



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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Νίκη-Ηλιάνα Πουλημένου

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../ 2010

Ονοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

Ονοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

Ονοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «*Εργαστηριακή διερεύνηση μιας νέας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου με χρήση ιοντικών ρευστών*» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Όλη η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούνιο του 2012, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η διάλυση της ένυδρης και της άνυδρης αλουμίνιας, καθώς επίσης και βωξιτικών μεταλλευμάτων (γιββσιτικός και διασπορικός βωξίτης) σε ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Η παρούσα διπλωματική εργασία κλείνει με ένα εισαγωγικό πείραμα ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από διάλυμα, που προέκυψε από τη διάλυση της ένυδρης αλουμίνιας στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄.

Η μελέτη της διπλωματικής εργασίας έθεσε υψηλούς στόχους όχι μόνο σε μένα, αλλά και σε όλους, όσους δούλεψαν και κουράστηκαν για να τεθούν τα θεμέλια της όλης έρευνας. Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας, είναι η απόδειξη της εκπλήρωσης των στόχων που είχαν τεθεί και όλη η πορεία, μέχρι να τους πετύχουμε, με γέμισε γνώσεις και εμπειρίες. Για όλους αυτούς τους λόγους, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένα άτομα για την πίστη τους σε αυτή την προσπάθεια.

Πολλές ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Πάνια για την ανάθεση του θέματος, το ενδιαφέρον που έδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, μέσω της καθοδήγησής του.

Επίσης, είμαι απεριόριστα ευγνώμων στην κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, Υποψήφια Διδάκτορα, για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου, την υποστήριξη της και για όλες τις συμβουλές της.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. που με δέχθηκαν στην εργαστηριακή ομάδα και με βοήθησαν στην εξοικείωση μου στο χώρο και στα όργανα του εργαστηρίου.

Ιδιαίτερα αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τα αδέρφια μου που με στήριζαν και στάθηκαν δίπλα σε κάθε επιλογή μου, όπως επίσης και πολύ αγαπημένα πρόσωπα που με βοήθησαν στην ολοκλήρωση των στόχων μου.

*Πουλημένου Νίκη-Ηλιάνα
Οκτώβριος 2012*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Σχημάτων.....	v
Κατάλογος Εικόνων.....	vii
Κατάλογος Πινάκων.....	viii
Περίληψη.....	ix
Abstract.....	x
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1^ο : Θεωρητικό Μέρος.....	4
1.1 Εξαγωγική μεταλλουργία του αλουμινίου	5
1.1.1 Γενικά	5
1.1.2 Μέθοδος Bayer	6
1.1.3 Μέθοδος Hall-Heroult	9
1.1.4 Ενεργειακά κόστη	12
1.1.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	12
1.2 Ιοντικά Ρευστά	13
1.2.1 Γενικά	13
1.2.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	15
1.2.3 Σύνθεση των ιοντικών ρευστών	18
1.2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	19
1.2.5 Ιοντικά ρευστά στη μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων	20
Κεφάλαιο 2^ο : Πειραματικό Μέρος.....	22
2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	23
2.1.1 Ιοντικά ρευστά	23
2.1.2 Ένυδρη και άνυδρη αλουμίνα	26
2.1.3 Διασπορικός και Γιββσιτικός Βωξίτης	31
2.2 Πειραματικές σειρές	34
2.3 Πειραματικές διατάξεις και μεθοδολογία	36
2.3.1 Μελέτη παραμέτρων της εκχύλισης των στερεών φάσεων του αλουμινίου στα ιοντικά ρευστά	36
2.3.2 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό ..	39
Κεφάλαιο 3^ο : Παρουσίαση & Συζήτηση των αποτελεσμάτων	41
3.1 Μελέτη παραμέτρων διάλυσης του Al ₂ O ₃ στα ιοντικά.....	42
3.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη διάλυση του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	42
3.1.2 Επίδραση του χρόνου στην διάλυση του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	46
3.1.3 Επίδραση του είδους του κατιόντος του ιοντικού ρευστού στη διάλυση του Al ₂ O ₃	47
3.1.4 Η επίδραση του νερού στην διάλυση του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	48

3.2 Μελέτη της διάλυσης του Al_2O_3 από βωξιτικά μεταλλεύματα σε ιοντικά ρευστά	51
3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση των βωξιτών από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	51
3.2.2 Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση των βωξιτών από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	52
3.3 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	54
Συμπεράσματα	59
Βιβλιογραφία	61

Κατάλογος Σχημάτων		Σελ.
Σχήμα 1.1	Η μέθοδος Bayer	6
Σχήμα 1.2	Αλληλουχία μετασχηματισμών $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$, ως προς τη θερμοκρασία πύρωσης	9
Σχήμα 1.3	Σειρά δραστηρότητας των μετάλλων	10
Σχήμα 1.4	Ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Heroult	10
Σχήμα 1.5	Διαφορά μεταξύ ιοντικού ρευστού και ιοντικού διαλύματος.....	13
Σχήμα 1.6	Δομή των κατιόντων (α) 1-R-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο, (β) 4-R-N βουτυλο-πυριδίνιο, (γ) N-μέθυλο-N-R-πυρρολιδίνιο, (δ) τεταρτοταγές αμμώνιο και (ε) τεταρτοταγές φωσφόνιο.....	14
Σχήμα 1.7	Κατιόντα ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζόλιου (<i>imidazolium</i>)	16
Σχήμα 1.8	Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone- CF_3COOH	19
Σχήμα 1.9	Δομή απρωτικών ιοντικών ρευστών	19
Σχήμα 2.1	Κατιόν του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄	25
Σχήμα 2.2	Κατιόν του ιοντικού ρευστού [Bmim]HSO ₄	25
Σχήμα 2.3	Μεταβολή του βάρους των ιοντικών ρευστών [Emim]HSO ₄ και [Bmim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας	27
Σχήμα 2.4	Διαγράμματα XRD της ένυδρης και άνυδρης αλουμίνας	30
Σχήμα 2.5	Θερμική ανάλυση άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας	29
Σχήμα 2.6	Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας ..	31
Σχήμα 2.7	Ακτινοδιαγράμματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των βωξιτών	32
Σχήμα 2.8	Σχηματική παρουσίαση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην δεύτερη σειρά πειραμάτων	35
Σχήμα 3.1	Μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al_2O_3 στο [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για χρόνο παραμονής 24 h	43
Σχήμα 3.2	Γραμμική προσαρμογή, με βάση την εξίσωση Arrhenius, των πειραματικών μετρήσεων του ξώδους του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ , στις διάφορες θερμοκρασίες	44

Σχήμα 3.3	Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius	45
Σχήμα 3.4	Το ιξώδες του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση Arrhenius, για θερμοκρασίες μεταξύ 150 °C και 250 °C	45
Σχήμα 3.5	Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των στερεών υπολειμμάτων που προέκυψαν από τη διάλυση του Al ₂ O ₃ στο [Emim]HSO ₄ , σε θερμοκρασίες 150, 180 και 240 °C, καθώς επίσης και του Al ₂ O ₃ που χρησιμοποιήθηκε αρχικά	46
Σχήμα 3.6	Μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει του χρόνου παραμονής	47
Σχήμα 3.7	Διάλυση του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της επί τοις εκατό κατ' όγκο προθήκης νερού στο σύστημα ιοντικό ρευστό / στερεό	48
Σχήμα 3.8	Εξεργειακό διάγραμμα ροής του σταδίου της θερμικής διάσπασης της ένυδρης αλουμίνας της μεθόδου Bayer	50
Σχήμα 3.9	Ανάκτηση των Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ και TiO ₂ από τους δύο τύπους βωξίτη στο [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, (χρόνος παραμονής 24 ώρες)	52
Σχήμα 3.10	Ανάκτηση των Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ και TiO ₂ από τους δύο τύπους βωξίτη στο [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει του χρόνου παραμονής (θερμοκρασία 210 °C)	53
Σχήμα 3.11	Μεταβολή της αγωγιμότητας του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας	55

Κατάλογος Εικόνων		Σελ.
Εικόνα 1.1	Τμήμα Θραύσεως / Λειοτριβήσης στο εργοστάσιο “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.” στην περιοχή Άσπρα Σπίτια Βοιωτίας	7
Εικόνα 1.2	Κάτοψη εσωτερικού κρυσταλλωτήρα της εργοστασιακής μονάδας της εταιρείας «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ Α.Ε.»	8
Εικόνα 1.3	Στιγμιότυπο αλλαγής ανόδου κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης στο εργοστάσιο “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.”.....	11
Εικόνα 2.1	Τα ιοντικά ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν στην Διπλωματική Εργασία ..	23
Εικόνα 2.2	Διάταξη μέτρησης πυκνότητας	24
Εικόνα 2.3	Συσκευή και πειραματική διάταξη μέτρησης του ιξώδους	25
Εικόνα 2.4	Συσκευή LALLS	32
Εικόνα 2.5	Πειραματική διάταξη με χρήση κωνικής φιάλης	36
Εικόνα 2.6	Πειραματική διάταξη με χρήση σφαιρικής φιάλης	37
Εικόνα 2.7	(α) Φυγοκέντρωση του συστήματος <i>ιοντικό ρευστό/στερεό</i> , (β) διήθηση υπό κενό για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων και (γ) Στερεό υπόλειμμα (1) και διάλυμα (2), μετά την διήθηση	37
Εικόνα 2.8	Πειραματική διάταξη ηλεκτρόλυσης.....	39
Εικόνα 2.9	Τα ηλεκτρόδια τιτανίου, μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης.....	40
Εικόνα 3.1	Φωτογραφίες της καθόδου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με μεγέθυνση (α) x 95 και (β)-(δ) x 200.....	61
Εικόνα 3.2	Μικροανάλυση (EDS) σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου.....	62

Κατάλογος Πινάκων		Σελ.
Πίνακας 1.1.	Πρότυπες ιδιότητες μεταλλουργικής αλουμίνα.....	8
Πίνακας 1.2.	Σημείο τήξης, πυκνότητα και ιξώδες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζόλιου και επιλεγμένων υγρών ουσιών, σε θερμοκρασία 20 °C	17
Πίνακας 1.3.	Τιμές αγωγιμότητας διάφορων ιοντικών ρευστών.....	18
Πίνακας 2.1.	Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των ιοντικών ρευστών [Emim]HSO ₄ και [Bmim]HSO ₄	25
Πίνακας 2.2.	Χημική ανάλυση Al ₂ O ₃ και Al(OH) ₃	27
Πίνακας 2.3.	Μεταβολή βάρους ένυδρης αλουμίνας, σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές	30
Πίνακας 2.4.	Μετρήσεις πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας	31
Πίνακας 2.5.	Χημική ανάλυση διασπορικού και γιββσιτικού βωξίτη	33
Πίνακας 2.6.	Συνοπτική περιγραφή της πρώτης σειράς πειραμάτων.....	34
Πίνακας 2.7.	Συνοπτική περιγραφή της δεύτερης σειράς πειραμάτων.....	35
Πίνακας 2.8	Βάρη στερεών δειγμάτων και όγκοι ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.....	40
Πίνακας 3.1	Ποσό διάλυσης του Al ₂ O ₃ και επί τοις εκατό σύσταση του διαλύματος σε Al ₂ O ₃ , σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας και χρόνο παραμονής 24h	43
Πίνακας 3.2.	Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για το ιξώδες του [Emim]HSO ₄ .	44
Πίνακας 3.3.	Διάλυση του Al ₂ O ₃ και επί τοις εκατό σύσταση του διαλύματος σε Al ₂ O ₃ , για διάφορους χρόνους παραμονής	46
Πίνακας 3.4.	Ποσό διάλυσης του Al ₂ O ₃ στα στα διαφορετικού κατιόντος ιοντικά και επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al ₂ O ₃	47
Πίνακας 3.5.	Ποσό διάλυσης του Al ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό και επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al ₂ O ₃ , για διάφορες ποσότητες νερού	48
Πίνακας 3.6.	Διάλυση του Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ και επί τοις εκατό σύσταση του διαλύματος σε Al ₂ O ₃	50
Πίνακας 3.7.	Επί τοις εκατό ανάκτηση οξειδίων των μετάλλων από βωξίτες, σε θερμοκρασίες 150 °C και 210 °C για χρόνο παραμονής 24 ώρες	51
Πίνακας 3.8.	Επί τοις εκατό ανάκτηση των οξειδίων των μετάλλων, σε θερμοκρασία 210 °C για χρόνο παραμονής 12 h και 24 h	52

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εργαστηριακή διερεύνηση μίας καινούργιας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου, η οποία βασίζεται στη διάλυση του άνυδρου και ένυδρου οξειδίου του αλουμινίου σε ιοντικά ρευστά (*ionic liquids*). Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας, ήταν η αναζήτηση μίας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση του αλουμινίου από ένα μη υδατικό διάλυμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Προφανώς, αναγκαία προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτής της νέας μεθόδου, αποτελεί η επιτυχής ανάκτηση του αλουμινίου, ηλεκτρολυτικά.

Η εργασία αποτελείται από δύο τμήματα, το θεωρητικό υπόβαθρο και την πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Στο θεωρητικό μέρος αναλύεται η υπάρχουσα μέθοδος παραγωγής αλουμινίου, η οποία στηρίζεται στην ηλεκτρόλυση άνυδρης αλουμίνιας σε τήγμα κρυσταλλικού. Ωστόσο, το ενεργειακό κόστος σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ώθησαν την έρευνα στην προσπάθεια ανάκτησης του αλουμινίου από ιοντικά ρευστά. Τα ιοντικά ρευστά θεωρούνται τα πιο υποσχόμενα υποψήφια εκχυλιστικά μέσα που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους και των ανεπαίσθητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν. Τα ιοντικά ρευστά θεωρούνται αξιόλογοι διαλύτες, λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως για παράδειγμα η σημαντική διαλυτική τους δράση, το χαμηλό σημείο τήξης και η χαμηλή πίεση ατμών. Τέλος, παραθέτονται οι έρευνες μαζί με τα στοιχεία που έπαιξαν το σημαντικότερο ρόλο για τη διεξαγωγή της παρακάτω έρευνας.

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών που τις αποτελούσαν τόσο στερεά, όσο και ρευστά υλικά. Στις στερεές πρώτες ύλες περιλαμβάνονται η ένυδρη και άνυδρη αλουμίνια, καθώς επίσης και ο γιββιτικός και διασπορικός βωξίτης. Ο χαρακτηρισμός των στερεών δειγμάτων γίνεται μέσω της χημικής ανάλυσης (μέθοδος XRF και αναλυτική τεχνική σύντηξης με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / διάλυσης σε HNO_3), ορυκτολογικής ανάλυσης (μέθοδος XRD), κοκκομετρικής ανάλυσης (μέθοδος Laser Particle Analysis), μετρήσεις πυκνότητας, μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (μέθοδος BET) και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (μέθοδος TG/DTA). Οι υγρές πρώτες ύλες περιλαμβάνουν τα ιοντικά ρευστά $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ και $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$, στα οποία έγιναν μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας και μελετήθηκε η θερμική τους σταθερότητα.

Η εργαστηριακή έρευνα στηρίχθηκε σε τρεις σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη πειραματική σειρά, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου, της θερμοκρασίας, του είδους του κατιόντος του ιοντικού ρευστού και της προσθήκης νερού στο σύστημα ιοντικό ρευστό / άνυδρη αλουμίνια, στη διαλυτότητα του Al_2O_3 στα ιοντικά ρευστά. Η δεύτερη πειραματική σειρά αφορά στη διάλυση του αλουμινίου από βωξίτικα μεταλλεύματα, γιββιτικά και διασπορικά. Η τρίτη πειραματική σειρά κλείνει τον κύκλο της μελέτης συνολικά, με την προσπάθεια την ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου, από διάλυμα που προέκυψε από τη διάλυση της ένυδρης αλουμίνιας στο ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, σε ένα κελί εργαστηριακής κλίμακας με ηλεκτρόδια τιτανίου.

Abstract

The objective of the present thesis is the investigation of a new method for the aluminium production, using ionic liquids. The basic idea behind the direction of this research was to find a method that will allow the recovery of aluminium from a non-aqueous solution at low temperatures and ambient conditions. Obviously, the efficiency of electrolysis for the recovery of aluminium from the ionic liquid is a prerequisite for the implementation of this new method.

The study consists of two parts, the theoretical background and the whole process in itself that was realized in the laboratory of Metallurgy of the National Technical University of Athens. In the theoretical part is analysed the present aluminium production process, which is based on the electrolysis of aluminium oxide (Al_2O_3) in molten cryolite. However, the energy cost in combination with the environmental impact has impelled the research towards the retrieval of aluminium from ionic liquids. The ionic liquids are considered to be the most promising possible extracting agents studied over the last years, due to their low toxicity and the imperceptible environmental impact they cause. Ionic liquids are remarkable solvents because of their properties, such as their significant solvating action, the low melting point and low vapor pressure. Finally, we cite all the investigations and the elements that played the most important role for the conduct of the whole research that follows.

The experimental process begins with the characterization of the raw materials, which was divided in solids and liquids. Among the solid raw materials are the aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), the aluminium oxide (Al_2O_3), the gibbsite bauxite and the diasporic bauxite. The samples characterization is realized through chemical analysis (XRF and fusion/dissolution), mineralogical analysis (XRD), particle size analysis, density measurements, specific surface area measurements and thermogravimetric analysis (TG/DTA). The liquid raw materials included the ionic liquids $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ and $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$, in which we have characterized their viscosity, density and thermal stability.

The laboratory research was based on three series of experiments. The first group of experiments was based on the extraction of aluminium from Al_2O_3 , using ionic liquids. During the above experiments, we investigated the effect of the temperature, the time, the addition of water and the type of the cation on the solubility of the Al_2O_3 in the ionic liquids. The second group of experiments was based on the extraction of aluminium from bauxites, using the ionic liquid $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$. The set of experiments comes to an end by the effort to recover electrolytically the aluminum from a solution, which has arose by the leaching of aluminum hydroxide from the ionic liquid $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, using a lab-scale electrolytic cell with titanium electrodes.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίζεται στην εργαστηριακή έρευνα για την αναζήτηση εναλλακτικού τρόπου εξαγωγής του αλουμινίου, χρησιμοποιώντας ιοντικά ρευστά (*ionic liquids*). Αντικείμενό της, είναι η διερεύνηση της διαλυτοποίησης του οξειδίου του αλουμινίου στα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου (*imidazolium*) και η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από ένα τέτοιο διάλυμα. Πηγή οξειδίου του αλουμινίου για τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η άνυδρη και η ένυδρη αλουμίνα, καθώς επίσης και βωξίτικα μεταλλεύματα.

Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας ήταν η αναζήτηση μίας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση του αλουμινίου από ένα μη υδατικό διάλυμα, περιορίζοντας όσο το δυνατόν το ενεργειακό και περιβαλλοντικό κόστος. Επομένως, η υλοποίηση ενός τέτοιου σχεδίου και η εφαρμογή του, ως μία νέα μέθοδο παραγωγής αλουμινίου, βασίζεται ολοκληρωτικά στην αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης για την ανάκτηση του αλουμινίου. Διαφορετικά, η διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου στα ιοντικά ρευστά θα έχει πλέον, μόνο ακαδημαϊκό ενδιαφέρον.

Η βιομηχανική ιστορία του αλουμινίου ξεκινά μόλις το 1888, όταν ο Γερμανός Bayer βελτιστοποίησε τη μέθοδο παραγωγής της αλουμίνας από τον βωξίτη, εξελίσσοντάς την σε οικονομική μέθοδο παραγωγής. Σήμερα, το αλουμίνιο παράγεται κατά κύριο λόγο σύμφωνα με την ηλεκτρολυτική μέθοδο Hall-Heroult από αλουμίνα, η οποία παράγεται από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer.

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική διεργασία, κατά την οποία εκχυλίζεται εκλεκτικά το αλουμίνιο από το βωξίτη, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη καυστικό νάτριο (NaOH). Η διεργασία έχει διάφορα στάδια, στα οποία παράγεται η ένυδρη αλουμίνα ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ως ενδιάμεσο προϊόν και η άνυδρη αλουμίνα, ως τελικό (Al_2O_3). Η άνυδρη αλουμίνα χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Heroult, κατά την οποία το αλουμίνιο παραλαμβάνεται ηλεκτρολυτικά από τήγμα κρυσθίου/αλουμίνας.

Μπορεί αυτές οι δύο μέθοδοι να άνοιξαν τον δρόμο για την βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου το 1888, αλλά για τα σημερινά δεδομένα το ενεργειακό κόστος, σε συνδυασμό με τις σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, έχουν ωθήσει την έρευνα προς την αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής του αλουμινίου.

Σε επίπεδο επιστημονικής έρευνας έχει αρχίσει και μελετάται η εφαρμογή ενός μικρού αριθμού τετηγμένων αλάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (ιοντικά ρευστά-ionic liquids) για την εξαγωγή μετάλλων, όπως το τιτάνιο και το αλουμίνιο, από τα μεταλλεύματά τους. Τα

ιοντικά ρευστά θεωρούνται τα πιο υποσχόμενα υποψήφια εκχυλιστικά μέσα που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω της χαμηλής τοξικότητας τους και των ανεπαίσθητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν. Η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών ως διαλύτες στις μεταλλουργικές διεργασίες μπορεί να προσφέρει ενδεχομένως, την «πράσινη» λύση στη μεταλλουργία χαμηλών θερμοκρασιών.

Τα ιοντικά ρευστά είναι οργανικά άλατα με αξιόλογες ιδιότητες, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η χαμηλή τάση ατμών, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία απαντώνται σε υγρή κατάσταση, η σημαντική διαλυτική τους δράση, η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας.

Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, τέθηκε ως στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας η αναζήτηση ενός αποδοτικού τρόπου παραγωγής αλουμινίου, χρησιμοποιώντας τα ιοντικά ρευστά, σε χαμηλές θερμοκρασίες και υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, ο οποίος να μπορεί να ανταγωνιστεί την ενεργοβόρα και ζημιογόνα για το περιβάλλον μέθοδο Hall-Heroult. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η εφαρμογή δύο ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου, το όξινο θειικό άλας του 1-αιθυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζολίου (*1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*, [Emim]HSO₄) και το όξινο θειικό άλας του 1-βούτυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζολίου (*1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*, [Bmim]HSO₄), στη διάλυση του αλουμινίου από την άνυδρη και ένυδρη αλουμίνα, καθώς επίσης και από μεταλλεύματα βωξιτών.

Η διερεύνηση της χρήσης ιοντικών ρευστών στην παραγωγή του αλουμινίου, στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα ακόλουθα τρία πειραματικά στάδια:

1. Στο πρώτο στάδιο πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση βασικών παραμέτρων όπως, της θερμοκρασίας, του χρόνου και του είδους του κατιόντος του ιοντικού ρευστού στη διαλυτότητα του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης νερού στο ίδιο σύστημα άμεσα, προσθέτοντας συγκεκριμένο όγκο απιονισμένου νερού στο ιοντικό ρευστό και έμμεσα, χρησιμοποιώντας ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου αντί του άνυδρου.
2. Στο δεύτερο πειραματικό στάδιο μελετήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, για τη διαλυτοποίηση του οξειδίου του αλουμινίου από μεταλλεύματα γιββιτικού και διασπορικού βωξίτη.
3. Η εργαστηριακή διερεύνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ολοκληρώνεται με το τρίτο στάδιο πειραμάτων. Το στάδιο αυτό, περιλαμβάνει ένα προκαταρκτικό πείραμα ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου, από διάλυμα που προέκυψε από την διάλυση της ένυδρης αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, φαίνεται πως είναι δυνατή η χρήση των ιοντικών ρευστών στην εξαγωγική μεταλλουργία του αλουμινίου, προσφέροντας μια «πράσινη» λύση σε μία ιδιαίτερα ενεργοβόρα και περιβαλλοντικά επιβλαβή παραγωγική διεργασία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει την ακόλουθη δομή:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθεται όλο το θεωρητικό υπόβαθρο που σχετίζεται με τις μεθόδους Bayer και Hall-Heroult, μαζί με τα προβλήματα που σχετίζονται με αυτές. Στη συνέχεια γίνεται εκτενής σχολιασμός επιστημονικών δημοσιεύσεων που αναφέρονται στα ιοντικά ρευστά, παραθέτοντας τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Το τελευταίο

μέρος του Πρώτου Κεφαλαίου αφορά στην εφαρμογή των ιοντικών ρευστών στην εξαγωγική μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το Δεύτερο Κεφάλαιο περιλαμβάνει: (α) τον πλήρη φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των στερεών πρώτων υλών (ένυδρης και άνυδρης αλουμίνιας, διασπορικού και γιββιτικού βωξίτη) και των ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν, (β) την αναλυτική περιγραφή των διατάξεων και του πειραματικού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς επίσης και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και (γ) τη συνοπτική περιγραφή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο Τρίτο Κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα της μελέτης της διάλυσης του αλουμινίου στα ιοντικά ρευστά. Η παρουσίαση και η συζήτηση των αποτελεσμάτων γίνεται ανάλογα με την παράμετρο που μελετάται, δηλαδή τη θερμοκρασία, το χρόνο, την περιεκτικότητα σε νερό και τις στερεές πρώτες ύλες που περιλαμβάνουν την άνυδρη και ένυδρη αλουμίνια και τα βωξιτικά μεταλλεύματα. Στο τέλος του Τρίτου Κεφαλαίου παραθέτονται τα αποτελέσματα του προκαταρκτικού πειράματος ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄.

E

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία κλείνει με το Τέταρτο Κεφάλαιο που συνοψίζει τα συμπεράσματα της μελέτης που επιτελέστηκε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, δίνονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που συμπεριλήφθησαν στη Διπλωματική Εργασία.

Κεφάλαιο 1^ο

Θεωρητικό μέρος

1.1 Εξαγωγική μεταλλουργία του αλουμινίου

1

1.1.1 Γενικά

Το αλουμίνιο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Al. Πρόκειται για ένα αργυρόλευκο μέταλλο, το όνομα του οποίου προέρχεται από τη λέξη «*alumen*» που είναι το λατινικό όνομα της στυπτηρίας ($\text{Alum} - \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)^[1]. Το αλουμίνιο είναι μέταλλο μεγάλης οικονομικής σημασίας για την παγκόσμια αγορά, καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία και στη δόμηση. Είναι το δεύτερο κατά σειρά μέταλλο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, μετά τον σίδηρο.

Η σημερινή διάδοση του αλουμινίου είναι εύκολο να εξηγηθεί, εάν ληφθούν υπόψη οι φυσικές του ιδιότητες. Πράγματι, το αλουμίνιο είναι το δεύτερο μέταλλο, μετά το μαγνήσιο, με το μικρότερο ειδικό βάρος από τα μέταλλα, έχει υψηλή μηχανική αντοχή, και είναι το τέταρτο στη σειρά με υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Το αλουμίνιο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στην οξειδωση και στη διάβρωση. Η αντίδραση του με το οξυγόνο, σχηματίζει ένα αδιαπέραστο στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά του που δεν επιτρέπει την περαιτέρω οξειδωση του μετάλλου.

Τα πλεονεκτήματα αυτά, σε συνδυασμό με τα μεγάλα αποθέματα αλουμινίου που υπάρχουν (σημειωτέον είναι το πιο διαδεδομένο μέταλλο στον φλοιό της γης), το καθιστά ισχυρό ανταγωνιστή των άλλων βιομηχανικών μετάλλων.

Λόγω της ισχυρής του συγγένειας με το οξυγόνο δεν απαντάται στη φύση σε μορφή στοιχείου αλλά μόνο σε μορφή οξειδωμένων ενώσεων. Οι περισσότερες διαδεδομένες ενώσεις του αλουμινίου είναι υπό μορφή πυριτικών ορυκτών^[2], οι κυριότερες των οποίων είναι:

- Ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- Ο ιλλίτης ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$)
- Ο μοντμοριλλονίτης ($n\text{H}_2\text{O} (1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0.7}\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_4$)
- Ο μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,
- Η βήρυλλος ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$),
- Ο ανορθίτης ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ή $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Το μόνο μέταλλευμα όμως που επιτρέπει την οικονομική εξαγωγή του αλουμινίου, είναι ο βωξίτης. Ο βωξίτης αποτελείται από διάφορες ορυκτολογικές μορφές αλουμίνιας^[2] (διάσπορο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), βαιμίτης ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και υδραργιλίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), με προσμίξεις Fe_2O_3 , TiO_2 και SiO_2 , η δε περιεκτικότητά του σε Al_2O_3 κυμαίνεται από 30-60%^[3]. Περίπου το 90% των παγκόσμιων κοιτασμάτων βωξίτη απαντάται σε τροπικές και

υποτροπικές χώρες. Ωστόσο, ενδιαφέροντα κοιτάσματα βωξίτη βρίσκονται υπό εκμετάλλευση και στον ελληνικό χώρο^[4].

Σήμερα το αλουμίνιο παράγεται πρωτογενώς από βωξίτη και η μεταλλουργία του ακολουθεί δύο φάσεις:

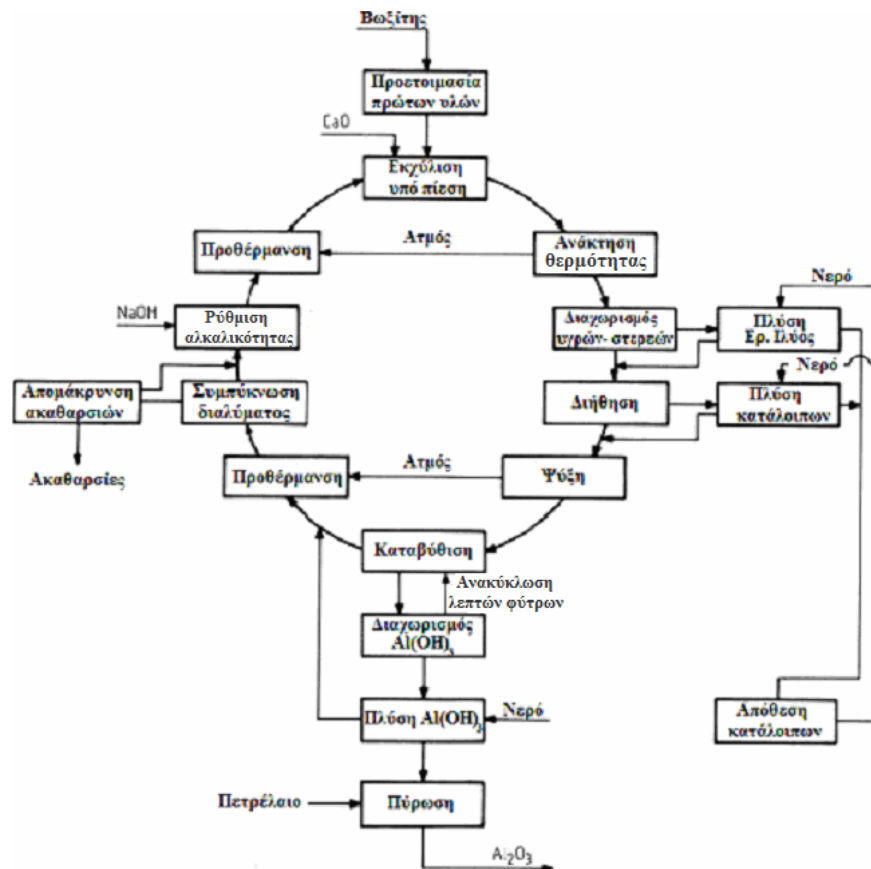
1. Παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3) από το βωξίτη, με τη μέθοδο Bayer
2. Εξαγωγή του αλουμινίου από την αλουμίνα, με την ηλεκτρολυτική μέθοδο Hall-Heroult.

1.1.2 Μέθοδος Bayer

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική εξαγωγική μέθοδος, η οποία εφαρμόστηκε βιομηχανικά το 1888. Στη διεργασία αυτή ο βωξίτης εκχυλίζεται με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου ($NaOH$). Η διεργασία είναι κυκλική^[5], με την έννοια της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του μεγαλύτερου μέρους του $NaOH$. Η μέθοδος αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία είναι:

1. Προετοιμασία βωξίτη (Raw materials preparation)
2. Εκχύλιση υπό πίεση (Digestion)
3. Καταβύθιση (Precipitation)
4. Θερμική διάσπαση (Calcination).

Το διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer παρουσιάζεται στο Σχήμα (1.1) που ακολουθεί.



Σχήμα 1.1: Η μέθοδος Bayer

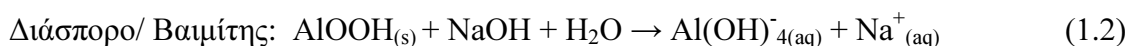
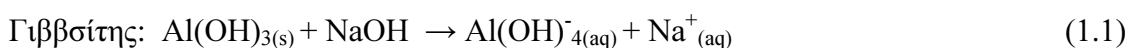
Το πρώτο στάδιο της μεθόδου Bayer αρχίζει με την προετοιμασία της τροφοδοσίας στο σύστημα επεξεργασίας. Για να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα, θα πρέπει η τροφοδοσία να έχει ίδια χημική σύσταση, κάθε φορά. Αυτό επιτυγχάνεται με ανάμειξη βωξιτών από διαφορετικές πηγές, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία ως προς τη σύσταση^[5]. Επιπλέον, για να πραγματοποιηθούν όλες οι αντιδράσεις που θα αναφερθούν παρακάτω, το υλικό θα πρέπει να θραυστεί και να λειοτριβηθεί, ώστε να αποκτήσει μέγεθος κόκκων μικρότερο των 0,15cm. Στην Εικόνα (1.1) παρουσιάζονται οι σφαιρόμυλοι που χρησιμοποιούνται στο ελληνικό εργοστάσιο «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.», ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία.



1

Εικόνα 1.1: Τμήμα Θραύσεως / Λειοτρίβησης στο εργοστάσιο “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.” στην περιοχή Άσπρα Σπίτια Βοιωτίας.

Στη συνέχεια, το υλικό προσβάλλεται με πυκνό διάλυμα NaOH και θερμαίνεται σε αυτόκλειστο υπό πίεση 5-6 Atm και θερμοκρασία 170 °C. Οι Εξισώσεις (1.1) και (1.2) περιγράφουν τις αντιδράσεις εκχύλισης^[5]:



Τα ορυκτά του αργιλίου που περιέχονται στο βωξίτη διαλυτοποιούνται, ενώ το στερεό υπόλειμμα που περιέχει τα οξείδια του σιδήρου και άλλων μετάλλων απομακρύνεται και απορρίπτεται, υπό μορφή ιλύος που είναι γνωστή ως «ερυθρά ιλύς» (*red mud*). Το κυοφορούν διάλυμα στη συνέχεια ψύχεται και αρχίζει η καταβύθιση των κρυστάλλων υδροξειδίου του αλουμινίου, σύμφωνα με την αντίδραση (1.3):



Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ειδικά δοχεία, τους κρυσταλλωτήρες. Πρόκειται για κατακόρυφες κυλινδρικές δεξαμενές με ύψος 2,5 έως 3 φορές τη διάμετρο τους που μπορούν να φθάσουν τα 30m, οι οποίες τοποθετούνται σε διαδοχικές σειρές και ο αριθμός τους μπορεί να φθάσει τα 13-15 δοχεία^[5]. Στην Εικόνα (1.2) παρουσιάζεται το εσωτερικό ενός τέτοιου κρυσταλλωτήρα.

Με το πέρας του σταδίου καταβύθισης και το διαχωρισμό του προϊόντος σε δύο κλάσματα, συλλέγεται η χονδρομερής ένυδρη αλουμίνα Al(OH)_3 , ξεπλένεται από υπολείμματα καυστικής σόδας και οδηγείται στο τελευταίο στάδιο της μεθόδου Bayer, τη θερμική

διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας (*calcination*). Η διεργασία αυτή, λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία (1100 °C), χάρη στην οποία η ένυδρη αλουμίνα μετατρέπεται σε άνυδρη αλουμίνα (Al₂O₃), με την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού, σύμφωνα με την Εξίσωση (1.4).



Το τελικό προϊόν ονομάζεται *μεταλλουργική άνυδρη αλουμίνα* και αποτελεί την τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή αλουμινίου. Οι ιδιότητές του πρέπει να ικανοποιούν τις προδιαγραφές που φαίνονται στον Πίνακα (1.1), κυρίως ως προς το μέγεθος των κόκκων και την ειδική επιφάνεια.



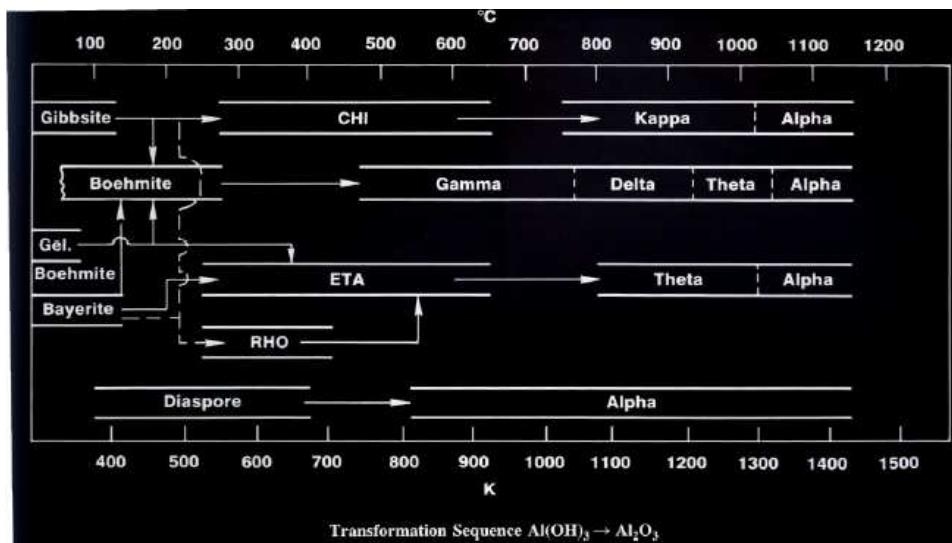
1

Εικόνα 1.2: Κάτοψη εσωτερικού κρυσταλλωτήρα της εργοστασιακής μονάδας της εταιρείας «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ Α.Ε.»

Πίνακας 1.1. Πρότυπες ιδιότητες μεταλλουργικής αλουμίνας

Φυσικές Ιδιότητες	Τιμές
Κοκκομετρία:	Ποσοστό % w/w
+100 mesh	< 5
+325 mesh	> 92
-325 mesh	< 8
Ειδική επιφάνεια	Τιμή m²/g
	50 - 80
Υγρασία (573 K)	Ποσοστό % w/w
	< 1
Απώλειες πύρωσης (573 - 1743 K)	Ποσοστό % w/w
	< 1
Δείκτης φθοράς	4-15% κατά βάρος αύξηση του ποσοστού σωματιδίων με μέγεθος < 44 μm
Χημική Ανάλυση	Ποσοστό % w/w
α-Al ₂ O ₃	< 20%
Fe ₂ O ₃	< 0,015
SiO ₂	< 0,015
TiO ₂	< 0,004
CaO	< 0,04
Na ₂ O	< 0,4

Ανάλογα με την θερμοκρασία που γίνεται η πύρωση της ένυδρης αλουμίνας, προκύπτει διαφορετικό τελικό προϊόν. Στο Σχήμα (1.2), παρουσιάζονται οι διαφορετικές φάσεις της θερμικής διάσπασης του $\text{Al}(\text{OH})_3$ σε Al_2O_3 , ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης.



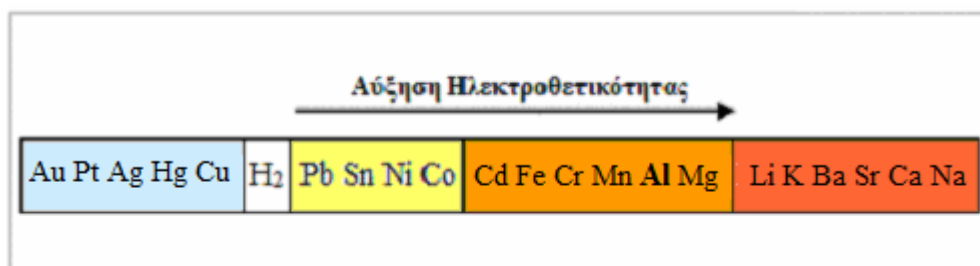
1

Σχήμα 1.2: Αλληλουχία μετασχηματισμών $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, ως προς τη θερμοκρασία πύρωσης.

1.1.3 Μέθοδος Hall-Heroult

Η μέθοδος Hall-Heroult εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα, για την παραγωγή αλουμινίου από αλουμίνα. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η άνυδρη αλουμίνα (Al_2O_3) διαλύεται σε τήγμα κρυολίθου (Na_3AlF_6) στους 940°C . Το μίγμα στη συνέχεια, ηλεκτρολύεται και η αλουμίνα διασπάται, παράγοντας στη κάθοδο τηγμένο αλουμίνιο και στην άνοδο CO_2 .

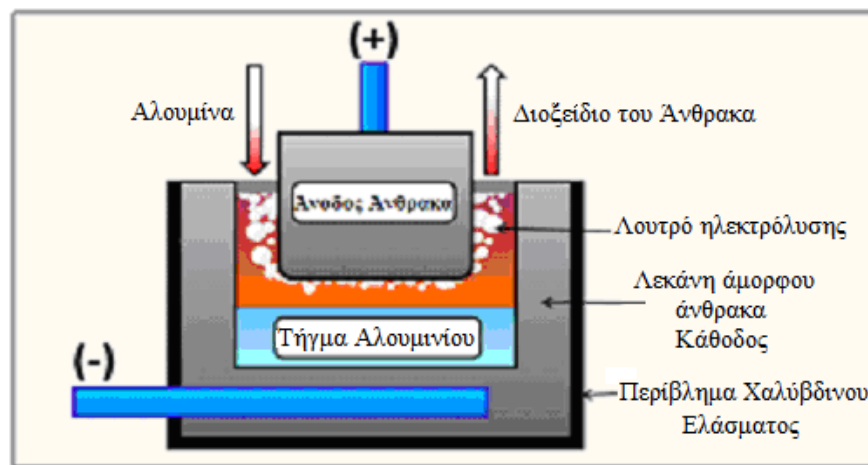
Πριν εφευρεθεί η μέθοδος Hall-Heroult, είχαν γίνει πολλές μελέτες για την εξαγωγή του αλουμινίου από την αλουμίνα, χωρίς την προσθήκη κρυολίθου. Όπως για παράδειγμα, να παραχθεί αλουμίνιο από την τήξη καθαρής αλουμίνας. Ωστόσο, λόγω του πολύ υψηλού σημείου τήξης της αλουμίνας (2045°C)^[6], μία τέτοια μέθοδος κρίθηκε αντικοινωνική. Επιπλέον, ούτε η ηλεκτρόλυση του αλουμινίου σε υδατικά διαλύματα θα μπορούσε να οδηγήσει σε καθοδική απόθεση του μετάλλου, καθώς το αλουμίνιο είναι ισχυρά ηλεκτροθετικό μέταλλο, ηλεκτροθετικότερο του υδρογόνου, όπως φαίνεται και από τη σειρά δραστηκότητας των μετάλλων στο Σχήμα (1.3), με συνέπεια τη μαζική ηλεκτρόλυση του H_2O , πριν την αναγωγή του αλουμινίου.



Σχήμα 1.3: Σειρά δραστηκότητας των μετάλλων.

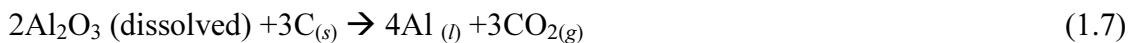
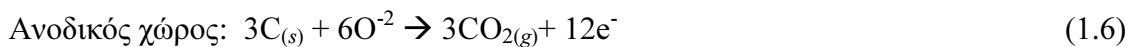
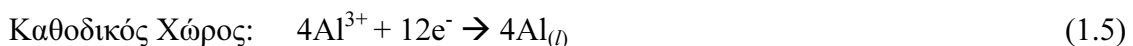
Στο Σχήμα (1.4) παρουσιάζεται σχηματικά, η διάταξη της μεθόδου Hall-Heroult. Η ηλεκτρολυτική λεκάνη αποτελείται από ένα χαλύβδινο περίβλημα στερεωμένο στο έδαφος, το εσωτερικό του οποίου συνίσταται από μονωτικό υλικό και επένδυση άνθρακα. Ο πυθμένας της λεκάνης αποτελεί την κάθοδο, δηλαδή το αρνητικό ηλεκτρόδιο (-) του κελιού, στο οποίο επικάθεται το τήγμενο μέταλλο. Η άνοδος, δηλαδή το θετικό ηλεκτρόδιο (+) του κελιού, αποτελείται από προεξημένα μεγάλα κομμάτια άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η αλουμίνα τροφοδοτείται συνεχώς στο τήγμα κρυσθλίθου, έτσι ώστε η συγκέντρωσή της να είναι περίπου 2% με 6% κ.β του λουτρού, ενώ διαβιβάζεται συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής τάσης, αλλά εξαιρετικά υψηλής έντασης, περίπου $1,5 \times 10^5 \text{ A}^{[7]}$. Η αλουμίνα διασπάται σε αλουμίνιο, το οποίο συλλέγεται στο βυθό της λεκάνης σε ρευστή κατάσταση, και σε οξυγόνο. Το παραγόμενο κατά την ηλεκτρόλυση οξυγόνο στην άνοδο του κελιού, αντιδρά με τον άνθρακα της ανόδου και παράγει διοξείδιο του άνθρακα, διατηρώντας έτσι την θερμοκρασία του τήγματος σε υψηλά επίπεδα.

1



Σχήμα 1.4: Ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Heroult.

Οι Εξισώσεις (1.5) και (1.6) περιγράφουν τις αντιδράσεις στον καθοδικό και στον ανοδικό χώρο αντίστοιχα^[6]. Η Εξίσωση (1.7) αντιπροσωπεύει την συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα κελί Hall-Heroult.



Ο όρος «dissolved» αναφέρεται στη διαλελυμένη άνυδρη αλουμίνα μέσα στο τήγμα κρυσθλίθου, ενώ τα σύμβολα “s”, “l” και “g” αναφέρονται σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή αντίστοιχα

Λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με τον άνθρακα, όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση (1.6), είναι απαραίτητη η συχνή αλλαγή των ανόδων. Στην Εικόνα (1.3) παρουσιάζεται στιγμιότυπο αλλαγής ανόδου στο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.». Η κατανάλωση των ανόδων κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0,4 και 0,5 kg / kg Al^[5].



1

Εικόνα 1.3: Στιγμιότυπο αλλαγής ανόδου, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης στο εργοστάσιο “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.”.

1.1.4 Ενεργειακά κόστη

Η απόδοση της μεθόδου Bayer εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης, δηλαδή του βωξιτικού μεταλλεύματος. Συνήθως, από 2 τόνους βωξίτη παράγεται 1 τόνος αλουμίνιας και για κάθε τόνο αλουμίνιας απαιτείται ενέργεια, ίση περίπου με 16MJ. Η κατανάλωση ενέργειας της μεθόδου Bayer, οφείλεται κυρίως στα παρακάτω στάδια^[5]: (α) στη θέρμανση και στην κυκλοφορία του υδατικού διαλύματος του καυστικού νατρίου για την εκχύλιση του βωξίτη, (β) στη συμπύκνωση του υδατικού διαλύματος του καυστικού νατρίου, μετά την καταβύθιση των κρυστάλλων του υδροξειδίου του αλουμινίου, (γ) στη διεργασία καταβύθισης των κρυστάλλων του $\text{Al}(\text{OH})_3$ και (δ) στη θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνιας.

Η ηλεκτρολυτική μέθοδος Hall-Heroult είναι εξαιρετικά ενεργοβόρα^[8]. Ένα τυπικό εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου καταναλώνει ρεύμα όσο μια μικρή πόλη. Συγκεκριμένα, για ένα τόνο αλουμινίου απαιτείται ενέργεια που κυμαίνεται μεταξύ 53GJ έως 61GJ, ανάλογα με το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιείται^[9]. Ενδεχόμενη διακοπή ρεύματος για παραπάνω από 4 ώρες σημαίνει στερεοποίηση των τηγμάτων στις λεκάνες και συνεπώς, καταστροφή τους. Γι' αυτό το λόγο, τα περισσότερα εργοστάσια, είτε παράγουν επιτόπου την ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν, είτε συνδέονται με παραπάνω από μία πηγές ενέργειας.

1.1.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Βέβαια, εκτός της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας και οι δύο μέθοδοι που ακολουθούνται για την παραγωγή αλουμινίου, επιβαρύνουν αρκετά το περιβάλλον^[5]. Η μέθοδος Bayer με τον τεράστιο όγκο της ερυθράς ιλύος, ενώ η μέθοδος Hall-Heroult με αέριους ρύπους και στερεά απόβλητα που παράγει.

Στη Μέθοδος Bayer, λαμβάνοντας υπόψη την αντιστοιχία ερυθράς ιλύος με παραγόμενη αλουμίνια (περίπου 1:1 ή ακόμα και 2:1), γίνεται κατανοητό πως η διαχείριση της είναι ένα τεράστιο πρόβλημα. Σήμερα, η απόθεση της ερυθράς ιλύος γίνεται αποκλειστικά στη

στεριά. Λόγω της μεγάλης ποσότητας και της ιδιαίτερα αλκαλικής φύσης της ερυθράς ιλύος, αυτός ο τρόπος απόθεσης οδηγεί σε υποβάθμιση μεγάλων εκτάσεων γης.

Στη μέθοδος Hall-Heroult απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης διάφοροι αέριοι ρύποι^[5], κυρίως (α) CO₂ και CO, λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με την άνοδο, (β) σκόνη άνθρακα, κατά τη διάρκεια παραγωγής των ανόδων, (γ) σκόνη αλουμίνας και (δ) διάφορες φθοριούχες ενώσεις (HF), από τον κρυόλιθο. Επιπλέον, παράγονται αρκετοί υγροί ρύποι, κυρίως από το σύστημα επεξεργασίας των αερίων του κελιού με υγρό καθαρισμό, καθώς και από την πλύση των εξοφλημένων λεκανών ηλεκτρόλυσης. Τέλος, η ίδια μέθοδος παράγει μικρή ποσότητα επικίνδυνων στερεών αποβλήτων, τις εξοφλημένες λεκάνες ηλεκτρόλυσης, που περιέχουν μικρές ποσότητες από κυανιόντα.

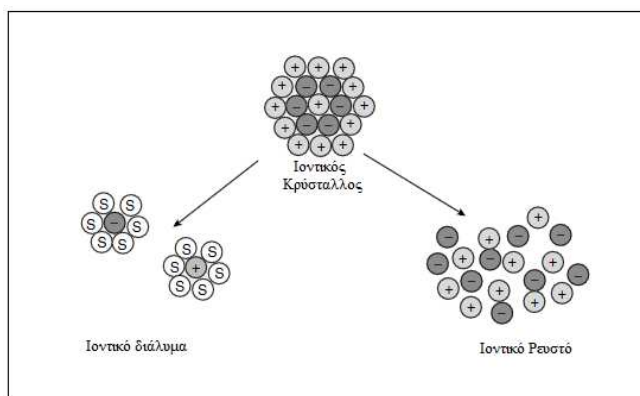
1.2 Ιοντικά Ρευστά

1

1.2.1 Γενικά

Σε επίπεδο επιστημονικής έρευνας, τα ιοντικά ρευστά (*ionic liquids, ILs*) έχουν μαγνητίσει το ενδιαφέρον ως διαλύτες, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Ο όρος ιοντικά ρευστά χρησιμοποιείται συνήθως, για άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο των 100 °C. Με αφορμή το νιτρικό αιθυλαμμώνιο $[(C_2H_5)NH_3^+].[NO_3^-]$ ή $[EtH_3N^+].[NO_3^-]$, το οποίο παρουσίασε το 1914 ο Paul Walden^[11] και έχει σημείο τήξης στους 12 °C, τα ιοντικά ρευστά είναι γνωστά εδώ και σχεδόν έναν αιώνα. Στις διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές, τα ιοντικά ρευστά ονομάζονται συχνά, *υγρά οργανικά άλατα*, *τετηγμένα άλατα*, *ιοντικά τήγματα*, ενώ οι συντομογραφίες με τις οποίες αποδίδονται στην ξένη βιβλιογραφία είναι *ILs* (ionic liquids, ιοντικά υγρά), *NAILs* (non-aqueous ionic liquids, μη υδατικά ιοντικά υγρά), *OILs* (organic ionic liquids, οργανικά ιοντικά υγρά) και *RTILs* (room temperature ionic liquids, ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου). Σήμερα, υπάρχουν 1018 ιοντικά ρευστά^[11] που μπορούν να παραχθούν και μερικές εκατοντάδες από αυτά είναι ήδη διαθέσιμα στο εμπόριο.

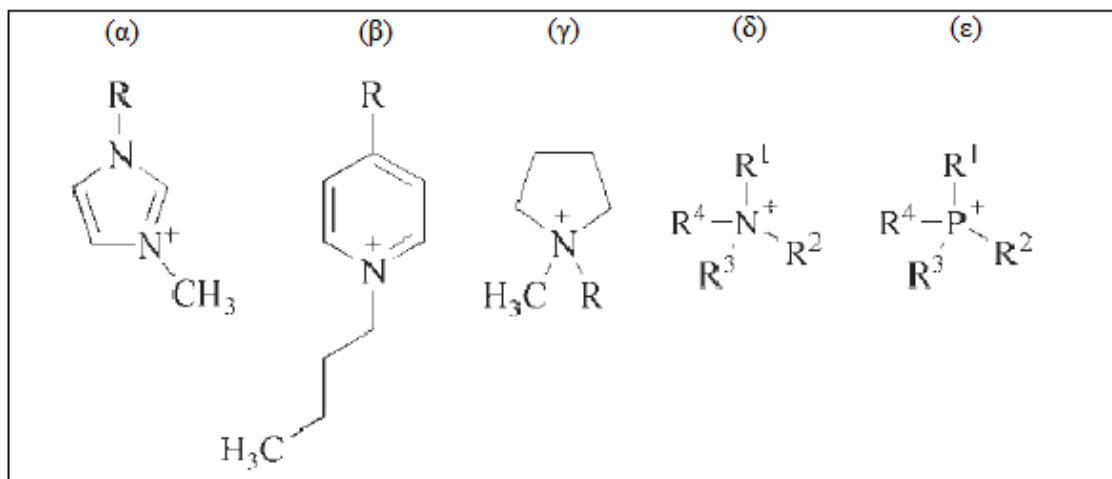
Ερμηνεύοντας τον όρο ιοντικά ρευστά^[11], θα μπορούσε να νοηθεί ένα υγρό που αποτελείται εξ ολοκλήρου από έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση με ένα ιοντικό διάλυμα, το οποίο είναι ένα διάλυμα ιοντικού ηλεκτρολύτη σε μοριακό διαλύτη. Στο Σχήμα (1.5) παρουσιάζεται σχηματικά η διαφορά των δύο όρων.



Σχήμα 1.5: Διαφορά μεταξύ ιοντικού ρευστού και ιοντικού διαλύματος.

Τα ιοντικά ρευστά μπορεί να παρομοιαστούν με τηγμένα ανόργανα άλατα, με τη διαφορά πως είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου ή τουλάχιστον σε θερμοκρασία μικρότερη από 100 °C. Αυτό προκύπτει διότι, η τελική δομή τους είναι μη κρυσταλλική, καθώς τα ιόντα δεν διατάσσονται συμμετρικά^[11]. Η δομή των ιοντικών ρευστών περιλαμβάνει^[12] ένα μεγάλο, μη σφαιρικό οργανικό κατιόν, βασισμένο στα παράγωγα του ιμιδαζολίου

(imidazolium), πυριδινίου (pyridinium), πυρρολιδινίου (pyrrolidinium), αμμωνίου (ammonium) και φωσφονίου (phosphonium) (Σχήμα 1.6) και από ένα πολύ μικρότερου μεγέθους, ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Τα ανιόντα μπορεί να είναι^[8] (α) πολυπυρηνικά ιόντα, όπως $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, (β) μονοπυρηνικά ιόντα, όπως PF_6^- , BF_4^- , RSO_4^- , RSO_3^- , SBF_6^- , $ZnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, (γ) αλογονίδια όπως το βρώμιο και το ιώδιο, (δ) οξυγονούχα ανιόντα, παραδείγματος χάριν το νιτρικό $[NO_3]^-$ και το θειικό $[SO_4]^{2-}$.



Σχήμα 1.6: Δομή των κατιόντων των ιοντικών ρευστών (α) 1-R-3-μέθυλο-ιμιδαζόλιο, (β) 4-R-N βουτύλιο-πυριδίνιο, (γ) N-μέθυλο-N-R-πυρρολιδίνιο, (δ) τεταρτοταγές αμμώνιο και (ε) τεταρτοταγές φωσφόνιο.

Παρατηρώντας το Σχήμα (1.6), οι ομάδες R που συνδέονται με τα κατιόντα είναι συνήθως αλκυλικές αλυσίδες, όπως το μεθύλιο, το αιθύλιο, το βουτύλιο κ.τ.λ. Η ποικιλία των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων που ενώνονται με το κατιόν τύπου ιμιδαζολίου, πυριδινίου, πυρρολιδινίου, αμμωνίου και φωσφονίου, προσδίδει τις ιδιότητες που θα έχει κάθε ιοντικό ρευστό^[12]. Επομένως, δίνεται η δυνατότητα βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων του ιοντικού ρευστού, με τη σταδιακή μετάθεση των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων, επιτρέποντας έτσι τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του διαλύτη, ανάλογα με την εφαρμογή. Βέβαια, ενώ στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται μία μεγάλη γκάμα κατιόντων και ανιόντων που μπορεί να συνθέσουν ένα ιοντικό ρευστό, μόνο ένα μικρό μέρος αυτών μπορεί να εφαρμοστεί σε μεταλλουργικές διεργασίες^[15] και αυτό έχει να κάνει με τον απαιτούμενο συνδυασμό των ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει κάθε ιοντικό ρευστό, όπως η δραστηριότητα, η διαλυτότητα και το ιξώδες^[12].

Μία ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα ιοντικά ρευστά είναι η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση. Η περιοχή αυτή, κυμαίνεται από $-96\text{ }^\circ\text{C}$ έως $200\text{ }^\circ\text{C}$ συνήθως, επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της κινητικής των αντιδράσεων^[12]. Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι, καθώς το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση μεταξύ των θερμοκρασιών $0\text{ }^\circ\text{C}$ και $100\text{ }^\circ\text{C}$, η θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία απαντώνται σε υγρή κατάσταση οι κοινοί υδατικοί διαλύτες είναι μικρή συγκριτικά, καθιστώντας αρκετά ευμετάβλητους τους διαλύτες αυτούς στις πειραματικές συνθήκες.

Λαμβάνοντας υπόψη πως τα ιοντικά ρευστά είναι άλατα, χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών. Συνεπώς, τα ιοντικά ρευστά είναι αρκούντως σταθερά, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες. Επιπλέον, τα ιοντικά ρευστά είναι μη εύφλεκτα^[12], έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα (για μερικά από αυτά, φθάνει και στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10]) και υψηλή αγωγιμότητα^[12].

1.2.2. Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι πλέον αξιοσημείωτες ιδιότητες των ιοντικών ρευστών είναι ^[13] (α) το χαμηλό σημείο τήξης, (β) η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση (γ) η χαμηλή τάση ατμών, (δ) η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, (ε) η σημαντική διαλυτική δράση σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις, (στ) η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, στα όρια της οποίας η ένωση παραμένει ηλεκτροχημικά αδρανής (δεν οξειδώνεται ούτε ανάγεται κανένα από τα ιόντα που την απαρτίζουν)^[10] και (ζ) η υψηλή αγωγιμότητα, σε σχέση με τους υδατικούς διαλύτες ^[14].

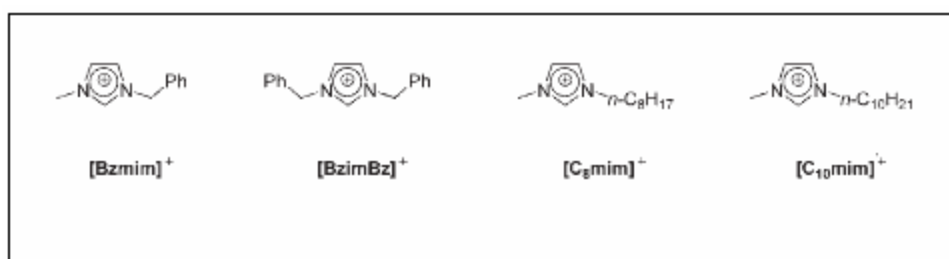
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ιοντικών ρευστών είναι η δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων τους, με τη μετάθεση των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων ή με την αλλαγή του μήκους της πλευρικής αλυσίδας στο κατιόν. Παραδείγματος χάριν^[14], ένα ιοντικό ρευστό μπορεί να μετατραπεί από υδρόφοβο σε υδρόφιλο, με απλή ανταλλαγή του τύπου του ανιόντος ή με μια μικρή μετατροπή του μήκους της αλυσίδας των αλκυλίων. Η επιλογή των ανιόντων μπορεί να αλλάξει σημαντικά την αναμιξιμότητα των ιοντικών ρευστών με το νερό ή με οργανικούς διαλύτες.

Η αλλαγή ή η μετάθεση του ανιόντος, επηρεάζει σημαντικά τη χημική συμπεριφορά και τη χημική σταθερότητα του ιοντικού ρευστού. Για παράδειγμα^[12], τα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου που περιέχουν αλογονίδια, εστέρες ή οξυγονούχα ανιόντα, είναι αναμίξιμα με το νερό, ενώ αυτά που περιέχουν τα ανιόντα $[PF_6]^-$ και $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, δεν είναι αναμίξιμα με το νερό. Αντίθετα, η αλλαγή του κατιόντος του ιοντικού ρευστού, επιδρά στις φυσικές ιδιότητές του, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες και η πυκνότητα. Για παράδειγμα, η επιλογή ενός κατιόντος ογκώδους και ασύμμετρου, προσδίδει χαμηλό σημείο τήξης στο ιοντικό ρευστό. Συνεπώς, τα ανιόντα των ιοντικών ρευστών επιλέγονται κατά τέτοιον τρόπον ώστε, να ρυθμίσουν τις χημικές ιδιότητές τους, ενώ τα κατιόντα, τις φυσικές ιδιότητές τους. Στις επόμενες παραγράφους, περιγράφονται συνοπτικά, οι βασικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών.

Σημείο Τήξης: Το σημείο τήξης των ιοντικών ρευστών είναι χαμηλότερο των 100 °C και τα περισσότερα ιοντικά ρευστά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Οι ακριβείς τιμές των σημείων τήξης για τα ιοντικά ρευστά είναι πολύ λίγες, καθώς οι τιμές αυτές, επηρεάζονται έντονα από την παρουσία ακαθαρσιών. Μελέτες έχουν δείξει ότι, το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι άμεσα εξαρτημένο με τη διάταξη του μορίου του στο χώρο και το είδος του κατιόντος και του ανιόντος που το αποτελούν. Η επιστήμονας *Helen L. Ngo* και οι συνεργάτες της^[14] ισχυρίζονται πως όσο μεγαλύτερο και ασύμμετρο είναι το κατιόν του ιοντικού ρευστού, τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του. Τα ιοντικά ρευστά με συμμετρικά κατιόντα έχουν αντίθετα, υψηλότερο σημείο τήξης. Οι ίδιοι επιστήμονες διαπίστωσαν επιπλέον ότι, η ύπαρξη διακλαδισμένων αλκυλοομάδων, όπως η ισοπροπυλική (*isopropyl*), στο κατιόν των ιοντικών ρευστών, έχουν σαν αποτέλεσμα την ανύψωση του σημείου τήξης, αντίθετα με τις γραμμικές αλκυλοομάδες. Ωστόσο, σε κάποιες βιβλιογραφικές αναφορές^[12], γίνεται λόγος και για την επίδραση του ανιόντος των ιοντικών ρευστών στο σημείο τήξης τους. Έτσι, το ιοντικό ρευστό 1αιθύλο-3μέθυλο-ιμιδαζόλιο της οικογένειας του ιμιδαζολίου, έχει διαφορετικό σημείο τήξης, ανάλογα με το ανιόν που θα συνδεθεί. Συγκεκριμένα, εάν αυτό είναι το BF_4^- , το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι 15 °C, εάν είναι το $[Tf_2N]^-$, το σημείο τήξης είναι -3 °C και εάν είναι το $[C_2H_5SO_4]^-$, τότε το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι -20 °C.

Πυκνότητα: Η πυκνότητα των ιοντικών ρευστών ποικίλει, μεταξύ των τιμών 890 kg/m³ και 2400 kg/m³^[15]. Γενικά, όσο υψηλότερη η μοριακή μάζα του ανιόντος του ιοντικού ρευστού, τόσο υψηλότερη είναι η πυκνότητά του. Έτσι, τα ιοντικά ρευστά με μακριές αλκυλικές

αλυσίδες έχουν μικρότερες πυκνότητες από αυτά που διαθέτουν αρωματικούς δακτυλίους. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα των ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου (Σχήμα 1.7) κυμαίνεται^[16] μεταξύ 890 kg/m^3 και 1460 kg/m^3 . Μάλιστα, η προσθήκη μίας επιπλέον ρίζας βενζολίου στη θέση του μεθυλίου, μέσα στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου, προκαλεί περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας των ιοντικών ρευστών αυτής της οικογένειας. Τα ιοντικά ρευστά που διαθέτουν C_8 με C_{10} αλκυλικές αλυσίδες, αλλά έχουν το ίδιο ανιόν, παρουσιάζουν παρεμφερείς πυκνότητες. Προηγουμένως, διατυπώθηκε η άποψη ότι η αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας επηρεάζει την πυκνότητα. Στην προκειμένη περίπτωση, φαίνεται ότι το αποτέλεσμα δεν γίνεται αντιληπτό για αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους από C_8 . Η διαφορά των πυκνοτήτων μεταξύ των αλκυλικών αλυσίδων C_8 και C_{10} δεν είναι καν μετρήσιμη. Για τα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, η πυκνότητα αυξάνεται, ανεξάρτητα με το ανιόν που διαθέτει, σύμφωνα με την παρακάτω σειρά: $[C_{10}\text{mim}]^+ < [C_8\text{mim}]^+ < [\text{Bzmim}]^+ < [\text{BzimBz}]^+$, (όπου $[\text{Bzmim}]^+$: 1-βένζυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζόλιο και $[\text{BzimBz}]^+$: 1,3-(δι)βένζυλο-ιμιδαζόλιο)



Σχήμα 1.7: Κατιόντα ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου (*imidazolium*).

Ιξώδες: Γενικά, τα ιοντικά ρευστά έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από τους συμβατικούς μοριακούς διαλύτες και το ιξώδες τους εξαρτάται από τις δυνάμεις van der Waals και τους δεσμούς υδρογόνου^[12]. Όσο αυξάνεται το μήκος μιας αλκυλομάδας που συνδέεται με το κατιόν του ιοντικού ρευστού, τόσο αυξάνεται το ιξώδες του ιοντικού ρευστού. Και αυτό, γιατί ισχυροποιούνται οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ των κατιόντων, αυξάνοντας την απαιτούμενη ενέργεια για τη μοριακή κίνηση. Επιπλέον, η ικανότητα των ανιόντων των ιοντικών ρευστών να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, επιδρά στο μέγεθος του ιξώδους του ιοντικού ρευστού. Τα μονοπυρηνικά φθοριομένα ανιόντα, όπως τα PF_6^- και BF_4^- , έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνουν το ιξώδες των ιοντικών ρευστών, λόγω του σχηματισμού πολύπλοκων δομών, εξαιτίας των αναπτυσσόμενων δεσμών υδρογόνου. Γενικά, το ιξώδες των ιοντικών ρευστών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα περισσότερα ιοντικά ρευστά, η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία υπακούει στο νόμο του Arrhenius^[15]:

$$\ln \eta = \ln \eta_o + \frac{E_\eta}{RT} \quad (1.8)$$

όπου E_η είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την ροή και η_o είναι σταθερά.

Στον Πίνακα (1.2) που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι προαναφερθείσες φυσικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών. Για λόγους σύγκρισης, στον Πίνακα (1.2) δίνονται και οι τιμές των ίδιων ιδιοτήτων διαφόρων άλλων υγρών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και του νερού.

Πίνακας 1.2. Σημείο τήξης, πυκνότητα και ιξώδες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζόλιου και επιλεγμένων υγρών ουσιών, σε θερμοκρασία 20 °C.

Υγρή ουσία	Θερμοκρασία Τήξης, °C	Πυκνότητα, kg/m ³	Ιξώδες, mP s
Αιθανόλη	-117,3	789,3	1,2
Νερό	0	998,2	1,0
[bmim]PF ₆	11	1370,5	375,9
[bmim]BF ₄	-81	1204,8	109,2
[emim]BF ₄	12 – 12,5	1240	37,7
[bmim]Tf ₂ N	-2	1443,1	59,8
[emim]Tf ₂ N	-17	1523,5	4,01

1

Θερμική Σταθερότητα: Τα ιοντικά ρευστά μπορούν να παραμείνουν θερμικώς σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες και γενικά, μέχρι τη θερμοκρασία των 500 °C. Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών ρευστών εξαρτάται από τις δυνάμεις των δεσμών υδρογόνου των ατόμων που περιλαμβάνονται στο οργανικό κατιόν. Για παράδειγμα, τα ιοντικά ρευστά [Emim]BF₄ και [Bmim]BF₄ είναι αρκούντως σταθερά, μέχρι τη θερμοκρασία 445 °C και 423 °C, αντίστοιχα^[12].

Ηλεκτροχημική σταθερότητα: Τα ιοντικά ρευστά χαρακτηρίζονται για την ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, στα όρια της οποίας η ένωση δεν οξειδώνεται, ούτε ανάγεται. Η ιδιότητα αυτή^[12], παίζει το σημαντικότερο ρόλο για την εφαρμογή των ιοντικών ρευστών στην ηλεκτρολυτική ανάκτηση (καθοδική απόθεση) των μετάλλων. Η ηλεκτρανάκτηση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα έχει περιορισμένη εφαρμογή, εξαιτίας της μικρής ηλεκτροχημικής σταθερότητας του νερού, η οποία αγγίζει τα 1,2 V. Αντίθετα, τα ιοντικά ρευστά παρουσιάζουν ηλεκτροχημική σταθερότητα σε μεγαλύτερο εύρος τιμών δυναμικού, ευνοώντας την ηλεκτραπόθεση μετάλλων που είναι αδύνατον να ανακτηθούν από υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα, η περιοχή της ηλεκτροχημικής σταθερότητας του ιοντικού ρευστού [Bmim]PF₆ της οικογένειας του ιμιδαζόλιου φθάνει τα 4,15 V, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια πλατίνας και του ιοντικού ρευστού [Bmim]BF₄ της ίδιας οικογένειας, φθάνει τα 4,10 V. Η ιδιότητα αυτή των ιοντικών ρευστών αποτελεί το κλειδί της επιτυχίας για την ηλεκτρολυτική ανάκτηση μετάλλων που γίνεται σήμερα με τη χρήση τηγμένων αλάτων, σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (*high temperature molten salts*). Όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία^[12], μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και οι σπάνιες γαίες που ανακτώνται σήμερα με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατόν να ανακτηθούν με τη χρήση ιοντικών ρευστών.

Αγωγιμότητα: Τα ιοντικά ρευστά χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές αγωγιμότητας, σε σύγκριση με τους υδατικούς διαλύτες. Γενικά, είναι ιδιαίτερα αγωγικά υλικά, εξαιτίας της ιοντικής φύσης τους. Στην πραγματικότητα, αυτή ήταν η ιδιότητα, η οποία οδήγησε στο παρελθόν στην ανάπτυξη των ιοντικών ρευστών^[13], καθιστώντας τα ιδανικά υποψήφια μέσα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Η αγωγιμότητα, όπως συμβαίνει και με στις άλλες ιδιότητες των ιοντικών ρευστών, μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την κατάλληλη επιλογή ανιόντων και κατιόντων, καθώς και τα δύο ιόντα αυτά, επηρεάζουν την τιμή της. Προς το παρόν, τα ιοντικά ρευστά που διαθέτουν βέλτιστη αγωγιμότητα είναι εκείνα που είναι αρκετά φθοριομένα, καθώς έτσι εξασφαλίζεται η καλύτερη προστασία από το φορτίο του

κατιόντος^[17]. Στον Πίνακα (1.3) παρουσιάζονται οι τιμές της αγωγιμότητας των πιο συνηθισμένων ιοντικών ρευστών, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Πίνακας 1.3. Τιμές αγωγιμότητας διάφορων ιοντικών ρευστών

<i>Ιοντικό Ρευστό</i>	<i>Αγωγιμότητα S·cm⁻¹</i>	<i>Θερμοκρασία °C</i>
[C ₂ mim]Cl-AlCl ₃ (X=0,44)	0,0117	29,7
[C ₂ mim]Cl-AlCl ₃ (X=0,50)	0,0227	30,9
[C ₂ mim]Cl-AlCl ₃ (X=0,67)	0,0154	32,2
[C ₂ mim]BF ₄	0,02	30
[C ₂ mim][OTf]	0,01	20
[C ₄ mim][OTf]	0,1	150

1

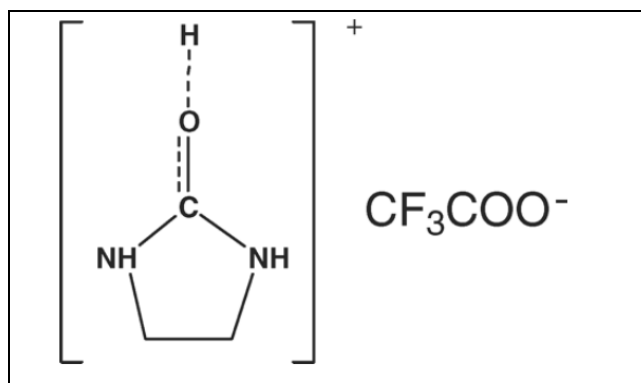
Συνοπτικά, οι ιδιότητες που αποτελούν το κλειδί για την μεγάλη εξέλιξη των ιοντικών ρευστών είναι^[15]:

- Η ευρεία ηλεκτροχημική σταθερότητα
- Η μεγάλη διαλυτότητα των μεταλλικών στοιχείων
- Η υψηλή αγωγιμότητα, σε σχέση με τους υδατικούς διαλύτες

1.2.3 Σύνθεση των ιοντικών ρευστών

A. Ιοντικά ρευστά, ως πρωτικοί διαλύτες

Η κατηγορία αυτή των ιοντικών ρευστών, η οποία στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται ως *protic ionic liquids (PILs)*, σχηματίζεται με τη μετάθεση ενός πρωτονίου σε ένα ισομοριακό μείγμα, στο οποίο συνυπάρχει ένα οξύ κατά Brønsted και μία βάση κατά Brønsted. Η βασική διαφορά μεταξύ των PILs και των υπολοίπων ιοντικών ρευστών, είναι η παρουσία αυτού του ανταλλάξιμου πρωτονίου. Το πρωτόνιο αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου, μεταξύ του οξέος και της βάσης και σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να σχηματιστεί ένα δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Η σύνθεση ενός πρωτικού ιοντικού ρευστού μπορεί να πραγματοποιηθεί (i) είτε μέσω της εξουδετέρωσης της βάσης, η οποία συνήθως είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη ή ένα άτομο αζώτου που βρίσκεται σε ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο, από οργανικά ή ανόργανα οξέα, (ii) είτε από τη σύνθεση οξέος / βάσης κατά Brønsted, όπου το κατιόν είναι μια πρωτοταγής αμίνη της μορφής RNH₃ και R(OH)NH₃ και συνδυάζεται με οργανικά ανιόντα της μορφής RCOO και R(OH)COO ή με ένα ανόργανο ανιόν^[18]. Τα PILs διατηρούν τα βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών ρευστών, όπως η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή πτητικότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα^[19], ενώ δεν αναμιγνύονται με το νερό, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Στο Σχήμα (1.8), φαίνεται σχηματικά, η δομή ενός πρωτικού ιοντικού ρευστού.

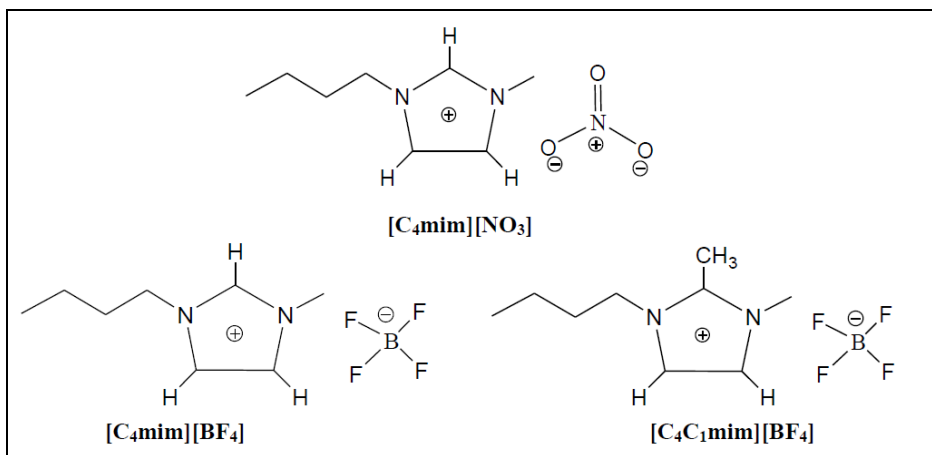


Σχήμα 1.8: Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone-CF₃COOH

1

B. Ιοντικά ρευστά, ως απρωτικοί διαλύτες

Σε αυτή την κατηγορία, περιλαμβάνεται ο μεγαλύτερος αριθμός ιοντικών ρευστών. Τα ιοντικά ρευστά αυτά, θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH, NH₂ και COOH^[10]. Στην κατηγορία των απρωτικών ιοντικών ρευστών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως *aprotic ionic liquids (AILs)*, το ρόλο που παίζει το πρωτόνιο στα πρωτικά ιοντικά ρευστά, τον αναλαμβάνουν υποκαταστάτες (συνήθως, ομάδες αλκυλίων). Η σημαντικότερη ιδιότητα των απρωτικών ιοντικών ρευστών είναι η ιδιαίτερα χαμηλή τάση ατμών^[20], ενώ άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, είναι η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, η αναμιξιμότητα με υδατικούς διαλύτες, λόγω της υδρόφιλης πολικής κεφαλής και η χαμηλή αγωγιμότητα, σε σύγκριση με τα PILs. Παραδείγματα της δομής των απρωτικών ιοντικών ρευστών δίνονται παραστατικά, στο Σχήμα (1.9).



Σχήμα 1.9: Δομή απρωτικών ιοντικών ρευστών.

1.2.4. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα ιοντικά ρευστά θεωρούνται τα πιο υποσχόμενα υποψήφια εκχυλιστικά μέσα που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω της χαμηλής τοξικότητας, των περιορισμένων παραγόμενων ρύπων και των ανεπαισθητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν. Επίσης, η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών ως διαλύτες στις μεταλλουργικές διεργασίες, μπορεί να συνεισφέρει στη συνολική μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας σε αυτές. Σχετικές έρευνες^[21] αναφέρουν ότι, η ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου από ιοντικά ρευστά,

μπορεί να εξοικονομήσει μέχρι 50% της ενέργειας που καταναλώνεται στην πλέον εφαρμοζόμενη σήμερα μέθοδο ηλεκτρόλυσης του αλουμινίου (Hall-Heroult). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, γίνεται φανερό ότι, η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών μπορεί να προσφέρει ενδεχομένως, την «πράσινη» λύση στην υδρομεταλλουργία.

Βέβαια, ορισμένοι ερευνητές^[13] ισχυρίζονται πως σε ορισμένα ιοντικά ρευστά έχει μετρηθεί κάποιος βαθμός τοξικότητας. Παρ' όλα αυτά, ακόμα και αυτοί οι ερευνητές, υποστηρίζουν πως αρκετά ιοντικά ρευστά έχουν σχεδιαστεί να περιέχουν χαμηλής τοξικότητας ή μη τοξικά ιόντα (imidazolium, lactams, choline, κλπ.). Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να μελετηθούν και να αξιολογηθούν εκτενώς, οι πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν τα ιοντικά ρευστά στο περιβάλλον, ως μέρος της αειφόρου παραγωγής χημικών προϊόντων, πριν αυτά χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Η τοξικότητα που παρουσιάζουν ορισμένα ιοντικά ρευστά, μπορεί να ελαττωθεί ή και απαλειφθεί, μεταβάλλοντας την ιοντική δομή τους. Για παράδειγμα, ενώ σε ορισμένα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, στα οποία εντοπίστηκε τοξικότητα, καθώς επίσης και μικρότερη ικανότητα βιοδιάσπασης, σε σχέση με συνήθεις οργανικούς διαλύτες (ακετόνη, ακετονονιτρίλιο, μεθανόλη), η μεταβολή της ιοντικής δομής τους επηρέασε τις αντίστοιχες μετρήσεις^[22]. Συγκεκριμένα, η επιμήκυνση της αλκυλικής αλυσίδας αύξησε την τοξικότητά τους, ενώ η ενσωμάτωση αλυσίδας εστέρα στην πλευρά του κατιόντος, στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου, σε συνδυασμό με το οκτυλθειικό (*octylsulfate*) ανιόν, μείωσε την τοξικότητα και αύξησε τα επίπεδα βιοδιάσπασης των ιοντικών ρευστών^[22]. Συνεπώς, επεμβαίνοντας στη δομή των ιοντικών ρευστών κατά τη σύνθεσή τους, είναι δυνατόν, ακόμα και τα πιο «προβληματικά» περιβαλλοντικά ιοντικά ρευστά, να μετατραπούν σε ασφαλή, ως προς την εφαρμογή τους και να προσφέρουν την δυναμικά πιο αποδεκτή λύση για την υδρομεταλλουργία, καθώς θα χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά, θα υδρολύονται εύκολα και θα βιοδιασπώνται.

1

1.2.5 Ιοντικά ρευστά στη μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων

Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι, τα ιοντικά ρευστά έχουν μεγάλες δυνατότητες, ως διαλύτες και ως ηλεκτρολύτες, στην εξαγωγική μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων. Οι δυνατότητες αυτές, έχουν αποδειχθεί ερευνητικά, με τη χρήση ιοντικών ρευστών στην εξαγωγή χρυσού και αργύρου από τη μήτρα των αντίστοιχων ορυκτών, στην ανάκτηση ουρανίου και πλουτωνίου από υγρά, πυρηνικά απόβλητα και στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων, όπως Li, Na, Al, Mg και Ti.

Τα τελευταία χρόνια, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί σε αυτό το πεδίο, σημειώνοντας μεγάλη πρόοδο. Το 1997, ο Dai και οι συνεργάτες του^[21], υπολόγισαν ότι η διάλυση του UO_3 σε ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου με κατιόν $AlCl_4^-$ ήταν 24,58 mmol, σε θερμοκρασία 65 °C. Η διάλυση του V_2O_5 στο ίδιο ιοντικό ρευστό, μελετήθηκε από την ομάδα του Bell^[21], καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι, το οξειδίο αυτό είναι πολύ διαλυτό σε βασικό (0,15 g/g), αλλά και σε ουδέτερο τήγμα. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι, το V_2O_5 αντιδρά με το όξινο τήγμα του ίδιου ιοντικού ρευστού, σχηματίζοντας την πτητική ένωση $VOCl_3$.

Ο Binnemans και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν μια έρευνα, χρησιμοποιώντας το ιοντικό ρευστό protonated betainium, bis(trifluoromethyl sulfonyl)-imide ($[Hbet][Tf_2N]$) για την εκλεκτική διαλυτοποίηση μεταλλικών οξειδίων^[21]. Σύμφωνα με την έρευνα αυτή, οξειδία μετάλλων, όπως τα Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , UO_3 , PbO , ZnO , CdO , HgO , CuO , Ag_2O , NiO , PdO και MnO , μπορεί να είναι διαλυτά στο ιοντικό ρευστό $[Hbet][Tf_2N]$. Αντίθετα,

τα οξείδια του σιδήρου, του κοβαλτίου, του αλουμινίου και του πυριτίου, παραμένουν αδιάλυτα ή πολύ ασθενώς διαλυτά στο ίδιο ιοντικό ρευστό.

Σημαντική επίσης έρευνα έχει διεξαχθεί προς την κατεύθυνση της χρήσης των ιοντικών ρευστών, ως εκχυλιστικά μέσα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται παραδείγματα τέτοιου είδους εφαρμογών των ιοντικών ρευστών.

Χρυσός-Άργυρος: Η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών ως διαλύτες, για την εξαγωγή του χρυσού και του αργύρου από μεικτά θειούχα μεταλλεύματα, ενίσχυσε τη θέση των ιοντικών ρευστών στην υδρομεταλλουργία. Σε σχετική έρευνα^[23], χρησιμοποιήθηκε φυσικό μέταλλευμα μεικτών θειούχων με περιεκτικότητα Au = 5,65g/t και Ag = 18,75g/t, μαζί με χαλκοπυρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη, το οποίο προσβλήθηκε από ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη χρήση του ιοντικού ρευστού [Bmim]HSO₄ ήταν πολύ θετικά, καθώς η ανάκτηση του χρυσού από το μέταλλευμα έφθασε 80%, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ στο ιοντικό ρευστό είχε διαλυτοποιηθεί επίσης, σημαντική ποσότητα αργύρου.

Αλουμίνιο: Σχετική έρευνα^[24] που έγινε για την διαλυτοποίηση του αλουμινίου σε έξι διαφορετικά ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, χρησιμοποιώντας το στερεό AlCl₃, απέδειξε ότι αυτό μπορεί να διαλυθεί στα περισσότερα από αυτά. Συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του AlCl₃ στα ιοντικά ρευστά που εξετάστηκαν αυξάνεται με την εξής σειρά: [Bmim]HSO₄ < [Bmim]PF₆ < [Emim][EtSO₄] < [Bmim]BF₄ < [Bmim]Cl < [Bmim]Br. Η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Bmim]Cl που παρουσίασε τη μεγαλύτερη σταθερότητα και ιδιαίτερα υψηλή αγωγιμότητα, αποδείχτηκε εφικτή. Τα ιόντα του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό, ανάχθηκαν προς μεταλλικό αλουμίνιο σε καθόδους από ανοξείδωτο χάλυβα, υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού στην περιοχή καθοδικών δυναμικών από -0,5 V μέχρι -1,5 V (T = 308 K). Οι αποθέσεις αλουμινίου ήταν πυκνές, καλά προσκολλημένες στην καθοδική επιφάνεια και ομογενείς.

Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Zhang Yi^[25] υποστήριξε πως το άνυδρο οξείδιο του αλουμινίου μπορεί να διαλυθεί στο ιοντικό ρευστό 1-ethyl-3-methyl-imidazolium-HSO₄, με διαλυτότητα 3,81g/l ιοντικού ρευστού, στους 20 °C. Γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύστημα αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος της ηλεκτρόλυσης τήγματος αλουμίνας-κρυολίθου, όπου το εν διαλύσει αλουμίνιο στο ιοντικό ρευστό θα ανάγεται προς μεταλλικό αλουμίνιο σε ηλεκτρόδια από πλατίνα. Σύμφωνα με τη μελέτη του ηλεκτροχημικού συστήματος ιοντικό ρευστό/Al₂O₃ από την ίδια ερευνητική ομάδα, η καθοδική απόθεση του αλουμινίου μπορεί να συμβεί και η διεργασία ελέγχεται από διάχυση.

Χαλκός: Η εκχύλιση μετάλλων από μέταλλευμα χαλκοπυρίτη, με περιεκτικότητα 20% Cu και 34% Fe, σε ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου, μελετήθηκε κινητικά, σε διάφορες θερμοκρασίες^[26]. Στη σχετική έρευνα, διαπιστώθηκε πως η ανάκτηση του χαλκού έφθασε 85%, ενώ η συνδιάλυση του σιδήρου ήταν μικρότερη από 8%, ενδυναμώνοντας την άποψη για εκλεκτική διαλυτοποίηση των μετάλλων στα ιοντικά ρευστά.

Τα ιοντικά ρευστά, ως εναλλακτικά εκχυλιστικά μέσα είναι πολλά υποσχόμενα. Ωστόσο, ως καινούργιοι διαλύτες οι γνώσεις γύρω από αυτά είναι αρκετά περιορισμένες, ενώ παράλληλα όλη η πρόοδος που έχει επιτευχθεί περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα. Πέρα από την εμβάθυνση στο τί είναι ιοντικά ρευστά, πρέπει να διεξαχθεί έρευνα για την ανάλυση των μηχανισμών διάλυσης.

Κεφάλαιο 2^ο

Πειραματικό Μέρος

2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

2.1.1 Ιοντικά ρευστά

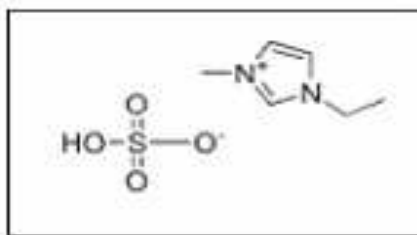
2

Στη παρούσα διπλωματική εργασία τα ιοντικά ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση του αλουμινίου ήταν της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου (*1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*), [Emim]HSO₄ και το όξινο θειικό άλας του 1-βουτύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου (*1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*), [Bmim]HSO₄. Τα ιοντικά ρευστά αυτά (Εικόνα 2.1), ήταν αναλυτικού βαθμού της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων ALDRICH.



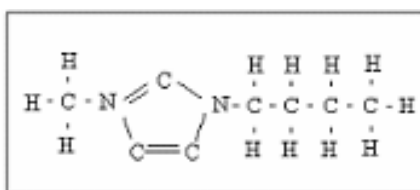
Εικόνα 2.1: Τα ιοντικά ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν στην Διπλωματική Εργασία

Το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου, [Emim]HSO₄, έχει χημικό τύπο C₆H₁₂N₂O₄S και μοριακό βάρος 208,24 g/mol. Πρόκειται για ένα αρκετά ιξώδες υγρό με χρυσοκίτρινο χρώμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα (2.1), το ιοντικό ρευστό δομείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν (HSO₄⁻, όξινο θειικό ανιόν). Το οργανικό κατιόν αποτελείται από έναν πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου (N), το ένα εκ των οποίων είναι τεταρτοταγές (θέση 3) και ενωμένο με ένα μεθύλιο, ενώ το άλλο (θέση 1) είναι συνδεδεμένο με ένα αιθύλιο (C₂H₅-).



Σχήμα 2.1: Δομή του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.

Το όξινο θειικό άλας του 1-βουτύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιου, [Bmim]HSO₄, με μοριακό τύπο C₈H₁₆N₂O₄S και μοριακό βάρος 236,29 g/mol, αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και από ένα ανόργανο ανιόν, το HSO₄⁻. Το οργανικό κατιόν, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα (2.2), έχει την ίδια δομή με αυτήν του [Emim], με τη διαφορά ότι το άτομο του αζώτου (N) στη θέση 1 είναι ενωμένο με ένα βουτύλιο.



Σχήμα 2.2: Κατιόν του ιοντικού ρευστού [Bmim]HSO₄.

Ο χαρακτηρισμός των ιοντικών ρευστών περιλαμβάνει μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους σε διάφορες θερμοκρασίες, τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας διάσπασης και τη μελέτη της αναμειξιμότητάς τους με το νερό.

Στον Πίνακα (2.1) παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους των δύο ιοντικών ρευστών, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Για τις μετρήσεις της πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα (2.2). Ουσιαστικά, το ιοντικό ρευστό τοποθετήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε απιονισμένο νερό και βρισκόταν επί θερμαινόμενης πλάκας, στην οποία είχε συνδεθεί θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο βυθίστηκε στο ιοντικό ρευστό και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε με τον μηχανισμό ελέγχου (controller) σε κάθε μια από τις προκαθορισμένες τιμές. Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού ρευστού έφτανε στην επιθυμητή τιμή, βυθιζόταν στο ιοντικό ρευστό βαθμονομημένο πυκνόμετρο για να μετρηθεί η πυκνότητά του. Η πυκνότητα ρ_v του υγρού μετρήθηκε σε βαθμούς Baumé και μετατράπηκε, σύμφωνα με την Εξίσωση (2.1), σε μονάδες g/cm³.

$$\text{Specific Gravity (g/cm}^3\text{)} = \frac{145}{145 - \text{Baume}} \quad (2.1)$$

Η μέτρηση του ιξώδους των ιοντικών ρευστών έγινε με τη χρήση του ιξωδόμετρου της εταιρείας Brookfield, που φαίνεται στην Εικόνα (2.3). Η συσκευή διαθέτει έναν κεντρικό άξονα (*spindle*), ο οποίος βυθίζεται στο υγρό, το ιξώδες του οποίου που πρόκειται να



Εικόνα 2.2: Διάταξη μέτρησης πυκνότητας

μετρηθεί. Ο άξονας αρχίζει να περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής (rpm) που ρυθμίζεται από τον χειριστή. Στην οθόνη της συσκευής εμφανίζεται η τιμή του ιξώδους σε μονάδες cP, ως συνάρτηση της αντίστασης που δέχεται ο άξονας που περιστρέφεται μέσα στο υγρό. Οι μετρήσεις ιξώδους κάθε ιοντικού ρευστού πραγματοποιήθηκαν για τρεις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, εφαρμόζοντας το spindle 92.

Σε κάθε ταχύτητα περιστροφής που επιλέγεται, εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου η τιμή του ιξώδους και το ποσοστό πιστότητας της μέτρησης. Δεκτή τιμή ιξώδους θεωρείται εκείνη, της οποίας το ποσοστό κυμαίνεται από 30 έως 80 τοις εκατό.

Στον Πίνακα (2.1) παρουσιάζονται οι τιμές ιξώδους, που το ποσοστό πιστότητας τους ήταν το μεγαλύτερο, στο επιτρεπόμενο εύρος των 30 με 80 τοις εκατό. Αυτό που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των μετρήσεων είναι πως το ιξώδες του ιοντικού ρευστού ήταν ανεξάρτητο της ταχύτητας περιστροφής. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως πρόκειται για Νευτώνειο υγρό, καθώς το ιξώδες του ήταν ανεπηρέαστο των διατημητικών τάσεων.

2

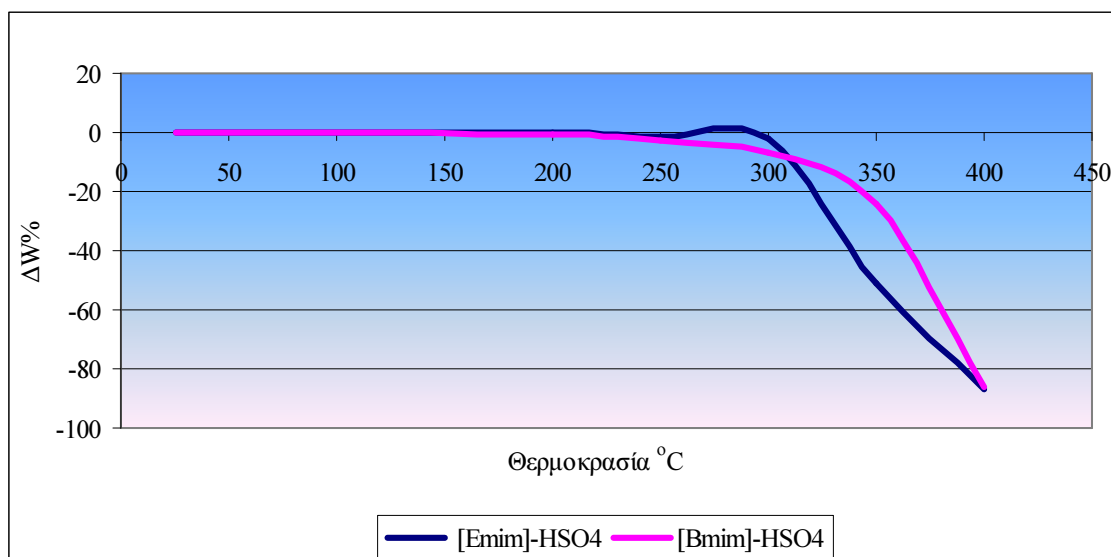


Εικόνα 2.3: Συσκευή και πειραματική διάταξη μέτρησης του ιξώδους.

Πίνακας 2.1. Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των ιοντικών ρευστών [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄.

Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα (kg/m ³)		Ιξώδες (mPa·s)	
	[Emim]HSO ₄	[Bmim]HSO ₄	[Emim]HSO ₄	[Bmim]HSO ₄
25	1367	1218	-	-
30	1342	1218	1150	241
60	1330	1208	225	105
90	1318	1198	105	73,7

Προκειμένου να προσδιοριστεί η θερμοκρασία διάσπασης των ιοντικών ρευστών, πραγματοποιήθηκε η εξής δοκιμή. Σε χωνευτήριο πλατίνας, τοποθετήθηκε προζυγισμένη ποσότητα ιοντικού ρευστού. Το χωνευτήριο στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, όπου παρέμεινε σε προεπιλεγμένες τιμές θερμοκρασιών (200, 250, 300, 350 και 400 °C) για χρόνο 30 min. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής του σε κάθε θερμοκρασία, το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα, όπου παρέμεινε για μία ώρα. Στη συνέχεια, ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και από τη διαφορά του βάρους του χωνευτηρίου, μετά την παραμονή σε κάθε θερμοκρασία, με το αρχικό του βάρος, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του ιοντικού ρευστού (ΔW). Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα (2.3) που ακολουθεί.



2

Σχήμα 2.3: Μεταβολή του βάρους των ιοντικών ρευστών [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το Σχήμα (2.3), το βάρος και των δύο ιοντικών ρευστών παραμένει σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C, όπως αναμενόταν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[27]. Μετά τη θερμοκρασία αυτή αρχίζει η θερμική διάσπασή τους.

Για να μελετηθεί η αναμειξιμότητα των ιοντικών ρευστών με το νερό, έγινε η ακόλουθη δοκιμή. Αρχικά, ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα έκαστου ιοντικού ρευστού και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, προστέθηκε ίδια ποσότητα νερού και στα δύο ιοντικά ρευστά και το διάλυμα αναδεύτηκε. Μακροσκοπικά, παρατηρήθηκε πλήρης αναμειξιμότητα των ιοντικών ρευστών με το νερό. Έπειτα, τα δύο ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο κενού, σε θερμοκρασία 120 °C, μέχρι πλήρους εξάτμισης του νερού. Μετά από την πάροδο μίας ώρας περίπου, το νερό εξατμίστηκε, ζυγίστηκαν οι ποσότητες των ιοντικών ρευστών που είχαν απομείνει και βρέθηκαν ίσες με τα αρχικά βάρη των ιοντικών ρευστών. Επομένως, μετά από εξάτμιση του νερού, είναι δυνατόν να ληφθούν τα ιοντικά ρευστά στην αρχική τους κατάσταση.

2.1.2 Ένυδρη και άνυδρη αλουμίνα

Η ένυδρη και άνυδρη αλουμίνα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προήλθαν από το εργοστάσιο «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.». Προτού γίνει ο χαρακτηρισμός των στερεών αυτών και οι διάφορες πειραματικές δοκιμές, λήφθηκε

επαρκής ποσότητα από κάθε στερεό και τοποθετήθηκε για ξήρανση σε εργαστηριακό φούρνο, σε θερμοκρασία 105 °C.

Ο χαρακτηρισμός της αλουμίνας (ένυδρης και άνυδρης) περιλαμβάνει τη χημική, ορυκτολογική, θερμική και κοκκομετρική της ανάλυση, καθώς επίσης και τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και της πυκνότητάς της. Όλες οι αναλύσεις και μετρήσεις έγιναν εις διπλούν για κάθε στερεό και ως τελικό αποτέλεσμα, θεωρήθηκε ο μέσος όρος τους.

Η χημική ανάλυση της ένυδρης και άνυδρης αλουμίνας έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους: (α) τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF) και (β) την αναλυτική μέθοδο της σύντηξης με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / διάλυσης σε HNO_3 .

Η χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF) έγινε στο αναλυτικό όργανο *SPECTRO Xepos* που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Για την εφαρμογή της μεθόδου, παρασκευάστηκαν ξηρές ταμπλέτες με την εξής διαδικασία: αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα ένυδρης ή άνυδρης αλουμίνας, ίση με 4 g που αναμείχθηκε με 1 g συνδετικού υλικού (flux) και τοποθετήθηκε σε ειδική χαλύβδινη μήτρα, όπου με άσκηση πίεσης 10 bar μετατράπηκε σε ταμπλέτα σταθερής γεωμετρίας, με διάμετρο 12 mm. Στη συνέχεια, η ταμπλέτα τοποθετήθηκε στον αναλυτή του οργάνου φθορισμού ακτίνων X (XRF) και προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των στερεών υλικών σε μέταλλα, χρησιμοποιώντας το λογισμικό πακέτο (software) ExLabPro.

Σύμφωνα με τη μέθοδο της σύντηξης με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / διάλυσης σε HNO_3 , προζυγισμένη ποσότητα άνυδρης ή ένυδρης αλουμίνας (περίπου 1 g) προστέθηκε, μαζί με συγκεκριμένες ποσότητες $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και KNO_3 (συντηκτικά υλικά), σε χωνευτήριο πλατίνας. Το προς ανάλυση στερεό αναμείχθηκε πολύ καλά με τα συντηκτικά υλικά εντός του χωνευτηρίου και το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, σε θερμοκρασία 1000 °C, όπου παρέμεινε για 60 min. Στη συνέχεια, το θερμό χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 10% κατ' όγκο πυκνό διάλυμα HNO_3 , όπου παρέμεινε για 48 ώρες, μέχρι την πλήρη διάλυση του τήγματος. Στο διάλυμα που προέκυψε, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μετάλλων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS). Στον Πίνακα (2.2) παρουσιάζεται η χημική ανάλυση της άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας (αναγόμενη σε οξείδια των μετάλλων), όπως προέκυψε και από τις δύο μεθόδους. Στον ίδιο Πίνακα δίνεται επίσης η απώλεια κατά την πύρωση (Α.Π.) των δύο στερεών. Για τον προσδιορισμό της, ποσότητα αλουμίνας τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πορσελάνης, το οποίο ζυγίστηκε, μαζί με το στερεό, σε αναλυτικό ζυγό πριν και μετά από πύρωση σε θερμοκρασία 1000 °C, για μία ώρα. Από τη διαφορά των βαρών υπολογίστηκε η απώλεια κατά την πύρωση.

Πίνακας 2.2. Χημική ανάλυση Al_2O_3 και $\text{Al}(\text{OH})_3$

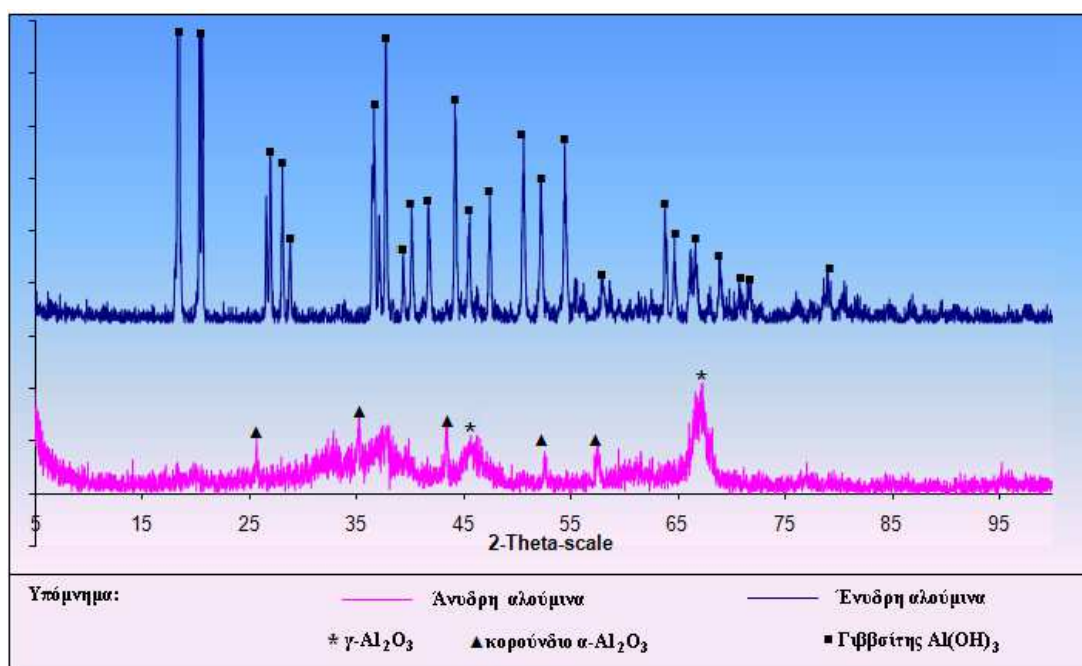
Οξείδια	Περιεκτικότητα, % w/w	
	Άνυδρη Αλουμίνα	Ένυδρη αλουμίνα
Na_2O	<0,4	0,4
Al_2O_3	99,6	68,23
SiO_2	0	0
P_2O_5	0	0
SO_3	0	0
TiO_2	0	0
Α.Π.	0	31,37
Σύνολο:	100	100

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της ένυδρης και άνυδρης αλουμίνας, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα (2.2), προκύπτει πως και τα δύο στερεά

αποτελούνται από οξείδιο του αλουμινίου, με μικρή επιμόλυνση Na_2O . Η επιμόλυνση της αλουμίνας με το οξείδιο του νατρίου (Na_2O) οφείλεται στη φυσική και χημική ρόφησή του σε αυτήν, καθώς κατά την εκχύλιση των βωξιτικών μεταλλευμάτων χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου.

Από τον Πίνακα (2.2) προκύπτει ότι, η άνυδρη αλουμίνα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 από ότι η ένυδρη και αυτό δικαιολογείται από την ύπαρξη κρυσταλλικού νερού, το ποσοστό του οποίου προσδιορίστηκε από την απώλεια πύρωσης (*Loss On Ignition-LoI*). Δεδομένου ότι, το μοριακό βάρος της αλουμίνας (Al_2O_3) είναι 102 g/mol και η απώλεια πύρωσης 31,7%, προκύπτει πως η ένυδρη αλουμίνα αποτελείται από τρία μόρια νερού. Το αποτέλεσμα της απώλειας πύρωσης ισχυροποιεί την άποψη ότι η ένυδρη αλουμίνα αποτελείται από γιββσίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

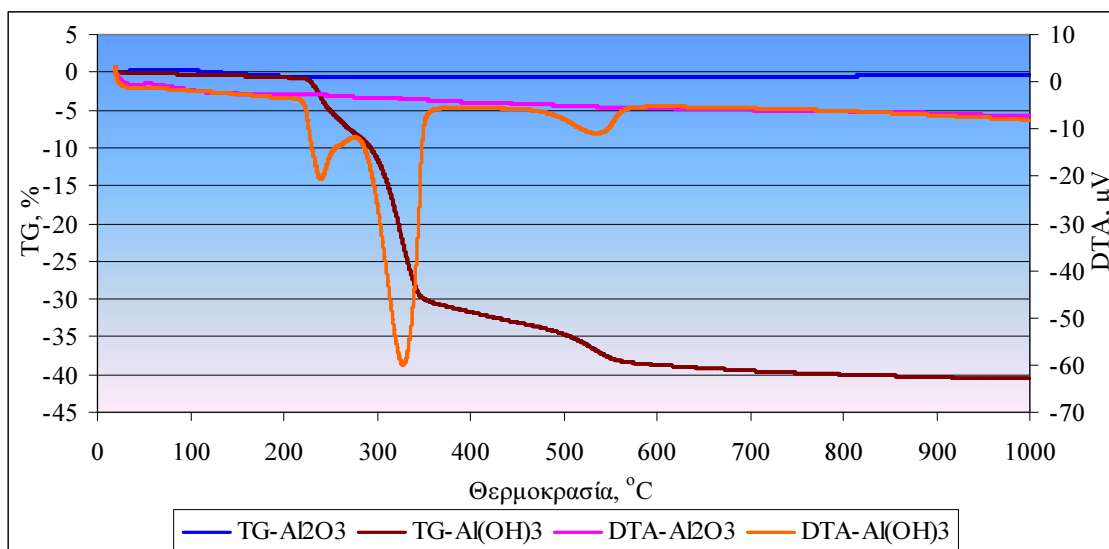
Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης της άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) SIEMENS D5000 που βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Για την ανάλυση αυτή, εφαρμόστηκαν συνθήκες λειτουργίας του οργάνου 40 kV, 30 mA και χρησιμοποιήθηκε $\text{CuK}\alpha$ ακτινοβολία ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Τα στερεά δείγματα σαρώθηκαν με ταχύτητα $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ σε περιοχή 2θ από 5 ° ως 100 ° . Τα διαγράμματα των ορυκτολογικών αναλύσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα (2.4). Σε αυτά τα διαγράμματα, σημειώνονται επίσης οι ορυκτολογικές φάσεις που απαντήθηκαν στην άνυδρη και ένυδρη αλουμίνα.



Σχήμα 2.4: Διαγράμματα XRD της ένυδρης και άνυδρης αλουμίνας.

Σύμφωνα με το Σχήμα (2.4), στην ένυδρη αλουμίνα απαντάται μόνο το ορυκτό γιββσίτης, ενώ στην άνυδρη αλουμίνα απαντώνται οι ορυκτολογικές φάσεις του κορούνδιου και της γ -αλουμίνας, όπως άλλωστε αναμενόταν.

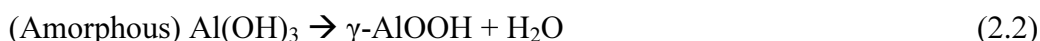
Για τον προσδιορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών, συναρτήσε της θερμοκρασίας εφαρμόστηκαν οι τεχνικές της θερμικής ανάλυσης, οι οποίες είναι η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG) και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Στο Σχήμα (2.5) παρουσιάζεται η θερμική ανάλυση (TG-DTA) της άνυδρης και της ένυδρης αλουμίνας.



Σχήμα 2.5: Θερμική ανάλυση άνυδρης και ένυδρης αλουμίνιας

Συγκρίνοντας τις καμπύλες από το Σχήμα (2.5) συμπεραίνουμε τα εξής:

- Η άνυδρη αλουμίνη (Al₂O₃) χαρακτηρίζεται ως μία φάση σταθερή. Η καμπύλη του TG δεν μεταβάλλεται καθόλου, άρα το βάρος του δείγματος παραμένει σταθερό. Ομοίως, από την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) συμπεραίνουμε πως το Al₂O₃ είναι φάση που χαρακτηρίζεται από θερμική σταθερότητα, καθώς στην καμπύλη δεν παρατηρούνται κορυφές.
- Η ένυδρη αλουμίνη Al(OH)₃ υφίσταται μεταβολή της κατάστασης της. Συγκεκριμένα, από την καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) συμπεραίνουμε τα εξής:
 - a. Μια σημαντική κορυφή σχηματίζεται στη θερμοκρασία 240 °C. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές^[28], η πιο πιθανή εξήγηση στηρίζεται στην άποψη του Lodding που ισχυρίζεται την ύπαρξη άμορφων φάσεων στον πρόδρομο γιββσίτη, οι οποίες διασπώνται σε γ-AlOOH, σύμφωνα με την Εξίσωση (2.2).



- b. Στο θερμοκρασιακό εύρος 325 – 330 °C δημιουργείται κορυφή λόγω ενδόθερμης αντίδρασης, όπως περιγράφεται από την Εξίσωση (2.3), που ξεκινάει από την επιφάνεια των κόκκων του γιββσίτη και οδηγείται στο εσωτερικό του. Η αντίδραση που αντιπροσωπεύει την κορυφή αυτή είναι:



- c. Μία μικρότερη κορυφή παρατηρείται για θερμοκρασία 550 °C, η οποία αντιπροσωπεύει την περαιτέρω αφυδάτωση του υλικού, μετατρέποντάς το σε άνυδρη αλουμίνη, σύμφωνα με την Εξίσωση (2.4).



Μελετώντας την καμπύλη TG της άνυδρης αλουμίνιας, παρατηρούμε την μεταβολή της μάζας του υλικού λόγω της θερμικής κατεργασίας. Η απώλεια του βάρους συμπίπτει με τις τρεις ενδόθερμες κορυφές, αποδεικνύοντας τη διάσπαση της τριένυδρης αλουμίνιας, πρώτα σε μονοένυδρη και εν συνεχεία, σε άνυδρη αλουμίνη, απομακρύνοντας το κρυσταλλικό νερό. Στον Πίνακα (2.3) παρουσιάζεται η μεταβολή της μάζας της ένυδρης αλουμίνιας, σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές.

Πίνακας 2.3. Μεταβολή βάρους ένυδρης αλουμίνας, σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές

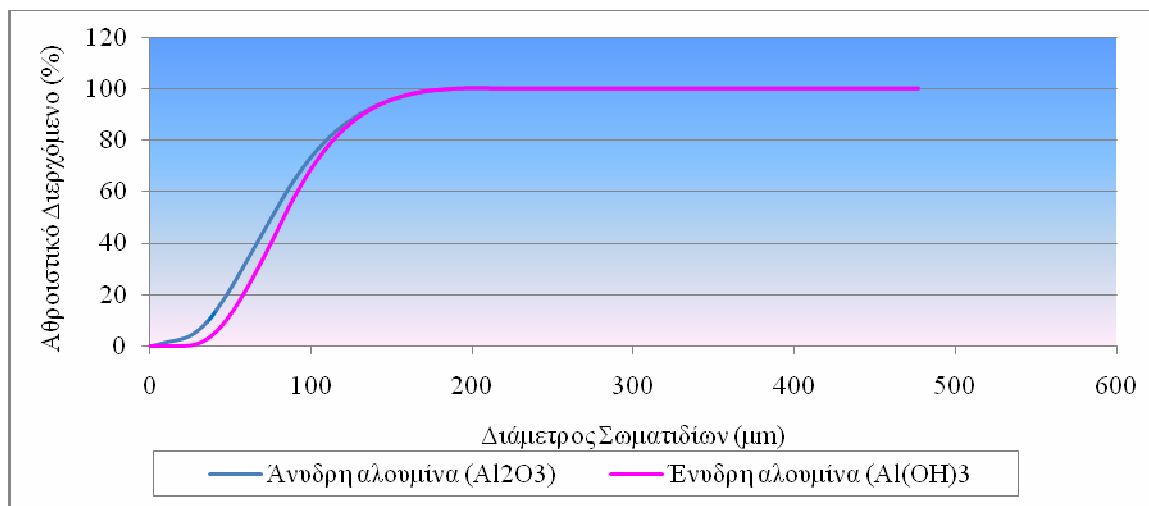
Θερμοκρασιακή Περιοχή (°C)	Μεταβολή Μάζας (%)
220 – 281,25	-7,81
281,25 – 380	-25,58
380 – 470,44	-2,49
470,44 – 590	-5,07
590 – 1000	-1,86

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων έγινε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (*Low Angle Laser Light Scattering – LALLS*) στον αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Η μέθοδος αυτή, είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης της κατανομής και του μεγέθους των σωματιδίων, η οποία στηρίζεται στη τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια.

Στην Εικόνα (2.4), που ακολουθεί, παρουσιάζεται η συσκευή μέτρησης της κοκκομετρίας του υλικού. Σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε απιονισμένο νερό, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα στερεού (άνυδρη ή ένυδρη αλουμίνα), μαζί με αντικροκιδωτικό (Nonidet P40 Substitute, Fluka), για να αποφευχθούν τυχόν συσσωματώματα.

Το σύστημα νερό / στερεό αναδεύεται ισχυρά και μέσω ενός συστήματος αντλιών ανακυκλώνεται συνεχώς, περνώντας μπροστά από μία ακτίνα laser. Η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας μικρής γωνίας (LALLS) είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων που στηρίζεται στην τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, όταν μία ακτίνα φωτός πέσει επάνω σε ένα σωματίδιο τότε, κάποια ποσότητα φωτός απορροφάται, κάποια διαθλάται, κάποια παθαίνει περίθλαση και κάποια εκπέμπεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα παρεμβατικά φαινόμενα, τα οποία συνεπάγονται τη δημιουργία ιχνών (αποτυπωμάτων) διασκορπισμού με χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα έντασης. Τα ίχνη διασκορπισμού καταγράφονται από έναν ανιχνευτή και αποδίδονται στην άγνωστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, μέσω κατάλληλου λογισμικού που βασίζεται στο μοντέλο Fraunhofer και στη θεωρία Mie. Η κοκκομετρική ανάλυση των στερεών με ακτίνα laser (*Laser particle analysis*) στηρίζεται στις προαναφερόμενες θεωρίες για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων ενός στερεού. Το ακριβές αποτύπωμα διασκορπισμού του φωτός μίας ευθυγραμμισμένης δέσμης laser που συλλέγεται στο εστιακό πεδίο των φακών συλλογής μίας LALLS συσκευής, αποδίδεται μέσω των προαναφερόμενων θεωριών σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων, καθώς κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα διασκορπισμού. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας, παρουσιάζονται στο Σχήμα (2.6).

**Εικόνα 2.4:** Συσκευή LALLS



2

Σχήμα 2.6: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας.

Παρατηρώντας το Σχήμα (2.6), προκύπτουν οι εξής πληροφορίες:

- Το μέγεθος των κόκκων της άνυδρης αλουμίνας κυμαίνεται από 1,44 μm μέχρι 190,8 μm και η μέση διάμετρος κόκκων (d_{50}) είναι 88,19μm.
- Το μέγεθος των κόκκων της ένυδρης αλουμίνας κυμαίνεται μεταξύ 22,49 μm και 190,8 μm και η μέση διάμετρος κόκκων (d_{50}) είναι 96,93μm.

Στον Πίνακα (2.4) παρουσιάζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας και της πυκνότητας των δύο στερεών υλικών.

Η ειδική επιφάνεια της άνυδρης και ένυδρης αλουμίνας μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο BET / ρόφησης υγρού αζώτου, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή NOVA 1200 - Quantachrom που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Η μέθοδος αυτή, στηρίζεται στην ισόθερμη προσρόφηση αερίου αζώτου και η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται με χρήση των εξισώσεων προσρόφησης των Brunauer-Emmet-Teller (BET). Οι εξισώσεις αυτές, συσχετίζουν τον όγκο ενός μονομοριακού στρώματος του προσροφηθέντος αερίου με την πίεση, στην οποία γίνεται η προσρόφηση και κατ' επέκταση, με την ειδική επιφάνεια των στερεών.

Για τη μέτρηση της πυκνότητας των δύο στερεών, χρησιμοποιήθηκε Στερεοπυκνόμετρο Ηλίου - Quantachrome που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Το όργανο μετράει την πυκνότητα του στερεού μετρώντας τη διαφορά πίεσης, όταν μια γνωστή ποσότητα ηλίου υπό πίεση αφήνεται να περάσει από έναν γνωστό όγκο αναφοράς μέσα στη κυψελίδα του δείγματος που περιέχει το προς μέτρηση υλικό.

Πίνακας 2.4. Μετρήσεις πυκνότητας και ειδικής επιφάνειας

<i>Άνυδρη Αλουμίνα</i>		<i>Ένυδρη αλουμίνα</i>	
<i>Πυκνότητα (kg/m³)</i>	<i>Ειδική Επιφάνεια (m²/g)</i>	<i>Πυκνότητα (kg/m³)</i>	<i>Ειδική Επιφάνεια (m²/g)</i>
4039	82,52	2504	49,17

2.1.3 Διασπορικός και Γιββσιτικός Βωξίτης

Ο Διασπορικός και ο Γιββσιτικός βωξίτης που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προήλθαν από το εργοστάσιο «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε.».

Τα στερεά αυτά, ήταν αρκετά χονδρόκοκκα και γι'αυτό, λειοτριβήθηκαν αρχικά και στη συνέχεια, έγινε δειγματοληψία με την συσκευή Jones, προκειμένου να δημιουργηθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα.

Ο χαρακτηρισμός των βωξιτών (γιββιτικού και διασπορικού) περιλαμβάνει τη χημική και ορυκτολογική τους ανάλυση. Όλες οι αναλύσεις έγιναν σε δύο δείγματα κάθε στερεού και ως τελικό αποτέλεσμα, λήφθηκε ο μέσος όρος.

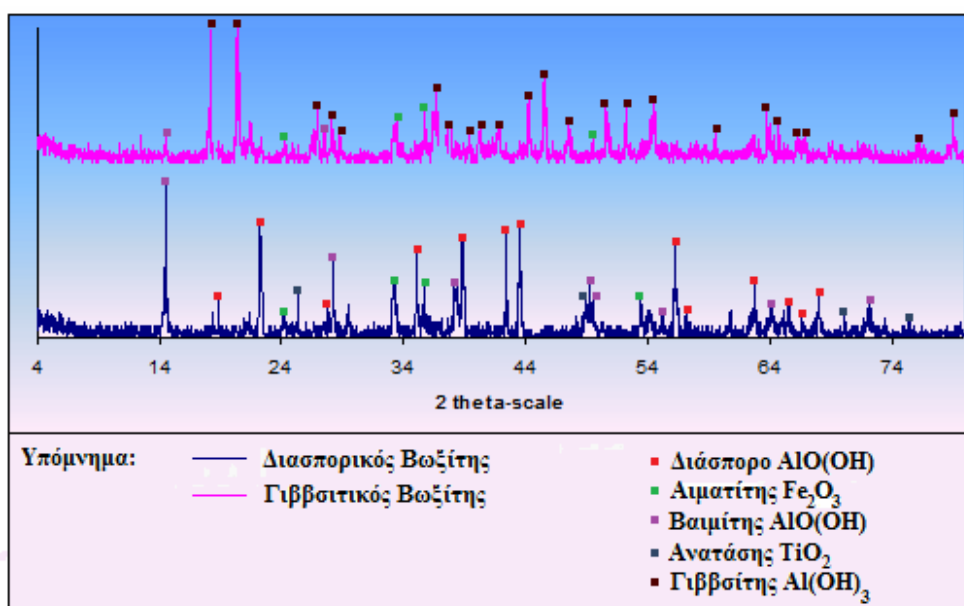
Για τη χημική ανάλυση του γιββιτικού και διασπορικού βωξίτη χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μέθοδοι ανάλυσης που προαναφέρθηκαν, αυτή του φθορισμού με ακτίνες X (XRF) και εκείνη της σύντηξης / διάλυσης σε HNO₃. Στον Πίνακα (2.5) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των βωξιτικών μεταλλευμάτων.

Πίνακας 2.5. Χημική ανάλυση διασπορικού και γιββιτικού βωξίτη

Οξείδια	Περιεκτικότητα, % w/w	
	Διασπορικός Βωξίτης	Γιββιτικός Βωξίτης
Al ₂ O ₃	51,48	47,40
SiO ₂	2,57	1,87
Fe ₂ O ₃	31,75	26,99
TiO ₂	3,43	2,29
CaO	0,86	0,24
MgO	0	0,06
Α.Π.	9,90	21,12
Σύνολο	100	100

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των βωξιτών στον Πίνακα (2.5), συμπεραίνουμε πως και οι δύο βωξίτες περιέχουν ίση περίπου, ποσότητα οξειδίου του αλουμινίου. Οι διαφορές τους, έγκειται στην απώλεια πύρωσης που εκφράζει κυρίως, το κρυσταλλικό περιεχόμενο νερό και είναι περίπου διπλάσια στον γιββιτικό βωξίτη, σε σύγκριση με τον διασπορικό.

Στο Σχήμα (2.7) παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των βωξιτών που έγινε, σύμφωνα με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD).



Σχήμα 2.7: Ακτινοδιαγράμματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των βωξιτών.

Από τα ακτινοδιαγράμματα του Σχήματος (2.7), συμπεραίναμε ότι:

- Στο Διασπορικό βωξίτη επικρατούν κυρίως, οι ορυκτολογικές φάσεις του διάσπορου (α -AlO(OH)) και του βαιμίτη (γ -AlO(OH)). Επίσης, ανιχνεύθηκαν και δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο ανατάσης (TiO_2).
- Στο Γιββσιτικό βωξίτη απαντάται κυρίως το ορυκτό γιββσίτης ($Al(OH)_3$). Επιπλέον, απαντώνται και δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις, όπως αυτές του βαιμίτη (γ -AlO(OH)) και του αιματίτη (Fe_2O_3).

2.2 Πειραματικές σειρές

Για την διερεύνηση της νέας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου με χρήση ιοντικών ρευστών πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων.

2

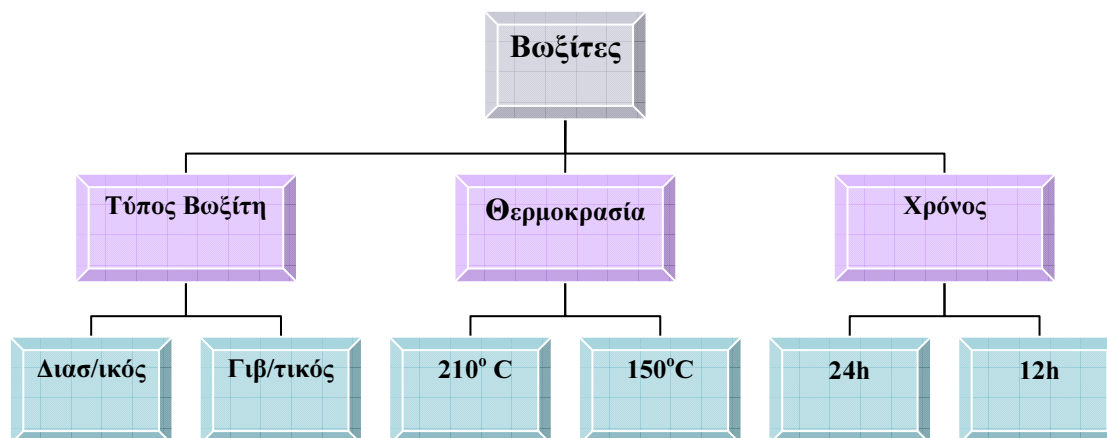
(Α) Πρώτη σειρά πειραμάτων: Αφορά στη μελέτη της διαλυτότητας του οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) στα δύο ιοντικά ρευστά της οικογένειας του μιδαζολίου. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η επίδραση βασικών παραμέτρων, όπως της θερμοκρασίας, του χρόνου, του είδους του κατιόντος του ιοντικού ρευστού και της προσθήκης νερού στη διαλυτότητα του στερεού.

Οι τιμές της θερμοκρασίας που επιλέγηκαν ήταν 70, 90, 120, 150, 180, 210 και 240 °C, ενώ η διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε σε ώρες (h) και ήταν 24 ώρες, 48 ώρες και 96 ώρες. Η επίδραση του είδους του κατιόντος μελετήθηκε από τα δύο ιοντικά ρευστά που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ η προσθήκη του νερού στο ιοντικό ρευστό μελετήθηκε άμεσα και έμμεσα. Άμεσα, προσθέτοντας ποσότητα απιονισμένου νερού 25% και 50% κατ' όγκο στο ιοντικό ρευστό και έμμεσα, χρησιμοποιώντας ένυδρο οξύ του αλουμινίου, αντί του άνυδρου. Ουσιαστικά, στο σύστημα *οξύ του αλουμινίου / ιοντικό ρευστό* προστέθηκε οξύ του αλουμινίου με υδροξυλιωμένη την επιφάνεια του. Στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε ένυδρη αλουμίνα, έγινε επιπλέον προσπάθεια εκτίμησης της διαλυτότητά της στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Στον ακόλουθο Πίνακα (2.6) παρουσιάζονται συνοπτικά, τα πειράματα της πρώτης σειράς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν σε καθένα από αυτά.

Πίνακας 2.6. Συνοπτική περιγραφή της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Στερεό	Ιοντικό Ρευστό	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Προσθήκη νερού στο IL %v/v	Λόγος Al_2O_3 (g):IL (ml)
Al_2O_3	[Emim]-HSO ₄	24	70	0	1:20
			90		
			120		
			150		
			180		
			210		
Al_2O_3	[Emim]-HSO ₄	48	210	0	1:20
			240		
Al_2O_3	[Emim]-HSO ₄	96	210	0	1:20
Al_2O_3	[Emim]-HSO ₄	24	90	25	1:20
Al_2O_3	[Emim]-HSO ₄	24	90	50	1:20
Al_2O_3	[Bmim]-HSO ₄	24	210	0	1:25
Al(OH) ₃	[Emim]-HSO ₄	24	210	0	1:20
Al(OH) ₃	[Emim]-HSO ₄	24	210	0	1:6

(B) Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τα πειράματα διαλυτοποίησης του οξειδίου του αλουμινίου από διασπορικό και γιββιτικό βωξίτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της θερμοκρασίας, του χρόνου και του τύπου του βωξιτικού μεταλλεύματος στη διαλυτοποίηση του οξειδίου του αλουμινίου. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν στη δεύτερη σειρά πειραμάτων συνοψίζονται στο Σχήμα (2.8), ενώ τα διάφορα πειράματα περιγράφονται συνοπτικά, στον Πίνακα (2.7).



Σχήμα 2.8: Σχηματική παρουσίαση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 2.7. Συνοπτική περιγραφή των πειραμάτων της δεύτερης σειράς

Βωξίτης	Ιοντικό Ρευστό	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Λόγος Al ₂ O ₃ (g):IL (ml)
Γιββιτικός	[Emim]HSO ₄	12	210	1:20
		24	150	
Διασπορικός	[Emim]HSO ₄	12	210	1:20
		24	150	
			210	

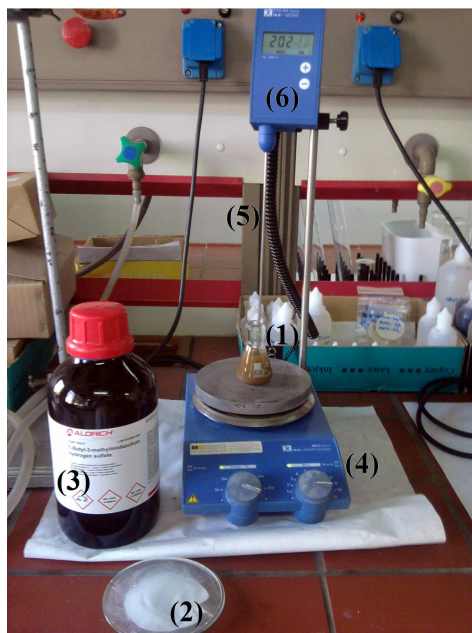
(Γ) Τρίτη σειρά πειραμάτων: Η τρίτη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει ουσιαστικά, ένα προκαταρκτικό πείραμα ηλεκτρόλυσης. Στο πείραμα αυτό, μελετήθηκε η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το διάλυμα που προέκυψε κατά τη διαλυτοποίηση ένυδρης αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου που εφαρμόστηκαν κατά τη διαλυτοποίηση της αλουμίνας, ήταν αυτές που θεωρήθηκαν ως βέλτιστες από την πρώτη σειρά πειραμάτων.

2.3 Πειραματικές Διατάξεις & Μεθοδολογία

2

2.3.1 Μελέτη παραμέτρων της εκχύλισης των στερεών φάσεων του αλουμινίου στα ιοντικά ρευστά

Στα πειράματα που αφορούν στη μελέτη της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων (θερμοκρασία, χρόνος και κατιόν ιοντικού ρευστού) στη διαλυτοποίηση του οξειδίου του αλουμινίου από τα διάφορα στερεά (ένυδρη και άνυδρη αλουμίνα, διασπορικός και γιββιτικός βωξίτης), χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα (2.5). Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκε κωνική φιάλη όγκου 25ml (Εικόνα 2.5(1)), στην οποία φέρονταν προκαθορισμένη ποσότητα στερεού (Εικόνα 2.5(2)) μαζί με συγκεκριμένο όγκο ιοντικού ρευστού (Εικόνα 2.5(3)). Το στερεό, μετά από ξήρανση σε θερμοκρασία 105 °C. Εντός της κωνικής φιάλης τοποθετούνταν επίσης, μαγνητικός αναδευτήρας και η φιάλη τοποθετούνταν στη συνέχεια, επί εργαστηριακής θερμαινόμενης πλάκας μαγνητικής ανάδευσης (Εικόνα 2.5(4)) που ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο (Εικόνα 2.5(5)). Το θερμοστοιχείο βυθιζόταν στο ιοντικό ρευστό, επιτρέποντας στο σύστημα στερεό / ιοντικό ρευστό να φτάσει σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία και να παραμείνει σε αυτήν, μέσω ρύθμισης του μηχανισμού ελέγχου της θερμοκρασίας (controller) (Εικόνα 2.5(6)). Παράλληλα, ρυθμιζόταν και η ταχύτητα ανάδευσης του συστήματος στερεό / ιοντικό ρευστό. Μόλις η θερμοκρασία του συστήματος έφτανε στη επιθυμητή τιμή, αυτό παρέμεινε υπό ανάδευση σε αυτήν, για προκαθορισμένο χρόνο.



Εικόνα 2.5: Πειραματική διάταξη με χρήση κωνικής φιάλης

Στα πειράματα, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης του νερού στη διαλυτοποίηση του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό, η πειραματική διάταξη ήταν διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα (2.6). Ουσιαστικά, για τη μελέτη του συστήματος Al_2O_3 / ιοντικό ρευστό / νερό χρησιμοποιήθηκε δίλιμη σφαιρική φιάλη, αντί της κωνικής. Στο ένα άνοιγμα της φιάλης αυτής, τοποθετήθηκε γυάλινος ψυκτήρας, στον οποίο κυκλοφορούσε συνεχώς νερό, για τη συμπύκνωση των υδρατμών που τυχόν σχηματίζονταν. Στο άλλο άνοιγμα της φιάλης, τοποθετήθηκε το θερμοστοιχείο που ήταν συνδεδεμένο με την θερμαινόμενη πλάκα

ανάδευσης. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε για τα πειράματα αυτά, ήταν 90 °C, χαμηλότερη των 100 °C που είναι το σημείο βρασμού του νερού. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα αυτά έγιναν σε θερμοκρασία 90 °C.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος, ακολουθούσε διαχωρισμός στερεών / υγρών, είτε με φυγοκέντριση, όπως φαίνεται στην Εικόνα (2.7(α)), είτε με διήθηση υπό κενό, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα (2.7(β)), ανάλογα με τη ρευστότητα του συστήματος. Μετά το διαχωρισμό των υγρών και των στερεών, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα (2.7(γ)), στο διάλυμα που προέκυπτε γινόταν χημική ανάλυση με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αλουμινίου (αλλά και άλλων μετάλλων, στην περίπτωση των βωξιτών), ενώ το στερεό, ξηραίνονταν σε εργαστηριακό φούρνο, σε θερμοκρασία 105 °C. Σε επιλεγμένα στερεά που προέκυψαν από τα πειράματα διαλυτοποίησης, έγινε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD).



2

Εικόνα 2.6 : Πειραματική διάταξη με χρήση σφαιρικής φιάλης



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 2.7: (α) Φυγοκέντρηση του συστήματος *ιοντικό ρευστό / στερεό*, (β) διήθηση υπό κενό για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων και (γ) Στερεό υπόλειμμα (1) και διάλυμα (2), μετά την διήθηση.

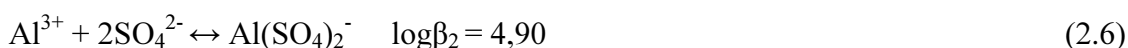
Στον Πίνακα (2.8) που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα βάρη των στερεών δειγμάτων και οι όγκοι των ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα πειράματα.

Πίνακας 2.8. Βάρη στερεών δειγμάτων και όγκοι ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα πειράματα.

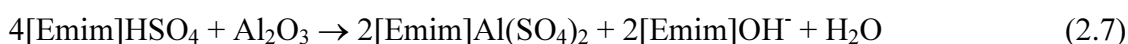
<i>Βάρος Στερεών Δειγμάτων (g)</i>	Άνυδρη Αλουμίνα	1
	Ένυδρη Αλουμίνα	1,53
	Διασπορικός Βωξίτης	1,66
	Γιββσιτικός Βωξίτης	1,87
<i>Όγκοι Ιοντικών Ρευστών (ml)</i>	[Emim]HSO ₄	20
	[Bmim]HSO ₄	25,48

2

Τα ιοντικά ρευστά που επιλέγηκαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν, το HSO₄⁻. Τα άτομα του υδρογόνου του κατιόντος των ιοντικών ρευστών, δε συμπεριφέρονται ως πρωτόνια, με αποτέλεσμα το κατιόν να έχει μηδενική πιθανότητα συμπλοκοποίησης. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, το κατιόν δεν είναι δυνατόν να αντιδράσει με το αλουμίνιο και επομένως, η διαλυτοποίηση του αλουμινίου στηρίζεται στο ανιόν των ιοντικών ρευστών. Οι αντιδράσεις, που είναι δυνατόν να συμβούν μεταξύ των ιόντων του αλουμινίου Al³⁺ και του SO₄²⁻, είναι οι Εξισώσεις (2.5) και (2.6).



Επειδή η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου Al(SO₄)₂⁻ είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή του συμπλόκου Al(SO₄)⁺ και επιπλέον, για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας του διαλύματος, συμπεραίνουμε πως στο σύστημα που μελετάται πραγματοποιείται σε μεγάλη έκταση, η δεύτερη αντίδραση συμπλοκοποίησης του αλουμινίου (Εξίσωση 2.6). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η αντίδραση που προτείνεται για το σύστημα [Emim]HSO₄ / Al₂O₃ είναι η Εξίσωση (2.7).

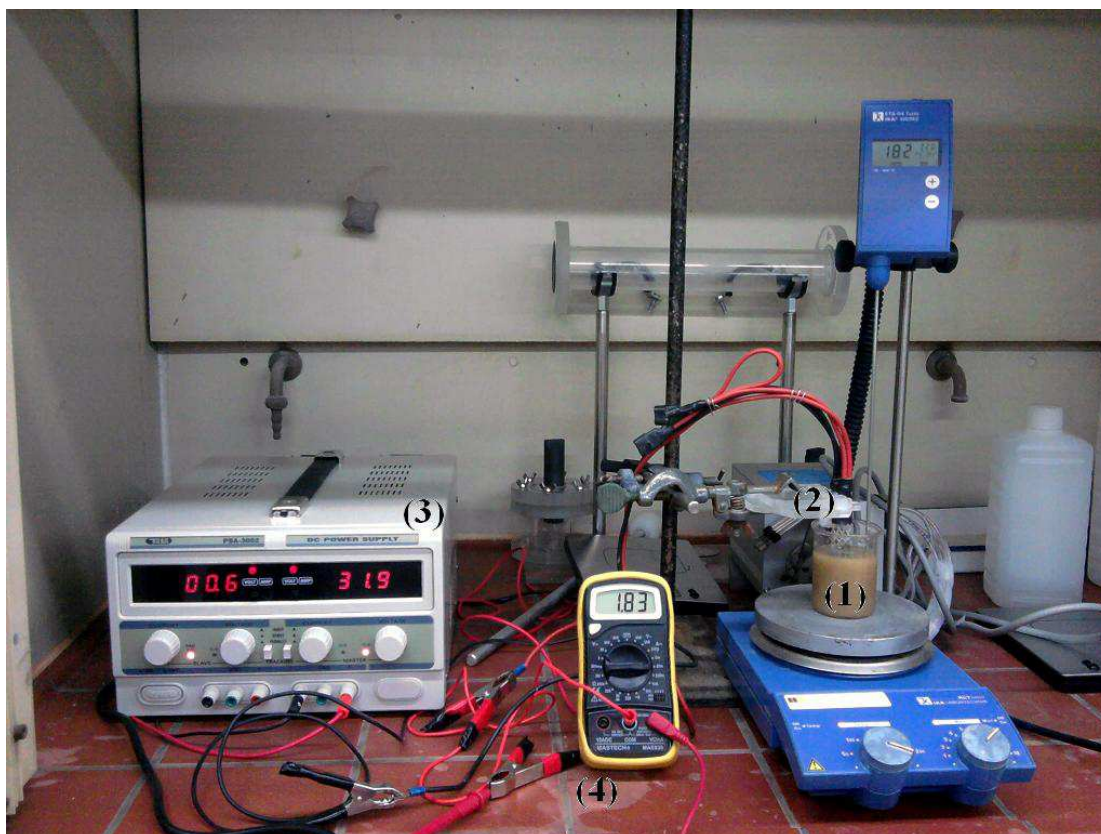


Από την στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (2.7) προκύπτει ότι, για τη διάλυση 1g Al₂O₃ (MB = 102 g/mol) απαιτούνται 5,98 ml [Emim]HSO₄ (MB = 208,24 g/mol, d = 1,367 g/ml). Προκειμένου να υπάρχει περίσσεια ιοντικού ρευστού στο σύστημα [Emim]HSO₄ / Al₂O₃, ο όγκος του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν σχεδόν, τετραπλάσιος (20 ml) του στοιχειομετρικά απαιτούμενου. Συγκεκριμένα, σε κάθε πείραμα για τη μελέτη του συστήματος [Emim]HSO₄ / Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκαν, 20 ml [Emim]HSO₄ και 1 g Al₂O₃.

Θέλοντας, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την ένυδρη αλουμίνα και τα βωξιτικά μεταλλεύματα, να είναι συγκρίσιμα με αυτά, της άνυδρης αλουμίνας, υπολογίστηκαν τα βάρη των στερεών (ένυδρη αλουμίνα και βωξίτες) έτσι ώστε, να περιέχουν ίση ποσότητα Al₂O₃ με την άνυδρη αλουμίνα που χρησιμοποιήθηκε (1 g). Ακολουθώντας την ίδια λογική, υπολογίστηκε ο όγκος του ιοντικού ρευστού [Bmim]HSO₄ που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να συσχετίζεται με τον αντίστοιχο όγκο του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, δηλαδή να περιέχει την ίδια ποσότητα ανιόντος HSO₄⁻.

2.3.2 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου από τα ιοντικά ρευστά

Για τη μελέτη ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από τα ιοντικά ρευστά, πραγματοποιήθηκε ένα μόνο προκαταρκτικό πείραμα. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα, απεικονίζεται στην Εικόνα (2.8). Οι συνθήκες που επιλέγησαν για την παρασκευή του διαλύματος ηλεκτρόλυσης, ήταν οι βέλτιστες που προέκυψαν από τη μελέτη παραμέτρων διαλυτότητας του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένυδρη αλουμίνα μάζας 10,7052 g και το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, με όγκο 70 ml, έτσι ώστε να επιτευχθεί διαλυτότητα 100 g Al₂O₃ / L ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.

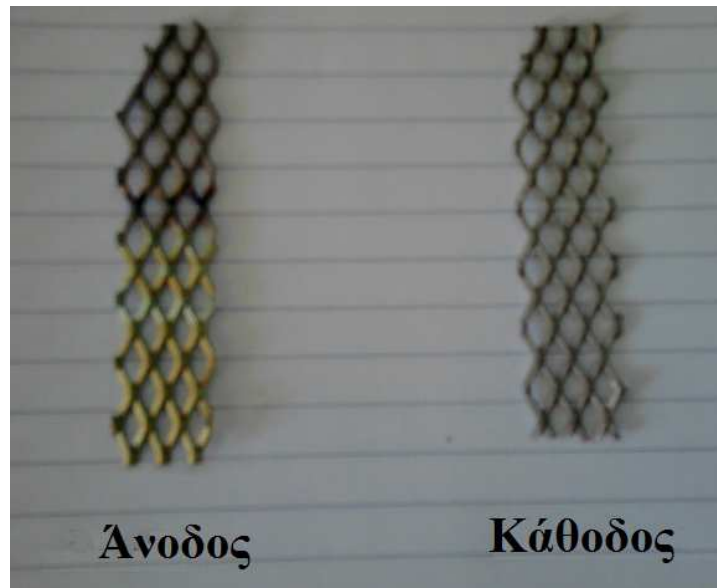


Εικόνα 2.8: Πειραματική διάταξη ηλεκτρόλυσης

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την διάλυση του αλουμινίου από την ένυδρη αλουμίνα στο ιοντικό ρευστό, περιγράφηκε προηγουμένως, με τη μόνη διαφορά την αντικατάσταση της κωνικής φιάλης με ποτήρι ζέσεως (Εικόνα 2.8 (1)). Το διάλυμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 190 °C για 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, βυθίστηκαν στο διάλυμα δύο ελάσματα από τιτάνιο (Εικόνα 2.8 (2)), που ήταν συνδεδεμένα με εξωτερική πηγή παροχής ηλεκτρικής τάσης συνεχούς ρεύματος (Εικόνα 2.8 (3)). Τα δύο ελάσματα αποτέλεσαν τα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού, την άνοδο και την κάθοδο. Τα ηλεκτρόδια που επιλέγηκαν είχαν μορφή πλέγματος. Επιπλέον το τροφοδοτικό ηλεκτρικής τάσης ήταν συνδεδεμένο σε σειρά με αμπερόμετρο, στο οποίο αναγραφόταν η ένταση του ρεύματος που διέρρεε το κύκλωμα (Εικόνα 2.8 (4)). Στο τροφοδοτικό, εφαρμόστηκαν διάφορες τιμές τάσης, μέχρις ότου η οθόνη του αμπερόμετρου να δείξει διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από το κλειστό κύκλωμα.

Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης, τα ηλεκτρόδια αποσυνδέθηκαν από την πηγή ρεύματος και η κάθοδος που παρουσιάζεται στην Εικόνα (2.9), εξετάστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*Scanning Electron Microscope, SEM*) για να διαπιστωθεί πιθανή απόθεση αλουμινίου.



Εικόνα 2.9: Τα ηλεκτρόδια τιτανίου, μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης

Κεφάλαιο 3^ο Παρουσίαση & Συζήτηση των αποτελεσμάτων

3.1 Μελέτη παραμέτρων διάλυσης του Al_2O_3 στα ιοντικά ρευστά

3.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη διάλυση του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

3

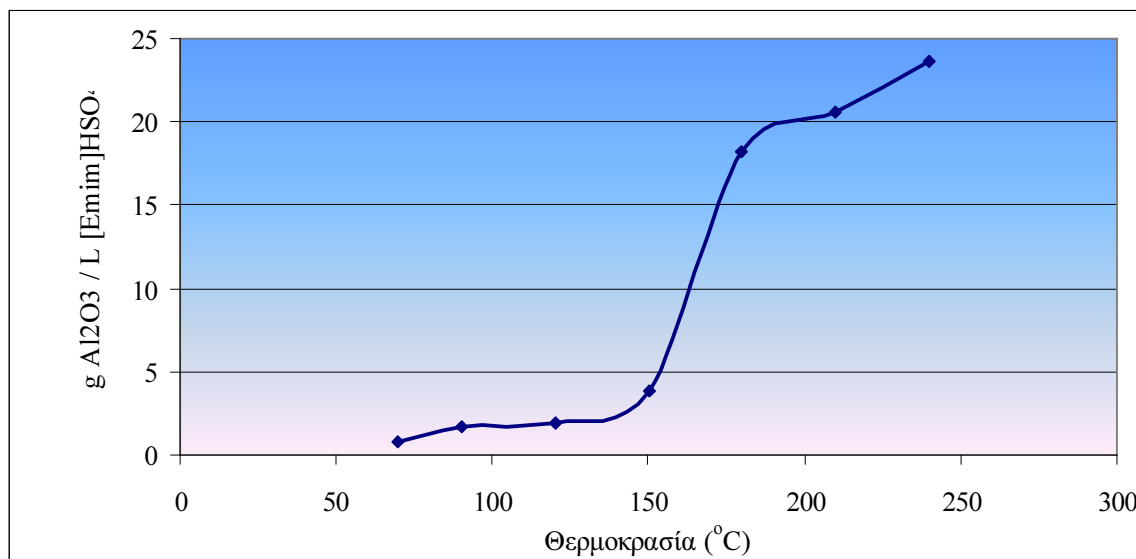
Στον Πίνακα (3.1), που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, στη διάλυση του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Το ποσό διάλυσης εκφράζεται σε μάζα (g) Al_2O_3 κατ' όγκο (L) ιοντικού ρευστού. Επίσης, στον Πίνακα (3.1) παρουσιάζεται η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al_2O_3 (% w/w), μετά το πέρας των πειραμάτων και του διαχωρισμού των δύο φάσεων, υγρής και στερεής. Σημειώνεται ότι, η υγρή φάση είναι το ιοντικό ρευστό που περιέχει αλουμίνιο εν διαλύσει (στον Πίνακα 3.1 αναφέρεται ως IL).

Πίνακας 3.1. Ποσό διάλυσης του Al_2O_3 στο [Emim]HSO₄ και επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al_2O_3 , σε διάφορες θερμοκρασίες (t = 24 h).

Θερμοκρασία (°C)	Ποσό διάλυσης Al_2O_3 στο IL (g / L)	Σύσταση του IL σε Al_2O_3 (% w/w)
70	0,75	0,05
90	1,69	0,12
120	1,93	0,14
150	3,84	0,28
180	18,17	1,32
210	20,64	1,50
240	23,62	1,72

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα (3.1), το ποσό διάλυσης του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνοντας επιπλέον και την περιεκτικότητα του ιοντικού ρευστού σε Al_2O_3 . Συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180 °C, η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al_2O_3 είναι μεγαλύτερη από 1%. Μελετώντας τη μέθοδο Hall-Heroult, η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση σε Al_2O_3 του τήγματος, κυμαίνεται από 1% έως 6%, σε θερμοκρασία 940 °C. Συγκρίνοντας τα παραπάνω δεδομένα, καταλήγουμε πως η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση του ιοντικού ρευστού σε Al_2O_3 αγγίζει τις χαμηλότερες τιμές του αντίστοιχου μεγέθους στη μέθοδο Hall-Heroult, αλλά σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα (3.1) παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al_2O_3 στο [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.1: Μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για χρόνο παραμονής 24 h.

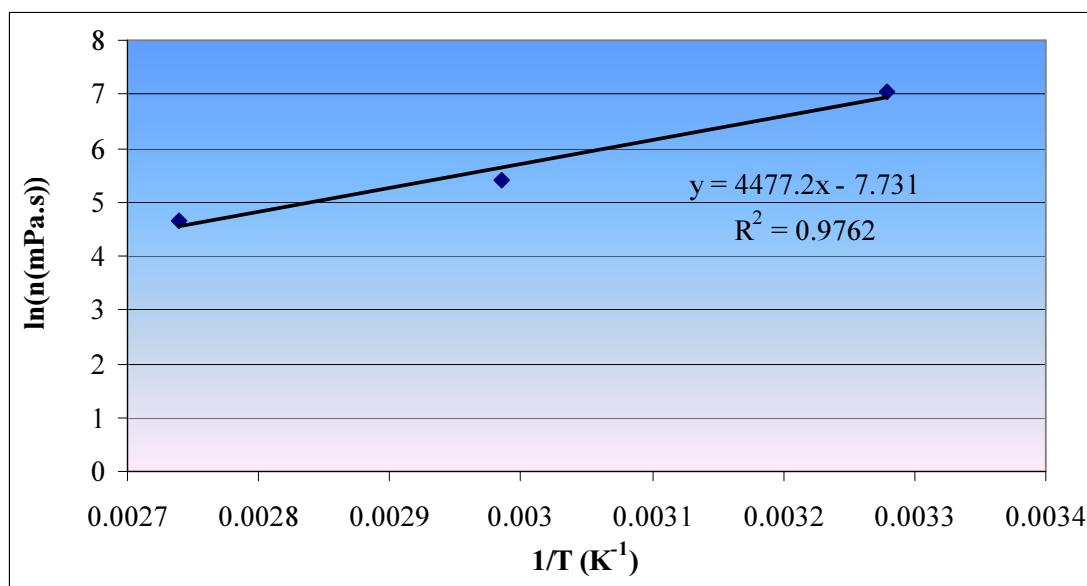
Από το Σχήμα (3.1) γίνεται φανερό ότι, η μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al₂O₃ συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι σχεδόν γραμμική, μέχρι τη θερμοκρασία των 150 °C. Για θερμοκρασίες μεταξύ 150 °C και 180 °C, το ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ αυξάνεται σχεδόν κατακόρυφα και συνεχίζει να αυξάνεται γραμμικά, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 180 °C και μέχρι 240 °C. Από την κλίση των ευθειών στις θερμοκρασιακές περιοχές 70 – 150 °C και 180 – 240 °C προκύπτει ότι, ο ρυθμός αύξησης του ποσού διάλυσης του Al₂O₃ είναι μεγαλύτερος στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης της άνυδρης αλουμίνας (Al₂O₃) στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ επιταχύνονται, μετά την θερμοκρασία των 150 °C.

Η απότομη αύξηση του ποσού διάλυσης του Al₂O₃, μετά τη θερμοκρασία των 150 °C, μπορεί να αποδοθεί σε κινητικούς παράγοντες. Ένας παράγοντας που είναι λογικό να υποτεθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την κινητική του υπό μελέτη συστήματος, είναι το ιξώδες του διαλύτη. Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η τιμή του ιξώδους, τόσο μεγαλύτερες είναι οι φυσικές πεδησεις που συνδέονται με τη διαβροχή των κόκκων του στερεού από το ρευστό, επηρεάζοντας τη διάλυσή του στο ιοντικό ρευστό. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και μειώνεται το ιξώδες, τόσο περισσότερο προάγονται τα φαινόμενα διαβροχής των κόκκων του στερεού στο σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάλυσης του στερεού.

Το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ χαρακτηρίζεται για το μεγάλο ιξώδες του. Είναι γνωστό, πως η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει και μάλιστα σε σημαντικό βαθμό, το ιξώδες των ρευστών^[29]. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ μπορεί να μελετηθεί μαθηματικά, καθώς εκφράζεται σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, $n = n_0 \cdot e^{E_n/(RT)}$. Λογαριθμίζοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης Arrhenius, προκύπτει η Εξίσωση (3.1) που αποτελεί ισοδύναμη έκφρασή της και συσχετίζει γραμμικά, το ιξώδες και τη θερμοκρασία.

$$\ln(n) = \ln(n_0) + \frac{E_n}{RT} \quad (3.1)$$

Η Εξίσωση (3.1) επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων (E_n) και (n_o) της εξίσωσης Arrhenius για το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα (2.1). Στο Σχήμα (3.2) παρουσιάζεται γραφικά, η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων σε άξονες, $1/T$ (άξονας τετμημένων) και $\ln(n)$ (άξονας τεταγμένων). Με γραμμική παλινδρόμηση, προκύπτει η ευθεία $y = 4477,2x - 7,731$ (Σχήμα 3.2), η οποία αντιστοιχίζεται στην Εξίσωση (3.1) για να υπολογιστούν οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius από την τεταγμένη επί την αρχή ($\ln(n_o)$) και την κλίση της ευθείας (E_n/R). Οι τιμές των παραμέτρων, μαζί με τον συντελεστή συσχέτισης της παλινδρόμησης, δίνονται στον Πίνακα (3.2).



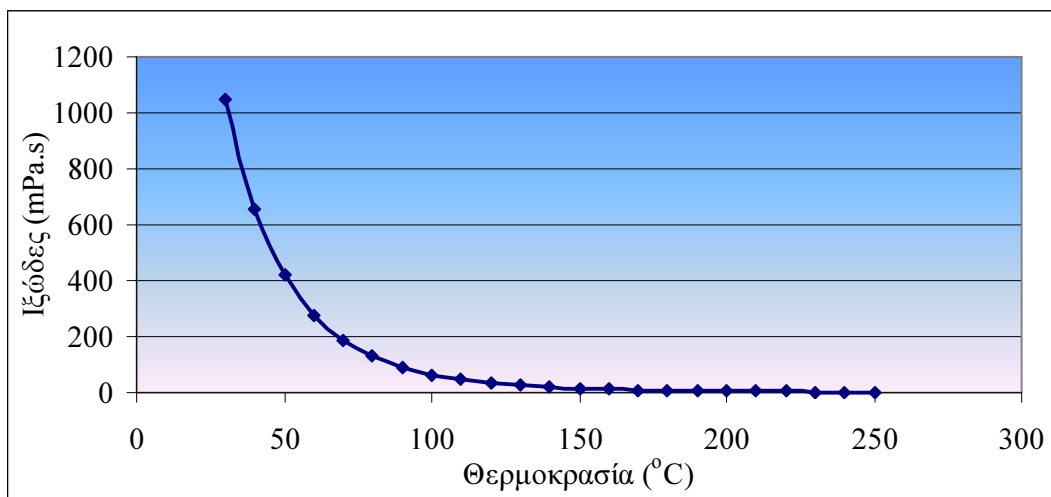
3

Σχήμα 3.2: Γραμμική προσαρμογή, με βάση την εξίσωση Arrhenius, των πειραματικών μετρήσεων του ιξώδους του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, στις διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.2. Παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius για το ιξώδες του [Emim]HSO₄.

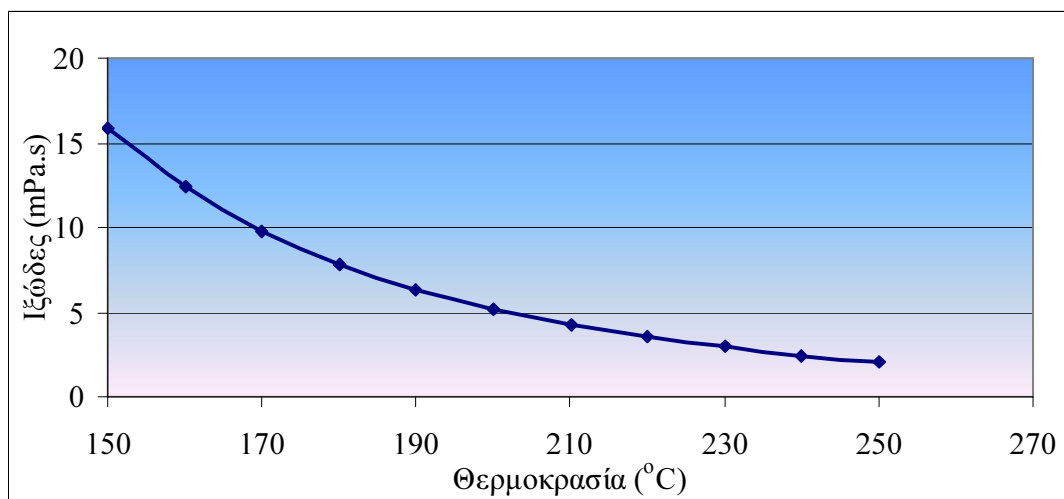
Παράμετρος	Τιμή
E_n (kJ / mol)	34,40
n_o (mPa.s)	$4,39 \times 10^{-4}$
R^2	0,98

Σύμφωνα με τον Πίνακα (3.2), η ενέργεια ενεργοποίησης E_n της ροής του ιοντικού ρευστού, είναι ίση με 36,4 kJ/mol και η σταθερά n_o ισούται με $4,39 \times 10^{-4}$ mPa.s. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αρκετά υψηλή, ιδιαίτερα εάν συγκριθεί με αυτήν του ελαιόλαδου που είναι 23,8 kJ/mol. Επιπλέον, από την ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει πως το ιοντικό ρευστό είναι ένα υγρό με ιξώδες ευαίσθητο στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) που δίνεται στον Πίνακα (3.2), είναι φανερό ότι η γραμμική προσέγγιση των παραμέτρων της εξίσωσης Arrhenius είναι ικανοποιητικού βαθμού και επομένως, εξίσωση Arrhenius μπορεί να αποδώσει με σημαντική πιστότητα τη μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ιξώδους του ιοντικού ρευστού, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα (3.3).



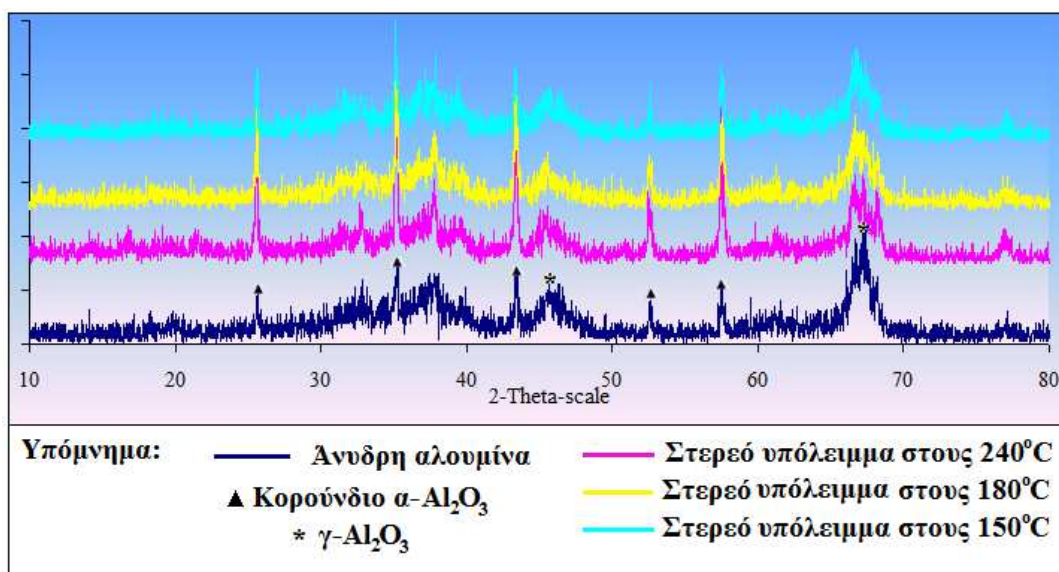
Σχήμα 3.3: Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius.

Σύμφωνα με το Σχήμα (3.3), το ιξώδες του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 170 °C, η γραφική παράσταση του ιξώδους, συναρτήσει της θερμοκρασίας, τείνει ασυμπτωτικά προς τον άξονα x. Σε αυτές τις θερμοκρασίες (> 170 °C), οι τιμές του ιξώδους είναι μικρότερες από 10mPa.s, δηλαδή το ιξώδες είναι 115 φορές μικρότερο, από ότι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την καλύτερη κατανόηση όσων προαναφέρονται, το τμήμα του Σχήματος (3.3) που αφορά στο εύρος θερμοκρασιών από 150 °C έως τους 250 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα (3.4).



Σχήμα 3.4: Το ιξώδες του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση Arrhenius, για θερμοκρασίες μεταξύ 150 °C και 250 °C.

Στο ακόλουθο Σχήμα (3.5) παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις των στερεών υπολειμμάτων των πειραμάτων που έγιναν σε θερμοκρασίες 150, 180 και 240 °C. Η ορυκτολογική ανάλυση των στερεών αυτών, έγινε προκειμένου να ανακαλυφθούν τυχόν ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις της άνυδρης αλουμίνιας, μετά τη διάλυσή της στο ιοντικό ρευστό. Για το λόγο αυτό, οι ορυκτολογικές αναλύσεις των στερεών υπολειμμάτων παραθέτονται, μαζί με την ορυκτολογική ανάλυση της άνυδρης αλουμίνιας.



Σχήμα 3.5: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των στερεών υπολειμμάτων που προέκυψαν από τη διάλυση του Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασίες 150, 180 και 240 °C, καθώς επίσης και του Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκε αρχικά.

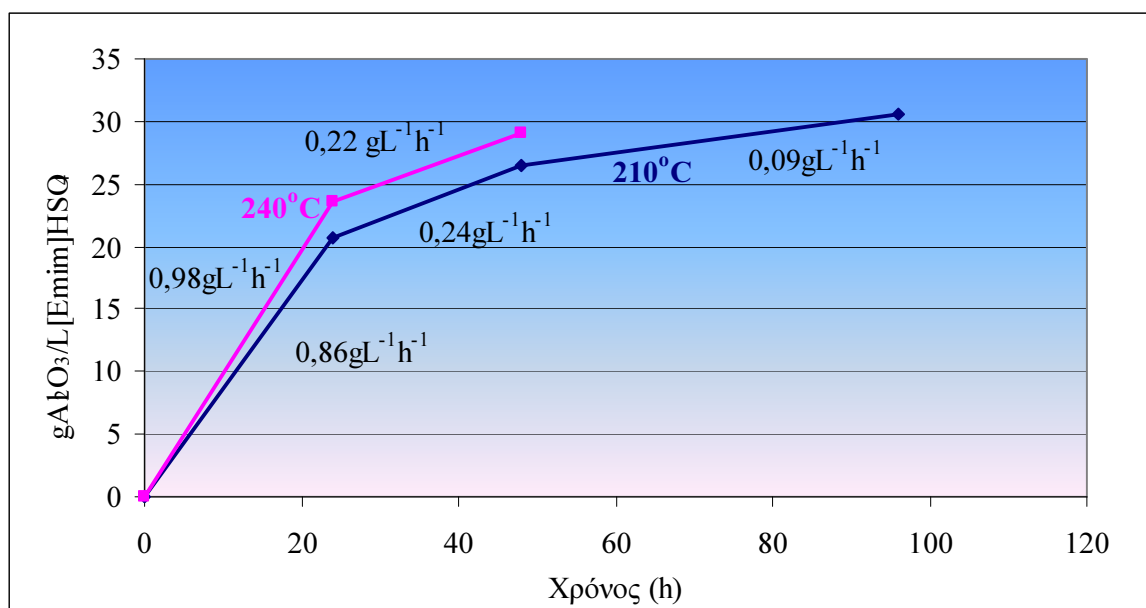
Σύμφωνα με το Σχήμα (3.5), υπάρχει πλήρης ταύτιση των ορυκτολογικών φάσεων των στερεών υπολειμμάτων των διάφορων πειραμάτων, σε σύγκριση με αυτές του Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά. Ουσιαστικά, το στερεό υπόλειμμα είναι αδιάλυτο οξείδιο του αλουμινίου. Αυτό που είναι άξιο παρατήρησης, είναι ότι το ποσοστό της γ-Al₂O₃ στα στερεά υπολείμματα είναι μικρότερο, σε σχέση με αυτό της αρχικής, ενώ το ποσοστό της α-Al₂O₃ είναι μεγαλύτερο. Συνεπώς, φαίνεται ότι υπάρχει μία επιλεκτική διάλυση της γ-Al₂O₃ σε σχέση με την α-Al₂O₃ στο συγκεκριμένο ιοντικό ρευστό.

3.1.2 Επίδραση του χρόνου στη διάλυση Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου στη διάλυση του Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄ εξετάστηκε σε δύο διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σε συνθήκες θερμοκρασίας 210 °C και χρόνου 24 ώρες, 48 ώρες και 96 ώρες και άλλα δύο πειράματα σε συνθήκες θερμοκρασία 240 °C και χρόνου 24 ώρες και 48 ώρες. Τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων αυτών, συνοψίζονται στον Πίνακα (3.3), όπου δίνεται επίσης, η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της ρευστής φάσης σε Al₂O₃. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά επίσης, στο Σχήμα (3.6).

Πίνακας 3.3. Διάλυση του Al₂O₃ και επί τοις εκατό σύσταση του διαλύματος σε Al₂O₃, για διάφορους χρόνους παραμονής.

Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Ποσό διάλυσης Al ₂ O ₃ στο ΠL (g / L)	Σύσταση του ΠL σε Al ₂ O ₃ (% w/w)
24	210	20,64	1,51
48		26,45	1,93
96		30,66	2,24
24	240	23,61	1,73
48		29,09	2,13



Σχήμα 3.6 Μεταβολή του ποσού διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, συναρτήσει του χρόνου παραμονής.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα (3.3), το ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ αυξάνεται με το χρόνο. Αν εξετάσουμε την ταχύτητα με την οποία αυξάνεται το ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό (Σχήμα 3.6), θα δούμε ότι δεν είναι σταθερή. Σαν ταχύτητα, ορίζουμε το πηλίκο της μεταβολής του ποσού διάλυσης, ως προς το χρονικό διάστημα που συνέβη αυτή η μεταβολή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα (3.6), στη θερμοκρασία των 210 °C, η ταχύτητα διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό, στις πρώτες 24 ώρες ήταν 0,86 gL⁻¹h⁻¹, στις επόμενες 24 ώρες (μεταξύ 24 ωρών και 48 ωρών) ήταν 0,24 gL⁻¹h⁻¹, ενώ στις 48 τελευταίες ώρες (μεταξύ 40 ωρών και 96 ωρών) ήταν 0,09 gL⁻¹h⁻¹ που είναι τρεις φορές μικρότερη από αυτή του αμέσως προηγούμενου διαστήματος και δέκα φορές περίπου, μικρότερη από αυτή του αρχικού διαστήματος, σηματοδοτώντας την προσέγγιση του συστήματος με αργό ρυθμό στην κατάσταση ισορροπίας.

3.1.3 Επίδραση του είδους του κατιόντος του ιοντικού ρευστού στην διάλυση του Al₂O₃

Η επίδραση του κατιόντος του ιοντικού ρευστού στη διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου μελετήθηκε σε εικοσιτετράωρα πειράματα, για τα ιοντικά ρευστά [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, στους 210 °C. Στον Πίνακα (3.3) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διάλυσης του Al₂O₃ σε κάθε ιοντικό ρευστό, μαζί με την επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της ρευστής φάσης σε Al₂O₃.

Πίνακας 3.4. Ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στα διαφορετικού κατιόντος ιοντικά ρευστά και επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al₂O₃

Ιοντικό Ρευστό	Ποσό διάλυσης Al ₂ O ₃ στο IL (g/L)	Σύσταση του IL σε Al ₂ O ₃ (% w/w)
[Emim]HSO ₄	20,64	1,51
[Bmim]HSO ₄	1,69	0,13

Όπως φαίνεται στον Πίνακα (3.4), το ποσό διάλυσης του οξειδίου του αλουμινίου είναι μεγαλύτερο στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, από ότι στο ιοντικό ρευστό [Bmim]HSO₄. Συγκεκριμένα, το ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄ είναι δώδεκα περίπου, φορές μεγαλύτερο από ότι στο [Bmim]HSO₄, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Συνεπώς, το μέγεθος και η γεωμετρία του κατιόντος του ιοντικού ρευστού παίζουν κάποιο ρόλο στο μηχανισμό διάλυσης του οξειδίου του αλουμινίου, χωρίς να υπάρχουν προς το παρόν στοιχεία που θα βοηθούσαν στην αποκάλυψη και κατανόηση αυτού του ρόλου. Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψη, όλα τα πειράματα που ακολούθησαν, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄.

3.1.4 Επίδραση του νερού στη διάλυση του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

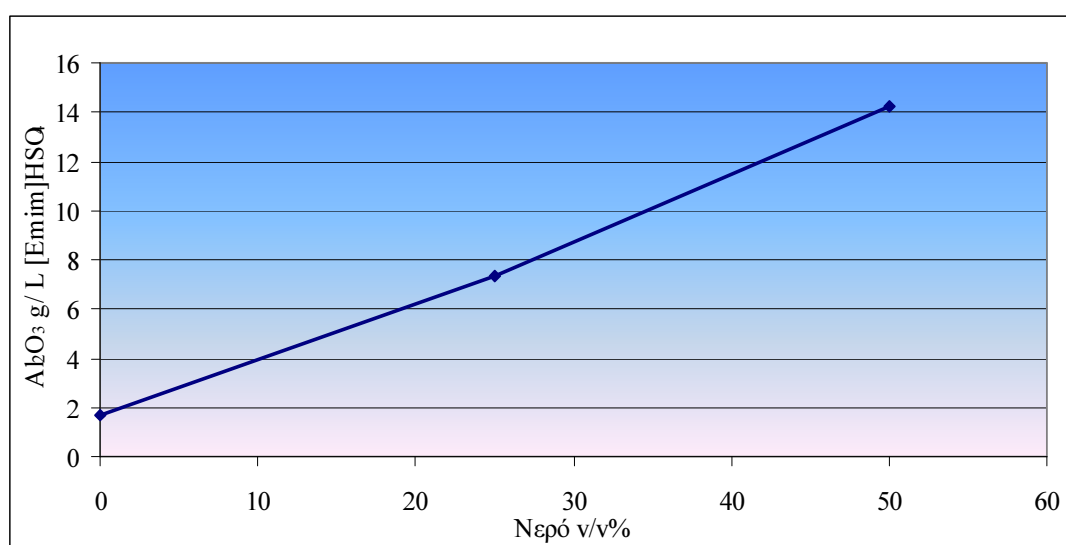
3

Στον Πίνακα (3.5) που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη προσθήκης νερού στο σύστημα ιοντικό ρευστό / στερεό, κατά διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Επίσης, παρουσιάζεται η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση σε Al₂O₃, της υγρής φάσης που προέκυψε στο τέλος του πειράματος, μετά το διαχωρισμό των φάσεων. Υπενθυμίζεται ότι, τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας 90 °C και χρόνου 24ώρες.

Πίνακας 3.5. Ποσό διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό και επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της υγρής φάσης σε Al₂O₃, για διάφορες ποσότητες νερού.

Ποσότητα νερού στο ILs (% v/v)	Ποσό διάλυσης Al ₂ O ₃ στο IL (g / L)	Σύσταση του IL σε Al ₂ O ₃ (% w/w)
0	1,69	0,12
25	7,35	0,53
75	14,27	1,04

Στο Σχήμα (3.7) που ακολουθεί, παρουσιάζονται γραφικά, τα πειραματικά δεδομένα της διάλυσης του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, συναρτήσει της επί τοις εκατό κατ' όγκο περιεκτικότητας του νερού στο ιοντικό ρευστό.



Σχήμα 3.7: Διάλυση του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, συναρτήσει της επί τοις εκατό κατ' όγκο προθήκης νερού στο σύστημα ιοντικό ρευστό / στερεό.

Σύμφωνα, με τον Πίνακα (3.5) και το Σχήμα (3.7), το ποσό του Al_2O_3 που διαλύεται στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ αυξάνεται σημαντικά, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο σύστημα *ιοντικό ρευστό / στερεό*. Επίσης, από τον Πίνακα (3.4) φαίνεται πως η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση της τελικής υγρής φάσης, αυξήθηκε εντυπωσιακά, αγγίζοντας την κατώτερη τιμή της επί τοις εκατό κατά βάρος σύστασης του τήγματος σε Al_2O_3 στη μέθοδο Hall-Heroult, μόλις σε θερμοκρασία 90 °C.

Το νερό δρα σαν καταλύτης στην αντίδραση διαλυτοποίησης του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Η προσθήκη του νερού (α) μειώνει το ιξώδες της υγρής φάσης, με αποτέλεσμα να προάγονται τα φαινόμενα διαβροχής και διάχυσης στο σύστημα *ιοντικό ρευστό / στερεό*, (β) υδροξυλιώνει την επιφάνεια των κόκκων της άνυδρης αλουμίνης, ευνοώντας τη διάλυσή της (γ) ενεργοποιεί τους μηχανισμούς διάλυσης, μέσω της δράσης των πρωτονίων που απελευθερώνονται από τη διάσταση του HSO₄⁻ και (δ) ενεργοποιεί το μηχανισμό διάλυσης, μέσω της συμπλοκοποίησης του αλουμινίου με τις θεικές ρίζες. Όλα τα προαναφερόμενα συνεργούν έτσι ώστε, η διάλυση της αλουμίνης να επιταχυνθεί σημαντικά και να προσεγγίσει υψηλές τιμές σε πολύ ήπιες πειραματικές συνθήκες.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της επίδρασης της προσθήκη νερού ήταν εντυπωσιακά, καθώς σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (90 °C) επιτεύχθηκε αρκετά υψηλή διάλυση της άνυδρης αλουμίνης. Το χαμηλό σημείο βρασμού του νερού περιόρισε την έρευνα μόνο σε πολύ χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας. Αναρωτηθήκαμε λοιπόν, εάν θα γινόταν να επιτευχθούν τα ίδια αξιόλογα αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας ένα στερεό, το οποίο θα είναι εκ φύσεως, πλήρως υδροξυλιωμένο. Πάνω σε αυτή την ιδέα, βασίστηκαν τα τελευταία πειράματα της πρώτης σειράς πειραμάτων, δηλαδή της διάλυσης του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, χρησιμοποιώντας ένυδρη αλουμίνα. Τα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας 210 °C και χρόνου παραμονής 24 ώρες.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, παρατηρήθηκε βρασμός στη θερμοκρασία των 200 °C που διήρκεσε λίγα λεπτά και οφειλόταν στο νερό που απελευθερώθηκε κατά την αντίδραση διάλυσης του γιββσίτη ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Στο πρώτο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ένυδρης αλουμίνης ίση με 1,53 g, η οποία υπολογίστηκε έτσι ώστε, να αντιστοιχεί σε 1 g Al_2O_3 , δηλαδή όση ήταν και η ποσότητα της άνυδρης αλουμίνης που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα προηγούμενα πειράματα. Μετά το τέλος του πειράματος και κατά το διαχωρισμό των δύο φάσεων, στο φίλτρο της διήθησης δεν παρέμεινε στερεό. Ουσιαστικά, όλη η ποσότητα της ένυδρης αλουμίνης φαίνεται να διαλύθηκε στο ιοντικό ρευστό. Επιπλέον, από τη χημική ανάλυση του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό, υπολογίστηκε ότι διαλύθηκαν σε αυτό 1,41 g ένυδρης αλουμίνης (ποσοστό 93% του αρχικού στερεού).

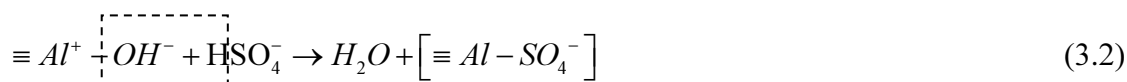
Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης της διάλυσης του Al_2O_3 στο [Emim]HSO₄ (Εξίσωση 2.7), η ποσότητα του ιοντικού ρευστού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της άνυδρης αλουμίνης, αντιστοιχούσε σε περίσσεια 334% και αυτή η περίσσεια ιοντικού ρευστού τηρήθηκε και στο πρώτο πείραμα διάλυσης της ένυδρης αλουμίνης. Έτσι, προκειμένου να διαπιστωθεί, κατά πόσο το ιοντικό ρευστό μπορεί να διαλύσει την ποσότητα του Al_2O_3 που υποδεικνύεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διάλυσης (Εξίσωση 2.7), στο δεύτερο πείραμα διάλυσης της ένυδρης αλουμίνης χρησιμοποιήθηκε ποσότητα στερεού ίση με 5,20 g (ή 3,40 g Al_2O_3).

Στον Πίνακα (3.6) δίνονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της διάλυσης ένυδρης αλουμίνης στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, χωρίς τη προσθήκη νερού.

Πίνακας 3.6. Διάλυση του $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ και επί τοις εκατό σύσταση του διαλύματος σε Al_2O_3

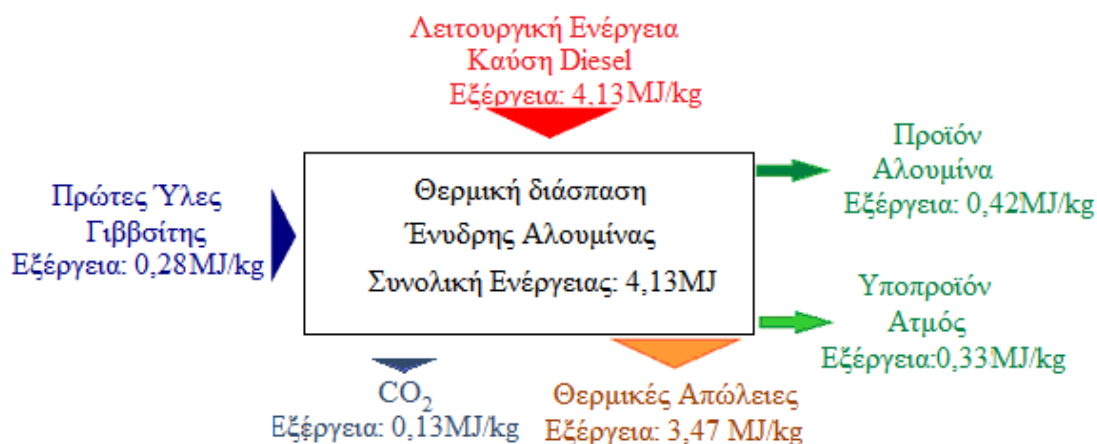
Ποσότητα $Al(OH)_3$ (g)	Ποσό διάλυσης Al_2O_3 στο IL (g / L)	Σύσταση του IL σε Al_2O_3 (% w/w)
1,53	40,06	2,93
5,20	125,65	9,19

Από το Πίνακα (3.6) γίνεται φανερό ότι, η ποσότητα του Al_2O_3 που διαλύθηκε στο ιοντικό ρευστό αυξήθηκε σημαντικά, χρησιμοποιώντας ένυδρη αλουμίνα. Επίσης, διαπιστώνεται ότι σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες, η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα του ιοντικού ρευστού $[Emim]HSO_4$ σε Al_2O_3 είναι εξαιρετικά υψηλή, ίση με 9,19 %, η οποία είναι περίπου 1,5 φορά μεγαλύτερη από τη μέγιστη περιεκτικότητα Al_2O_3 στον ηλεκτρολύτη της μεθόδου Hall-Heroult. Ουσιαστικά, η υδροξυλιωμένη επιφάνεια των κόκκων της ένυδρης αλουμίνας αποτέλεσε το κλειδί για την επίτευξη της υψηλής διάλυσης, καθώς, όπως περιγράφεται από την Εξίσωση (3.2), επιτυγχάνεται ευκολότερα η συμπλοκοποίηση του αλουμινίου με τα θειικά ιόντα.



Σύμφωνα με όσο προαναφέρονται γίνεται κατανοητό ότι, η χρήση ένυδρης αλουμίνας για τη διάλυση του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό, παρέχει όλα τα πλεονεκτήματα της προσθήκης του νερού στο σύστημα, χωρίς ωστόσο, να απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες ($< 100 \text{ }^\circ\text{C}$) για την πραγματοποίηση της διεργασίας.

Η διάλυση της ένυδρης αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ κατάφερε να ξεπεράσει σε πολύ μεγάλο βαθμό την περιεκτικότητα σε Al_2O_3 του τήγματος που χρησιμοποιείται στη μέθοδο Hall-Heroult. Η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση του Al_2O_3 στο τήγμα κρυσταλλικού κυμαίνεται από 1% έως 6% και η διάλυση της ένυδρης αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ ξεπέρασε το 9%. Συνεπώς, η εξαγωγή του αλουμινίου με τη χρήση ιοντικών ρευστών θα μπορούσε να βασιστεί στην ένυδρη αλουμίνα, αντί της άνυδρης. Με αυτό τον τρόπο, τροποποιείται η μέθοδος Bayer, αφού παραλείπεται το τελευταίο στάδιο της μεθόδου, αυτό της θερμικής διάσπασης της ένυδρης αλουμίνας προς άνυδρη, το οποίο είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρο και χαρακτηρίζεται από σημαντικές απώλειες ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα (3.8).



Σχήμα 3.8: Εξεργειακό διάγραμμα ροής του σταδίου της θερμικής διάσπασης της ένυδρης αλουμίνας της μεθόδου Bayer.

3.2 Μελέτη της διάλυσης του Al_2O_3 από βωξιτικά μεταλλεύματα σε ιοντικά ρευστά

Θέλοντας να εμβαθύνουμε πάνω στον εναλλακτικό τρόπο παραγωγής αλουμινίου, αποφασίστηκε να γίνει εκχύλιση κατευθείαν σε βωξιτικό μέταλλευμα, με σκοπό την διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό, παρακάμπτοντας ολοκληρωτικά τη μέθοδο Bayer. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου, στην απόδοση της διάλυσης του οξειδίου του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄.

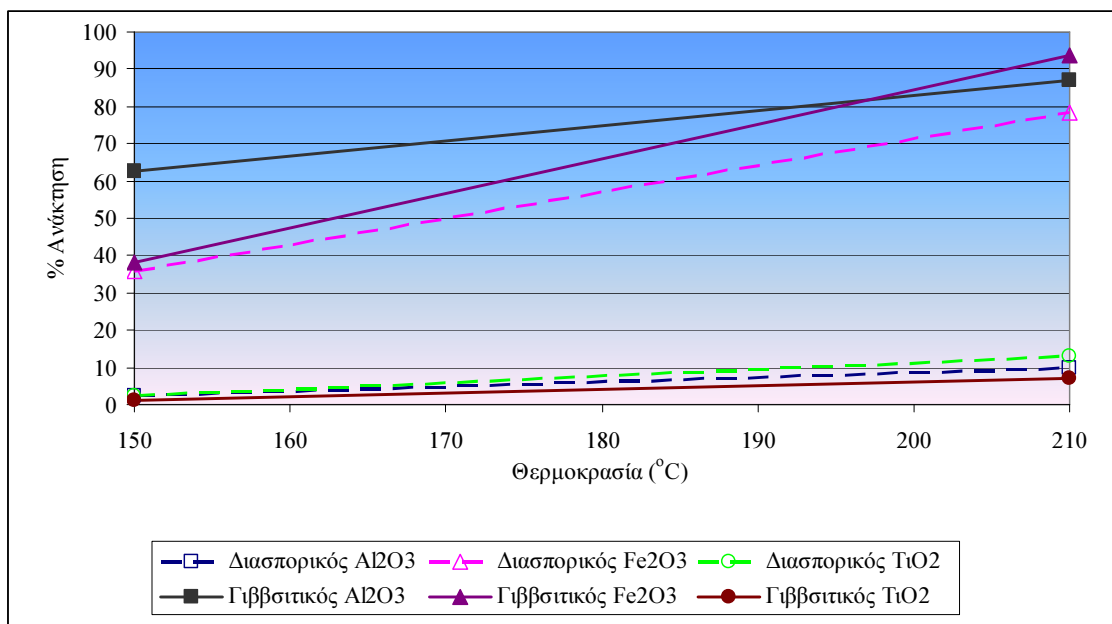
3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση των βωξιτών από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Η εκχύλιση του αλουμινίου από διασπορικό και γιββσιτικό βωξίτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ μελετήθηκε σε συνθήκες θερμοκρασίας 150 και 210 °C και χρόνου παραμονής 24 ωρών. Στον Πίνακα (3.7) που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της επί τοις εκατό ανάκτησης (R%) των Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , μετά το πέρας των πειραμάτων και του σταδίου διαχωρισμού των δύο φάσεων, υγρής και στερεάς.

Πίνακας 3.7. Επί τοις εκατό ανάκτηση οξειδίων των μετάλλων, σε θερμοκρασίες 150 °C και 210 °C για χρόνο παραμονής 24 ώρες

Θερμοκρασία (°C)	Διασπορικός Βωξίτης				Γιββσιτικός Βωξίτης			
	R%							
	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2
150	2,36	35,98	2,43	<1,93	62,66	38,37	1,21	<1,93
210	9,82	78,40	12,92	<1,93	86,89	93,55	7,14	<3,05

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα (3.7), το ιοντικό ρευστό δε διαλυτοποιεί επιλεκτικά το αλουμίνιο, αλλά διαλυτοποιεί επιπλέον, τον σίδηρο, το τιτάνιο και σε πολύ μικρό ποσοστό, το πυρίτιο. Επίσης από τον Πίνακα (3.7), γίνεται αντιληπτό πως ο γιββσιτικός βωξίτης εκχυλίζεται ευκολότερα από τον διασπορικό βωξίτη. Αυτή η διαπίστωση εδραιώνει περισσότερο την άποψη ότι το νερό διευκολύνει την διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου, καθώς στον γιββσιτικό βωξίτη, το αργίλιο βρίσκεται υπό την μορφή $Al(OH)_3$. Στο Σχήμα (3.9) που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επί τοις εκατό ανάκτηση των Al_2O_3 , Fe_2O_3 και TiO_2 , σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα (3.7).



Σχήμα 3.9: Ανάκτηση των Al₂O₃, Fe₂O₃ και TiO₂ από τους δύο τύπους βωξίτη στο [Emim]HSO₄, συναρτήσεως της θερμοκρασίας (χρόνος παραμονής 24 ώρες).

Από το Σχήμα (3.9) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

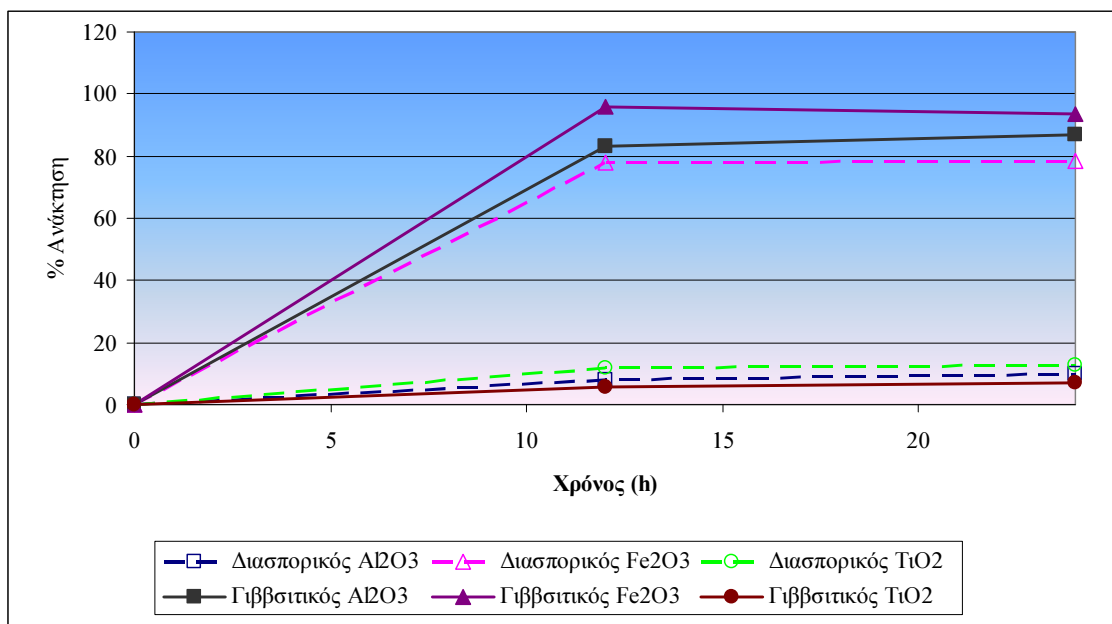
1. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει πάντα την ανάκτηση όλων των συστατικών του βωξίτη, ανεξαρτήτως του τύπου του.
2. Ο γιββσιτικός βωξίτης εκχυλίζεται εν γένει αποδοτικότερα, σε σχέση με τον διασπορικό. Η εκχύλιση του Al₂O₃ επηρεάζεται πάρα πολύ σημαντικά από το είδος του βωξίτη ενώ η επίδραση αυτή, φαίνεται να είναι σημαντικά μικρότερη στην περίπτωση του Fe₂O₃. Εξαιρεση αποτελεί το TiO₂ που φαίνεται να διαλυτοποιείται ευκολότερα στον διασπορικό βωξίτη, αν και τα ποσοστά ανάκτησής του σε κάθε περίπτωση είναι γενικά μικρότερα από περίπου 10%.

3.2.2 Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση των βωξιτών από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Για την μελέτη της επίδρασης του χρόνου στη διάλυση του αλουμινίου από διασπορικό και γιββσιτικό βωξίτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάρκειας 12 και 24 ωρών, υπό θερμοκρασία 210 °C. Στον Πίνακα (3.8) παρουσιάζεται η επί τοις εκατό ανάκτηση των Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ και SiO₂ για τα κινητικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα δύο βωξιτικά μεταλλεύματα. Επίσης, στο Σχήμα (3.10) που ακολουθεί, απεικονίζονται γραφικά, τα δεδομένα του Πίνακα (3.8).

Πίνακας 3.8. Επί τοις εκατό ανάκτηση των οξειδίων των μετάλλων, σε θερμοκρασία 210 °C για χρόνο παραμονής 12 h και 24 h

Χρόνος (h)	Διασπορικός Βωξίτης				Γιββσιτικός Βωξίτης			
	R%							
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
12	8,25	78,16	11,66	<1,93	83,11	96,06	5,76	<3,05
24	9,82	78,40	12,92	<1,93	86,89	93,55	7,14	<3,05



Σχήμα 3.10: Ανάκτηση των Al₂O₃, Fe₂O₃ και TiO₂ από τους δύο τύπους βωξίτη στο [Emim]HSO₄, συναρτήσει του χρόνου παραμονής (θερμοκρασία 210 °C).

Από το Σχήμα (3.10) προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Κινητικά, φαίνεται ότι στους 210 °C η διάλυση όλων των συστατικών του βωξίτη ολοκληρώνεται πρακτικά στις 12 h, ανεξαρτήτως του τύπου του.
2. Οι ανακτήσεις του Fe₂O₃ στους 210 °C είναι πολύ υψηλές και στους δύο τύπους βωξίτη (> 80%).
3. Η ανάκτηση του Al₂O₃ στους 210 °C είναι υψηλή, μόνο στην περίπτωση του γιββσιτικού βωξίτη (≈ 80%).
4. Η ανάκτηση του TiO₂ στους 210 °C είναι πολύ χαμηλή, ανεξαρτήτως του τύπου του βωξίτη (< 12%).
5. Η ανάκτηση του SiO₂ στους 210 °C είναι πάρα πολύ χαμηλή, ανεξαρτήτως του τύπου του βωξίτη (< 3%), όπως φαίνεται στον Πίνακα (3.7).

Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της εκχύλισης των βωξιτών δείχνουν ότι, είναι δυνατό να ανακτηθούν ο σίδηρος και το αλουμίνιο από τους γιββσιτικούς βωξίτες, χωρίς να υπάρχει σημαντική συνδιάλυση τιτανίου και πυριτίου. Αυτό δεν είναι δυνατό να γίνει στην περίπτωση των διασπορικών βωξιτών (σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων αυτής της εργασίας), όπου ο σίδηρος φαίνεται να διαλύεται σχεδόν εκλεκτικά, έναντι του αλουμινίου και των άλλων περιεχομένων μετάλλων.

Τέλος, η εκχύλιση όλων των βωξιτικών τύπων με το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ είναι ένα ανοικτό ερευνητικό πεδίο που απαιτεί εκτεταμένη ερευνητική εργασία, με αντικείμενο την εμπάθυνση στον μηχανισμό διαλυτοποίησης των Al₂O₃ και Fe₂O₃ έτσι ώστε, να βελτιστοποιηθεί η διεργασία της εκχύλισης με το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ και να καταστεί εφικτή και αποδοτική η συνεξαγωγή, τόσο του αλουμινίου όσο και του σιδήρου. Σε μια τέτοια περίπτωση, θα άλλαζε πλήρως ο τρόπος αξιοποίησης των βωξιτών που θα αποτελούσαν πλέον πρώτη ύλη, όχι μόνο για το περιεχόμενο αργίλιο, αλλά και για τον περιεχόμενο σίδηρο.

3.3 Ηλεκτρολυτική ανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

3

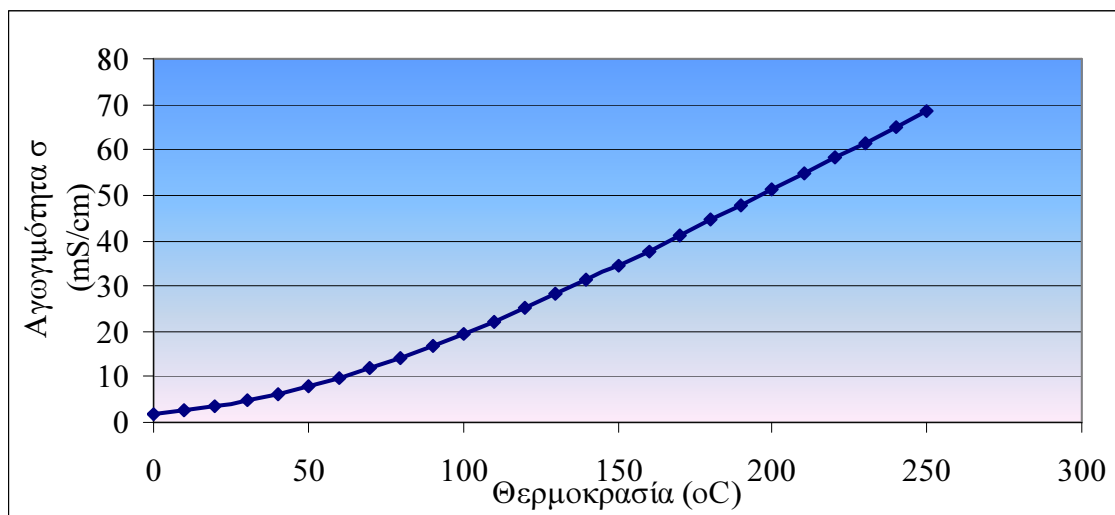
Όπως έχει ήδη τονιστεί στην ΕΙΣΑΓΩΓΗ της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κομβικό σημείο της εργαστηριακής διερεύνησης μίας νέας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου με χρήση ιοντικών ρευστών, αποτελεί η επιτυχής έκβαση της ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το σύστημα *ιοντικό ρευστό / Al₂O₃*. Πρακτικά, η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο, αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για να αποκτήσει η προτεινόμενη μέθοδος ουσιαστικό ενδιαφέρον, πέρα από το στενό ακαδημαϊκό πλαίσιο, προς την κατεύθυνση της βιομηχανικής εφαρμογής.

Μέχρι σήμερα, η ηλεκτροχημεία του συστήματος [Emim]HSO₄ / Al₂O₃ έχει ελάχιστα μελετηθεί, όπως προκύπτει από την αναζήτηση σχετικών επιστημονικών αναφορών που έγινε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα αυτό φαίνεται να έχει μελετηθεί ηλεκτροχημικά, μόνο από την κινέζικη ερευνητική ομάδα με επικεφαλή του Zhang Yi^[25]. Διευκρινίζεται ότι, η μοναδική σχετική ερευνητική εργασία της ομάδας αυτής έχει δημοσιευτεί στην κινέζικη γλώσσα, καθιστώντας εξαιρετικά δύσκολη την κατανόησή της. Ωστόσο, από τα ελάχιστα στοιχεία της εργασίας που δίνονται και στην αγγλική γλώσσα, η ερευνητική αυτή ομάδα, εφαρμόζοντας την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας καταλήγει στο συμπέρασμα ότι, η ηλεκτραπόθεση του αλουμινίου σε ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, είναι δυνατόν να συμβεί και μάλιστα, η διεργασία αυτή ελέγχεται από διάχυση.

Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (ιοντικός αγωγός) αποτελεί βασική παράμετρο για ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, στο Σχήμα (3.10) που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας (σ) του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), όπως υπολογίστηκε με βάση την Εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamman^[30]:

$$\sigma = AT^{1/2} \exp[-B/(T-T_0)] \quad (3.3)$$

Στην Εξίσωση (3.3), A : είναι η παράμετρος που καθορίζει τον αριθμό των φορέων του φορτίου (*charge carriers*), B : είναι η παράμετρος που αναφέρεται στην ενέργεια ενεργοποίησης για την ιοντική αγωγιμότητα και T_0 : είναι η ιδανική θερμοκρασία μετάβασης του ιοντικού ρευστού στην υαλώδη φάση (*ideal glass transition temperature*). Οι τιμές των παραμέτρων αυτών για το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ είναι^[30]: $A = 16 \text{ S K}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$, $B = 916 \text{ K}$ και $T_0 = 129 \text{ K}$.



Σχήμα 3.11: Μεταβολή της αγωγιμότητας του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από το Σχήμα (3.11) καθίσταται φανερό ότι, η αγωγιμότητα του ιοντικού ρευστού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ίδια παρατήρηση προκύπτει, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το ιζώδες το ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Κεφάλαιο 3, Ενότητα 3.1.1), ευνοώντας τα φαινόμενα διάχυσης των ιοντικών φορέων, όπως άλλωστε συμβαίνει με τα ιοντικά ρευστά του τύπου [Emim]⁺ [31]. Ωστόσο, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μελετάται το σύστημα [Emim]HSO₄ / Al₂O₃ στην παρούσα διπλωματική εργασία, η αγωγιμότητα του [Emim]HSO₄ λαμβάνει τιμές της τάξης μερικών mS/cm (Σχήμα 3.11). Οι τιμές αυτές είναι ιδιαίτερα χαμηλές, συγκρινόμενες με εκείνη της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σήμερα για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου, η οποία είναι της τάξης των 2 S/cm [13].

Όταν το Al₂O₃ διαλύεται στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, το αλουμίνιο θεωρείται ότι σχηματίζει σύμπλοκα θειικά ιόντα, όπως ακριβώς συμβαίνει στο υδατικό σύστημα Al³⁺/SO₄²⁻/H₂O. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το σχηματισμό των συμπλόκων αυτών ιόντων, δίνονται από τις Εξισώσεις (2.5) και (2.6). Ουσιαστικά, πρόκειται για τα χημικά είδη Al(SO₄)⁺ και Al(SO₄)₂⁻, εκ των οποίων είναι πιθανότερο να σχηματίζεται κατά κύριο λόγο το δεύτερο, καθώς έχει μεγαλύτερη σταθερά σχηματισμού (*b*₂) και επιτυγχάνει ηλεκτρική ουδετερότητα για το σύστημα. Επομένως, η αντίδραση διάλυσης του Al₂O₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ (Εξίσωση 2.7) μπορεί να αποδοθεί από την Εξίσωση (3.4). Επισημαίνεται ότι, στην Εξίσωση (3.4), τα σχηματιζόμενα μόρια νερού εξατμίζονται, όταν η διεργασία της διάλυσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90 °C.



Από την Εξίσωση (3.4) υπολογίζεται ότι, η ικανότητα διάλυσης του [Emim]HSO₄ είναι 167 g Al₂O₃ / L, ή διαφορετικά, η μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα του διαλύματος του ιοντικού ρευστού σε Al₂O₃ είναι 12,3 % κ. β. Υπενθυμίζεται ότι, η μέγιστη τιμή διαλυμένου Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄ που επιτεύχθηκε πειραματικά στη διπλωματική εργασία (Κεφάλαιο 3, Ενότητα 3.1.4), ήταν 125,65 g / L (T = 210 °C, t = 24 h). Ωστόσο, μολονότι η αύξηση της διάλυσης του Al₂O₃ στο [Emim]HSO₄ είναι επιθυμητή και επιδιώκεται, από τις πειραματικές παρατηρήσεις που έγιναν για το εν λόγω σύστημα προκύπτει ότι, η αύξηση αυτή, οδηγεί σε αύξηση του ιζώδους του συστήματος και συνεπώς, σε μείωση της αγωγιμότητάς του.

Θεωρώντας την χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (3.4), στο σύστημα $[Emim]HSO_4 / Al_2O_3$ είναι δυνατόν να απαντηθούν σε αυτό τα ακόλουθα χημικά είδη: $[Emim]^+$, Al^{3+} , SO_4^{2-} , και OH^- . Το οργανικό κατιόν του ιοντικού ρευστού ($[Emim]^+$), όπως άλλωστε και τα οργανικά κατιόντα των ιοντικών ρευστών γενικά, θεωρείται ιδιαίτερα σταθερό σε αναγωγικές συνθήκες και ως εκ τούτου, δεν αναμένεται να αναχθεί κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος του ιοντικού ρευστού. Ομοίως, το ανιόν SO_4^{2-} παραμένει σταθερό σε οποιεσδήποτε οξειδωτικές συνθήκες, καθώς το άτομο θείου που περιέχει ως κεντρικό, βρίσκεται στην υψηλότερη δυνατή βαθμίδα οξείδωσης (+6). Επομένως, στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι δυνατόν να συμβεί αναγωγή μόνο του κατιόντος Al^{3+} προς το σχηματισμό μεταλλικού αλουμινίου (Εξίσωση 3.5), ενώ στην άνοδο, μόνο οξείδωση του ανιόντος OH^- προς το σχηματισμό αερίου οξυγόνου (Εξίσωση 3.6). Η συνολική αντίδραση του κελιού δίνεται από την Εξίσωση (3.7).



Σύμφωνα με την Εξίσωση (3.7), ο λόγος $Al^{3+}:OH^-$ είναι 1:3, γεγονός που σημαίνει ότι, για κάθε κατιόν αλουμινίου που θα αναχθεί στην κάθοδο του κελιού θα πρέπει να οξειδωθούν τρία ανιόντα υδροξυλίου. Λαμβάνοντας όμως υπόψη τη στοιχειομετρία της αντίδρασης της διαλυτοποίησης του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό (Εξίσωση 3.4), γίνεται αντιληπτό ότι, η αναλογία $Al^{3+}:OH^-$ στο διάλυμα του ιοντικού ρευστού είναι 1:1. Πρακτικά λοιπόν, κατά την ηλεκτρόλυση του διαλύματος του ιοντικού ρευστού, είναι μάλλον αδύνατη η πλήρης αναγωγή του εν διαλύσει αλουμινίου.

Κατά τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης του διαλύματος του Al_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ που έγινε στην παρούσα διπλωματική εργασία, εφαρμόστηκε στα ηλεκτρόδια του κελιού ρεύμα σταδιακά αυξανόμενης τάσης από την εξωτερική πηγή ρεύματος, μέχρι να ληφθεί κάποια ένδειξη ρεύματος στο συνολικό κύκλωμα. Οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι οι εξής:

- (1) Μέχρι την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 15 V από την εξωτερική πηγή στα ηλεκτρόδια του κελιού, δεν παρατηρήθηκε ροή ρεύματος στο ηλεκτρικό κύκλωμα του κελιού.
- (2) Η πρώτη ένδειξη ρεύματος που παρατηρήθηκε στο κύκλωμα του κελιού, ήταν κατά την εφαρμογή τάσης 15,5 V. Η ένταση του ρεύματος, υπό αυτή την τιμή τάσης, ήταν 0,06 mA.
- (3) Κατά την εφαρμογή της μέγιστης επιτρεπτής τάσης από την εξωτερική πηγή ρεύματος, η οποία ήταν 32 V, παρατηρήθηκε ρεύμα έντασης 1,83 mA στο εξωτερικό κύκλωμα του ηλεκτρολυτικού κελιού.
- (4) Υπό αυτήν την ένταση ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί, μετά το πέρας 22 ωρών, δεν παρατηρήθηκε μακροσκοπικά απόθεση μεταλλικού αλουμινίου.

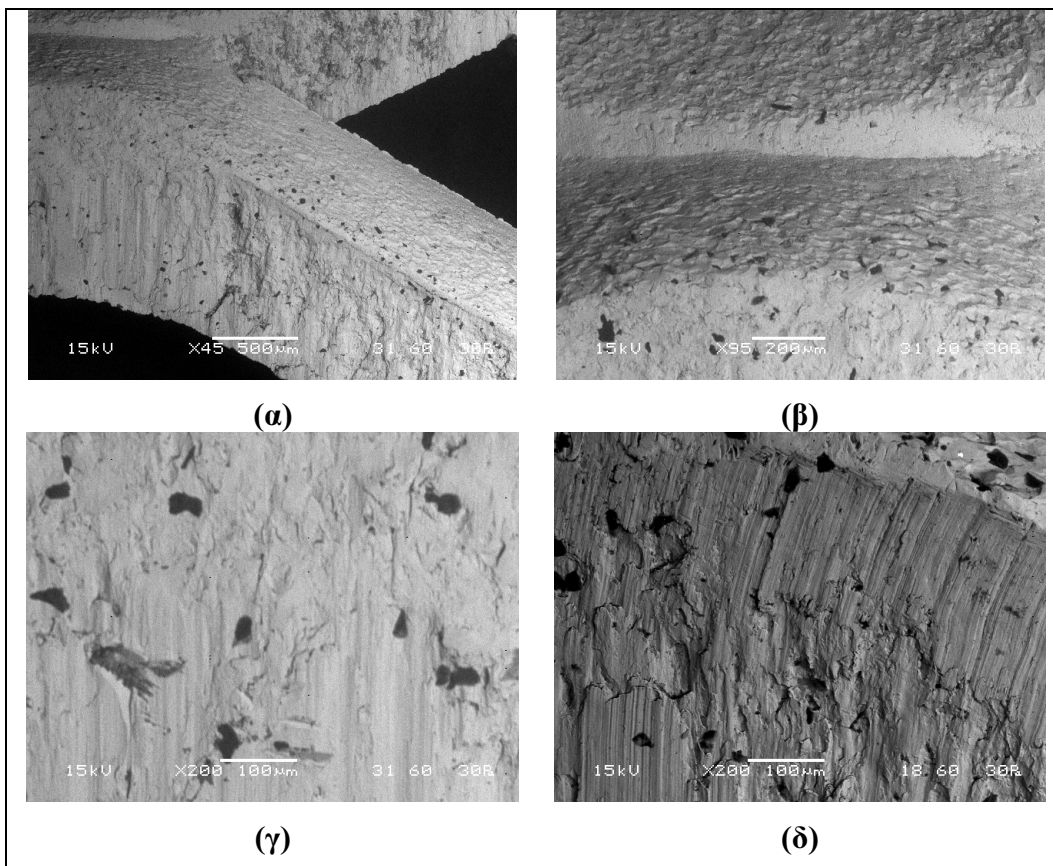
Με βάση τη χημική ανάλυση του διαλύματος του ιοντικού ρευστού που έγινε πριν από την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση Al σε αυτό ήταν 37,8 g/L. Δεδομένου ότι, ο όγκος του ιοντικού ρευστού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 70 mL, η ποσότητα του εν διαλύσει αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό ήταν 2,65 g. Για να αναχθεί η ποσότητα αυτή, υπό μια τόσο χαμηλή ένταση ρεύματος, θα έπρεπε η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης να ήταν 4300 ώρες περίπου, όπως υπολογίστηκε από τη γενικευμένη μαθηματική έκφραση των Νόμων του Faraday για την ηλεκτρόλυση (Εξίσωση 3.8).

$$q = \int_0^t It = nF \frac{\Delta m}{M} \quad (3.8)$$

όπου, q : το ηλεκτρικό φορτίο του κυκλώματος, I : η ένταση ρεύματος του κελιού, t : η χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, z : ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν ή μόριο της ηλεκτρενεργής ουσίας, F : η σταθερά Faraday, m : η μάζα που ανακτάται ή οξειδώνεται στο ηλεκτρόδιο και M : το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας που αντιδρά στο ηλεκτρόδιο.

Καθώς η διάρκεια του πειράματος ηλεκτρόλυσης ήταν 22 ώρες, η μέγιστη ποσότητα αλουμινίου που θα μπορούσε να αποτεθεί στην κάθοδο του κελιού σε αυτό το χρονικό διάστημα και θεωρώντας 100% απόδοση ρεύματος της διεργασίας, ήταν 13,5 mg, σύμφωνα με την Εξίσωση (3.8). Αντιλαμβάνεται λοιπόν κανείς ότι, η ποσότητα του ανακτημένου μετάλλου ήταν εξαιρετικά μικρή για να είναι ορατή μακροσκοπικά.

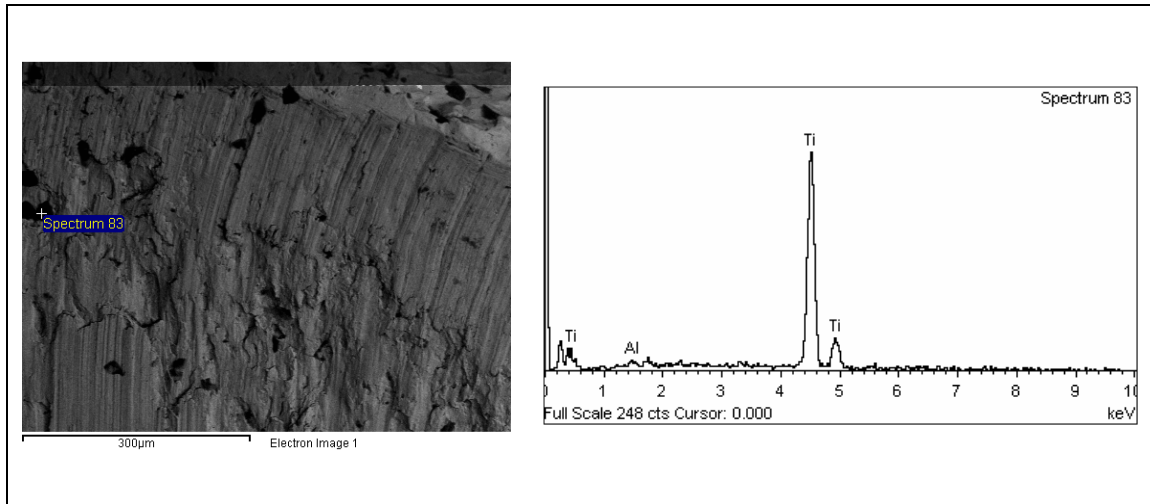
Αλλά και η εξέταση της καθόδου του ηλεκτρολυτικού κελιού με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, δεν επέτρεψε να διαπιστωθεί απόθεση μεταλλικού αλουμινίου με βεβαιότητα. Από τις φωτογραφίες που ελήφθησαν κατά την εξέταση αυτή (Εικόνα 3.1 α – δ) δε διαπιστώνεται κάποιο εύρημα που θα μπορούσε να αποδοθεί σε απόθεση μετάλλου.



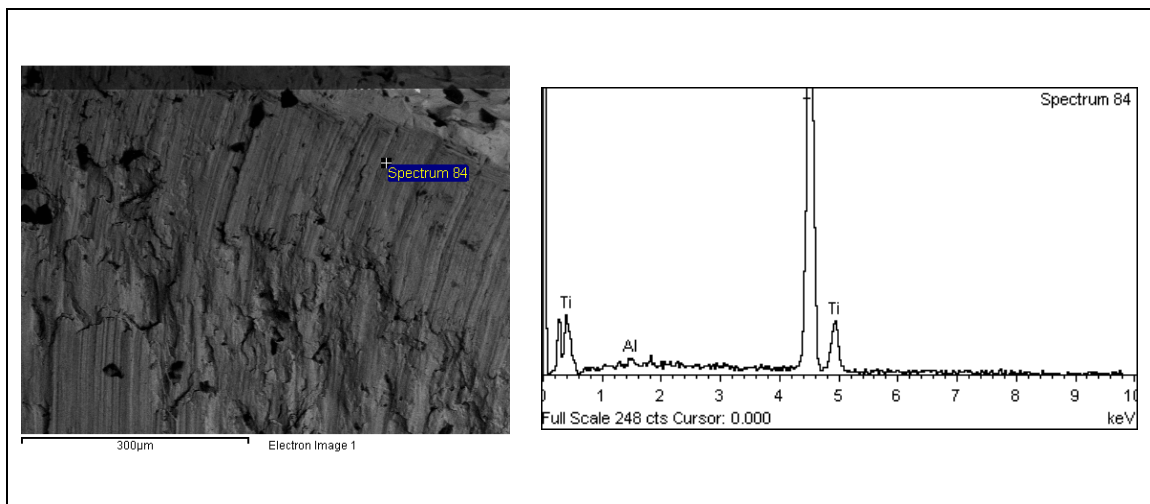
Εικόνα 3.1: Φωτογραφίες της καθόδου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με μεγέθυνση (α) x 95 και (β)-(δ) x 200.

Ωστόσο, η μικροανάλυση της καθόδου σε επιλεγμένα σημεία που παρουσιάζεται στην Εικόνα (3.2), επιτρέπει τον ισχυρισμό της πιθανής απόθεσης αλουμινίου στην κάθοδο. Κατά τη μικροανάλυση στα σημεία της καθόδου που σημειώνονται στις Εικόνες (3.2 (α)) και (3.2(β)), εμφανίζονται, εκτός από τις κορυφές του τιτανίου από το οποίο αποτελείται η κάθοδος και κάποιες άλλες κορυφές που φαίνεται ότι μπορούν να αποδοθούν στο

αλουμίνιο. Πρακτικά, η περιεκτικότητα αλουμινίου στα συγκεκριμένα σημεία είναι πολύ μικρή (0,5% κ.β.), σε σύγκριση με το τιτάριο. Παρ' όλα αυτά, το γεγονός ότι ανιχνεύτηκε αλουμίνιο, αποτελεί μια θετική ένδειξη για τα αποτελέσματα της ηλεκτρόλυσης.



(α)



(β)

Εικόνα 3.2. Μικροανάλυση (EDS) σε επιλεγμένα σημεία της καθόδου.

Από το προκαταρκτικό πείραμα της ηλεκτρόλυσης του διαλύματος του ιοντικού ρευστού που έγινε στην παρούσα διπλωματική εργασία, διαπιστώνεται αρχικά, η δυσκολία της εφαρμογής της μεθόδου για την ανάκτηση του αλουμινίου. Βέβαια, η διαπίστωση της διέλευσης ρεύματος στο ηλεκτρικό κύκλωμα του κελιού εφ' ενός και η ένδειξη πιθανής καθοδικής απόθεσης αλουμινίου εφ' εταίρου, οδηγούν στα ακόλουθα ενθαρρυντικά για την εφαρμογή της μεθόδου, συμπεράσματα:

1. Η ηλεκτραπόθεση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ είναι δυνατόν να λάβει χώρα, υπό την εφαρμογή ρεύματος υψηλής τάσης στο κελί, έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι απαραίτητες αναγωγικές συνθήκες στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.
2. Ίσως είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός ιοντικού αγωγού στο διάλυμα του ιοντικού ρευστού, τέτοιου ώστε να αυξήσει ουσιαστικά την αγωγιμότητα του διαλύματος και να προάγει τη διεξαγωγή ανοδικών δράσεων, ευνοώντας την καθοδική απόθεση του αλουμινίου.

Συμπεράσματα

Με το παρόν Κεφάλαιο, ολοκληρώνεται η παρούσα διπλωματική εργασία, στην οποία διερευνήθηκε μία νέα μέθοδος παραγωγής αλουμινίου, βασισμένη στα ιοντικά ρευστά, και συγκεκριμένα στο [Emim]HSO₄.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα αυτή είναι τα ακόλουθα:

1. Το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ μπορεί να αποτελέσει έναν εναλλακτικό και αποτελεσματικό διαλύτη για την εκχύλιση διαφόρων φάσεων αλουμινίου. Συγκεκριμένα:
 - (α) Η άνυδρη αλουμίνα μπορεί να διαλυθεί στο καθαρό ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, δημιουργώντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης 30,66 g/L στους 210 °C και 96 h.
 - (β) Η διάλυση της άνυδρης αλουμίνας επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και μάλιστα, φαίνεται να ενισχύεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 180 °C, γεγονός που αποδίδεται στην σημαντική μείωση του ιξώδους του ιοντικού ρευστού με την αύξηση της θερμοκρασίας.
 - (γ) Η προσθήκη νερού στο σύστημα [Emim]HSO₄ / Al₂O₃ επηρεάζει σημαντικά την ικανότητα διάλυσης της άνυδρης αλουμίνας επειδή:
 - μειώνει το ιξώδες της υγρής φάσης,
 - υδροξυλιώνει την επιφάνεια των κόκκων της άνυδρης αλουμίνας,
 - ενεργοποιεί τους μηχανισμούς διάλυσης μέσω της δράσης των πρωτονίων που απελευθερώνονται από τη διάσταση του HSO₄⁻ και
 - ενεργοποιεί το μηχανισμό διάλυσης μέσω της συμπλοκοποίησης του αλουμινίου με τις θευκές ρίζες.
 - (δ) Η άνυδρη αλουμίνα διαλύεται ουσιαστικά ευκολότερα, σε σχέση με την άνυδρη, στο καθαρό ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, επειδή διαθέτει πλήρως υδροξυλιωμένη επιφάνεια, γεγονός που διευκολύνει τη δράση των μηχανισμών διάλυσης, μέσω της δράσης των πρωτονίων του HSO₄⁻ και της συμπλοκοποίησης του αλουμινίου με τις θευκές ρίζες. Στους 210 °C και 24 h, η άνυδρη αλουμίνα διαλύθηκε στο καθαρό ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, δημιουργώντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης 125,65 g Al₂O₃/L.
 - (ε) Ο γιββιτικός βωξίτης εκχυλίζεται εν γένει αποδοτικότερα, σε σχέση με τον διασπορικό. Η εκχύλιση της Al₂O₃ επηρεάζεται πάρα πολύ σημαντικά, από το είδος του βωξίτη (10% στο διασπορικό, έναντι 87% στο γιββιτικό, στους 210 °C και 24 h), ενώ η επίδραση αυτή φαίνεται να είναι ουσιαστικά μικρότερη, στην περίπτωση του Fe₂O₃ (78% στο διασπορικό έναντι 94% στο γιββιτικό, στους 210 °C και 24 h).

- h). Η διάλυση Fe και Al από τους βωξίτες δεν συνοδεύεται από σημαντική συνδιάλυση τιτανίου και πυριτίου.
2. Η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το διάλυμα $[Emim]HSO_4/Al_2O_3$ είναι μια διεργασία, η οποία αντιμετωπίζει σημαντικές δυσκολίες που οφείλονται πρωτίστως, στην χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος και δευτερευόντως, στη χημεία του. Τα αποτελέσματα της εργασίας δεν ήταν αποθαρρυντικά, αλλά χρειάζεται πολύ ερευνητική προσπάθεια ώστε να κατανοηθεί και να ελεγχθεί η διεργασία αυτή.
 3. Η χρήση του ιοντικού ρευστού $[Emim]HSO_4$ ως διαλύτη των διαφόρων φάσεων του αλουμινίου (βωξίτης, ένυδρη και άνυδρη αλουμίνα) και ως ηλεκτρολύτη για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου, μπορεί να αποτελέσει τη βάση για τη μελλοντική ανάπτυξη μιας εναλλακτικής μεθόδου πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου που να είναι απλούστερη, περιβαλλοντικά φιλικότερη και εξεργειακά αποδοτικότερη, αξιοποιώντας τους βωξίτες, όχι μόνο για το περιεχόμενο σε αυτούς αργίλιο, αλλά και για τον περιεχόμενο σίδηρο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium> (12/06/2012).
- [2] Αναστασία Μανουσάκη-Ορφανουδάκη (2005). «Ορυκτολογία Συστηματική – Οπτική», Εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείου, σελ. 53-54, 81, 116, 100, 103.
- [3] Ειρήνη Παπαδημητρίου (2010). «Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βιομηχανίας μετάλλου με τη χρήση ζεολίθων», Διπλωματική Εργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., σελ. 32.
- [4] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CF%89%CE%BE%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82> (12/06/2012).
- [5] http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d2d23d9_gr (12/06/2012).
- [6] Στεφανίδου Ευανθία (2006). «Ηλεκτροχημική διαλυτότητα των τετηγμένων αλάτων του Νεοδυμίου», Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, σελ. 262.
- [7] <http://peter-entner.com/E/Theory/PrincHH/PrincHH.aspx> (12/06/2012).
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Hall%E2%80%93Hall%E2%80%93Hoult_process (12/06/2012).
- [9] EUROPEAN COMMISSION (2001). «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) reference document on best available techniques in the non ferrous metals industries», Κεφ. 4, σελ. 284.
- [10] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff & C. Feldmann (2011). «Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis?». *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Publishing, Vol. 50, pp. 11050 – 11060.
- [11] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons Ed., Vol. 26: Ionic Liquids, pp. 836.
- [12] ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willey-VCH Ed., Vol. 19: Ionic liquids, pp. 548.
- [13] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley & K. S. Ryder (2011). «Processing of metals oxides using ionic liquids», *Green Chemistry* Vol. 13, pp 471-481.
- [14] D. Rooney, J. Jacquemin & R. Gardas (2009). «Thermophysical Properties of Ionic Liquids», *Topics in Current Chemistry*, Springer Publisher, Vol. 290, pp. 186
- [15] A. P. Abbott & K. J. McKenzie (2006). «Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals», *Physical Chemistry Chemical Physics*, RCS Publishing, Vol. 8, pp. 4265–4279.
- [16] P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo & C. A. M. Afonso (2007). «Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations», *Chemistry European Journal*, Vol. 13, pp. 8479-8488.
- [17] J.-M. Leveque, J. Estager, M. Draye, G. Cravotto, L. Boffa & W. Bonrath (2007). «Synthesis of Ionic Liquids Using Non Conventional Activation Methods: An Overview», *Monatshefte fur Chemie*, Springer-Verlag, Vol. 138, pp. 1103–1113.

- [18] B. Clare, A. Sirwardana & D. R. MacFarlane (2009). «Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids», Springer Publisher, σελίδα 17-18
- [19] C. Austen Angell (2007). «Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications» *Acc. Chem. Res.*, Vol. 40, No 11, pp. 1228–1236.
- [20] C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li, & S. Dai (2010). «Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids» *Angewandte Chemie* Vol. 122 pp 6114 – 6117
- [21] G. Tian, J. Li & Y. Hua (2010) «Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals» *Trans. Nonferrous Met. Society*, Vol. 20, pp. 513-520.
- [22] J. Luczak, M. Joskowska & J. Hupka (2008). «Imidazolium ionic liquids in mineral processing» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 42, pp. 223-236.
- [23] J.A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey & G.A. Lawrence (2007). «Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquid in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores», *Hydrometallurgy*, Vol. 88, pp. 109-120.
- [24] G. Yue, X. Lu, Y. Zhu, H. Wang, X. Zhang & S. Zhang (2008). «Conductivities of AlCl₃/ ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium», *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol. 8, No 4, pp. 814-819.
- [25] J.-H. Ma, Y.-P. Li, H.-Q. Li. & Y. Zhang (2007) «Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate and its application in the electrolysis of aluminium», *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol 7, pp. 1083-1088.
- [26] T.g Dong, Y. Hua, Q. Zhang & D. Zhou (2009) «Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid», *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 33-38.
- [27] L. E. Ficke (2010). «Thermodynamic properties of imidazolium and phosphonium based ionic liquid mixtures with water or carbon dioxide», *Umi Dissertation Publishing*, pp. 86.
- [28] R. C. Mackenzie (1970) «Differential thermal analysis», *Academic Press. London and New York*, pp. 279-284.
- [29] Α. Παπαϊωάννου (1993) «Μηχανική των ρευστών», Εκδόσεις ΚΟΡΑΛΙ, Τόμος 1, σελ. 22-30.
- [30] S. Dai, Y. S. Shin, L. M. Toth & C. E. Barnes (1997). «Comparative uv-vis studies of uranyl chloride complex in two basic ambient-temperature», *Inorg Chem.*, Vol. 36, No 21, pp. 4900-4902.
- [31] W. Orihara, H. Kosukegawa & H. Ohno (2006). «Proton-conducting ionic liquids based upon multivalent anions and alkylimidazolium cations», *Chem Commun (Camb)*, Vol. 34, pp. 3637-3639.