν ήταν εύκολη η διαχείριση του πυκνότερου πολφού σε πιο έντονους ρυθμούς ανάδευσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10 στα πειράματα με τον αραιότερο πολφό (100g/L) τα καθοδικά δυναμικά με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης κινούνται σε σημαντικά μεγαλύτερες τιμές (-1000mV έως -800mV) δηλαδή έχουμε την δημιουργία ηπιότερων αναγωγικών συνθηκών στην κάθοδο. Οι ηπιότερες αναγωγικές συνθήκες δημιουργούνται για ταχύτητα ανάδευσης 500 rpm. Η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης οδηγεί σε χαμηλότερες τάσεις λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού (Σχήμα 3.11) για την ίδια ένταση διερχομένου ρεύματος πράγμα που σημαίνει μείωση της συνολικής αντίστασης που προβάλλει ο ηλεκτρολύτης (πολφός καταλοίπων βωξίτη σε υδατικό διάλυμα 50% κ.β. NaOH) στην ροή του ρεύματος.



Σχήμα 3.10: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1A

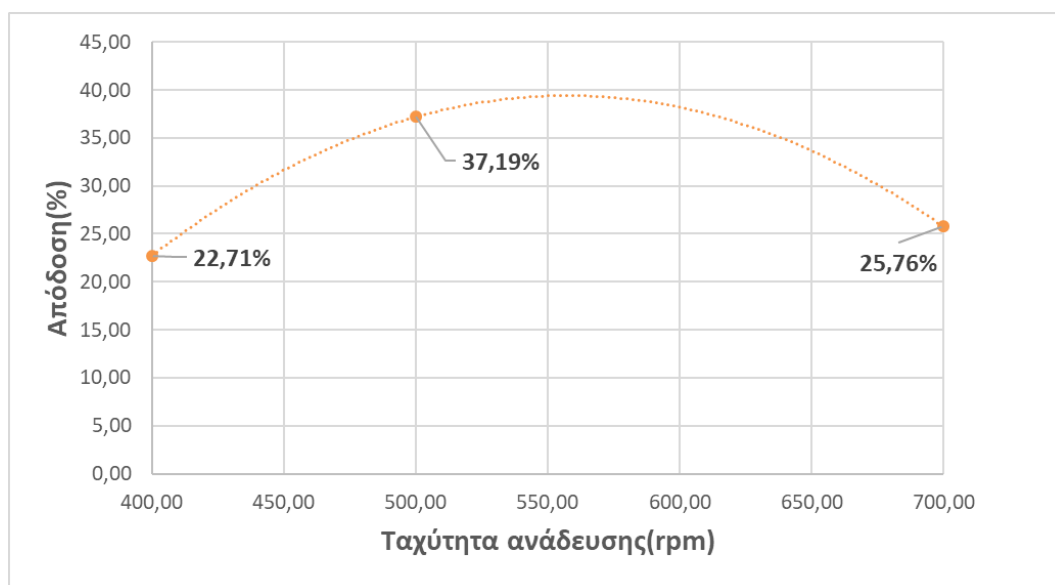


Σχήμα 3.11: Μεταβολή της τάσης του κελιού σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1A

Η μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον ρυθμό ανάδευσης του συστήματος απεικονίζεται στο Σχήμα 3.12. Παρατηρείται ότι η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης του συστήματος από τα 400 rpm στα 500 rpm προκαλεί σημαντική αύξηση της απόδοσης του ρεύματος η οποία στην περίπτωση αυτή ανέρχεται στο 37,19%. Μεγαλύτερη όμως αύξηση του ρυθμού ανάδευσης οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης (25,76%), η οποία όμως παραμένει υψηλότερη από αυτή στα 400 rpm. Η υδροδυναμική του κελιού επηρεάζει σημαντικά την απόδοση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση και για το



συγκεκριμένο πειραματικό κελί και πειραματικές συνθήκες φαίνεται να βελτιστοποιείται στην περιοχή των 500-600rpm.



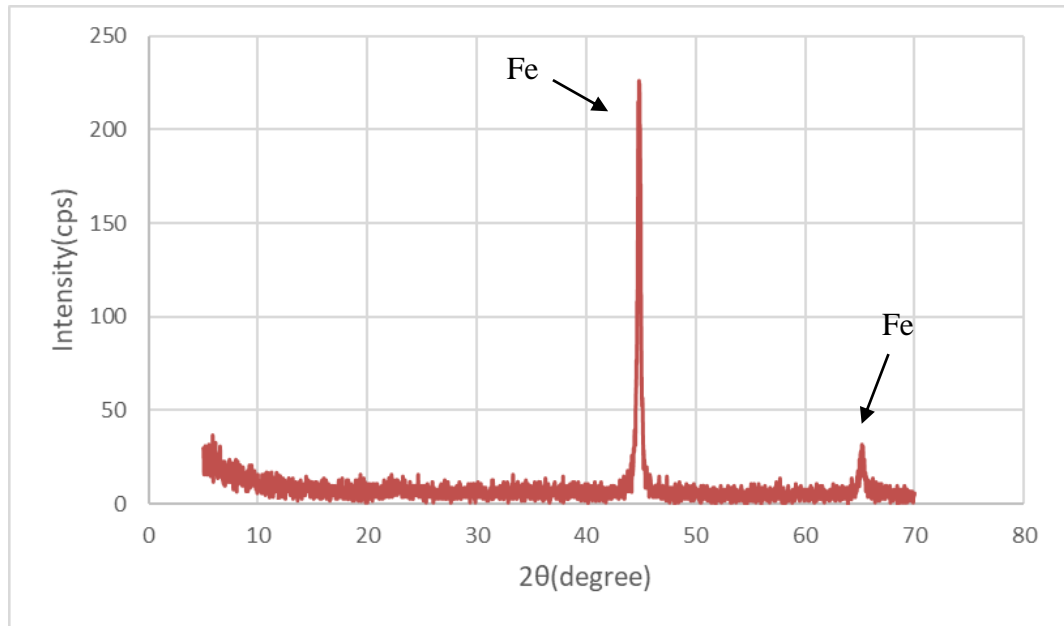
Σχήμα 3.12: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον ρυθμό ανάδευσης - Πυκνότητα πολφού 100g/L, ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ώρες

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών προσδιορισμών όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 επιβεβαιώνουν το μεγάλο ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου στην απόθεση του ηλεκτρολυτικού πειράματος με ταχύτητα ανάδευσης 500rpm. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ το πείραμα στα 400rpm παρουσιάζει την μικρότερη απόδοση ρεύματος, η περιεκτικότητα του σε σίδηρο είναι πιο υψηλή από αυτή στα 700rpm.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης - Πυκνότητα πολφού 100g/L, ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

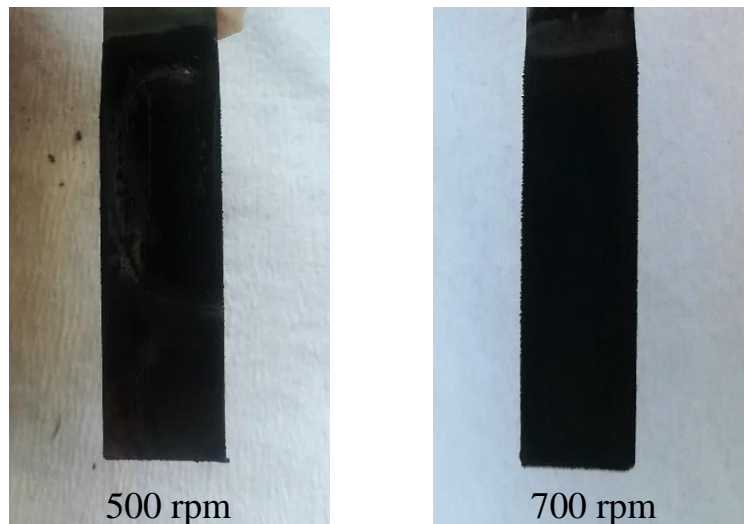
Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Fe (%)
500	94
400	90
700	82

Η ορυκτολογική ανάλυση της απόθεσης του πειράματος με πυκνότητα πολφού 100g/L και ένταση ρεύματος 1 A και ταχύτητα ανάδευσης 500 rpm έδειξε, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13, ότι ο μεταλλικός σίδηρος είναι η κύρια φάση της απόθεσης και ότι η ποσότητα μαγνητίτη είναι πρακτικά αμελητέα.



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100g/L, ένταση ρεύματος 1 A και ταχύτητα ανάδευσης 500rpm

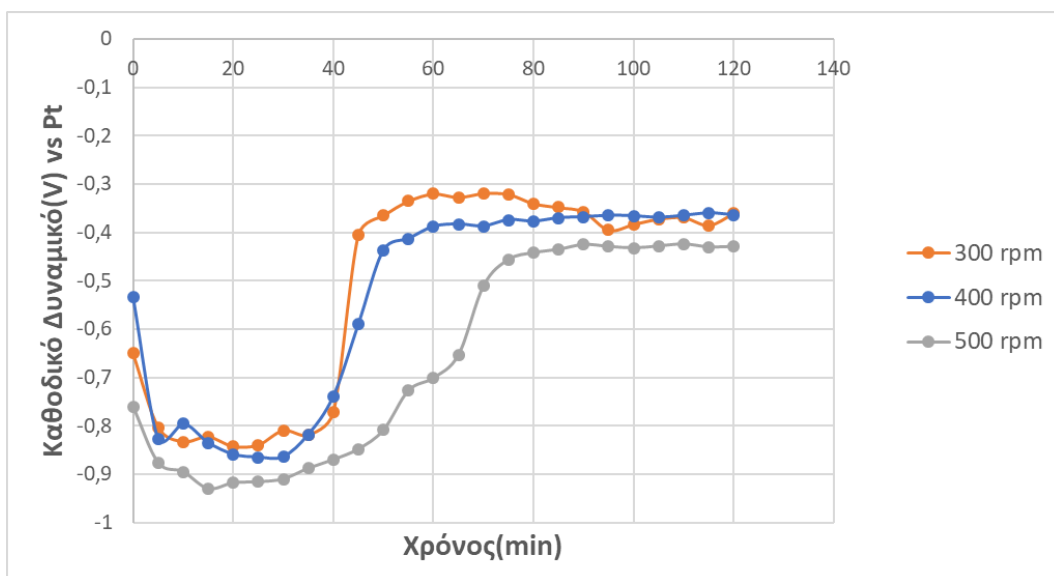
Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζεται η κάθοδος μετά την ηλεκτρόλυση με ρυθμούς ανάδευσης 500 και 700rpm αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η απόθεση στην περίπτωση του πειράματος με την έντονη ανάδευση είναι μεγαλύτερη χωρίς όμως αυτό να οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση, αφού όπως διαπιστώθηκε από τον ποσοτικό προσδιορισμό της, μειώνεται αισθητά η περιεκτικότητα της απόθεσης σε μεταλλικό σίδηρο (Πίνακας 3.2).



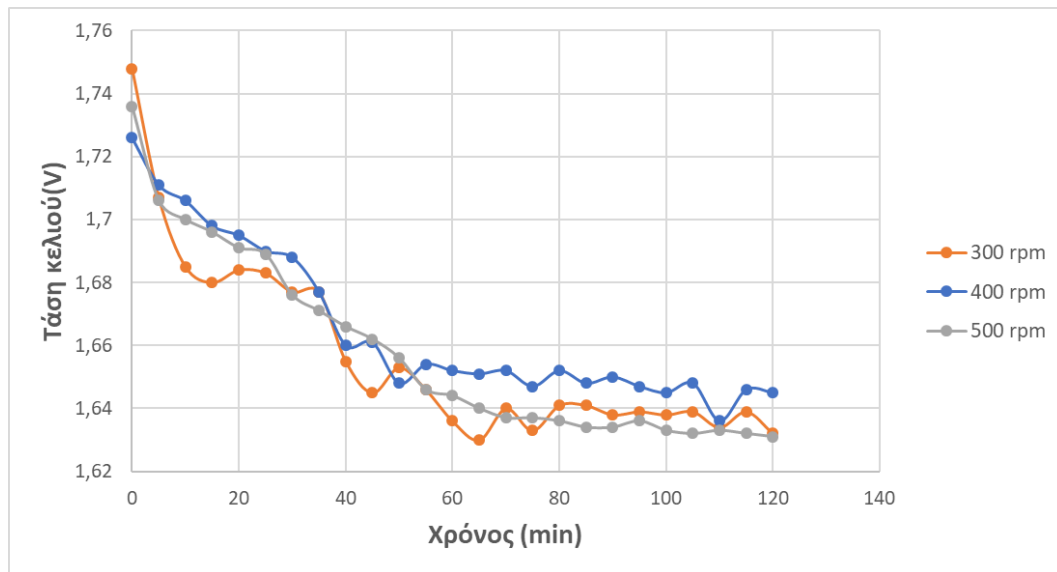
Εικόνα 3.5: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το γαλβανοστατικό πείραμα σε διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Πυκνότητα πολφού 100g/L και ρεύμα έντασης 1A

Κατόπιν εξετάστηκε η επίδραση των υδροδυναμικής του συστήματος σε πυκνότερο πολφό (200 g/L) και για ρυθμούς ανάδευσης 300, 400 και 500rpm. Στο Σχήμα 3.14 παρατηρείται ότι οι καμπύλες των καθοδικών δυναμικών σε σχέση με το χρόνο και στις τρεις περιπτώσεις ακολουθούν την ίδια τάση. Παρατηρείται μια μείωση του δυναμικού για τα πρώτα 5 min, ακολουθεί μια αναστροφή των καμπυλών ενώ το δυναμικό σταθεροποιείται μετά τη 1 h στην περίπτωση των 300 και 400rpm και μετά τα 80min και σε πιο καθοδικό δυναμικό για τη περίπτωση ανάδευσης με 500rpm. Η μορφή των καμπυλών αυτών των διαγραμμάτων είναι ασυνήθιστη και δεν μπορεί να εξηγηθεί και ίσως να οφείλεται σε λάθος λειτουργία του ηλεκτροδίου αναφοράς (ψευδο-ηλεκτρόδιο πλατίνας) στους πυκνούς πολφούς αυτών των πειραμάτων.

Οι τάσεις του κελιού ηλεκτρόλυσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15, ξεκινούν από πολύ κοντινές τιμές 1,72-1,75V και παρουσιάζουν συνεχή πτώση μέχρι την μία ώρα όπου και σταθεροποιούνται στα 1,64V.

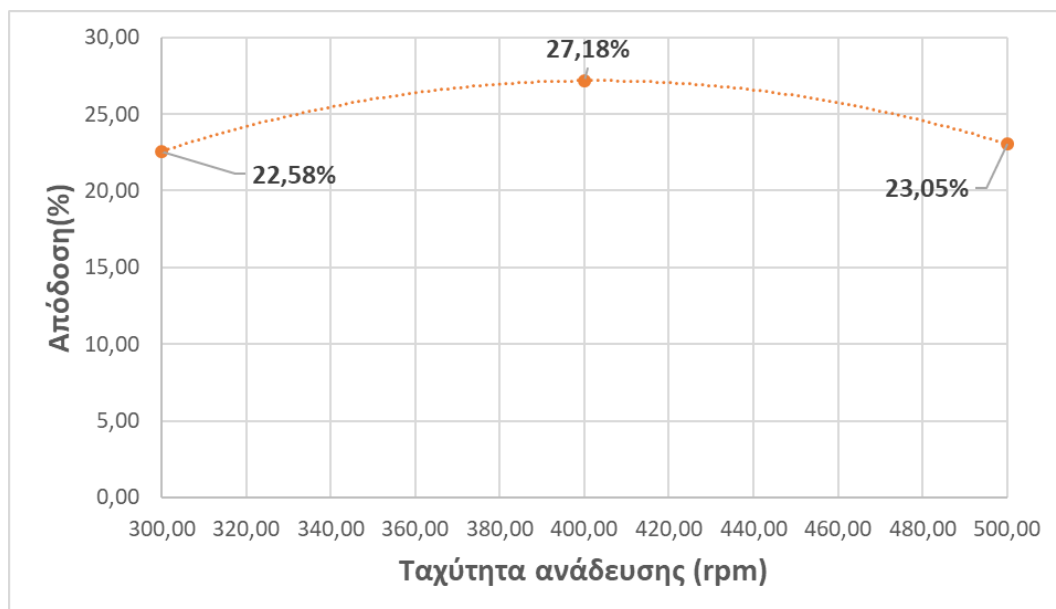


Σχήμα 3.14: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης- Ένταση ρεύματος 1A και πυκνότητα πολφού 200 g/L



Σχήμα 3.15 : Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης-Ένταση ρεύματος 1Α και πυκνότητα πολφού 200 g/L

Σε αυτή την πειραματική σειρά φαίνεται (Σχήμα 3.16) ότι τα 400rpm οδηγούν σε βελτιστοποίηση του συστήματος επιτυγχάνοντας μέγιστη απόδοση ρεύματος 27,18% η οποία όμως είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που έχει επιτευχθεί κατά την ηλεκτρόλυση πολφών καταλοίπων βωξίτη με συγκέντρωση 100g/L.



Σχήμα 3.16: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον ρυθμό ανάδευσης - Ένταση ρεύματος 1Α, πυκνότητα πολφού 200g/L και διάρκεια πειράματος 2 ώρες

Τα αποτελέσματα του ποσοτικού χαρακτηρισμού (Πίνακας 3.3) έδειξαν ότι τα 400 rpm βελτίωσαν την ποιότητας της απόθεσης για πυκνότητα πολφού 200g/L.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης - Πυκνότητα πολφού 200g/L, ένταση ρεύματος 1A και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

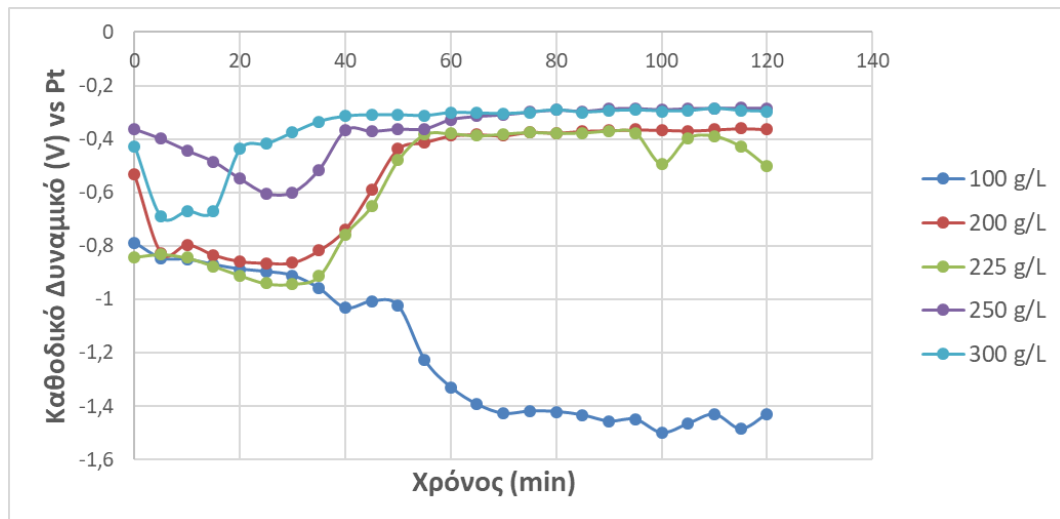
<i>Ρυθμός ανάδευσης (rpm)</i>	<i>Fe (%)</i>
400	87
500	79
300	69

### 3.3.3. Επίδραση της πυκνότητας του πολφού

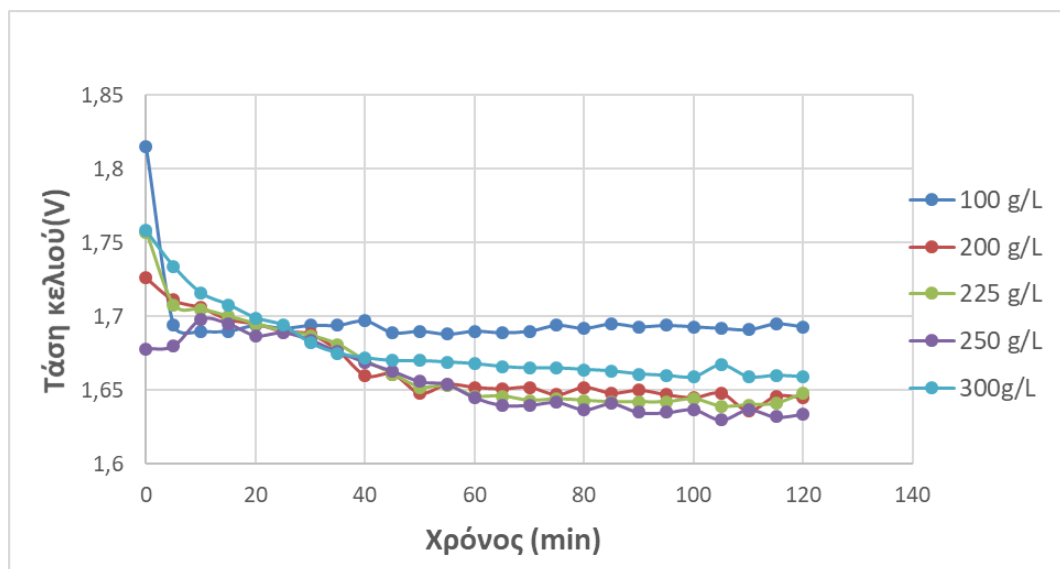
Η επόμενη σειρά πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που διεξήχθη έχει αντικείμενο μελέτης την επίδραση της πυκνότητας του πολφού. Σταθερές παράμετροι στην συγκεκριμένη σειρά αποτέλεσαν η επιβαλλόμενη ένταση ρεύματος 1A και ο ρυθμός ανάδευσης στις 400rpm. Η επίδραση της πυκνότητας του πολφού εξετάστηκε σε πέντε διαφορετικά πειράματα με περιεκτικότητα σε κατάλοιπα βωξίτη 100, 200, 225, 250 και 300 g/L .

Η μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με το χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 3.17. Σε όλα τα πειράματα με εξαίρεση αυτό του αραιότερου πολφού (100g/L) η μορφή των καμπυλών του καθοδικού δυναμικού είναι ασυνήθιστη και ανεξήγητη όπως έχει αναφερθεί ήδη παραπάνω και αυτό αποδεικνύει την μη σωστή λειτουργία του ηλεκτροδίου αναφοράς (ψευδο- ηλεκτρόδιο πλατίνας) στους πυκνούς πολφούς (>100g/L).

Η μεταβολή της τάσης του κελιού (Σχήμα 3.18) ακολουθεί παρόμοια πορεία στις διάφορες πυκνότητες πολφού και σταθεροποιείται σε παραπλήσιες τιμές στην περιοχή 1,63V – 1,69V.



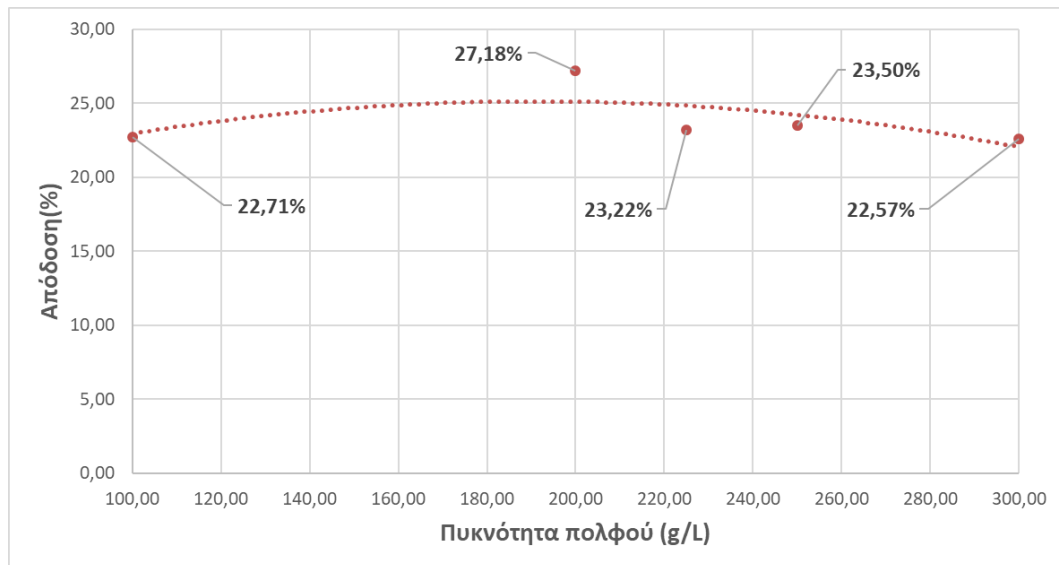
Σχήμα 3.17: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm



Σχήμα 3.18: Μεταβολή της τάσης του κελιού με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Η μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τις διαφορετικές πυκνότητες πολφού απεικονίζεται στο Σχήμα 3.19. Όλα τα πειράματα έδωσαν παραπλήσιες τιμές απόδοσης ρεύματος κυμαινόμενες στην περιοχή 22,57% - 23,50% (που στατιστικά είναι απολύτως ισοδύναμες) με εξαίρεση το πείραμα στην πυκνότητα πολφού 200g/L που έδωσε υψηλότερη απόδοση ρεύματος της τάξης του 27%. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι παρότι οι πειραματικές συνθήκες ήταν ίδιες σε όλα αυτά τα πειράματα, δεν ήταν βέλτιστες για κάθε ένα από αυτά. Πράγματι οι βέλτιστες συνθήκες ανάδευσης στην πυκνότητα πολφού 100g/L είναι 500 rpm όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12 (και όχι 400 rpm όπως είναι οι συνθήκες αυτού

του πειράματος) οδηγώντας σε απόδοση ρεύματος της τάξης του 37% πολύ υψηλότερη από αυτή των 22,71% που παρατηρείται σε αυτό το πείραμα για τα 100g/L και σαφώς υψηλότερη από αυτή των 27,18% που παρατηρείται σε αυτό το πείραμα για τη πυκνότητα πολφού 200g/L (που οι συνθήκες ανάδευσης των 400 rpm είναι οι βέλτιστες όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16). Άρα, η σύγκριση υπό βέλτιστες υδροδυναμικές συνθήκες στον αντιδραστήρα δείχνει ότι η μικρότερη πυκνότητα πολφού των 100g/L δίνει την μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος στο κελί ηλεκτρόλυσης.



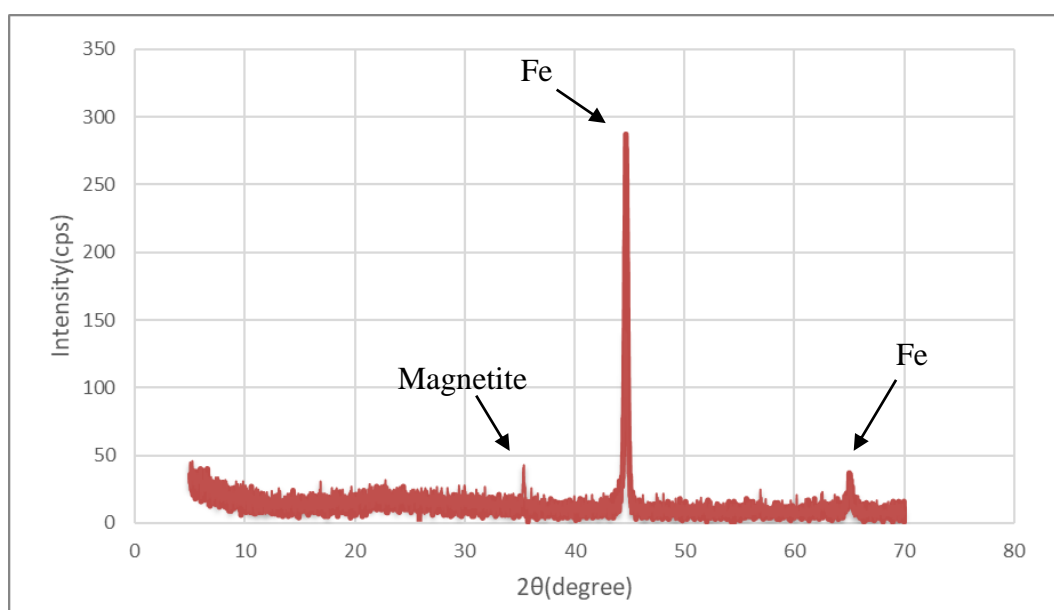
Σχήμα 3.19: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Τα αποτελέσματα του ποσοτικού χαρακτηρισμού των αποθέσεων (Πίνακας 3.4) έδειξαν ότι τα πειράματα με πυκνότητες πολφού 100 και 200g/L έχουν περίπου ίδια περιεκτικότητα σε μεταλλικό σίδηρο.

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού - Ένταση ρεύματος 1Α, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

Πυκνότητα πολφού(g/L)	Fe (%)
100	90
200	87
250	76
300	72
225	71

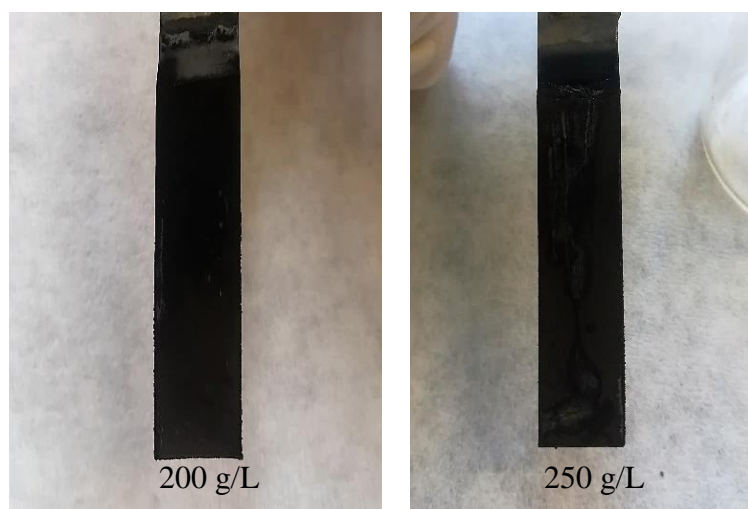
Η ορυκτολογική ανάλυση της απόθεσης, μέσω της χρήση περίθλασης ακτινών Χ (XRD), του πειράματος με πυκνότητα πολφού 200g/L, ένταση ρεύματος 1 Α και ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.20 όπου ο μεταλλικός σίδηρος και ο μαγνητίτης αποτελούν τις κύριες φάσεις της απόθεσης.



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πύκνωση πολφού 200g/L, ρεύμα 1Α και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.6 τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πέρας των πειραμάτων σε πυκνότητες πολφών 200 και 250 g/L με το ηλεκτρόδιο στον αραιό πολφό να έχει εμφανώς μεγαλύτερη απόθεση.



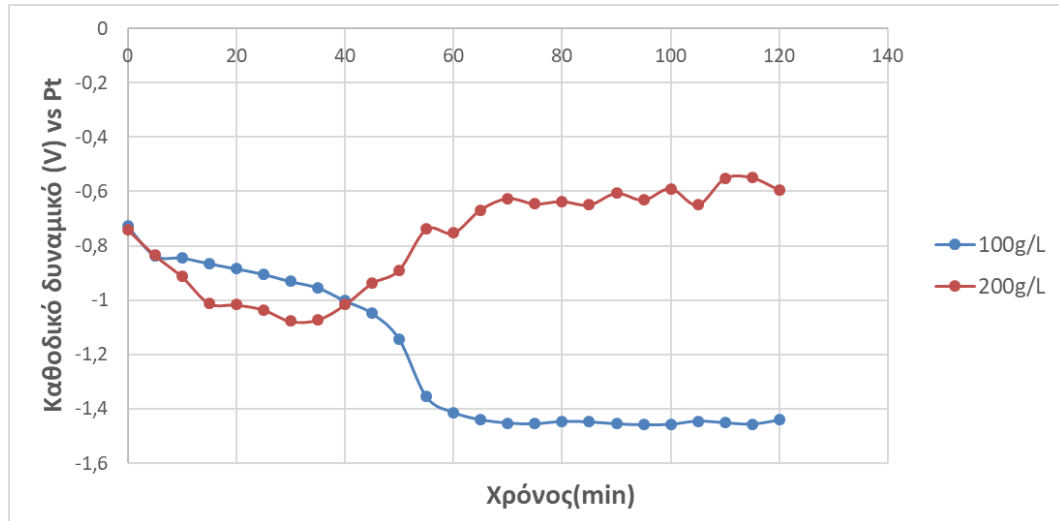


Εικόνα 3.6 : Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πείραμα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμό ανάδευσης 400rpm

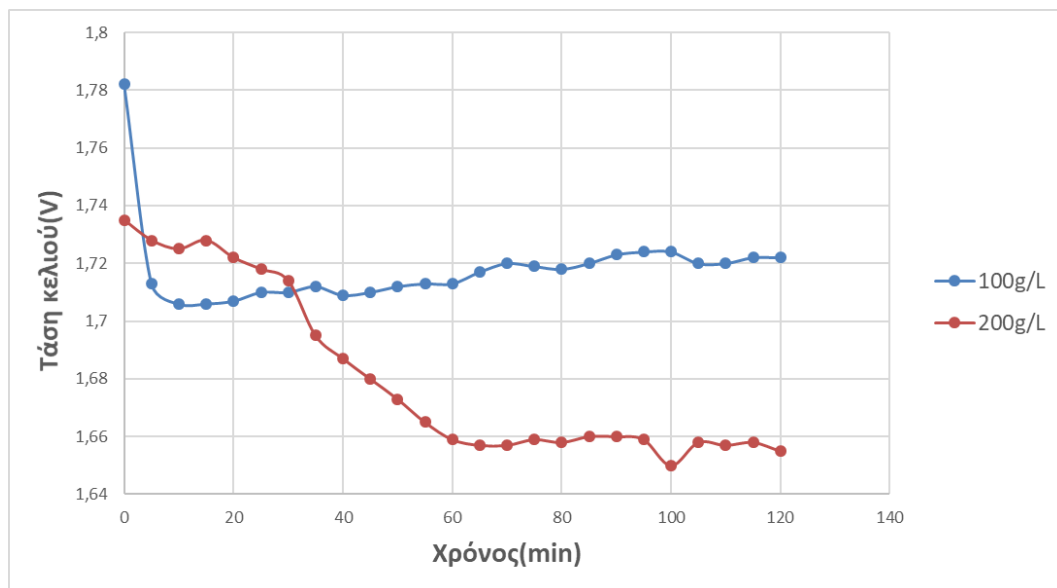
Στην συνέχεια, προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε άλλη μια σειρά πειραμάτων με επιβαλλόμενο ρεύμα μεγαλύτερης έντασης. Οι σταθεροί παράγοντες της σειράς αυτών των πειραμάτων ήταν η ένταση του ρεύματος στα 1,2A και η ταχύτητα ανάδευσης 400rpm. Οι πυκνότητες πολφού που επιλέχθηκαν ήταν τα 100 g/L και 200 g/L σε κατάλοιπα βωξίτη. Η πορεία των καθοδικών δυναμικών ,όπως φαίνεται, στο Σχήμα 3.21, διαφέρει σημαντικά στα δύο αυτά πειράματα. Στα 100 g/L το καθοδικό δυναμικό ακολουθεί μια πορεία προς συνεχώς χαμηλότερα δυναμικά (εντονότερες αναγωγικές συνθήκες) και σταθεροποιείται στην τιμή περίπου -1,4V vs Pt ενώ αυτό στα 200 g/L ενώ ακολουθεί αρχικά μια φθίνουσα πορεία καθοδικών δυναμικών οδηγώντας το σύστημα σε εντονότερες αναγωγικές συνθήκες στα πρώτα 40min της ηλεκτρόλυσης εν συνεχεία η πορεία αντιστρέφεται (όπως έχει αναφερθεί μέχρι τώρα για όλους τους πυκνούς πολφούς >200 g/L) και σταθεροποιείται στην τιμή περίπου -0,6V vs Pt που είναι σημαντικά ηπιότερη αναγωγικά από αυτή που επικρατεί στην ισορροπία του πειράματος των 100 g/L (-1,4V vs Pt) οδηγώντας όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.23 σε βελτιωμένες αποδόσεις ρεύματος. Για άλλη μια φορά όμως αυτή η αντιστροφή της πορείας του καθοδικού δυναμικού παραμένει ανεξήγητη και πρέπει να επανελεγχθεί με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροδίου αναφοράς όπως αυτό του Hg/HgO, NaOH(1M) που είναι το μοναδικό ηλεκτρόδιο αναφοράς για μετρήσεις σε τόσο ισχυρά αλκαλικά διαλύματα όπως αυτό του διαλύματος NaOH 50% κ.β.

Στο Σχήμα 3.22 παρατηρείται ότι η τάση του κελιού μεταξύ ανόδου και καθόδου στα δύο πειράματα εξελίσσεται διαφορετικά. Στα 100g/L το κελί σταθεροποιείται πολύ γρήγορα

επιτυγχάνοντας μια τάση κελιού στην περιοχή 1,7V – 1,72V ενώ στα 200g/L το κελί σταθεροποιείται πολύ αργότερα (μετά από 60 min ηλεκτρόλυσης) επιτυγχάνοντας χαμηλότερη τάση κελιού 1,66V.

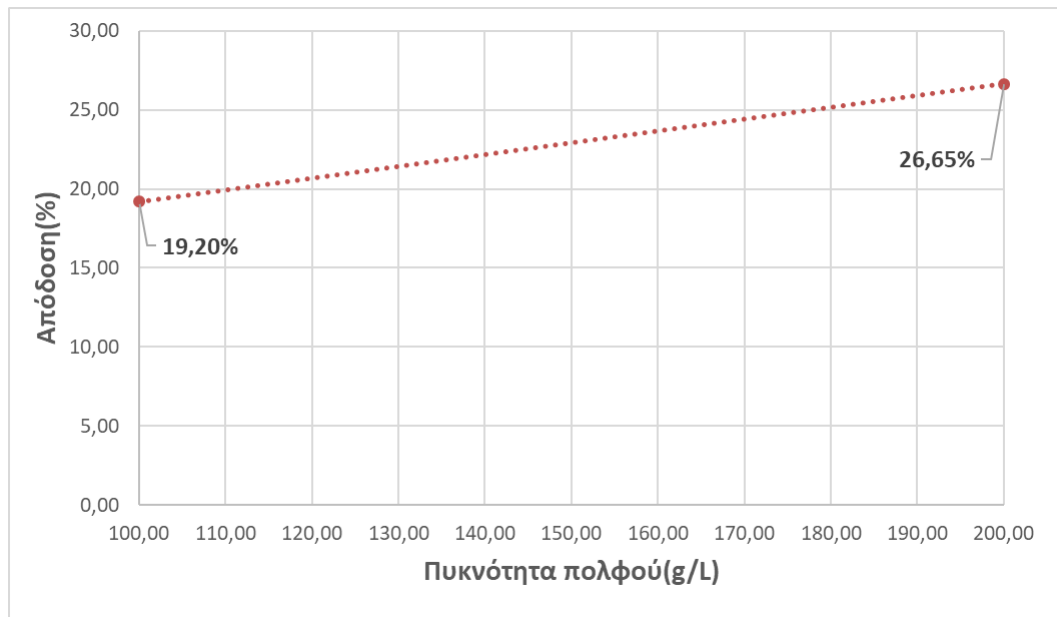


Σχήμα 3.21: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού-Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm



Σχήμα 3.22: Μεταβολή της τάσης του κελιού σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού-Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.23, για ένταση ρεύματος 1,2A ο πολφός με πυκνότητα 200g/L σε κατάλοιπα βωξίτη έχει πολύ καλύτερη απόδοση ρεύματος από τον αραιό πολφό. Παρόλα αυτά η αύξηση της έντασης του ρεύματος σε πυκνό πολφό δεν οδήγησε σε απόδοση ρεύματος άμεσα συγκρίσιμη με την βέλτιστη απόδοση ρεύματος στον αραιό πολφό 100g/L που είναι της τάξης του 37% όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12.



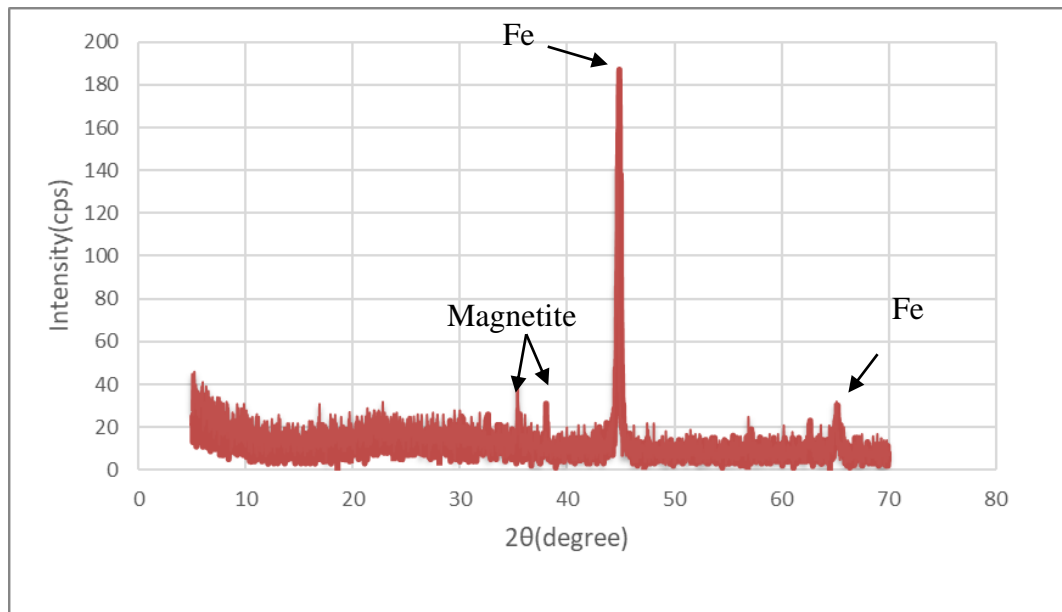
Σχήμα 3.23: Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού - Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Τα αποτελέσματα του ποσοτικού χαρακτηρισμού, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5, έδειξαν ότι τα δύο πειράματα είχαν παραπλήσιες χαμηλές περιεκτικότητες (83-85%) σε μεταλλικό σίδηρο. Αξίζει να αναφερθεί ότι η επιβολή ρεύματος 1,2A παρουσίασε μειωμένα ποσοστά μεταλλικού σιδήρου στην απόθεση σε σχέση τα πειράματα που διεξήχθησαν με επιβολή ρεύματος 1A (Πίνακας 3.1) όπως και σε σχέση με το πείραμα του αραιού πολφού 100g/L που διεξήχθη στις βέλτιστες συνθήκες με ανάδευση 500rpm (Πίνακας 3.2).

Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού - Ένταση ρεύματος 1,2 A, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών

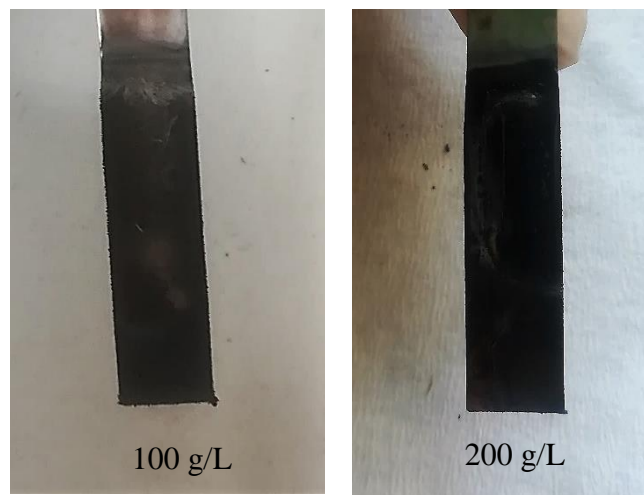
Πυκνότητα πολφού(g/L)	Fe (%)
200	85
100	83

Η ορυκτολογική ανάλυση της απόθεσης του πειράματος με πυκνότητα πολφού 200g/L και ένταση ρεύματος 1,2A και ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm έδειξε τον μεταλλικό σίδηρο αλλά και τον μαγνητίτη ως περιεχόμενες φάσεις της απόθεσης (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.24: Διάγραμμα ανάλυσης XRD απόθεσης γαλβανοστατικού πειράματος - Πυκνότητα πολφού 200g/L, ρεύμα 1,2 A και ταχύτητα ανάδευσης 400rpm

Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζονται τα ηλεκτρόδια μετά το πέρας του πειράματος και μπορεί να παρατηρηθεί μακροσκοπικά ότι ο πιο πυκνός πολφός έχει μεγαλύτερη και πιο πυκνή απόθεση με ένταση ρεύματος 1,2 A.

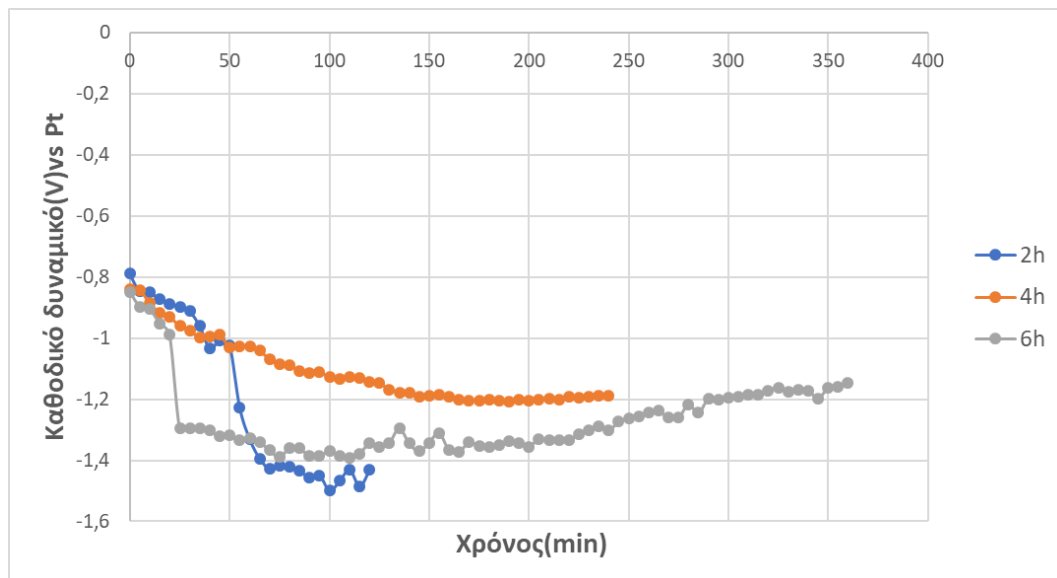


Εικόνα 3.7: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πείραμα με διαφορετικές πυκνότητες πολφού- Ένταση ρεύματος 1,2A και ρυθμό ανάδευσης 400 rpm

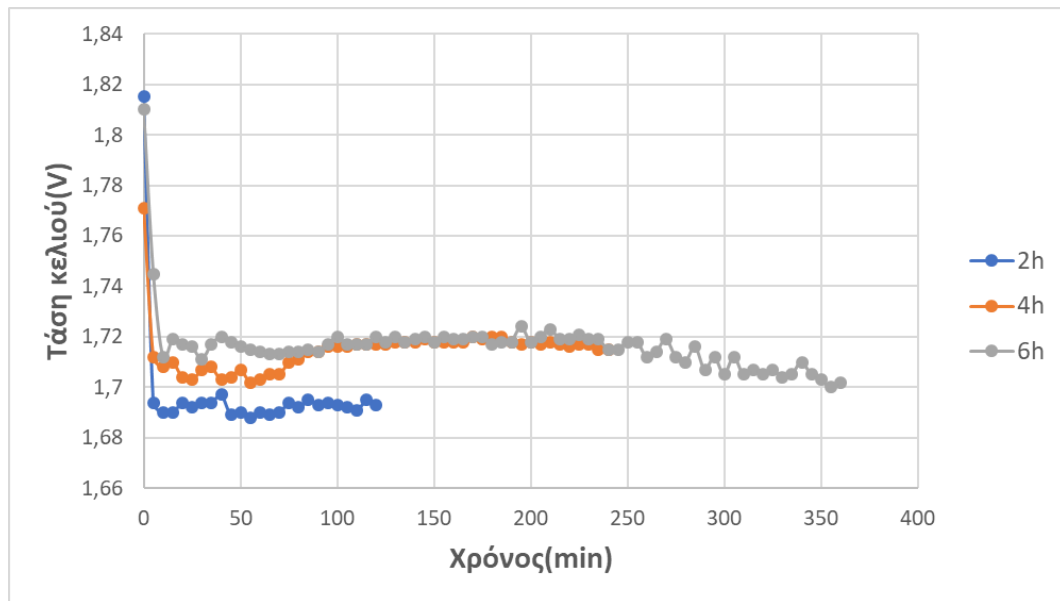
### 3.3.4. Κινητική μελέτη

Η κινητική μελέτη αποτέλεσε την τελευταία σειρά πειραμάτων γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης με σταθερές παραμέτρους την επιβαλλόμενη ένταση ρεύματος 1Α, την πυκνότητα πολφού 100 g/L και τον ρυθμό ανάδευσης 400 rpm.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26 και στο Σχήμα 3.27 τόσο τα καθοδικά δυναμικά (στα οποία παρατηρείται μεγαλύτερη απόκλιση στις λαμβανόμενες τιμές αποδεικνύοντας ότι η χρήση της Pt ως ψευδο-ηλεκτροδίου αναφοράς είναι προβληματική) όσο και η τάση κελιού ακολουθούν πανομοιότυπη συμπεριφορά με σχετικά μικρές αποκλίσεις πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν σημαντικές πεδήσεις μέσα στη διάρκεια ηλεκτρόλυσης που μελετήθηκε.

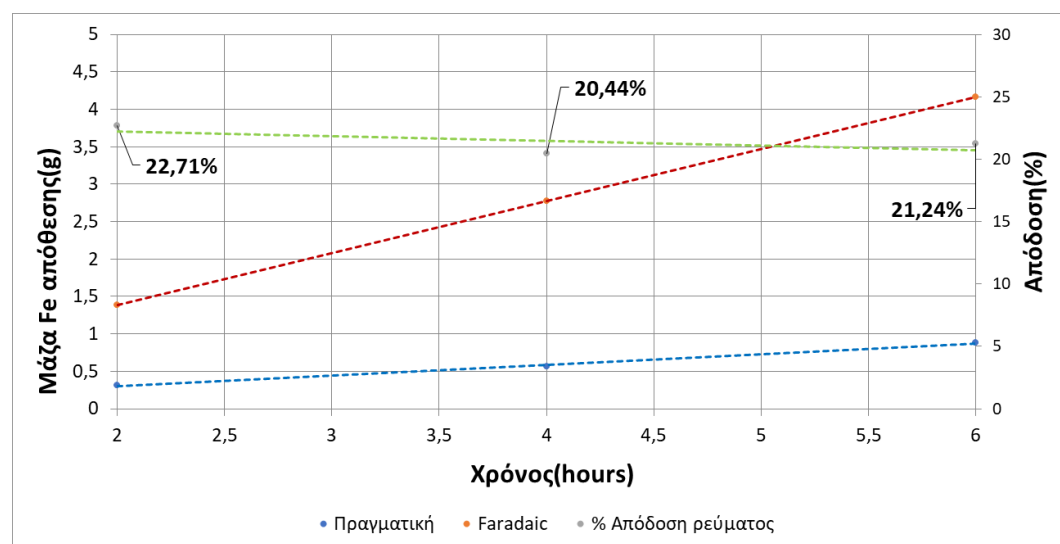


Σχήμα 3.25: Μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τον χρόνο για διαφορετικούς χρόνους διεξαγωγής πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100 g/L, ένταση ρεύματος 1Α και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.



Σχήμα 3.26: Μεταβολή του δυναμικού του κελιού σε σχέση με τον χρόνο για διαφορετικούς χρόνους διεξαγωγής πειράματος -Πυκνότητα πολφού 100 g/L, ένταση ρεύματος 1A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm.

Στο Σχήμα 3.27 παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος, της μάζας της απόθεσης που χαρακτηρίστηκε ως μεταλλικός σίδηρος αλλά και της θεωρητικής μάζας που θα έπρεπε να ανακτηθεί σύμφωνα με τον νόμο του Faraday. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των αποδόσεων και των μαζών με την μεταβολή της διάρκειας του πειράματος πράγμα που συνάδει με τις παραπάνω παρατηρήσεις.



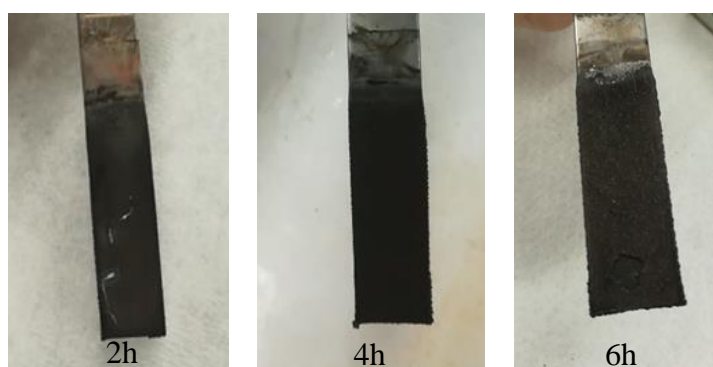
Σχήμα 3.27 :Μεταβολή της απόδοσης του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο διεξαγωγής πειραμάτων -Πυκνότητα πολφού 100 g/L, ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμός ανάδευσης 400rpm

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών προσδιορισμών (Πίνακας 3.6) έδειξαν ότι υπάρχουν μικρές αποκλίσεις στις περιεκτικότητες των αποθέσεων σε μεταλλικό σίδηρο σε σχέση με τον χρόνο διεξαγωγής του πειράματος.

*Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού στα ηλεκτρολυτικά πειράματα με διαφορετικές διάρκειες - Ένταση ρεύματος 1,2 A, ταχύτητα ανάδευσης 400rpm και διάρκεια πειράματος 2 ωρών*

<i>Διάρκεια Πειράματος(h)</i>	<i>Fe (%)</i>
2	90
4	83
6	82

Στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πέρας των πειραμάτων. Ενώ μακροσκοπικά παρατηρείται αύξηση της μάζας της απόθεσης, η αύξηση της δεν ήταν ανάλογη με το ρεύμα που καταναλώθηκε .



*Εικόνα 3.8: Τα καθοδικά ηλεκτρόδια μετά το πέρας των γαλβανοστατικών πειραμάτων διαφορετικών χρόνων- Ένταση ρεύματος 1 A και ρυθμό ανάδευσης 400rpm*

## **Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> – Συμπεράσματα**

---

---





Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης σε πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου με στερεά κατάλοιπα βωξίτη συνάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ♦ Η παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη σε έντονα καυστικό διάλυμα στους 110<sup>0</sup>C μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι εφικτή.
- ♦ Οι αποδόσεις του ρεύματος είναι αρκετά χαμηλές (24,92~37,19%) .
- ♦ Η παραγωγή μεταλλικού σιδήρου συνοδεύεται και από παραγωγή μαγνητίτη.
- ♦ Η κινητική μελέτη του πειράματος έδειξε ότι ο μηχανισμός της ηλεκτρόλυσης του σιδήρου δεν επηρεάζεται από τον χρόνο που διαρκεί το πείραμα.
- ♦ Η υδροδυναμική του συστήματος επηρεάζει έντονα την διεργασία καθώς η μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος (37,19%) επιτεύχθηκε με αύξηση του ρυθμού ανάδευσης στα 500rpm σε συνθήκες πειράματος έντασης ρεύματος 1A και πυκνότητα πολφού 100g/L σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη.

Κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω έρευνα που θα έχει ως στόχο την αύξηση της απόδοσης του ρεύματος ,έτσι ώστε η διεργασία της ηλεκτροχημικής αναγωγής σε στερεά κατάσταση των οξειδίων του σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη να μπορέσει να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα.

## Βιβλιογραφία

- [1] «World Steel Association,» May 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2018/world-steel-in-figures-2018.html>.
- [2] R. Pielke Jr, T. Wigley και C. Green, «Dangerous assumptions,» *Nature*, 2008.
- [3] J. G. Mathieson, S. Jahanshahi και H. Reimink, «Low emission Steel-Making,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, pp. 185-190, June 2016.
- [4] T. Norgate, N. Haque, M. Somerville και S. Jahanshahi, «Biomass as a Source of Renewable Carbon for Iron and Steelmaking,» *ISIJ International*, 2012.
- [5] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, «Σχέδιο δράσης για μια ανταγωνιστική και βιώσιμη χαλυβουργία στην Ευρώπη,» Στρασβούργο, 2013.
- [6] The International Aluminium Institute, 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.
- [7] . W. Menzie, J. Barry, D. Bleiwas, E. Bray, T. Goonan και G. Matos, «The Global Flow of Aluminum From 2006 Through 2025,» U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2010.
- [8] European Aluminium (EA), «Bauxite Residue Management: Best Practice,» 2015.
- [9] Δ. Πάνιας, *Μεταλλουργία Αλουμινίου*, Αθήνα, 2017.
- [10] Φραγκίσκος Μ., *Παραγωγή στερεού αποθέσιμου συσσωματος από πολφό ερυθράς ιλύς*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 2004.
- [11] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.jamesworks.ca/environment-3.html#> .
- [12] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans και T. V. Gerven, «Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals,» *Sustainable metallurgy*, 2016.
- [13] C. Cardenia, E. Balomenos και D. Panias, «Iron Recovery from Bauxite Residue Through Reductive Roasting,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018.

- [14] J. O. Bockris, A. K. Reddy και M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, 2000: Springer US.
- [15] J. Bockris και A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2 , Third Edition, Plenum Press, 1977.
- [16] Ν. Κ. Γεωργολιός, *Ηλεκτροαπόθεση λευκόχρυσου σε ίνες άνθρακα και ηλεκτροχημική συμπεριφορά θειϊκού οξέος, υδραζίνης και μυρμηκικού οξέος στα λαμβανόμενα ηλεκτρόδια*, Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, 1988.
- [17] P. Rieger, *Electrochemistry*, Second Edition, New York: Chapman & Hall, 1994.
- [18] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.iam.kit.edu/wbm/560.php> .
- [19] C. Vayenas, G. White, E. Ralph και M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern aspects of Electrochemistry No.42*, Springer, 2008.
- [20] Ν. Κουλούμνη και Γ. Χρυσουλάκης, *Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών, 1992.
- [21] Ν. Κουλούμνη, *Ηλεκτροχημεία*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών, 2015.
- [22] B. Yuan και G. Haarberg, «Electrowinning of Iron in Aqueous Alkaline Solution Using Rotating Disk Electrode,» *La Revue de Metallurgie*, October 2009.
- [23] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat και F. Lapiqueb, «Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. E125-E129, 2008.
- [24] V. Feynerol, H. Lavelaine, P. Marlier, M. Pons και F. Lapique, «Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature,» *Journal of Applied Electrochemistry* , July 2017.
- [25] Δ. Πεντάρη, *Γεωχημεία των λιγνιτών των περιοχών Φλώρινας και Ελασσόνας με έμφαση στους ιχνορυπαντές*, Κρήτη: Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2002.

- [26] T. D. T. Oyedotun, «X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview,» *Geology, Ecology, and Landscapes*, Μάρτιος 2018.
- [27] D. Skoog, *Analytical chemistry : An introduction*, South Melbourne: Brooks/Cole, 2000.
- [28] C. Stefano και V. Ferro, «Comparison between grain-size analyses using laser,» *Biosystem Engineering*, March 2019.
- [29] Μ. Κουή και Θ. Λυμπεροπούλου, Εργαστηριακές Ασκήσεις-Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2009.
- [30] B. SANT και T. PRASAD, «Determination of metallic iron, iron(II) oxide, and iron(III),» *Pergamon Press*, 1968.
- [31] J. Vind, A. Malfliet, B. Blanpain και P. E. Tsakiridis, «Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue,» *Minerals*, 2018.
- [32] A. Allanore, J. Feng, H. Lavelaine και K. Ogleb, «The Adsorption of Hematite Particles on Steel in Strongly,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. E24-E30, January 2010.
- [33] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practise*, τόμ. II, New York ,London, 1963.
- [34] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice*, τόμ. I, 1963.
- [35] H. Ohno, «Electrochemical Aspects,» σε *Chapter 4*, Wiley, 2005.
- [36] [Ηλεκτρονικό]. Available:  
[http://www.chem.auth.gr/content/physical\\_lab/Sotiropoulos/Teaching/Postgraduate/eMSc/eVoltam.pdf](http://www.chem.auth.gr/content/physical_lab/Sotiropoulos/Teaching/Postgraduate/eMSc/eVoltam.pdf) .