



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς
NaOH/καταλοίπων βωξίτη»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξιος Σακελλαρίου

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς
NaOH/καταλοίπων βωξίτη»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξιος Σακελλαρίου

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../.....

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής.....()

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής.....()

Μαρία Ταξιάρχου, Επίκουρη Καθηγήτρια.....()

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών από τον Ιούνιο του 2019 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2020. Την επίβλεψη είχε ο κ. Δημήτριος Πάνιας, καθηγητής του τομέα Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής αυτής εργασίας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που μου παρείχαν πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές για την επιτυχή ολοκλήρωση της. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων της Διπλωματικής μου εργασίας, κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη και υποστήριξη του στο θέμα που μου ανέθεσε, αλλά και για το ενδιαφέρον που μου ενέπνευσε στο επιστημονικό αντικείμενο της Διπλωματικής εργασίας και γενικότερα της ενασχόλησής μου με το τομέα της μεταλλουργίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, την ερευνήτρια Σταυρούλα Κουταλίδη και την υποψήφια διδάκτορα Σεβαστή Κούτσουπα για την υπομονή και το χρόνο που μου αφιέρωσαν κατά τη πραγματοποίηση των πειραμάτων, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές, το ενδιαφέρον και τις παρατηρήσεις τους. Χωρίς τη βοήθειά τους, η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα γινόταν λιγότερο επιτυχή.

Ευχαριστώ θερμά όλους τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας του Ε.Μ.Π για τη βοήθεια που μου πρόσφεραν σε ότι χρειαζόμουν κατά τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα κοντινά μου πρόσωπα που ήταν στο πλευρό μου και με στήριξαν φτάνοντας έτσι ένα βήμα πιο κοντά στην επίτευξη των στόχων μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	iii
Abstract.....	iv
Λίστα Εικόνων.....	v
Λίστα σχημάτων.....	vi
Λίστα Πινάκων.....	viii
Κεφάλαιο 1 – Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1 Μεταλλουργία Σιδήρου.....	2
1.1.1 Εισαγωγή στη μεταλλουργία Σιδήρου-Χάλυβα.....	2
1.1.2 Εκπομπές CO ₂	6
1.1.3 Εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής Σιδήρου.....	8
1.2 Μεταλλουργία Αλουμινίου.....	9
1.2.1 Εισαγωγή στη μεταλλουργία Αλουμινίου.....	9
1.2.2 Ορυκτολογία Βωξίτη.....	10
1.2.3 Μέθοδος Bayer.....	13
1.2.4 Ερυθρά ιλύς.....	15
1.2.5 Ιδιότητες Καταλοίπων Βωξίτη.....	16
1.2.6 Απόθεση και Αποθήκευση Βωξιτικών Καταλοίπων.....	19
1.2.7 Εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησης Ερυθράς ιλύος.....	20
1.3 Εισαγωγή στην Ηλεκτροχημεία.....	22
1.3.1 Αρχές Ηλεκτρόλυσης.....	22
1.3.2 Ηλεκτροδιακές Διεργασίες – Ηλεκτροχημικά Κελιά και Ηλεκτροδιακές Αντιδράσεις.....	24
1.3.3 Κατασκευή Ηλεκτρολυτικού Κελιού - Επίπεδη παράλληλη διάταξη.....	31
1.3.4 Διπλοστοιβάδα – Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα.....	33
1.3.5 Νόμος του Faraday.....	36
1.3.6 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας.....	37
1.3.7 Ηλεκτροαπόθεση και Επιφανειακή Μορφολογία των Μεταλλικών Αποθέσεων.....	41
1.3.8 Έκλυση Υδρογόνου.....	47
1.3.9 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός Ηλεκτρολυτικού κελιού.....	48
1.3.10 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες Ηλεκτρόλυσης σιδηρούχου ορυκτού (Fe ₂ O ₃ και Βωξιτικών Καταλοίπων) σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον.....	49
Κεφάλαιο 2 – Πειραματικό Μέρος.....	53
2.1 Εισαγωγή.....	54
2.2 Πρώτη Ύλη - Χημική Ανάλυση.....	54
2.3 Κατασκευή Ηλεκτρολυτικού Κελιού.....	56
2.4 Περιγραφή της πειραματική διαδικασίας.....	58
2.5 Παράμετροι Ηλεκτρόλυσης.....	61
Κεφάλαιο 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	63
3.1 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος.....	65
3.2 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος.....	68
3.3 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 60% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος.....	70
3.4 Σύγκριση της Συγκέντρωσης των διαλυμάτων NaOH στην απόδοση ρεύματος.....	73
Κεφάλαιο 4 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	75
Βιβλιογραφία.....	77

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη και η κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροχημικής αναγωγής σιδήρου χαμηλής θερμοκρασίας σε στερεά κατάσταση από έντονα αλκαλικούς πολφούς καταλοίπων βωξίτη (Low Temperature Electrolysis – LTE). Αποτελεί συνέχεια μίας νέας καινοτόμου μεθόδου εξαγωγής ακατέργαστου σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη, παραπροϊόν παραγωγής αλουμίνας με τη μέθοδο Bayer. Κύριος στόχος της Διπλωματικής εργασίας είναι η βελτιστοποίηση της μεθόδου ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από μεταλλουργικά παραπροϊόντα, ως ένα νέο τρόπο παραγωγής σιδήρου που να μπορεί να εφαρμοστεί βιομηχανικά για την σημαντική ελάττωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα με σημαντική μείωση στη κατανάλωση ενέργειας. Η αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου (40% περιεχόμενος Fe_2O_3) καθώς και σε άλλα πολύτιμα μέταλλα που περιέχονται στα κατάλοιπα βωξίτη, τα καθιστούν μία υψηλής προτεραιότητας πηγή αξιοποίησης αν αναλογιστούμε και τις τεράστιες ποσότητες ερυθράς ιλύος που παράγονται ετησίως. Οι πειραματικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν σε αυτοσχέδιο ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων σε σειρά (CE-WE-CE vs RE). Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε σε βάθος ο μηχανισμός ηλεκτροανάκτησης σιδήρου υπό την επίδραση διαφορετικών παραμέτρων λειτουργίας, σε τρεις διαφορετικές συγκεντώσεις ηλεκτρολύτη NaOH 40,50 και 60% κ.βάρους και σε ένα εύρος θερμοκρασιών 70-150°C, στην απόδοση ρεύματος του κελιού, ασκώντας σταθερό ρεύμα -0.125A, 500rpm ρυθμού ανάδευσης και 10% κ.β. πυκνότητα πολφού σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη. Μετά τον υπολογισμό των αποδόσεων ρεύματος με το νόμο του Faraday, τα αποτελέσματα ήταν μέτρια με αποδεκτά για τον ηλεκτρολύτη 50% κ.β. σε NaOH πετυχαίνοντας απόδοση ρεύματος 71.5%, με τις αποδόσεις στους ηλεκτρολύτες 40% και 60% όμως να μην είναι τόσο ικανοποιητικά (22.5% και 49.5%). Με περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης ρεύματος, η συγκεκριμένη μέθοδος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία ως μία πιο οικονομική και φιλικά προσιτή στο περιβάλλον μέθοδο παραγωγής σιδήρου.

Abstract

The aim of the present Diploma Thesis is to study and understand the mechanism of low-temperature electrochemical reduction of iron oxide to iron in a strongly alkaline solution of bauxite residues (Low Temperature Electrolysis – LTE). Though it is a continuation of a new innovative method of extracting crude iron from bauxite residues, a by-product of alumina production with the Bayer process, there was made a significant progress for its optimization . In other words, the main goal is to optimize the electrowinning of iron from metallurgical by-products, as a new way of producing crude iron that can be applied industrially to significantly reduce carbon dioxide emissions with significant reduction in energy consumption. The fairly high content of iron oxide (40 wt % Fe₂O₃) as well as other precious metals contained in bauxite residues, makes them a high-priority source of utilization if we consider the huge amounts of red mud produced annually. The experimental processes were performed on an electrolytic cell of 3 plane parallel electrodes (CE-WE-CE vs RE). More specifically, the electrowinning mechanism of iron was analyzed in depth under the influence of different operating parameters, a temperature range of 70-150°C and the electrolyte concentration 40,50 and 60 wt% NaOH to the cell efficiency, applying a constant current of -0.125A and stirring rate of 500rpm to a 10 wt% pulp density in solid bauxite residues. After calculating the current efficiency with Faraday's law, the experimental results were fair for the electrolyte 50 wt% achieving a current efficiency of 71.5%. The efficiency at the electrolytes 40% and 60% were not so satisfying, being respectively 22.5% and 49.5%. It seems that with further improving current efficiencies, this process may open a new economical and environmentally friendly route with little to no GHG emissions for the industrial production of iron from red mud in alkaline media.

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1. Βιομηχανικές εκροές καπναερίων σε Χαλυβουργείο στη Μογγολία, Κίνα , Εικόνα τραβηγμένη από τον Kevin Frayer.....	7
Εικόνα 1.2. Περιοχή απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων στην Αυστραλία. [70].....	16
Εικόνα 1.3. Αποξηραμένα βωξιτικά κατάλοιπα για ερευνητική χρήση κυρίως. [10].....	17
Εικόνα 1.4. Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων σε υδατικό περιβάλλον (lagooing), συχνά υπό τη χρήση υποστρώματος φίλτρου για την αποφυγή μόλυνσης υπόγειων υδάτων. Orissa, India. [10]...	19
Εικόνα 1.5. Χωματερή όπου γίνεται ξηρή απόθεση (dry stacking) ερυθράς ιλύος. Ψεκάζεται τακτικά με νερό για να μην δημιουργούνται προβλήματα με εναιωρήματα σκονών στον αέρα. [74]	20
Εικόνα 1.6. Αναπαράσταση ηλεκτροχημικής αναγωγής μεταλλικού Νατρίου από διάλυμα τετηγμένου χλωριούχου νατρίου. [79].....	27
Εικόνα 1.7. Αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου Daniell. Το στοιχείο αποτελείται από δύο κελιά συνδεδεμένα με μία γέφυρα άλατος για τη μεταφορά ιόντων, καθώς παίρνονται τιμές δυναμικού από βολτόμετρο. [79].....	27
Εικόνα 1.8. Ηλεκτροχημικές σειρές τυπικών ημιστοιχείων-ημιαντιδράσεων. Για να είναι εφικτό να προβλεφθεί αν δύο αντιδρώντα μπορούν να πάρουν μέρος σε μία αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση πρέπει να γνωρίζουμε την ηλεκτροχημική τους σειρά. [51].....	28
Εικόνα 1.9. Πειραματική διάταξη κελιού με παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια σε σειρά (CE-WE-CE vs RE).....	32
Εικόνα 1.10. Μορφολογίες ηλεκτροαποτεθειμένου Ψευδαργύρου. [83].....	42
Εικόνα 1.11. Επιφάνεια χαλύβδινης καθόδου απόθεσης Fe, μετά την αναγωγή Fe ₂ O ₃ σε -1.2 V/Hg/HgO. [28].....	50
Εικόνα 2.1. Δείγμα βωξιτικών καταλοίπων μετά από ζύγιση που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διεργασίες.....	54
Εικόνα 2.2. Καθοδικό ηλεκτρόδιο ανοξειδωτού χάλυβα μετά από λείανση, έκπλυση και ζύγιση....	56
Εικόνα 2.3. Τα ανοδικά ηλεκτρόδια νικελίου.....	56
Εικόνα 2.4. Φωτογραφία κατασκευής της πειραματικής διάταξης του ηλεκτρολυτικού κελιού πριν την σύνδεση με τη πηγή.....	57
Εικόνα 2.5. Ηλεκτρόδιο αναφοράς Re-61AP vs Hg/HgO/NaOH 1M.....	57
Εικόνα 2.6. Παρασκευή διαλύματος NaOH 50%.....	58
Εικόνα 2.7. Τυπική διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία.....	59
Εικόνα 2.8.	59
Εικόνα 2.9. Ποτενσιοστάτης Ametek Versastat 3, με τις τιμές καθοδικού δυναμικού να λαμβάνονται ανά δευτερόλεπτο.....	60
Εικόνα 2.10. Καθοδικό ηλεκτρόδιο μετά τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας.....	60
Εικόνα 2.11. Καθοδικό ηλεκτρόδιο μετά από ξήρανση και ζύγιση.....	60

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1.1. Διάγραμμα Παγκόσμιας παραγωγής Χάλυβα σε εκατομμύρια τόνους σε σχέση με τη κατανάλωση ενέργειάς του από το 1960-2017. Με πορτοκαλί φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή και με γαλάζιο το ποσοστό μείωσης κατανάλωσης ρεύματος ανά τόνο παραγόμενου χάλυβα. [17].....	2
Σχήμα 1.2. Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής ακατέργαστου σιδήρου από το 1950-2019 σε εκατομμύρια τόνους. [17].....	3
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα κατανομής παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα για το έτος 2019, συνολικής παραγωγής 1,869 εκατομμυρίων τόνων. [17].....	4
Σχήμα 1.4. Διάγραμμα κατανομής παγκόσμιας χρήσης χάλυβα για το έτος 2019, συνολικής παραγωγής 1,767 εκατομμυρίων τόνων. [17].....	4
Σχήμα 1.4. Διάγραμμα κατανομής παγκόσμιας χρήσης χάλυβα για το έτος 2019, συνολικής παραγωγής 1,767 εκατομμυρίων τόνων. [17].....	4
Σχήμα 1.5. Διάγραμμα Παγκόσμιας χρήσης (1,712 εκατομμύρια τόνοι) χάλυβα για το έτος 2018. [17].....	5
Σχήμα 1.6. Εκπομπές CO ₂ έτους 2018 και πρόβλεψή τους μέχρι το 2050 σε δισεκατομμύρια τόνους. [76].....	6
Σχήμα 1.7. Παγκόσμια παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου το έτος 2019 σε εκατομμύρια τόνους συνολικού ύψους 63.7 Mtonnes. [72].....	9
Σχήμα 1.8. Παγκόσμια παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνιας το έτος 2019 σε εκατομμύρια τόνους συνολικού ύψους 132.3 Mtonnes. [72].....	10
Σχήμα 1.9. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer για παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνιας. [75].....	13
Σχήμα 1.10. Σχηματική αναπαράσταση της κυκλικής διεργασίας της μεθόδου Bayer για παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνιας. [10].....	14
Σχήμα 1.11. Τυπική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού κελιού [77].....	23
Σχήμα 1.12. Τυπική αναπαράσταση γαλβανικού κελιού [77].....	23
Σχήμα 1.13. Τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού διαχωρισμένη σε δύο κελιά για πειραματική χρήση με επίπεδα παράλληλα ηλεκτρόδια. Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων ελέγχονται με ανάλογης χρήσης ηλεκτροδίου αναφοράς (SCE, SHE, QRE) όπως φαίνεται και στο σχήμα. [61].....	25
Σχήμα 1.14. Διάγραμμα Pourbaix για το σίδηρο.[69].....	30
Σχήμα 1.15. Τυπική διάταξη τριών παράλληλων επίπεδων ηλεκτροδίων σε σειρά (WE-CE-RE). [78].....	31
Σχήμα 1.16. Δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας σε κάθε μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. (a) μοντέλο Helmholtz (b) Gouy-Chapman (c) Stern. Παρουσιάζεται η εσωτερική και εξωτερική στοιβάδα Helmholtz (IHP και OHP) καθώς στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz όπου δημιουργείται το πρώτο στρώμα διάχυσης. [82].....	34
Σχήμα 1.17. Απλοποιημένη μορφή των μοντέλων Helmholtz, Guy-Chapman και Stern, ενώ παράλληλα φαίνεται και η μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού (ϕ) σε σχέση με το πάχος του στρώματος προσρόφησης ιόντων (r) . [48].....	35
Σχήμα 1.18. Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδο). [19].....	38
Σχήμα 1.19. Απλοποιημένη αναπαράσταση απόθεσης μετάλλου σε πυρήνα κρυστάλλωσης (καθοδική επιφάνεια). [81].....	44

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/κατάλοιπων βωξίτη»

Σχήμα 1.20. Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός κρυστάλλων (ηλεκτροκρυστάλλωση). (α) Μεταφορά φορτίου, σχηματισμός προσ-ατόμων και επιφανειακή τους διάχυση, (β) Μεταφορά φορτίου στη περιοχή ανάπτυξης, (γ) Τελική μεταφορά φορτίου και δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης (2D-clusters). [84].....	45
Σχήμα 1.21. Ανάπτυξη επιφανειακής ανωμαλίας-Δενδριτική ανάπτυξη. h είναι το ύψος της προεξοχής σε σχέση με το επίπεδο τμήμα, δ είναι το πάχος του στρώματος διάχυσης,hs είναι η πλευρική επιμήκυνση και r είναι η ακτίνα του πάνω άκρου της προεξοχής.[21].....	46
Σχήμα 3.1. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 80,100 και 120°C σε διάλυμα 40% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη vs Hg/HgO (1M), σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 2 ωρών (7200 sec).....	65
Σχήμα 3.2. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού σε σχέση με το χρόνο στους 110oC και ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH vs Hg/HgO(1o) και vs Pt (2o), για διάρκεια πειράματος 2 ωρών (7200 sec).....	66
Σχήμα 3.3. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 40% κ.β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.....	67
Σχήμα 3.4. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 70, 80,90,110,120,130 και 135°C σε διάλυμα 50% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη vs Hg/HgO (1M), σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 10 λεπτών (600 sec).....	68
Σχήμα 3.5. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 50% κ.β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.....	69
Σχήμα 3.6. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 80,100,110,130 και 150°C σε διάλυμα 60% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη, σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 2 ωρών (7200 sec).....	70
Σχήμα 3.7. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 60% κ.β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.....	71
Σχήμα 3.8. Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης ρεύματος - θερμοκρασίας για τους τρεις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες 40-50-69% κ.β. NaOH που μελετήθηκαν.....	73

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1. Τυπική σύσταση Τροπικού Βωξίτη [7].....	11
Πίνακας 1.2. Ορυκτολογική σύσταση Τροπικού Βωξίτη [7].....	12
Πίνακας 1.3. Τυπική Σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη [1].....	17
Πίνακας 1.4. Τυπική Ορυκτολογική Σύσταση Βωξιτικών Καταλοίπων [1].....	18
Πίνακας 2.1. Χημική ανάλυση βωξιτικών καταλοίπων, παραπροϊόντος της παραγωγή αλούμινας του Αλουμινίου της Ελλάδος.....	55
Πίνακας 2.2. Ειδικό βάρος διαλυμάτων NaOH-H ₂ O σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.[85].....	59
Πίνακας 2.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του διαλύματος σε ηλεκτρολύτες 40, 50 και 60% κ.β. NaOH. [85][86][88].....	61
Πίνακας 2.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών 40, 50 και 60% κ.β. NaOH.[87].....	62

*«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων
βωξίτη»*

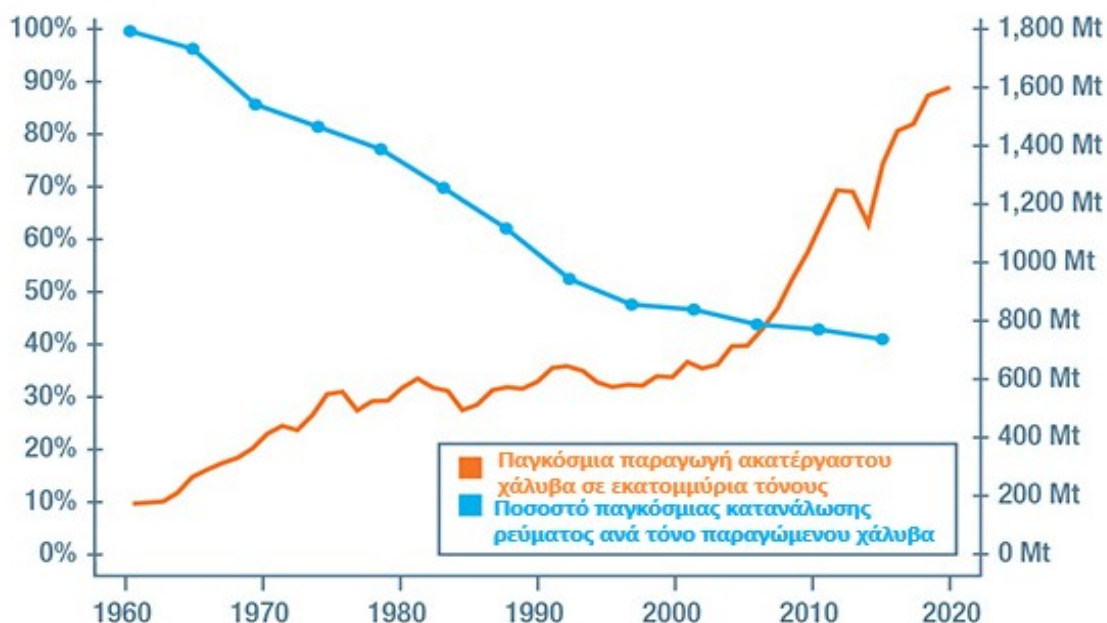
«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Κεφάλαιο 1 – Θεωρητικό Μέρος

1.1 Μεταλλουργία Σιδήρου

1.1.1 Εισαγωγή στη μεταλλουργία Σιδήρου-Χάλυβα

Ο χάλυβας είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κράματα σε όλο τον κόσμο. Αυτό οφείλεται στην αντοχή και ανθεκτικότητά του, ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό υλικό για ποικίλες εφαρμογές. Η παγκόσμια παραγωγή χάλυβα έχει αυξηθεί κατακόρυφα την τελευταία δεκαετία. Η Κίνα παράγει περίπου το ήμισυ του ακατέργαστου χάλυβα στον κόσμο και είναι καθαρός εξαγωγέας ακατέργαστου χάλυβα (crude steel). Το 2016 και το 2017, η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου χάλυβα ήταν 1,629 και 1,732 εκατομμύρια τόνους αντίστοιχα, ενώ έφτασε το ρεκόρ 1,817 εκατομμυρίων τόνων το 2018 και το κατέρριψε το 2019 με 1,869 [17]. Μεγάλο μέρος της απαιτούμενης ενέργειας καλύπτεται με καύση άνθρακα, δημιουργώντας υψηλά επίπεδα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, η κατανάλωση ενέργειας για τη παραγωγή του έχει μειωθεί δραματικά από τη περίοδο της δεκαετίας του 1950 παρ' όλο που η παγκόσμια ετήσια παραγωγή συνεχώς αυξάνεται.



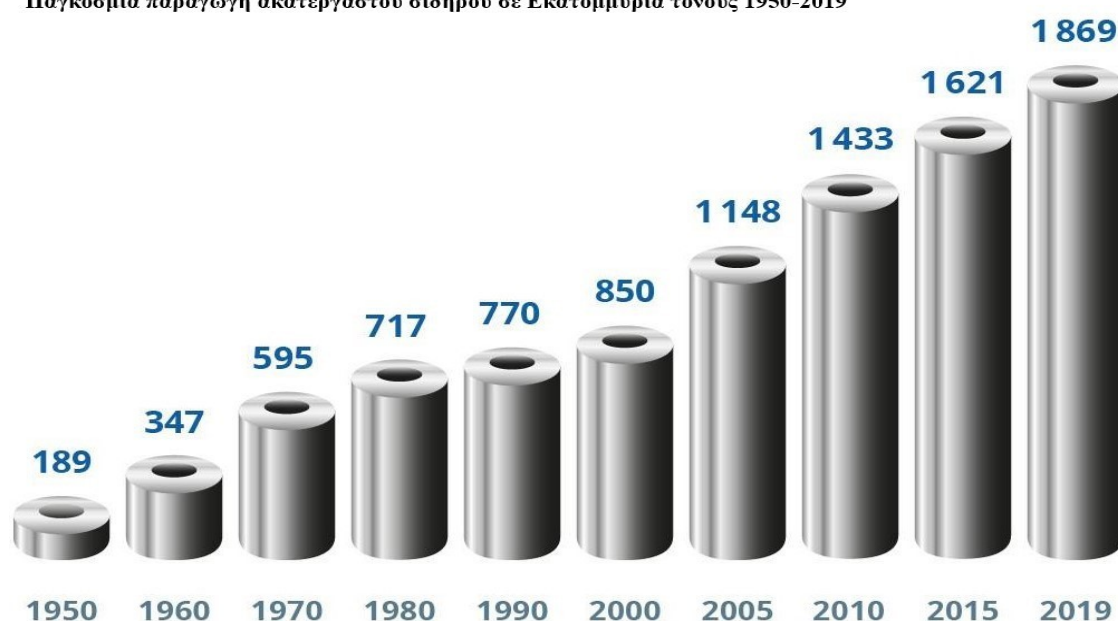
Σχήμα 1.1. Διάγραμμα Παγκόσμιας παραγωγής Χάλυβα σε εκατομμύρια τόνους σε σχέση με τη κατανάλωση ενέργειάς του από το 1960-2017. Με πορτοκαλί φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή και με γαλάζιο το ποσοστό μείωσης κατανάλωσης ρεύματος ανά τόνο παραγόμενου χάλυβα. [17]

Το 2019 η ζήτηση χάλυβα στην Κίνα αυξήθηκε κατά 7,8% φθάνοντας τους 900,1 Mt (εκατομμύρια τόνους) ενώ παράλληλα στον υπόλοιπο κόσμο αυξήθηκε κατά 0,2% φθάνοντας στους 874,9 Mt. Η παγκόσμια παραγωγή χάλυβα το 2019 ήταν 1.869 τόννοι και το 2020, η ζήτηση χάλυβα στη Κίνα

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

αναμένεται να αυξηθεί κατά 1,0%, ενώ στον υπόλοιπο κόσμο η ζήτηση χάλυβα αναμένεται να αυξηθεί κατά 2,5%. Πιθανώς βέβαια να υπάρχει μεγάλο κενό σε αυτές τις προβλέψεις λόγω απρόβλεπτων συνθηκών που μπορούν να προκαλέσουν μείωση της παγκόσμιας παραγωγής καθώς και έλλειψη ζήτησης. Παρόλο που η ζήτηση χάλυβα προβλέπεται να αυξηθεί κατά 1,7% το 2020, μέχρι στιγμής υπάρχει έλλειψη παραγωγής 4% για τους πρώτους τρεις μήνες του 2020. Ωστόσο, η παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου χάλυβα αναμένεται να φθάσει σχεδόν 1,9 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους έως το 2021[16][71].

Παγκόσμια παραγωγή ακατέργαστου σιδήρου σε Εκατομμύρια τόνους 1950-2019

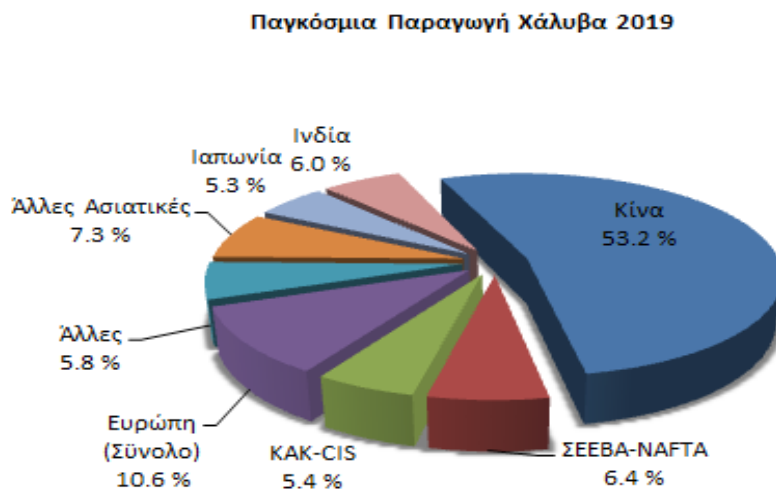


Σχήμα 1.2. Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής ακατέργαστου σιδήρου από το 1950-2019 σε εκατομμύρια τόνους. [17]

Σύμφωνα με την Worldsteel, υπάρχουν επτά βασικοί βιομηχανικοί τομείς οι οποίοι εξαρτώνται από τη παραγωγή χάλυβα. Ο κατασκευαστικός, που αντιπροσωπεύει το 51% της χρήσης και είναι ο σημαντικότερος χρήστης χάλυβα. Τομέας μηχανικού εξοπλισμού (όπως γερανοί) - στο 15% - με τους ακόλουθους τομείς να περιλαμβάνουν την αυτοκινητοβιομηχανία (12%), μεταλλικά είδη, όπως εργαλεία (11%), άλλα μεταφορικά είδη όπως πλοία (5%), ηλεκτρικός εξοπλισμός (γεννήτριες) και οικιακές συσκευές - και οι δύο στο 3%. Όταν αθροίζουμε την οικονομική αξία αυτών των επτά τομέων στα μερίδιά τους που συνδέονται με την κατανάλωση χάλυβα, δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου, η κατανάλωση χάλυβα τείνει να παρακολουθεί την τάση του δείκτη τελικής χρήσης, τον οποίο ονομάζουμε βιομηχανική παραγωγή σταθμισμένου χάλυβα (SWIP). Επιπλέον, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι το SWIP επιβραδύνθηκε δραματικά το 2019, από ρυθμό ανάπτυξης 2,8% το 2018 σε μόλις 1,0% πέρυσι. Αυτός ήταν ο πιο αργός ρυθμός ανάπτυξης

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

μετά την οικονομική κατάρρευση του 2009 και λιγότερο από το μισό ποσοστό που επιτεύχθηκε το 2015, την τελευταία φορά που συρρικνώθηκε η αγορά χάλυβα.



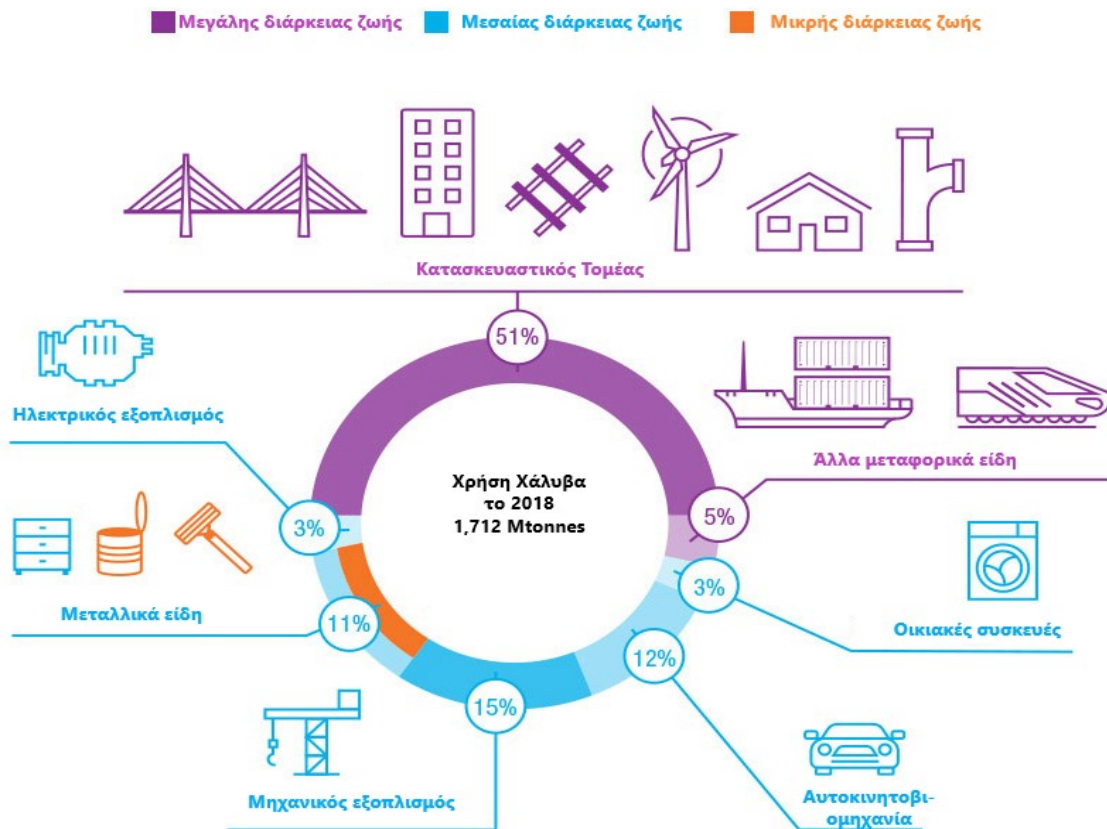
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα κατανομής παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα για το έτος 2019, συνολικής παραγωγής 1,869 εκατομμυρίων τόνων. [17]



Σχήμα 1.4. Διάγραμμα κατανομής παγκόσμιας χρήσης χάλυβα για το έτος 2019, συνολικής παραγωγής 1,767 εκατομμυρίων τόνων. [17]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

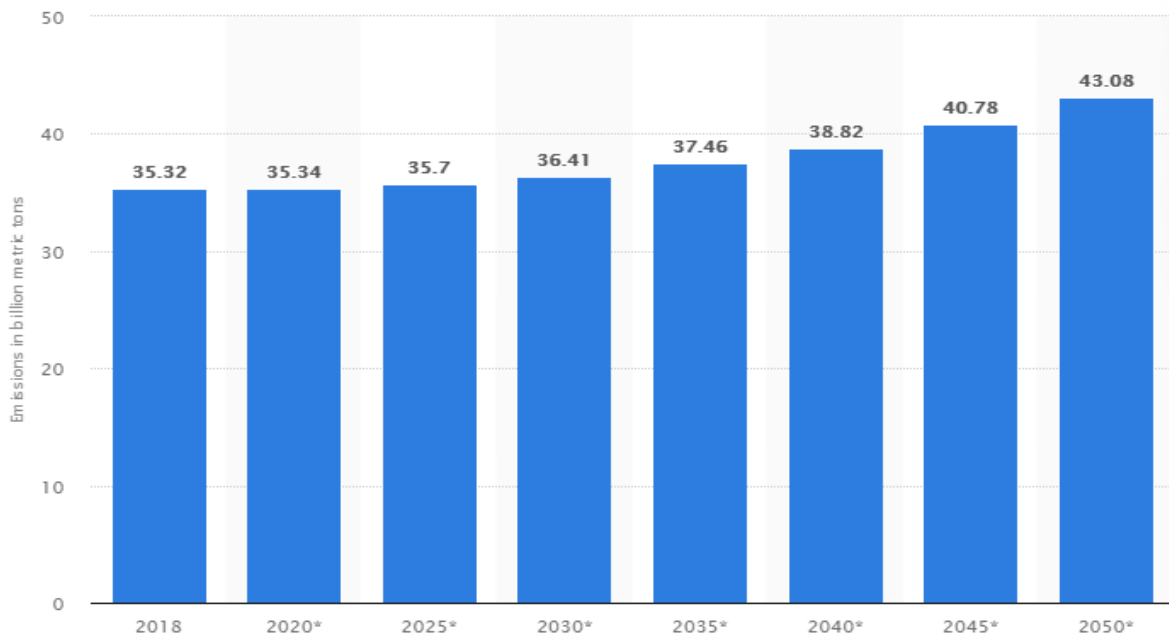
Μελλοντικά, η ζήτηση προβλέπεται να αυξηθεί. Φέτος, το παγκόσμιο SWIP θα υπερδιπλασιαστεί στο 2,1%, αν και αυτό είναι το ίδιο ποσοστό που καταγράφηκε το 2015 και εξακολουθεί να βρίσκεται χαμηλότερα από το μέσο όρο. Ωστόσο, η δυναμική του πρέπει να συνεχίσει να αυξάνεται με το SWIP να προβλέπεται να επιταχυνθεί σε πάνω από το μέσο όρο 3,0% το 2021 πριν φτάσει στο 3,1% το 2022. Στη συνέχεια, πιθανή επιβράδυνση καθ' όλη τη δεκαετία, αλλά η βιομηχανική δραστηριότητα προβλέπεται όλα αυτά τα χρόνια να επεκταθεί ταχύτερα από αυτήν, υποστηρίζοντας θετικά τη χρήση χάλυβα [18].



Σχήμα 1.5. Διάγραμμα Παγκόσμιας χρήσης (1,712 εκατομμύρια τόνοι) χάλυβα για το έτος 2018. [17]

1.1.2 Εκπομπές CO₂

Η επεξεργασία του χάλυβα και η τελική του ανακύκλωση, με μηδενικές ή ελάχιστες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, αποτελούν μεγάλη τεχνολογική πρόκληση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τη βιομηχανία μετάλλων, δεδομένου ότι οι περισσότερες καθιερωμένες τεχνολογίες εξαγωγής υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούν τον άνθρακα ως αναγωγικό μέσο για την αναγωγή των μεταλλικών οξειδίων, προκαλώντας έτσι σχηματισμό αερίων CO₂. Επομένως, πρέπει να εξεταστούν εξ' ολοκλήρου νέες στρατηγικές για την εξαγωγή μετάλλων χωρίς τη χρήση του άνθρακα ως αναγωγικό μέσο. Ενόσω η βιομηχανία χάλυβα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη τεχνολογιών με χαμηλές εκροές CO₂. Μια κοινοπραξία 48 ευρωπαϊκών εταιρειών και οργανισμών από 15 ευρωπαϊκές χώρες ιδρύθηκε το 2004 για να αναλάβει έως το 2050 το πρόγραμμα παραγωγής χάλυβα με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα (ULCOS) και τελικά να οδηγήσει σε παραγωγή ενέργειας απαλλαγμένη από επιβλαβείς εκπομπές αερίων με στόχο τη βελτίωση του περιβαλλοντικού κλίματος χωρίς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.



Σχήμα 1.6. Εκπομπές CO₂ έτους 2018 και πρόβλεψή τους μέχρι το 2050 σε δισεκατομμύρια τόνους. [76]

Ωστόσο, είναι σημαντικό να εκτιμηθεί ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της παραγωγής χάλυβα. Αρκετές χώρες έχουν επιβάλει κανονισμούς περιβαλλοντικής ασφάλειας με σκοπό να περιορίσουν την ποσότητα των αερίων του θερμοκηπίου (ειδικά CO₂) που εκπέμπονται από τους βιομηχανικούς τομείς. Αυτό ασκεί πίεση στις χαλυβουργικές βιομηχανίες για να παρουσιάσουν νέες διεργασίες ή τεχνικές για την παραγωγή χάλυβα υψηλής ποιότητας, μειώνοντας παράλληλα τις εκπομπές CO₂ και περιορίζοντας την κατανάλωση ενέργειας [4][15].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η κατασκευή χάλυβα συνδέεται συνήθως με φούρνους κωκ (οπτάνθρακα). Οι εκπομπές φούρνων κωκ είναι σύνθετα μείγματα αερίων, υγρών και στερεών φάσεων που συνήθως περιλαμβάνουν μια περιοχή περίπου 40 PAHs (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες), καθώς και άλλα PIC. Μέχρι το 35% του αρχικού φορτίου άνθρακα εκπέμπεται ως αέρια και ατμοί. Τα περισσότερα από αυτά τα αέρια και οι ατμοί συλλέγονται κατά την παραγωγή κωκ. Προφανώς, τα πτητικά αέρια αποτελούν κομμάτι ατμοσφαιρικών ρύπων. Στην πραγματικότητα, οι φούρνοι οπτάνθρακα είναι η πηγή χιλιάδων ενώσεων, πολλές από τις οποίες είναι τοξικές. Οι εγκαταστάσεις οπτάνθρακα έχουν αναγνωρίσει ότι πολλά από αυτά τα αέρια είναι εκτός των άλλων οικονομικά πολύτιμα, οπότε έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται τεχνολογίες για την ανάκτηση, τον διαχωρισμό και την πώληση αυτών, για κέρδος [5].



*Εικόνα 1.1. Βιομηχανικές εκροές καπναερίων σε Χαλυβουργείο στη Μογγολία, Κίνα ,
Εικόνα τραβηγμένη από τον Kevin Frayer*

1.1.3 Εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής Σιδήρου

Η μείωση των εκπομπών CO₂ στη χαλυβουργία οφείλει να αντιμετωπιστεί σε παγκόσμιο επίπεδο. Για να επιτευχθούν σημαντικές μειώσεις CO₂ θα χρειαστεί να δημιουργηθούν ιδιαίτερες καινοτομίες. Για να επέλθει δραστική μείωση οι συνολικές εκπομπές CO₂ από την παραγωγή χάλυβα, η ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών συνεπώς είναι ζωτικής σημασίας. Σήμερα, ένας μεγάλος

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

αριθμός υποσχόμενων πρωτοποριακών τεχνολογικών έργων, που βρίσκονται είτε στο αρχικό στάδιο της έρευνας είτε σε πιλοτική φάση, είναι σε εξέλιξη σε διάφορα μέρη του κόσμου. Αν και οι στόχοι τους είναι παρόμοιοι, οι προσεγγίσεις διαφέρουν και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Χρήση Υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου: Αποφεύγει τον άνθρακα και χρησιμοποιεί υδρογόνο για την αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος, αποτρέποντας έτσι τη δημιουργία CO₂, και παράγοντας αντ' αυτού H₂O.
- Δέσμευση και Αποθήκευση Άνθρακα (CCS-Carbon Capture and Storage): Δημιουργεί μια καθαρή και συγκεντρωμένη ροή CO₂ που μπορεί να συλληφθεί και να αποθηκευτεί. Η διαδικασία περιλαμβάνει μετασκευή χαλύβδινων εγκαταστάσεων με τεχνολογία δέσμευσης και απαιτεί την ανάπτυξη δικτύων μεταφοράς και πρόσβασης σε χώρους αποθήκευσης.
- Δέσμευση και Χρήση Άνθρακα (CCU-Carbon Capture and Utilisation): Χρησιμοποιεί τα συστατικά των αερίων συμπαραγωγών από τις υπάρχουσες διεργασίες για την παραγωγή καυσίμων ή υλικού εισαγωγής για τη χημική βιομηχανία.
- Βιομάζα ως αναγωγικό μέσο: Μπορεί να αντικαταστήσει, εν μέρει, τον άνθρακα με βιομάζα, όπως αυτή του κάρβουνου.
- Ηλεκτρόλυση: Αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια.

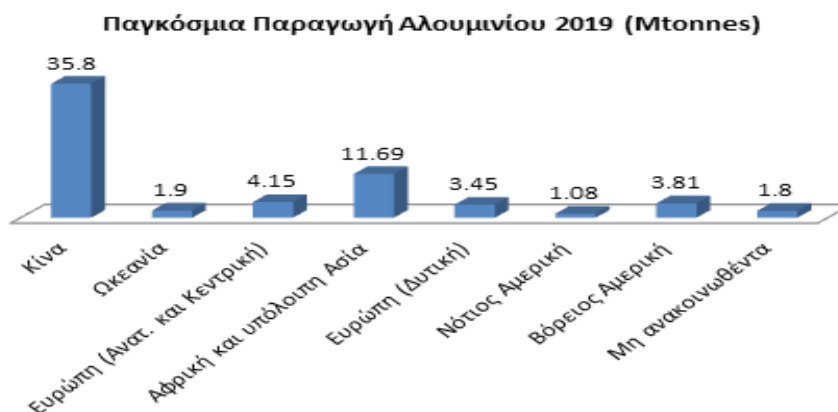
Όσον αφορά τις εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής χυτοσιδήρου και χάλυβα με σκοπό την μείωση των τοξικών εκπομπών greenhouse gases (GHGs), η χρήση ηλεκτρικών κλιβάνων συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος (AC και DC) είναι μία αξιόλογη λύση, χρησιμοποιώντας εκμεταλλεύσιμο ανακυκλώσιμο χάλυβα (Scrap). Από την άλλη πλευρά, η ποιότητα του χάλυβα δευτερογενούς παραγωγής δεν μπορεί να ελεγχθεί σωστά δεδομένου ότι εξαρτάται από τις προσμίξεις του scrap. Επειδή οι ηλεκτρικοί κλιβάνοι δε χρησιμοποιούν κωκ για τη παραγωγή ρευστού μετάλλου, τα παραγόμενα καπναέρια είναι μία συνθήκη που δεν αποφεύγεται και εξαρτάται αρκετά και από τη ποιότητά του χρησιμοποιούμενου scrap. Συνεπώς, έχοντας ως δεδομένο ότι είναι σε πολύ μικρότερη ποσότητα θα μπορούσαν να περιορισθούν και να αποθηκεύονται με χρήση φίλτρων (Carbon capture and storage, CCS). Με την τεχνολογία CCS, το 90% του CO₂ που εκπέμπεται συλλαμβάνεται και εμποδίζεται να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Αντ' αυτού, το CO συμπιέζεται με υψηλή πίεση και μετατρέπεται σε υγρό ώστε να αποθηκεύεται μόνιμα υπόγεια. Αν και αυτό φαίνεται θεωρητικά να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος πρόληψης των εκπομπών CO₂, θα μπορούσαν να υπάρξουν προβλήματα με την εύρεση ενός μεγάλου αποθηκευτικού μέσου για τις εκπομπές CO₂.

Η δεύτερη και πιο φιλική στο περιβάλλον εναλλακτική μέθοδος παραγωγής σιδήρου είναι η ηλεκτρόλυση (Ηλεκτροχημική αναγωγή οξειδίων του σιδήρου). Η ηλεκτρόλυση σιδήρου σε υδατικό διάλυμα μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρικής πίεσης με ικανοποιητικές αποδόσεις ρεύματος, ενώ παράλληλα παράγονται μηδαμινές ποσότητες καπναερίων. Η αντικατάσταση της τεχνικής BF (Blast Furnace) με μια μέθοδο ηλεκτρόλυσης μπορεί να αποτρέψει εκατομμύρια τόνους εκπομπών CO₂. Ωστόσο, αυτό το εγχείρημα βρίσκεται ακόμη στα προκαταρκτικά εργαστηριακά στάδια [4].

1.2 Μεταλλουργία Αλουμινίου

1.2.1 Εισαγωγή στη μεταλλουργία Αλουμινίου

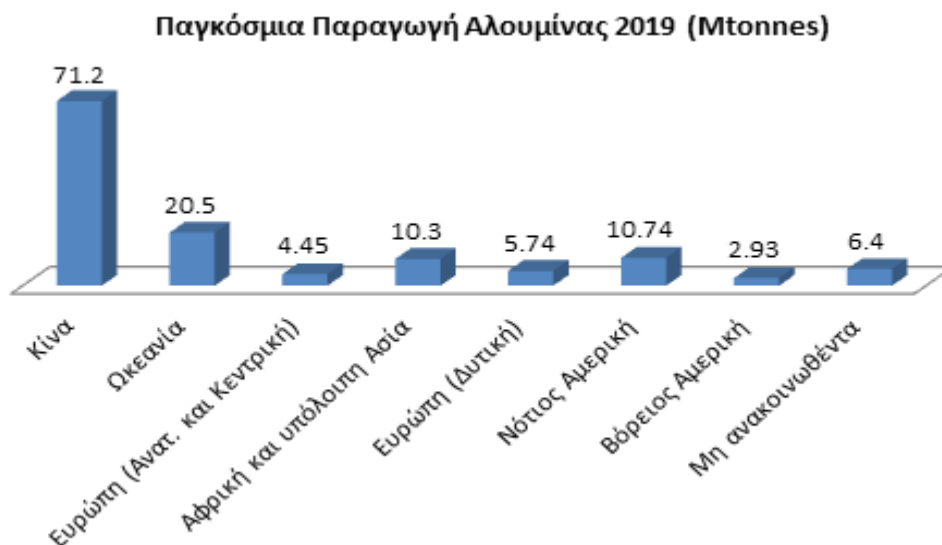
Το αλουμίνιο είναι ένα υλικό με παγκόσμια ετήσια παραγωγή περίπου 63,5 εκατομμυρίων τόνων το 2019 (σχήμα 1.7) [72]. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στο πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο στοιχείο.



Σχήμα 1.7. Παγκόσμια παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου το έτος 2019 σε εκατομμύρια τόνους συνολικού ύψους 63.7 Mtonnes. [72]

Το αλουμίνιο είναι συστατικό πολλών πετρωμάτων, μετάλλων και μεταλλευμάτων και πρέπει να εξαχθεί και να μετατραπεί σε μέταλλο μέσω ενός συνδυασμού χημικών και ηλεκτρολυτικών διεργασιών. Ο φυσιολογικός προκάτοχος του μεταλλικού αλουμινίου είναι το οξείδιο του αργιλίου (αλουμίνα- Al_2O_3). Πάνω από το 95% της αλουμίνας που παράγεται παγκοσμίως προέρχεται από βωξίτη μέσω της διεργασίας Bayer. Γίνεται επίσης περιορισμένη χρήση της μεθόδου VAMI και πυροσυσσωματωμάτων για εξαγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας στη Ρωσία και την Κίνα. Ο βωξίτης και ο νεφελίνης-σενίτης είναι οι κύριες πηγές πρώτων υλών. Τα κατάλοιπα που προκύπτουν κατά τη παραγωγή της μεταλλουργικής αλουμίνας είναι η ερυθρά ιλύς παραγόμενη από τη διεργασία Bayer και η λευκή ιλύς από εναλλακτικές διεργασίες.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Σχήμα 1.8. Παγκόσμια παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας το έτος 2019 σε εκατομμύρια τόνους συνολικού ύψους 132.3 Mtonnes. [72]

1.2.2 Ορυκτολογία Βωξίτη

Οι βωξίτες είναι ιζηματογενή πετρώματα τα οποία παράγονται επιτόπου από την χημική αποσάθρωση υπό τροπικές ή υποτροπικές συνθήκες αργιλοπυριτικών ορυκτών. Ένας από τους παράγοντες λοιπόν που επηρεάζουν τη σύνθεση των καταλοίπων βωξίτη είναι ο τύπος του μεταλλεύματος. Τα μεταλλεύματα βωξίτη μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες με βάση τη λιθολογία ξενιστή-πετρώματος. Πρόκειται για τους λατεριτικούς βωξίτες (88%), τους καρστικούς βωξίτες (11,5%) και τους βωξίτες τύπου Tikhvin (0,5%). Οι εναποθέσεις βωξίτη που βρίσκονται σε ανθρακικά ταξινομούνται ως καρστικοί. Οι εναποθέσεις βωξίτη που βρίσκονται σε πετρώματα αργιλοπυριτικών μπορούν να υποδιαιρεθούν περαιτέρω σε λατεριτικούς βωξίτες και βωξίτες Tikhvin [32]. Τα κύρια ορυκτά μεταλλεύματος αλουμινίου στον τροπικό βωξίτη υπάρχουν ως διάφορες μορφές ένυδρων οξειδίων αργιλίου το γιββσίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, επίσης γνωστό ως υδροργιλίτης ή τριένυδρος) και βοεμίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, επίσης γνωστό ως μονοένυδρος). Ο γιββσίτης υπάρχει ως η γάμμα μορφή του υδροξειδίου του αργιλίου, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ και ο βοεμίτης είναι η γάμμα μορφή υδροξειδίου του οξειδίου αργιλίου, $\gamma\text{-AlOOH}$. Το διάσπορο, η άλφα μορφή του υδροξειδίου του αργιλίου, $\alpha\text{-AlOOH}$, απαιτεί πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης καθώς και συμπυκνωμένα καυστικά διαλύματα για την διεργασία του. Οι βωξίτες ποικίλλουν στη χημική τους σύσταση, όπως φαίνεται και στο πίνακα 1.1, ανάλογα με τη γεωλογία των εναποθέσεων και τη γεωγραφική τους θέση [7].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Πίνακας 1.1. Τυπική σύσταση Τροπικού Βωξίτη [7].

Συστατικά	Κατά Βάρος %
Al ₂ O ₃	30-60
Fe ₂ O ₃	1-30
SiO ₂	0.5-10
TiO ₂	0.5-10
Οργανικός Άνθρακας (C)	0.02-0.40
P ₂ O ₅	0.02-1.0
CaO	0.1-2.0
V ₂ O ₅	0.01-0.10
ZnO	0.002-0.10
Ga ₂ O ₃	0.004-0.013
Cr ₂ O ₃	0.003-0.30
S	0.02-0.10
F	0.01-0.10
Hg	50-1,000 (ppb)

Για το χρώμα του βωξίτη, κυρίως υπεύθυνα είναι τα οξειδία του σιδήρου. Το κόκκινο υποδηλώνει την παρουσία αιματίτη (Fe₂O₃) ενώ το κίτρινο δείχνει αργιλούχο γκαιτίτη ((Fe, Al)₂O₃ * H₂O). Ο αιματίτης υπάρχει ως η άλφα μορφή του οξειδίου του σιδήρου (α-Fe₂O₃) και ο αργιλούχος γκαιτίτης υπάρχει ως η άλφα μορφή του γκαιτίτη (α- (Fe, Al) OOH). Οι περισσότεροι βωξίτες περιέχουν ένα μείγμα από τα δύο μέταλλα σιδήρου. Μαζί με τον αιματίτη και τον γκαιτίτη, ορισμένοι βωξίτες μπορεί να περιέχουν ίχνη μαγνητίτη (Fe₃O₄). Τα μέταλλα τιτανίου εμφανίζονται ως δύο απλά οξειδία, ο ανατάσης και το ρουτίλιο (TiO₂). Το γάλλιο και ο ψευδάργυρος υπάρχουν, σε κάποιο βαθμό, σε όλους τους βωξίτες [7][9]. Η ύπαρξη όλων αυτών των μετάλλων κάνει ακόμα πιο σημαντική την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος για την παραγωγή σημαντικών βιομηχανικών μετάλλων, όπως το Fe και το Ti με τους πλέον φιλικά προς το περιβάλλον τρόπο εξαγωγής τους για το περιβάλλον, όπως είναι η ηλεκτροχημική εξαγωγή του σιδήρου. Η ύπαρξη υπολειμμάτων Sc είναι ακόμα ένα θετικό για τη μελλοντική αλλά και πιο πρόσφατη αξιοποίηση της ερυθράς ιλύς. Για το λόγο αυτό τα προαναφερόμενα μέταλλα προϋποθέτουν ικανοποιητική επένδυση πόρων και χρόνου για την ανάπτυξη οικονομικά προσιτών βιομηχανικών τρόπων, με ήδη κάποιες μεγάλες βιομηχανίες να επενδύουν αρκετά στο τμήμα R&D. Το σκάνδιο είναι το πιο πολύτιμο στοιχείο μεταξύ των REEs που υπάρχουν στα υπολείμματα βωξίτη. Αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 95% της οικονομικής αξίας των REEs στα υπολείμματα βωξίτη [32].

Η επίδραση της ορυκτολογίας στη μέθοδο Bayer παρατηρείται σε τρεις περιοχές: επιλεκτική εκχύλιση των διαλυτών και αδιάλυτων ορυκτών που υπάρχουν στον βωξίτη. Καθίζηση των επιθυμητών (τριένυδρων) και ανεπιθύμητων ειδών καθ' όλη τη διεργασία Bayer, και συγκεκριμενοποίηση των προδιαγραφών για την παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας. Εκτός από

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

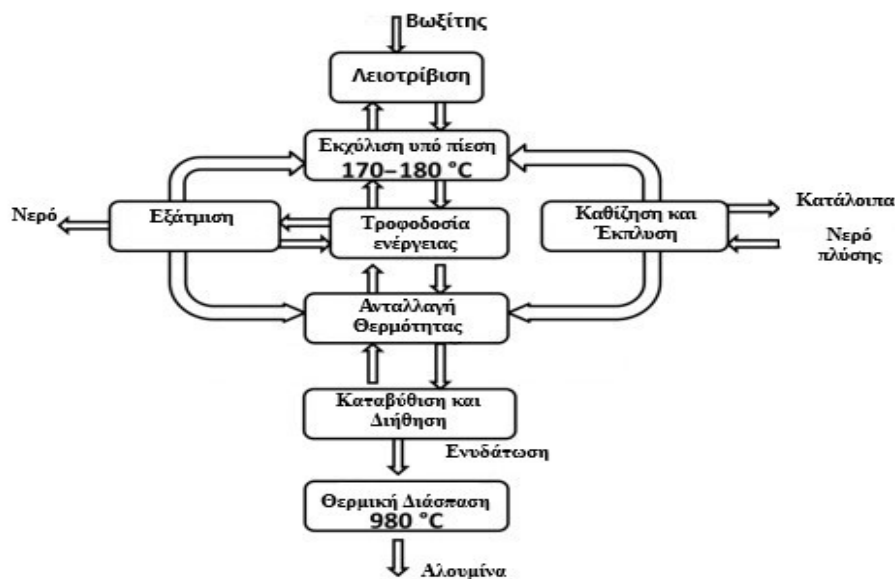
τις περιεχόμενες φάσεις αργιλούχων ορυκτών στον βωξίτη, κατά τη διεργασία Bayer πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψιν οι αδρανείς φάσεις που περνάνε στα υπολείμματα της διεργασίας (ερυθρά ιλύς). Αυτά τα υπολείμματα πρέπει να απορρίπτονται με ασφάλεια με ελάχιστη παγίδευση καυστικών καθώς και ενεργών / διαλυτών ειδών που μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα της αλουμίνας, να καταλήξουν σαν ανεπιθύμητα ιζήματα ή, τελικά, να απορριφθούν στα υπόλοιπα βωξιτικά κατάλοιπα. Η σύνθεση του τροπικού βωξίτη συνδέεται γενικά με τέσσερα κύρια στοιχεία (Al, Si, Fe και Ti) (Πίνακα 1.1) χωρισμένης σε οκτώ φάσεις ορυκτών (Πίνακας 1.2). Αυτές οι φάσεις ορυκτών είναι είτε ενεργές (καυστικές διαλυτές) είτε αδρανείς (καυστικές αδιάλυτες) υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας εκχύλισης (Low temperature digestion – LTD) (100-150°C). Ωστόσο, υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας εκχύλισης (High Temperature Digestion) (235-260°C), όλες αυτές οι φάσεις, εκτός από το ρουτίλιο, μπορούν να ενεργοποιηθούν σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον [7].

Πίνακας 1.2. Ορυκτολογική σύσταση Τροπικού Βωξίτη [7].

Στοιχεία	Ορυκτολογικές φάσεις	Χημική σύσταση
Al	Γιββσίτης	Al(OH) ₃ ή Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
	Βαιμίτης	AlOOH ή Al ₂ O ₃ ·H ₂ O
Si	Χαλαζίας	SiO ₂
	Καολινίτης/Αλλουσίτης	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ή Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O
Fe	Αιματίτης	Fe ₂ O ₃
	Αλουμινούχος Γκαϊτίτης	(Fe,Al)OOH ή (Fe, Al) ₂ O ₃ ·H ₂ O
Ti	Ανατάσης	TiO ₂
	Ρουτίλιο	TiO ₂

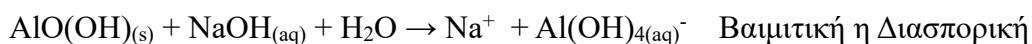
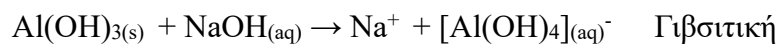
1.2.3 Μέθοδος Bayer

Ο Karl Bayer ανέπτυξε τη διαδικασία Bayer, με βάση τη σχετικά υψηλή διαλυτότητα των ορυκτών οξειδίων αλουμινίου σε ένα καυστικό διάλυμα. Κατά τη βιομηχανική εξαγωγή αλουμίνης, η ορυκτολογία του βωξίτη επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας επηρεάζοντας τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν καθ' όλη τη διάρκεια της μεθόδου Bayer. Η κυκλική διεργασία που λαμβάνει χώρα μετά την θραύση και λειοτριβήση (grinding) του βωξίτη περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: εκχύλιση υπό πίεση και υψηλής θερμοκρασίας (digestion), καθίζηση και έκπλυση (clarification), καταβύθιση και διήθηση (precipitation) και θερμική διάσπαση (calcination) [10].

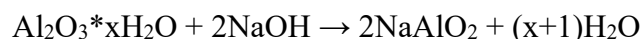


Σχήμα 1.9. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer για παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνης. [75]

Η αλουμίνη εκχυλίζεται από μεταλλεύματα βωξίτη σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, υπό πίεση (3,5 MPa) σε υψηλή θερμοκρασία (140-300 ° C), σε εναλλάκτες θερμότητας (εκχύλιση υπό πίεση), όπως αναφέρουν οι ακόλουθες αντιδράσεις:

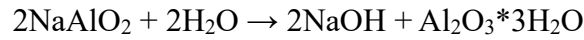


Η συγκεκριμένη συγκέντρωση υδροξειδίου του νατρίου καθώς και η θερμοκρασία και η πίεση της λειτουργίας βελτιστοποιούνται ανάλογα με τη φύση του μεταλλεύματος βωξίτη, ιδίως οι αντίστοιχες αναλογίες των διαφόρων μορφών αλουμίνης (α, β ή γ). Αυτό το πρώτο στάδιο της διαδικασίας Bayer μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση:

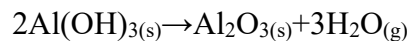


«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο, οι συνθήκες προσαρμόζονται έτσι ώστε η αντίδραση να αντιστραφεί. Αυτό αναφέρεται ως το στάδιο αποσύνθεσης:

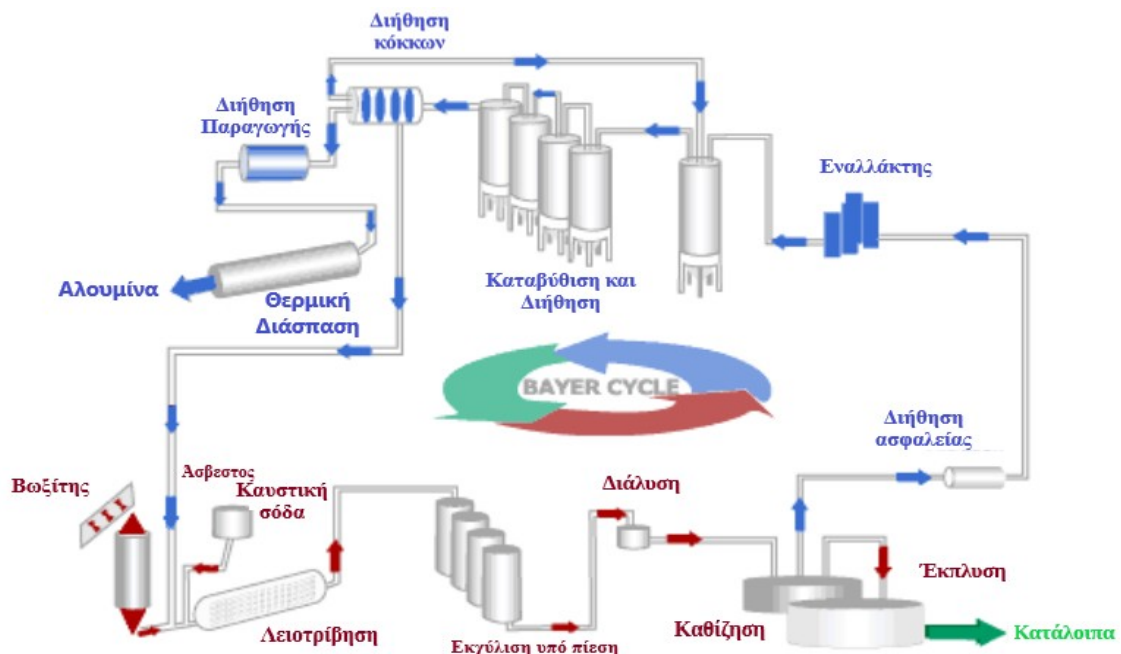


Ο παραγόμενος πολφός περιέχει διαλυμένο αργλικό νάτριο και ένα στερεό υπόλειμμα που ονομάζεται ερυθρά ιλύς, το οποίο απομακρύνεται σε συλλέκτες πολφού εκχύλισης (στάδιο καθίζησης και έκπλυσης). Το διάλυμα αργιλίου στη συνέχεια εμπλουτίζεται με γιββσίτη (τριένυδρη αλουμίνα) στους 60 ° C για να επιταχυνθεί η καταβύθιση του (στάδιο καταβύθισης -precipitation). Τελικά το ίζημα απομακρύνεται από το διάλυμα και πυρώνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1100 °C για τη θερμική του διάσπαση με αποτέλεσμα την αντίδραση:



που οδηγεί στην παραγωγή κονιοποιημένης, μεταλλουργικής αλουμίνας υψηλής ποιότητας (στάδιο θερμικής διάσπασης) [8-9][60]. Η θερμική διάσπαση πραγματοποιείται σε δύο στάδια με το μεγαλύτερο μέρος του κρυσταλλικού νερού να αφαιρείται σε θερμοκρασίες 400-600 ° C. Αυτό παράγει αλουμίνα στην πιο χημικώς ενεργή μορφή γ, η οποία με περαιτέρω θέρμανση σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200 °C μετατρέπεται, εν μέρει ή πλήρως, σε σχετικά αδρανή α-αλουμίνα [3][60].

Η συγκέντρωση και η μορφολογία των περιεχόμενων σε αργίλιο ορυκτών, καθώς και άλλων ακαθαρσιών με ποικίλες διαλυτότητες στην καυστική σόδα, είναι κρίσιμα για την ομαλή λειτουργία της εκχύλισης της αλουμίνας, της καθαρότητας του τελικού προϊόντος, των απωλειών καυστικής σόδας και της κατανάλωσης ενέργειας, τα οποία διέπουν και το συνολικό κόστος παραγωγής [7][10].



Σχήμα 1.10. Σχηματική αναπαράσταση της κυκλικής διεργασίας της μεθόδου Bayer για παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας. [10]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Τα λεπτά σωματίδια που αφήνονται παγιδευμένα στα φίλτρα ξεπλένονται για να ανακτήσουν την περιεχόμενη σε αυτά αλουμίνα και καυστική σόδα που μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν. Ένας τυπικός κύκλος διεργασίας Bayer παράγει 1 έως 2,5 φορές περισσότερα κατάλοιπα βωξίτη από την παραγόμενη αλουμίνα, με μέσο όρο 1,75 τόνους καταλοίπων βωξίτη ανά τόνο αλουμίνας [11]. Για τη παραγωγή 1 Kg Al_2O_3 απαιτούνται περίπου 16MJ. Η παγκόσμια εμβέλεια είναι 7,4 - 32,6MJ / Kg. Συνεπώς, οι διαφορές στην ποιότητα του βωξίτη, το σχεδιασμό της μονάδας και το μέγεθος των εγκαταστάσεων είναι οι λόγοι για αυτές τις μεγάλες διακυμάνσεις. Ακόμη και με τα υπάρχοντα εργοστάσια, μπορούν να γίνουν μεγάλες βελτιώσεις στη χρήση ενέργειας [9]. Τα κύρια συστατικά της ερυθράς ιλύος είναι ένα μείγμα στερεών μεταλλικών οξειδίων που δεν αντέδρασαν (Πίνακας 1.3). Το τελικό παραπροϊόν της διεργασίας Bayer (ερυθρά ιλύς) είναι αρκετά αλκαλικό λόγω εναπομείναντος NaOH με pH από 12-13.5 με τους τρόπους απόθεσης να διαφέρουν από βιομηχανία σε βιομηχανία για περιβαλλοντικούς αλλά και οικονομικούς λόγους.

1.2.4 Ερυθρά ιλύς

Τα παραγόμενα βωξιτικά κατάλοιπα της διεργασίας Bayer αποτελούνται από ένα ευρύ φάσμα ιχνοστοιχείων, ιδιαίτερα μεταλλικά οξείδια όπως αυτά του αρσενικού, του βηρυλλίου, του καδμίου, του χρωμίου, του χαλκού, του γαλλίου, του μολύβδου, του μαγγανίου, του υδραργύρου, του νικελίου, του καλίου, του θορίου, του ουρανίου, του βαναδίου, του ψευδαργύρου, καθώς και μια ευρεία γκάμα στοιχείων σπάνιων γαιών, σύμφωνα με τη χημική σύνθεση του αρχικού μεταλλεύματος βωξίτη. Μερικά από τα στοιχεία παραμένουν αδιάλυτα και έτσι απομακρύνονται στα υπολείμματα βωξίτη, ενώ μερικά είναι διαλυτά στη διαδικασία Bayer και είτε συσσωρεύονται στο διάλυμα, είτε καθιζάνουν μαζί με το υδροξείδιο του αργιλίου. Αν και η ερυθρά ιλύ ταξινομείται ως μη επικίνδυνο απόβλητο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων της, η υψηλή αλκαλικότητά της και οι μεγάλες παραγόμενες ποσότητές της, καθιστούν την απόθεσή της σημαντικό πρόβλημα [8]. Επί του παρόντος, υπάρχουν πάνω από 80 μονάδες αλουμίνας σε όλο τον κόσμο που παράγουν μεταλλουργική αλουμίνα από μεταλλεύματα βωξίτη. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας το 2017 και 2019 ήταν περίπου 130 εκατομμύρια τόνοι (σχήμα 1.8) και η εκτιμώμενη παραγωγή υπολειμμάτων ερυθράς ιλύς ήταν 182 εκατομμύρια τόνοι. Ανάλογα με το μέγεθος της εγκατάστασης η διαφορά αυτή μπορεί να διαφέρει από 0,3 έως και 2,5 τόνους καταλοίπων ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνας, αν και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 τόνων υπολειμμάτων ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνας. Καθώς η παγκόσμια ζήτηση για μεταλλικό αλουμινίου αυξάνεται, το ίδιο αυξάνεται και η ζήτηση για αλουμίνα και, κατά συνέπεια, η παραγωγή των καταλοίπων της.

Ενώ η ερυθρά ιλύ είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, περιέχει επίσης μία ποικιλία μετάλλων που έχουν ιδιαίτερη οικονομική αξία. Τα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να περιέχουν έως και 64% οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), 43% οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και 24% διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2).

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Εικόνα 1.2. Περιοχή απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων στην Αυστραλία.
[70]

Οι τρέχουσες εκτιμήσεις των παγκόσμιων αποθεμάτων βωξίτη είναι περίπου 30 δισεκατομμύρια τόνοι με ενδείξεις ότι τα μη αποδεδειγμένα αποθέματα είναι πολύ υψηλότερα. Η εξόρυξή τους γίνεται σε χώρες όπως η Αυστραλία, η Βραζιλία, η Κίνα, η Γκάνα, η Ελλάδα, η Γουινέα, η Γουιάνα, η Ουγγαρία, η Ινδία, η Ινδονησία, η Τζαμάικα, η Σιέρα Λεόνε [1].

1.2.5 Ιδιότητες Καταλοίπων Βωξίτη

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των καταλοίπων βωξίτη καθορίζονται από τη φύση του βωξίτη και την επίδραση της διεργασίας Bayer. Η τεχνολογία και οι διαδικασίες λειτουργίας σε μεμονωμένες εγκαταστάσεις επηρεάζουν την περιεκτικότητα σε νερό και την τιμή pH του υλικού που απορρίπτεται - δύο βασικοί παράγοντες στη διαχείριση καταλοίπων βωξίτη. Η ανάπτυξη τεχνολογικών εφαρμογών για την επεξεργασία υπολειμμάτων βωξίτη θα μπορούσε να αλλάξει το υλικό που απορρίπτεται, επιτρέποντας μακροπρόθεσμα διαφορετικές επιλογές αποθήκευσης, αποκατάστασης και επαναχρησιμοποίησης.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Εικόνα 1.3. Αποξηραμένα βωξιτικά κατάλοιπα για ερευνητική χρήση κυρίως. [10]

Μια τυπική χημική σύσταση καταλοίπων βωξίτη φαίνεται στον Πίνακα 1.3 και μια τυπική ορυκτολογική σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.3. Τυπική Σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη [1].

Συστατικά	Κατά Βάρος %
Al ₂ O ₃	10-22
Fe ₂ O ₃	20-45
SiO ₂	5-30
TiO ₂	4-20
CaO	0-14
Na ₂ O	2-8

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Πίνακας 1.4. Τυπική Ορυκτολογική Σύσταση Βωξιτικών Καταλοίπων [1].

Συστατικά	Κατά Βάρος %
Σοδαλίτης ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)	4 - 40
Goethite Γκαιτίτης (FeOOH)	10 - 30
Hematite Αιματίτης (Fe_2O_3)	10 - 30
Magnetite Μαγνητίτης (Fe_3O_4)	0 - 8
Πυριτία (SiO_2) κρυσταλλική και άμορφη	3 - 20
Αλουμινούχος Ασβέστης-Αλουμινούχα τσιμέντα ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2 - 20
Βαιμίτης (AlOOH)	0 - 20
Ρουτίλιο και Ανατάσης (TiO_2)	2 - 15
Μοσχοβίτης ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 - 15
Ασβεστίτης (CaCO_3)	2 - 20
Καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 - 5
Γιββσίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	0 - 5
Περοβσκίτης (CaTiO_3)	0 - 12
Κανκρινίτης ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{CaCO}_3$)	0 - 50
Διάσπορο (AlOOH)	0 - 5

1.2.6 Απόθεση και Αποθήκευση Βωξιτικών Καταλοίπων

Το πιο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στη μέθοδο Bayer είναι η απόθεση των καταλοίπων βωξίτη. Σήμερα η περιβαλλοντική ανησυχία είναι τόσο μεγάλη που είναι απίθανο να επιτραπεί σε οποιοδήποτε νέο εργοστάσιο να χρησιμοποιεί θαλάσσια απόθεση (seawater discharge) [9]. Ο τρόπος χειρισμού και αποθήκευσης των καταλοίπων βωξίτη καθορίζεται από παράγοντες όπως η ηλικία της μονάδας, η διαθεσιμότητα γης, η εγγύτητα με τη θάλασσα, η παρουσία τοπικών χαρακτηριστικών (όπως παλιά ορυχεία), το κλίμα και η φύση του υπολείμματος.

Ιστορικά, οι εγκαταστάσεις θα διέθεταν τα κατάλοιπα βωξίτη είτε στον ίδιο τον τόπο λειτουργίας είτε σε γειτονική γη (ξηρή στοίβαξη – dry stacking). Όπου δεν υπήρχαν κατάλληλες περιοχές, δημιουργήθηκαν χώροι εναπόθεσης κατάλληλα διαμορφωμένοι για τη στοίβαξη των καταλοίπων βωξίτη. Με την πάροδο του χρόνου, σημειώθηκαν σημαντικές βελτιώσεις στη διαχείριση, τον έλεγχο και την παρακολούθηση αυτών των περιοχών καταλοίπων, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος μόλυνσης εκτός του χώρου και να γίνει η αποκατάσταση ευκολότερη και πιο αποτελεσματική.



Εικόνα 1.4. Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων σε υδατικό περιβάλλον (lagooning), συχνά υπό τη χρήση υποστρώματος φίλτρου για την αποφυγή μόλυνσης υπόγειων υδάτων. Orissa, India. [10]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Εικόνα 1.5. Χωματερή όπου γίνεται ξηρή απόθεση (dry stacking) ερυθράς ιλύος. Ψεκάζεται τακτικά με νερό για να μην δημιουργούνται προβλήματα με εναιωρήματα σκονών στον αέρα. [74]

Τα υπολείμματα βωξίτη αποθηκεύονται σε χώρους διάθεσης που εκτείνονται συνήθως σε πολλά τετραγωνικά χιλιόμετρα και αυτό ενέχει σημαντικό κίνδυνο. Αυτός ο τύπος απόθεσης βοηθά επίσης στην αφυδάτωση καταλοίπων βωξίτη. Επί του παρόντος, η προτιμώμενη μέθοδος διάθεσης είναι η στοίβαξη (lagooning – dry stacking) καθώς έχει σταματήσει η θαλάσσια απόρριψη, επειδή η απόρριψη καταλοίπων βωξίτη στη θάλασσα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την θαλάσσια οικολογική ισορροπία. Η μακροχρόνια αποθήκευση καταλοίπων βωξίτη είναι ένα μείζον ζήτημα, καθώς οι χώροι διάθεσης καταλοίπων βωξίτη όχι μόνο καταλαμβάνουν τεράστιες εκτάσεις γης, οι οποίες διαφορετικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για γεωργία, αλλά και τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος εδάφους, του αέρα και των υπόγειων υδάτων [32].

1.2.7 Εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησης Ερυθράς ιλύος

Έχει γίνει σημαντική προσπάθεια για την εύρεση εφαρμογών αξιοποίησης καταλοίπων βωξίτη, αλλά ορισμένοι βασικοί παράγοντες επηρεάζουν τη σκοπιμότητα και τις οικονομικές παραμέτρους της υιοθέτησης αυτών. Η ταξινόμηση των εφαρμογών αυτών, ως επικίνδυνων ή μη επικίνδυνων είναι σημαντική για την επίδρασή τους στην οικονομία και τον πιθανό αποκλεισμό σε ορισμένες εφαρμο-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

γές. Εκτός από τη χημική σύνθεση, άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τη χρήση σε διάφορες εφαρμογές είναι το μέγεθος των σωματιδίων και η περιεκτικότητα αυτών σε υγρασία.

Μερικές από τις πιθανές εφαρμογές της ερυθράς ιλύος είναι η παραγωγή τσιμέντου, οδοποιία, παραγωγή τούβλου, βελτίωση εδάφους, υλικό κάλυψης υγειονομικής ταφής, πυρίμαχα στη χαλυβουργία, παραγωγή σιδήρου. Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου στα κατάλοιπα βωξίτη, έως και 60%, σήμαινε ότι αυτή ήταν μια περιοχή για να προσελκύσει πολλή δραστηριότητα και πειραματική εργασία, καθώς επίσης και η προσπάθεια εξαγωγής σπάνιων γαιών και άλλων μετάλλων.

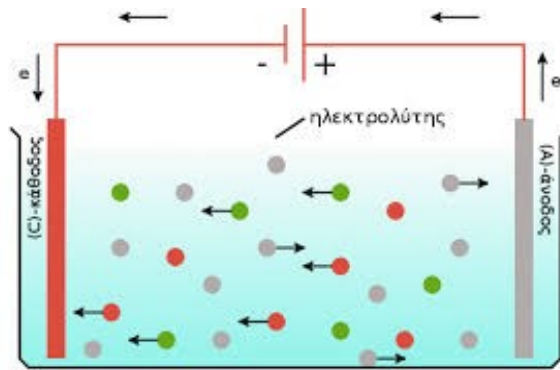
1.3 Εισαγωγή στην Ηλεκτροχημεία

1.3.1 Αρχές Ηλεκτρόλυσης

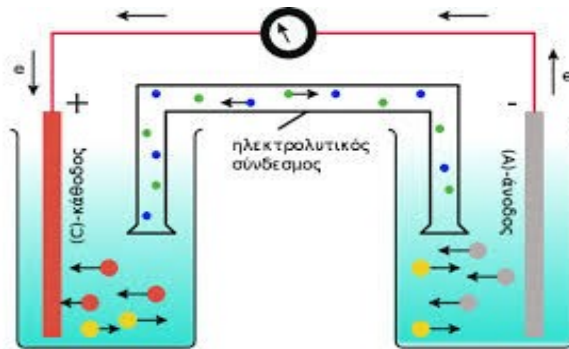
Η ηλεκτρόλυση είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία με επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται μέσω ενός ιοντικού διαλύματος, σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί εξαναγκάζονται μη αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πάνω στις επιφάνειες ηλεκτροδίων, και κατ' επέκταση σε μια χημική αλλαγή (ηλεκτρολυτικό κελί, σχήμα 1.11). Ενώ με δημιουργία φορτίου δύο διαφορετικών μεταλλικών επιφανειών που έρχονται σε επαφή με ηλεκτρολύτες χωρίς επιβολή ρεύματος σε ένα κελί, δημιουργούνται αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (γαλβανικό κελί, σχήμα 1.12). Η χημική αλλαγή είναι εκείνη στην οποία η ουσία χάνει ή αποκτά ένα ηλεκτρόνιο (οξειδωση ή αναγωγή) [2]. Σε βιομηχανική κλίμακα, σκοπός είναι το προϊόν να έχει οικονομική αξία μεγαλύτερη από το άθροισμα του κόστους των πρώτων υλών, της ενέργειας, της διεργασίας και του κεφαλαίου εν συντομία, για να αποκομίσει κέρδος [48].

Τα κύρια στοιχεία που απαιτούνται για την επίτευξη της ηλεκτρόλυσης είναι (i) ο ηλεκτρολύτης (θετικά και αρνητικά ιόντα εν κινήσει), (ii) ηλεκτρονικά αγωγία στερεά ή υγρά, ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), (iii) μια εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος και (iv) μια εφαρμοζόμενη τάση (ηλεκτρικό δυναμικό που εφαρμόζεται κατάλληλα στα ηλεκτρόδια). Για να είναι χρήσιμο σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το σύστημα διαλύτη / ηλεκτρολύτη πρέπει να έχει επαρκώς χαμηλή αντίσταση (υψηλή αγωγιμότητα) για το προβλεπόμενο ηλεκτροχημικό πείραμα[19]. Τα ιόντα είναι οι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος στον ηλεκτρολύτη. Τα τυπικά υλικά ηλεκτροδίων περιλαμβάνουν στερεά μέταλλα (π.χ. Pt, Au, Ni, Fe (steel), Cu), υγρά μέταλλα (Hg, αμάλγαμα), άνθρακα (γραφίτης) και ημιαγωγούς (οξείδιο ιωδίου κασσίτερος οξείδιο, Si), καθώς επιλέγονται βάση τις συμπεριφορές τους ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη και την ηλεκτροχημική διεργασία (αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, παθητικοποίηση ηλεκτροδίων, κλπ). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες είναι υγρά διαλύματα που περιέχουν ιοντικά στοιχεία, όπως, H^+ , Na^+ , Cl^- , είτε σε νερό είτε σε μη υδατικό διαλύτη. Η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για τη δημιουργία ή εκφόρτιση των ιόντων στα ηλεκτρόδια σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, όπου το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται από ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα. Κάθε ηλεκτρόδιο προσελκύει ιόντα που έχουν το αντίθετο φορτίο. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) κινούνται προς την (αρνητική) κάθοδο παροχής ηλεκτρονίων, ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) κινούνται προς τη θετική άνοδο. Στα ηλεκτρόδια, τα ηλεκτρόνια απορροφώνται ή απελευθερώνονται από τα άτομα και τα ιόντα. Τα άτομα που κερδίζουν ή χάνουν ηλεκτρόνια για να γίνουν φορτισμένα ιόντα περνούν στον ηλεκτρολύτη ενώ τα ιόντα που κερδίζουν ή χάνουν ηλεκτρόνια για να γίνουν μη φορτισμένα άτομα και, συνήθως, διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη. Εάν η ουσία που πρόκειται να μετασχηματιστεί είναι το ηλεκτρόδιο, η αντίδραση είναι συχνά εκείνη στην οποία το ηλεκτρόδιο διαλύεται δίνοντας ηλεκτρόνια.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Σχήμα 1.11. Τυπική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού κελιού [77]



Σχήμα 1.12. Τυπική αναπαράσταση γαλβανικού κελιού [77]

Η βασική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι η ανταλλαγή ατόμων και ιόντων με την αφαίρεση ή προσθήκη ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης βρίσκονται σε διαφορετική φυσική κατάσταση από τα υλικά ηλεκτρολύτη ή ηλεκτροδίου που μπορούν συνήθως να αφαιρεθούν με φυσικούς τρόπους [2][53]. Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται εκτενώς σε μεταλλουργικές διεργασίες, όπως στην ηλεκτροανάκτηση (electrowinning) ή στον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό (ηλεκτροδιύλιση-electrorefining) μετάλλων από μεταλλεύματα ή ενώσεις και στην εναπόθεση μετάλλων από διάλυμα (ηλεκτρολυτική επικάλυψη – electroplating).

Η ηλεκτροανάκτηση (electrowinning) σιδήρου από αλκαλικό διάλυμα είναι μια πολύ ευνοϊκή διαδικασία με πολλά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή απόδοση ρεύματος, υψηλές πυκνότητες ρεύματος, καθαρότητα αποθέσεων με καλές μορφολογίες, σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, απλές διαδικασίες καθαρισμού προϊόντων και ευκολία αναγωγής της μεθόδου σε διαφορετικές κλίμακες (ερευνητική-βιομηχανική). Επιπλέον, τα παραγόμενα αέρια της διεργασίας είναι φιλικά προς το περιβάλλον, οξυγόνο και όχι CO₂. Συνεπώς, μπορεί να είναι μια ελκυστικά εναλλακτική προσέγγιση για την παραγωγή σιδήρου, ειδικά όταν υπάρχει υδροηλεκτρική ενέργεια, αποφεύγοντας τις εκπο-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

μπές CO₂ από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύσιμα ορυκτά [2][35]. Πρέπει να αναφερθεί ότι ορισμένα μέταλλα, ειδικά οι σπάνιες γαίες και ιδιαίτερα δραστικά μέταλλα, έχουν πολυσθενείς καταστάσεις με μικρή διαφορά στην ηλεκτροχημική σταθερότητα μεταξύ των καταστάσεων. Ως αποτέλεσμα, δύο ή περισσότερα ξεχωριστά είδη σθένους μπορεί να συνυπάρχουν στον ηλεκτρολύτη και αυτό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροδιύλισης, π.χ. μείωση της απόδοσης καθοδικού ρεύματος της ηλεκτροαπόθεσης. Τα θερμοδυναμικά δυναμικά για την ηλεκτροχημική αναγωγή είναι πολύ υψηλότερα από ό, τι για την ηλεκτροδιύλιση, αλλά το τελευταίο εφαρμόζεται μόνο σε περιορισμένες περιπτώσεις.

1.3.2 Ηλεκτροδιακές Διεργασίες – Ηλεκτροχημικά Κελιά και Ηλεκτροδιακές Αντιδράσεις

Τα ηλεκτροχημικά κελιά στα οποία ρέουν φαινομενικά ρεύματα ταξινομούνται είτε ως γαλβανικά είτε ως ηλεκτρολυτικά κελιά. Αυτά τα κελιά χρησιμοποιούνται συχνά για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα γαλβανικά στοιχεία εμπορικής σημασίας περιλαμβάνουν πρωτογενή (μη επαναφορτιζόμενα) κελιά, δευτερεύοντα (επαναφορτιζόμενα) κελιά και κελιά καυσίμων (fuel cells). Ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι εκείνο στο οποίο οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με την επιβολή εξωτερικής τάσης μεγαλύτερη από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του κελιού. Αυτά τα κελιά χρησιμοποιούνται συχνά για τη διεξαγωγή επιθυμητών χημικών αντιδράσεων με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας.

1.3.2.1 Πρότυπα Δυναμικά και Θερμοδυναμική των κελιών

Όταν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία τότε το δυναμικό του καθορίζεται από τον νόμο του Nernst. Η εξίσωση Nernst συνδέει το παραγόμενο δυναμικό ενός ηλεκτροχημικού κελιού με τα χημικά στοιχεία που εμπλέκονται στις ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις και με το πρότυπο δυναμικό E^o, και εκφράζεται από την εξίσωση:

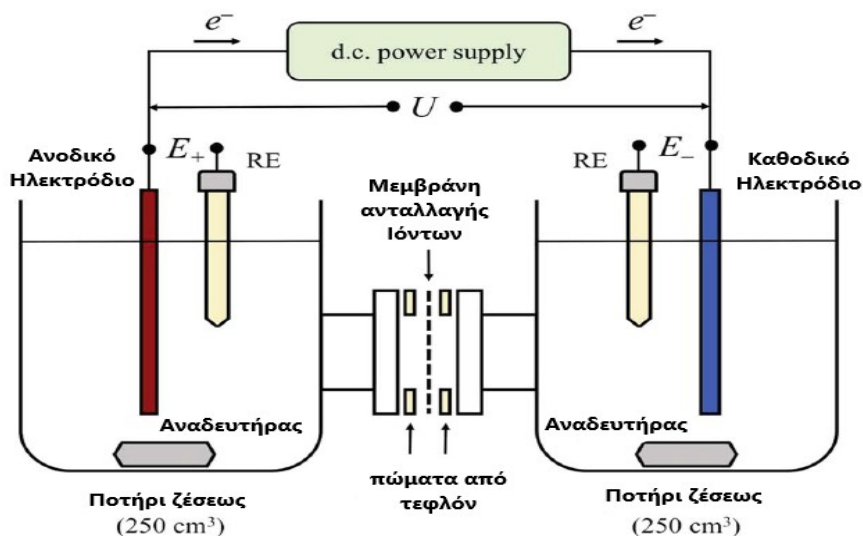
$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{C_o}{C_R}$$

Η παράμετρος n αναφέρεται στον αριθμό γραμμομορίων ηλεκτρονίων που μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος για την αντίδραση όπως γράφεται, λαμβάνοντας τους στοιχειομετρικούς συντελεστές ως τον αριθμό γραμμομορίων αντιδρώντων και προϊόντων. Προκειμένου να προσδιοριστεί το n, η συνολική αντίδραση του κελιού πρέπει να αναλυθεί στις διεργασίες που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια (ημι-αντιδράσεις)[48]. Πολλές ημι-αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνουν H⁺, OH⁻, ασθενή οξέα και βάσεις, έτσι ώστε το δυναμικό των ημι-αντιδράσεων να είναι συνάρτηση του pH. Ενώ αυτή η εξάρτηση είναι προβλέψιμη χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst, είναι συχνά άβολο να λαμβάνεται ρητά υπόψη η επίδραση του pH.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Εάν ένα σύστημα ακολουθεί την εξίσωση Nernst ή μια εξίσωση που προκύπτει από αυτήν, η αντίδραση του ηλεκτροδίου λέγεται συχνά ότι είναι θερμοδυναμικά ή ηλεκτροχημικά αναστρέψιμη (ή *nernstian*) [19] [51].

Τις περισσότερες φορές, οι αντιδράσεις που δημιουργούνται μόνο στο ένα ηλεκτρόδιο έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από το εξής σύστημα ηλεκτροδίων, το καθοδικό ηλεκτρόδιο (*working electrode - WE*), το ανοδικό ηλεκτρόδιο (*counter electrode - CE*) και ένα ηλεκτρόδιο γνωστού δυναμικού που προσεγγίζει την ιδανική μη πόλωση, όπως ένα SCE – κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλης (*saturated calomel electrode*) – ή με μια ομάδα ηλεκτροδίων υδραργύρου, που ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference electrode - RE*). Στην πραγματικότητα είναι ένας σχετικός ρυθμός του καθοδικού δυναμικού, καθώς η μέτρηση της απόλυτης τιμής ενός ηλεκτροδίου είναι σχεδόν αδύνατη. Ένα πρακτικό ηλεκτρόδιο αναφοράς θα πρέπει να παρασκευάζεται και να συντηρείται εύκολα, να είναι σχετικά φθινό, σταθερό με την πάροδο του χρόνου και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπό μεγάλη ποικιλία συνθηκών [48]. Συνήθως επιλέγεται να είναι ένα ηλεκτρόδιο που δεν παράγει ουσίες με ηλεκτρόλυση που θα φθάσουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και θα προκαλέσουν παρεμβολές εκεί. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι εγκιβωτισμένα σε μια γυάλινη κυλινδρική επιφάνεια μέσα στην οποία είναι ανάμεσα σε ένα πυροσυσσωματωμένο δίσκο, ώστε να είναι διαχωρισμένο από το καθοδικό ηλεκτρόδιο και τις παρεμβολές του ηλεκτρολύτη. Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου λειτουργίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς έχει υψηλή αντίσταση εισόδου, έτσι ώστε να λαμβάνεται ένα αμελητέο ρεύμα μέσω του ηλεκτροδίου αναφοράς. Κατά συνέπεια, το δυναμικό του θα παραμείνει σταθερό και ίσο με την τιμή ανοιχτού κυκλώματος [19].



Σχήμα 1.13. Τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού διαχωρισμένη σε δύο κελιά για πειραματική χρήση με επίπεδα παράλληλα ηλεκτρόδια. Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων ελέγχονται με ανάλογης χρήσης ηλεκτροδίου αναφοράς (SCE, SHE, QRE) όπως φαίνεται και στο σχήμα. [61]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Τέλος, 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 πολωμένο (non-polarized) ηλεκτρόδιο διατηρεί σταθερή την τιμή του δυναμικού του για οποιαδήποτε τιμή ρεύματος [70].

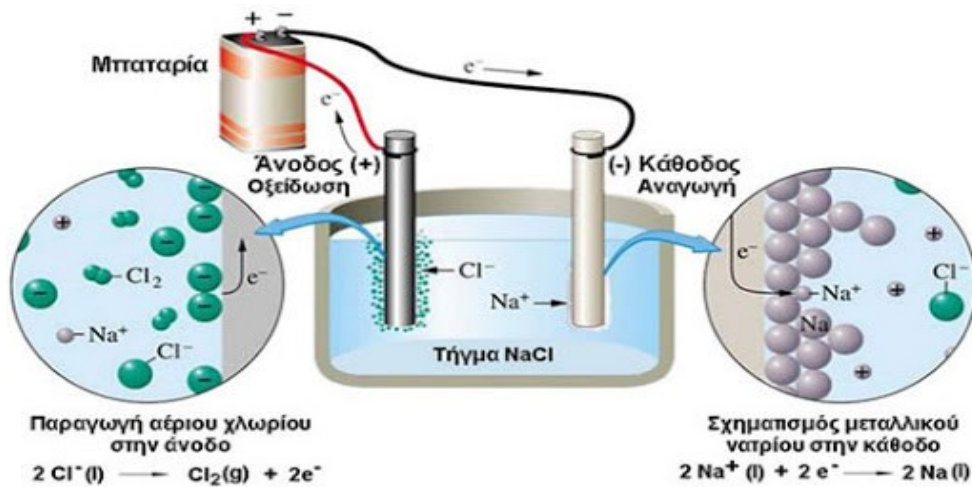
Λόγω της δυσκολίας εύρεσης ενός ηλεκτροδίου αναφοράς για έναν μη υδατικό διαλύτη που δεν μολύνει το δοκιμαστικό διάλυμα με ανεπιθύμητα είδη, χρησιμοποιείται συχνά ένα ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς (QRE). Αυτό είναι συνήθως ένα μεταλλικό σύρμα, Ag ή Pt, που χρησιμοποιείται σε πειράματα όπου ουσιαστικά δεν υπάρχει καμία αλλαγή του διαλύματος, το δυναμικό αυτού του καλωδίου, αν και άγνωστο, δεν θα αλλάξει κατά τη διάρκεια μιας σειράς μετρήσεων. Ένα QRE δεν είναι κατάλληλο σε πειράματα, όπως η ηλεκτρόλυση μεγάλου όγκου (bulk electrolysis?), όπου αλλαγές στη σύνθεση του πολφού μπορούν να προκαλέσουν ταυτόχρονες διακυμάνσεις στο δυναμικό του QRE [19]. Για αυτό το λόγο αποφεύγεται να χρησιμοποιούνται τέτοιου είδους ηλεκτρόδιο αναφοράς στις περισσότερες πειραματικές διεργασίες, γιατί αλλαγές στη σύσταση και στις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος είναι πολύ συχνές και απρόβλεπτες, με συνέπεια να μην είναι αντιπροσωπευτικές οι μετρήσεις.

1.3.2.2 Δυναμικά Ηλεκτροδίων

Όταν ένα κομμάτι μετάλλου βυθίζεται σε διάλυμα ηλεκτρολύτη, δημιουργείται διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος. Αυτό το φαινόμενο δεν είναι μοναδικό στο μέταλλο και στον ηλεκτρολύτη. Σε γενικές γραμμές κάθε φορά που έρχονται σε επαφή δύο ανόμοιες αγώγιμες φάσεις, αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό σε όλη τη διεπαφή.

Όταν μεμονωμένα άτομα συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν ένα στερεό, τα διάφορα επίπεδα ατομικής τροχιακής ενέργειας διευρύνονται και συγχωνεύονται, σχηματίζοντας γενικά ζώνες επιτρεπόμενων ενεργειακών επιπέδων [48]. Η ζώνη των επιπέδων που αντιστοιχεί στα μοριακά τροχιακά σύνδεσης σε ένα μικρό μόριο ονομάζεται ζώνη σθένους και συνήθως είναι πλήρως γεμάτη. Η ζώνη επιπέδων που αντιστοιχεί σε μη δεσμευτικά μοριακά τροχιακά ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η ζώνη είναι μερικώς γεμάτη σε ένα μέταλλο και είναι υπεύθυνη για την ηλεκτρική αγωγιμότητα του μετάλλου. Όταν έρχονται σε επαφή δύο ανόμοια μέταλλα, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το μέταλλο με το υψηλότερο επίπεδο Fermi στο μέταλλο με το χαμηλότερο επίπεδο Fermi. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων οδηγεί σε διαχωρισμό φορτίου και διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού πέρα από το όριο φάσης. Το αποτέλεσμα της διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού είναι να αυξήσει την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας του δεύτερου μετάλλου και να μειώσει την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας της πρώτης έως ότου τα επίπεδα Fermi έχουν ίδια ενεργειακά επίπεδα. Όταν τα επίπεδα Fermi είναι ίσα, τότε δε πραγματοποιείται περαιτέρω μεταφορά ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, η εγγενώς χαμηλότερη ενέργεια των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του δεύτερου μετάλλου αντισταθμίζεται ακριβώς από το ηλεκτρικό έργο που απαιτείται για τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από το πρώτο μέταλλο στο δεύτερο έναντι της διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Εικόνα 1.6. Αναπαράσταση ηλεκτροχημικής αναγωγής μεταλλικού Νατρίου από διάλυμα τετηγμένου χλωριούχου νατρίου. [79]



Εικόνα 1.7. Αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου Daniell. Το στοιχείο αποτελείται από δύο κελιά συνδεδεμένα με μία γέφυρα άλατος για τη μεταφορά ιόντων, καθώς παίρνονται τιμές δυναμικού από βολτόμετρο. [79]

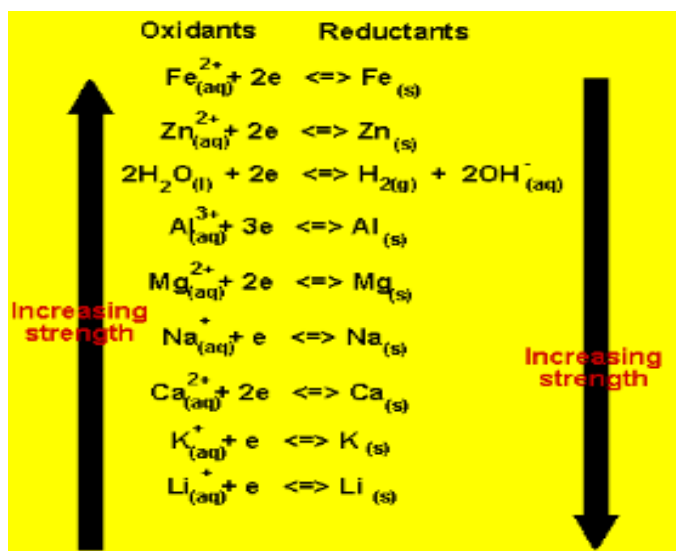
Μια παρόμοια διαδικασία συμβαίνει όταν ένα μέταλλο, ας πούμε ένα κομμάτι χαλκού, τοποθετείται σε ένα διάλυμα θειικού χαλκού όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.7. Μερικά από τα ιόντα χαλκού ενδέχεται να εναποτίθενται στο μέταλλο χαλκού, αποδεχόμενα ηλεκτρόνια από τη μεταλλική ταινία αγωγιμότητας και αφήνοντας το μέταλλο με ένα μικρό θετικό φορτίο και το διάλυμα με ένα μικρό

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

αρνητικό φορτίο. Με ένα πιο ενεργό μέταλλο, μπορεί να είναι το αντίστροφο: μερικά άτομα αφήνουν τη μεταλλική επιφάνεια ως ιόντα, δίνοντας στο μέταλλο ένα μικρό αρνητικό φορτίο και στο διάλυμα ένα μικρό θετικό φορτίο. Η κατεύθυνση της μεταφοράς φορτίου εξαρτάται από το μέταλλο, αλλά γενικά συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου και αναπτύσσεται μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος.

Από την άλλη πλευρά, σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, η ελάχιστη τάση (διαφορά στο δυναμικό ηλεκτροδίων) μεταξύ της ανόδου και της καθόδου του στοιχείου που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση, ονομάζεται δυναμικό αποσύνθεσης (decomposition potential). Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η αποσύνθεση του νερού σε οξυγόνο και αέριο υδρογόνο λόγω της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος. Η αντίδραση έχει πρότυπο δυναμικό $-1,23\text{V}$, που σημαίνει ότι ιδανικά απαιτεί πιθανή διαφορά $1,23$ βολτ για τη διάσπαση του νερού. Δηλαδή η θερμοδυναμική απαίτηση είναι $1,23\text{ V}$ (βλέπε πίνακες πρότυπων δυναμικών ημιστοιχείων στις [77] και [80]). Ωστόσο, στην πράξη χρειάζονται περισσότερα από αυτά για δύο λόγους :

- Υπέρταση – Υπερδυναμικό, η , (Overpotential). Απαιτείται επιπλέον τάση για την απομάκρυνση των αερίων από τα ηλεκτρόδια και εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου και από το ποσοστό προσρόφησης των φυσαλίδων στην επιφάνεια [56].
- Συνθήκες μη ισορροπίας. Για τη παραγωγή αερίων (H_2) με φυσιολογικό ρυθμό, χρειάζεται πάντα μεγαλύτερη τιμή τάσης από τη προβλεπόμενη, δεδομένου ότι μέσα στο κελί λαμβάνουν χώρα πολλές διαφορετικές αντιδράσεις ταυτόχρονα [56].



Εικόνα 1.8. Ηλεκτροχημικές σειρές τυπικών ημιστοιχείων-ημιαντιδράσεων. Για να είναι εφικτό να προβλεφθεί αν δύο αντιδρώντα μπορούν να πάρουν μέρος σε μία αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση πρέπει να γνωρίζουμε την ηλεκτροχημική τους σειρά. [51]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η σταθερά της ταχύτητας για μια ετερογενή αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού, σε αντίθεση με εκείνη για μια ομοιογενή αντίδραση, η οποία είναι μια σταθερά σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Το πρόσθετο δυναμικό (πέραν της θερμοδυναμικής απαίτησης της εξίσωσης Nernst) που απαιτείται για να οδηγήσει μια αντίδραση σε μία συγκεκριμένη ταχύτητα ονομάζεται υπερδυναμικό¹. Κυρίως, όταν το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μετακινείται από την τιμή ανοιχτού κυκλώματος προς πιο αρνητικά δυναμικά, η ουσία που θα αναχθεί πρώτα (υποθέτοντας ότι όλες οι πιθανές αντιδράσεις ηλεκτροδίων είναι αρκετά γρήγορες) είναι το οξειδωτικό μέσο στο ζευγάρι με το λιγότερο αρνητικό (ή το μεγαλύτερο θετικό) E° (Πρότυπο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου ή ενός ζευγαριού). Όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετακινείται από την τιμή μηδενικού ρεύματος προς πιο θετικά δυναμικά, η ουσία που θα οξειδωθεί πρώτα είναι η αναγωγική στο ζεύγος των λιγότερο θετικών (ή πιο αρνητικών) E°². Από την άλλη πλευρά, πρέπει να θυμόμαστε ότι αυτές οι προβλέψεις βασίζονται σε θερμοδυναμικές εκτιμήσεις και η αργή κινητική μπορεί να αποτρέψει την εμφάνιση μιας αντίδρασης με σημαντικό ρυθμό σε μια πιθανή περιοχή όπου το E° θα έδειχνε ότι η αντίδραση ήταν δυνατή [19].

Όπως προαναφέρθηκε, κάθε φορά που έρχονται σε επαφή δύο αγώγιμες φάσεις, δημιουργείται μια διαφορά μεταξύ ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των φάσεων [48]. Μια διαφορά στο ηλεκτρικό δυναμικό μπορεί να μετρηθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Συνήθως αυτό γίνεται με βολτόμετρο υψηλής αντίστασης. Αυτό το δυναμικό κελιού, είναι ένα μέτρο της διαθέσιμης ενέργειας για την κίνηση φορτίου εξωτερικά μεταξύ των ηλεκτροδίων. Είναι μια εκδήλωση των συλλεγόμενων διαφορών στο ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ όλων των διαφόρων φάσεων στο κελί. Η μετάβαση στο ηλεκτρικό δυναμικό κατά τη διέλευση από τη μία αγώγιμη φάση στην άλλη συνήθως συμβαίνει σχεδόν εξ ολοκλήρου στη διεπαφή. Η ευκρίνεια της μετάβασης υποδηλώνει ότι υπάρχει πολύ υψηλό ηλεκτρικό πεδίο στη διεπαφή και μπορεί κανείς να αναμένει την ύπαρξη επιπτώσεων στη συμπεριφορά των φορέων φόρτισης (ηλεκτρόνια ή ιόντα) στη διεπιφανειακή περιοχή. Επίσης, το μέγεθος της πιθανής διαφοράς σε μια διεπαφή επηρεάζει τις σχετικές ενέργειες των φορέων στις δύο φάσεις. (ως εκ τούτου ελέγχει την κατεύθυνση και το ρυθμό μεταφοράς φορτίου.) Οι τεχνικές όπου το E καθορίζεται ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζονται γενικά χρονοποτεντιομετρικές, ή γαλβανοστατικές τεχνικές, επειδή ένα μικρό σταθερό ρεύμα εφαρμόζεται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο [19]. Η πιο σημαντική απαίτηση για ανάκτηση του καθαρού μεταλλικού προϊόντος από σύνθετο ηλεκτρολύτη έκπλυσης είναι η επιλεκτικότητα της ηλεκτροαπόθεσης. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη βοήθεια ηλεκτρόλυσης (ηλεκτρόλυση ελεγχόμενου δυναμικού-PCIE), η οποία είναι ευρέως γνωστή στην ηλεκτροαναλυτική χημεία, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί πολύ σπάνια για την ανάκτηση μετάλλων σε βιομηχανική κλίμακα. Πρέπει να σημειωθεί ότι μία από τις θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ ρεύματος - δυναμικού ελεγχόμενων διεργασιών ηλεκτροδιάθεσης σχετίζονται με το γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι το μέτρο του ρυθμού ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Στις γαλβανοστατικές διεργασίες επιβάλλεται σταθερή ταχύτητα ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ανεξάρτητα από τις διεργασίες που συμβαίνουν. Το δυναμικό είναι η κινητήρια δύναμη μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας και καθορίζει ποια διαδικασία θα λάβει χώρα [27].

1 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 [70].

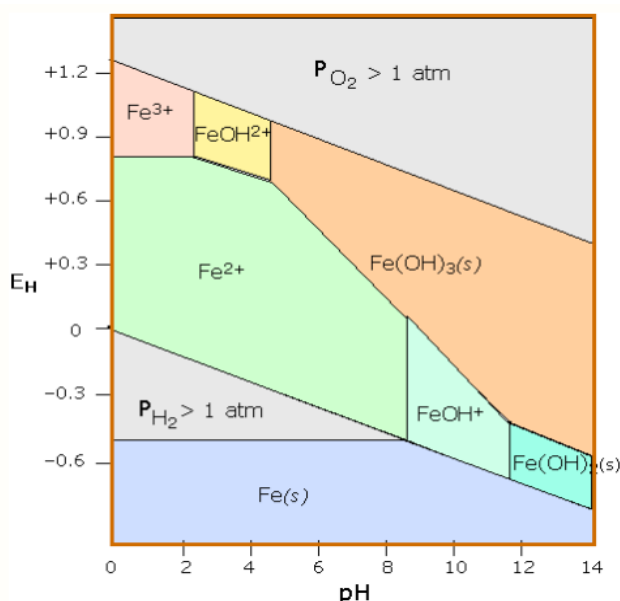
2 Εάν δύο ή περισσότερες ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις είναι δυνατές σε ορισμένα κελιά, οι αντιδράσεις με τη χαμηλότερη διαφορά δυναμικού ισορροπίας θα πραγματοποιηθούν πρώτα στα ηλεκτρόδια. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση με το πιο θετικό δυναμικό ισορροπίας θα πραγματοποιηθεί πρώτα στην κάθοδο (το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με το αρνητικό μέρος της τροφοδοσίας, στην οποία γίνεται η αναγωγή), και η αντίδραση με το πιο αρνητικό δυναμικό ισορροπίας στην άνοδο (το ηλεκτρόδιο συνδεδεμένο με το θετικό μέρος της τροφοδοσίας, στο οποίο συμβαίνει οξείδωση).

1.3.2.3 Μέτρηση των Δυναμικών Ηλεκτρολυτικών Κελιών

Ηλεκτροχημικές διεργασίες σε ένα ηλεκτροχημικό κελί θεωρούνται αντιστρεπτές εάν μια μικρή ποσότητα ρεύματος μπορεί να περάσει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς να επηρεάζεται αισθητά το μετρούμενο δυναμικό. Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, μια αυθόρμητη διεργασία σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση οδηγεί σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Έτσι αναμένεται θετικό δυναμικό όταν η αντίδραση του κελιού είναι αυθόρμητη [48].

Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής παρέχουν μια συστηματική μέτρηση για την τάση των διαφορετικών μορίων να ανάγονται. Ένα θετικό δυναμικό αναγωγής δείχνει μια θερμοδυναμικά ευνοϊκή αντίδραση σε σχέση με την αναγωγή ενός πρωτονίου σε υδρογόνο. Ένα δυναμικό αναγωγής μετρά την τάση ενός μορίου να ανάγεται με την πρόσληψη νέων ηλεκτρονίων. Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής μπορούν να είναι χρήσιμα στον προσδιορισμό της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης. Το δυναμικό αναγωγής ενός δεδομένου στοιχείου μπορεί να θεωρηθεί αρνητικό του δυναμικού οξείδωσης [51].

Τα δυναμικά αναγωγής είναι η ενέργεια μιας ημιαντίδρασης ανά ηλεκτρόνιο που μεταφέρεται. Έτσι, για μια δεδομένη αντίδραση, εάν αλλάξει η κινητήρια δύναμη (ελεύθερη ενέργεια), πχ με αλλαγή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, τροποποιείται επίσης το δυναμικό αναγωγής (αρχή Le chatelier). Το pH σχετίζεται με τη συγκέντρωση ιόντων πρωτονίων / υδροξειδίου στο διάλυμα, γι' αυτό μπορεί να τροποποιήσει την κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ιόντα πρωτονίων / υδροξειδίου, και συνεπώς και το δυναμικό αναγωγής.



Σχήμα 1.14. Διάγραμμα Pourbaix για το σίδηρο.[69]

Κάθε περιοχή ενός διαγράμματος Pourbaix όπως φαίνεται στο σχήμα 1.14 απεικονίζει το προτιμώμενο προϊόν και κάθε όριο απεικονίζει την ισορροπία μεταξύ αυτών των φάσεων. Αυτά τα όρια

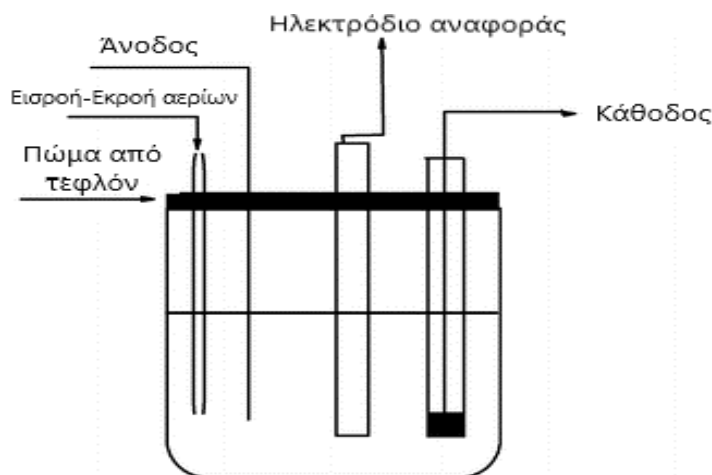
«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

είναι οι δυνατότητες αναγωγής της ημιαντίδρασης ως συνάρτηση του pH. Μερικά από αυτά έχουν αρνητική κλίση ενώ άλλα είναι επίπεδα. Οι επίπεδες γραμμές είναι ημιαντιδράσεις που δεν περιλαμβάνουν πρωτόνια ή ιόντα υδροξειδίου (π.χ. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ έχει δυναμικό $-0,6 \text{ V}$).

Δεδομένου ότι το δυναμικό αναγωγής μετρά την εγγενή τάση ενός είδους να αναχθεί, η σύγκριση του τυπικού δυναμικού αναγωγής για δύο διεργασίες μπορεί να είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό του τρόπου με τον οποίο θα προχωρήσει μια αντίδραση. Η κατεύθυνση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης εξαρτάται από τις σχετικές αντοχές των οξειδωτικών και των αναγωγικών μέσων σε ένα διάλυμα. Μια αρνητική τιμή του δυναμικού του κελιού δείχνει ένα περιβάλλον αναγωγής, ενώ μια θετική τιμή δείχνει περιβάλλον οξείδωσης [51].

1.3.3 Κατασκευή Ηλεκτρολυτικού Κελιού - Επίπεδη παράλληλη διάταξη

Σε πειράματα όπου οι αντιστάσεις ρεύματος μπορεί να είναι υψηλές (π.χ., σε ηλεκτρολυτικά ή γαλβανικά κελιά μεγάλης κλίμακας ή σε πειράματα που περιλαμβάνουν μη υδατικά διαλύματα με χαμηλή αγωγιμότητα), προτιμάται κελί τριών ηλεκτροδίων (σχήματα 1.13 και 1.15). Σε αυτήν τη διάταξη, το ρεύμα περνά μεταξύ του καθοδικού ηλεκτροδίου και του ανοδικού ηλεκτροδίου (ή βοηθητικού) ηλεκτροδίου. Για βοηθητικά στερεά ηλεκτρόδια, συνήθως χρησιμοποιούνται ισχυρά αντιδιαβρωτικά μέταλλα ανάλογα με το pH του ηλεκτρολύτη (δημιουργία στρώματος παθητικοποίησης), καθώς οι ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες δεν επηρεάζουν τη συμπεριφορά του καθοδικού ηλεκτροδίου.



Σχήμα 1.15. Τυπική διάταξη τριών παράλληλων επίπεδων ηλεκτροδίων σε σειρά (WE-CE-RE). [78]

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Μεταξύ πολλών πιθανών διατάξεων ηλεκτροδίων και κελιών, η κάθετη, παράλληλη διάταξη σε σειρά παραμένει η πιο κοινή επιλογή γεωμετρίας ηλεκτροδίων στην εφαρμοσμένη ηλεκτροχημεία και ηλεκτροχημική μηχανική. Αυτό εκτιμάται εύκολα καθώς τα παράλληλα ηλεκτρόδια απολαμβάνουν βασικά πλεονεκτήματα όπως:

- Η διαθεσιμότητα ποικίλων μορφών ηλεκτροδίων
- Η διαφοροποίηση των πιθανών υλικών ηλεκτροδίων
- Σχετικά ομοιόμορφα δυναμικά και κατανομή ρεύματος
- Δυνατότητα επέκτασης, από την εργαστηριακή χρήση από πιλοτική κλίμακα έως βιομηχανική
- Ευελιξία της αρχιτεκτονικής του κελιού, π.χ., μη χωρισμένα ή διαμερισμένα κελιά με μεμβράνη,
- Καλά καθορισμένη ροή ρευστού και μεταφορά μάζας σε ορθογώνιο κανάλι ροής,
- Η κλιμάκωση της διαδικασίας είναι δυνατή αυξάνοντας την περιοχή του ηλεκτροδίου ή τον αριθμό των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 1.9. Πειραματική διάταξη κελιού με παράλληλα επίπεδα ηλεκτρόδια σε σειρά (CE-WE-CE vs RE).

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η ευελιξία που προσφέρουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, καθώς και η ευκολία στη συναρμολόγηση και στις ηλεκτρικές συνδέσεις καθιστούν την επίπεδη παράλληλη διάταξη τη προτιμώμενη επιλογή για πολλές εφαρμογές είτε σε δοχεία ζέσεως με εφαρμογή συνεχόμενης ανάδευσης είτε σε αναδεύσιμη δεξαμενή. Μία τέτοια διάταξη φαίνεται στην εικόνα 1.9. Το συγκεκριμένο κελί χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές διεργασίες της παρούσας διπλωματικής εργασίας και όπως διαπιστώθηκε είναι αρκετά εύκολη η κατασκευή και η κατάλληλη διαμόρφωση τέτοιας διάταξης. Μερικά σχετικά παραδείγματα είναι η βιομηχανία χλωρίο-αλκαλίων, η οργανική ηλεκτροσύνθεση, η ανόργανη ηλεκτροσύνθεση, οι μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγής, fuel cells, οι μεταλλικές μπαταρίες αέρα, η ηλεκτρολυτική επίστρωση στατικών συστατικών, η ηλεκτρολυτική επίστρωση κινούμενων φύλλων, η ηλεκτρομορφοποίηση και ηλεκτροανάκτησης [61].

1.3.4 Διπλοστοιβάδα – Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα

Όσον αφορά αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, είναι ζωτικής σημασίας να αναφερθεί η φύση της διεπαφής ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη. Είναι σαφές ότι οποιαδήποτε διεπαφή θα διαταράξει το διάλυμα ηλεκτρολύτη, καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του στερεού και του ηλεκτρολύτη θα είναι σημαντικά διαφορετικές από αυτές που βρίσκονται στο διάλυμα. Για ηλεκτρόδια που βρίσκονται υπό ποτενσιοστατικό έλεγχο θα υπάρχει επίσης η επιπρόσθετη επίδραση του φορτίου που συγκρατείται στο ηλεκτρόδιο. Αυτοί οι διαφορετικοί παράγοντες έχουν ως αποτέλεσμα ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων / μορίων ενός διαλύματος (ηλεκτρολύτη) και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Αυτό δημιουργεί μια περιοχή που ονομάζεται διπλοστοιβάδα (ηλεκτρική διπλοστοιβάδα - double layer, electrical double layer) [55]. Η διπλοστοιβάδα αναφέρεται σε δύο παράλληλα στρώματα φορτίου που περιβάλλουν το αντικείμενο και είναι το αποτέλεσμα της διακύμανσης του ηλεκτρικού δυναμικού κοντά σε μια επιφάνεια (διεπιφάνεια), που έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά των κολλοειδών και άλλων επιφανειών σε επαφή με διαλύματα ή αγωγούς στερεάς κατάστασης γρήγορων ιόντων (fast ion conductors). Η φορτισμένη επιφάνεια σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη αναμένεται να προσελκύσει ιόντα αντίθετου φορτίου και να απωθήσει ιόντα παρόμοιου φορτίου, δημιουργώντας έτσι μια ατμόσφαιρα ιόντων στην γύρω περιοχή της διεπιφάνειας, ενώ αυτή είναι η διεπαφή όπου λαμβάνει χώρα κάθε ημιαντίδραση στο ηλεκτρολυτικό κελί.

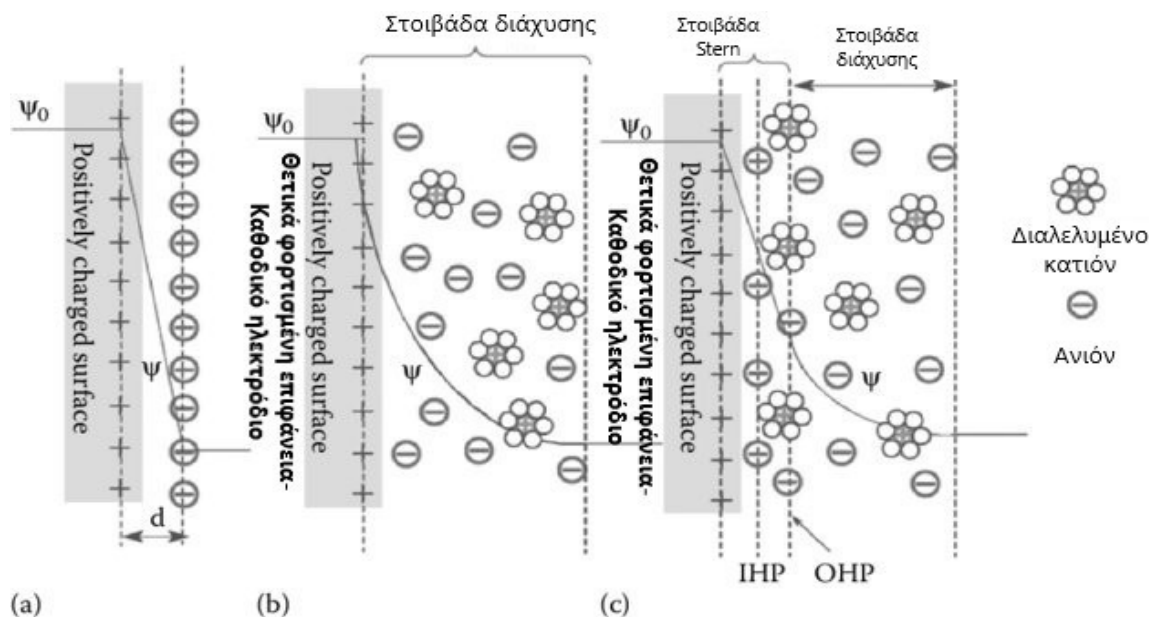
Το πρώτο στρώμα, το επιφανειακό φορτίο (είτε θετικό είτε αρνητικό), το οποίο είναι επίσης η κύρια διαφορά μεταξύ της διπλοστοιβάδας σε ένα ηλεκτρόδιο και σε μια διεπαφή, αποτελείται από ιόντα προσροφημένα στο “αντικείμενο” λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων. Με ένα ηλεκτρόδιο, είναι δυνατή η ρύθμιση της επιφανειακής φόρτισης εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό. Αυτή η εφαρμογή, ωστόσο, είναι αδύνατη σε κολλοειδή και πορώδη διπλοστοιβάδες, διότι για κολλοειδή σωματίδια, δεν υπάρχει πρόσβαση στο εσωτερικό του σωματιδίου για να εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού (δυναμικό ζήτα³).

3 Το δυναμικό ζήτα (zeta potential) είναι ο όρος για ηλεκτροκινητικά δυναμικά σε κολλοειδείς διασπορές. Από θεωρητική άποψη, το δυναμικό ζήτα είναι το ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφανειακή διπλοστοιβάδα στη θέση του επιπέδου ολίσθησης σε σχέση με ένα σημείο του ρευστού μακριά από τη διεπαφή. Με άλλα λόγια, το δυναμικό ζήτα είναι η πιθανή διαφορά μεταξύ του μέσου και του στατικού στρώματος του υγρού που συνδέεται με το διασπαρμένο σωματίδιο [46] [47].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Το δεύτερο στρώμα αποτελείται από ιόντα που έλκονται από την επιφανειακή φόρτιση μέσω δυνάμεων Coulomb, ελέγχοντας ηλεκτρικά το πρώτο στρώμα. Αυτό το δεύτερο επίπεδο συνδέεται χαλαρά με το “αντικείμενο”. Είναι κατασκευασμένο από ελεύθερα ιόντα που κινούνται στον ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση ηλεκτρικής έλξης και θερμικής κίνησης αντί να είναι σταθερά προσκολλημένα σε διάφορα σημεία. Επομένως ονομάζεται στρώμα διάχυσης ή διπλοστοιβάδα διάχυσης και επισημάνθηκε πρώτα από τους Gouy και Charman [41][43][48].

Το μοντέλο που δημιούργησε τον όρο ηλεκτρική διπλοστοιβάδα παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στη δεκαετία του 1850 και αργότερα καθιερώθηκε τη δεκαετία του 1870 από τον Helmholtz. Σε αυτό το μοντέλο έγινε η υπόθεση ότι δεν συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο και το διάλυμα αποτελείται μόνο από ηλεκτρολύτη [55]. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων στο διάλυμα και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου υποτίθεται ότι ήταν ηλεκτροστατικής φύσης και προέκυψαν από το γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο έχει πυκνότητα φορτίου (qm) που προκύπτει είτε από περίσσεια είτε από έλλειψη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το φορτίο που συγκρατείται στο ηλεκτρόδιο εξισορροπείται από την ανακατανομή των ιόντων κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε να παραμείνει η διεπαφή ουδέτερη .



Σχήμα 1.16. Δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας σε κάθε μοντέλο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. (a) μοντέλο Helmholtz (b) Gouy-Chapman (c) Stern. Παρουσιάζεται η εσωτερική και εξωτερική στοιβάδα Helmholtz (IHP και OHP) καθώς στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz όπου δημιουργείται το πρώτο στρώμα διάχυσης. [82]

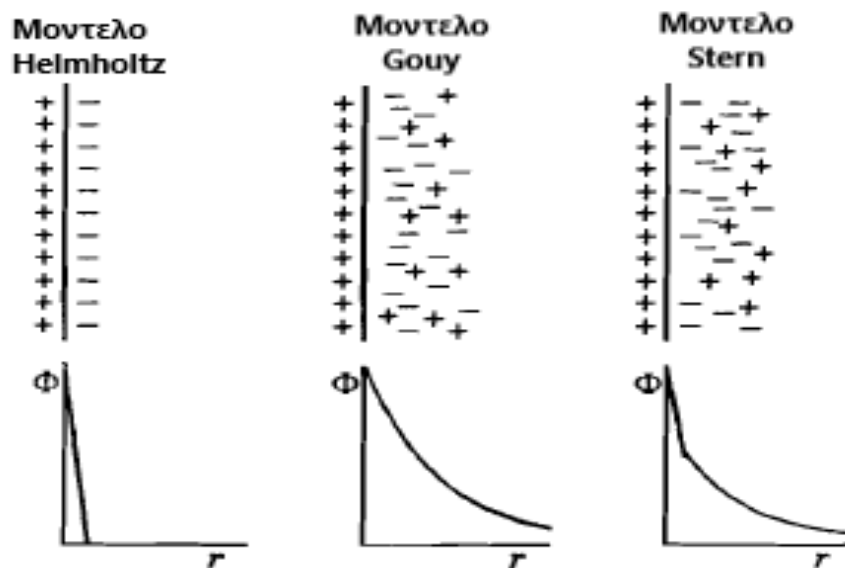
Τα ιόντα που ελκούνται υποτίθεται ότι πλησιάζουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και σχηματίζουν ένα στρώμα που εξισορροπεί το φορτίο του ηλεκτροδίου, η απόσταση προσέγγισης θεωρείται ότι περιορίζεται στην ακτίνα του ιόντος και σε μία μόνο σφαίρα διαλυτοποίησης γύρω από κάθε ιόν. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι δύο στρώματα φόρτισης (διπλοστοιβάδα) και μια πιθανή πτώση που περιορίζεται μόνο σε αυτήν την περιοχή (εξωτερικό επίπεδο Helmholtz, OHP) στο διάλυμα. Το απο-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

τέλεσμα είναι απολύτως ανάλογο με έναν ηλεκτρικό πυκνωτή που έχει δύο πλάκες φόρτισης διαχωρισμένες από κάποια απόσταση με τη πτώση του δυναμικού να συμβαίνει γραμμικά μεταξύ των δύο πλακών.

Το μοντέλο του Helmholtz, ενώ παρέχει τη βάση για την εκλογίκευση της συμπεριφοράς αυτής της περιοχής δεν λαμβάνει υπόψη πολλούς παράγοντες, όπως, διάχυση / ανάμιξιμότητα του διαλύματος, δυνατότητα απορρόφησης στην επιφάνεια και αλληλεπίδραση μεταξύ ροπών δίπολου διαλύτη και ηλεκτροδίου.

Ένα μεταγενέστερο μοντέλο που διαμορφώθηκε από τον Stern αναφέρεται σε ορισμένους από αυτούς τους περιορισμούς. Στο μοντέλο του Stern, μερικά ιόντα προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο, όπως προτείνει ο Helmholtz, δίνοντας ένα εσωτερικό στρώμα Stern, ενώ μερικά σχηματίζουν ένα διάχυτο στρώμα Gouy-Chapman. Το στρώμα Stern αντιπροσωπεύει το πεπερασμένο μέγεθος των ιόντων και κατά συνέπεια η πλησιέστερη προσέγγιση ενός ιόντος στο ηλεκτρόδιο είναι της τάξης της ιοντικής ακτίνας του. Το μοντέλο Stern έχει τους δικούς του περιορισμούς αντιμετωπίζοντας τα ιόντα ως σημειακά φορτία, υποθέτοντας ότι όλες οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις στο διάχυτο στρώμα είναι αλληλεπιδράσεις Coulomb και ότι η διηλεκτρική διαπερατότητα είναι σταθερή σε όλη τη διπλοστοιβάδα καθώς το ιξώδες του υγρού είναι σταθερό επίπεδο [41][42].



Σχήμα 1.17. Απλοποιημένη μορφή των μοντέλων Helmholtz, Guy-Chapman και Stern, ενώ παράλληλα φαίνεται και η μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού (ϕ) σε σχέση με το πάχος του στρώματος προσρόφησης ιόντων (r). [48]

Έχουν γίνει πολλές τροποποιήσεις και βελτιώσεις στα μοντέλα που περιγράφηκαν (μοντέλο Grahame, μοντέλο Bockris / Devanathan / Muller, μοντέλο Trassati / Buzzanca, μοντέλο Conway και μοντέλο Marcus), με τις πιο πρόσφατες προσεγγίσεις να χρησιμοποιούν αριθμητική μοντελο-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

ποίηση για να ακολουθήσουν την επίδραση της ανακατανομής καθώς τα δυναμικά των ηλεκτροδίων ποικίλουν [55].

1.3.5 Νόμος του Faraday

Η ηλεκτρόλυση είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται ευρέως για να συμπεριλάβει χημικές αλλαγές που συνοδεύουν φαραντεϊκές αντιδράσεις σε ηλεκτρόδια σε επαφή με ηλεκτρολύτες. Οι περισσότερες αντιδράσεις ηλεκτροχημικών κελιών (καθοδικές ή ανοδικές) εξαρτώνται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διεργασίας (π.χ. δημιουργία διπλοστοιβάδας) και όλες ακολουθούν τους κανόνες των νόμων του Faraday.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Faraday, η μάζα της ουσίας που εναποτίθεται, ή απελευθερώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο, είναι άμεσα ανάλογη με την ποσότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που ρέει μέσω του ηλεκτρολύτη και μπορεί να οριστεί από την εξίσωση:

$$m = \frac{I \times t \times M}{F \times n}$$

όπου I είναι η ένταση του ρεύματος, t είναι ο χρόνος, F είναι η σταθερά του Faraday, M είναι η μοριακή μάζα της ουσίας και n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων.

Ο δεύτερος νόμος ηλεκτρόλυσης του Faraday αναφέρει ότι, όταν η ίδια ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας διέρχεται από αρκετούς ηλεκτρολύτες, η μάζα των ουσιών που εναποθέτονται είναι ανάλογη με το αντίστοιχο χημικό ισοδύναμο ή ισοδύναμο βάρος τους, δηλαδή ανάλογες με το λόγο των ατομικών μαζών των ουσιών που παράγονται, M, προς τον αριθμό των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων κατά τη χημική μετατροπή τους, n :

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{X I_1}{X I_2}$$

Το χημικό ισοδύναμο ή ισοδύναμο βάρος μιας ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί από τους νόμους της ηλεκτρόλυσης του Faraday και ορίζεται ως το βάρος αυτής της επιφανείας που θα συνδυάζεται με το μοναδιαίο βάρος του υδρογόνου ή θα το αντικαθιστά. Στις ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις, το ισοδύναμο βάρος μιας ουσίας είναι το γραμμομοριακό βάρος που σχετίζεται με μια μονάδα ηλεκτρονίου που χάνεται ή κερδίζεται. Η ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που θα προκαλέσει χημική αλλαγή μίας μονάδας ισοδύναμου βάρους έχει χαρακτηριστεί faraday και είναι ισοδύναμο με $9,6485309 \times 10^4$ coulombs ηλεκτρικής ενέργειας [19][37][53][54]. 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 κυρίως στη πραγματοποίηση παράλληλων

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

και δευτερογενών αντιδράσεων. Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επίδραση των δράσεων αυτών ορίστηκε ο συντελεστής απόδοσης του ρεύματος B_c , που ισούται με :

$$B_c = \frac{Q_i}{\sum Q_i} = \frac{\Delta m_c}{\Delta m_a}$$

Όπου Q_i η ποσότητα του ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε για μια ορισμένη δράση, $\sum Q_i$ η συνολική ποσότητα ηλεκτρισμού που καταναλώθηκε, Δm_a η ποσότητα της μάζας που θα μπορούσε να αντιδράσει αν όλο το ποσόν του ρεύματος είχε χρησιμοποιηθεί για τη δράση αυτή και Δm_c η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε στην πραγματικότητα [70].

1.3.6 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας

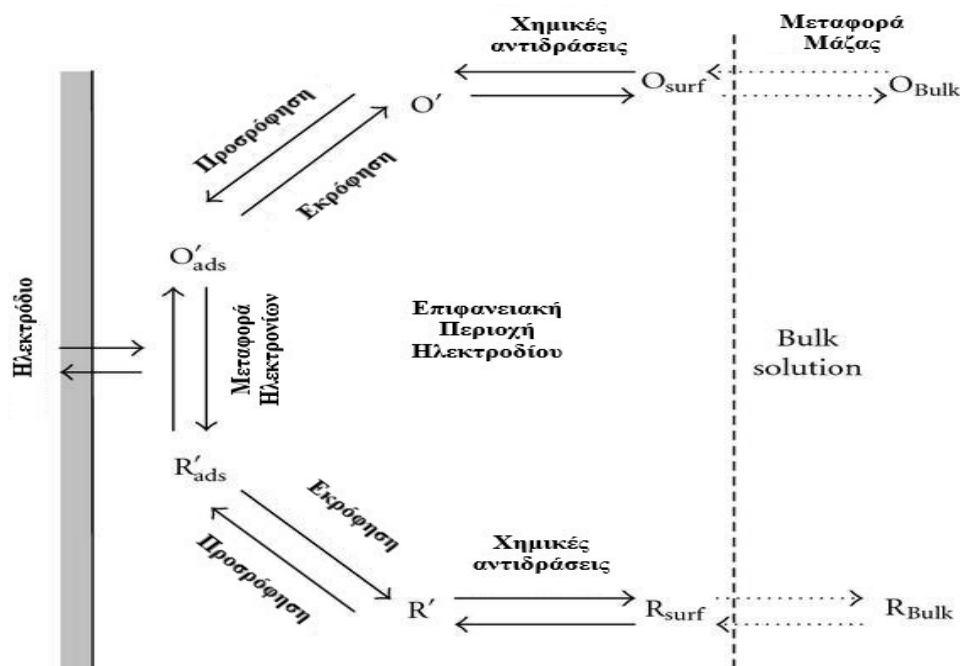
1.3.6.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη Ταχύτητα Ηλεκτροδιακών Αντιδράσεων

Γενικά, το ρεύμα διέπεται από τους ρυθμούς διεργασιών όπως:

1. Μεταφορά μάζας (π.χ., O από το διάλυμα χύδην στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου).
2. Μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
3. Χημικές αντιδράσεις πριν ή μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Αυτές μπορεί να είναι ομοιογενείς διεργασίες (π.χ., πρωτονίωση ή διμερισμός) ή ετερογενείς (π.χ. καταλυτική αποσύνθεση) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
4. Άλλες επιφανειακές αντιδράσεις, όπως προσρόφηση, εκρόφηση ή κρυστάλλωση (ηλεκτροαπόθεση).

Οι σταθερές του ρυθμού διεξαγωγής για μερικές από αυτές τις διαδικασίες (π.χ. μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή προσρόφηση) εξαρτώνται από το δυναμικό. Οι σταθερές ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι συναρτήσεις δυναμικού, έτσι ώστε όταν η κάθοδος πάρει πιο αρνητικές τιμές, η μεταφορά ηλεκτρονίων αυξάνεται (για μια διαδικασία αναγωγής) και τελικά γίνεται ταχύτερος από τον ρυθμό μεταφοράς. Έτσι, σε αρκετά αρνητικά δυναμικά, παρατηρείται συνήθως ρεύμα περιορισμένης διάχυσης (diffusion current limited), ακόμη και για μεταφορές ηλεκτρονίων που είναι εγγενώς αργές [19][48][54].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Σχήμα 1.18. Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδο). [19]

Όταν το ρεύμα ρέει σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, μπορεί να περιορίζεται από ένα από τα τρία παρακάτω βήματα:

- Την αγωγιμότητα του διαλύματος. (bulk solution)
- Τη μεταφορά αντιδρώντων στο ηλεκτρόδιο ή προϊόντων μακριά από το ηλεκτρόδιο
- Το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων και / ή χημικών αντιδράσεων σε συνδυασμό με το στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων.

1.3.6.2 Μεταφορά Μάζας στα Ηλεκτροχημικά Κελιά

Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να επηρεαστεί από τη διαφορά δυναμικού του κελιού. Ωστόσο, η ταχύτητα μεταφοράς στην επιφάνεια μπορεί επίσης να επηρεάσει ή ακόμη και να κυριαρχήσει στη συνολική ταχύτητα της αντίδρασης καθώς το κύριο ενδιαφέρον εστιάζεται στις διάφορες μορφές μεταφοράς μάζας που μπορούν να επηρεάσουν τις ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις. Η τάση του ηλεκτροδίου μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων⁴. Αυτή είναι μια εκθετική

⁴ Γενικά, η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε ένα μόριο ή άτομο οδηγεί σε ένα είδος που είναι πιο δύσκολο να αναχθεί, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ηλεκτροστατική. Δηλαδή, το R^- είναι πιο δύσκολο να αναχθεί από το R . Παρομοίως, το R^+ είναι πιο δύσκολο να οξειδωθεί από το R . Στην αέρια φάση, το δυναμικό ιονισμού (IP) για το R^+ είναι σχεδόν πάντα πολύ υψηλότερο, κατά 5 eV ή περισσότερο, από αυτό για το R (π.χ. Zn, $IP_1 = 9,4$ eV και $IP_2 = 18$ eV). Επομένως, κάποιος θα περίμενε γενικά ότι ένα είδος θα υποστεί αντιδράσεις αναγωγής ή οξειδώσης ενός ηλεκτρονίου. Ωστόσο, εάν ένα ή περισσότερα στάδια μεταφοράς ηλεκτρονίων συνεπάγονται σημαντική δομική αλλαγή, όπως μια αναδιάταξη ή μια μεγάλη αλλαγή στην διαλυτοποίηση, τότε τα πρότυπα δυναμικά των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορούν να μετατοπιστούν για να προωθήσουν τη δεύτερη

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

σχέση. Έτσι μπορεί να προβλεφθεί από το μοντέλο μεταφοράς ηλεκτρονίων ότι καθώς η τάση αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης και συνεπώς το ρεύμα θα αυξάνεται εκθετικά. Αυτό θα σήμαινε ότι είναι δυνατόν να περάσουν απεριόριστες ποσότητες ρεύματος. Φυσικά, στην πραγματικότητα αυτό δεν υφίσταται [55]. Οι απλούστερες αντιδράσεις ηλεκτροδίων είναι εκείνες στις οποίες οι ταχύτητες όλων των σχετικών χημικών αντιδράσεων είναι πολύ γρήγορες σε σύγκριση με εκείνες των διαδικασιών μεταφοράς μάζας. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι χημικές αντιδράσεις μπορούν συνήθως να αντιμετωπιστούν με έναν ιδιαίτερα απλό τρόπο. Εάν, για παράδειγμα, μια ηλεκτροδιακή διεργασία περιλαμβάνει μόνο γρήγορη ετερογενή κινητική μεταφοράς φορτίου και κινητές, αναστρέψιμες ομογενείς αντιδράσεις τότε (α) οι ομοιογενείς αντιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ότι βρίσκονται σε ισορροπία και (β) οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των ειδών που εμπλέκονται στη Φαραντεϊκή διαδικασία σχετίζονται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου από μια εξίσωση της μορφής Nernst.

Η μεταφορά μάζας συνεπώς, προκύπτει είτε από διαφορές στο ηλεκτρικό είτε στο χημικό δυναμικό στις δύο ηλεκτροδιακές θέσεις ή από την κίνηση ενός όγκου στοιχείων του διαλύματος. Οι τρόποι μεταφοράς μάζας διακρίνονται στις:

- Διάχυση (diffusion), είναι η κίνηση ενός είδους από περιοχές υψηλής σε χαμηλή συγκέντρωση που οδηγείται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης (η αντίδραση μετατροπής συμβαίνει μόνο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου).
- Μετανάστευση (migration), η κίνηση ενός φορτισμένου είδους που οδηγείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο (κλίση-βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού).
- Μεταγωγή (convection). Αναδεδυόμενη ή υδροδυναμική μεταφορά. Γενικά η ροή ρευστού συμβαίνει λόγω φυσικής μεταφοράς (μεταφορά που προκαλείται από βαθμίδες πυκνότητας) και αναγκαστικής μεταφοράς, και μπορεί να χαρακτηρίζεται από στάσιμες περιοχές, στρωτή ροή και τυρβώδη ροή

Εάν το ρεύμα που ανταλλάσσεται είναι πολύ μεγάλο σε ένα κελί, τότε το σύστημα μπορεί να παρέχει μεγάλα ρεύματα, ακόμα και στο ρεύμα περιορισμένης μεταφοράς μάζας, με ασήμαντη υπέρταση ενεργοποίησης (activation overpotential). Σε αυτήν την περίπτωση, οποιαδήποτε παρατηρούμενη υπέρταση σχετίζεται με την αλλαγή των επιφανειακών συγκεντρώσεων των ειδών O και R ($O + e \rightarrow R$)⁵. Αυτή η υπέρταση ονομάζεται υπέρταση συγκέντρωσης και μπορεί να θεωρηθεί ως η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να οδηγήσει τη μεταφορά μάζας με το ρυθμό που απαιτείται για την υποστήριξη το επιβαλλόμενου ρεύματος. Η υπέρταση συγκέντρωσης, η_c , προκαλείται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων του ηλεκτρολύτη (bulk electrolyte) και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω της βραδύτητας στη μεταφορά μάζας καθώς προχωράνε οι αντιδράσεις του κελιού. Το υπερδυναμικό αυτό δημιουργείται όταν η αντίδραση στο ηλεκτρολυτικό κελί είναι αρκετά γρήγορη και η μεταφορά μάζας είναι σχετικά αργή. Λόγω της περιορισμένης μεταφοράς μάζας, τα μόρια αντιδρώντος δεν μπορούν να φτάσουν ή τα μόρια προϊόντος δεν μπορούν να απομακρυνθούν από τις θέσεις αντίδρασης κάτω

μεταφορά ηλεκτρονίων και να παράγουν ένα φαινομενικά κύμα πολλαπλών ηλεκτρονίων.

5 Στις χρονοποτεντιομετρικές τεχνικές, τα μόρια O κοντά στο ηλεκτρόδιο ανάγονται γρήγορα και το στρώμα διάχυσης μεγαλώνει. Η αναλογία O / R στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται και το δυναμικό κινείται προς τα αρνητικά. Τελικά, η διάχυση δεν μπορεί πλέον να παρέχει αρκετό O για να παρέχει το απαιτούμενο ρεύμα και συνεπώς το δυναμικό τείνει προς το μύον άπειρο. Ο χρόνος t που απαιτείται για αυτήν την πιθανή αλλαγή ονομάζεται χρόνος μετάβασης. Στην πραγματικότητα φυσικά το δυναμικό δεν πηγαίνει στο μύον άπειρο, καθώς υπάρχει πάντα κάτι άλλο μέσα στο διάλυμα που μπορεί να αναχθεί σε πιο αρνητικό δυναμικό (διαλύτης, βοηθητικός ηλεκτρολύτης, κ.λπ.), αλλά γενικά θα υπάρξει μια απότομη αλλαγή του δυναμικού στο χρόνο μετάβασης.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

από το καθορισμένο ρεύμα, με αποτέλεσμα την εξάντληση των αντιδραστηρίων ή τη συσσώρευση των προϊόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Η διαφορά δυναμικού πέραν του δυναμικού ισορροπίας που απαιτείται για να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του κελιού για να παραχθεί ένα καθορισμένο ρεύμα ονομάζεται υπερδυναμικό ενεργοποίησης ή επιφανειακή υπέρταση (activation or surface overpotential). Αντιστοιχεί στο ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για να ξεκινήσει οποιαδήποτε οξειδοαναγωγική ηλεκτροχημική αντίδραση, ειδικά σχετιζόμενη με τη μεταφορά ηλεκτρονίων που συμβαίνει στη διεπαφή ηλεκτροδίων και θα μπορούσε να προκληθεί από συσσώρευση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου που παράγει ένα ενεργειακό φράγμα για τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια. Ωστόσο, τα προηγούμενα ή τα ακόλουθα στάδια μετατροπής της επιφάνειας, όπως η καταλυτική αποσύνθεση ή η κρυστάλλωση (ηλεκτροκρυστάλλωση), μπορεί επίσης να γίνουν με αργό ρυθμό, γεγονός που προκαλεί επίσης το δυναμικό του ηλεκτροδίου να απομακρυνθεί από το δυναμικό ισορροπίας [19][23][55].

Από την άλλη πλευρά, κάποιος μπορεί να ασχοληθεί με ένα σύστημα με ένα εξαιρετικά μικρό ηλεκτροδιακό ρεύμα (exchange current). Σε αυτήν την περίπτωση, δεν ρέει σημαντικό ρεύμα εκτός εάν εφαρμόζεται μεγάλη υπέρταση ενεργοποίησης. Σε ένα αρκετά ακραίο δυναμικό, η ετερογενής διαδικασία μπορεί να κινηθεί αρκετά γρήγορα ώστε η μεταφορά μάζας να ελέγχει το ρεύμα και να επιτευχθεί ένα περιοριστικό σταθερό επίπεδο. Όταν η επίδραση μεταφοράς μάζας αρχίζει να εκδηλώνεται, τότε συμβάλλει επίσης η υπέρταση συγκέντρωσης, όμως το μεγαλύτερο μέρος της υπέρτασης είναι για την ενεργοποίηση μεταφοράς φορτίου. Σε τέτοια συστήματα το μεγαλύτερο μέρος της αναγωγής εμφανίζεται σε πολύ πιο αρνητικά δυναμικά από το πρότυπο E° , και κατά συνέπεια η οξειδωση σε πολύ πιο θετικές τιμές.

1.3.7 Ηλεκτροαπόθεση και Επιφανειακή Μορφολογία των Μεταλλικών Αποθέσεων

1.3.7.1 Επιφανειακή μορφολογία της μεταλλικής απόθεσης

Η μορφολογία είναι πιθανώς η πιο σημαντική ιδιότητα των μεταλλικών ηλεκτροαποθέσεων. Εξαρτάται κυρίως από τις κινητικές παραμέτρους της διαδικασίας εναπόθεσης και από την υπέρταση της απόθεσης ή την πυκνότητα ρεύματος (αυξάνοντας τη πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται και η καθοδική υπέρταση). Η μορφολογία της μεταλλικής απόθεσης εξαρτάται επίσης από το χρόνο εναπόθεσης έως ότου αυτή έχει φτάσει στην τελική της μορφή καθώς και από τη συγκέντρωση των μετάλλων που εναποτίθενται, τη συγκέντρωση των παραγόντων συμπλοκοποίησης, τη συγκέντρωση του αγωγίμου ηλεκτρολύτη, το pH, τη συγκέντρωση προσμείξεων, τη θερμοκρασία και την ανάδευση του πολφού. Όταν η ηλεκτροαπόθεση προέρχεται από καθαρά, απλά ή σύνθετα διαλύματα και διαλύματα αλάτων, η μορφή της μεταλλικής απόθεσης μπορεί να είναι:

- συμπαγής, (compact)
- δενδριτική, (dendritic)
- σπογγώδης, κοκκώδης (βραχώδεις) (spongy, granular, boulders)

Υπάρχουν τρεις κύριες περιπτώσεις που χωρίζονται σύμφωνα με τη πυκνότητα ρεύματος των διαδικασιών εναπόθεσης.

1. Διαδικασίες εναπόθεσης που χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Βραχώδεις μορφολογίες (boulders, εικόνα 1.10) σχηματίζονται σε χαμηλότερες υπερτάσεις και δενδρίτες σε υψηλότερες. Στη περίπτωση αυτή γίνεται ηλεκτροαπόθεση μετάλλων με χαμηλά σημεία τήξης (Sn, Pb), με δενδριτική ανάπτυξη σχεδόν σε όλες τις υπερτάσεις,
2. Διεργασίες εναπόθεσης που χαρακτηρίζονται από μεγάλες πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Οι σπογγώδεις εναποθέσεις εμφανίζονται σε χαμηλότερες και οι δενδρίτες σε μεγαλύτερες υπερτάσεις,
3. Διεργασίες εναπόθεσης που χαρακτηρίζονται από μέσες και χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής. Συμπαγείς αποθέσεις λαμβάνονται σε χαμηλότερες και δενδριτικές και σπογγώδεις-δενδριτικές αποθέσεις σε μεγαλύτερα υπερδυναμικά απόθεσης.

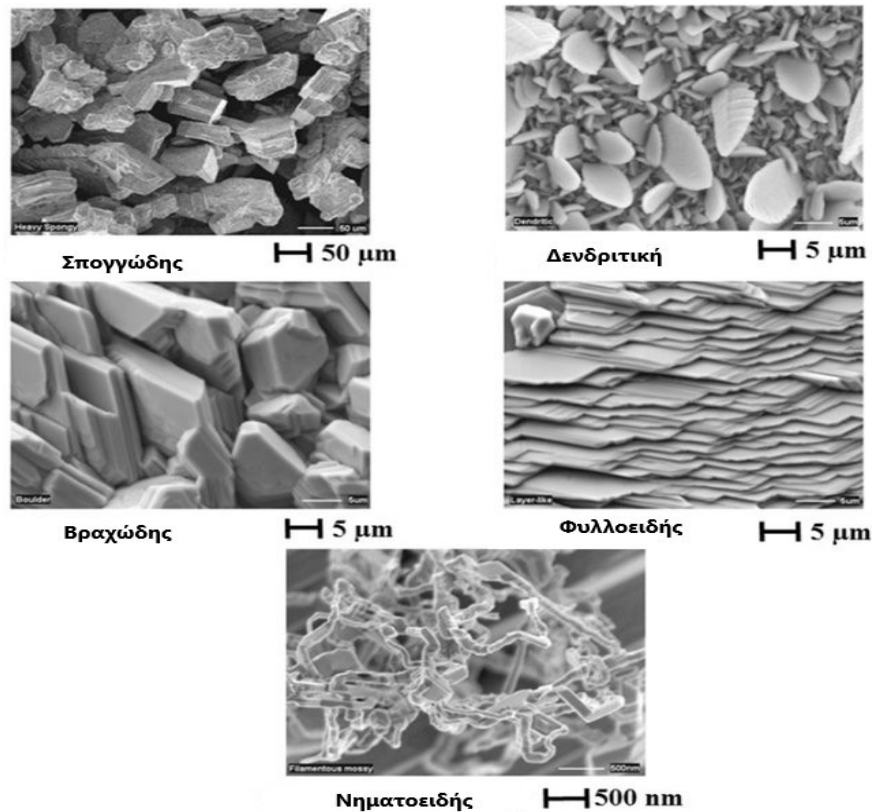
Τέλος, οι διεργασίες μεταλλικής ηλεκτροαπόθεσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κύριες ομάδες:

1. Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και ηλεκτροδιαμόρφωση (electroplating and electroforming)
2. Ηλεκτροδύλιση και ηλεκτροανάκτηση (electrorefining and electrowinning)

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

3. Παραγωγή μεταλλικών σκονών (πυδρες), (metal powders)

[19][21, 22]



Εικόνα 1.10. Μορφολογίες ηλεκτροαποθεμιμένου Ψευδαργύρου. [83]

1.3.7.2 Κρυστάλλωση - Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση είναι η διαδικασία σχηματισμού κρυσταλλικού υλικού από ένα υγρό, αέριο ή άμορφο στερεό. Οι κρύσταλλοι επομένως που σχηματίζονται, έχουν ισχυρά συνηθισμένη εσωτερική δομή, η βάση της οποίας ονομάζεται κρυσταλλικό πλέγμα. Δεδομένου ότι ο σχηματισμός μιας τόσο καθορισμένης κρυσταλλικής δομής απαγορεύει την ενσωμάτωση ξένων μορίων στο πλέγμα, το στερεό προϊόν είναι ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας. Ο ταυτόχρονος σχηματισμός και καθαρισμός ενός στερεού προϊόντος καθιστά την κρυστάλλωση μια σημαντική λειτουργία στη βιομηχανία. Όλες οι διαδικασίες κρυστάλλωσης στοχεύουν στη δημιουργία ενός υπερκορεσμένου διαλύματος ή τήγματος. Ο υπερκορεσμός είναι η κινητήρια δύναμη υπό την επίδραση της οποίας σχηματίζονται νέοι κρύσταλλοι και οι κρύσταλλοι που έχουν ήδη παραχθεί να μεγαλώσουν (πυρηνοποίηση) [52]. Μια περαιτέρω διαφοροποίηση της πυρηνοποίησης μπορεί να γίνει από το πώς αναπτύσσονται νέοι κρύσταλλοι.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Τα σημαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται κατά την κρυστάλλωση μπορούν να οριστούν από τις ακόλουθες ποσότητες:

- Ρυθμός πυρηνοποίησης. Είναι ο αριθμός των νέων κρυστάλλων που σχηματίζονται ανά μονάδα χρόνου και όγκο αιωρημάτων
- Ρυθμός ανάπτυξης. Ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων
- Τόσο η πυρηνοποίηση όσο και ο ρυθμός ανάπτυξης επηρεάζονται από τον υπερκορεσμό, τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και τη συγκέντρωση ισορροπίας στην ίδια θερμοκρασία.

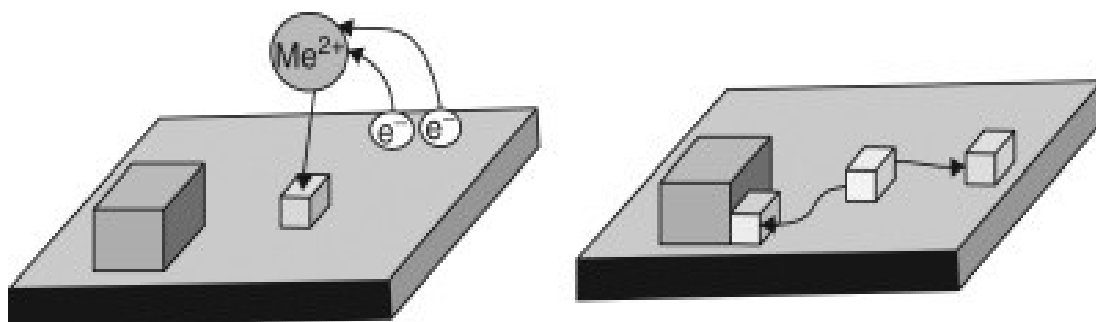
1.3.7.3 Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης – Πυρηνοποίηση και Ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων

Κατά τη διάρκεια των πολύ πρώιμων σταδίων οποιασδήποτε διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης (έναρξη της διαδικασίας πυρηνοποίησης), σχηματίζεται το πρώτο μεταλλικό ιόν, το οποίο θα εκφορτιστεί και θα εναποτεθεί σε μια ενεργή επιφάνεια καθόδου ως ένα ακόμη μη στενά συνδεδεμένο μεταλλικό άτομο. Κατά τη δεύτερη επόμενη φάση το άτομο βρίσκει την τελική του θέση προσγείωσης στην επιφάνεια της καθόδου. Μόλις το πρώτο άτομο εναποθετηθεί στην προετοιμασμένη καθοδική επιφάνεια, σχηματίζεται ένας εντελώς νέος μεταλλικός πυρήνας, επειδή δεν θα υπάρχουν άλλες θέσεις πυρήνωσης. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται πυρηνοποίηση. Ένα δεύτερο μεταλλικό άτομο, όταν εναποτίθεται σε άμεση γειτονική περιοχή με το πρώτο, θα είχε τότε την επιλογή είτε να σχηματίσει έναν πρόσθετο πυρήνα είτε να προσκολληθεί στον πρώτο πυρήνα, και επομένως να είναι σε θέση να αυξήσει τον όγκο του, που είναι στην πραγματικότητα η διαδικασία ανάπτυξης πυρήνα [64]. Ένα μεταλλικό ιόν που βρίσκεται σε κάποιο σημείο στην επίπεδη περιοχή ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου πιθανώς αντιδρά πρώτα με την επιφάνεια της καθόδου (διπλοστοιβάδα). Στη περιοχή αυτή προσροφάται σε μια κατάσταση ενδιάμεση μεταξύ της ιοντικής φάσης στο διάλυμα (ηλεκτρολύτης) και της φάσης που υπάρχει στο μεταλλικό πλέγμα. Ένα τέτοιο μεταλλικό ιόν ονομάζεται προσιόν (adion). Αυτό το προσιόν κινείται πάνω από την επιφάνεια με διάχυση σε ένα σημείο ανάπτυξης, όπου ενσωματώνεται στο αναπτυσσόμενο πλέγμα. Η αρχική ανάπτυξη στρώματος είναι επομένως πλευρική, δημιουργώντας μια μονοστιβάδα – ένα στρώμα πάχους ενός ατόμου. Σε κάποιο σημείο της διεργασίας, η πλευρική ανάπτυξη σταματά και σχηματίζεται ένα νέο στρώμα από το τελευταίο.

Η διαδικασία παραγωγής ενός κρυστάλλου η κόκκου περιγράφεται συνοπτικά από τα παρακάτω βήματα:

1. Άφιξη στη διπλοστοιβάδα.
2. Απελευθέρωση μερικών συμπλοκών, ένα προς ένα, για να σχηματιστεί ένα ανιόν.
3. Απόθεση ενός ατόμου σε μια επίπεδη επιφάνεια της καθόδου.
4. Πλευρική μετακίνηση σε τελική θέση στο μεταλλικό πλέγμα.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανόξησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Σχήμα 1.19. Απλοποιημένη αναπαράσταση απόθεσης μετάλλου σε πυρήνα κρυστάλλωσης (καθοδική επιφάνεια). [81]

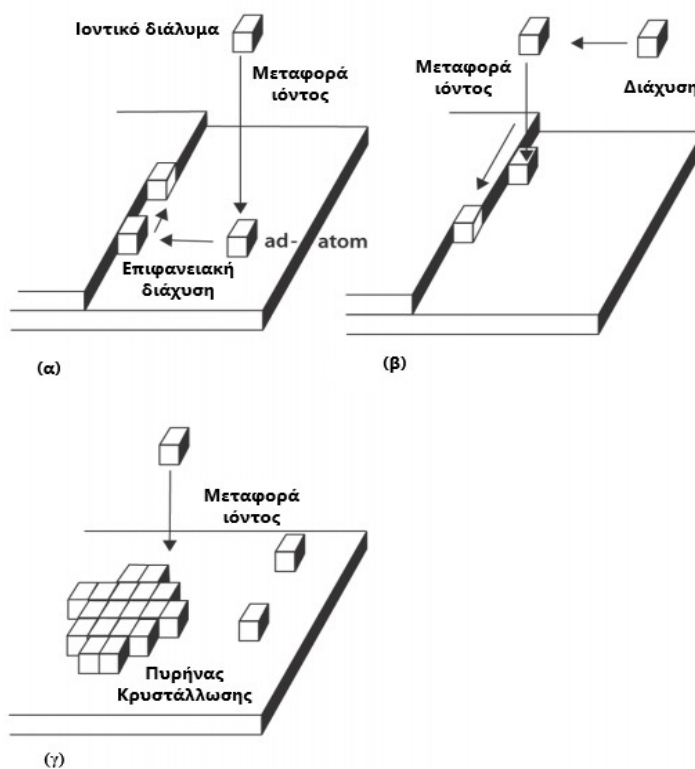
Το μοντέλο adatom (προσ-άτομο) υποθέτει ότι τα μεταλλικά ιόντα εκκενώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου τα προσ-άτομα ενσωματώνονται στο μέταλλο σε θέσεις ανάπτυξης που βρίσκονται στις άκρες του πυρήνα. Όταν συναντώνται αρκετά διάχυτα adatoms, σχηματίζουν ένα σύμπλεγμα ατόμων στην επιφάνεια. Ο σχηματισμός του συμπλέγματος κοστίζει λίγη ενέργεια επειδή δημιουργείται ένα νέο βήμα ή μια νέα επιφάνεια (2D ή 3D clusters). Τα μικρά συμπλέγματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή και γρήγορα αποσυντίθενται επειδή οι συνεισφορές των επιφανειών και των ενεργειακών βημάτων είναι πολύ μεγάλες. Ωστόσο, σε μεγαλύτερα μεγέθη κυριαρχεί η συνεισφορά όγκου. Επομένως, πέρα από ένα ορισμένο κρίσιμο μέγεθος, τα συμπλέγματα καθίστανται σταθερά και αναπτύσσονται αυθόρμητα με τη σύλληψη προσ-ατόμων. Ο σχηματισμός σταθερών πυρήνων συμβαίνει μόνο εάν η αύξηση της διεπιφανειακής ενέργειας που προκύπτει από το σχηματισμό μιας διεπαφής στερεού-υγρού αντισταθμίζεται από τη μείωση της ενέργειας που απελευθερώνεται από το σχηματισμό ενός (θερμοδυναμικά ευνοημένου) στερεού. Σε χαμηλούς υπερκορεσμούς, η ενέργεια που απαιτείται για να σχηματιστεί μια διεπαφή στερεού-υγρού είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά το σχηματισμό ενός συμπλέγματος που είναι συνεπώς ασταθές με αποτέλεσμα πολύ χαμηλό ρυθμό πυρηνοποίησης. Μόνο όταν ο υπερκορεσμός είναι αρκετά υψηλός, σχηματίζονται σταθερά στερεά σωματίδια. Η πρωτογενής πυρήνοποίηση λαμβάνει χώρα συνήθως εν απουσία προηγούμενων σχηματισμένων κρυστάλλων (αν και αυτό δεν είναι απαραίτητο) όταν τα μόρια διαλελυμένης ουσίας συναντώνται και σχηματίζουν συμπλέγματα που μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω για να σχηματίσουν κρυστάλλους. Η δευτερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα σε χαμηλούς υπερκορεσμούς όταν υπάρχουν ήδη κρύσταλλοι. Μικρά μέρη των σχηματισμένων κρυστάλλων ξεπλένονται και σχηματίζουν νέους πυρήνες που μπορούν να αναπτυχθούν. Κατά συνέπεια, η δευτερογενής πυρήνωση επηρεάζεται σοβαρά από τον ρυθμό ανάδευσης.

Σε χαμηλά καθοδικά υπερδυναμικά, η επιφανειακή διάχυση των προσ-ατόμων είναι πιθανό να ελέγχει τον συνολικό ρυθμό εναπόθεσης, ενώ σε υψηλά καθοδικά υπερδυναμικά, η διέλευση των ιόντων κατά μήκος του στρώματος διάχυσης θα είναι ο παράγοντας ελέγχου [28][63][81]. Κατά τη διάρκεια αυτής της κίνησης ηλεκτρολυτών υψηλής ταραχώδους ροής, καθώς ο ηλεκτρολύτης κινείται από δεξιά προς τα αριστερά, είναι πιθανό η διπλοστοιβάδα Helmholtz να αφαιρείται πλήρως, ώστε η άνω επιφάνεια της καθόδου να εκτίθεται στον ταχέως κινούμενο ηλεκτρολύτη, εμποτισμένο με εκατομμύρια Me^{n+} ιόντα. Αυτά τα ιόντα εκτοξεύονται προς την επιφάνεια της καθόδου. Καθώς εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, τα άτομα που έχουν κατατεθεί πρόσφατα τείνουν να προσκολλώνται στις ενεργές επιφάνειες της καθόδου (υψηλή καθοδική υπέρταση) και στη συνέχεια γίνονται πολύ σύντομα οι νέοι σχηματισμένοι κρυσταλλίτες (απλοποιημένη αντίδρα-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροαπόθεσης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

ση $Me^{n+} \rightarrow Me$ παραβλέποντας τα πολλά ενδιάμεσα βήματα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, σχήμα 1.21).

Οι πυρήνες μπορούν να σχηματιστούν στα κέντρα των οποίων η κρίσιμη υπέρταση είναι χαμηλότερη ή ίση με την υπέρταση που εφαρμόζεται εξωτερικά στο κελί. Όσο υψηλότερη είναι η υπέρταση, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ενεργών τοποθεσιών που συμμετέχουν στη διαδικασία πυρηνοποίησης. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος θα οδηγήσει σε αυξημένη πόλωση της καθόδου και συνεπώς σε αυξημένο ρυθμό πυρηνοποίησης. Επομένως, με αυξημένη πυκνότητα ρεύματος θα επιτευχθεί ένα σταδιακά λεπτότερο μέγεθος κρυστάλλου [39][62][64][66].



Σχήμα 1.20. Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός κρυστάλλων (ηλεκτροκρυστάλλωση). (α) Μεταφορά φορτίου, σχηματισμός προσ-ατόμων και επιφανειακή τους διάχυση, (β) Μεταφορά φορτίου στη περιοχή ανάπτυξης, (γ) Τελική μεταφορά φορτίου και δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης (2D-clusters).

[84]

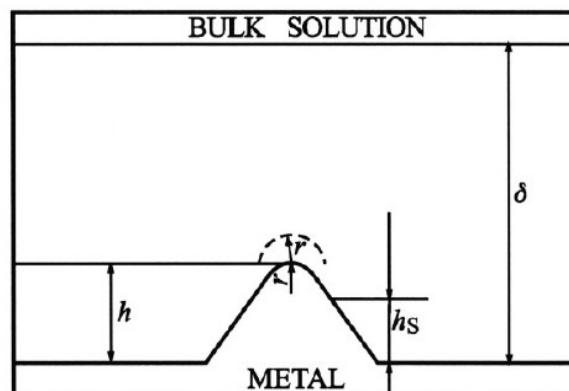
Η πυκνότητα κορεσμού των πυρήνων και η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της διαδικασίας επαπόθεσης επηρεάζουν έντονα τη μορφολογία των μεταλλικών αποθέσεων. Σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, οι ακτίνες των ζωνών διαλογής είναι μεγάλες και η πυκνότητα κορεσμού των πυρήνων είναι χαμηλή. Έτσι επιτρέπει ο σχηματισμός μεγάλων, σαφώς καθορισμένων κόκκων και κοκκώδους ανάπτυξης της απόθεσης. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος οι ακτίνες ζωνών διαλογής είναι χαμηλές ή ίσες με μηδέν. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης είναι μεγάλος και μπορεί να σχηματιστεί εύκολα ένα επιφανειακό λεπτό στρώμα [22].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η πυρηνοποίηση δεν συμβαίνει ταυτόχρονα σε ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου, αλλά είναι μια διαδικασία που επεκτείνεται στο χρόνο, έτσι ώστε οι κρύσταλλοι που παράγονται νωρίτερα να μπορούν να είναι σημαντικά μεγαλύτεροι σε μέγεθος από αυτούς που παράγονται αργότερα. Αυτό προκαλεί περιοδικότητα στην επιφανειακή δομή των πολυκρυσταλλικών ηλεκτρολυτικών εναποθέσεων, καθώς και τραχύτητα του εναποθετημένου λεπτού μεταλλικού στρώματος ακόμη και όταν σχηματίζεται σε ένα ιδανικά λείο υπόστρωμα. Ως εκ τούτου, όσο μεγαλύτεροι είναι οι ρυθμοί πυρηνοποίησης, τόσο πιο ομοιογενής είναι η κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων, η οποία οδηγεί σε μια ομαλότερη απόθεση.

1.3.7.4 Δενδριτική ανάπτυξη στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου

Από ηλεκτροχημική άποψη, ένας δενδρίτης μπορεί να οριστεί ως μια προεξοχή επιφανείας ηλεκτροδίου που αναπτύσσεται υπό έλεγχο ενεργοποίησης, ενώ η απόθεση στο μακροηλεκτρόδιο βρίσκεται κυρίως υπό έλεγχο διάχυσης. Οι δενδρίτες σχηματίζονται σε υπερδυναμικά μεγαλύτερα από μια συγκεκριμένη κρίσιμη τιμή (όταν $h = \delta$, αν θεωρήσουμε αυτό το μοντέλο ως σημείο αναφοράς όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.23), επειδή και τα δύο υπερδυναμικά αντιστοιχούν στο σταθερό επίπεδο του ρεύματος περιορισμένης διάχυσης. Φαίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος στα άκρα των δενδριτών ($j_{tip} = j_0 (h / \delta) f_c$)⁶ εξαρτάται από την αναλογία h / δ (εικόνα 1.23).



Σχήμα 1.21. Ανάπτυξη επιφανειακής ανωμαλίας-Δενδριτική ανάπτυξη. h είναι το ύψος της προεξοχής σε σχέση με το επίπεδο τμήμα, δ είναι το πάχος του στρώματος διάχυσης, h_s είναι η πλευρική επιμήκυνση και r είναι η ακτίνα του πάνω άκρου της προεξοχής.
[21]

Ο σχηματισμός των δενδριτών προκαλείται λόγω της πολύ υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος στις άκρες των καθοδικών ηλεκτροδίων που οδηγούν σε ένα ταχέως αναπτυσσόμενο υπερδυναμικό που προκαλεί την ταχεία εξέλιξη των δενδριτών πρώτα στις άκρες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εμφάνιση δενδριτών στις άκρες των καθοδικών ηλεκτροδίων σε τέτοιες καταστάσεις είναι το πιο σημαντικό πρόβλημα της κατανομής πυκνότητας ρεύματος, επειδή οι αυξανόμενοι δενδρίτες θα μπορούσαν

⁶ h είναι το ύψος της προεξοχής σε σχέση με το επίπεδο τμήμα, δ είναι το πάχος του στρώματος διάχυσης και το f_c αντιστοιχεί στην κρίσιμη τιμή της υπέρτασης

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

να προκαλέσουν βραχυκύκλωμα ακολουθούμενο από μείωση της απόδοσης ρεύματος ή ακόμη και ζημιά στο τροφοδοτικό [21].

Είναι γνωστό ότι, εκτός από τη μείωση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων, ο σχηματισμός δενδριτικής απόθεσης μπορεί επίσης να ενισχυθεί μειώνοντας τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αυξάνοντας το ιξώδες του διαλύματος, μειώνοντας τη θερμοκρασία και μειώνοντας την ταχύτητα κίνησης του διαλύματος. Από την άλλη πλευρά, οι δενδρίτες αναπτύσσονται από κοχλιωτές διαταραχές και πυρήνες υψηλότερων δεικτών ή διδυμίων. Η πιθανότητα σχηματισμού τέτοιων πυρήνων αυξάνεται με την αύξηση της υπέρτασης [21][39][68]. Επομένως, παράγοντες που μπορούν να μειώσουν την εξέλιξη των δενδριτών στην κάθοδο μπορούν εύκολα να προσδιοριστούν και να αποφευχθούν, βελτιώνοντας έτσι τις ηλεκτρολυτικές συνθήκες για την αναγωγή οξειδίων, αυξάνοντας έτσι και την απόδοση ρεύματος. Επιπλέον, μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες που επηρεάζουν την δενδριτική ανάπτυξη, επηρεάζουν επίσης την ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος του κελιού.

1.3.8 Έκλυση Υδρογόνου

Η έκλυση υδρογόνου (Hydrogen Evolution) είναι η δεύτερη αντίδραση που εμφανίζεται στην κάθοδο κατά τη διάρκεια διεργασιών ηλεκτροαπόθεσης από υδατικά διαλύματα, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να αγνοηθεί ενώ σε άλλες όχι. Γενικά, η επίδραση της έκλυσης και προσρόφησης υδρογόνου στη κάθοδο κατά τη διάρκεια των μεταλλικών αποθέσεων μπορεί να εκδηλωθεί μέσω:

- Απορρόφηση υδρογόνου που συμβαίνει στο μεταλλικό υπόστρωμα ως άτομα H, όχι μόρια H₂, αλλά μπορεί να συγκεντρωθεί ως φυσαλίδες μορίων σε κενά ή κοιλότητες, οδηγώντας έτσι σε ευθραυστότητα του μετάλλου.
- Φυσαλίδες υδρογόνου που προσκολλώνται στην επιφάνεια σε προσροφημένη κατάσταση. Αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη πόρων καθώς η εναπόθεση συνεχίζεται γύρω από τις φυσαλίδες πριν απελευθερωθούν.
- Η έκλυση των φυσαλίδων υδρογόνου, η οποία μπορεί να προσφέρει ένα αποτέλεσμα ανάδευσης και να οδηγήσει σε μια σημαντική σχεδίαση φυσαλίδων στην ελεύθερη επιφάνεια του διαλύματος.

Το υδρογόνο που παράγεται κατά την ηλεκτροαπόθεση μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη μορφολογία του μετάλλου. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα σημαντικό κατά την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων που χαρακτηρίζεται από χαμηλές (ενδιάμεσα μέταλλα, όπως Cu) και πολύ χαμηλές (αδρανή μέταλλα, όπως Ni, Co, Fe, Pt, Cr) υπερτάσεις για την αποβολή υδρογόνου.

Η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου, ως δεύτερη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο κελί, αντιστοιχεί σε κάποια υπέρταση που ανήκει στο επίπεδο της πυκνότητας ρεύματος περιορισμένης διάχυσης που είναι υψηλότερη από τη κρίσιμη υπέρταση που χρειάζεται για την έναρξη δενδριτικής ανάπτυ-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

ξης και χαμηλότερη από αυτή για στιγμιαία δενδριτική ανάπτυξη. Ενώ αυξάνεται η υπέρταση, παράγεται επαρκής ποσότητα φυσαλίδων υδρογόνου που μπορεί να προκαλέσει αποτελεσματική ανάδευση του διαλύματος στο υπόστρωμα του ηλεκτροδίου (διπλοστοιβάδα). Αυτό θα οδηγήσει στη μείωση του πάχους του στρώματος διάχυσης καθόδου και στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος περιορισμένης διάχυσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η αλλαγή των υδροδυναμικών συνθηκών στο υπόστρωμα. Από την άλλη πλευρά, είναι ευρέως γνωστό ότι ο χρόνος έναρξης ανάπτυξης δενδριτών μειώνεται έντονα με την αύξηση του δυναμικού ηλεκτροαπόθεσης [21,22] [39].

Εάν το πάχος του στρώματος διάχυσης είναι σε επαρκείς συνθήκες φυσικής ροής και σε έντονα αναδευόμενο ηλεκτρολύτη, η έκλυση του αερίου μπορεί να γίνει ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση των περιορισμών μεταφοράς μάζας για ηλεκτροχημικές διεργασίες σε έλεγχο μικτής ενεργοποίησης-διάχυσης (mixed activation-diffusion control). Υπό αυτές τις συνθήκες, η έκλυση του υδρογόνου (φυσαλίδες υδρογόνου) γίνεται αρκετά έντονη και δεν εξαρτάται από την υπέρταση της ηλεκτροαπόθεσης, ενώ όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιφέρει αλλαγή στις υδροδυναμικές συνθήκες του κελιού και μείωση του βαθμού ελέγχου της διάχυσης. Ταυτόχρονα, αυτό σημαίνει ότι χωρίς περαιτέρω αύξηση της υπέρτασης, η δενδριτική ανάπτυξη μπορεί να καθυστερήσει ή και να αποφευχθεί (καλείται αποτελεσματική υπέρταση λόγω της ισχυρής έκλυσης υδρογόνου)[22].

Ο μηχανισμός σχηματισμού φυσαλίδων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι γνωστός για μεγάλο διάστημα. Το αέριο που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο διαλύεται στον ηλεκτρολύτη, ο οποίος γίνεται υπερκορεσμένος. Στις θέσεις πυρήνωσης που έχουν σχηματιστεί στο ηλεκτρόδιο, σχηματίζονται μικρές φυσαλίδες που αναπτύσσονται έως ένα ορισμένο μέγεθος και στη συνέχεια αποσυνδέονται. Όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο περισσότερο το διάλυμα γίνεται κορεσμένο, ενώ όλο και περισσότερες θέσεις πυρήνωσης ενεργοποιούνται και αυξάνεται ο ρυθμός έκλυσης των φυσαλίδων. Σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος, μόνο οι ανωμαλίες στις άκρες του ηλεκτροδίου είναι ενεργές και η ποσότητα των φυσαλίδων που σχηματίζονται στο κάτω άκρο είναι επαρκής για την πρόσληψη όλου του σχηματιζόμενου υδρογόνου. Με υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος αυτό δεν συμβαίνει πλέον [39]. Οι φυσαλίδες μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της τοπικής πυκνότητας ρεύματος γύρω τους, με αποτέλεσμα την ταχύτερη ανάπτυξη της μεταλλικής απόθεσης γύρω από τις αναπτυσσόμενες φυσαλίδες, καθώς και στην αύξηση του ρυθμού έκλυσης του υδρογόνου.

1.3.9 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός Ηλεκτρολυτικού κελιού

Η συγκέντρωση ιόντων του χρήσιμου μετάλλου στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει έντονα την ποσότητα και την ποιότητα των μεταλλικών αποθέσεων καθώς και τη μορφολογία των ηλεκτροαποθεμένων κρυστάλλων που παράγονται στο ηλεκτρόδιο [39]. Το ιξώδες του υδατικού διαλύματος (NaOH συνήθως για αλκαλικά διαλύματα) γενικά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης OH⁻. Η υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίων μπορεί να συμβάλει στο σχηματισμό ενός στρώματος επιφανειακού φραγμού γύρω από τα σωματίδια (Fe₂O₃) και έτσι να επηρεάζει την κινητικότητα των ιοντικών ειδών. Η αποδοτικότητα μειώνεται με χαμηλότερο ρυθμό μεταφοράς μάζας, οι οποίοι αντιστοιχούν σε χαμηλότερους ρυθμούς μεταφοράς των αντιδρώντων τα οποία περιορίζουν τη συνολική μείωση παραγόμενου μετάλλου, ευνοώντας στη συνέχεια την πλευρική αντίδραση της έκλυσης του υδρογόνου. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων του οξειδίου του μετάλλου που πρόκειται να αναχθεί, μειώνει τη συνολική συγκέντρωση ιόντων του υδρογόνου στον ηλεκτρολύτη, μειώνοντας έτσι τη συνολική αντίδραση έκλυσης υδρογόνου.

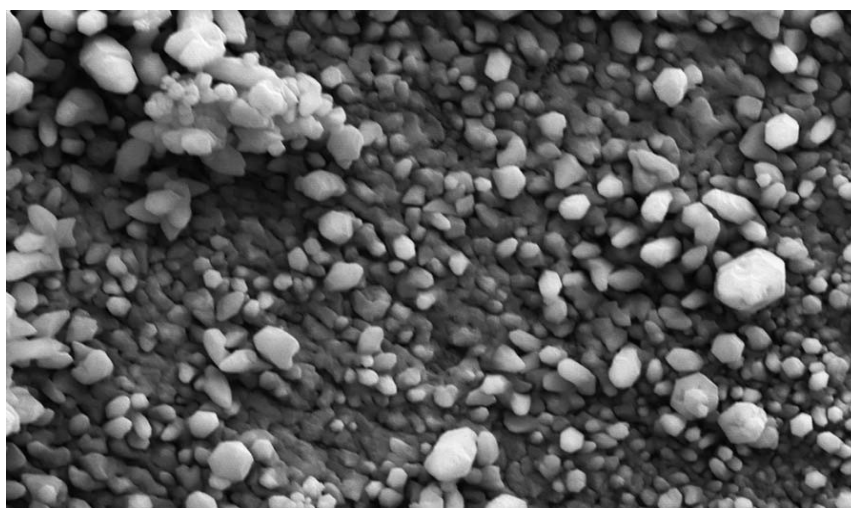
Σε μια πρόσφατη μελέτη [50], επισημάνθηκε ότι η διαλυτότητα του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα NaOH γενικά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία ωστόσο, είναι μία από τις πιο σημαντικές μεταβλητές στην ηλεκτρόλυση, διότι η απόδοση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, δεδομένου ότι για τη παραγωγή της ίδιας ποσότητας υδρογόνου το απαιτούμενο δυναμικό μειώνεται. Επιπλέον, αναμένεται ότι η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και η επιφάνεια της αντίδρασης αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, παρατηρείται ότι η τάση μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη, αυτό οφείλεται στο ότι τα ιόντα ηλεκτρολύτη μειώνουν την αντίσταση του κελιού.

Η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση του ρεύματος. [25]. Η εναπόθεση σωματιδίων μπορεί επίσης να ενισχυθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία ή παρουσία μαγνητικού πεδίου.

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος περιορισμένης διάχυσης καθώς και σε μετατόπιση τόσο της αρχής όσο και του τέλους του επιπέδου της προς χαμηλότερες υπερτάσεις ηλεκτροαπόθεσης [22]. Η αύξηση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη σε διαφορετικά ρεύματα, τείνει να μειώσει την αντίσταση του κελιού. Αυτό εξηγείται, μέσω των φαινομένων μεταφοράς μάζας που συμβαίνουν στον ηλεκτρολύτη, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις μοριακές συγκρούσεις μεταξύ ιόντων του ηλεκτρολύτη. Μεγάλος αριθμός μοριακών συγκρούσεων διευκολύνει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, η μείωση της αντίστασης αυξάνει την απόδοση ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού [37].

1.3.10 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες Ηλεκτρόλυσης σιδηρούχου ορυκτού (Fe₂O₃ και Βωξιτικών Καταλοίπων) σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον

Ενώ η βιομηχανία χάλυβα πασχίζει για τη μείωση των παραγόμενων εκπομπών άνθρακα (κυρίως εκπομπές CO₂), τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια μείωσής τους μέσω μηχανισμών ηλεκτροχημικής αναγωγής μεταλλευμάτων σιδήρου με ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Electrolysis - LTE) σε έντονα αλκαλικά διαλύματα. Τα κατάλοιπα βωξίτη φαίνεται να είναι μια καλή πηγή για παραγωγή πρωτογενή σιδήρου, αφού υπάρχει ένα αξιοπρεπές ποσοστό Fe₂O₃ σε αυτά ανάλογα με την περιοχή εξαγωγής τους (30-60% υπολειπόμενος Fe₂O₃). Αυτό το ποσοστό αιματίτη στα κατάλοιπα βωξίτη είναι ένας σοβαρός λόγος αξιοποίησης τους αν αναλογιστούμε το τεράστιο όγκο τους που εναποτίθενται κάθε χρόνο. Αν και υπάρχουν αρκετές προσμίξεις σε αυτά που επηρεάζουν περισσότερο ή λιγότερο την αναγωγή του Fe₂O₃, ο μηχανισμός παραμένει ο ίδιος και μπορεί να χαρακτηριστεί σε τρία στάδια: Το μηχανισμό ηλεκτροαναγωγής (electroreduction mechanism), τη διάσπασή του (dissolution mechanism) και το μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης (electrodeposition mechanism), τα οποίοι με τη σειρά τους περιγράφονται από 1) τους κόκκους του Fe₂O₃ που διαλύονται και δημιουργούνται ιόντα τρισθενούς σιδήρου καθώς έρχονται σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα του καθοδικού ηλεκτροδίου όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις διάσπασης Fe (+III) σε Fe (+II) και παραγωγής Fe₃O₄, 2) τον παραγόμενο μαγνητίτη που δημιουργεί ένα φαινόμενο γαλβανικού ζεύγους (galvanic couple) με την επαφή του μεταλλικού παραγόμενου σιδήρου καθώς 3) γίνεται η ηλεκτροκρυστάλλωση της μεταλλικής απόθεσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



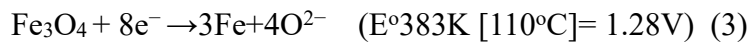
Εικόνα 1.11. Επιφάνεια χαλύβδινης καθόδου απόθεσης Fe, μετά την αναγωγή Fe₂O₃ σε -1.2 V/Hg/HgO. [28]

Ο αιματίτης είναι ένας ηλεκτρικός μονωτής, με αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κοντά στα $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, που εμποδίζει απολύτως το ηλεκτρικό ρεύμα να ρέει μέσω της επιφάνειάς του. Επομένως, η ροή του ρεύματος θα πρέπει να φτάσει στη κάθοδο και να μην πραγματοποιηθεί καμία αντίδραση στην περιοχή επαφής μεταξύ της καθόδου και των σωματιδίων. Δύο λόγοι εμποδίζουν

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

την υιοθέτηση της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης χαμηλής θερμοκρασίας σε εμπορικές εγκαταστάσεις. Τα σωματίδια Fe_2O_3 που προσκολλώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ περιορισμένα και η μέθοδος είναι δύσκολο να κλιμακωθεί δεδομένου ότι ο Fe_2O_3 έχει πολύ κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αναγωγή του έχει πολύ χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης και ενεργειακή απόδοση [26][36].

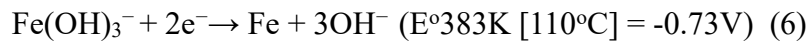
Για την καθοδική αναγωγή του Fe_2O_3 σε αλκαλικό διάλυμα, ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα για την αναγωγή του Fe_2O_3 περιγράφεται με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



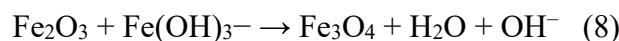
Εν συνεχεία η αναγωγική διάλυση του μαγνητίτη υπό πόλωση μπορεί να συμβεί μέσω της αντίδρασης (4) για να παράγει ιόντα Fe^{2+} :



Ωστόσο, ένας άλλος ακόμα μηχανισμός ανάγει τα στερεά σωματίδια Fe_2O_3 στο μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης μέσω των αντιδράσεων (6) και (7):



Και οι δύο αντιδράσεις (5) και (6) περιλαμβάνουν μια ηλεκτρικά αγωγή φάση: μαγνητίτη για την πρώτη διαδικασία και μεταλλικό σίδηρο για τη δεύτερη. Η ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δύο φάσεων μπορεί να υπάρχει μέσα στο σωματίδιο, οδηγώντας έτσι σε ένα φαινόμενο γαλβανικού ζεύγους (galvanic couple). Το αποτέλεσμα αυτού είναι να κατευθύνει κατά προτίμηση το ηλεκτρικό ρεύμα προς τον μαγνητίτη, την πιο οξειδωμένη ένωση. Κατά συνέπεια, η αντίδραση (5) λαμβάνει χώρα και η συγκέντρωση ιόντων σιδήρου (+ II) αυξάνεται, έως ότου επιτευχθεί επαρκής συγκέντρωση σε σίδηρο (+ II) έτσι ώστε η αντίδραση (6) να είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενη. Άλλωστε, μόνο ένα κλάσμα των ιόντων $\text{Fe} (+ \text{II})$ που παράγονται μπορεί να αντιδράσει με τον περιβάλλοντα αιματίτη για να παράγει μαγνητίτη:



Αυτή η διαδικασία αντιπροσωπεύει κατ'ουσίαν έναν κύκλο οξειδοαναγωγής ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$) για την προοδευτική μετατροπή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο. Το αποτέλεσμα αυτού του μηχανισμού είναι να επιτρέψει την αντίδραση της μονωτικά στερεής φάσης να ξεκινήσει. Επιπλέον, εξηγεί γιατί το ρεύμα κατευθύνεται προς τα μέσα του πορώδους σωματιδίου όπου υπάρχει μαγνητίτης, το οποίο αντιστοιχεί στην ευκολότερη θερμοδυναμική οδό. Γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τις συνηθισμένες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες συχνά καθορίζονται από τις κατανομές ρεύματος, δηλαδή διέπονται από το νόμο του Ohm [26][28].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η αντίδραση έκλυσης H_2 είναι η αντίδραση που συμβαίνει ταυτόχρονα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης αιματίτη. Η απώλεια της απόδοσης ρεύματος για τη διαδικασία ηλεκτροαναγωγής μπορεί να αποδοθεί, τουλάχιστον εν μέρει, στην πλευρική αντίδραση (όπως η αντίδραση έκλυσης υδρογόνου από αναγωγή νερού ή ατόμων H, δηλαδή, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ή $2H + + 2e^- \rightarrow H_2$) και στην αναστολή των διαλυμένων ειδών σιδήρου. Ακόμα κι αν το φορτίο είναι αρκετό για να ανάξει όλο τον Fe_2O_3 σε Fe με βάση τον νόμο του Faraday, ένα μέρος του φορτίου καταναλώνεται για την έκλυση του H_2 , και αυτό μπορεί να επαληθευτεί προσθέτοντας Na_2O που μπορεί να δυσκολέψει τον μηχανισμό της αντίδρασης έκλυσης H_2 .

Το δυναμικό θερμοδυναμικής διάσπασης μαγνητίτη σε σίδηρο είναι 46 mV πιο καθοδικό από αυτό της διάσπασης αιματίτη σε σίδηρο και 90 mV πιο καθοδικό από αυτό της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου. Ως εκ τούτου, η έκλυση του υδρογόνου προτιμάται ακόμη περισσότερο σε σύγκριση με την αναγωγή μαγνητίτη από ό, τι με την αναγωγή αιματίτη. Επιπλέον, ο μαγνητίτης έχει υψηλή αγωγιμότητα (περίπου $10^6 S / m$) σε σύγκριση με τον αιματίτη (περίπου $10^{-6} S / m$). Εν κατακλείδι, είναι πιθανό τα σωματίδια που έρχονται σε επαφή με την κάθοδο να λειτουργούν ως κάθοδοι στις οποίες θα πραγματοποιείται η έκλυση του υδρογόνου και η αναγωγή των ιοντικών ειδών [28][34][36].

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Κεφάλαιο 2 – Πειραματικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Electrolysis - LTE) για παραγωγή Fe σε αλκαλικά διαλύματα είναι γνωστή εδώ και περισσότερο από μισό αιώνα. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη μιας νέας διαδικασίας παραγωγής σιδήρου με χαμηλές έως μηδενικές εκπομπές αερίων φαινομένου του θερμοκηπίου (Green House Gas – GHG) για βιομηχανική εφαρμογή, οδήγησε στην επανεξέταση της διαδικασίας LTE για παραγωγή σιδήρου. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα σε μεταλλικό σίδηρο. Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού νατρίου σε διάφορες περιεκτικότητες (40,50 και 60% κ.β. NaOH–H₂O) μέσα στο οποίο γίνεται προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας στερεών καταλοίπων βωξίτη (10% κ.β.). Η ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα σε εύρος θερμοκρασιών 70-150 °C.

2.2 Πρώτη Ύλη - Χημική Ανάλυση

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



Εικόνα 2.1. Δείγμα βωξιτικών καταλοίπων μετά από ζύγιση που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διεργασίες.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Χημική ανάλυση βωξιτικών καταλοίπων, παραπροϊόντος της παραγωγή αλούμινας του Αλουμινίου της Ελλάδος.

Χημική Ανάλυση Βωξιτικών Καταλοίπων		
Κατά βάρος %	Fe ₂ O ₃	39.67
	Al ₂ O ₃	21.65
	TiO ₂	4.96
	SiO ₂	9.86
	CaO	6.98
	Na ₂ O	6.84
ppm	Sc	75.39
	La	106.61
	Y	74.39
	Nd	49,82
	Ce	210.56
	Zr	1328.08
	Th	319.89
	Ga	2132.14

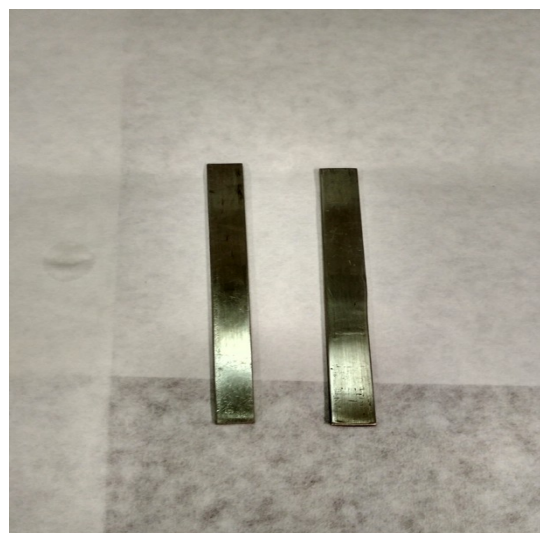
Το ποσοστό των οξειδίων του σιδήρου (Fe₂O₃) ,φαίνεται να ανέρχεται στο 39.67% υπερτερώντας έναντι των άλλων φάσεων που περιέχονται στα κατάλοιπα του βωξίτη γεγονός που καθιστά το συγκεκριμένο παραπροϊόν πιθανή πηγή για τη παραγωγή μεταλλικού σιδήρου.

2.3 Κατασκευή Ηλεκτρολυτικού Κελιού

Για τη κατασκευή του ηλεκτρολυτικού κελιού χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως 250 ml μέγιστης χωρητικότητας στο πάνω μέρος του οποίου τοποθετήθηκε αυτοσχέδιος φελλός σιλικόνης κατώτερης διατομής στα 6.7 cm και ανώτερης διατομής στα 6 cm. Προκειμένου να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόδια καθώς και το θερμοστοιχείο έγιναν οπές και σχισμές σε συγκεκριμένες θέσεις ώστε τα ηλεκτρόδια να έχουν ίσες αποστάσεις μεταξύ τους. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές διεργασίες ήταν ανοξειδωτος χάλυβας V2A 120X10X1 mm ενώ τα ανοδικά ηλεκτρόδια είναι καθαρού νικελίου 100X10X1 mm. Η κάθοδος τοποθετείται προσεκτικά και σε μέγιστο βάθος από το κατώτερο επίπεδο του πώματος 5cm ούτως ώστε να είναι βυθισμένο στο διάλυμα 4.5 cm κρατώντας σταθερή τη πυκνότητα ρεύματος που ασκείται σ' αυτή. Η κοπή των προαναφερθέντων ηλεκτροδίων στις επιθυμητές διαστάσεις έγινε από το εργαστήριο μεταλλογνωσίας του τμήματος Φυσική Μεταλλουργίας Μ.Μ.Μ του Ε.Μ.Π. Τα ηλεκτρόδια πριν από κάθε πείραμα λειαίνονται και εκπλένονται με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 2.2. Καθοδικό ηλεκτρόδιο ανοξειδωτου χάλυβα μετά από λείανση, έκπλυση και ζύγιση.



Εικόνα 2.3. Τα ανοδικά ηλεκτρόδια νικελίου.

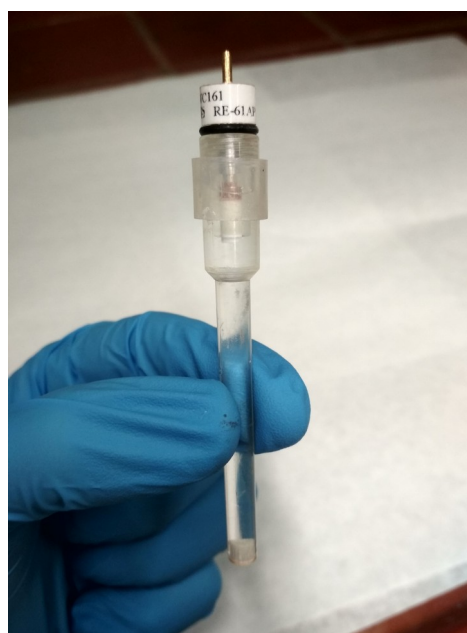
Πιο συγκεκριμένα σε ότι αφορά την διάταξη των ηλεκτροδίων, στο μέσο του φελλού τοποθετείται το καθοδικό ηλεκτρόδιο και σε απόσταση 1.5 cm από αυτό τοποθετούνται από τη μία και από την άλλη πλευρά τα ανοδικά ηλεκτρόδια. Δημιουργία πρώτης οπής για την εισχώρηση κυλινδρικής σωλήνας από τεφλόν διαμέτρου 8 mm και σε βάθος μέχρι 25 mm εντός του διαλύματος (25 mm από τη κατώτερη επιφάνεια του πώματος) για τη τοποθέτηση του ηλεκτροδίου αναφοράς καθώς και δημιουργία μίας επιπλέον οπής για την εισχώρηση του θερμοστοιχείου.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Hg/HgO/NaOH(1 M) (RE-61AP, ALS). Στα πειράματα όπου η υψηλή θερμοκρασία καθιστούσε την χρήση του προαναφερθέντος ηλεκτροδίου αδύνατη χρησιμοποιήθηκε σύρμα πλατίνας πάχους 2 mm ως ψευδοαναφορά.



Εικόνα 2.4. Φωτογραφία κατασκευής της πειραματικής διάταξης του ηλεκτρολυτικού κελιού πριν την σύνδεση με τη πηγή.



Εικόνα 2.5. Ηλεκτρόδιο αναφοράς Re-61AP vs Hg/HgO/NaOH 1M.

2.4 Περιγραφή της πειραματική διαδικασίας

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί ηλεκτρολύτες συγκέντρωσης 40,50 και 60% κ.β. NaOH οι οποίοι παρασκευάστηκαν από σφαιρίδια καυστικού νατρίου 99% καθαρότητας βάση της πυκνότητάς τους στην εκάστοτε συγκέντρωση (πίνακας 2.2). Για τη παρασκευή του διαλύματος 40% κ.β NaOH ζυγίζονται 113.6 gr NaOH και 176.4 gr H₂O και για τον ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH, 153gr NaOH και H₂O. Για τη παρασκευή του ηλεκτρολύτη 60% κ.β. NaOH έγινε πρώτα προθέρμανση του διαλύματος (H₂O) μέχρι τους 70°C και κατόπιν, αργή απόχυση 182.4 gr NaOH μέσα σε 120 gr H₂O υπό συνεχή ανάδευση σε ποτηράκι ζέσεως πάνω σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα (IKA-Werke RCT Basic) όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6 και 2.7 μέχρι τη πλήρη διαλυτοποίησή τους.



Εικόνα 2.6. Παρασκευή διαλύματος NaOH 50%.

Στη συνέχεια ζυγίζονται 33.6 gr (10%) στερεών καταλοίπων βωξίτη με μέγεθος κόκκου μερικών μικρών (εικόνα 2.1) και γίνεται αργή προσθήκη στο υπό ανάδευση διάλυμα για τη πλήρη ομογενοποίησή του αυξάνοντας περιοδικά τη θερμοκρασία του πολφού μέχρι τη θερμοκρασία λειτουργίας του πειράματος. Η ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος ρυθμίστηκε στα 500 rpm σε όλα τα πειράματα προκειμένου τα σωματίδια καταλοίπων βωξίτη να παραμένουν εν κινήσει και κοντά στις επιφάνειες της καθόδου αποτρέποντας τη καθίζησή τους στο κάτω μέρος του δοχείου, διευκολύνοντας ταυτόχρονα τη πιο ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος.

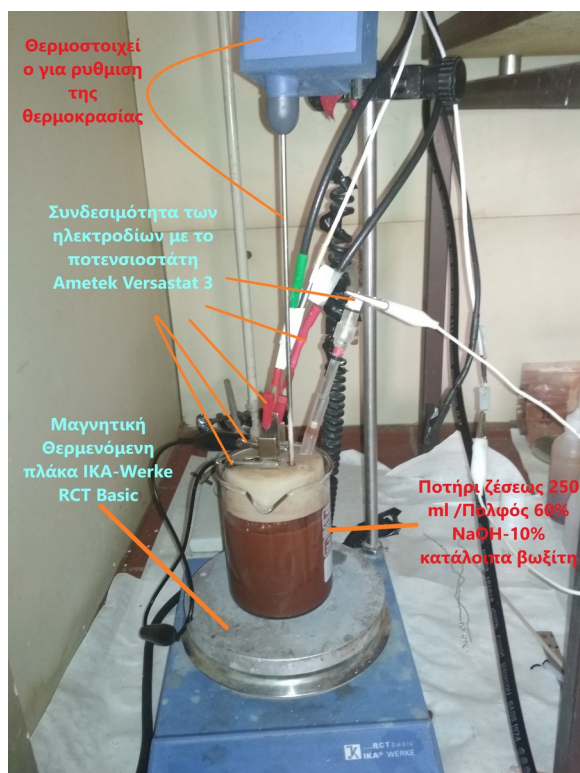
«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Πίνακας 2.2. Ειδικό βάρος διαλυμάτων NaOH-H₂O σε διαφορετικές συγκεντώσεις και θερμοκρασίες. [85]

Θερμοκρασία (°C)	Ειδικό βάρος Ηλεκτρολυτών NaOH		
	40 κ.β. %	50 κ.β. %	60 κ.β. %
20	1.43	1.53	–
70	1.39	1.49	1.59
100	1.37	1.47	1.57

Αφού έχει παρασκευασθεί πλέον ο πολφός συνολικού όγκου 200ml, το κατάλληλα διαμορφωμένο πώμα σιλικόνης με τα τοποθετημένα ηλεκτρόδια εφαρμόζεται στο ποτηράκι ζέσεως. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με ηλεκτρική πηγή-ποτενσιοστάτη (Ametek Versastat 3). Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στις εικόνες 2.7-2.9. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή μέσω θερμοστοιχείου εμβαπτισμένο στο διάλυμα, επιβάλλεται σταθερό ανοδικό ρεύμα 0.125 A για 2 h (7200sec), το οποίο δημιουργεί καθοδικό δυναμικό στη περιοχή του -1.20V – -1.30V, περιοχή όπου η αναγωγή του αιματίτη είναι πιο ευνοϊκή.

Η σταθερή ένταση ρεύματος, ταχύτητα ανάδευσης και πυκνότητα πολφού που χρησιμοποιήθηκαν, μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες [31][40][49][70] και για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω ανάλυση.



Εικόνα 2.7. Τυπική διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού σε λειτουργία.



Εικόνα 2.8

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»



Εικόνα 2.9. Ποτενσιοστάτης Ametek Versastat 3, με τις τιμές καθοδικού δυναμικού να λαμβάνονται ανά δευτερόλεπτο.

Μετά τη λήξη του πειράματος το καθοδικό ηλεκτρόδιο εκπλένεται με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση σωματιδίων του πολφού και καυστικού νατρίου και κατόπιν τοποθετείται σε ξυρανή για 24 ώρες για την απομάκρυνση υπολειπόμενης υγρασίας. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο επαναζυγίζεται για τον υπολογισμό της μάζας της μεταλλικής απόθεσης στην επιφάνεια της καθόδου (τελική – αρχική) και με τη χρήση του νόμου του Faraday υπολογίζεται η απόδοση ρεύματος της διεργασίας.



Εικόνα 2.10. Καθοδικό ηλεκτρόδιο μετά τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας.



Εικόνα 2.11. Καθοδικό ηλεκτρόδιο μετά από ξήρανση και ζύγιση.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Τέλος δεδομένου ότι η αρχική τιμή απόδοσης ρεύματος που παίρνουμε δεν είναι η πραγματική, καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί γίνεται εναπόθεση μικρού ποσοστού μαγνητίτη (Fe_3O_4) μαζί με την απόθεση του μεταλλικού σιδήρου, με τη χρήση συντελεστή απόδοσης υπολογίζεται η τελική τιμή της απόδοσης του ρεύματος της διεργασίας [26][28][70].

2.5 Παράμετροι Ηλεκτρόλυσης

Οι ηλεκτροχημικοί παράμετροι των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία ήταν η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία του διαλύματος. Συνεπώς, ανάλογα με τη περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη αλλάζει και το σημείο βρασμού του. Το σημείο βρασμού του διαλύματος 40% κ.β. NaOH είναι $128^{\circ}C$ και για αυτό το λόγο το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε ήταν $80 - 120^{\circ}C$, ενώ του ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH είναι $143^{\circ}C$ με το αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών $70 - 135^{\circ}C$. Τέλος το σημείο βρασμού του ηλεκτρολύτη 60% κ.β. NaOH είναι $160^{\circ}C$ [85] με το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε να είναι από $80 - 150^{\circ}C$. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η επίδραση που έχει η θερμοκρασία και η αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH στις φυσικές ιδιότητες αυτών των ηλεκτρολυτών, όπως στο ιξώδες και την αγωγιμότητα τους (πίνακες 2.3 και 2.4), ιδιότητες που βρέθηκε να επηρεάζουν την απόδοση ρεύματος του κελιού και θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο [37][39].

Πίνακας 2.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του διαλύματος σε ηλεκτρολύτες 40, 50 και 60% κ.β. NaOH. [85][86][88]

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Δυναμικό ιξώδες (cP) Ηλεκτρολυτών NaOH		
	40 wt%	50 wt%	60 wt%
20	38.1	87 cP (25 $^{\circ}C$)	-
70	4.8	7.6	12.5
80	3.7	5.7	8.8
90	2.9	4.0	6.3
100	2.3	3.0	4.9
110	1.8	2.0	3.8
120	1.15	1.4	2.9
130	-	0.94	2.2
140	-	0.65	1.6
150	-	-	1.2

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Πίνακας 2.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών 40, 50 και 60% κ.β. NaOH.[87]

Θερμοκρασία (°C)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm) Ηλεκτρολυτών NaOH		
	40 wt%	50 wt%	60 wt%
50	0.41	0.37	0.34
60	0.57	0.5	0.45
70	0.72	0.68	0.63
80	0.92	0.84	0.8
90	1.13	1.045	0.98
100	1.35	1.28	1.24
110	1.40	1.46	1.43
120	1.61	1.68	1.69
130	-	1.90	1.96
140	-	-	2.21
150	-	-	2.45

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Κεφάλαιο 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

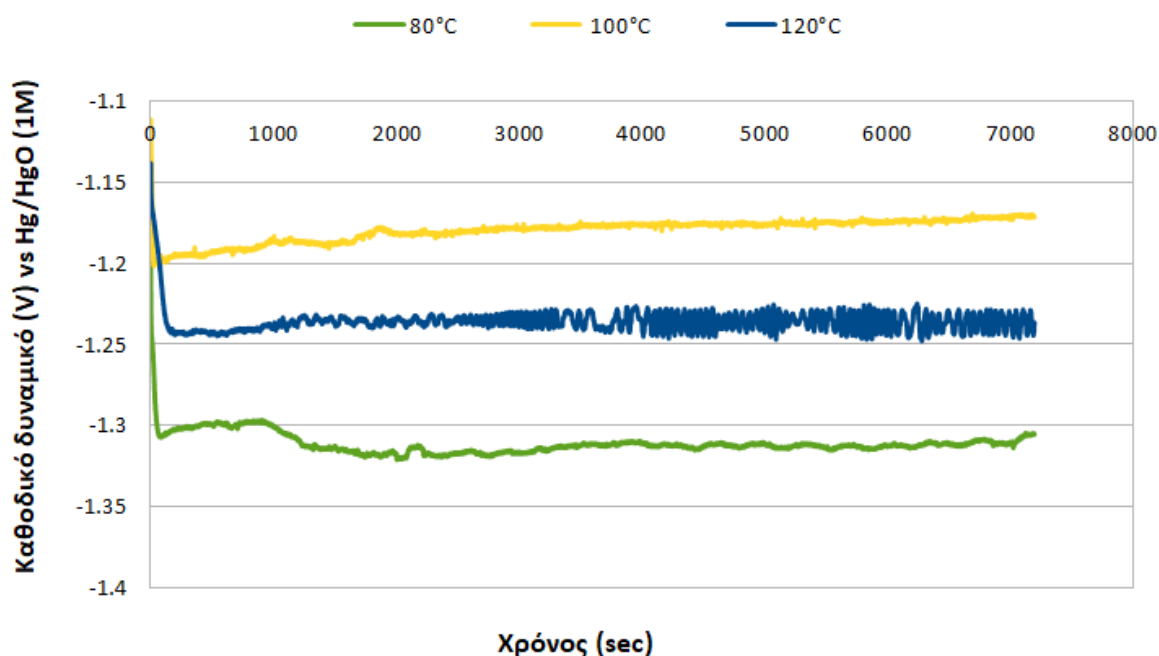
«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Στη παρούσα Διπλωματική Εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στην επίδραση και βελτιστοποίηση της απόδοσης ρεύματος της ηλεκτροχημικής αναγωγής Fe από πολφούς καταλοίπων βωξίτη.

Σε κάθε πειραματική διάταξη, διατηρήθηκαν σταθερά το εφαρμοζόμενο ρεύμα (-0.125A) που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος 138.5 A/m², ο ρυθμός ανάδευσης στα 500 rpm και η πυκνότητα του πολφού καταλοίπων βωξίτη (10% κ.β.). Σε περιπτώσεις όπου η χρήση ηλεκτροδίου Hg/HgO ήταν αδύνατη, έγινε χρήση ψευδο-ηλεκτροδίου αναφοράς σύρματος πλατίνας όπως φαίνονται και στα διαγράμματα μεταβολής καθοδικού δυναμικού. Τέλος οι αποδόσεις ρεύματος κάθε διεργασίας υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας το νόμο του Faraday. Λόγω ύπαρξης παραγόμενης φάσης μαγνητίτη στις καθοδικές αποθέσεις οι τιμές που παρατίθενται είναι διορθωμένες με χρήση του συντελεστή απόδοσης.

3.1 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος

Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας που πραγματοποιήθηκε στη πρώτη σειρά πειραμάτων, έγινε σε διάλυμα NaOH 40% κ.β. και σε πυκνότητα πολφού 10% σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη, κρατώντας σταθερή ένταση ρεύματος σε -0.125 A .



Σχήμα 3.1. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 80, 100 και 120°C σε διάλυμα 40% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη vs Hg/HgO (1M), σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 2 ωρών (7200 sec).

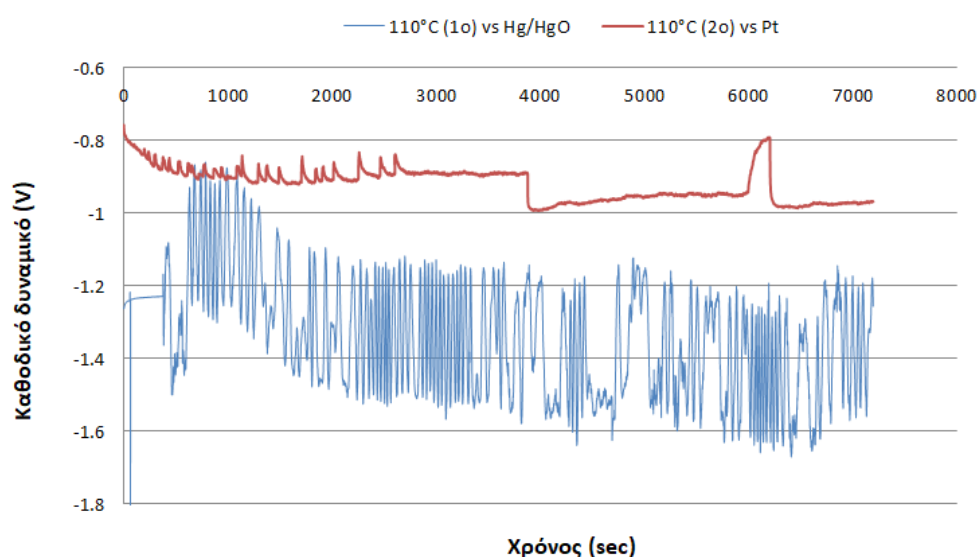
Στο σχήμα 3.1, φαίνεται η μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με το χρόνο για πειράματα σε συνθήκες λειτουργίας 80, 100 και 120°C σε διάλυμα καυστικού νατρίου 40% κ.βάρους. Το καθοδικό δυναμικό που καταγράφηκε στη θερμοκρασία των 80°C κυμάνθηκε από -1.31 V έως -1.32 V με την απόδοση του ρεύματος σε αυτή τη θερμοκρασία να είναι 9.22%.

Στη πειραματική διεργασία των 100°C η βέλτιστη τιμή απόδοσης ρεύματος βρέθηκε στο 12.72%, που αντιστοιχεί σε μία σχετική αύξηση 3.5% από τη διάταξη των 80°C. Το καθοδικό δυναμικό κυμαίνεται από -1.20 V έως -1.17 V , απότομη αύξησή του, και μπορεί να δικαιολογηθεί από την κατά 20°C άνοδο της θερμοκρασίας.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Στο πείραμα των 110°C η μέτρηση του καθοδικού δυναμικού πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συμβατικό ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgO/NaOH (1M) στη πρώτη περίπτωση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση σύρμα πλατίνας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2 η μέτρηση του καθοδικού δυναμικού ήταν προβληματική και συνεπώς δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Η απόδοση ρεύματος για τη πρώτη περίπτωση είναι 14.26 % ενώ για τη δεύτερη είναι στο 18.34%. Η τιμή της απόδοσης η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι ο μέσος όρος των δύο προηγούμενων τιμών.

Τέλος στη περίπτωση των 120°C η μέγιστη απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε ήταν 22.5% η οποία ήταν και η μέγιστη για το συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη, με το καθοδικό δυναμικό να κυμαίνεται από -1.23 έως -1.24V , τιμές ανάμεσα σε αυτές που παρατηρήθηκαν στους 80 και 100°C.



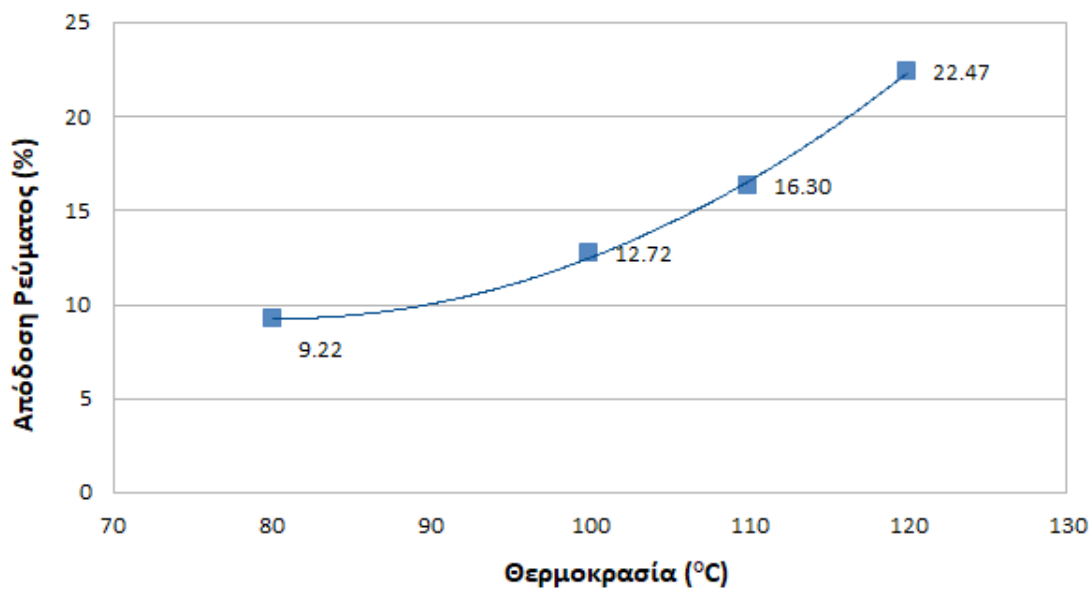
Σχήμα 3.2. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού σε σχέση με το χρόνο στους 110°C και ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH vs Hg/HgO(1ο) και vs Pt (2ο), για διάρκεια πειράματος 2 ωρών (7200 sec).

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές απόδοσης ρεύματος που επιτεύχθηκαν στα πειράματα ηλεκτρόλυσης για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH και 10% κ.β. καταλοίπων βωξίτη σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Όπως παρουσιάζεται και πιο κάτω, αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού παρατηρείται σταδιακή αύξηση στην απόδοση του ρεύματος. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται σχεδόν γραμμική αύξηση της απόδοσης του συστήματος με την απόδοση σχεδόν να διπλασιάζεται από τους 80 στο 120°C. Αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει τα καθοδικά δυναμικά σε πιο υψηλές τιμές κάτι που συνεπάγεται την αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Επιπλέον οι ανοδικές τιμές αποδόσεων ρεύματος συνδέονται με την αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας [22][25][37] καθώς μειώνονται οι ηλεκτρικές αντιστάσεις του διαλύματος. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των τριών ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν. Η μέγιστη τιμή απόδοσης ρεύματος που επιτεύχθηκε ήταν σε θερμοκρασία

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

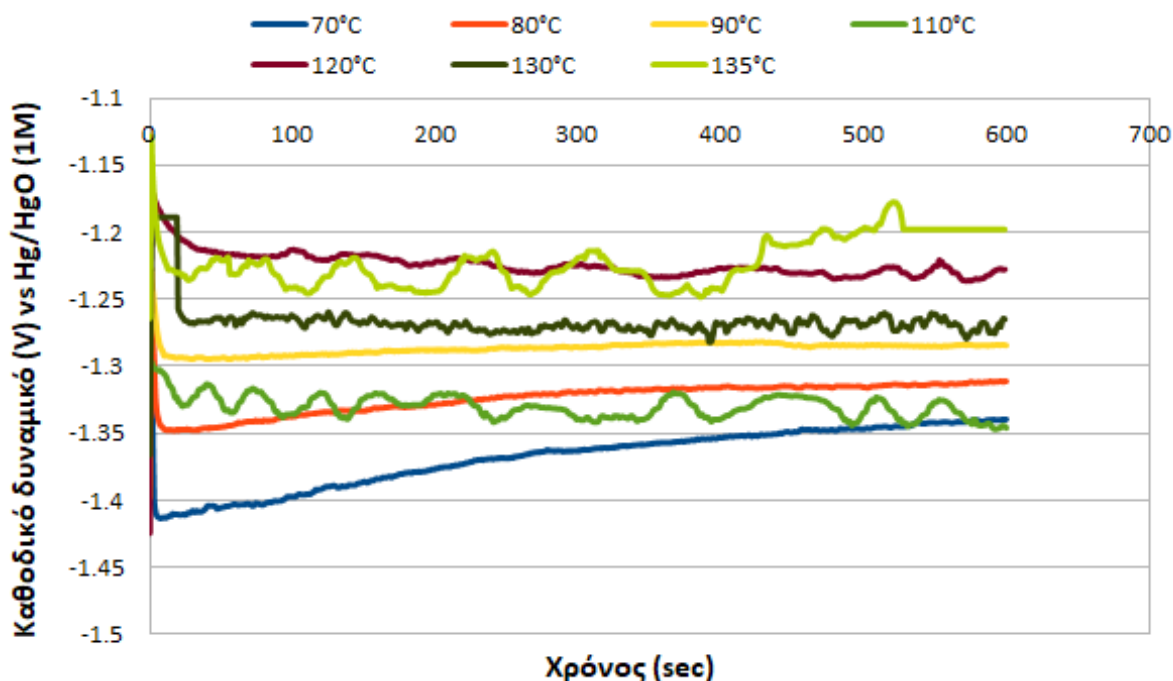
120°C, η οποία ήταν και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας που δοκιμάστηκε για το συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού του 128°C.



Σχήμα 3.3. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 40% κ..β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.

3.2 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζονται οι πειραματικές διεργασίες που καταγράφηκαν σε διάλυμα NaOH 50% κ.β. και 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη και σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 70 έως 135°C. Η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε για το χρονικό διάστημα 10 λεπτών (600sec).



Σχήμα 3.4. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 70, 80,90,110,120,130 και 135 °C σε διάλυμα 50% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη vs Hg/HgO (1M), σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 10 λεπτών (600 sec).

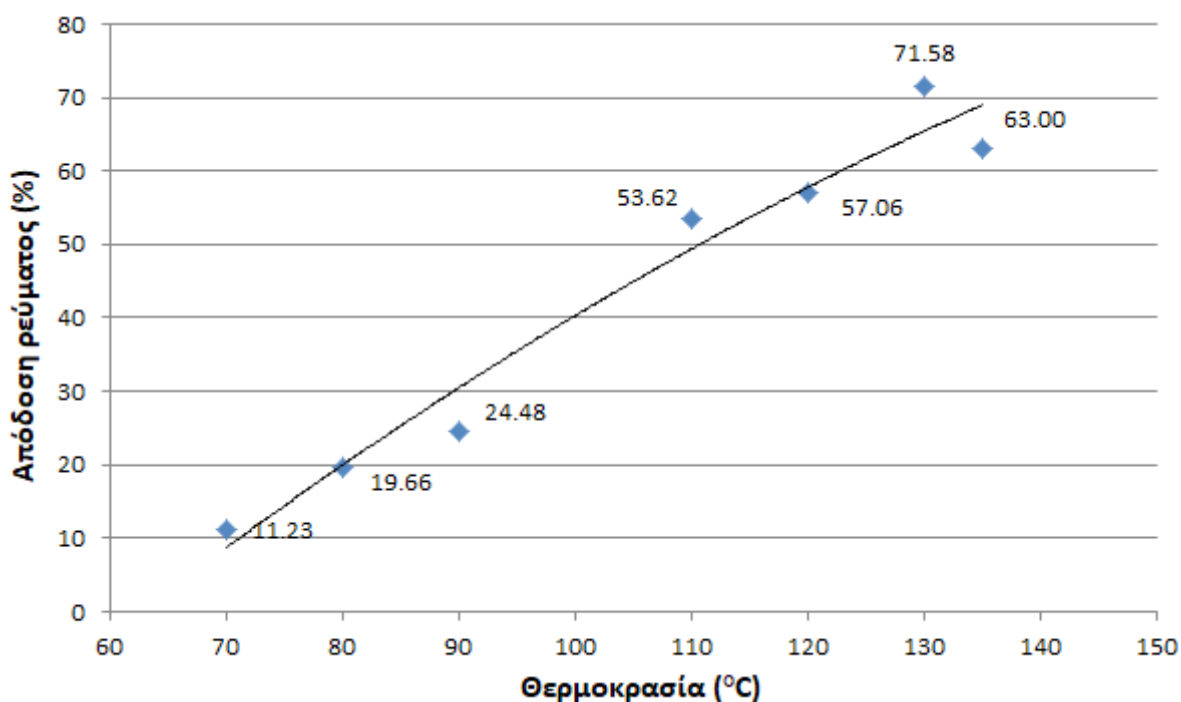
Η απόδοση ρεύματος στη θερμοκρασία 70 και 80°C ήταν 11.23% και 19.66% αντίστοιχα (σχήμα 3.5) με το δυναμικό να διατηρεί ανοδική πορεία μεταξύ -1.4V και -1.34V στους 70°C, και στους 80°C να ξεκινάει από το -1.34 και να σταθεροποιείται στη περιοχή του -1.32 – -1.31V vs Hg/HgO (1M). Για τις θερμοκρασίες λειτουργίας των 90 και 110°C η απόδοση ρεύματος συνεχίζει την ανοδική της τάση, με 24.5% στους 90°C και με απότομη αύξηση στο 53.5% στη θερμοκρασία των 110°C με τα αντίστοιχα καθοδικά δυναμικά των πειραμάτων να είναι σταθερό στα -1.29V στους 90°C και μεταξύ -1.32 – -1.34 V στου 110°C.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση ρεύματος για διάλυμα καυστικού νατρίου 50% κ.β. εξακολούθησε να είναι ευνοϊκή με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται στα σχή-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

ματα 3.10-3.11, εξακολουθεί να υπάρχει ανοδική πορεία της απόδοσης ρεύματος με τιμή 57% στη θερμοκρασία των 120°C καθώς οι τιμές του καθοδικού δυναμικού ήταν στη περιοχή του -1.22V – -1.23V.

Τέλος, για τις θερμοκρασίες λειτουργίας 130 και 135°C οι αποδόσεις ρεύματος ήταν 71.5% και 63% αντίστοιχα. Στη πειραματική διάταξη των 130°C παρατηρήθηκε και η υψηλότερη απόδοση του ρεύματος με μικρή μείωση αυτής στους 135°C όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα καθοδικών δυναμικών σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας να είναι σταθερό στο -1.27V στους 130°C και μεταξύ -1.18V και -1.24V στους 135°C.

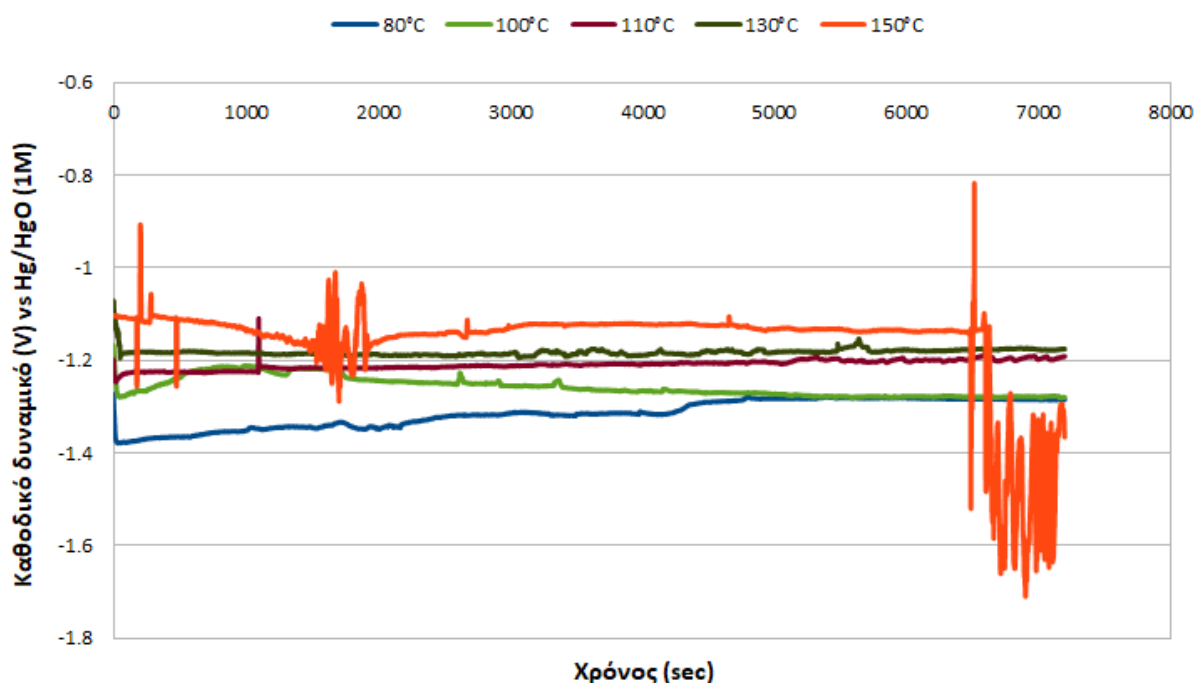


Σχήμα 3.5. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 50% κ.β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4 η τάση του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με τη θερμοκρασία ακολουθεί και στον ηλεκτρολύτη του 50% περίπου την ίδια μορφή που ακολουθεί και στον ηλεκτρολύτη 40% κ.β. NaOH. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της απόδοσης του συστήματος από τους 70 έως και τους 130°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας από τους 130 στους 135°C προκαλεί πτώση της απόδοσης της τάξεως των 10 ποσοστιαίων περίπου μονάδων. Συμπερασματικά η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ενός ορισμένου σημείου οδηγεί σε απομάκρυνση από τη περιοχή έκλυσης υδρογόνου και συνεπώς σε μεγαλύτερες αποδόσεις αναγωγής του σιδήρου. Η απότομη αύξηση 28.5% (από τους 90 στους 110°C) στην απόδοση ρεύματος πιθανότατα οφείλεται στην απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος με αύξηση 20°C – 1.045 S/cm στους 90°C και 1.46 S/cm στο 110°C – καθώς και στη μείωση του παραγόμενου υδρογόνου σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας.

3.3 Επίδραση Συγκέντρωσης Ηλεκτρολύτη 60% κ.β. NaOH στην Απόδοση Ρεύματος

Η τελευταία σειρά πειραμάτων ηλεκτροχημικής αναγωγής Fe από κατάλοιπα βωξίτη, πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα NaOH 60% κ.β. και 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη, κρατώντας σταθερό ανοδικό ρεύμα 0.125 A και υπό συνεχή ανάδευση 500rpm σε εύρος θερμοκρασιών 80-150°C και για διάρκεια 2 ωρών.



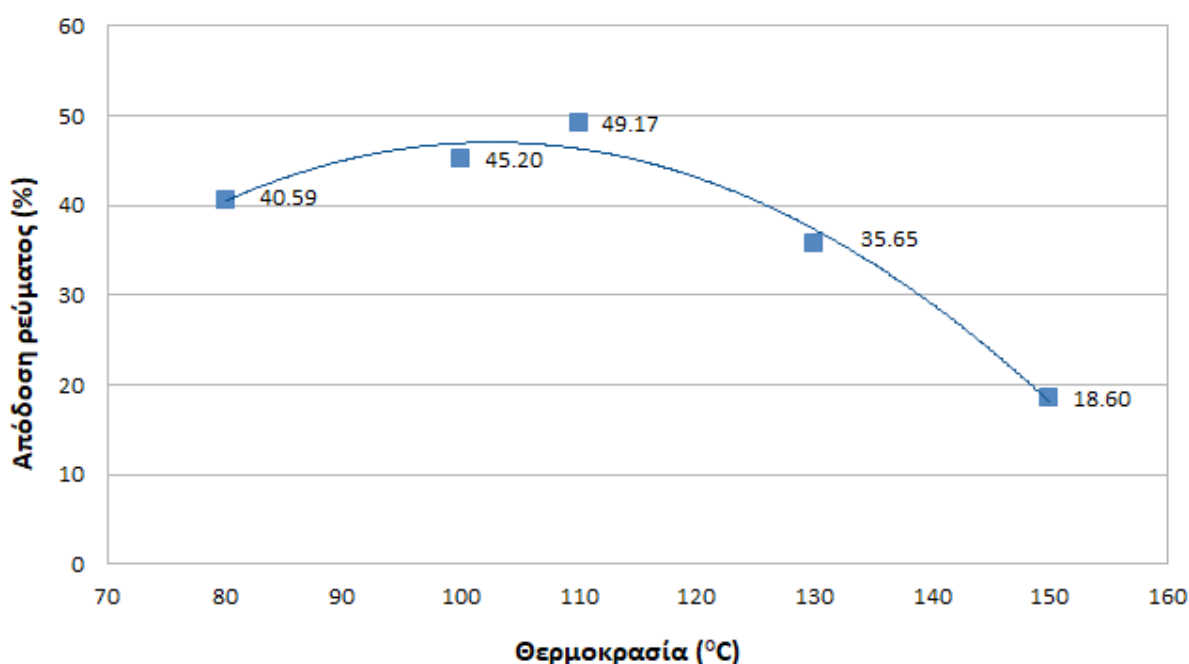
Σχήμα 3.6. Μεταβολή καθοδικού δυναμικού συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 80,100,110,130 και 150°C σε διάλυμα 60% κ.β. NaOH 10% κ.β. κατάλοιπα βωξίτη, σταθερής ανάδευσης 500rpm συνολικής διάρκειας 2 ωρών (7200 sec)

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η μεταβολή του καθοδικού δυναμικού σε σχέση με το χρόνο για την ηλεκτροαπόθεση Fe από αναγωγή Fe_2O_3 σε διάλυμα NaOH 60% κ.β. καθώς φαίνεται η ανοδική τάση του καθοδικού δυναμικού με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 80 στους 150°C. Η απόδοση ρεύματος βρέθηκε στο 40.5% και όπως φαίνεται και στο σχήμα το καθοδικό δυναμικό κυμαίνεται από -1.38V – -1.28V vs Hg/HgO (1M) όπου και σημειώθηκε υπέρταση 250 – 300mV που δικαιολογεί τη βέλτιστη απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε. Στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας στους 100°C η απόδοση ρεύματος ήταν στο 45.20% με ένδειξη καθοδικού δυναμικού στο -1.25V vs Hg/HgO (1M). Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας από 100°C στους 110°C η απόδοση ρεύματος εξακολουθεί να αυξάνεται από 45.20% στο 49.17%, όπου παρατηρήθηκε και η μεγαλύτε-

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

ρη τιμή απόδοσης σε αυτόν τον ηλεκτρολύτη. Το καθοδικό δυναμικό κυμάνθηκε από -1.22 – -1.20V.

Τέλος όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7 η απόδοση του ρεύματος για τις τελευταίες δύο θερμοκρασίες που μελετήθηκαν στους 130 και 150°C, αναμενόταν να συνεχιστεί η ανοδική τάση της καμπύλης απόδοσης ρεύματος. Από ότι παρατηρείται όμως έχουμε απότομη μείωση της στο 35.65% στους 130°C και ακόμα μεγαλύτερη μείωση στους 150°C στο 18.6%. Στους 150°C αναμενόταν μία μικρής κλίμακας μείωση δεδομένου ότι πλησιάζουμε πολύ κοντά στο σημείο βρασμού του διαλύματος (160°C). Τα καθοδικά δυναμικά που καταγράφηκαν ήταν από -1.19 – -1.17V στους 130°C ενώ στους 150°C κυμάνθηκε από -1.15 – -1.10V.



Σχήμα 3.7. Μεταβολή απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού σε διάλυμα 60% κ.β. NaOH 10% κατάλοιπα βωξίτη.

Στα σχήματα 3.3, 3.5 και 3.7 παρουσιάζονται οι συνολικές αποδόσεις ρεύματος που επιτεύχθηκαν σε κάθε θερμοκρασιακό εύρος για κάθε ηλεκτρολύτη που εξετάστηκε. Παρατηρείται λοιπόν ότι με τη σταδιακή άυξηση της θερμοκρασίας μέχρι μία κρίσιμη τιμή, εμφανώς χαμηλότερη από το σημείο βρασμού, η απόδοση ρεύματος αυξάνεται.

Η κρίσιμη τιμή της μέγιστης απόδοσης ρεύματος που επιτυγχάνεται λόγω αύξησης θερμοκρασίας σε κάθε ηλεκτρολύτη επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία βρασμού του διαλύματος καθώς και αύξηση της αγωγιμότητας του με αύξηση της θερμοκρασίας. Στα πειράματα διαλύματος NaOH 40% κ.βάρους παρατηρήθηκε ανοδική αύξηση της απόδοσης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ομοίως και στον ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH όπου και πάλι φάνηκε μία περιοδική αύξηση της απόδοσης ρεύματος μέχρι και λίγο πριν το σημείο βρασμού του διαλύματος όπου και παρατηρήθηκε πτώση της κατά 8.5%.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

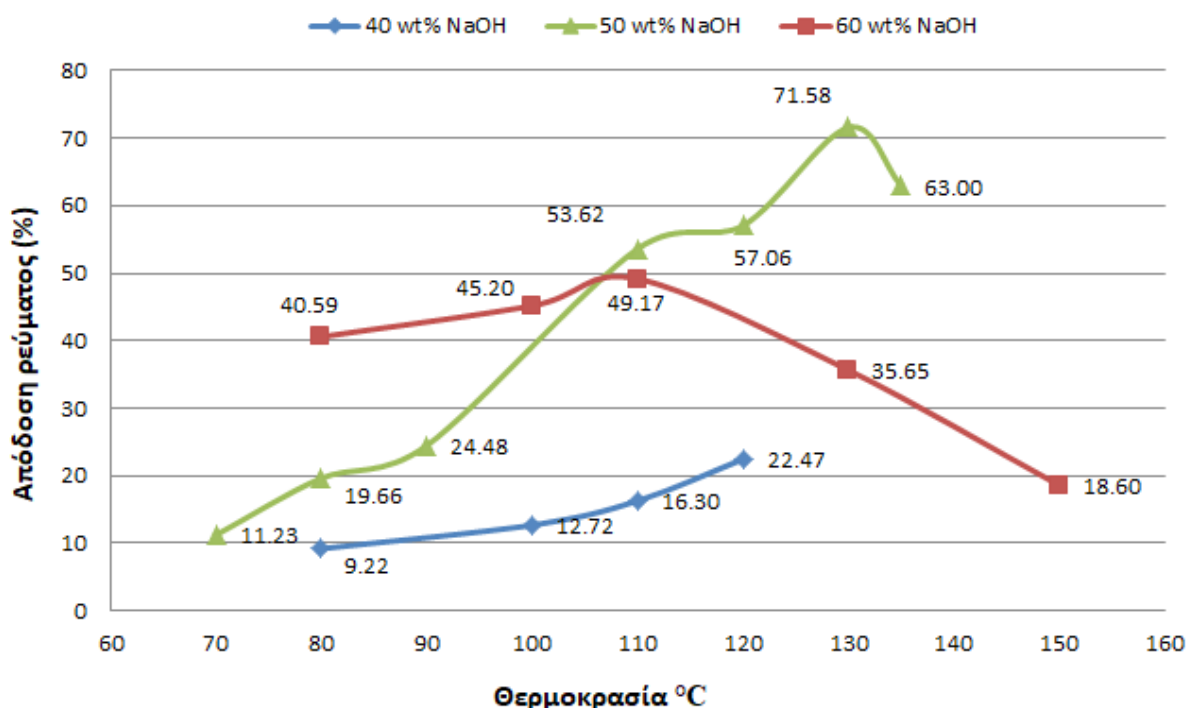
Τέλος η μέγιστη απόδοση ρεύματος που επιτεύχθηκε στον ηλεκτρολύτη 60% NaOH κ.β. (49.2%) ήταν μεν μεγαλύτερη από του 40% κ.β. NaOH αλλά εμφανώς μικρότερη από τη μέγιστη που επιτεύχθηκε στον ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH.

Η βέλτιστη απόδοση ρεύματος ενός κελιού λοιπόν, εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία λειτουργίας του, όπου διαπιστώθηκε για τους ηλεκτρολύτες 40 και 50% NaOH ότι με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι ενός σημείου λίγο πριν το σημείο βρασμού του, μεγιστοποιείται και η απόδοση ρεύματος καθώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται ενώ το ιξώδες των διαλυμάτων μειώνεται. Από την άλλη πλευρά για τον ηλεκτρολύτη 60% NaOH το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο παρατηρείται αύξηση της απόδοσης δείχνει πειραματικά να είναι πιο περιορισμένο γεγονός το οποίο αντιτίθεται στην θεωρητική προσέγγιση του συστήματος.

3.4 Σύγκριση της Συγκέντρωσης των διαλυμάτων NaOH στην απόδοση ρεύματος

Είναι γνωστό ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος. Η υψηλή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη NaOH έχει ως αποτέλεσμα χαμηλές απώλειες λόγω ωμικών αντιστάσεων, με αποτέλεσμα τη καλύτερη κατανομή του ρεύματος και τελικά αύξηση της απόδοσης ρεύματος του κελιού [25][37] (σχήμα 3.8).

Η απόδοση ρεύματος στον ηλεκτρολύτη 40% είναι η χαμηλότερη από τους τρεις ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν ενώ ταυτόχρονα φαίνεται γραμμική αύξηση της απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τον ηλεκτρολύτη καυστικού νατρίου 50% με τη διαφορά ότι οι αποδόσεις ρεύματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες έντασης ρεύματος και ρυθμού ανάδευσης είναι πιο υψηλές καθώς επίσης και η κλίση της ευθείας είναι μεγαλύτερη. Αύξηση της απόδοσης με αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αύξηση των καθοδικών δυναμικών.



Σχήμα 3.8. Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης ρεύματος - θερμοκρασίας για τους τρεις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες 40-50-69% κ.β. NaOH που μελετήθηκαν.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Στον ηλεκτρολύτη 60% κ.β. NaOH, η καμπύλη απόδοσης είναι διαφορετική και δε συνάδει η μορφή της με τη τάση που εμφανίζουν τα αντίστοιχα καθοδικά δυναμικά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν σφάλματα στη συγκεκριμένη πειραματική σειρά. Παρόλα αυτά, αν συγκρίνουμε τις αποδόσεις ρεύματος στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, παρατηρούμε αύξηση της συγκέντρωσης από 40% στο 60% οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης από 9% στο 40%.

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Κεφάλαιο 4 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανόξησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών ηλεκτροχημικής αναγωγής σιδήρου από πυκνά διαλύματα στερεών καταλοίπων βωξίτη, συμπεραίνουμε τα εξής για την απόδοση ρεύματος της διάταξης αυτής:

- Η ηλεκτροχημική αναγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη πραγματοποιείται σε διάλυμα καυστικού νατρίου 40% κ.β. και με επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος 138.5 A/m^2 με αρκετά χαμηλές αποδόσεις ρεύματος (μέγιστη 22.47%), ενώ για διαλύματα καυστικού νατρίου 60% κ.β. και ίδιας πυκνότητας ρεύματος η απόδοση βελτιώνεται αισθητά (μέγιστη στο 49.2%). Σε διάλυμα 50% κ.β. NaOH επιτεύχθηκε απόδοση ρεύματος 71.5% αφήνοντας ανοιχτό το ενδεχόμενο βελτιστοποίησης της μέθοδο εξαγωγής σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη για βιομηχανική χρήση.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην αύξηση της απόδοσης του συστήματος.
- Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός τέτοιου ηλεκτρολυτικού κελιού βελτιστοποιήθηκε για κάθε ηλεκτρολύτη που μελετήθηκε, καθώς η συνδυασμένη επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της θερμοκρασίας λειτουργίας επηρεάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα και το δυναμικό ιξώδες των διαλυμάτων και κατά συνέπεια τις αποδόσεις ρεύματος που λαμβάνονται. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε γραμμική αύξηση της απόδοσης ρεύματος στους ηλεκτρολύτες 40 και 50% κ.β. NaOH για όλο το θερμοκρασιακό εύρος όπως αναμενόταν. Η καμπύλη αύξησης της απόδοσης ρεύματος στο 60% κ.β. NaOH ακολουθεί την ίδια τάση μέχρι τη θερμοκρασία των 110°C και είναι μάλιστα 2 φορές μεγαλύτερη από αυτή της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη 50% κ.β. NaOH, ενώ στη πορεία πέφτει απότομα. Η τάση αυτή αποκλίνει αρκετά από τη θεωρητικά προβλεπόμενη και οφείλεται πιθανόν σε πειραματικό σφάλμα.

Η πυκνότητα ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διεργασίες ήταν 138.5 A/m^2 . Έχει παρατηρηθεί μέχρι στιγμής ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτρολύτη NaOH 10% σε στερεά κατάλοιπα βωξίτη πέραν μιας ορισμένης τιμής ($>100 \text{ A/m}^2$) τόσο περισσότερο πέφτει η απόδοση ρεύματος του κελιού. Επίσης έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι η αναγωγή ορυκτού Fe_2O_3 είναι εφικτή ακόμα και για πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος ($500-1000 \text{ A/m}^2$) αγγίζοντας αποδόσεις μέχρι και 90-98 % καθιστώντας τον βιομηχανικά αξιοποιήσιμο με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Από την άλλη, για πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες από 200 A/m^2 η απόδοση ρεύματος εναιωρημάτων βωξιτικών καταλοίπων για την ηλεκτραπόθεση μεταλλικού σιδήρου μειώνεται σημαντικά, με τη μέγιστη να σημειώνεται στο 71.5% για πυκνότητα πολφού ηλεκτρολύτη 50% NaOH 10% σε στερεά κατάλοιπα, πυκνότητα ρεύματος 138.5 A/m^2 και σε θερμοκρασία 130°C .

Εν κατακλείδι, λαμβάνοντας υπόψιν τη βέλτιστη απόδοση ρεύματος στις συνθήκες λειτουργίας που μελετήθηκαν, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω έρευνα με στόχο αποδόσεις ρεύματος μεγαλύτερες του 85% που θα μπορούσαν να καταστήσουν τα κατάλοιπα βωξίτη βιομηχανικά αξιοποιήσιμα.

Βιβλιογραφία

- [1] Bauxite Residue Management: Best Practice, World Aluminum, July 2015
- [2] MOLTEN SALT ELECTROLYSIS FOR SUSTAINABLE METALS EXTRACTION AND MATERIALS PROCESSING – A REVIEW
- [3] Light Alloys (Fifth Edition) Metallurgy of the Light Metals ,Ian Polmear, David St. John, Jian-Feng Nie, Ma Qian, 2017
- [4] Handbook of Low Carbon Concrete, Chapter 8 - Introducing Bayer Liquor–Derived Geopolymers , E. Jamieson, A,ban Riessen, B. McLellan, B. Penna, C. Kealley, H. Nikraz , 2017
- [5] Air Pollutant Emissions, Fundamentals of Air Pollution (Fifth Edition), Daniel Vallero , 2014
- [6] Challenges and Opportunities in the Steel Industry, Industrial Automation and Process Control, Frost And Sullivan , 2018
- [7] The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-Grade Alumina, Minerology Overview, M. Authier-Martin, G. Forté, S. Ostap, and J. See , 2001
- [8] Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2011
- [9] Aluminum Oxide, L. Keith Hudson, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA, Chanakya Misra, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, United States, Anthony J. Perrotta, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA, Karl Wefers, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA, F. S. Williams, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA
- [10] Ηλεκτρονικό, Red Mud Project, <http://redmud.org/red-mud>
- [11] Addressing the Challenge of Bauxite Residue, In Search of a “Greener” Red Mud ,Light Metal Age, 2019
- [12] Red mud (bauxite residue) – an unnecessary problem? , SINTEF, Halvor Dalaker, Birgit Rynningen, Casper van der Eijik , 2019
- [13] The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue, Ken Evans, 2018

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

- [14] ALUMINA YIELD IN THE BAYER PROCESS PAST, PRESENT AND PROSPECTS ,Light Metals , RoelofDen Hond, Iwan Hiralae, Ab Rijkeboe, 2007
- [15] European Commision, Energy, Climate Change, Environment
- [16] Wordsteel Association, Environment and climate change
- [17] Wordsteel Association, Steel Statistical Yearbook 2019
- [18] 2020 PREVIEW: Another year of slowing finished steel demand, falling prices before next year's revival, Fastmarkets, 2020
- [19] Electrochemical Methods , Fundamentals and Applications, Allen J. Bard , Larry R. Faulkner, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas Austin, 2001
- [20] CorrosionPedia , Galvanic Couple , <https://www.corrosionpedia.com/definition/569/galvanic-couple>
- [21] Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Konstantin I, Popov, Stojan S, Djokic, Branimir N. Grgur, 2002
- [22] Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals, Konstantin I, Popov, Stojan S, Djokic, Nebojsa D. Nikolic, Vladimir D. Jovic, 2016
- [23] Electrochemical cells for medium and large scale energy storage, W. Wang, C. Sun, 2015
- [24] Extracting Metals from solutions, Hydrometallurgy, Tomáš Havlík, 2008
- [25] Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte, Antoine Allanore, H. Lavelaine, J. P. Birat, G. Valentin, F. Lapique, 2010
- [26] Observation and modeling of the reduction of hematite particles to metal in alkaline solution by electrolysis, A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, P. Delcroix, F. Lapique, 2010
- [27] *Potential-Controlled Electrolysis as an Effective Method of Selective Silver Electrowinning from Complex Matrix Leaching Solutions of Copper Concentrate*, Sylwia Kowalska¹, Aneta Lukomska¹, Przemyslaw Los^{1,*}, Tomasz Chmielewski², Barbara Wozniak² , 2014
- [28] The Adsorption of Hematite Particles on Steel in Strongly Alkaline Electrolyte, A. Allanore, J. Feng, H. Lavelaine, K. Ogleb , 2010
- [29] Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore Particles in Aqueous Media, A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, F. Lapique , 2008
- [30] Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte, Antoine Allanore, H. Lavelaine, J. P. Birat, G. Valentin • F. Lapique, 2010

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

- [31] Electrowinning of iron in aqueous Alkaline Solution using rotating disk electrode, Boyan Yuan, Martin Haarberg, Dpt. of Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology , 2008
- [32] Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review Chenna Rao Borra, Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans. Tom Van Gerven, 2016
- [33] Ηλεκτρονικό, <https://feeco.com/red-mud-a-wealth-of-opportunity-for-metal-recovery/>
- [34] Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature alkaline electrolysis, V. Feynerol, H. Lavelaine, P. Marlier, M. N. Pons , F. Lapique , 2017
- [35] Electrowinning of Iron from Alkaline Solution, S. H. Tang and G. M. Haarberg, Department of Materials Sciences and Engineering, 2010
- [36] Low temperature electrolysis for iron production via conductive colloidal electrode, Qiang Wang, Yi Zhu, Qiuyang Wu, Eric Gratz, Yan Wang, RCS Advances, 2014
- [37] Temperature as a Factor Determining on Water Electrolysis, Wilmer Licona Buelvas, Karen Cecilia, Pájaro Ávila, Álvaro Realpe Jiménez, 2014
- [38] The current distribution in an electrochemical cell. Part VI. The quantitative treatment for cells with three plane parallelelectrode arrangements , K. I. POPOV1, S. M. PE, P. M. ZIVKOVIC, 2001
- [39] Hydrogen Co-deposition Effects on the Structure of Electrodeposited Copper , Nebojša D. Nikolić and Konstantin I. Popov, 2010
- [40] Electrolytic iron production from alkaline suspensions of solid oxides: compared cases of hematite, iron ore and iron-rich Bayer process residues, Abdoulaye Maihatchi, Vincent Feynerol, Marie-Noëlle Pons, Quentin Ricoux, Frederic Goettmann, Herve Lavelaine, Francois Lapique , 2020
- [41] The electrical double layer, 2011
- [42] A survey of electrochemical supercapacitor technology, Adam Marcus Namisnyk, 2003
- [43] Fuel cells, from Fundamentals to Applications, *ELECTRODE/ELECTROLYTE INTERFACES: STRUCTURE AND KINETICS OF CHARGE TRANSFER*, Srinivasan S. , 2006
- [44] Fundamentals of Interface and Colloid Science, Lyklema, J, vol.2, 1995
- [45] Colloidal Dispersions , Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R., Cambridge University Press, 1992
- [46] Quantifying electron-transfer and ion-transfer in liquid-solid contact electrification and the formation mechanism of electric double-layer, *Nature Communication* , Shiquan Lin Liang Xu, Aurelia Chi Wang, Zhong Lin Wang, 2020

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

- [47] On the origin of contact electrification, *Materials Today*, Zhong Lin Wang, Aurelia Chi Wang, 2019
- [48] ELECTROCHEMISTRY SECOND EDITION, PHILIP H. RIEGER , 1994
- [49] Production of electrolytic iron from red mud in alkaline media, Abdoulaye Maihatchi Ahamed, Marie-Noelle Pons, Quentin Ricoux, Frederic Goettmann, François Lapicque, 2020
- [50] Electroreduction of Iron(III) Oxide Pellets to Iron in Alkaline Media: A Typical Shrinking-Core Reaction Process, Xingli Zou, Shanlin Gu, Xionggang Lu, Xuiliang Xie, Changyuan Lu, Zhongfu Zhou, Weizhong Ding, 2015
- [51] Ηλεκτρονικό, <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/standard-reduction-potentials/>
- [52] Crystallization, Process Engineering Laboratory II , Luca Bosetti, Johannes Tiefenthaler , 2018
- [53] Ηλεκτρονικό, <https://www.britannica.com/science/Faradays-laws-of-electrolysis>
- [54] Electrochemical Machining for Nanofabrication , MEMS and Nanotechnology, Bijoy Bhattacharyya , 2015
- [55] Ηλεκτρονικό, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/research/undergraduate-teaching-notes>
- [56] Determination of decomposition voltage in electrolysis , http://wme-z1.pwr.edu.pl/wp-content/uploads/2019/03/2DecompositionPotential_MTS_2019.pdf
- [57] Recent Advances in Corrosion Science: A Critical Overview and a Deep Comprehension, Sukanchan Palit, 2018
- [58] Effect of Galvanic Coupling Between Stainless Steel and Carbon Steel on the Rupture of Passive Film, N. Chebahi, Ratiba Nedjar, Bounoughaz Moussa, Houria Rebbah, April 2008
- [59] Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Corrosion Kinetics, Zaki Ahmad, 2006
- [60] Μεταλλουργία Αλουμινίου , Δημήτρης Πάνιας, 2018
- [61] Critical Review—The Versatile Plane Parallel Electrode Geometry: An Illustrated Review L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walshz , 2020
- [62] Electrochemical nucleation and growth of Sn onto double reduction steel substrate from a stannous fluoborate acid bath, Xianqiu Huang, Yu Chen, Jianqi Zhou, Zhao Zhang, Jianqing Zhang, 2013
- [63] Kinetics and mechanism of palladium electrodeposition on graphite electrode by impedance and noise measurements, Iman Danaee, 2011

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

- [64] Synthesis of Bulk Nanostructured Materials by High Speed Turbulent Flow- A Method of Electrodepositing Nanocrystalline Nickel, Mohammad S. Hussain , 2018
- [65] Understanding crystal growth mechanisms in silicon-germanium (SiGe) nanostructures, M. Suemitsu, S.N. Filimonov, 2011
- [66] Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties, Donald M. Mattox , 2010
- [67] Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena, E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, 2000
- [68] Electrochemical aspects of formation of dendrite , KONSTANTIN I. POPOV^{1,2*}, PREDRAG M. ŽIVKOVIĆ¹ , NEBOJŠA D. NIKOLIĆ , 2016
- [69] Ηλεκτρονικό, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/16%3A_Electrochemistry/16.04%3A_The_Nernst_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/16%3A_Electrochemistry/16.04%3A_The_Nernst_Equation)
- [70] ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ , *Ηλεκτροχημική αναγωγή σε στερεά κατάσταση οξειδίων του σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη*, Σεβαστή Κούτσουπα, 2018
- [71] Ηλεκτρονικό , <https://www.statista.com/statistics/247663/global-consumption-of-crude-steel/>
- [72] Ηλεκτρονικό, <http://www.world-aluminium.org/statistics/>
- [73] Ηλεκτρονικό, <https://aluminiuminsider.com/australian-red-mud-management-technology-receives-major-funding-boost/>
- [74] Properties, disposal and utilization of red mud, Janos Szepvolgyi, 2011
- [75] “ Simulation, Control, and Optimization of Water Systems in Industrial Plants”, Jijnasa Panigrahi, Sharad C. Sharma, 2014
- [76] Ηλεκτρονικό, <https://www.statista.com/statistics/263980/forecast-of-global-carbon-dioxide-emissions/>
- [77] Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας - Ιοντικά Διαλύματα και Ηλεκτροχημική Κινητική, Αντώνης Καραντώνης, 2015
- [78] The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules, Jeffrey b. Sperry, Dennis L. Wright, 2006
- [79] Ηλεκτρονικό, <http://users.sch.gr/xbalasi/electrochem/sect03/page32.html>
- [80] Ηλεκτρονικό, [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))
- [81] Nanomaterials in Chromatography-Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques, Chaidhery Mustansar Hussain, 2018

«Κατανόηση του μηχανισμού ηλεκτροανάκτησης σιδήρου από πυκνούς πολφούς NaOH/καταλοίπων βωξίτη»

- [82] Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications, Ankit Tyagi, Raju Kumar Gupta, 2015
- [83] Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications, A. Khor, P. Leung, M.R. Mohamed, C. Flox, Q. Xu, L. An, R.G.A. Wills, J.R. Morante, A.A.Shah, 2018
- [84] Pulse Plating, Wolfgang E. G. Hansal, Sudipta Roy, 2012
- [85] OXYCHEM, Caustic Soda Handbook, 2018
- [86] Dow Chlor-Alkali and Vinyl, Dow Caustic Soda Solution Handbook
- [87] Handbook of Chlor-Alkali Technology, Volume 1: Fundamentals, Thomas F. O'Brien, Tilak V. Bommaraju, Fumio Hine, 2005
- [88] Pumping Sodium Hydroxide with Liquiflo Gear Pumps, Liquiflo, 2001