

Ηλεκτροχημική Αναγωγή Σε Στερεά Κατάσταση Οξειδίων Του Σιδήρου Από Κατάλοιπα Βωξίτη

Κούτσουπα Σεβαστή^{1*}, Κουταλίδη Σταυρούλα¹, Ευθύμιος Μπαλωμένος¹, Ευάγγελος Μπούρμπος¹, Πάνιας Δημήτριος¹

¹Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου, Αθήνα, Ελλάδα

*sevasti_k@hotmail.com

Περίληψη

Η παραγωγή πρωτόχυτου σιδήρου βασίζεται στην ανθρακοθερμική αναγωγή των μεταλλευμάτων του σε θερμοκρασίες άνω των 1400°C, παράγοντας μεγάλες ποσότητες καυσαερίων τα οποία περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Στα πλαίσια της μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) κατά την παραγωγή του πρωτόχυτου σιδήρου, αναπτύσσεται η τεχνολογία ηλεκτρολυτικής διάσπασης των οξειδίων του σιδήρου του σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε αλκαλικό περιβάλλον, παράγοντας μεταλλικό σίδηρο και αέριο οξυγόνο. Στην παρούσα εργασία σαν πηγή οξειδίων του σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν τα κατάλοιπα βωξίτη τα οποία αποτελούν παραπροϊόν της βιομηχανίας της αλουμίνιας. Επιλέχθηκαν λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους (45,35%) σε οξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃) αλλά και λόγω της άμεσης ανάγκης για αξιοποίηση τους. Προκειμένου να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτρόλυσης μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως η τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος, η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα το πείραμα, η υδροδυναμική του συστήματος, η πυκνότητα του πολφού καθώς και η επίδραση του υλικού της καθόδου. Ακολούθησε μελέτη βελτιστοποίησης των πειραματικών συνθηκών η οποία και οδήγησε σε απόδοση ρεύματος της τάξεως του 70%.

Λέξεις-Κλειδιά:

Αλκαλική ηλεκτρόλυση, βωξιτικά κατάλοιπα, παραγωγή σιδήρου

1. Εισαγωγή

Σήμερα, η παραγωγή σιδήρου βασίζεται σε μια διεργασία που περιλαμβάνει ανθρακοχημικές αναγωγές οξειδίων σιδήρου σε κάμινο τήξης σε θερμοκρασίες άνω των 1400°C συνοδευόμενη από εκπομπές CO₂ και υψηλής ενεργειακή κατανάλωση. Μέσω της συνεχούς ανάπτυξης και εφαρμογής των τεχνολογιών, η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα έχει βελτιώσει τις ενεργειακές της αποδόσεις και έχει μειώσει την κατανάλωση ενέργειας κατά περίπου 60% από τα προηγούμενα 50-60 χρόνια[1]. Στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος ULCOS (Ultra-Low CarbondiOxide in Steelmaking) αναπτύχθηκε μια εναλλακτική διεργασία για την παραγωγή σιδήρου στην οποία τα οξείδια του σιδήρου που περιέχονται στο σιδηρομετάλλευμα μπορούν να αναχθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες εντός αλκαλικού περιβάλλοντος. Αυτή η μέθοδος έχει αποδειχθεί να έχει υψηλή ενεργειακή απόδοση (80-95%) [2] [3] [4] [5].

Βασισμένη στις παραπάνω μελέτες, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση των Καταλοίπων Βωξίτη που προκύπτουν από την βιομηχανία της αλουμίνιας. Η συγκεκριμένη μελέτη γίνεται στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος SIDERWIN [5], το οποίο στοχεύει στην παραγωγή σιδήρου από πηγές με χαμηλά ποσοστά σιδήρου, οι οποίες δεν είναι συμβατές ως πρώτες ύλες για τις κλασσικές μεθόδους παραγωγής σιδήρου.

Τα Βωξιτικά Κατάλοιπα παράγονται μέσω της διεργασίας Bayer, για την αλκαλική εκχύλιση του βωξίτη. Ο βωξίτης, αναλόγως την περιοχή προέλευσής του, περιέχει 40-60% οξείδια του αλουμινίου και ένα μίγμα οξειδίων σιδήρου, πυριτίου και τιτανίου. Όταν εκχυλίζεται με την καυστική σόδα, τα περιεχόμενα

υδροξείδια του αλουμινίου υπόκειται διάλυση και το 50% της πρώτης ύλης «μεταφέρεται» στην υγρή φάση. Το παραπροϊόν αυτής της διεργασίας αποτελεί τα Βωξιτικά Κατάλοιπα, τα οποία συχνά αναφέρονται με τον όρο «ερυθρά ιλύς» λόγω του έντονου κόκκινου χρώματος της. Ο μεγάλος όγκος παραγωγής των Βωξιτικών Καταλοίπων, περίπου 1-2,5 τόνοι ερυθράς ιλύος για κάθε 1 τόνο παραγόμενης αλουμίνας., και η αλκαλικότητα τους χρήζουν απαραίτητη την αξιοποίηση τους [6] [7]. Αξίζει να αναφερθεί ότι αποτελούνται από οξείδια του σιδήρου (30-45% κ.β.), αλουμινίου (15-25%), πυριτίου, ασβεστίου, τιτανίου και νατρίου αλλά και σε μικρότερες συγκεντρώσεις στοιχεία που θεωρούνται κρίσιμα στην εποχή μας όπως σπάνιες γαίες (REES) [6]. Η ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων από τα Κατάλοιπα Βωξίτη δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα στην βιομηχανία αλλά αρκετές διεργασίες έχουν προταθεί.

2. Πειραματική Διαδικασία

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης διεξήχθησαν σε ένα αυτοσχέδιο ηλεκτρολυτικό κελί μικρής κλίμακας το οποίο αποτελείται από ένα ποτήρι ζέσεως (beaker) των 250 ml, δύο ανόδους, μία κάθοδο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δύο ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι ήταν ηλεκτρόδια νικελίου (100X10X2 σε mm) ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα V2A (110X10X1 σε mm). Η επιλογή του ανοξείδωτου χάλυβα έγινε λόγω της παθητικοποίησης του στα αλκαλικά διαλύματα. Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο $\text{Hg} | \text{HgO} | \text{NaOH} (1\text{M})$ (RE-61AP, ALS).

Τα Κατάλοιπα Βωξίτη παραχωρήθηκαν από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Τα δείγματα της πρώτης ύλης χαρακτηρίστηκαν μέσω της μεθόδου της σύντηξης, συγκεκριμένη ποσότητα βωξιτικών καταλοίπων παρέμεινε στους 1000°C για μια ώρα με ένα μίγμα $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{KNO}_3$. Ακολούθησε διάλυση σε διάλυμα 6.5 % HNO_3 και χημική ανάλυση μέσω της μεθόδου ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS).

Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη αποτελείται από 50% διάλυμα NaOH στο οποίο προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα βωξιτικών καταλοίπων ώστε η πυκνότητα του πολφού να είναι 10% κ.β. Η επιφάνεια της καθόδου που είναι βυθισμένη στο διάλυμα είναι 8 cm². Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με ποτενσιοστάτη (2461 Series, Keithley) μέσω του οποίου επιβάλλεται ρεύμα σταθερής έντασης. Μετά το πέρας κάθε πειράματος γαλβανοστατικής πόλωσης το ηλεκτρόδιο εκπλένεται και στη συνέχεια τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 100°C για 24ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η φυσικά προσροφημένη υγρασία. Η απόθεση απομακρύνεται μηχανικά από το ηλεκτρόδιο, εκπλένεται και διηθείται με τη χρήση ηθμών κυτταρίνης. Κατόπιν τοποθετείται εκ νέου στο πυριαντήριο στους 100°C και μετά την ξήρανσή της λειοτριβείται σε ιγδίο αχάτου για να πραγματοποιηθεί ποσοτικός προσδιορισμός του μεταλλικού σιδήρου. Από τη διαφορά μάζας του καθοδικού ηλεκτροδίου, πριν και μετά από κάθε πείραμα, και με τη χρήση του νόμου του Faraday υπολογίζεται η απόδοση ρεύματος της διεργασίας.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, ο μηχανισμός της αναγωγής του αιματίτη προς σχηματισμό μεταλλικού σιδήρου πάνω στο καθοδικό ηλεκτρόδιο έχει σαν ενδιάμεσο προϊόν τον μαγνητίτη. Συνεπώς η απόθεση είναι πιθανό να μην αποτελείται μόνο από μεταλλικό σίδηρο. Στη περίπτωση αυτή η μάζα της απόθεσης και κατ' επέκταση και η απόδοση είναι υπερεκτιμημένη. Ο καθορισμός του ποσοστού των διαφόρων φάσεων της απόθεσης έγινε με τη βοήθεια αναλυτικής μεθόδου. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην εκλεκτική διάλυση του μεταλλικού σιδήρου από διάλυμα βρωμίου 2% σε αιθανόλη, όταν ο μεταλλικός σίδηρος βρίσκεται σε μίγματα με τα οξείδια του. Σύμφωνα με τη πορεία της μεθόδου σε κωνική φιάλη των 250 ml μεταφέρονται 0,2 g σκόνης δείγματος (απόθεσης) και στην ποσότητα αυτή προστίθενται 100 ml διαλύματος βρωμίου (ACROS ORGANICS) 2% σε αιθανόλη (EMSURE). Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 90 λεπτά και στη συνέχεια διηθείται με χρήση φίλτρου glass fiber διαμέτρου 47mm. Το προκύπτον διάλυμα ογκομετρείται σε φιάλη των 500ml με απιονισμένο νερό[7]. Τέλος, το διάλυμα αραιώνεται και μετράτε στην ατομική απορρόφηση με φλόγα (AAS).

3. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 και δείχνουν ότι το κύριο περιεχόμενο των καταλοίπων βωξίτη είναι τα οξείδια του σιδήρου (Fe_2O_3) με ποσοστό 44,77%. Συνεπώς τα κατάλοιπα βωξίτη αποτελούν εν δυνάμει πρώτη ύλη για την παραγωγή σιδήρου.

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων ηλεκτρόλυσης μελετώντας ως παράγοντες: την ένταση του επιβαλλόμενου ρεύματος και την θερμοκρασία του πολφού. Σταθερές παράμετρος αποτελούν η πυκνότητα του πολφού 10 κ.β%, η σύσταση του ηλεκτρολύτη 50 κ.β% NaOH και ο ρυθμός ανάδευσης 500 RPM.

Αρχικά μελετήθηκε το επιβαλλόμενο ρεύμα (0,05 A, 0,125 A, 0,25 A, 0,5 A, 0,75A και 1A) σε θερμοκρασία 110°C. Η μεταβολή των καθοδικών δυναμικών σε σχέση με τον χρόνο φαίνεται στην Εικόνα 1. Όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση των επιβαλλόμενων ρευμάτων οδήγησε σε πιο αναγωγικές συνθήκες στην περιοχή της καθόδου. Οι αντίστοιχες αποδόσεις ρεύματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 2. Η αναλυτική μέθοδος για την ποσοτικοποίηση του μεταλλικού σιδήρου έδειξε ότι οι αποθέσεις περιέχουν 89-91% μεταλλικό σίδηρο και οι αντίστοιχες αποδόσεις έχουν διορθωθεί αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η υψηλότερη απόδοση (48,84%) με βάση τον νόμο του Faraday επιτυγχάνεται στα χαμηλότερα ρεύματα δηλαδή 0,05 A και 0,125 A όπου το καθοδικό δυναμικό βρίσκεται στην περιοχή -1,2 V έως -1,3V.

Η επόμενη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η θερμοκρασία του πολφού (70, 90, 110, 120, 130, 135 °C) με επιβαλλόμενο ρεύμα 0,125 A καθώς στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος. Η μεταβολή των καθοδικών δυναμικών σε σχέση με τον χρόνο παρουσιάζεται στην Εικόνα 3 ενώ οι αντίστοιχες αποδόσεις ρεύματος στην Εικόνα 4. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε υψηλότερες αποδόσεις ρεύματος επιτυγχάνοντας απόδοση 71,58% στους 130°C. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (135°C) υπήρξε μείωση της απόδοσης, πιθανόν επειδή η θερμοκρασία πλησίασε το σημείο βρασμού του διαλύματος 50 κ.β.% NaOH το οποίο είναι 140°C.

4. Συμπεράσματα

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάκτηση μεταλλικού σιδήρου από τα Κατάλοιπα Βωξίτη μέσω ηλεκτρόλυσης σε χαμηλή θερμοκρασία και έντονα αλκαλικό διάλυμα. Διεξήχθη μελέτη μέσω γαλβανοστατικών πειραμάτων των εξής παραμέτρων: επιβαλλόμενο ρεύμα και θερμοκρασία πολφού. Η ενεργειακή απόδοση που επιτευχθεί με επιβαλλόμενο ρεύμα 0,125 A και θερμοκρασία 130°C ήταν 71,58%. Επιπλέον η απόθεση αποτελείται από μεγάλα ποσοστά καθαρότητας (89-91%) σε μεταλλικό σίδηρο. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι τα κατάλοιπα βωξίτη θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη παραγωγής σιδήρου μέσω ηλεκτρόλυσης.

5. Ευχαριστίες

Η έρευνα που οδήγησε σε αυτά τα αποτελέσματα έχει χρηματοδοτηθεί από το έργο H2020 SIDERWIN της Ευρωπαϊκής Ένωσης στο πλαίσιο της συμφωνίας επιχορήγησης αριθ. 768788.

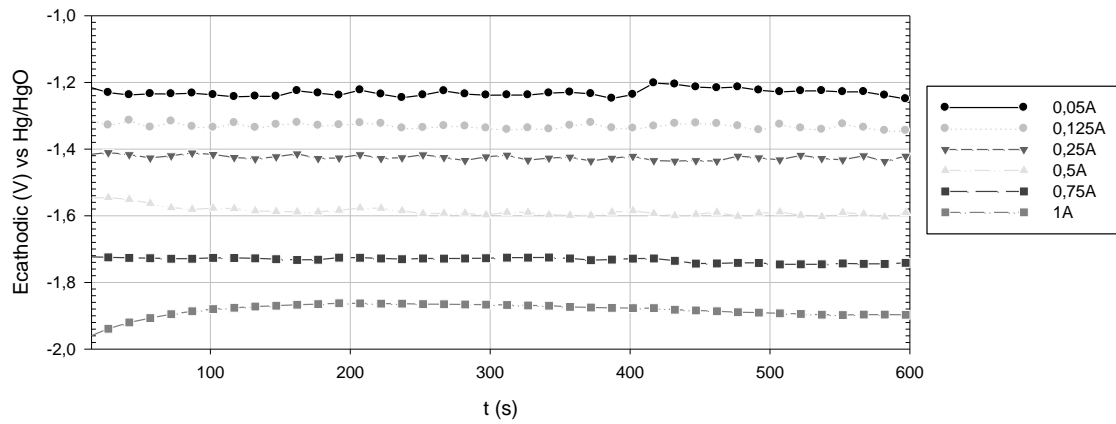
6. Βιβλιογραφία

- [1] J. G. Mathieson, S. Jahanshahi και H. Reimink, «Low emission Steel-Making,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, pp. 185-190, June 2016.
- [2] A. Allanore, J. Feng, H. Lavelaine και K. Ogleb, «The Adsorption of Hematite Particles on Steel in Strongly,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. E24-E30, January 2010.
- [3] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat και F. Lapiqueb, «Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore,» *Journal of The Electrochemical Society*, pp. E125-E129, 2008.
- [4] V. Feynerol, H. Lavelaine, P. Marlier, M. Pons και F. Lapique, «Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature,» *Journal of Applied Electrochemistry*, July 2017.
- [5] B. Yuan και G. Haarberg, «Electrowinning of Iron in Aqueous Alkaline Solution Using Rotating Disk Electrode,» *La Revue de Metallurgie*, October 2009.
- [6] «Siderwin-Development of new methodologies for Industrial CO₂-free steel production by electroWinning,» TECNALIA, 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.siderwin-spire.eu/>.
- [7] E. Balomenos, P. Davris, Y. Pontikes και D. Panias, «Mud2Metal: Lessons Learned on the Path for Complete Utilization of Bauxite Residue Through Industrial Symbiosis,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016.
- [8] K. Evans, «The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016.
- [9] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans και T. V. Gerven, «Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals,» *Sustainable metallurgy*, 2016.
- [10] European Aluminium (EA), «Bauxite Residue Management: Best Practice,» 2015.
- [11] C. Cardenia, E. Balomenos και D. Panias, «Iron Recovery from Bauxite Residue Through Reductive Roasting,» *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018.
- [12] B. SANT και T. PRASAD, «Determination of metallic iron, iron(II) oxide, and iron(III),» *Pergamon Press*, 1968.
- [13] R. Pielke Jr, T. Wigley και C. Green, «Dangerous assumptions,» *Nature*, 2008.
- [14] T. Norgate, N. Haque, M. Somerville και S. Jahanshahi, «Biomass as a Source of Renewable Carbon for Iron and Steelmaking,» *ISIJ International*, 2012.
- [15] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, «Σχέδιο δράσης για μια ανταγωνιστική και βιώσιμη χαλυβουργία στην Ευρώπη,» Στρασβούργο, 2013.
- [16] Φραγκίσκος Μ., *Παραγωγή στερεού αποθέσιμου συσσωματος από πολφό ερυθράς ιλύς*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 2004.

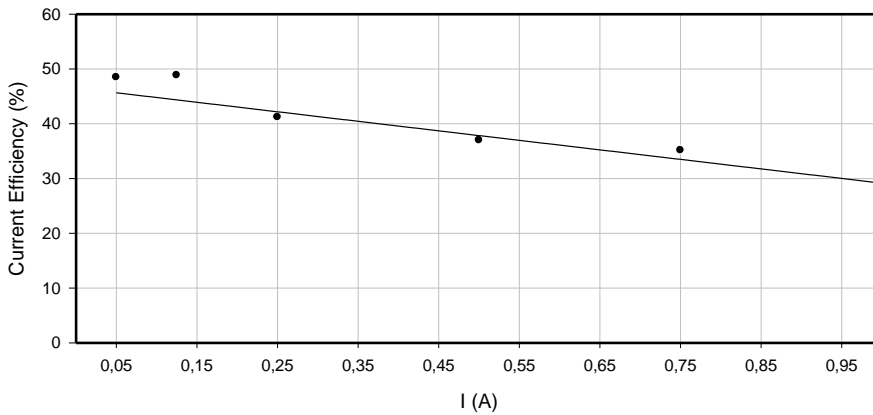
7. Εικόνες και Πίνακες

Πίνακας 1: Χημική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	LOI
% κ.β.	44.77	18.75	6.69	6.65	9.77	2.93	9.17

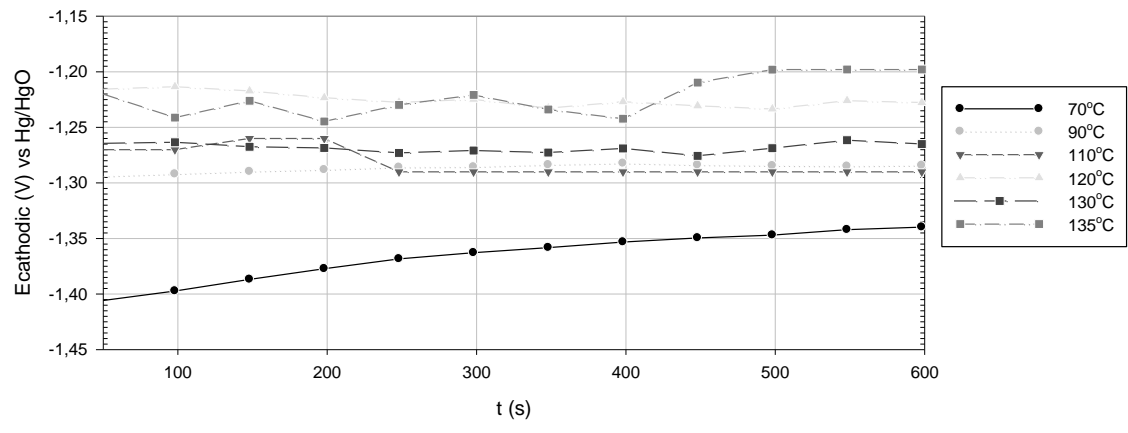


Εικόνα 1: Μεταβολή καθοδικού δυναμικού vs Hg/HgO σε διαφορετικά επιβαλλόμενα ρεύματα

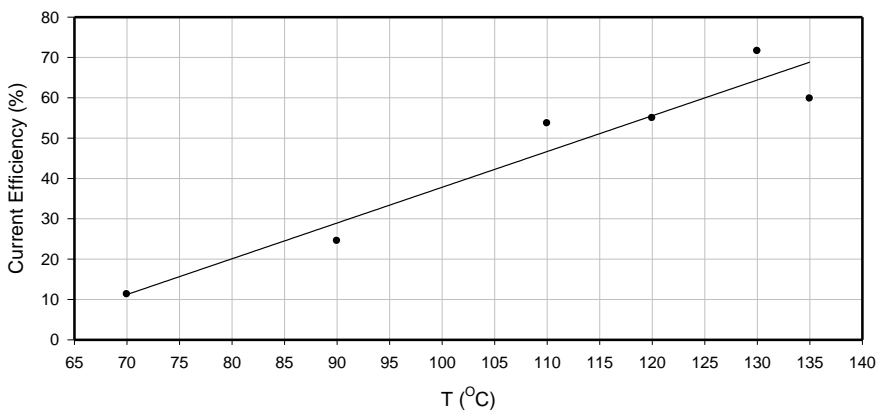


Ρεύμα (A)	Απόδοση ρεύματος (%)
0,05	48,48
0,125	48,84
0,25	41,19
0,5	37,25
0,75	35,14
1	33,74

Εικόνα 2: Απόδοση ρεύματος γαλβανοστατικών πειραμάτων σε διαφορετικά επιβαλλόμενα ρεύματα



Εικόνα 3: Μεταβολή καθοδικού δυναμικού vs Hg/HgO σε διαφορετικές θερμοκρασίες πολφού



T(°C)	Απόδοση ρεύματος (%)
70	11,23
90	24,48
110	53,62
120	54,94
130	71,58
135	59,76

Εικόνα 4: Απόδοση ρεύματος γαλβανοστατικών πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες πολφού