



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΟΝΕΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΜΙΝΩΝ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΣΙΔΗΡΩΣΗ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ – ΜΑΝΤΟΥΛΑ ΜΠΟΥΜΗ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια :

Στυλιανή Αγατζίνη – Λεονάρδου

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2016

Copyright © Αικατερίνη – Μαντούλα Μπούμη , 2016

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ανάθεση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας έγινε από την Καθηγήτρια κ. Στυλιανή Αγατζίνη – Λεονάρδου και η εκπόνησή της πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας και τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, η καθηγήτρια κ. Στυλιανή Αγατζίνη –Λεονάρδου μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο κατά τη γνώμη μου άκρως ενδιαφέρον και καινοτόμο, και αισθάνομαι την ανάγκη να την ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η συνεχής συμπαράσταση και καθοδήγηση που μου παρείχε, καθώς και οι γνώσεις και εμπειρία που μου μετέδωσε, ήταν καθοριστικές για την επίτευξη, με τον καλύτερο τρόπο, του επιδιωκόμενου στόχου. Η άριστη συνεργασία σε καθημερινή βάση βασίστηκε στην αλληλοκατανόηση και συναδελφικότητα. Από την ΔΑΣΚΑΛΑ καθηγήτρια μου διδάχτηκα ότι δεν αρκεί να είσαι μόνο ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ Διπλωματούχος Μηχανικός αλλά και ΑΝΘΡΩΠΟΣ. Για τους παραπάνω λόγους της οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Πασχάλη Ουσταδάκη Δρ. Χημικό Μηχανικό. Η βοήθεια του ήταν όχι μόνο ουσιαστική αλλά και καθοριστική σε όλα τα στάδια της μελέτης. Η συμβολή του, με τις γνώσεις και την εμπειρία που διαθέτει, αλλά και η στήριξη και η υπομονή που έδειξε κατά την πραγματοποίηση των πειραματικών δοκιμών ήταν κάτι παραπάνω από πολύτιμες.

Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τον κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Δρ. Χημικό Μηχανικό, για τις μικροσκοπικές αναλύσεις των ιζημάτων αλλά και την αμέριστη βοήθεια του σε θέματα ειδικότητάς του.

Η αγωνία για το θετικό αποτέλεσμα, τα καθημερινά πολύωρα πειράματα, που απαιτούσαν ευθύνη και προσοχή, οι συζητήσεις και στο τέλος η μεγάλη χαρά του δημιουργικού αποτελέσματος, με έκαναν να νοιώσω μέλος της “οικογένειας” του εργαστηρίου και σίγουρα θα μου λείψουν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	v
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	vii
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ	xiii
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xiv
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xv

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το πρόβλημα της παραγωγής κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας	3
1.2 Χαρακτηριστικά των κόνεων	5
1.3 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας των κόνεων	5
1.4 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας	7
1.5 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας	9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο Καταβύθισης	11
2.1.1 Υπερκορεσμός	11
2.1.2 Πυρηνοποίηση	13
2.1.2.1 Πρωτογενής Ομογενής Πυρηνοποίηση	13
2.1.2.2 Πρωτογενής Ετερογενής Πυρηνοποίηση	14
2.1.2.3 Δευτερογενής πυρηνοποίηση	15
2.1.3 Ανάπτυξη κρυστάλλων	15
2.1.4 Επίδραση ξένων ουσιών κατά την ανάπτυξη κρυστάλλων	16

2.1.5	Γήρανση του ιζήματος	17
2.1.6	Συσωματάωση του ιζήματος	18
2.2	Αποσταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων	19
2.2.1	Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα.....	19
2.2.2	Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης	20
2.2.2.1	Συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας	20
2.2.2.2	Ρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου.....	21
2.2.2.3	Εγκλεισμός (Enmeshment)	21
2.2.2.4	Γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων	21
2.3	Υδρολυτική Καταβύθιση Τρισθενούς Σιδήρου	22
2.3.1	Υδρόλυση τρισθενούς σιδήρου	22
2.3.2	Προϊόντα υδρόλυσης	22
2.3.3	Μηχανισμοί Πολυμερισμού	24
2.3.4	Σχηματισμός στερεάς φάσης	26
2.3.5	Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό στερεάς φάσης	28
2.3.5.1	Ρυθμός εξουδετέρωσης	28
2.3.5.2	Θερμοκρασία	29
2.3.5.3	Γήρανση	30
2.3.5.4	Ρόφηση	31
2.3.5.5	Παρουσία ανιόντων	33
2.3.5.6	Διαλυτότητα	34
2.4	Εφαρμοζόμενες μέθοδοι υδρολυτικής καταβύθισης τρισθενούς σιδήρου	34
2.4.1	Μέθοδος Γκαιτίτη	35
2.4.2	Μέθοδος Αιματίτη	36

2.4.3 Μέθοδος Ζαροσίτη	37
2.5 Συμπεράσματα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση	37

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή	43
3.2 Πειραματικός Σχεδιασμός	43
3.3 Πειραματική Διάταξη	44
3.4 Αντιδραστήρια	44
3.5 Πειραματική Διαδικασία	46
3.5.1 Παρασκευή συνθετικών διαλυμάτων	47
3.5.2 Παρασκευή πολφού εξουδετέρωσης	48
3.5.3 Πλύση παραγομένων ιζημάτων	48
3.6 Χημικές Αναλύσεις	48
3.7 Χαρακτηρισμός Ιζημάτων με Περίθλαση Ακτίνων Χ	49
3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο - ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

4.1 Εισαγωγή	51
4.2 Πειραματικός Σχεδιασμός και Πειραματική Διαδικασία Προκαταρκτικών Δοκιμών	51
4.2.1 Δοκιμή 1	54
4.2.2 Δοκιμή 2	54
4.2.3 Δοκιμή 3	55
4.2.4 Δοκιμή 4	55
4.3 Πειραματικά αποτελέσματα	55
4.4 Συμπεράσματα Προκαταρκτικών Δοκιμών	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΚΥΡΙΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

5.1 Εισαγωγή	63
5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός και Πειραματική Διαδικασία Κυρίων Δοκιμών Καταβύθισης	63
5.2.1 Ανάλυση στερεών δειγμάτων	65
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα	65
5.3.1 Απόκριση : Επί τοις εκατό καταβύθιση του σιδήρου	65
5.3.2 Απόκριση : Επί τοις εκατό απώλειες του ψευδαργύρου στο ίζημα	72
5.3.3 Χημική Σύσταση του Ιζήματος	78
5.3.4 Ορυκτολογική σύσταση του ιζήματος	82
5.3.5 Μορφολογία και μικροδομή του ιζήματος	85
5.4. Γενικά Συμπεράσματα Δοκιμών Καταβύθισης – Προτάσεις	89
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

Περιγραφή	Σελίδα
Σχήμα 2.1 : Σχηματισμός υδροξειδίων και οξειδίων Fe(III) από όξινα διαλύματα	24
Σχήμα 2.2 : Δομή πολυμερούς προϊόντος (I) olation και (II) oxolation	25
Σχήμα 2.3 : Διεργασίες υδρόλυσης σε διαλύματα Fe(III).	32
Εικόνα 3.1 : Πειραματική διάταξη των δοκιμών καταβύθισης	45
Εικόνα 4.1 : Διαύγαση πολφού Δοκιμής 1 μετά από 24 ώρες παραμονής	59
Εικόνα 5.2 : Στοιχειακή ανάλυση των βελονοειδών κρυστάλλων γύψου που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.	86
Εικόνα 5.3 : Στοιχειακή ανάλυση των σιδηρούχων συσσωματωμάτων που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Μετρώνται και στοιχεία από παρακείμενους κρυστάλλους γύψου.	87
Εικόνα 5.4 : Στοιχειακή ανάλυση των συσσωματωμάτων που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Ανίχνευση θείου που δεν προέρχεται από παρακείμενο κρύσταλλο γύψου.	88

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Περιγραφή	Σελίδα
Διάγραμμα 1.1 Συνοπτικό διάγραμμα ροής της μεθόδου Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ	8
Διάγραμμα 2.1 Τυπική καμπύλη εξουδετέρωσης διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	28
Διάγραμμα 2.2 Διάγραμμα σταθερότητας φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας και του pH από διαλύματα που περιέχουν 0,5M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	30
Διάγραμμα 2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στην ποσότητα ψευδαργύρου που περιέχεται στο ίζημα σιδήρου, το οποίο προέρχεται από διάλυμα $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ με 10g/l Fe και ZnO ως μέσο εξουδετέρωσης	31
Διάγραμμα 5.1 Διακύμανση των τιμών των επαναλήψεων της απόκρισης “% Συνολική καταβύθιση Fe” στις διάφορες Κύριες Δοκιμές	70
Διάγραμμα 5.2 Διακύμανση των τιμών των επαναλήψεων της απόκρισης “% Συνολική καταβύθιση Fe” στις διάφορες Κύριες Δοκιμές	71
Διάγραμμα 5.3 Διακύμανση των τιμών των επαναλήψεων της απόκρισης “% Συνολικές απώλειες Zn” στις διάφορες Κύριες Δοκιμές	76
Διάγραμμα 5.4 Διακύμανση των τιμών των επαναλήψεων της απόκρισης “% Συνολικές απώλειες Zn” στις διάφορες Κύριες Δοκιμές	77
Διάγραμμα 5.5 Συνολική καταβύθιση σιδήρου υπολογισθείσα δι’ αναλύσεως των διαλυμάτων και συνολικές απώλειες ψευδαργύρου υπολογισθείσες δι’ αναλύσεως των ιζημάτων συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε σίδηρο	78
Διάγραμμα 5.6 Μεταβολή της σύστασης του ιζήματος του πρώτου σταδίου καταβύθισης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου στο διάλυμα	80
Διάγραμμα 5.7 Μεταβολή της σύστασης του ιζήματος του δευτέρου σταδίου καταβύθισης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης σιδήρου στο διάλυμα	81
Διάγραμμα 5.8 Ορυκτολογικής ανάλυσης του ιζήματος που προέκυψε από το πρώτο στάδιο καταβύθισης της Δοκιμής 1 _{II}	83
Διάγραμμα 5.9 Ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος που προέκυψε από το πρώτο στάδιο καταβύθισης της Δοκιμής 3 _{II}	84

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Περιγραφή	Σελίδα
Πίνακας 1.1 Χημική Ανάλυση Κόνων	6
Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικά των κύριων βιομηχανικών μεθόδων υδρολυτικής καταβύθισης Fe(III)	35
Πίνακας 4.1 Συνθήκες πραγματοποίησης Προκαταρκτικών Δοκιμών	52
Πίνακας 4.2 Ποσοστά καταβύθισης σιδήρου στις Προκαταρκτικές Δοκιμές	56
Πίνακας 4.3 Ποσοστά απωλειών ψευδαργύρου στις Προκαταρκτικές Δοκιμές	57
Πίνακας 5.1 Συνθήκες πραγματοποίησης Κύριων Δοκιμών Καταβύθισης	64
Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα καταβύθισης σιδήρου δια αναλύσεως των διαλυμάτων	66
Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα καταβύθισης σιδήρου δια αναλύσεως του ιζήματος	68
Πίνακας 5.4 Απώλειες ψευδαργύρου κατά την καταβύθιση του σιδήρου δια αναλύσεως των ιζημάτων	73
Πίνακας 5.5 Απώλειες ψευδαργύρου κατά την καταβύθιση του σιδήρου δια αναλύσεως των διαλυμάτων	75
Πίνακας 5.6 Περιεκτικότητες (%) Fe, Zn και Ca στο ίζημα	79

Α' ΜΕΡΟΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το πρόβλημα της παραγωγής κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας.

Η βιομηχανία παραγωγής χάλυβα είναι μια από τις σημαντικότερες βαριές βιομηχανίες παγκοσμίως και τα προϊόντα της αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας όλων μας.

Οι μέθοδοι παραγωγής χάλυβα που απαντώνται στη σύγχρονη χαλυβουργία είναι κυρίως δύο : σε μεταλλάκτη εμφύσησης οξυγόνου (BF-BOF) και σε ηλεκτρική κάμινο τόξου (EAF). Στην πρώτη χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σιδηρομετάλλευμα, το οποίο υφίσταται αναγωγή σε υψικάμινο και το τήγμα που προκύπτει οδηγείται, στη συνέχεια, σε μεταλλάκτη εμφύσησης οξυγόνου προς καθαρισμό. Η δεύτερη διαφέρει, καθώς ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται παλαιοσίδηρα (scraps), τα οποία υφίστανται τήξη και καθαρισμό σε ηλεκτρική κάμινο τόξου [1].

Με αμφότερες τις μεθόδους, η παραγωγή χάλυβα επιφέρει περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες χρήζουν αντιμετώπισης. Στην περίπτωση της αναγωγής σιδηρομεταλλεύματος σε υψικάμινο, εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), που προέρχεται από την καύση του κωκ. Καθώς όμως, η μέθοδος αυτή είναι η πλέον διαδεδομένη, έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται νέες βελτιωμένες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση του φαινομένου. Από την άλλη μεριά, κατά την παραγωγή χάλυβα από παλαιοσίδηρα, πρόβλημα αποτελούν οι μεγάλες ποσότητες κόνεως που συλλέγονται από το σύστημα καθαρισμού απαερίων της ηλεκτροκαμίνου, οι οποίες μάλιστα αντιστοιχούν σε 15 – 20kg κόνεως ανά τόνο παραγόμενου χάλυβα. Η σκόνη αυτή, εκτός από σίδηρο, περιέχει μέταλλα όπως ψευδάργυρο (Zn), μόλυβδο (Pb) και κάδμιο (Cd) σε υψηλά ποσοστά, γεγονός που όχι μόνο αποκλείει την επανεισαγωγή της στο κύκλωμα, αλλά την καθιστά και επικίνδυνη ως απόβλητο, αφού υπερβαίνει τους περιβαλλοντικούς όρους για τα προς απόθεση υλικά. Καθώς όμως, η περιβαλλοντική διαχείριση ενός

τέτοιου υλικού αποτελεί πολυέξοδο εγχείρημα, η μόνη οικονομικά συμφέρουσα λύση είναι η επεξεργασία της με σκοπό την ανάκτηση των υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων που περιέχει και η διάθεσή τους ως προϊόντα, αποτελώντας έτσι έναν δευτερεύοντα οικονομικό πόρο για τη βιομηχανία [2].

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Ένωση Χάλυβα (World Steel Association), από τους 1.669 εκατομμύρια τόννους χάλυβα που παρήχθησαν το 2014, το 73,7% προήλθε από τη μέθοδο σε μεταλλάκτη και το 25,8% σε ηλεκτρική κάμινο τόξου. Σε σύγκριση με το 2005, η ποσότητα του παραγομένου χάλυβα σε ηλεκτρική κάμινο τόξου παρουσιάζεται αυξημένη κατά περίπου 18%, γεγονός που συνεπάγεται την ανάλογη αύξηση της παραγομένης από τη διεργασία κόνεως [3].

Στον Ελλαδικό χώρο υπάρχουν τρεις εταιρείες που δραστηριοποιούνται στον τομέα της Χαλυβουργίας, παράγοντας χάλυβα μόνο από παλαιοσίδερα σε συνολικά πέντε μονάδες:

- ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε. [4]
εργοστάσιο Θεσσαλονίκης (600000 t/y) και Αλμυρού (900000 t/y).
- Ελληνική Χαλυβουργία Α.Ε. [5]
εργοστάσιο Ασπρόπυργου (400000 t/y) και Βελεστίου (700000 t/y)
- Χαλυβουργική Α.Ε. [6]
εργοστάσιο Ελευσίνας (500000 t/y)

Σύμφωνα με στοιχεία της ΕΛΣΤΑΤ [7], η παραγωγή για το 2014 ανήλθε στους 1,02 εκατομμύρια τόννους ακατέργαστου χάλυβα, ενώ η μέγιστη δυνατή παραγωγή αγγίζει τους 4,45 εκατομμύρια τόννους ετησίως. Αν πολλαπλασιαστούν 15kg κόνεως ανά τόννο παραγομένου χάλυβα, με την ετήσια παραγωγή για το 2014, προκύπτει ότι συλλέχθηκαν τουλάχιστον 15.300 τόννοι κόνεως ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας (EAFD), ποσότητα που μπορεί να φτάσει τους 67.000 τόννους σε πλήρη παραγωγικότητα.

Στην Ελλάδα, κυρίως λόγω της αντίδρασης της κοινής γνώμης, δεν διατίθενται χώροι ασφαλούς απόθεσης επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό αποτελεί λειτουργικό πρόβλημα για τις χαλυβουργικές εταιρείες, καθώς είναι

αναγκασμένες να αποθέτουν προσωρινά την κόνη σε ειδικούς χώρους και στη συνέχεια να τη μεταφέρουν στο εξωτερικό, συγκεκριμένα στη Γερμανία, όπου επεξεργάζεται με τη μέθοδο Waelz για ανάκτηση του ψευδαργύρου. Το μεγάλο κόστος της μεταφοράς και επεξεργασίας της κόνεως στο εξωτερικό, περίπου 120 – 140 \$ ανά τόνο, καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη εγχώριων μονάδων διαχείρισής της με εναλλακτικές μεθόδους, μονιμότερες και οικονομικά ευνοϊκότερες.

1.2 Χαρακτηριστικά των κόνεων

Η χημική σύσταση μιας κόνεως ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα του scrap και τον τύπο του χάλυβα που παράγεται.

Στον Πίνακα 1.1 δίνεται η χημική ανάλυση της κόνεως από δύο διαφορετικά χαλυβουργεία της Ελλάδας. Ορυκτολογικώς, ο ψευδάργυρος βρίσκεται ως ελεύθερο οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και ως φερρίτης του ψευδαργύρου ή φρανκλινίτης ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) ενώ ο σίδηρος βρίσκεται κυρίως ως φρανκλινίτης και μαγνητίτης (Fe_3O_4).

Όπως είναι προφανές, κατά την εκχύλιση των κόνεων με θειικό οξύ, στο διάλυμα εκχύλισης εισέρχεται και τρισθενής σίδηρος. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη, πράγμα το οποίο επιδιώκεται ώστε να επιτευχθεί η κατά το δυνατόν υψηλότερη ανάκτηση του ψευδαργύρου, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του προκύπτοντος μεταλλοφόρου διαλύματος σε τρισθενή σίδηρο.

1.3 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας των κόνεων

Εκτός από την περίπτωση χημικής εξουδετέρωσης της κόνεως και απόθεση της σε ειδικούς χώρους ταφής βιομηχανικών αποβλήτων, η οποία δεν είναι δυνατή με βάση τα ελληνικά δεδομένα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η επεξεργασία της κόνεως πραγματοποιείται είτε μέσω πυρομεταλλουργικών είτε μέσω μεικτών πυρο/υδρομεταλλουργικών μεθόδων [8].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΝΕΩΝ

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)	
	I	II
Zn	22,7	24,9
Fe	14,4	28,1
Pb	4,2	2,4
Ca	13,3	3,3
Cd	0,09	0,05
Si	1,5	1,7
Mn	1,0	1,8
Mg	0,7	0,9
Al	0,4	0,5
Cu	0,2	0,3

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, με κύρια τη μέθοδο Waelz, περιλαμβάνουν την αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων σε περιστροφική κάμινο, την εξάχνωση του ψευδαργύρου, του μολύβδου και του καδμίου, και τελικά την ανάκτησή τους από το σύστημα συλλογής απαερίων, όπου αντιδρώντας με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας στερεοποιούνται και συλλέγονται ως οξείδια [9].

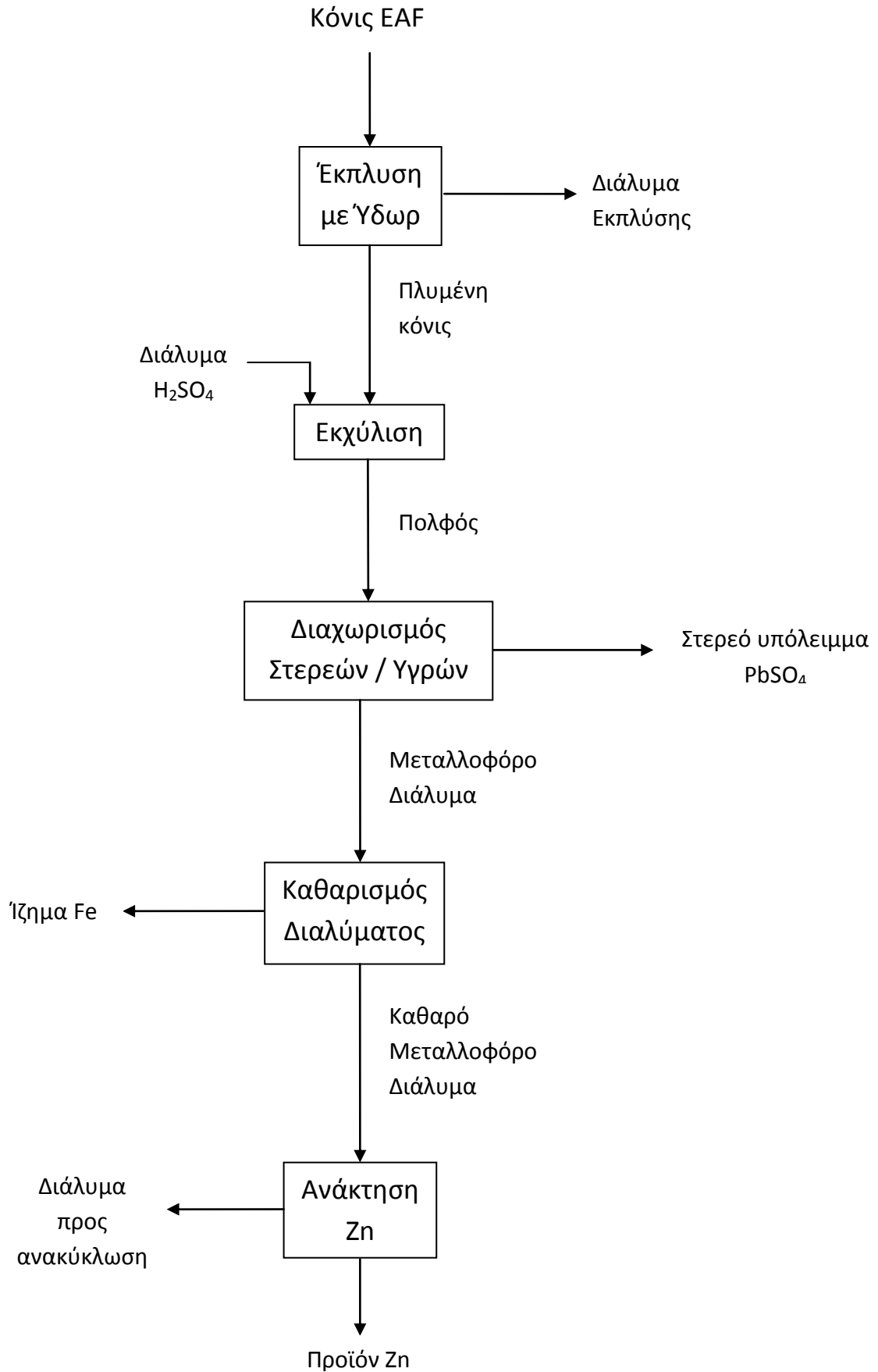
Οι μεικτές πυρο/υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι η Ezinex και η Zincex. Η πρώτη (Ezinex) περιλαμβάνει την εκχύλιση της κόνεως με χλωριούχο αμμώνιο σε θερμοκρασία 75°C όπου τα οξείδια του χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου και καδμίου διαλυτοποιούνται ενώ εκείνα του σιδήρου παραμένουν αδιάλυτα, το διαχωρισμό στερεών/υγρών, την καταβύθιση του εν διαλύσει μολύβδου, χαλκού και καδμίου με προσθήκη στο κυοφορούν διάλυμα σκόνης ψευδαργύρου (cementation), και τελικά την ανάκτηση του ψευδαργύρου από το καθαρό πλέον διάλυμα με ηλεκτρόλυση [10]. Κατά τη δεύτερη μέθοδο (Zincex), ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται, η μέθοδος και οι συνθήκες εκχύλισης διαφοροποιούνται. Ωστόσο, κύριο χαρακτηριστικό της αποτελεί η χρήση οργανικών διαλυτών για τον καθαρισμό του μεταλλοφόρου διαλύματος από τα

ανεπιθύμητα μέταλλα [11]. Η εφαρμογή και των δύο προϋποθέτει την πρότερη πυρομεταλλουργική κατεργασία της κόνεως ώστε ο ψευδάργυρος να απαντάται μόνο ως ελεύθερο οξείδιο του ψευδαργύρου.

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, αν και είναι οι πιο διαδεδομένες, έχουν μεγάλο λειτουργικό κόστος που τις καθιστά βιώσιμες μόνο σε παραγωγές μεγάλης κλίμακας. Από την άλλη μεριά, οι εφαρμοζόμενες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι, παρόλο που επιτυγχάνουν καλύτερες ανακτήσεις και ποιότητες προϊόντων, δεν λαμβάνουν ευρεία αποδοχή, εξαιτίας της αδυναμίας τους να ανακτηθεί ο ψευδάργυρος, αν δεν βρίσκεται υπό μορφή ελεύθερου οξειδίου [12].

1.4 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας

Με στόχο την επίλυση του ζητήματος που αναλύθηκε στην παράγραφο 1.1 και λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά των εφαρμοζόμενων μεθόδων, το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ [13 – 15], μετά από συστηματική και επίπονη έρευνα, ανέπτυξε μια καθαρά υδρομεταλλουργική μέθοδο επεξεργασίας κόνεων ηλεκτροκαμίνων των ελληνικών χαλυβουργιών, με την οποία είναι δυνατή η ανάκτηση και του περιεχόμενου σε φρανκλινίτη ψευδαργύρου. Η μέθοδος περιλαμβάνει αρχικά πλύση της σκόνης με νερό σε αλκαλικό pH με σκοπό την απομάκρυνση του περιεχόμενου ασβεστίου. Ακολουθεί εκχύλιση της πλυμένης σκόνης σε ατμοσφαιρική πίεση με διάλυμα θειικού οξέος, απ'όπου, μετά απο διαχωρισμό της στερεάς από την υγρή φάση, προκύπτει διάλυμα που περιέχει κυρίως ψευδάργυρο, σίδηρο και κάδμιο. Στη συνέχεια το διάλυμα υφίσταται καθαρισμό ώστε να απομακρυνθεί από αυτό ο περιεχόμενος σίδηρος και οδηγείται προς ανάκτηση του περιεχομένου ψευδαργύρου και καδμίου. Στο Διάγραμμα 1.1 παρουσιάζεται το συνοπτικό διάγραμμα ροής της μεθόδου .



Διάγραμμα 1.1 : Συνοπτικό διάγραμμα ροής της μεθόδου του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο καταβύθισης

Η μελέτη της καταβύθισης του σιδήρου, προϋποθέτει την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αυτή πραγματοποιείται. Με αυτό το σκοπό λοιπόν, ακολουθεί μια συνοπτική θεωρητική ανασκόπηση των μηχανισμών καταβύθισης και της επίδρασης των συνθηκών καταβύθισης στο μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων κρυστάλλων.

2.1.1 Υπερκορεσμός

Όταν ένα διάλυμα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μια στερεά φάση, η συγκέντρωση της ουσίας εν διαλύσει που αποτελεί συστατικό του ιζήματος, η οποία καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος, καλείται συγκέντρωση κορεσμού, και το διάλυμα ονομάζεται κορεσμένο ως προς την ουσία αυτή. Όταν η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα υπερβεί την συγκέντρωση κορεσμού, τότε το διάλυμα καθίσταται υπέρκορο ως προς τη συγκεκριμένη ουσία.

Ο υπερκορεσμός είναι μια ασταθής θερμοδυναμικά κατάσταση, έτσι το σύστημα, λόγω της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, τείνει να επανέλθει στην κατάσταση ισορροπίας, η οποία αντιστοιχεί σε κορεσμένο στο συστατικό διάλυμα. Αποτέλεσμα αυτής της τάσης είναι η μείωση της συγκέντρωσης του συστατικού στο διάλυμα και ο σχηματισμός θερμοδυναμικά σταθερής στερεής φάσης που θα συνυπάρχει με αυτό.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο υπερκορεσμός αποτελεί την ωθούσα δύναμη της καταβύθισης και η δυνατότητα πραγματοποίησής της από θερμοδυναμικής άποψης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του διαλύματος και τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων συστατικών της στερεάς φάσης σε αυτό.

Οι πιο συνήθεις εκφράσεις της κατάστασης υπερκορεσμού είναι οι ακόλουθες:

- Απόλυτος υπερκορεσμός (ΔC)

$$\Delta C = c - c^* \quad (1)$$

- Λόγος υπερκορεσμού (S)

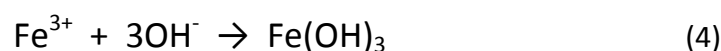
$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2)$$

- Σχετικός υπερκορεσμός (σ)

$$\sigma = \frac{\Delta C}{c^*} = S - 1 \quad (3)$$

Όπου c είναι η συγκέντρωση του εν διαλύσει συστατικού στο οποίο το διάλυμα είναι υπέρκορο και c^* είναι η συγκέντρωση του συστατικού αυτού στην κατάσταση κορεσμού [16].

Στην περίπτωση της καταβύθισης $\text{Fe}(\text{OH})_3$, η σταθερά ισορροπίας που προκύπτει από την αντίδραση είναι:



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}]_{(eq)} * [\text{OH}^-]_{(eq)}^3$$

Ο λόγος υπερκορεσμού (2) μπορεί να γραφτεί ως:

$$S = \frac{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{OH}^-]^3}{K_{sp}}$$

Όπου φαίνεται ότι στο συγκεκριμένο σύστημα ο υπερκορεσμός εξαρτάται από το pH σε δεδομένη θερμοκρασία και συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου [17].

Ο σχετικός υπερκορεσμός θεωρείται ότι αποτελεί την ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό πυρήνων και ο απόλυτος κορεσμός για την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η τιμή του σχετικού υπερκορεσμού έχει επίδραση στην κοκκομετρία του καταβυθιζομένου ιζήματος. Υψηλός σχετικός υπερκορεσμός οδηγεί στο σχηματισμό πολλών μικρού μεγέθους πυρήνων και καταλήγει στην καταβύθιση σχεδόν άμορφων λεπτόκοκκων ιζημάτων μεγάλου όγκου, με χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά και υψηλή περιεχόμενη υγρασία και με κακές ιδιότητες καθίζησης και

διήθησης. Αντίθετα, χαμηλές τιμές σχετικού υπερκορεσμού εξασφαλίζουν το σχηματισμό καλά ανεπτυγμένων κρυστάλλων και καταβύθιση ιζήματος με μικρότερη ειδική επιφάνεια και καλύτερα χαρακτηριστικά.

Χαμηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού εξασφαλίζεται με τους ακόλουθους τρόπους:

- Σταδιακός και αργός ρυθμός προσθήκης του μέσου καταβύθισης
- Θέρμανση του διαλύματος ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση κορεσμού c^*
- Συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου
- Αραίωση του διαλύματος καταβύθισης και
- Σταδιακή εξουδετέρωση του διαλύματος καταβύθισης, δια της βαθμιαίας αύξησης της τιμής του pH, στις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση εξαρτάται από το pH [15].

2.1.2 Πυρηνοποίηση

Την κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθεί το στάδιο της πυρηνοποίησης. Πυρηνοποίηση καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων που στη συνέχεια λειτουργούν ως κέντρα κρυστάλλωσης (πυρήνες). Η πυρηνοποίηση παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του τελικού μεγέθους των σωματιδίων και διακρίνεται σε πρωτογενή ομογενή, πρωτογενή ετερογενή και δευτερογενή πυρηνοποίηση.

2.1.2.1 Πρωτογενής Ομογενής Πυρηνοποίηση

Η πρωτογενής ομογενής πυρηνοποίηση, αφορά το σχηματισμό νέων σωματιδίων από το υπέρκορο διάλυμα χωρίς την ύπαρξη διεπιφάνειας στερεού-διαλύματος και λαμβάνει χώρα αυθόρμητα.

Σύμφωνα με κλασικές θεωρήσεις, η ομογενής πυρηνοποίηση περιλαμβάνει την ένωση εν διαλύσει μορίων ή ιόντων ώστε να παραχθούν υπομικροσκοπικά σωματίδια, καλούμενα «έμβρυα». Η ελεύθερη ενέργεια των «εμβρύων» αγγίζει τη

μέγιστη τιμή της όταν αυτά αποκτήσουν ένα κρίσιμο μέγεθος, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο του υπερκορεσμού του διαλύματος. Έμβρυα με μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο θα αναδιαλυθούν, με σκοπό τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας τους, ενώ για τον ίδιο ακριβώς λόγο, έμβρυα με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται, αποτελώντας σταθερούς πυρήνες που θα οδηγήσουν στο σχηματισμό μακροσκοπικών κρυστάλλων [15].

Ο ρυθμός ομογενούς πυρηνοποίησης αυξάνεται μη γραμμικά σε σχέση με τον υπερκορεσμό του διαλύματος. Παρατηρείται ρυθμός σχεδόν μηδενικός όταν ο υπερκορεσμός είναι μικρός, αλλά αυξάνεται ραγδαία μόλις επιτευχθεί μια κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού. Έτσι, αυξάνοντας τον υπερκορεσμό επέρχεται αύξηση στον αριθμό των σχηματιζόμενων πυρήνων, αλλά μείωση στο μέγεθος τους [18].

2.1.2.2 Πρωτογενής Ετερογενής Πυρηνοποίηση

Η πρωτογενής ετερογενής πυρηνοποίηση αφορά το σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης πάνω στην επιφάνεια ξένων σωματιδίων, που οφείλεται στη μεγαλύτερη διεπιφανειακή τάση μεταξύ της σχηματιζόμενης φάσης και του διαλύτη από αυτή μεταξύ της σχηματιζόμενης φάσης και της ξένης επιφάνειας [15].

Ο σχηματισμός πυρήνων στην επιφάνεια ξένων σωματιδίων απαιτεί την επίτευξη μια κρίσιμης τιμής υπερκορεσμού μικρότερης από την αντίστοιχη που απαιτείται για την ομογενή πυρηνοποίηση, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την δυσκολία πραγματοποίησης και των δύο διεργασιών ταυτόχρονα.

Ακόμα, μια φυσική διαφορά μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς πυρηνοποίησης αποτελεί το γεγονός ότι μόλις οι διαθέσιμες επιφάνειες των ξένων σωματιδίων εξαντληθούν, η ετερογενής πυρηνοποίηση διακόπτεται, και κατά συνέπεια ο μέγιστος δυνατός ρυθμός ετερογενούς πυρηνοποίησης περιορίζεται [17].

2.1.2.3 Δευτερογενής πυρηνοποίηση

Η δευτερογενής πυρηνοποίηση αφορά το σχηματισμό πυρήνων εξαιτίας της προγενέστερη παρουσίας στο διάλυμα μακροσκοπικών κρυστάλλων της προς καταβύθιση ουσίας. Οι κρύσταλλοι αυτοί λειτουργούν ως κέντρα κρυστάλλωσης (φύτρα) και προκαλούν δευτερογενή πυρηνοποίηση με διάφορους μηχανισμούς. Μία περίπτωση είναι η απόσπαση επιμέρους κρυστάλλων από τη μάζα ενός κόκκου εξαιτίας της ταχείας ανάπτυξής τους σε υψηλούς βαθμούς υπερκορεσμού. Μια άλλη περίπτωση είναι η αποκοπή των βελονοειδών αποφύσεων και των δενδριτών σε περιπτώσεις που πραγματοποιείται βελονοειδής ή δενδριτική ανάπτυξη κρυστάλλων έξω από το κυρίως σώμα του κόκκου. Ο πιο σημαντικός μηχανισμός όμως θεωρείται η πυρηνογένεση επαφής, κατά την οποία οι κόκκοι συγκρούονται μεταξύ τους ή με το μηχανικό εξοπλισμό και αποκολλώνται τμήματά τους τα οποία αποτελούν νέα κέντρα κρυστάλλωσης [16].

2.1.3 Ανάπτυξη κρυστάλλων

Αμέσως μετά την δημιουργία σταθερών πυρήνων, ακολουθεί η κρυσταλλική τους ανάπτυξη, κατά την οποία οι πυρήνες συνεχίζουν να αναπτύσσονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μακροσκοπικών κρυστάλλων. Οι θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για το μηχανισμό της ανάπτυξης κρυστάλλων είναι τρεις και αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω.

Η πρώτη είναι η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας και βασίζεται στην αρχή ότι η ολική ελεύθερη ενέργεια ενός κρυστάλλου σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, είναι ελάχιστη για ένα δεδομένο όγκο. Επομένως ένας κρύσταλλος σε ένα υπέρκορο διάλυμα αναπτύσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του να είναι ελάχιστη. Το κύριο μειονέκτημα της θεωρίας αυτής είναι ότι δεν μπορεί να ερμηνεύσει την εξάρτηση της κρυσταλλικής ανάπτυξης από τον υπερκορεσμό και γι'αυτό δεν έχει τύχει γενικής αποδοχής.

Η δεύτερη προσέγγιση είναι η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης, η οποία βασίζεται στην ύπαρξη ενός προσροφημένου στρώματος ατόμων ή μορίων του καταβυθιζόμενου στερεού πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια. Οι μονάδες κρυστάλλωσης συνδέονται με το πλέγμα σε θέσεις που ονομάζονται ενεργά κέντρα κι από εκεί πραγματοποιείται επιφανειακή διάχυση μονάδων μέχρι να πληρωθεί το στρώμα. Κατά αντίστοιχο τρόπο δημιουργούνται επάλληλα στρώματα αυξάνοντας το μέγεθος του κόκκου.

Τρίτη είναι η θεωρία της διάχυσης η οποία είναι και η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη. Βασίζεται στην άποψη, ότι η εναπόθεση στερεού στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου, είναι μια διαδικασία διάχυσης μονάδων κρυστάλλωσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος στη στερεά επιφάνεια, όπου στη συνέχεια οι μονάδες αυτές αντιδρούν με την επιφάνεια και διευθετούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, σε ιοντικό διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες διεργασίες:

- i. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της στοιβάδας διάχυσης
- ii. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της προσροφημένης στοιβάδας
- iii. Επιφανειακή διάχυση ιόντων
- iv. Ολική ή μερική απομάκρυνση των νερών ενυδάτωσης
- v. Ενσωμάτωση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα
- vi. Εκρόφηση των νερών ενυδάτωσης [15].

2.1.4 Επίδραση ξένων ουσιών κατά την ανάπτυξη κρυστάλλων

Κάθε ουσία που περιέχεται στο διάλυμα και είναι ξένη προς την ουσία που καταβυθίζεται θεωρείται ακαθαρσία. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό ακόμα και ο ίδιος ο διαλύτης μπορεί να θεωρηθεί ακαθαρσία. Η παρουσία ακαθαρσιών στο σύστημα καταβύθισης είναι παράγοντας που επιδρά σημαντικά στην ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Οι ακαθαρσίες μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του διαλύματος και τη συγκέντρωση κορεσμού της καταβυθιζόμενης ουσίας επηρεάζοντας έτσι τον

υπερκορεσμό και κατά συνέπεια το ρυθμό ανάπτυξης. Η επίδραση τους όμως δεν περιορίζεται μόνο σε αυτό. Οι ακαθαρσίες μπορούν να προσροφηθούν εκλεκτικά στις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις των κρυστάλλων και να εμποδίσουν την ομαλή απόθεση και ενσωμάτωση των μορίων ή ιόντων της καταβυθιζόμενης ουσίας στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επίσης είναι δυνατό να ενσωματωθούν οι ίδιες στο κρυσταλλικό πλέγμα, προκαλώντας επιμόλυνση του καταβυθιζομένου ιζήματος [16].

Η προσρόφηση ενός συγκεκριμένου είδους ιόντος (θετικά ή αρνητικά φορτισμένο) συνήθως επικρατεί σε μια συγκεκριμένη τιμή pH. Όταν ένας κρύσταλλος αναπτύσσεται σε «ακάθαρτο» διάλυμα, γενικά θα απορρίψει την ακαθαρσία, αν αυτή είναι λιγότερο διαλυτή στον κρύσταλλο απ'οτι στο διάλυμα. Η συγκέντρωση της ακαθαρσίας στο ίζημα, καθορίζεται από τη συγκέντρωση που παρουσιάζει αυτή στην στοιβάδα διάχυσης και όχι από τη μέση συγκέντρωση του διαλύματος [19].

Συνήθεις τρόποι αντιμετώπισης των ακαθαρσιών είναι [16]:

- α) ο καλός καθαρισμός του διαλύματος πριν την καταβύθιση
- β) ο έλεγχος του υπερκορεσμού ώστε να καταβυθίζεται ίζημα με χαμηλή ειδική επιφάνεια, σχετικά μεγάλους κόκκους και μικρής ροφητικής ικανότητας
- γ) η συμπλοκοποίηση της ακαθαρσίας
- δ) η προσθήκη φύτρων

2.1.5 Γήρανση του ιζήματος

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις αντιστρεπτές χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Καθώς το παραγόμενο ίζημα αρχικά είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό, με διαταραγμένο πλέγμα και θερμοδυναμικά ασταθές, έχει την τάση να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή του ενέργεια. Έτσι, οι μικρού μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι

επαναδιαλύονται, ενώ οι μεγαλύτεροι αυξάνουν περαιτέρω το μέγεθός τους σε βάρος των μικρών, ώστε να γίνει το ίζημα θερμοδυναμικά σταθερό.

Ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος αποτελεί η διαφορά στη διαλυτότητα των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων, ενώ η ταχύτητα της διεργασίας εξαρτάται από τη διαλυτότητα, το μέγεθος των κόκκων και τη θερμοκρασία. Το ίζημα που προκύπτει μετά τη γήρανση έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη κοκκομετρία [15].

2.1.6 Συσσωμάτωση του ιζήματος

Η συσσωμάτωση αφορά τη φυσική μεγέθυνση των κόκκων του καταβυθιζόμενου υλικού με συγκόλληση τους και ταυτόχρονη μείωση του πληθυσμού τους. Η συσσωμάτωση προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα αναδευόμενο διάλυμα καταβύθισης με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού. Σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού, η στοιβάδα προσρόφησης, η οποία περιβάλλει έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο, είναι λεπτή και συνδέεται ισχυρά με την κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, σε συνθήκες πολύ υψηλού υπερκορεσμού, η στοιβάδα προσρόφησης έχει μεγαλύτερο πάχος και συνδέεται χαλαρά με την επιφάνεια του κρυστάλλου, έτσι ώστε όταν τα τεμαχίδια συγκρουστούν, επιτυγχάνεται η συγκόλλησή τους μέσω των στοιβάδων προσρόφησης [20,21].

Κατ'αυτόν τον τρόπο, τα αρχικά σωματίδια, καλούμενα «κρυσταλλίτες» αν και συχνά είναι άμορφα, σχηματίζουν πυκνά συσσωματώματα με μικρό πορώδες και μέγεθος μερικών μικρόμετρων. Τα συσσωματώματα αυτά με τη σειρά τους συγκολλώνται σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια που ονομάζονται κροκιδώματα (flocs). Τα συσσωματώματα που απαρτίζουν ένα κροκίδωμα δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους και συνεπώς το κροκίδωμα έχει πολύ μεγαλύτερο πορώδες και διασπάται εύκολα.

Αξιόλογη είναι η μεταβολή των χαρακτηριστικών των κροκιδωμάτων όταν το ίζημα διηθείται και ξηραίνεται. Κατά τη διήθηση, τα κροκιδώματα έρχονται πολύ κοντά μεταξύ τους, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του μεγέθους

τους. Επίσης, αν το ίζημα δεν έχει υποστεί πλύση, μετά τη διήθηση και ξήρανση του, παραμένουν σε αυτό ουσίες που βρίσκονταν εν διαλύσει στο εξατμισμένο πλέον διάλυμα, οι οποίες σχηματίζουν άλατα και ενισχύουν την αντοχή των κροκιδωμάτων [22].

2.2 Αποσταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων

Καθώς κατά την καταβύθιση υπό ορισμένες συνθήκες είναι πιθανός ο σχηματισμός κολλοειδών σωματιδίων που οδηγεί στην παραγωγή ζελατινώδους ιζήματος, όπως στην περίπτωση του τρισθενούς σιδήρου [23], ακολουθεί σύντομη περιγραφή των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα με σκοπό την αντιμετώπιση του φαινομένου.

2.2.1 Ηλεκτρική διπλή στοιβάδα

Για κάθε στερεά φάση, υπάρχει μια τιμή pH στην οποία η επιφάνεια των κόκκων δεν παρουσιάζει φορτίο (Zero Point Charges). Σε pH χαμηλότερα από αυτό, παρουσιάζεται θετικό φορτίο, ενώ σε υψηλότερες τιμές αρνητικό φορτίο. Ενδεικτικά, το ZPC του φυσικού αιματίτη και του γκαιτίτη κυμαίνεται μεταξύ 5,5 – 7,0, ενώ των άμορφων υδροξειδίων του σιδήρου μεταξύ 7,5 – 9,0 [24].

Η ηλεκτρισμένη επιφάνεια του στερεού έλκει αντίθετα ιόντα (counter ions) τα οποία παραμένουν στο διάλυμα, αλλά πολύ κοντά στην διεπιφάνεια στερεού - υγρού, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Αν και γενικά τα αντίθετα ιόντα βρίσκονται πολύ κοντά στη διεπιφάνεια σε μια συμπαγή στοιβάδα, μερικά από αυτά περιέχονται σε ένα χώρο τριών διαστάσεων, τη στοιβάδα διάχυσης (diffuse layer) η οποία εκτείνεται στον κύριο όγκο του διαλύματος. Το φορτίο στη στερεά επιφάνεια που οφείλεται στα ροφημένα ιόντα και το φορτίο αντίθετου προσήμου στο διάλυμα αποτελούν την ηλεκτρική διπλή στοιβάδα (electrical double layer) [25].

Καθώς τα όμοια φορτία απωθούνται μεταξύ τους, μόλις δύο όμοια φορτισμένα σωματίδια πλησιάσουν μεταξύ τους, τα αντίθετα ιόντα των στοιβάδων

διάχυσής τους παρεμβάλλονται και προκαλούν την μεταξύ τους απομάκρυνση. Όμως παράλληλα επενεργούν και ελκτικές δυνάμεις van der Waal's οι οποίες αντιτίθενται στις απωθητικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Από τη συνδυαστική μελέτη ελκτικών και απωστικών δυνάμεων, προκύπτει η απαραίτητη κινητική ενέργεια την οποία πρέπει να αποκτήσουν τα σωματίδια ώστε να καταφέρουν να έρθουν σε επαφή [26].

2.2.2 Μηχανισμοί αποσταθεροποίησης

Η παρουσία κολλοειδών κατά την καταβύθιση είναι ανεπιθύμητη καθώς επιφέρει μείωση στους ρυθμούς καθίζησης του ιζήματος και δυσκολίες στο διαχωρισμό στερεάς – υγρής φάσης. Η αποτελεσματική απομάκρυνσή τους από το διάλυμα πραγματοποιείται μέσω της συσσωμάτωσής τους, η επίτευξη της οποίας προϋποθέτει αρχικά την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων ώστε να μειωθούν οι μεταξύ τους απωστικές δυνάμεις, κι έπειτα την εξασφάλιση επαρκούς επαφής μεταξύ των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων [27].

Οι μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών είναι οι ακόλουθοι τέσσερις.

2.2.2.1 Συμπίεση της ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας

Η στοιβάδα διάχυσης ενός κολλοειδούς σωματιδίου περιέχει μια ποσότητα αντίθετων ιόντων τέτοια που να επαρκεί για την εξισορρόπηση του φορτίου της επιφάνειας του σωματιδίου. Αν ένας ηλεκτρολύτης προστεθεί στο κολλοειδές αιώρημα, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων θα παραμείνει σταθερό. Όμως η απαιτούμενη πυκνότητα φορτίου στη στοιβάδα διάχυσης που απαιτείται για την εξισορρόπηση του επιφανειακού φορτίου είναι μεγαλύτερη κι επομένως η στοιβάδα διάχυσης συμπιέζεται προς την επιφάνεια του στερεού. Το συνολικό φορτίο στη στοιβάδα δεν μεταβάλλεται, παρά μόνο το πάχος της ίδιας της στοιβάδας. Η συμπίεση αυτή επιφέρει σημαντική μείωση των απωθητικών δυνάμεων μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων ενισχύοντας έτσι το σχηματισμό

συσσωματωμάτων. Το μοντέλο αυτό ωστόσο έχει περιορισμένη εφαρμογή καθώς δεν λαμβάνει υπόψη το ρόλο που διαδραματίζει η ρόφηση ιόντων.

2.2.2.2 Ρόφηση και εξουδετέρωση φορτίου

Η ρόφηση ιόντων στην επιφάνεια των κolloειδών σωματιδίων, επηρεάζει σημαντικά την κροκίδωσή τους. Η ρόφηση των αντίθετων ιόντων μπορεί να εξουδετερώσει το επιφανειακό φορτίο του κolloειδούς και με αυτό τον τρόπο να το αποσταθεροποιήσει και να ευνοήσει την «πήξη» του (coagulation). Ωστόσο, αν η ρόφηση συνεχιστεί και μετά την εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου, μπορεί να επέλθει αναστροφή του, με αποτέλεσμα το κolloειδές να γίνει και πάλι σταθερό.

Υπάρχουν στοιχεία σύμφωνα με τα οποία όλα τα είδη υδρολυμένων μεταλλικών ιόντων είναι γενικά πιο δεκτικά στη ρόφηση στις κolloειδείς επιφάνειες, απ'ότι τα μη υδρολυμένα ιόντα.

2.2.2.3 Εγκλεισμός (Enmeshment)

Ο εγκλεισμός είναι ένας μηχανισμός αποσταθεροποίησης ο οποίος περιλαμβάνει τη παγίδευση λεπτομερών σωματιδίων στο σχηματιζόμενο άμορφο ίζημα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των κolloειδών και του άμορφου ιζήματος είναι μηχανική.

2.2.2.4 Γεφύρωση μεταξύ των σωματιδίων

Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο τα οργανικά πολυμερή αποσταθεροποιούν κolloειδή σωματίδια. Ένα μόριο του πολυμερούς προσαρτάται σε μια ή περισσότερες διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις ενός κolloειδούς σωματιδίου. Η «ουρά» όμως του ροφημένου πολυμερούς εκτείνεται στον όγκο του διαλύματος, με αποτέλεσμα να μπορεί να προσαρτηθεί και στις

διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις ενός δεύτερου κolloειδούς σωματιδίου. Κατα αυτόν το τρόπο σχηματίζονται κροκιδώματα με καλές ιδιότητες καθίζησης [27].

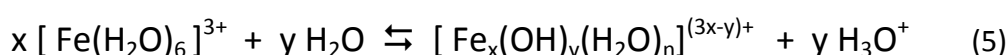
2.3 Υδρολυτική Καταβύθιση Τρισθενούς Σιδήρου

Μετά την κατανόηση της καταβύθισης γενικά ως διεργασία, ακολουθούν στοιχεία για την εφαρμογή των ανωτέρω μηχανισμών και επιδράσεων στη συγκεκριμένη περίπτωση της υδρολυτικής καταβύθισης τρισθενούς σιδήρου.

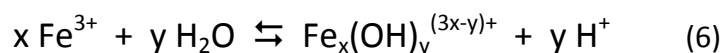
2.3.1 Υδρόλυση τρισθενούς σιδήρου

Η υδρόλυση του τρισθενούς σιδήρου, Fe (III), αποτελεί το αντικείμενο αμέτρητων ερευνητικών εργασιών εδώ και εκατό περίπου χρόνια. Το θέμα αυτό, εκτός από το ενδιαφέρον που ενέχει από επιστημονικής άποψης, είναι και τεχνολογικά πολύ σημαντικό, καθώς έχει εφαρμογή σε ευρύ βιομηχανικό φάσμα.

Τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου σε υδατικά διαλύματα απαντώνται με τη μορφή οκταεδρικών ενυδατωμένων ιόντων $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Η υδρόλυση του Fe (III) αποτελεί την αφαίρεση πρωτονίων από το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν και περιγράφεται με την εξίσωση:



Αν αγνοηθούν τα μόρια νερού που ενυδατώνουν τα μεταλλικά ιόντα και τα πρωτόνια, η αντίδραση υδρόλυσης μπορεί να γραφεί απλούστερα:



Με την προσθήκη μέσου εξουδετέρωσης, η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στο διάλυμα μειώνεται και η αντίδραση πραγματοποιείται προς τα δεξιά τείνοντας να αναιρέσει αυτή τη μεταβολή, σχηματίζοντας παράλληλα ιόντα προϊόντα υδρόλυσης [28].

2.3.2 Προϊόντα υδρόλυσης

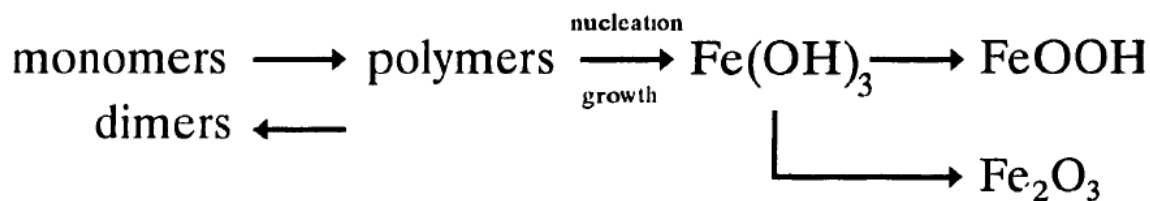
Ο βαθμός ενυδάτωσης, n , του προϊόντος υδρολύσεως στην αντίδραση (1), εξαρτάται από τον αριθμό σύνταξης των μεταλλικών ιόντων και τη δομή των ιόντων που προκύπτουν. Η υδρόλυση των ιόντων τρισθενούς σιδήρου ξεκινάει άμεσα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οδηγώντας στο σχηματισμό φάσεων όπως FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ και $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ [29].

Μετά από αξιολόγηση δεδομένων μαγνητικών, υπέρυθρων και κινητικών αναλύσεων σε υδατικά διαλύματα Fe (III), έχει επιβεβαιωθεί η ύπαρξη διμερών ιόντων $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ [30]. Επίσης, αναφέρεται ότι τα υδροξείδια του Fe (III) έχουν την τάση να σχηματίζουν υπέρκορα διαλύματα, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες ουδέτερων μοριακών $\text{Fe}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})}$.

Κινητικές μελέτες αποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός των ιόντων FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ είναι άμεσος, και οι ρυθμοί των αντιδράσεων είναι τέτοιοι, που η ισορροπία μεταξύ αυτών των φάσεων αποκαθίσταται πολύ γρήγορα. Ωστόσο, πραγματοποιούνται περαιτέρω αντιδράσεις πολυμερισμού, όπου παράγεται μεγάλο εύρος φάσεων, όμως σε σημαντικά πιο αργούς ρυθμούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας των διαλυμάτων, επιταχύνει τις αντιδράσεις υδρόλυσης και προωθεί έτσι το σχηματισμό πολυπύρηνων ενώσεων. Τα πολυπύρηννα αυτά ιόντα αποτελούν τους πυρήνες κρυστάλλωσης για την καταβύθιση του Fe (III) ως γκαιτίτη, ζαροσίτη ή αιματίτη [28].

Σημειώνεται ότι σε θειικά διαλύματα ο βαθμός υδρόλυσης είναι ελαφρώς μικρότερος από τον αντίστοιχο σε υπερχλωρικά ή νιτρικά διαλύματα. Εντούτοις, η παρουσία θειικών ριζών στο διάλυμα, αναφέρεται ότι επιταχύνει την πύκνωση των υδρολυμένων ιόντων και επιφέρει το σχηματισμό άλλων σύνθετων φάσεων. Σε όξινα διαλύματα επικρατούν τα ιόντα FeSO_4^+ , ενώ σε λιγότερο όξινα ή θερμαινόμενα διαλύματα, παρατηρείται ο σχηματισμός πιο σύνθετων βασικών θειικών αλάτων σιδήρου, όπως τα $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_{3/2}$ και $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{1/2}$. Ωστόσο, κανένας ακριβής χαρακτηρισμός αυτών των φάσεων δεν έχει δημοσιευτεί ακόμα [27].

Ο σχηματισμός των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe(III) πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού πολυμερών σύμφωνα με το Σχήμα 2.1.



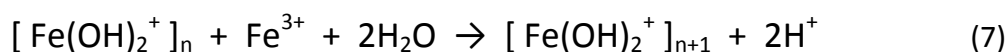
Σχήμα 2.1 : Σχηματισμός υδροξειδίων και οξειδίων Fe(III) από όξινα διαλύματα [30].

Ένα μεμονωμένο πολυμερές, το οποίο έχει σχηματιστεί παρουσία θειικών ιόντων, είναι θετικά φορτισμένο και ο γραμμομοριακός λόγος των περιεχομένων σε αυτό υδροξειδίων και ιόντων σιδήρου, OH/Fe , κυμαίνεται μεταξύ 2,74 – 2,90. Κατά την ωρίμανση του διαλύματος ο λόγος αυτός φαίνεται να αυξάνεται, γεγονός που συνάδει με την παράλληλη μείωση του pH που καταγράφεται [30].

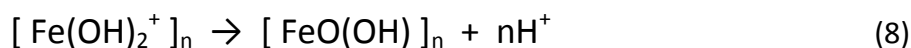
Η ποσότητα σιδήρου που είναι παρούσα στο διάλυμα με τη μορφή πολυμερών, αυξάνεται γραμμικά με την προσθήκη βάσης. Ο σχηματισμός των πολυμερών εκδηλώνεται με αλλαγές στο χρώμα του διαλύματος. Το διάλυμα από κίτρινο, χρώμα που είναι χαρακτηριστικό των φάσεων FeOH^{2+} και $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, μετατρέπεται σε βαθύ καφε-κόκκινο εξαιτίας των πολυμερών που σχηματίζονται [28].

2.3.3 Μηχανισμοί Πολυμερισμού

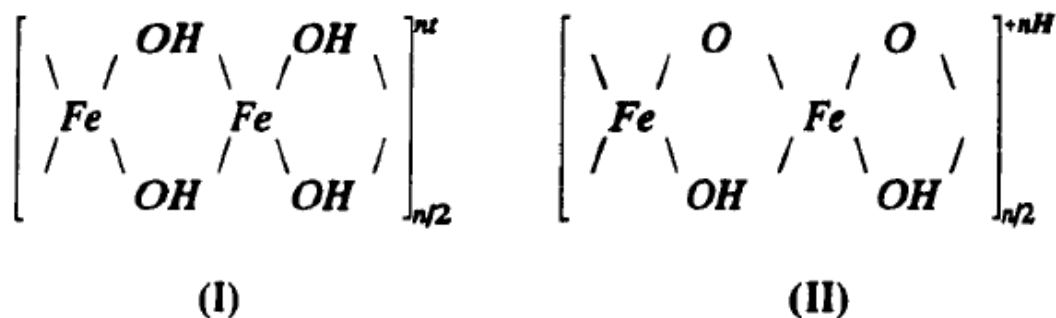
Ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού πολυμερών περιλαμβάνει την πύκνωση των μονομερών φάσεων $[\text{Fe(OH)}_n]^{(3-n)+}$, ώστε να σχηματιστούν πολυμερή, στα οποία τα ιόντα σιδήρου να συνδέονται μεταξύ τους μέσω υδροξυλίων, σύμφωνα με την αντίδραση (olation):



Όμως, οι γνωστοί μηχανισμοί κρυστάλλωσης δεν είναι δυνατό να εφαρμοστούν απευθείας, διότι η καταβύθιση κατά την υδρόλυση δεν περιλαμβάνει μόνο την απόθεση ιόντων πάνω σε ένα πυρήνα. Ο σχηματισμός στερεάς φάσης περιλαμβάνει την εξάλειψη του ενταγμένου νερού από τα άτομα του σιδήρου με περαιτέρω αντιδράσεις απο-πρωτονίωσης των υδροξυλίων (oxolation) που περιγράφονται από την εξίσωση:



Η αντίδραση (8) πραγματοποιείται με πολύ πιο αργούς ρυθμούς από την (7). Η δομή των πολυμερών που σχηματίζονται από τις παραπάνω αντιδράσεις δίνεται στο Σχήμα 2.2 .



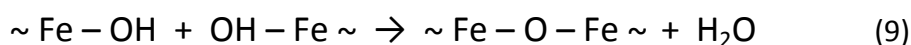
Σχήμα 2.2 : Δομή πολυμερούς προϊόντος (I) olation και (II) oxolation

Η διαδικασία σύνδεσης των ιόντων σιδήρου μέσω υδροξυλίων (olation) κυριαρχεί στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού και σημειώνεται ότι είναι αναστρέψιμη, καθώς με όξυνση του διαλύματος πραγματοποιείται αποπολυμερισμός [30, 31].

Επίσης, αυτή (olation) μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό ζελατινώδους ιζήματος, ο σχηματισμός του οποίου παρατηρήθηκε ότι ευνοείται από την παρουσία πλεονάζουσας βάσης στο διάλυμα ή την απότομη προσθήκη βάσης, τη μη επαρκή ανάδευση και τις χαμηλές θερμοκρασίες [23, 32].

Η δεύτερη διαδικασία πολυμερισμού (oxolation), περιλαμβάνει τη σύνδεση των προϊόντων της προηγούμενη διαδικασίας (olation) μεταξύ τους, μέσω της

σύνδεσης των ιόντων σιδήρου με ιόντα οξυγόνου, με ταυτόχρονη απομάκρυνση νερού [33].

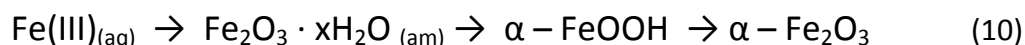


Αν και δεν εμπλέκονται άμεσα υδρογονοκατιόντα, η διαδικασία επηρεάζεται από το pH του διαλύματος, καθώς οι αρχικές της φάσεις αποτελούν προϊόντα υδρόλυσης. Επίσης σε αντίθεση με την προηγούμενη (olation), αυτή είναι μη αναστρέψιμη και τα προϊόντα της λιγότερο δραστικά.

Η πραγματοποίηση και των δύο μηχανισμών πολυμερισμού οδηγεί στο σχηματισμό σωματιδίων. Αν και είναι πιθανό, θεωρητικά, να σχηματιστούν στερεά μόνο από τον πρώτο μηχανισμό, οι πειραματικές μελέτες φαίνεται να υποστηρίζουν ότι ο δεύτερος μηχανισμός αρχίζει να λαμβάνει χώρα πριν το σχηματισμό στερεάς φάσης [34].

2.3.4 Σχηματισμός στερεάς φάσης

Ο σχηματισμός σταθερής στερεάς φάσης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:



όπου αντικατοπτρίζεται η σχετική ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η ομογενής πυρηνοποίηση κάθε φάσης. Φαίνεται ότι ισχύει ο κανόνας του Stranski, σύμφωνα με τον οποίο η λιγότερο σταθερή φάση σχηματίζει πρώτη πυρήνες, επειδή οι απαιτήσεις διεπιφανειακής ενέργειας είναι μικρότερες [35].

Οι βασικές λειτουργίες για το σχηματισμό στερεάς φάσης περιλαμβάνουν συνοπτικά τα ακόλουθα στάδια:

A) Αργή παραγωγή, στο διάλυμα, πρόδρομων ιόντων επιδεκτικών σε περαιτέρω μετασχηματισμό. Αυτά τα ιόντα συσσωρεύονται καθώς υπόκεινται μετασχηματισμούς χωρίς όμως να σχηματίζεται στερεά φάση, μέχρι να επιτευχθεί υπερκορεσμός στο διάλυμα.

Β) Ο υπερκορεσμός εκτονώνεται με το σχηματισμό πυρήνων στο διάλυμα. Έχει παρατηρηθεί ο ταυτόχρονος σχηματισμός πυρήνων διαφορετικών φάσεων, ο ρυθμός σχηματισμού των οποίων εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους.

Γ) Η αργή παραγωγή πρόδρομων ιόντων συνεχίζεται, αλλά δεν προκαλεί υπερκορεσμό, αφού εξισορροπείται από την ανάπτυξη των πυρήνων που πραγματοποιείται σε αυτό το στάδιο. Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίζονται εξαρτάται από το πλήθος των πυρήνων και από τα ανιόντα που συμμετείχαν στην ανάπτυξη των σωματιδίων [33].

Κατά την υδρολυτική καταβύθιση Fe(III) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα πρώτα σωματίδια που σχηματίζονται είναι τα άμορφα υδροξείδια του σιδήρου. Αυτά μοιάζουν με κολλοειδή και η πυκνότητά τους εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσης (2,44 – 3,60 g/cm³). Το ίζημα που σχηματίζουν έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και μη πληρωμένους δεσμούς Fe και OH. Ένα τέτοιο ίζημα έχει την ικανότητα να συλλέγει ακαθαρσίες μέσω ρόφησης [36].

Ο γκαιτίτης σχηματίζεται μέσω της διάλυσης και ανακρυστάλλωσης των άμορφων συστατικών του διαλύματος. Αποτελεί το πιο κοινό προϊόν υδρολυτικής καταβύθισης του σιδήρου, όταν αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού και σε pH 1,5 – 3,5. Ο γκαιτίτης περιέχει 62,9% σίδηρο, όμως στο ίζημα που προκύπτει εντοπίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις θειικών ριζών είτε με τη μορφή άμορφων θειικών αλάτων σιδήρου, είτε ενταγμένες στη δομή του ίδιου του γκαιτίτη [37, 32].

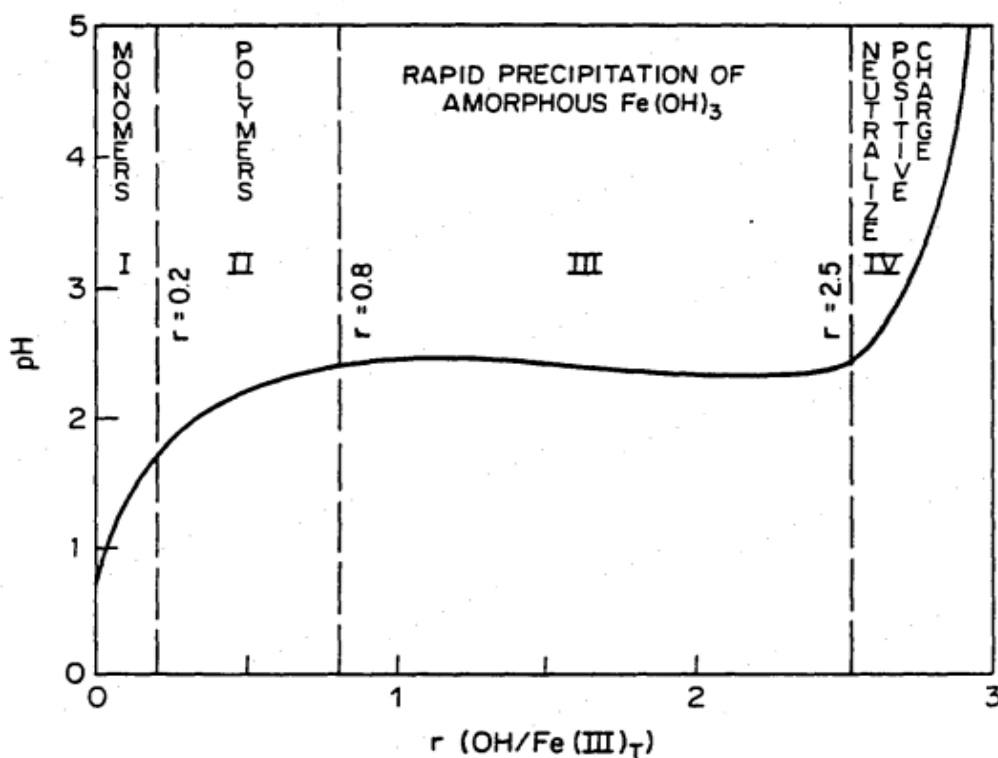
Ο σχηματισμός αιματίτη μέσω της αφυδάτωσης του γκαιτίτη είναι θερμοδυναμικά εφικτός. Ωστόσο, η πραγματοποίησή της αντίδρασης μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά ή και να αντιστραφεί εξαιτίας ξένων ιόντων που περιέχονται στον γκαιτίτη ή διακυμάνσεων στην ειδική επιφάνειά του. Ο αιματίτης αποτελεί την πιο σταθερή στερεά φάση από τις τρεις και περιέχει 69,9% σίδηρο [32].

2.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό στερεάς φάσης

2.3.5.1 Ρυθμός εξουδετέρωσης

Η συμπεριφορά των όξινων διαλυμάτων Fe(III) επηρεάζεται από το είδος του προστιθέμενου μέσου εξουδετέρωσης και από τον ρυθμό προσθήκης του. Ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων επιτυγχάνεται με μικρές προσθήκες βάσης, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού αυξάνεται με κάθε προσθήκη. Η αύξηση του ρυθμού με τον οποίο προστίθεται το μέσο εξουδετέρωσης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυκατιόντων, τα οποία δύναται να παρεμποδίσουν την καταβύθιση.

Οι Van der Woude and de Bruyn [38] κατασκεύασαν την καμπύλη εξουδετέρωσης ενός υπέρκορου διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ που φαίνεται στο Διάγραμμα 2.1. Σε αυτό απεικονίζεται το pH του διαλύματος συναρτήσει της προσθήκης μέσου εξουδετέρωσης, η οποία μετράται ως ο λόγος $\text{OH}/\text{Fe}(\text{III})$ στο διάλυμα, και η σχέση τους με το προϊόν που καταβυθίζεται.



Διάγραμμα 2.1 : Τυπική καμπύλη εξουδετέρωσης διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [38].

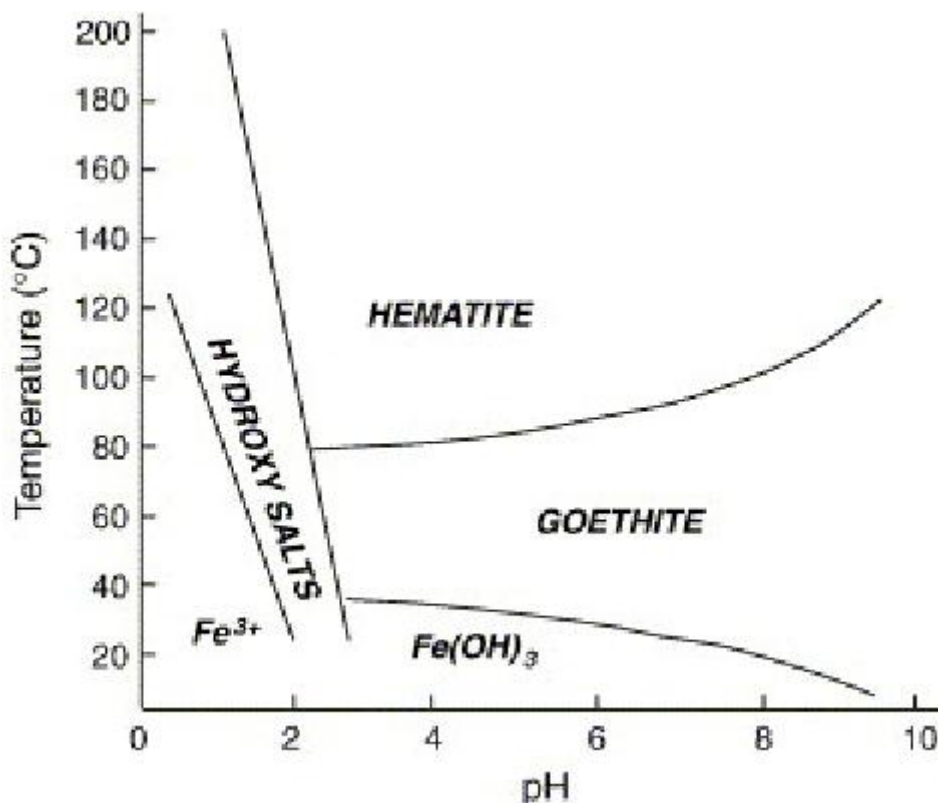
Στην περιοχή (I) του σχήματος, η προσθήκη βάσης προκαλεί τον άμεσο σχηματισμό μονομερών και διμερών ιόντων, ενώ η περαιτέρω προσθήκη στην περιοχή (II) οδηγεί στην εμφάνιση μεγαλύτερων πολυμερών στο διάλυμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, θα σήμαινε τη σταδιακή εξάλειψη αυτής της περιοχής. Περνώντας στην περιοχή (III) παρατηρείται άμεση καταβύθιση άμορφου $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ο σχηματισμός αυτής της πρώιμης στερεάς φάσης έχει ολοκληρωθεί μέχρι ο λόγος OH/Fe να φτάσει την τιμή 2,5, στο υπό μελέτη σύστημα. Τέλος, στην περιοχή (IV), η επιπλέον ποσότητα βάσης εξουδετερώνει τα θετικά επιφανειακά φορτία του ιζήματος και προκαλεί απότομη αύξηση του pH [38].

2.3.5.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η καταβύθιση επηρεάζει το είδος της ένωσης που καταβυθίζεται. Το είδος που καταβυθίζεται συναρτήσει του pH και της θερμοκρασίας φαίνεται στο Διάγραμμα 2.2. Επίσης, η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει, μέσω της επίδρασής της στον υπερκορεσμό, και χαρακτηριστικά του παραγόμενου ιζήματος όπως το ποσοστό περιεχόμενης σε αυτό υγρασίας και την καθαρότητά του.

Η υγρασία που περιέχεται στο παραγόμενο ίζημα μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της ειδικής επιφάνειας των καταβυθισμάτων, η οποία καθορίζει τη συμπεριφορά του ιζήματος. Η περιεχόμενη στο ίζημα υγρασία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε δεδομένο pH, γεγονός που πιθανά οφείλεται στο σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερης πυκνότητας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Ακόμα, οι υψηλές θερμοκρασίες, ευνοούν την κρυσταλλικότητα και προκαλούν αύξηση στο ρυθμό σχηματισμού κρυσταλλικών φάσεων. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο υπερκορεσμός του διαλύματος είναι μεγαλύτερος, με αποτέλεσμα τον ταχύτερο σχηματισμό πυρήνων. Οι πολυάριθμοι πυρήνες οδηγούν στο σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

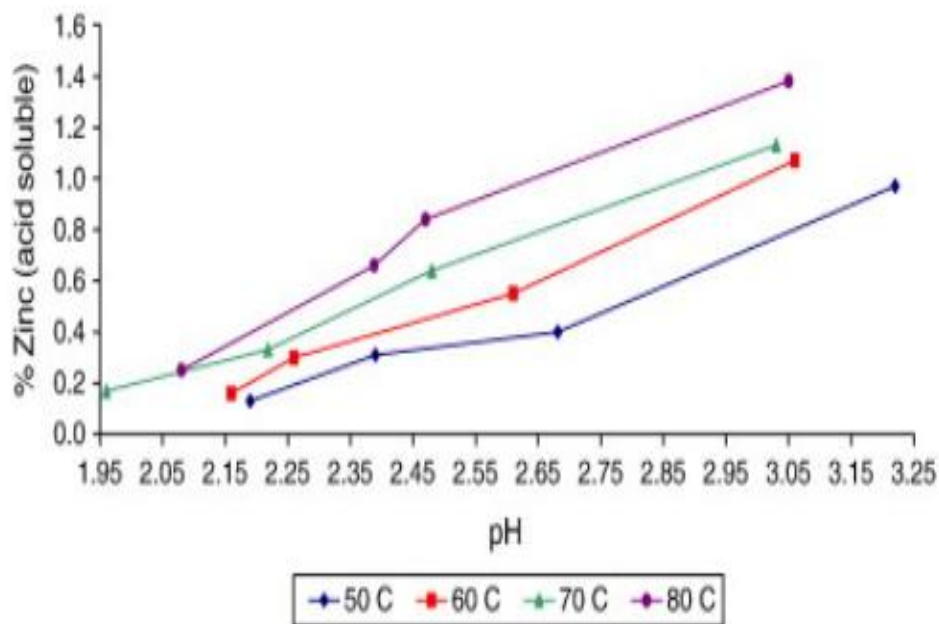


Διάγραμμα 2.2 : Διάγραμμα σταθερότητας φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας και του pH από διαλύματα που περιέχουν 0.5M $Fe_2(SO_4)_3$ [39].

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ZnO ως μέσω εξουδετέρωσης όξινου διαλύματος $Fe_2(SO_4)_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρούνται σημαντικές απώλειες ψευδαργύρου και αυξημένες ποσότητες θεικών στο ίζημα. Όσο μεγαλύτερη μάλιστα ήταν η θερμοκρασία, τόσο περισσότερο ψευδάργυρο περιείχε το ίζημα, σύμφωνα με το Διάγραμμα 2.3 [16, 39].

2.3.5.3 Γήρανση

Οι Spiro et al. [40], από δεδομένα τους, τα οποία περιλαμβάνουν και στοιχεία για την κινητική της αφυδάτωσης με οξύ, συμπέραναν ότι η γήρανση των πολυμερών σφαιρών πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο αποτελεί τη «σκλήρυνση» των σφαιρών και το δεύτερο τη συσσωμάτωσή τους.

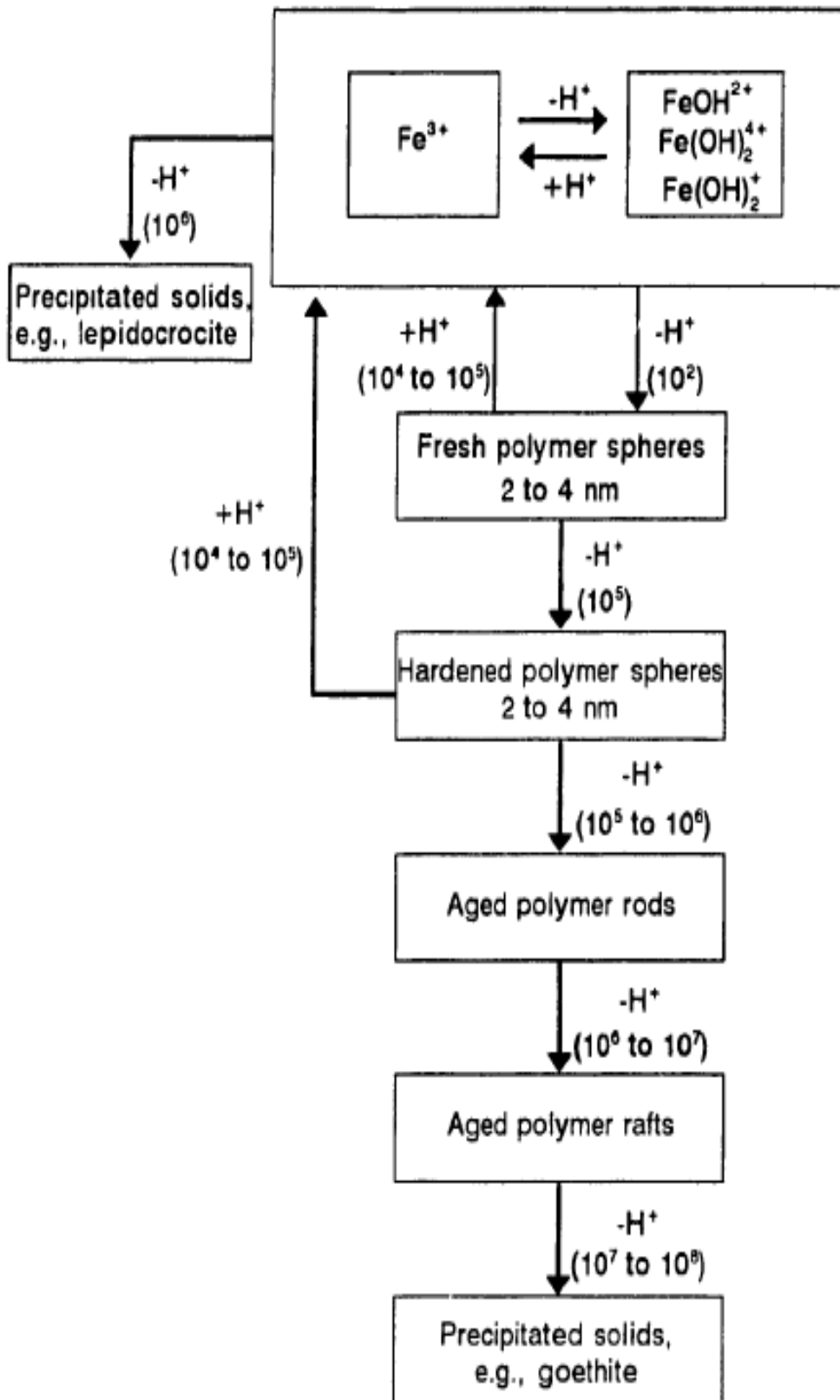


Διάγραμμα 2.3 : Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στην ποσότητα ψευδαργύρου που περιέχεται στο ίζημα σιδήρου, το οποίο προέρχεται από διάλυμα $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ με 10 g/l Fe και ZnO ως μέσω εξουδετέρωσης [39].

Οι Dousma and de Bruyn [41] επέκτειναν αυτή τη θεωρία εισηγούμενοι μια διεργασία τριών σταδίων, η οποία περιλαμβάνει το σχηματισμό των πολυμερών σφαιρών από ενώσεις χαμηλού γραμμομοριακού βάρους, τη συσσωμάτωσή τους και την επακόλουθη καταβύθιση τους. Αργότερα, ο Flynn [30] αιτιολογεί την ύπαρξη τεσσάρων σταδίων (Σχήμα 2.3). Για τη γήρανση των άμορφων κolloειδών που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση Fe(III) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απαιτούνται συνήθως χρόνια, ενώ στους 100°C μπορεί να διαρκέσει ώρες έως και ημέρες.

2.3.5.4 Ρόφηση

Οι υδρολυμένες ενώσεις έχουν μεγάλη ικανότητα να ροφούν άλλα ιόντα. Έχει παρατηρηθεί ότι στο στάδιο της ανάπτυξης σωματιδίων $\beta\text{-FeOOH}$, θειικά ιόντα ροφούνται στην κolloειδή επιφάνεια και εμποδίζουν την κρυστάλλωση οδηγώντας σε ίζημα μικροκρυσταλλικό.



Σχήμα 2.3 : Διεργασίες υδρόλυσης σε διαλύματα Fe(III). Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δίνουν το χρόνο αντίδρασης σε θερμοκρασία 25°C. [30]

Το μέγεθος της ροφητικής ικανότητας ενός σχηματιζόμενου στερεού μεταβάλλεται ανάλογα με την ειδική επιφάνειά του. Η ειδική επιφάνεια του άμορφου υδροξειδίου του σιδήρου σε pH 4 κυμαίνεται μεταξύ 270 – 335 m²/g, ενώ σε pH 5 φτάνει περίπου τα 700m²/g .

Η ρόφηση των ιόντων Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ και Pb²⁺ λαμβάνει χώρα σε στενό εύρος pH και πραγματοποιείται με πολύ γρήγορους ρυθμούς στην αρχή (εντός μιας ώρας), ενώ ακολουθεί ένα πολύ πιο αργό στάδιο το οποίο όμως πιθανά σχετίζεται με διάχυση στη στερεά φάση [27].

2.3.5.5 Παρουσία ανιόντων

Η επίδραση της παρουσίας ανιόντων στο διάλυμα κατά την καταβύθιση μπορεί να εκδηλωθεί με τρεις τρόπους: [33]

- i. τα ανιόντα μπορεί να ενσωματωθούν στο στερεό, σχηματίζοντας βασικά ή απλά ενυδατωμένα άλατα, αντί για ένυδρα οξείδια.
- ii. η φύση ενός ανιόντος, ακόμα κι αν αυτό δεν περιέχεται σε σημαντικές ποσότητες, μπορεί να καθορίσει τη δομή των σωματιδίων του σχηματιζόμενου στερεού.
- iii. η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να εξαρτηθεί από τη φύση και τη συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα εξαιτίας της ρόφησής τους

Η παρουσία ανιόντων όπως SO₄²⁻ και Cl⁻ στο διάλυμα επηρεάζουν όχι μόνο τη σύσταση του παραγόμενου ιζήματος, αλλά και την τάση για κροκίδωση, το βαθμό στον οποίο μπορεί να απαλλαγεί μέσω πλύσεων από ξένα μεταλλικά ιόντα, και τους μηχανισμούς πυρηνοποίησης και ανάπτυξης [33].

2.3.5.6 Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα των υδροξειδίων του σιδήρου έχει μελετηθεί εκτενώς, και παρόλο που τα διάφορα γινόμενα διαλυτότητας που αναφέρονται ποικίλουν ως προς την τάξη μεγέθους, η διάκριση ορισμένων τάσεων ήταν δυνατή. Για παράδειγμα, τα ενεργά υδροξείδια είναι πιο διαλυτά από τα ανενεργά. Επίσης, τα προϊόντα υδρόλυσης που περιέχουν δεσμούς με οξυγόνα είναι πολύ λιγότερο διαλυτά από τα απλά υδροξείδια.

Η διαλυτότητα των υδροξειδίων εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και το βαθμό ενυδάτωσης τους, έτσι μικρότερα σωματίδια οδηγούν σε λιγότερο σταθερές φάσεις. Ακόμα, τα υδροξείδια σιδήρου είναι λιγότερο διαλυτά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις θεικών στο διάλυμα, η διαλυτότητά τους αυξάνεται [27].

2.4 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι υδρολυτικής καταβύθισης τρισθενούς σιδήρου

Ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του '70 έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι υδρολυτικής καταβύθισης για την απομάκρυνσή του σιδήρου από ψευδαργυρούχα διαλύματα εκχύλισης. Καθώς οι προσπάθειες για απομάκρυνση του σιδήρου με τη μορφή υδροξειδίων του απέβησαν προβληματικές εξαιτίας του σχηματισμού ζελατινώδους ιζήματος μεγάλου όγκου και με σημαντικές δυσκολίες στο διαχωρισμό στερεού – υγρού, οι κυριότερες εφαρμοζόμενες μέθοδοι είναι αυτές του γκαϊτίτη, του αιματίτη και του ζαροσίτη, από τις οποίες προκύπτουν κρυσταλλικά ιζήματα με καλή διηθησιμότητα.

Ακολουθεί συνοπτικός Πίνακας (2.1) όπου παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των μεθόδων υδρολυτικής καταβύθισης Fe(III) που εφαρμόζονται στη βιομηχανία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ Fe(III) [32].

	Fe(III) Hydrolysis Process			
	Goethite	Jarosite	Hematite	Ferric Hydroxide
Operating conditions				
pH	2-3.5	< 1.5	< 2	1.5-3.5
Temperature	70-90°C	90-100°C	~200°C	Any
Anion	Any	SO ₄ ²⁻ only	Any	Any
Added cations required	Nil	R ⁺	Nil	Nil
Precipitant	Calcine, CaO, NaOH	Calcine, CaO, NaOH	Nil	Calcine, CaO, NaOH
Product				
Compound formed	α- and β-FeOOH (α-Fe ₂ O ₃)	RFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	α-Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃
Cationic impurities	Medium	Low (apart from "R")	Low	Medium
Anionic impurities	Medium	High	Medium	High
Filterability	Good	Good	Fair	Poor
Fe in filtrate	< 1 g/L	1-5 g/L	~3 g/L	5-10 mg/L
Specific Gravity (g/cm ₃)	4.28	2.66-3.54	5.26	2.44-3.60 ¹

2.4.1 Μέθοδος Γκαιτίτη

Ο σχηματισμός του Γκαιτίτη πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:

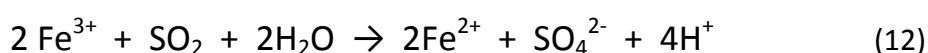


Και επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 80 – 90 °C και σε pH 2,0 – 3,0. Προϋπόθεση για την επιτυχία της μεθόδου αποτελεί η διατήρηση της συγκέντρωσης των ιόντων τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα σε τιμές μικρότερες του 1g/l. Αυτό πραγματοποιείται είτε με την πλήρη αναγωγή του σιδήρου σε δισθενή, ή με την προσθήκη του διαλύματος τρισθενούς σιδήρου στον αντιδραστήρα με ρυθμό ίσο με με το ρυθμό που σχηματίζεται ο γκαιτίτης. Επίσης είναι απαραίτητο το οξύ που

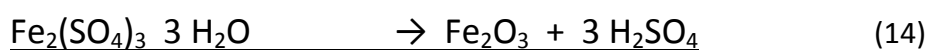
σχηματίζεται από την αντίδραση να εξουδετερώνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της καταβύθισης.

2.4.2 Μέθοδος Αιματίτη

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης αναμιγνύεται με το στείρο ηλεκτρολύτη και SO₂ σε θερμοκρασία 95 – 100°C με αποτέλεσμα ο τρισθενής σίδηρος να ανάγεται σε δισθενή σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια το διάλυμα εξουδετερώνεται σε δύο στάδια με προσθήκη ασβεστολίθου μέχρι το pH να φτάσει την τιμή 4,5 , χωρίς να καταβυθίζεται ο δισθενής σίδηρος. Τελικά σε θερμοκρασία 180 – 200 °C , υπό πίεση 18atm μέσα σε αυτοκλείστα, ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή και καταβυθίζεται ως αιματίτης μέσα σε περίπου τρεις ώρες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Εδώ δεν υφίσταται η απαίτηση για εξουδετέρωση του παραγόμενου οξέος λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Η μέθοδος εξαιτίας της χρήσης αυτοκλείστων έχει υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας ενώ παράλληλα είναι πολύπλοκη καθώς περιλαμβάνει πολλά στάδια.

2.4.3 Μέθοδος Ζαροσίτη

Στη μέθοδο του Ζαροσίτη ο σίδηρος καταβυθίζεται με τη μορφή ενός βασικού θειικού άλατος τρισθενούς σιδήρου που καλείται ζαροσίτη. Ο αντιπροσωπευτικός τύπος του ζαροσίτη είναι $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, όπου το M παριστάνει ένα μονοσθενές κατιόν, συνήθως NH_4^+ ή Na^+ . Η καταβύθιση επιτυγχάνεται με διατήρηση του pH μεταξύ 1,9 και 2,3, σε θερμοκρασία 90 – 100 °C και με ταυτόχρονη προσθήκη μονοσθενούς κατιόντος ώστε η συγκέντρωσή του να διατηρείται μεταξύ 1,2 έως 2 φορές της στοιχειομετρικής αναλογίας. Η αντίδραση σχηματισμού του ζαροσίτη είναι:



Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το καταβυθιζόμενο ίζημα έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο οπότε και αποτίθεται, γεγονός που ενέχει υψηλό κόστος [15].

2.5 Συμπεράσματα απο τη βιβλιογραφική ανασκόπηση

Από τη μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας που αφορά στον καθαρισμό όξινων διαλυμάτων Fe(III) μέσω υδρολυτικής καταβύθισης αλλά και την έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, πάνω στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία κόνεων των ελληνικών χαλυβουργιών, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η καταβύθιση τρισθενούς σιδήρου από όξινα θειικά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συνήθως οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου ιζήματος υδροξειδίων του σιδήρου, μεγάλου όγκου, μεγάλης ειδικής επιφάνειας και υψηλής περιεχόμενης υγρασίας, το οποίο παρουσιάζει δυσκολίες στην καθίζηση και τη διήθηση.
- Η απομάκρυνση του σιδήρου από το διάλυμα οφείλεται στις αντιδράσεις υδρόλυσης που πραγματοποιούνται όταν προστεθεί στο διάλυμα μέσο

εξουδετέρωσης. Μέσω της αντίδρασης olation προωθείται ο σχηματισμός ζελατινώδους ιζήματος, ενώ η αντίδραση oxolation ευνοεί το σχηματισμό πυκνών ιζημάτων με καλύτερες ιδιότητες.

- Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική σύσταση αλλά και τα φυσικά χαρακτηριστικά του σχηματιζόμενου ιζήματος είναι :
 - Η συγκέντρωση του Fe(III) στο διάλυμα
 - Η συγκέντρωση των θειικών ιόντων στο διάλυμα
 - Το pH του διαλύματος
 - Η θερμοκρασία
 - Ο ρυθμός εξουδετέρωσης της οξύτητας
 - Ο βαθμός γήρανσης του ιζήματος
 - Η ρόφηση ξένων ιόντων
- Όταν η ρύθμιση του pH του διαλύματος πραγματοποιείται ακαριαία, το διάλυμα βρίσκεται σε κατάσταση υψηλού υπερκορεσμού, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ομογενής πυρηνοποίηση και να σχηματίζονται ζελατινώδη υδροξείδια του σιδήρου. Αντίθετα, υιοθετώντας ένα ρυθμό εξουδετέρωσης τέτοιο ώστε να ελέγχεται ο υπερκορεσμός του διαλύματος, ευνοείται η ανάπτυξη των σωματιδίων και η κρυστάλλωσή τους.
- Σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνεται ο ρυθμός υδρόλυσης και μειώνεται ο υπερκορεσμός, με συνέπεια να ευνοείται η ανάπτυξη των κρυστάλλων και ο σχηματισμός κρυσταλλικού ιζήματος.
- Τα άμορφα στερεά σωματίδια έχουν την τάση να ροφούν ιόντα, γεγονός που σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από την ειδική τους επιφάνεια. Σε όξινο περιβάλλον, η επιφάνεια των σωματιδίων $\text{Fe}(\text{OH})_3$ αποκτά θετικό φορτίο και ροφά κυρίως αρνητικά ιόντα, όμως αν η ρόφηση συνεχιστεί και μετά την εξισορρόπηση του επιφανειακού φορτίου, τότε παρουσιάζεται αρνητικό επιφανειακό φορτίο και ροφούνται κυρίως θετικά ιόντα.
- Η ρόφηση ιόντων μπορεί να παρακωλύσει το μηχανισμό αύξησης των κρυστάλλων, αλλά σε περιπτώσεις ζελατινώδους ιζήματος μπορεί να ευνοήσει στην κροκίδωση των σωματιδίων.

- Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι του γκαϊτίτη, του αιματίτη και του ζαροσίτη, για την καταβύθιση του περιεχόμενου σιδήρου από όξινα ψευδαργυρούχα διαλύματα εκχύλισης, παράγουν κρυσταλλικό ίζημα με καλές ιδιότητες, όμως απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, που αυξάνουν το κόστος της διεργασίας. Η παραγωγή ιζήματος με καλές ιδιότητες διήθησης σε συνθήκες περιβάλλοντος, θα μείωναν σημαντικά το κόστος, όμως μέχρι τώρα δεν υπάρχουν αναφορές ότι τέτοιες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί.

Β' ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

3.3 Πειραματική Διάταξη

Οι συσκευές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης, του σιδήρου ήταν οι εξής:

- Υάλινοι σφαιρικοί εκχυλιστήρες όγκου 500ml.
- Υάλινα σκεπάσματα των εκχυλιστήρων με πέντε ανοίγματα, ένα στο κέντρο για τον αναδευτήρα και τέσσερα περιφερειακά. Ένα άνοιγμα διετίθετο για τη διέλευση ηλεκτροδίου μέτρησης του pH, ένα για την προσθήκη του αντιδραστηρίου (μέσου εξουδετέρωσης) και ένα για τη λήψη δείγματος.
- Υάλινοι αναδευτήρες.
- Κινητήρες ανάδευσης, οίκου Heidolph, τύπου RZR I, με δυνατότητα ρύθμισης στροφών από 250rpm έως 2200rpm.
- Θερμομανδύας με ενσωματωμένο θερμοστάτη.
- Ηλεκτρόδια της εταιρεία Hamilton, τύπου Chemotrode Bridge 200, ειδικά κατασκευασμένα για διαλύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και για θερμοκρασίες έως 130°C.
- Διάταξη διήθησης υπό κενό.
- Ογκομετρικοί σωλήνες, υάλινα δοχεία και ράβδοι, μαγνήτες ανάδευσης, φίλτρα διήθησης, δειγματοσυλλέκτες ακριβείας, πλαστικά μπουκαλάκια.

Στην Εικόνα 3.1 φαίνεται η πειραματική διάταξη των δοκιμών καταβύθισης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

3.4 Αντιδραστήρια

Στο πλαίσιο των δοκιμών που εκτελέστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια:

1. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Merck P.a
2. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck P.a
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Merck P.a



Εικόνα 3.1 : Πειραματική διάταξη των δοκιμών καταβύθισης

3.5.1 Παρασκευή συνθετικών διαλυμάτων

Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν 400ml συνθετικού διαλύματος θειικού ψευδαργύρου και θειικού σιδήρου με λόγο $Zn/Fe \approx 0.6$. Το διάλυμα παρασκευαζόταν δια ζυγίσεως των κατάλληλων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ και $Fe_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$, διαλυτοποίησής τους σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο ύδωρ υπό συνεχή ανάδευση και ποσοτική μεταφορά του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 500ml, η οποία συμπληρωνόταν με απιονισμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή.

Κατεβλήθη προσπάθεια ζύγισης της ίδιας ποσότητας αντιδραστηρίων $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ και $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, κατά τις επαναληπτικές δοκιμές, για κάθε προαποφασισθείσα αρχική συγκέντρωση σιδήρου και ψευδαργύρου στο διάλυμα. Ωστόσο, τα παραχθέντα διαλύματα διέφεραν ως προς τις τελικές διαμορφωθείσες συγκεντρώσεις Fe^{3+} και Zn^{2+} λόγω πειραματικού σφάλματος.

3.5.3 Πλύση παραγομένων ιζημάτων

Η πλύση των παραγόμενων ιζημάτων πραγματοποιείται με πολφοποίηση σε 400ml απιονισμένου ύδατος, υπό συνεχή ανάδευση, με ταχύτητα 600rpm, για 30 λεπτά. Εν συνεχεία το διάλυμα πλύσης διηθείται σε φίλτρο υπό κενό και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500ml η οποία πληρώνεται μέχρι τη χαραγή. Από τη φιάλη λαμβάνεται δείγμα για χημική ανάλυση, το οποίο οξυνίζεται άμεσα για αποφυγή πιθανής υδρόλυσης των κατιόντων του. Η πάστα από τη διήθηση οδηγείται είτε στο ξηραντήριο είτε για επανάληψη της πλύσης, με πολφοποίηση στις ίδιες συνθήκες όπως και κατά την πρώτη φορά.

3.6 Χημικές Αναλύσεις

Για τις χημικές αναλύσεις των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry- AAS) τύπου 4100 του οίκου PERKIN ELEMER. Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων, οι

απαιτούμενες αραιώσεις και ρυθμίσεις του οργάνου έγιναν σύμφωνα με τις υποδείξεις της Perkin Elmer.

3.7 Χαρακτηρισμός Ιζημάτων με Περίθλαση Ακτίνων Χ

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων ιζημάτων αποτελείται από το περιθλασίμετρο Brucker D8-Focus, το οποίο διαθέτει άνοδο χαλκού με μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας $\lambda=1.5406\text{\AA}$, στα $V=40\text{KV}$ και $I=30\text{mA}$. Η γωνία 2θ (όπου θ η γωνία της συνθήκης Bragg) έλαβε όλες τις δυνατές τιμές μεταξύ 5° και 70° και το βήμα που εφαρμόστηκε, ήταν, σε όλες τις περιπτώσεις, $0.02^\circ/\text{sec}$. Τα φάσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτόματο τρόπο με τα πρότυπα από την τράπεζα του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης (ICDD), μέσω του λογισμικού του περιθλασίμετρου.

3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία και η μικροδομή των παραγόμενων ιζημάτων, από τις δοκιμές καταβύθισης, μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, το οποίο είναι τύπου Jeol 630-LV. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε τάση επιτάχυνσης 20 kV ενώ οι χημικές αναλύσεις που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτόματο τρόπο από την τράπεζα EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο –ΚΥΡΙΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

5.1 Εισαγωγή

Μετά την ολοκλήρωση των προκαταρκτικών δοκιμών, την ανάλυση των αποτελεσμάτων τους και την αξιολόγησή τους, όπως παρατίθενται στο Κεφάλαιο 4, αποφασίστηκε η διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας με στόχο τον προσδιορισμό της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε σίδηρο στο ποσοστό καταβύθισης του σιδήρου, στην ποιότητα του παραγομένου ιζήματος και στο ύψος των απωλειών του ψευδαργύρου στο ίζημα.

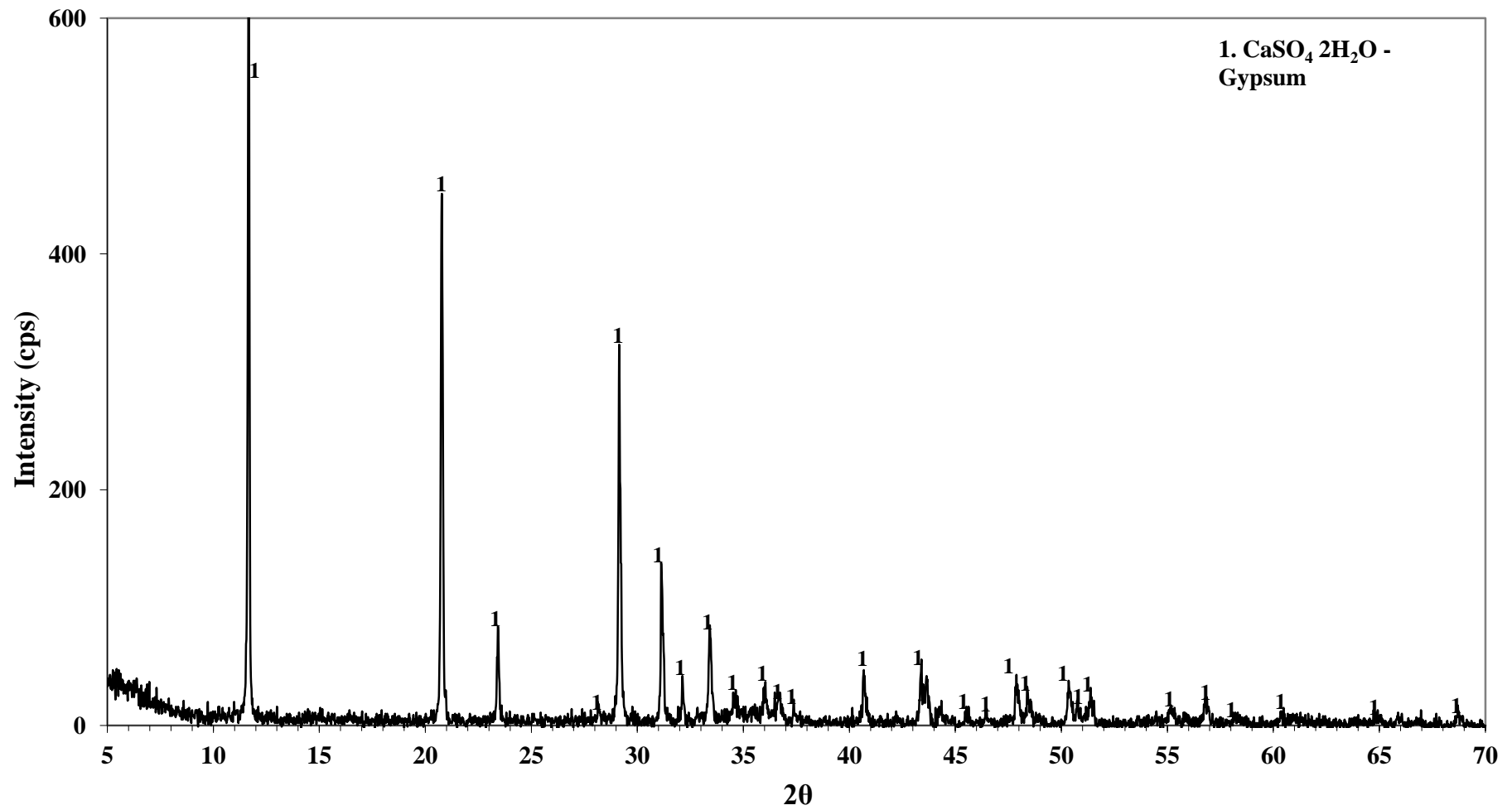
5.2.1 Ανάλυση στερεών δειγμάτων

Μετά την ξήρανση των ιζημάτων με παραμονή για 24 ώρες σε ξηραντήριο στους 70°C και για 60 λεπτά σε αφυγραντήρα, προς απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας, πραγματοποιείται λειοτρίβησή τους σε γουδί και ομογενοποίησή τους και κατόπιν λαμβάνονται και ζυγίζονται δείγματα από αυτά. Κάθε δείγμα διαλυτοποιείται πλήρως σε υδροχλωρικό οξύ, σε ποτήρι ζέσεως, με ήπια θέρμανση. Το διάλυμα που προκύπτει, αφού αφεθεί να ανακτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500ml, η οποία συμπληρώνεται με απιονισμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή. Από το διάλυμα σταθερού όγκου λαμβάνεται δείγμα για χημική ανάλυση, το οποίο οξυνίζεται ώστε να αποφευχθεί τυχόν υδρόλυση των περιεχόμενων ιόντων.

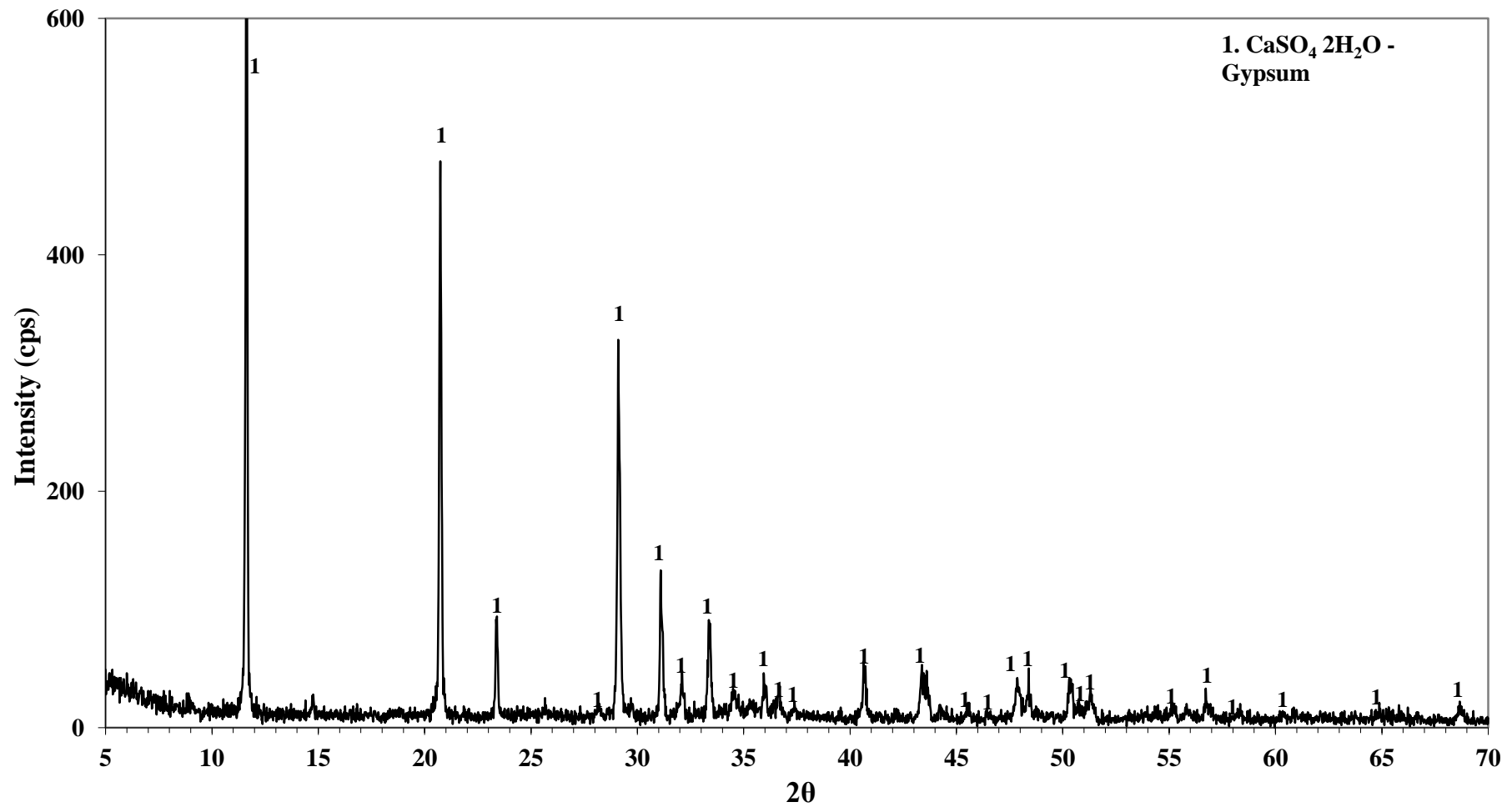
5.3.4 Ορυκτολογική σύσταση του ιζήματος

Η ορυκτολογική σύσταση των παραχθέντων ιζημάτων των Δοκιμών Δ1_{II} και Δ3_{II} μελετήθηκε με χρήση της περίθλαση ακτίνων Χ. Τα χαρακτηριστικά ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5.7 και 5.8 αντίστοιχα. Σε αμφότερα τα διαγράμματα παρατηρείται η ανίχνευση μιας μόνο κρυσταλλικής

φάσης, αυτή της διωδρικής γύψου. Η μη ανίχνευση ορυκτολογικών φάσεων σιδήρου, αποδίδεται στο γεγονός ότι ο σίδηρος καταβυθίστηκε με τη μορφή άμορφων έως μικροκρυσταλλικών φάσεων, η οποία δεν είναι ανιχνεύσιμη από τη συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8 : Ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος που προέκυψε από τη Δοκιμή 1_{II} .



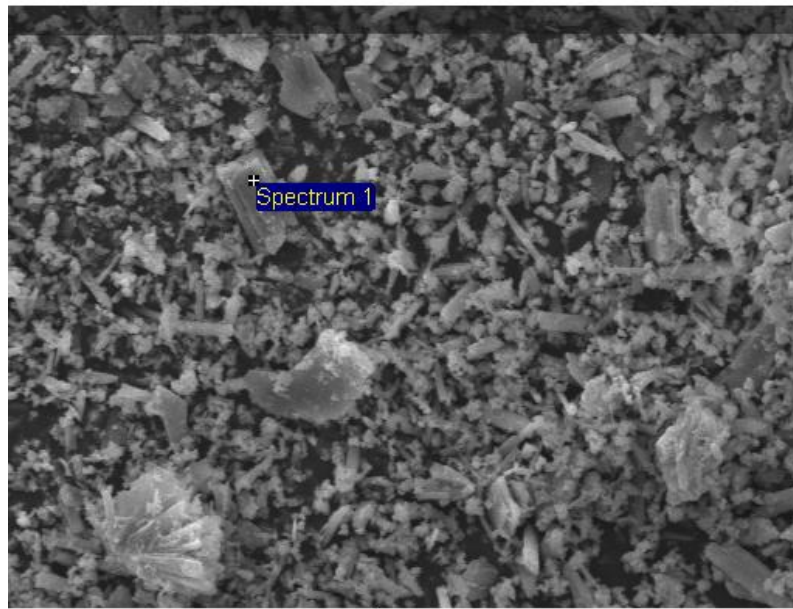
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9 : Ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος που προέκυψε από τη Δοκιμή 3_{II} .

5.3.5 Μορφολογία και μικροδομή του ιζήματος

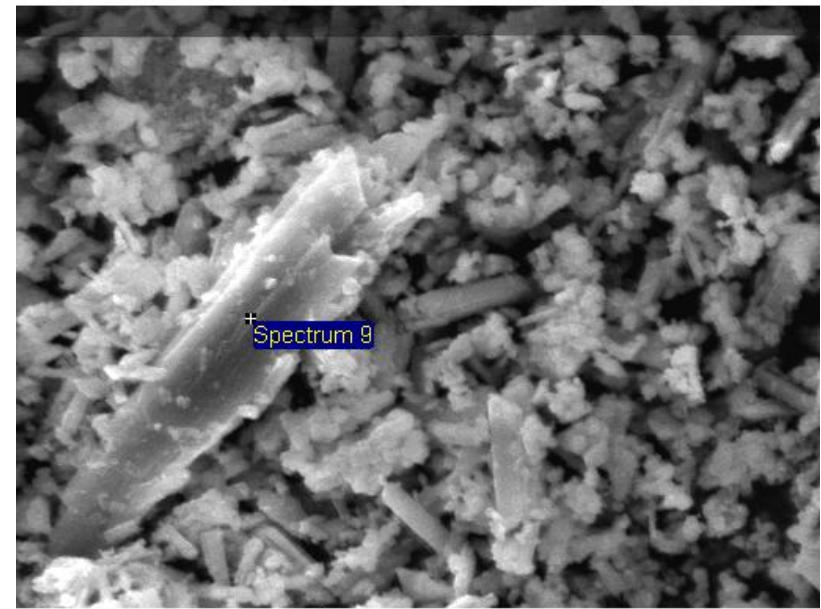
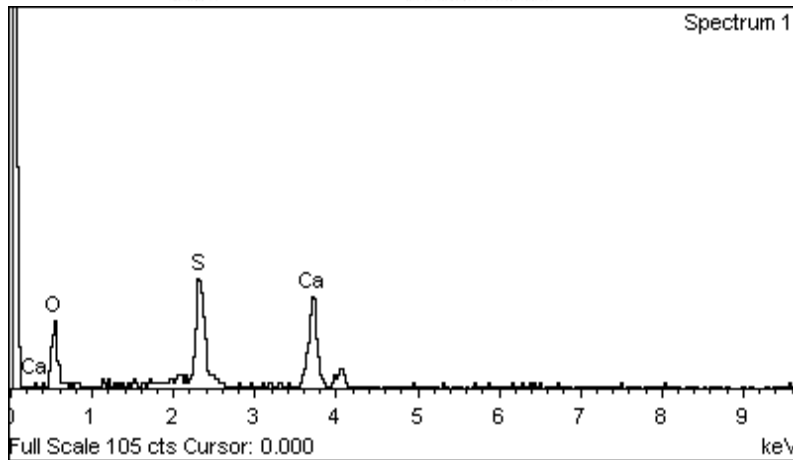
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης με περίθλαση ακτίνων Χ, επιβεβαιώθηκαν και από τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Μελετήθηκε η μορφολογία και η μικροδομή του ιζήματος που προέκυψε από τη Δοκιμή 1_{II}. Στις Εικόνες 5.1, 5.2 και 5.3 παρατίθενται οι μικρογραφίες του ιζήματος και οι αντίστοιχες σημειακές χημικές αναλύσεις. Το ίζημα φαίνεται να αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις :

A) Λεπτομερή συσσωματώματα σιδηρούχων φάσεων, τα οποία χαρακτηρίζονται από άμορφα έως μικροκρυσταλλικά, καθώς διακρίνονται πιθανά όρια κόκκων. Επιβεβαίωση της κρυσταλλικότητας απαιτεί άλλου είδους ανάλυση (TEM). Η ύπαρξη των συσσωματωμάτων οφείλεται στην τάση του ιζήματος προς μείωση της ειδικής του επιφάνειας. Επειδή, η καταβυθισθείσα φάση του σιδήρου είναι άμορφη έως μικροκρυσταλλική και για το λόγο αυτό δεν εμφανίζεται στα ακτινοδιαγράμματα, δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της φάσης/των φάσεων υπό τη μορφή της οποίας/των οποίων καταβυθίσθηκε ο τρισθενής σίδηρος στις πειραματικές συνθήκες της παρούσας εργασίας. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [27,46 - 48] οι φάσεις αυτές είναι του ευρύτερου τύπου $Fe_x(SO_4)_y(OH)_z(H_2O)_\phi$. Η ύπαρξη τέτοιου τύπου ορυκτολογικών φάσεων, φαίνεται και στην Εικόνα 5.3 όπου παρατηρείται η ανίχνευση θείου στα συσσωματώματα χωρίς την παρουσία ασβεστίου, η οποία θα μπορούσε να αποδώσει την παρουσία του θείου στην ανάλυση από το όργανο παρακείμενου κρυστάλλου γύψου. Η παρουσία, εκεί, του θείου μπορεί να ερμηνευθεί είτε με την ένταξη των θειικών ιόντων στο στοιχειώδες πλέγμα των υδροξειδίων του σιδήρου, είτε με τη ρόφηση των θειικών ιόντων στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων κατά την καταβύθιση.

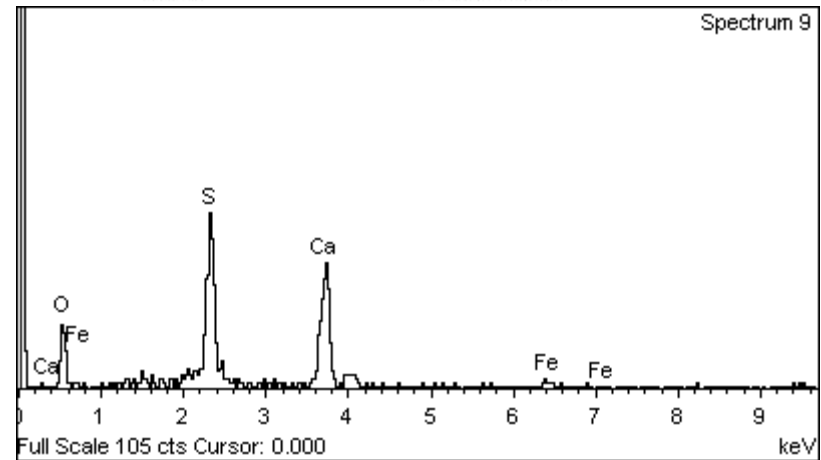
B) Βελονοειδείς κρύσταλλοι γύψου, μεταξύ των οποίων βρίσκονται διασκορπισμένα τα συσσωματώματα. Η ύπαρξη σιδηρούχων συσσωματωμάτων πάνω στην επιφάνεια των κρυστάλλων, υποδηλώνει ότι αυτοί δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Η παρουσία σημαντικής ποσότητας μεγάλων κρυστάλλων της γύψου, ευνοεί τις ιδιότητες διήθησης του ιζήματος.



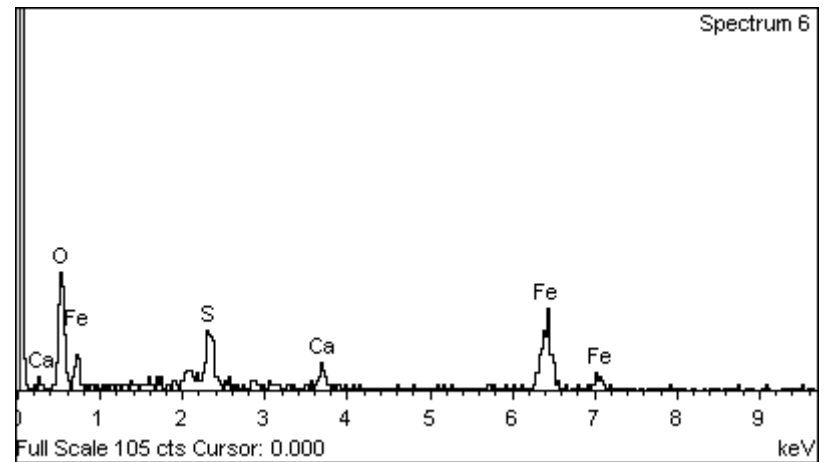
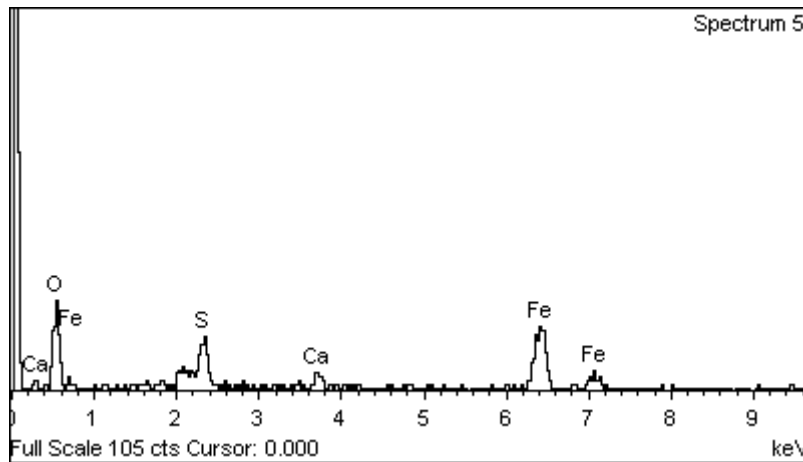
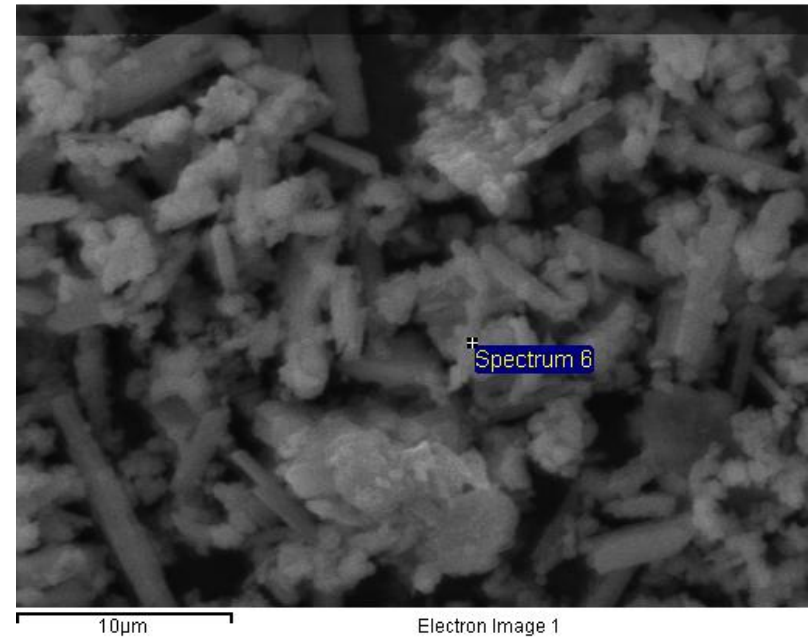
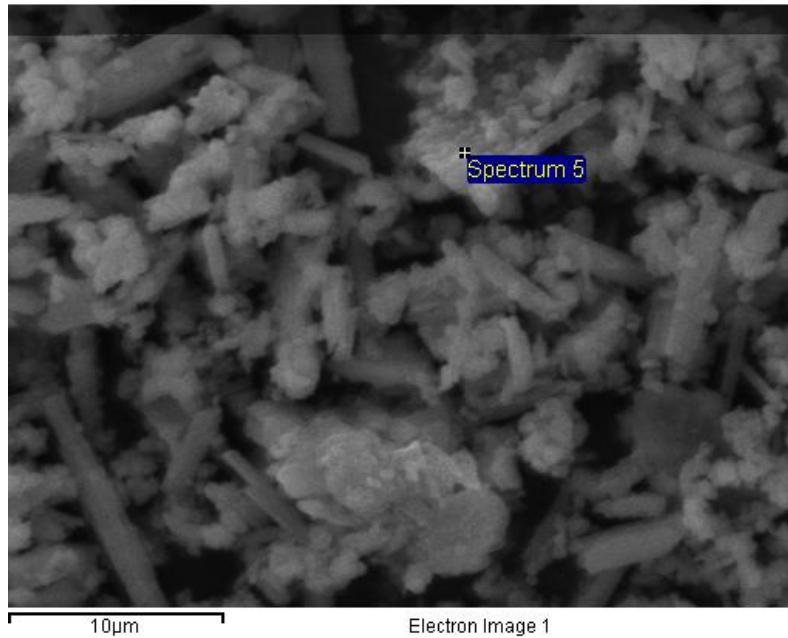
Electron Image 1



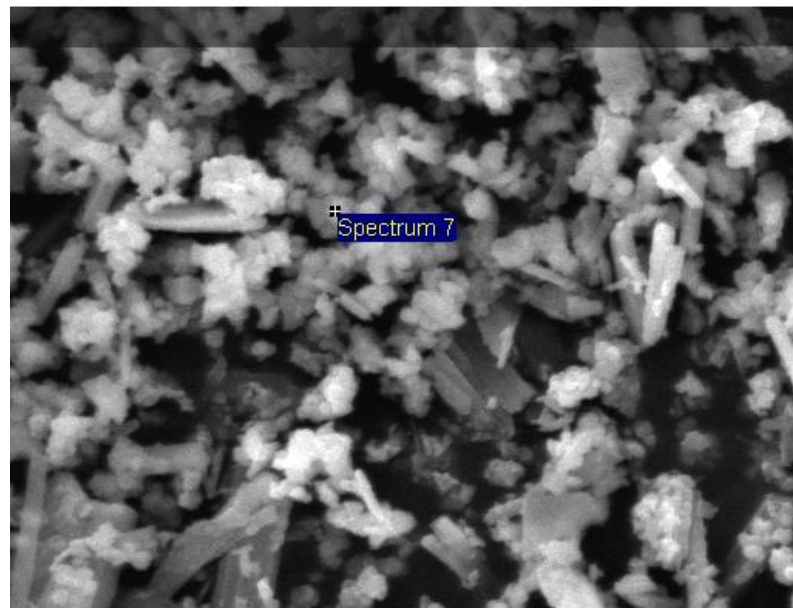
Electron Image 1



Εικόνα 5.2 : Στοιχειακή ανάλυση των βελονοειδών κρυστάλλων γύψου που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

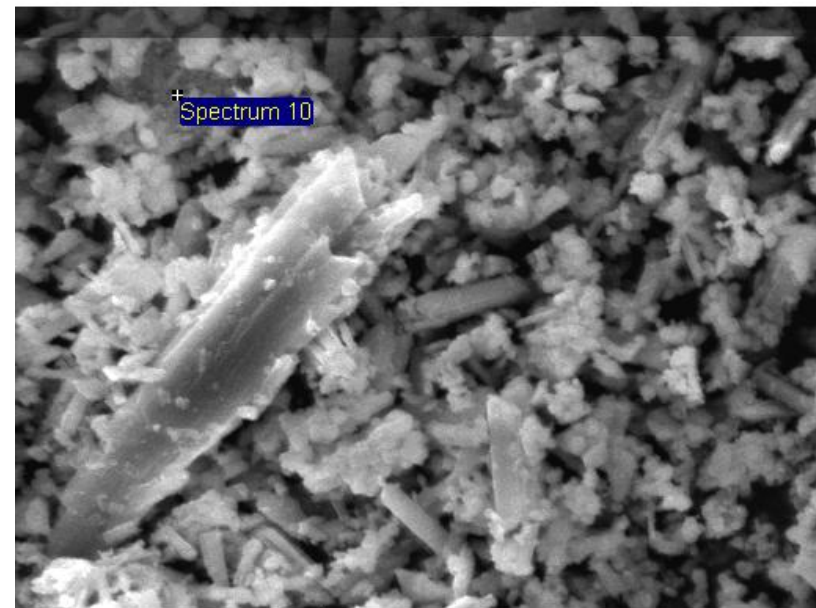
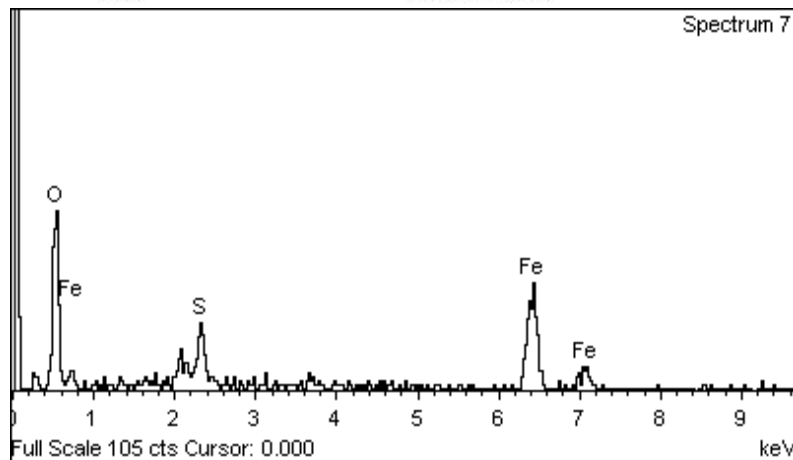


Εικόνα 5.3 : Στοιχειακή ανάλυση των σιδηρούχων συσσωματωμάτων που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Μετρώνται και στοιχεία από παρακείμενους κρυστάλλους γύψου.



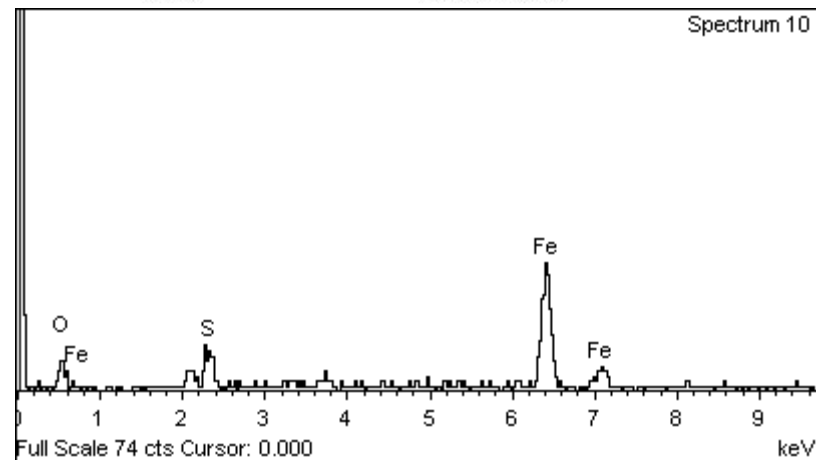
10µm

Electron Image 1



20µm

Electron Image 1



Εικόνα 5.4 : Στοιχειακή ανάλυση των συσσωματωμάτων που περιέχονται στο ίζημα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Ανίχνευση θείου που δεν προέρχεται από παρακείμενο κρύσταλλο γύψου

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΖΕΥΓΩΛΗΣ Ε.Ν. (2004). "Μεταλλουργία Σιδήρου- Χυτοσιδήρου, Θεωρία και Τεχνολογία". Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ
2. Environmental Protection Agency (2002). European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. Ireland.
3. World Steel Association. "Steel statistical yearbook 2014", at <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/yearbook-archive.html> >
4. ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε., at < <http://www.sidenor.gr> >
5. Ελληνική Χαλυβουργία Α.Ε. , at < <http://www.hlv.gr> >
6. Χαλυβουργική Α.Ε. , at < <http://www.halyvourgiki.com> >
7. Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛΣΤΑΤ) (2014). "Μέγιστη Ικανότητα Παραγωγής στη Βιομηχανία Σιδήρου και Χάλυβα", Έρευνα στη Βιομηχανία Σιδήρου και Χάλυβα, at <http://www.statistics.gr/el/statistics/-/publication/SIN15/-> >
8. JHA M.K , KUMAR V. and SINGH R.J. (2001). " Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes". Resources, Conservation and Recycling, v.33, pp. 1-22.
9. RUTTEN J. (2006). "Application of the Waelz technology on resource recycling of steel mill dust", seminar ValoRes GmbH. at < www.valo-res.com >
10. Engitec Technologies S.P.A., "The Ezinex Process for EAF Dust Treatment". At <http://www.engitec.com/PDF/EZINEX.pdf>
11. DIAZ G., MARTIN D., FRIAS C. and SANCHEZ F. (2001), "Emerging applications of ZINCEX and PLACID technologies". JOM, Dec 2001
12. NYIRENDA R.L. (1991), "The processing of steelmaking flue-dust: a review". Minerals Engineering 4, No 7-11, pp. 1003–1025.

13. MONTENEGRO GONZALEZ V.A. (2013), “Υδρομεταλλουργική Κατεργασία Κόνεων Ηλεκτροκαμίνων Χαλυβουργίας”, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
14. AGATZINI S. (1981). “A statistical approach to the precipitation of iron as ‘goethite’ ” PhD thesis, Imperial College of Science and technology.
15. ΟΥΣΤΑΔΑΚΗΣ Π. (2014), “Καθαρισμός Νικελιούχου Μεταλλοφόρου Διαλύματος από την Εκχύλιση Λατεριτών με Θεικό Οξύ” , Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
16. ΑΓΑΤΖΙΝΗ – ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ Σ. (2004). “Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ
17. DIRKSEN J.A. and RING T.A. (1991), “Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology”, Chemical Engineering Science, vol.46, issue 10, pp 2389-2427.
18. GARSIDE J. (1985). “Industrial crystallization from solution”. Chemical Engineering Science, vol. 40, issue 1, pp 3-26.
19. SMITH A.L., Editor, (1973). “Particle Growth in Suspensions”. Academic Press, London.
20. MULLIN W. (1972). “Crystallization”. Butterworths, London
21. MULLIN J. (1970). “Crystal habit modification studies with ADP and KDP”. Journal Applied Chemistry, 20, p.153.
22. BAUTISTA R.G., WESLEY R.J. and WARREN G.W. , Editors (1986). “Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics”. TMS-AIME.
23. LOAN M., NEWMAN O.M.G., COOPER R.M.G., FARROW J.B. and PARKINSON G.M. (2006). “Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy”. Hydrometallurgy, 81, pp 104 – 129.

24. TEWARI P.H. and CAMPBELL A.B., (1978). "Colloidal forces in deposition of suspended particles onto surfaces". Recent Developments in Separation Science, vol. IV, pp 83 – 92 .
25. "Διδακτικές Σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας", Σ.Αγατζίνη (2011)
26. O'MELIA C.R., (1969). "A review of the coagulation process". Public Works, 100, pp 87 – 98 .
27. ZINCK J.M. (1993). "An investigation into the hydrolytic precipitation of iron(III) from sulphate-bearing effluents". Master degree thesis, McGill University, Montreal.
28. SYLVA R.N., (1972). "Hydrolysis of Iron (III)". Reviews of Pure and Applied Chemistry, 22, pp 115 – 132 .
29. BIEDERMANN G. and SCHINDLER P., (1957). "On the solubility of product of precipitated iron (III) hydroxide". Acta Chemica Scandinavica, 11, pp 731 - 740.
30. FLYNN C.M., (1984). "Hydrolysis of inorganic iron (III) salts". Chemical Reviews, vol. 84, issue 1, pp 31 – 41 .
31. DOUSMA J., DEN OTTELANDER D. and DE BRUYN P.L. , (1979). "The influence of sulphate ions on the formation of iron(III) oxides". Inorganic and Nuclear Chemistry, 41, pp 1565 - 1568.
32. CIGAN J.M., MACKEY T.S., O'KEEFE T.J., Editors, (1980). "Lead – Zinc – Tin '80". TMS– AIME, Warrendale, pp 532 – 564.
33. BLESIA M.A. and MATIJEVIE E., (1989). "Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media". Advances in Colloid and Interface Science, 29, pp 173 - 221.
34. DOUSMA J. and DE BRUYN P.L., (1976). "Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions". Colloid and Interface Science, vol. 56, issue 3, pp 527 – 539

35. BARRET P. and DUFOUR L.C., Editors, (1985). "Reactivity of Solids". Mineral Science Monographs, 28A, Elsevier Science, Amsterdam.
36. MURRAY J.W., (1979). "Iron Oxides". Mineralogical Society of America Short Course Notes, vol.6, pp 47 - 98.
37. KNIGHT R.J. and SYLVA R.N., (1974). "Precipitation of hydrolysed iron(III) solutions". Inorganic and Nuclear Chemistry, 36, pp 591 – 597.
38. VAN DER WOURDE J.H.A. and DE BRUYN P.L., (1983). "Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III) Nitrate Solutions. Part I: Precipitation of Amorphous Iron Hydroxide". Colloids and Surfaces, vol. 8, issue 1, pp 55 - 78.
39. CLAASSENSA J.O. and SANDENBERGHA R.F., (2007). "Influence of temperature and pH on the quality of metastable iron phases produced in zinc-rich solutions". Hydrometallurgy, vol.86, issue 3, pp 178 – 190.
40. SPIRO T.G., ALLERTON S.E., RENNER J., TERZIS A., BILS R. and SALTMAN P., (1966). "The hydrolytic polymerization of Iron(III)". American Chemical Society, vol.88, issue 12, pp 2721 - 2726.
41. DOUSMA J. and DE BRUYN P.L., (1979). "Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions III. Application of growth models to the formation of colloidal αFeOOH from acid solutions ". Colloid and Interface Science, vol. 72, issue 2, pp 314 – 320.
42. HODGSON J.F., TILLER K.G. and FELLOWS M., (1964). "The role of hydrolysis in the reaction of heavy metals with Soil-forming materials". Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, pp. 42 – 46.
43. SHIGEMATSU T., OMORI T. and AOKI T., (1975). "Coprecipitation behavior of zinc in the oxygenation process of ferrous iron". Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 53, pp. 435 – 443.
44. KINNIBURGH D.G. , (1974). "Cation adsorption by hydrous metal oxides". PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison.

45. FORBES E.A., POSNER A.M. and QIURK J.P., (1976). "The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite". J. Soil Sci., 27, pp 154 – 166.
46. FASISKA E.J., (1967). "Structural aspects of the oxides and oxyhydroxides of iron". Corrosion Science, 7, pp 833 – 839.
47. DOUSMA J. and DE BRUYN P.L., (1978). "Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions II. Aging studies and the model for precipitation from Fe(III) nitrate solutions". Colloid and Interface Science, vol. 64, issue 1, pp 154 – 170.
48. McANDREW R.T., WANG S.S. and BROWN W.R., (1975). "Precipitation of iron compounds from sulphuric acid leach solutions". CIM Bull., 68, (753), pp 101 – 110.