

Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar waterstofvorming bij recyclage van onedele metalen uit batterijen

Kaat Niessen

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Leen BRAEKEN

PROMOTOR :

ing. Stijn VAN HOOFF

dr. ir. Tim VAN ROMPAEY

COPROMOTOR :

ing. Jos DENISSEN

Gezamenlijke opleiding UHasselt en KU Leuven



Universiteit Hasselt | Campus Diepenbeek | Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen | Agoralaan Gebouw H - Gebouw B | BE 3590 Diepenbeek

Universiteit Hasselt | Campus Diepenbeek | Agoralaan Gebouw D | BE 3590 Diepenbeek

Universiteit Hasselt | Campus Hasselt | Martelarenlaan 42 | BE 3500 Hasselt



2023
2024

Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar waterstofvorming bij recyclage van onedele metalen uit batterijen

Kaat Niessen

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

PROMOTOR :

Prof. dr. ir. Leen BRAEKEN

PROMOTOR :

ing. Stijn VAN HOOFF

dr. ir. Tim VAN ROMPAEY

COPROMOTOR :

ing. Jos DENISSEN



KU LEUVEN

Woord vooraf

Topics rond recyclageprocessen die een sterke link hebben met duurzaamheid en veiligheid liggen van jongs af aan binnen mijn interessegebied. Gedurende mijn stage bij Umicore kreeg ik de kans om kennis uit te diepen rond proceschemie bij de verwerking van metalen. Doorheen de stageperiode kwam ik met verschillende stappen van het recyclageproces in contact, zowel op laboschaal als in industriële productie.

Ik ben dankbaar dat ik deel mocht nemen aan een multidisciplinair project met een belangrijke innovatiecomponent. Daarom wil ik mijn waardering uiten aan mijn promotoren binnen Umicore. Ing. Stijn Van Hoof wil ik bedanken voor de dagdagelijkse begeleiding en ondersteuning gedurende mijn stageperiode. Ook wil ik dr. ir. Tim Van Rompaey bedanken voor zijn inzichten en kritische blik op mijn werk. Verder dank ik ing. Jos Denissen voor de ondersteuning tijdens het experimenteel werk.

Vanuit de opleiding wil ik Prof. dr. ir. Leen Braeken bedanken voor haar kritische en constructieve feedback. Ook Prof. dr. Jeroen Lievens dank ik voor zijn kritische feedback en seminars.

Tot slot bedank ik mijn ouders en broer voor de hulp, steun en motivatie tijdens het werken aan deze masterproef.

Inhoudsopgave

Woord vooraf	1
Lijst van tabellen	5
Lijst van figuren.....	7
Verklarende woordenlijst	9
Abstract.....	11
Abstract in English	13
1 Inleiding.....	15
1.1 Situering	15
1.2 Probleemstelling	17
1.3 Doelstelling	18
2 Literatuurstudie	21
2.1 Inleiding	21
2.2 Metalen.....	21
2.2.1 Atomaire structuur en eigenschappen.....	21
2.2.2 Onderverdeling.....	22
2.2.3 Samenstelling van herlaadbare batterijen	23
2.3 Gebruik van water bij recyclage van metalen	24
2.3.1 Pyrometallurgie: atomisatie	25
2.3.2 Hydrometallurgie	27
2.4 Waterstof.....	27
2.4.1 Eigenschappen	27
2.4.2 Waterstofvorming vanuit metalen	28
2.5 Parameters bij reactie van een onedel metaal in water	32
2.5.1 Procesparameters.....	32
2.5.2 Additieven.....	33
2.6 Conclusie	40
3 Materiaal en methode	41
3.1 Metaalpoeders en additieven.....	41
3.2 Hydrometallurgie.....	44
3.2.1 Opstelling.....	44
3.2.2 Validatie van de opstelling.....	45
3.2.3 Metaalpoederscreening	46
3.2.4 Additiefscreening	47
3.2.5 Parameterstudie	48

3.2.6	Berekeningen H ₂ -vorming	49
3.3	Pyrometallurgie	51
4	Resultaten en discussie.....	53
4.1	Validatie van de opstelling	53
4.1.1	Herhaalbaarheid	53
4.1.2	Juistheid	53
4.2	Metaalpoederscreening.....	54
4.3	Additiefscreening.....	57
4.3.1	CuSO ₄	57
4.3.2	Na ₂ SiO ₃	59
4.4	Parameterstudie	60
4.4.1	CuSO ₄	60
4.4.2	Na ₂ SiO ₃	62
5	Conclusie.....	65
	Referentielijst	67
	Bijlagenlijst	73

Lijst van tabellen

Tabel 1: Eigenschappen H ₂ en aardgas	18
Tabel 2: Samenstelling herlaadbare Li-batterij	23
Tabel 3: Principes water elektrolyse	28
Tabel 4: Overzicht reacties van onedele metalen in water	31
Tabel 5: Overzicht zuivere metaalpoeders	41
Tabel 6: Overzicht additieven	43
Tabel 7: Experimentenreeks validatie herhaalbaarheid	46
Tabel 8: Experimentenreeks metaalpoederscreening	46
Tabel 9: Experimentenreeks screening CuSO ₄	47
Tabel 10: Experimentenreeks screening Na ₂ SiO ₃	48
Tabel 11: Experimentenreeks parameterstudie met CuSO ₄	48
Tabel 12: Experimentenreeks parameterstudie met Na ₂ SiO ₃	49
Tabel 13: Resultaten H ₂ -vorming validatie herhaalbaarheid	53
Tabel 14: Resultaten H ₂ -vorming validatie juistheid	53
Tabel 15: Resultaten H ₂ -vorming metaalpoederscreening	55
Tabel 16: Resultaten H ₂ -vorming screening CuSO ₄	57
Tabel 17: Resultaten H ₂ -vorming screening Na ₂ SiO ₃	59
Tabel 18: Resultaten H ₂ -vorming parameterstudie met CuSO ₄	60
Tabel 19: Resultaten H ₂ -vorming parameterstudie met Na ₂ SiO ₃	62
Tabel 20: Validatie model parameterstudie met Na ₂ SiO ₃	63

Lijst van figuren

Figuur 1: Algemeen processchema metaalzuivering van batterijen	15
Figuur 2: Doorsnede van een kroes met black mass na pyrometallurgische scheiding.....	16
Figuur 3: Schematische voorstelling wateratomisatie	17
Figuur 4: Opbouw van metalen	21
Figuur 5: Periodiek systeem der elementen.....	22
Figuur 6: Opbouw elektrochemische cel	24
Figuur 7: Processchema recyclage herlaadbare Li-batterijen.....	25
Figuur 8: Overzicht technieken om poeders te vormen	26
Figuur 9: Structuur van porfyriene	34
Figuur 10: Structuur van Na_3PO_4	37
Figuur 11: Structuur van natriumalginaat	37
Figuur 12: Structuur van chitosan.....	38
Figuur 13: Complexvorming tussen natriumcitraat en Al	38
Figuur 14: Structuur van decylglucoside.....	39
Figuur 15: PSD van de zuivere metaalpoeders.....	42
Figuur 16: <i>BET</i> van de zuivere metaalpoeders.....	42
Figuur 17: Processchema proefopstelling hydrometallurgie.....	44
Figuur 18: Processchema proefopstelling pyrometallurgie.....	51
Figuur 19: Reactieverloop H_2 -vormingsexperiment van Fe.....	54
Figuur 20: Reactieverloop H_2 -vormingsexperiment van Mn.....	55
Figuur 21: Verloop H_2 -vorming per oppervlakte- en tijdseenheid uit metaalpoederscreening in functie van de standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE	56
Figuur 22: Pourbaixdiagram van 18,31 g/L CuSO_4 in H_2O	58
Figuur 23: Verloop reductiepotentiaal t.o.v. SHE en <i>pH</i> van 18,31 g/L CuSO_4 -oplossing	58
Figuur 24: Effecten van hoofdparameters parameterstudie met CuSO_4	61
Figuur 25: Effecten van hoofdparameters parameterstudie met Na_2SiO_3	62
Figuur 26: Verloop H_2 -vorming i.f.v. concentratie Na_2SiO_3 tussen 0 en 2,50 g/L	64

Verklarende woordenlijst

Begrippen

σ	Standaardafwijking
<i>BET</i>	Specifiek oppervlak van een poeder, bepaald volgens de methode van Brunauer-Emmett-Teller (m ² /g)
Black mass	Vermalen cellen van end-of-life batterijen na verwerking in een shredder
<i>D</i> ₁₀	Diameter van de cumulatieve grootteverdeling van een poeder waarbij 10% van het totaal volume deeltjes aangetroffen wordt, de 10% kleinste deeltjes in een poeder zijn kleiner dan <i>D</i> ₁₀ (μm)
<i>D</i> ₅₀	Diameter van de cumulatieve grootteverdeling van een poeder waarbij 50% van het totaal volume deeltjes aangetroffen wordt, de 50% kleinste deeltjes in een poeder zijn kleiner dan <i>D</i> ₅₀ (μm)
<i>D</i> ₉₀	Diameter van de cumulatieve grootteverdeling van een poeder waarbij 90% van het totaal volume deeltjes aangetroffen wordt, de 90% kleinste deeltjes in een poeder zijn kleiner dan <i>D</i> ₉₀ (μm)
DoE	Design of Experiments, methodologie waarbij systematisch experimenten worden uitgevoerd en geanalyseerd om de invloed van verschillende factoren op een proces te begrijpen en te optimaliseren
<i>LEL</i>	Lower explosion limit / Onderste explosiegrens (vol%)
<i>LOC</i>	Limiting oxygen concentration / Limiterende zuurstofconcentratie (vol% O ₂)
<i>MIE</i>	Minimum ignition energy / Minimale ontstekingsenergie (mJ)
<i>pH</i>	Zuurtegraad
PSD	Particle size distribution / Deeltjesgrootteverdeling van een poeder
REE	Rare earth elements / Zeldzame aardmetalen
SEM	Scanning electron microscope / Rasterelektronenmicroscop
SHE	Standard hydrogen electrode / Standaard-waterstofelektrode Referentie-elektrode om de potentiaal van halfcel reacties uit te drukken, de SHE bestaat uit een platinadraad in een 1,0 M H ⁺ _(aq) -oplossing
<i>T</i>	Temperatuur van het reactiemengsel in de reactor (°C)
<i>UEL</i>	Upper explosion limit / Bovenste explosiegrens (vol%)

Berekeningen

$m_{einde\ proef}$	Massa van het opvangvat op het einde van de proef (g)
$m_{einde\ stabilisatie}$	Massa van het opvangvat op het einde van de stabilisatie (g)
$m_{metaalpoeder}$	Massa van het metaalpoeder in de proef (0,015 kg)
P	Absolute druk in de waterbuffer (Pa)
P_{atm}	Standaard atmosferedruk bij zeeniveau ($1013 \cdot 10^2$ Pa)
$P_{begin\ proef}$	Absolute druk aan het begin van de proef (Pa)
$P_{begin\ stabilisatie}$	Absolute druk aan het begin van de stabilisatie (Pa)
$P_{einde\ proef}$	Absolute druk aan het einde van de proef (Pa)
$P_{einde\ stabilisatie}$	Absolute druk aan het einde van de stabilisatie (Pa)
$P_{gemeten}$	Relatieve druk gemeten in de waterbuffer (mbar)
T_{begin}	Temperatuur van het reactiemengel in de reactor aan het begin van de proef ($^{\circ}\text{C}$)
T_{einde}	Temperatuur van het reactiemengel in de reactor aan het einde van de proef ($^{\circ}\text{C}$)
$t_{reactie}$	Reactietijd (h)
$V_{begin\ gasfase}$	Volume van de begingasfase voor stabilisatie (NL)
$V_{gasfase\ atmosferedruk}$	Volume van de totale gasfase bij atmosferedruk na de proef (NL)
$V_{gasfase\ onderdruk}$	Volume van de totale gasfase bij onderdruk na de proef (L)
V_{H_2}	Volume H_2 gevormd door reactie (NL)
v_{H_2}	Specifiek volume van H_2 (NL/kg)
\dot{v}_{H_2}	Specifiek volumedebiet van H_2 (NL/(kg*h))
$V_{max\ uitzetten\ bij\ opwarmen}$	Totaal gasvolume in de opstelling dat zou kunnen uitzetten bij verwarmen (4,253 NL)
$V_{opwarmen}$	Volumetoename van de gasfase door opwarmen (L)
$V_{uitzet\ temperatuur}$	Volume van de totale gasfase bij eindtemperatuur (L)
$V_{water\ toegevoegd}$	Volume water toegevoegd aan de reactor (0,4 L)
x_{H_2}	Massafractie van H_2 in de gasfase van de buffer (%)

Abstract

Umicore recycleert herlaadbare batterijen. Dit proces verbruikt water tijdens het atomiseren van vloeibare metaallegeringen en tijdens het logen van legeringspoeders. Hierbij reageren onedele metalen met water tot een (hydr)oxide en waterstof (H_2). Het ongewenst vrijkomen van H_2 heeft twee veiligheidsrisico's: explosie en brand. Deze masterproef bepaalt welke onedele metalen een rol spelen in de H_2 -vorming tijdens het logen en beperkt de H_2 -vorming door toevoeging van additieven en aanpassing van procesparameters.

Eerst onderzoekt een poederscreening in milde omstandigheden ($pH = 7$, $T = 55^\circ C$) de reactiviteit van kobalt, ijzer, mangaan, nikkel, silicium (Si) en zink (Zn) in zuivere vorm. Zn is het enige metaal dat beschikbaar is in twee poeders met een verschillend specifiek oppervlak. Vervolgens worden de additieven $CuSO_4$ en Na_2SiO_3 gescreend op hun interactie met het Zn-poeder met het grootste oppervlak. Tot slot bepaalt een parameterstudie de invloed van variërende parameters op de H_2 -vorming. De parameters zijn: pH (2 – 7), T (20 – $90^\circ C$), specifiek oppervlak van Zn (0,03 – 0,05 m^2/g) en concentratie van $CuSO_4$ (0 – 18 g/L) en Na_2SiO_3 (0 – 2,5 g/L).

De poederscreening toont aan dat Si het meest reactieve metaal is. $CuSO_4$ bevordert H_2 -vorming vermoedelijk door zuurvorming, terwijl Na_2SiO_3 de vorming beperkt door bescherming van het Zn-oppervlak. De optimale instellingen om minder H_2 te vormen zijn: $pH = 7$, $T = 20^\circ C$, 0,03 m^2/g Zn en 2,5 g/L Na_2SiO_3 . De concentratie Na_2SiO_3 is de meest significante parameter voor H_2 -vorming.

Abstract in English

Umicore recycles rechargeable batteries. This process uses water during atomisation of molten alloys and during leaching alloy powders. Throughout these processes, non-noble metals react with water to form a (hydr)oxide and hydrogen gas (H_2). The unwanted release of H_2 has two safety risks: explosion and fire. This master's thesis determines which non-noble metals have the highest influence on the H_2 formation during leaching. Specifically, the goal is to demonstrate the potential of additives and process parameters that reduce H_2 formation.

First, a powder screening characterizes the reactivity of cobalt, iron, manganese, nickel, silicon (Si) and zinc (Zn) in pure form under mild circumstances ($pH = 7$, $T = 55^\circ C$). Zn is the only powder available with different specific areas. Next, the additives $CuSO_4$ and Na_2SiO_3 are screened for interaction with Zn powder with the highest specific area. Last, a parameter study determines the effect of changing parameters on the formation of H_2 . The parameters are: pH (2 – 7), T (20 – 90°C), specific area of Zn (0.03 – 0.05 m^2/g) and concentration $CuSO_4$ (0 – 18 g/L) and Na_2SiO_3 (0 – 2.5 g/L).

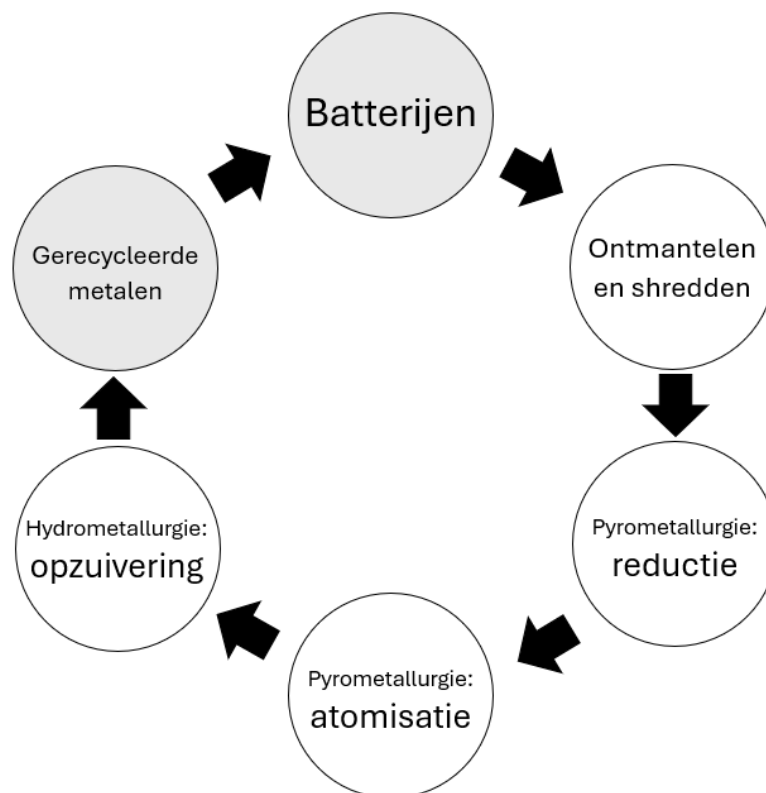
The powder screening shows that Si is the most reactive metal. $CuSO_4$ increases H_2 formation presumably because of acid formation, while Na_2SiO_3 inhibits the formation because of the construction of a protective layer around Zn. The optimal settings to obtain less H_2 formation are: $pH = 7$, $T = 20^\circ C$, 0.03 m^2/g Zn and 2.5 g/L Na_2SiO_3 . The concentration of Na_2SiO_3 has the highest effect on H_2 formation.

1 Inleiding

1.1 Situering

Umicore is een Belgisch bedrijf met internationale activiteiten gespecialiseerd in circulaire materiaaltechnologie. De hoofdactiviteiten van Umicore omvatten de ontwikkeling, productie en recyclage van materialen. Umicore ontwikkelt en produceert materialen voor zonnecellen in satellieten, herlaadbare batterijen, LED-toepassingen en katalysatoren [1]. Via recyclage van onder andere complexe afvalstromen zoals herlaadbare batterijen, juwelen of katalysatoren worden zuivere metalen herwonnen. Deze metalen omvatten enerzijds de waardevolle metalen ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), zilver (Ag), iridium (Ir), platina (Pt) en goud (Au), anderzijds de minder waardevolle metalen welke onderverdeeld worden in basismetalen namelijk lood (Pb), koper (Cu) en nikkel (Ni) en minder prominente metalen: indium (In), selenium (Se), tellurium (Te), antimoon (Sb), tin (Sn) en bismut (Bi) [2].

Een courant recyclageproces voor herlaadbare batterijen binnen Umicore is weergegeven in Figuur 1. Elk recyclageproces wordt gekenmerkt door opeenvolgende fysische en chemische metallurgische scheidingsprocessen [3], [4].



Figuur 1: Algemeen processchema metaalzuivering van batterijen

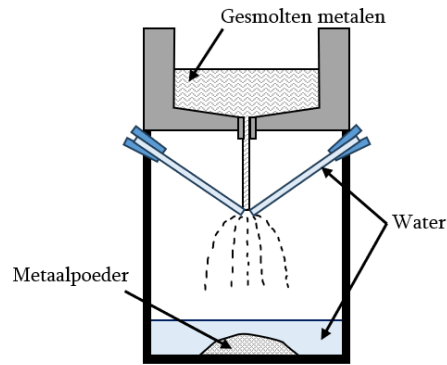
In de eerste stap van de recyclage worden de batterijen op een veilige manier ontmanteld tot op het niveau van de cellen. De cellen worden vermalen in een shredder, ter vorming van *black mass*. Black mass bestaat voornamelijk uit aluminium (Al), kobalt (Co), lithium (Li), mangaan (Mn), ijzer (Fe), Ni, Cu en koolstof (C) [5], [6].

Hierna ondergaat de stroom een eerste pyrometallurgische scheiding, genaamd de reductie. Onder specifieke omstandigheden worden de gewenste metalen uit hun metaaloxides gereduceerd door smelten in een oven. Het proces vergt significante hoeveelheden energie om op te warmen tot 1100 – 1600°C [7]. Deze energie wordt deels geleverd door de exotherme verbranding van een resterende plastic-fractie rond de cellen [3], [4]. De metalen in de oven kunnen worden gescheiden door het verschil in affiniteit voor zuurstof en zwavel en in dichtheid [8]. De bovenste fase is de slak. De slak is een mengsel van metaaloxides van Al, Fe en Mn. Hieronder vormt zich de matte, een mengsel van metaalsulfiden van onder andere Co, Ni, Cu en Fe. De onderste fase is de legering, dat een mengsel is van verschillende metalen zoals Co, Ni en Cu [3] – [8]. Een kroes gevuld met black mass na de pyrometallurgische scheiding is weergegeven in Figuur 2. De kroes toont een fasescheiding tussen slak en legering. Gedurende het smelten van black mass is weinig zwavel aanwezig waardoor er geen aparte mattefase gevormd wordt.



Figuur 2: Doorsnede van een kroes met black mass na pyrometallurgische scheiding

Bij de verdere opzuivering van de legering in de hydrometallurgie zal een fijn poeder het oplossen tijdens een loging versnellen. Daarom is het noodzakelijk om de metaalfase te atomiseren. Atomiseren is een proces om een gesmolten metaalstroom uit elkaar te slaan via waterstralen onder een druk van 100 – 200 bar. Het resulterende poeder bestaat uit 50 – 100 µm sferische deeltjes met een nauwe en uniforme verdeling. De deeltjesgrootte is omgekeerd evenredig met de druk van de waterstraal [9]. Figuur 3 toont een schematische weergave van een atomisatie met water [10].

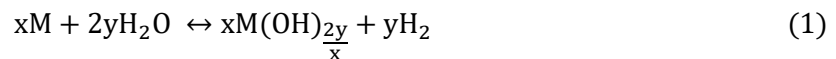


Figuur 3: Schematische voorstelling wateratomisatie

Vervolgens wordt het geatomiseerd poeder geloofd in een zure oplossing. Hierna kunnen de metalen opgezuiverd worden via hydrometallurgische processen [3].

1.2 Probleemstelling

Onedele metalen reageren met water. Hierbij splitsen watermoleculen tot zuurstof en waterstof (H_2). Het reactiemechanisme van een onedel metaal (M) met water (H_2O) is weergegeven in vergelijkingen (1) en (2). Afhankelijk van de reactiviteit van M wordt een hydroxide MOH of een oxide MO gevormd [11].



In het recyclageproces van een metaalstroom wordt op twee plekken water toegevoegd: tijdens het atomiseren (pyrometallurgie) en tijdens het logen (hydrometallurgie). Tijdens deze stappen zorgt ongewenst vrijkomen van H_2 voor veiligheidsrisico's.

Bij kamertemperatuur en atmosferedruk is H_2 een kleur- en geurloos gas. H_2 heeft een lagere dichtheid dan lucht waardoor het gemakkelijk kan weglekken. Als een gevolg hiervan zal H_2 zich in een geventileerde ruimte verspreiden. In een besloten ruimte hoopt H_2 zich op in het hoogste punt van de ruimte waardoor de concentratie H_2 stijgt. De belangrijkste veiligheidsrisico's van H_2 zijn het brand- en explosiegevaar. Tabel 1 toont de eigenschappen van H_2 en aardgas bestaande uit 85% methaan (CH_4). Aardgas is een brandstof die veelvuldig in huishoudens gebruikt wordt om te koken of te verwarmen [12]. Vergeleken met aardgas heeft H_2 brede explosiegrenzen in lucht ($LEL - UEL$), een lage ontstekingsenergie (MIE), een lage limiterende zuurstofconcentratie (LOC), een lage ontstekingstemperatuur en een hoge energiedichtheid per massa-eenheid.

Tabel 1: Eigenschappen H₂ en aardgas (85% CH₄) ($T = 293,15$ K en $P = 101,325$ kPa) [12], [13]

	H ₂	Aardgas (85% CH ₄)
<i>LEL</i> (onderste explosiegrens) in lucht (vol%)	4	5
<i>UEL</i> (bovenste explosiegrens) in lucht (vol%)	75	15
<i>MIE</i> (minimale ontstekingsenergie) in lucht (mJ)	0,017	0,31
<i>LOC</i> (limiterende zuurstofconcentratie) in N ₂ /lucht (vol% O ₂)	5	12
Energiedichtheid (MJ/kg)	120	50
Ontstekingstemperatuur (°C)	574	650
Verbrandingssnelheid (m/s)	2,65 – 3,25	0,38

De verbranding van H₂ leidt tot vorming van H₂O_(g) en een grote hoeveelheid thermische energie (de energiedichtheid). De ontsteking kan veroorzaakt worden door bv. warme oppervlakken, elektrische ontlading van synthetisch kledij, wrijving of elektriciteit (kortsluiting). De hoge verbrandingssnelheid en snelle expansie kunnen ervoor zorgen dat het mengsel explodeert [12]. Bovendien zorgt de vorming van een oxide of hydroxide voor een lagere kwaliteit van de gerecycleerde metalen. Door de vorming van een oxidelaag rond het metaaldeeltje wordt het oppervlak onregelmatig bedekt en gedeactiveerd.

Binnen Umicore is nog niet bepaald hoeveel H₂ er tijdens het recyclageproces bij de pyro- en hydrometallurgie gevormd wordt bij een bepaalde recyclagestroom. Momenteel wordt bij deze processen de H₂-productie continu gemeten. Afhankelijk van deze gemeten waarde wordt het proces stopgezet om buiten de explosiegrenzen te werken. Door de H₂-hoeveelheid bij zuivere onedele metalen te meten op laboschaal kan de H₂-vorming bij verschillende metaalstromen gemodelleerd worden. Het in kaart brengen van de gevormde hoeveelheid H₂ van metalen en legeringen op kleine schaal geeft immers een indicatie van de productie op grote schaal in industriële recyclage. Het bepalen van de H₂-vorming heeft als doel om de veilige grenzen van H₂ efficiënter te beheren.

1.3 Doelstelling

Deze masterproef bepaalt welke van de onedele metalen silicium (Si), Co, Ni, Mn, Zn en Fe een rol spelen in de H₂-vorming tijdens het logen in de hydrometallurgie. Ook wordt het potentieel aangetoond van factoren om de productie van H₂ te beperken. De factoren die aangepast worden om de H₂-vorming te beïnvloeden, omvatten:

- procesparameters bestaande uit *pH* van het water, reactietemperatuur en specifiek oppervlak van het metaalpoeder;
- toevoeging van additieven (chemische ingrepen/toevoegstoffen).

Deze scriptie start met een literatuurstudie over de huidige kennis van metaal-waterreacties en additieven om de H₂-vorming te beperken. Daarna worden de gebruikte metaalpoeders, additieven en experimentele opstelling verklaard in het deel “Materiaal en methode”. In hoofdstuk 4 worden de resultaten verklaard en besproken. Tot slot wordt een conclusie geformuleerd.

2 Literatuurstudie

2.1 Inleiding

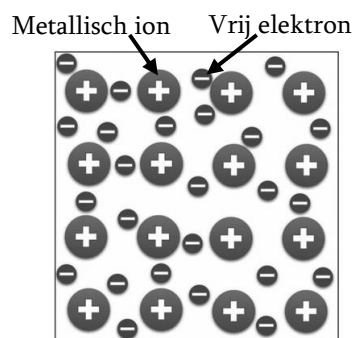
In het recyclageproces van metalen uit batterijen wordt water gebruikt bij de pyrometallurgie tijdens het atomiseren en bij het logen met een zure oplossing bij de hydrometallurgie. Metalen reageren met water ter vorming van waterstof (H_2). Het ongewenst vrijkomen van H_2 zorgt voor nadelige effecten op het gebied van veiligheid en kwaliteit van de gerecycleerde metalen.

Deze literatuurstudie geeft een overzicht weer van de huidige kennis en mechanismen rond H_2 -vorming bij metalen. In hoofdstuk 2.2 wordt een overzicht weergegeven van metalen en hun samenstelling in herlaadbare batterijen. Vervolgens wordt het effect van H_2 -vorming in het recyclageproces van herlaadbare batterijen besproken. In hoofdstuk 2.4 worden mechanismen achter H_2 -vorming vanuit metalen weergegeven. Hierbij zal aangegeven worden welke metalen gevoelig zijn voor H_2 -vorming. Tot slot worden de factoren besproken die H_2 -vorming beïnvloeden.

2.2 Metalen

2.2.1 Atomaire structuur en eigenschappen

Metalen zijn anorganische verbindingen waarbij de atomen geordend zijn in een metaalrooster [14]. De opbouw van metaalroosters is weergegeven in Figuur 4. Via deze roosterstructuur kunnen eigenschappen van metalen verklaard worden [14].



Figuur 4: Opbouw van metalen [15, p. 5]

Elk atoom in het rooster bestaat uit een kern met neutronen en protonen waarrond elektronen (e^-) in orbitalen bewegen. De buitenste elektronen, de valentie-elektronen, zijn niet gebonden aan een ion maar bewegen vrij. Deze vrije elektronen zorgen ervoor dat metalen warmte en elektriciteit kunnen geleiden en houden de atomen bij elkaar via aantrekkingskrachten. Door de oriëntatie van de atomen in het rooster vormen de metalen een kristallijne structuur met een geordend patroon. Om een metaal te smelten, is het noodzakelijk dat de atomen voldoende energie bezitten om uit het rooster te breken. Hoe meer energie het losbreken vergt, hoe hoger het smeltpunt van het metaal [14].

2.2.2 Onderverdeling

De roosterstructuur van metalen zorgt ervoor dat deze gemakkelijk vrije elektronen afgeven. Het metaal wordt geoxideerd en verliest een deel van zijn elektronen. Hierdoor vormt het metaal een positief ion. Dit gedrag verklaart waarom metalen elektropositieve elementen zijn met een relatief lage ionisatie-energie.

Afhankelijk van de atomaire structuur van het metaal wordt een verschillend aantal elektronen afgegeven. Figuur 5 toont het periodiek systeem der elementen (PSE). Uit het PSE kan de structuur van elementen afgeleid worden. De alkalimetalen die zich in groep Ia bevinden, geven een elektron af vanuit het buitenste s-orbitaal van het atoom. De aardalkalimetalen die zich in groep IIa bevinden, geven twee elektronen af uit het buitenste s-orbitaal. Transitimetalen en hoofdgroepmetalen kunnen een of twee elektronen uit het buitenste s-orbitaal aangevend met een aantal elektronen uit het buitenste d-orbitaal afgeven ter vorming van een ion.

1		Alkalimetalen										Aardalkalimetalen										Transitimetalen										Hoofdgroepmetalen										18	
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18									
1 H hydrogen 1.008 ± 0.0002																		2 He helium 4.0026 ± 0.0001																									
3 Li lithium 6.94 ± 0.06	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001																	5 B boron 10.81 ± 0.02	6 C carbon 12.011 ± 0.002	7 N nitrogen 14.007 ± 0.001	8 O oxygen 15.999 ± 0.001	9 F fluorine 18.998 ± 0.001	10 Ne neon 20.180 ± 0.001																				
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002																	13 Al aluminium 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.085 ± 0.001	15 P phosphorus 30.974 ± 0.001	16 S sulfur 32.06 ± 0.02	17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	18 Ar argon 39.95 ± 0.16																				
19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.004	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.887 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	24 Cr chromium 51.996 ± 0.001	25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.002	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.693 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.003	30 Zn zinc 65.38 ± 0.02	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	32 Ge germanium 72.630 ± 0.008	33 As arsenic 74.922 ± 0.001	34 Se selenium 78.971 ± 0.008	35 Br bromine 79.904 ± 0.003	36 Kr krypton 83.798 ± 0.002																										
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.001	39 Y yttrium 88.906 ± 0.002	40 Zr zirconium 91.224 ± 0.002	41 Nb niobium 92.906 ± 0.001	42 Mo molybdenum 95.95 ± 0.01	43 Tc technetium [97]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02	45 Rh rhodium 101.91 ± 0.01	46 Pd palladium 106.42 ± 0.01	47 Ag silver 107.87 ± 0.01	48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01	49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01	51 Sb antimony 121.76 ± 0.01	52 Te tellurium 127.6 ± 0.03	53 I iodine 126.90 ± 0.01	54 Xe xenon 131.29 ± 0.01																										
55 Cs caesium 132.91 ± 0.01	56 Ba barium 137.33 ± 0.01	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01	74 W tungsten 183.84 ± 0.01	75 Re rhenium 186.21 ± 0.03	76 Os osmium 190.23 ± 0.03	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.01	79 Au gold 196.97 ± 0.01	80 Hg mercury 200.59 ± 0.01	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 1.1	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]																										
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Rg roentgenium [268]	112 Cn copernicium [269]	113 Nh nihonium [285]	114 Fl flerovium [286]	115 Mc moscovium [287]	116 Lv livermorium [288]	117 Ts tennessine [289]	118 Og oganeson [294]																										
57 La lanthanum 138.91 ± 0.01	58 Ce cerium 140.12 ± 0.01	59 Pr praseodymium 140.91 ± 0.01	60 Nd neodymium 144.24 ± 0.01	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36 ± 0.02	63 Eu europium 151.96 ± 0.01	64 Gd gadolinium 157.25 ± 0.03	65 Tb terbium 158.93 ± 0.01	66 Dy dysprosium 162.50 ± 0.01	67 Ho holmium 164.93 ± 0.01	68 Er erbium 167.26 ± 0.01	69 Tm thulium 168.93 ± 0.01	70 Yb ytterbium 173.05 ± 0.02	71 Lu lutetium 174.97 ± 0.01																													
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.04 ± 0.01	91 Pa protactinium 231.04 ± 0.01	92 U uranium 238.03 ± 0.01	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]																													

Figuur 5: Periodiek systeem der elementen [16]

Metalen worden over het algemeen opgedeeld in twee hoofdcategorieën. Enerzijds zijn er de edele metalen die moeilijker geoxideerd worden. Daarom komen deze metalen in de aardkorst voor onder hun metallische vorm. De edele metalen omvatten Ru, Rh, Pd, Ag, osmium (Os), Ir, Pt en Au [17]. De elektronenconfiguratie van een edel metaal bestaat uit een volledig of bijna volledig gevulde buitenste schil. Doordat de schil volledig gevuld of gestabiliseerd is, vormt het metaal een stabiele toestand met een lage reactiviteit. Hoewel Cu wel geoxideerd wordt, maar ook een stabiele toestand heeft door de elektronenconfiguratie en een volledig gevuld d-orbitaal dat de kernlading niet volledig kan afschermen, wordt Cu in de meeste gevallen ook aanzien als een edel metaal [18]. Anderzijds bestaan de onedele metalen die wel geoxideerd worden. De meest voorkomende onedele metalen omvatten Al, Sn, Pb, chroom (Cr), Co, Li, Ni, Mn, Si, Zn en Fe [19].

2.2.3 Samenstelling van herlaadbare batterijen

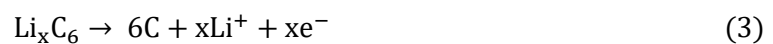
Een batterij bestaat uit een of meerdere elektrochemische cellen die chemische energie kunnen opslaan en reversibel kunnen omzetten tot elektrische energie. Elke cel bestaat uit een kathode, anode, elektrolyt en separator [20], [21]. De kathode en anode zijn de elektrodes waaraan de elektrochemische redoxreacties gebeuren. Deze elektrodes bevatten meestal metalen. Het elektrolyt is het medium in de cel dat transport van ionen faciliteert. De separator is een elektrische isolator tussen de elektrodes zodat er geen kortsluiting plaatsvindt. De separator bestaat uit een poreuze vaste structuur die doorlaatbaar is voor het elektrolyt en ionen.

De samenstelling van de metalen in een batterij verschilt naargelang de toepassing van de batterij. De meest voorkomende herlaadbare batterij is de Li-ion batterij. Tabel 2 toont aan dat een Li-batterij bestaat uit de metalen Cu, Co, Fe, Al en Li [22]. Vaak zijn ook nog Mn, Ni, Zn en zeldzame aardmetalen (REE) zoals lanthaan (La) aanwezig [23].

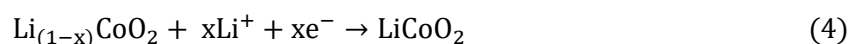
Tabel 2: Samenstelling herlaadbare Li-batterij [22]

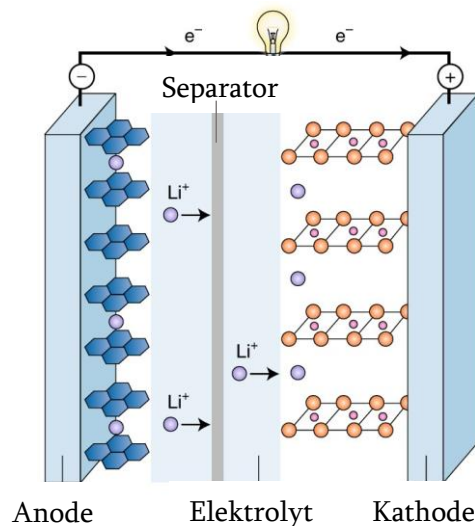
	Edel metaal (wt%)	Onedele metalen (wt%)			
	Cu	Co	Fe	Al	Li
Li-batterij uit mobiele telefoon	11	1,5	6	16	1,5
Li-batterij uit laptop	13	6,5	1,5	9	2

Voor de Li-ion batterij wordt het principe van de redoxreacties in de cellen geïllustreerd in Figuur 6. Een redoxreactie is een combinatie van een oxidatie en reductie waarbij elektronen uitgewisseld worden. Bij een oxidatie worden elektronen afgegeven, terwijl bij een reductie elektronen worden opgenomen. Wanneer de batterij aan het ontladen is, worden er aan de anode elektronen en Li⁺-ionen vrijgegeven zoals in reactievergelijking (3) [24].



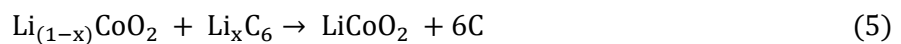
De elektronen worden via de uitwendige draad naar een gebruiker getransporteerd en geven hun energie af onder de vorm van elektriciteit. De Li⁺-ionen worden via het elektrolyt door de separator naar de kathode gestuurd. De reactie aan de kathode volgt reactievergelijking (4) [24].





Figuur 6: Opbouw elektrochemische cel [20, p. 204]

De globale reactie tijdens het ontladen in de batterij is gelijk aan vergelijking (5) [24].



Echter, wanneer de anode geen elektronen en Li^+ -ionen meer kan vrijgeven, stopt de reactie in de batterij. Voor de Li -ion batterij geldt dat de reacties reversibel zijn. Door een externe bron tussen de anode en kathode te koppelen met een spanning hoger dan de geleverde spanning van de batterij zal de kathode elektronen en Li^+ -ionen vrijstellen volgens de omgekeerde reactie in vergelijking (4). De elektronen en Li^+ -ionen recombineren met C volgens de omgekeerde reactie van vergelijking (3). Netto gebeurt tijdens het laden de omgekeerde reactie van vergelijking (5).

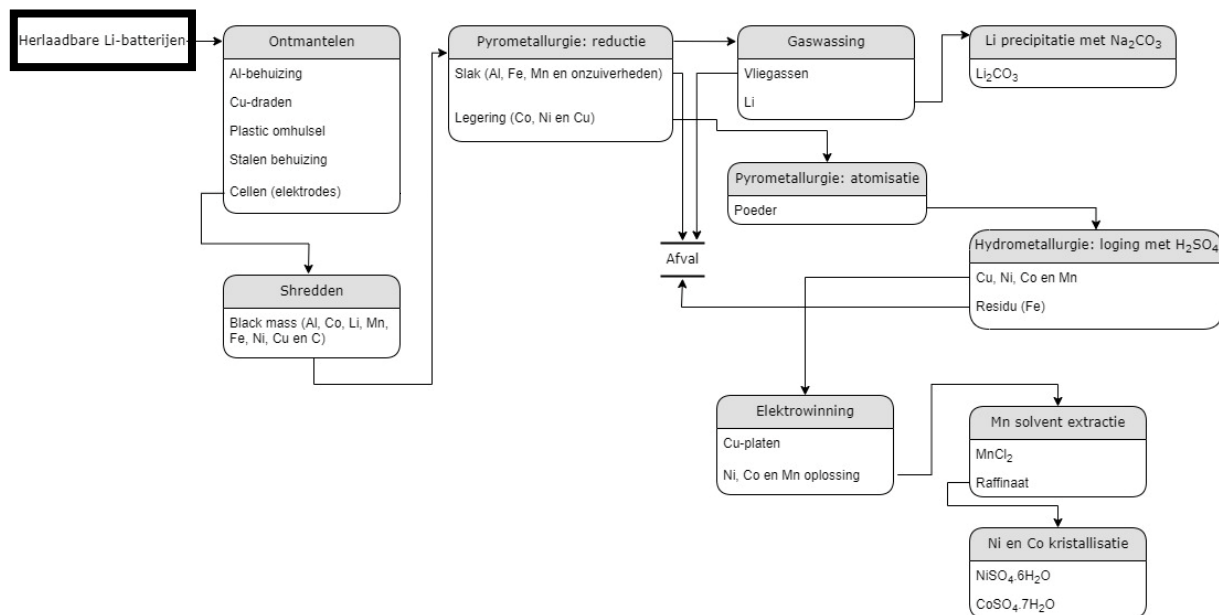
2.3 Gebruik van water bij recyclage van metalen

Metalen kunnen omwille van hun kristalstructuur en bewerkbaarheid oneindig gerecycleerd worden zonder daarbij aan kwaliteitsverlies te lijden. De voordelen van het recycleren van metalen omvatten [23]:

- grotere markthoeveelheden (want per massaeenheid elektronisch afval zitten meer metalen dan in dezelfde massa ontgonnen erts);
- stabielere marktprijs;
- lager energie- en waterverbruik t.o.v. extractie uit mijnen;
- lagere milieu-impact.

Binnen Umicore wordt de procesmetallurgie gebruikt om via metallurgische scheidingsprocessen metalen te herwinnen zoals geïllustreerd in Figuur 7 [25]. De batterijen worden eerst ontmanteld en daarna worden de cellen tot black mass vermalen in de shredder. Black mass wordt in de ovens van de pyrometallurgie gescheiden in twee fasen. De legering wordt verder verwerkt tot een poeder door atomisatie. Tot slot wordt dit poeder geloofd bij de hydrometallurgie in een zure H_2SO_4 -oplossing en in verschillende stappen geraffineerd tot zuivere eindproducten.

Uit herlaadbare Li-batterijen worden Ni als $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Co als $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mn als MnCl_2 , Cu-platen en Li als Li_2CO_3 herwonnen.



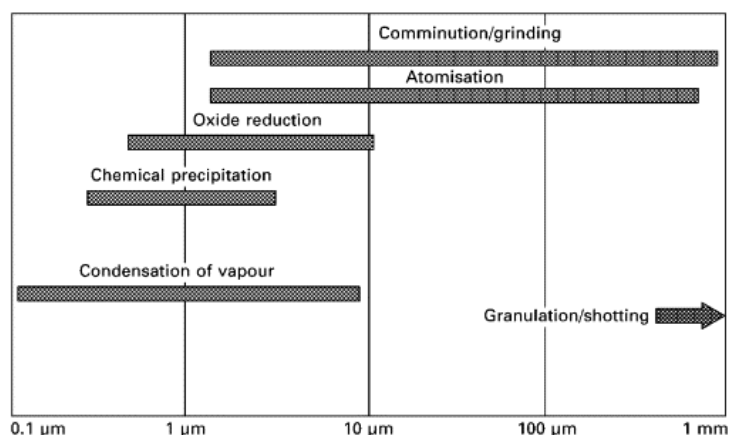
2.3.1 Pyrometallurgie: atomisatie

2.3.1.1 Werking

Atomiseren is een fysische methode om poeders te maken. Figuur 8 toont een overzicht van verschillende technieken om poeders te maken. Het doel van atomiseren is om van een gesmolten metaalstroom een poeder van micro- en millimeter grootte sferische partikels met een hoge uniformiteit en zuiverheid te bekomen.

De deeltjesgrootteverdeling van geatomiseerd poeder volgt een lognormale verdeling. Het gemiddelde van de deeltjesgrootte situeert zich rond 10 – 100 μm . De spreiding is in de grootteorde van enkele μm tot 500 μm . Geatomiseerde poeders worden gekenmerkt door een hoge pakingsdichtheid en een laag specifiek oppervlak. Atomiseren is een breed toepasbare techniek voor een variëteit aan metalen met een grote verwerkingscapaciteit (500 kg/min) [26].

Bij een wateratomisatie wordt de gesmolten metaalstroom uit elkaar geslagen via waterstralen onder druk. Het koelen bij een atomisatie met water is hoger ($10^2 - 10^7^\circ\text{C/s}$) dan bij andere technieken uit Figuur 8 [26]. De druk van de waterstraal situeert zich tussen 100 – 200 bar. De deeltjesgrootte is omgekeerd evenredig met de druk van de waterstraal [9].



Figuur 8: Overzicht technieken om poeders te vormen [9, p. 5]

2.3.1.2 Beperkingen

Het water dat tijdens een wateratomisatie gebruikt wordt, zorgt voor oxidatiereacties bij de metalen. Het water zal optreden als een elektronenacceptor, zie vergelijking (6). De reductiepotentiaal van deze reactie is gelijk aan $-0,83\text{ V}$ in standaardomstandigheden t.o.v. de standaard-waterstofelektrode (SHE).



Een metaal treedt zoals eerder vermeld op als een elektronendonor. Het reageert van M naar M^{z+} , het omgekeerde van de reductiereactie (7).



Door de oxidatie en reductie met elkaar te combineren, vindt een redoxreactie plaats. Hierbij wordt uiteindelijk het metallisch poeder omgezet naar een oxide (MO) of hydroxide (MOH) en H_2 zoals weergegeven in respectievelijk vergelijkingen (1) en (2).

De geatomiseerde poeders hebben een hoge hoeveelheid zuurstof, tot 1 wt%. De gevormde oxidelaag is een maat voor de onzuiverheden van het poeder. De bolvormigheid van de poeders is hoger wanneer de viscositeit van de metaalstroom lager is, de oppervlaktespanning verhoogd wordt door toevoeging van 'deoxidisers' zoals de elementen B, P en Si en het verhogen van de verblijftijd in de afkoelstap [26]. De zuurstofhoeveelheid van de poeders hangt af van de reactiekinetiek en de porositeit van de oxidelaag (beschermende werking). Na atomisatie bevat Fe ongeveer 0,3 wt% O_2 . Indien Fe gecombineerd wordt met andere metalen worden andere zuurstofconcentraties waargenomen. Bijvoorbeeld bij het smeltbare oxide van FeMn wordt 3 wt% O_2 gemeten. Het oxide gevormd uit FeSi is een beschermend oxide, hierbij wordt 0,1 wt% O_2 gemeten. De oxidelaagvorming heeft een effect op de bolvormigheid van de deeltjes. De vorming van een sterke oxidelaag die niet smelbaar is, veroorzaakt onregelmatige vormen [9].

2.3.2 Hydrometallurgie

2.3.2.1 Werking

Bij de hydrometallurgische scheiding wordt het legeringspoeder geloofd met een zure oplossing van H_2SO_4 . Hierna kunnen de metalen gewonnen worden via precipitatie door de pH van de oplossing te verhogen door toevoeging van basen NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of CaCO_3 . Eventueel kan voor de precipitatie nog een solvent-extractie met een organisch solvent plaatsvinden [3].

2.3.2.2 Beperkingen

Analoog aan de atomisatie zal het water, hier als reactiemedium, als een elektronenacceptor optreden, zie vergelijking (6). Het metaal vervult de rol van elektronendonor (omgekeerde van reactie (7)). Het toevoegen van waterige oplossingen van zuren en basen zorgt voor de vorming van een oxide (MO) of hydroxide (MOH) en H_2 .

2.4 Waterstof

2.4.1 Eigenschappen

2.4.1.1 Toepassingen

Waterstof is het lichtste en het meest voorkomend element in het universum. Het heeft drie toepassingen:

- brandstof,
- energieopslag,
- reagens.

H_2 is als brandstof een milieuvriendelijk alternatief voor fossiele brandstoffen [27]. Bij de verbranding van H_2 wordt geen CO_2 gevormd maar enkel $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ [11]. H_2 wordt als reagens gebruikt in de synthese van ammoniak (NH_3), bij de productie van brandstoffen zoals benzine en bij hydrogenaties van onverzadigde oliën in de voedingsindustrie en zeeproductie [28]. Ook verwarmen en koelen behoren tot de toepassingen van H_2 . De bestaande brandstofopslag- en transportinfrastructuur die wordt gebruikt voor andere chemische brandstoffen wordt ook gebruikt voor de opslag en het transport van H_2 [29].

2.4.1.2 Veiligheidsrisico's

Het ongewenst vrijkomen van H_2 veroorzaakt veiligheidsrisico's. In het verleden is er gerapporteerd over verschillende ongewenste reactiemechanismen waarbij H_2 gevormd werd via chemische en elektrochemische metaal-waterreacties bij kamertemperatuur. Deze reacties zijn verantwoordelijk geweest voor uiteindelijk waterstofexplosies [30]. De belangrijkste oorzaken voor de grote omvang van ongevallen met H_2 zijn te wijten aan de karakteristieke eigenschappen.

H_2 heeft een lagere dichtheid en kleinere diameter dan lucht waardoor het gemakkelijk kan weglekken en verspreiden. Hierdoor kan het zich ophopen in nauwe ruimtes of onder obstakels.

H₂ heeft tevens brede explosiegrenzen van 4 – 75 vol% in lucht. Wanneer H₂ aanwezig is een concentratie in dit interval, kan bij de aanwezigheid van een ontstekingsbron een ontsteking plaatsvinden. Bovendien heeft H₂ een lage *MIE* van 0,017 mJ waardoor een kleine ontstekingsbron reeds voldoende is om de *MIE* te overschrijden en de ontsteking aan te vangen [12].

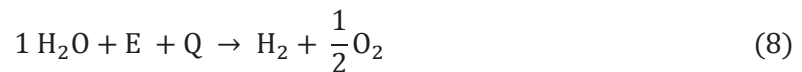
Tot slot veroorzaken een hoge energiedichtheid (120 MJ/kg) en hoge verbrandingssnelheid (2,65 – 3,25 m/s) dat er bij de ontsteking meer thermische energie vrijkomt en een snellere expansie voorkomt en daardoor het mengsel explodeert [12].

2.4.2 Waterstofvorming vanuit metalen

Metalen reageren met water ter vorming van H₂. Afhankelijk van het metaal zijn er bij kamertemperatuur twee verschillende reactiemechanismen bekend: elektrolyse en water-metaalreacties.

2.4.2.1 Metaal in elektrolyseproces

Een waterelektrolyseproces heeft als doel H₂ te produceren uitgaande van water en elektriciteit. Vergelijking (8) toont het reactiemechanisme waarbij water wordt gesplitst in H₂ en O₂. In de vergelijking staat *Q* voor de hoeveelheid warmte ($48,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) en *E* voor de energiehoeveelheid van elektriciteit ($237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).



Er bestaan verschillende methodes om H₂ te produceren via een waterelektrolyse ingedeeld op basis van het elektrolyt en samenstelling van de elektrodes. De twee bekendste en commercieel toegepaste methodes zijn [27]: basische elektrolyse en PEM (proton exchange membrane). Tabel 3 geeft een overzicht van beide methodes.

Tabel 3: Principes waterelektrolyse [27]

	Basische elektrolyse	PEM (Proton exchange membrane)
Reactie aan anode	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Reactie aan kathode	$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
Elektrolyt	KOH/NaOH (5M)	Polymeer elektrolyt (zuur)
Elektrode (H ₂)	Ni gecoat roestvast staal	IrO ₂
Elektrode (O ₂)	Ni gecoat roestvast staal	Pt/C (Pt op koolstof)

Bij de basische elektrolyse wordt gebruik gemaakt van het onedel metaal Ni dat gecoat is op roestvast staal in een geconcentreerde KOH/NaOH oplossing [27]. De hoge concentratie is nodig om de geleidbaarheid in de oplossing te behouden. Bovendien zorgt een hogere elektrolytconcentratie voor een lagere oplosbaarheid van de productgassen [31].

Bij de PEM-elektrolyse is het elektrolyt een vast polymeer met lage pH . Als elektrodes worden de edele metalen Pt en Ir gebruikt [27]. Ook andere edele metalen zoals Rh en Ru kunnen als elektrodes gebruikt worden. De edele metalen bieden robuuste en stabiele bindingen om H_2 te vormen. Grafiet (C) als elektrode zorgt voor een stabiele en stevige matrix waarbij de ionen en elektronen efficiënt kunnen (de)intercaleren [32].

2.4.2.2 Onedel metaal in water

Onedele metalen splitsen watermoleculen tot H_2 . Het voordeel van dit reactiemechanisme is dat er H_2 geproduceerd wordt via een eenvoudige reactieweg en dat het onder milde omstandigheden van temperatuur (bv. op kamertemperatuur) reeds kan plaatsvinden [33].

In recent onderzoek uit 2024 werden voor deze reactieweg verschillende grondstoffen getest zoals ijzerschroot en metallurgische afvalstromen. Als voorbeeld levert de reactie van metaalschroot in een gepakt-bedreactor met stoom op een temperatuur van $1150^\circ C$ 500 mL H_2 per gram metaal op. Dit voorbeeld illustreert het potentieel voor een productie op grotere schaal [34].

De reactie van een onedel metaal met H_2O vormt een oxide of hydroxide en H_2 . De reactie zal enkel opgaan indien de Gibbs vrije vormingsenergie van het metaal(hydr)oxide groter is dan deze van water. De Gibbs vrije vormingsenergie van de producten van Fe, Cr, Mn en Si is hoger zodat deze metalen gemakkelijk geoxideerd worden. Echter, voor Ni en Co is de oxidatie beperkt wegens een lagere waarde van de Gibbs vrije vormingsenergie. Tot slot zijn Cu en Ag door waterstof gemakkelijk te reduceren uit hun oxides, waardoor ze niet geoxideerd worden in contact met water [9].

Over het algemeen hangt de reactiviteit van metalen af van de reductiepotentiaal. Hoe lager de reductiepotentiaal van het metaal t.o.v. de reductiepotentiaal van water ($-0,83$ V in vergelijking (6)), hoe liever een metaal zijn elektronen afgeeft en een ion vormt. In dezelfde reactiviteitsvolgorde valt op dat de metaalreactiviteit daalt met een toenemend atoomnummer [11]. Ag en Cu hebben beide een positieve standaard reductiepotentiaal van respectievelijk $0,80$ V en $0,34$ V t.o.v. SHE [35], hierdoor zijn deze metalen niet reactief in de reactie met water.

Volgens de metaalreactiviteit kunnen metaal-waterreacties van onedele metalen in drie hoofdcategorieën worden verdeeld [11].

- (Aard)alkalimetalen zoals Li, natrium (Na), kalium (K), cesium (Cs), calcium (Ca), barium (Ba):
 - zijn voldoende reactief op omgevingstemperatuur ($< \pm 25^\circ\text{C}$) om te reageren met koud water en H_2 te produceren.
 - Na heeft de eigenschap om zeer explosief met H_2O te reageren.
- Metalen met lagere reactiviteit zoals magnesium (Mg), Al, La, cerium (Ce) en neodymium (Nd):
 - kunnen alleen reageren met water onder specifieke condities van temperatuur ($> \pm 25^\circ\text{C}$) om H_2 te produceren.
- Metalen met nog lagere reactiviteit zoals Zn, Fe, Sn, titanium (Ti), Mn, Co, Cr, zirkonium (Zr) en Pb:
 - kunnen alleen met water reageren op een hoge temperatuur ($> \pm 50^\circ\text{C}$).

Het verband tussen de reactiesnelheid van waterstofproductie en de andere factoren, volgt de Arrhenius vergelijking (9).

$$W = W_0 * e^{\frac{-E_a}{R_0 * T}} \quad (9)$$

Hierbij is W de maximale waterstofproductie, W_0 de pre-exponentiële factor, R_0 de universele gasconstante (8,314 J/(mol·K)), T de reactietemperatuur en E_a de activatie-energie (kJ/mol).

De kinetiek van de reactie wordt beïnvloed door de vorming van een oxidelaag. Het eindproduct van de reactie van een onedel metaal met water is een hydroxide of oxide. Aangezien de reactie opgaat aan het oppervlak van het metaal in contact met het water wordt het eindproduct ook aan het oppervlak afgezet. Naar mate de reactie opgaat, wordt het oppervlak van het metaalpoeder gepassiveerd door een dichte oxidehuid die verdere reactie tegenhoudt [36].

Tabel 4 toont een overzicht van de onedele metalen die in de literatuur beschreven staan om metaal-waterreacties mee uit te voeren. De standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE geeft, zoals hierboven vermeld, een indicatie van de reactiviteit van het metaal. Hoe negatiever de waarde, hoe reactiever het metaal met water reageert. De capaciteit van H_2 toont aan hoeveel de theoretische opbrengst van de reactie van het metaal bedraagt op basis van de reactievergelijking. De activatie-energie (E_a) van de reacties is bepaald in het interval tussen 80 en 200°C.

Volgens de literatuur vermeld in Tabel 4 zijn op basis van de reductiepotentiaal Li, Mg, Al en Mn de meest belovende metalen om H_2 mee te produceren. Echter, gezien de beschikbaarheid en prijs zijn vooral Mg, Al en Mn geschikt om commercieel H_2 te produceren [37].

Tabel 4: Overzicht reacties van onedele metalen in water ("/" = geen informatie beschikbaar)

Metaal	Symbol	E_a (kJ/mol) (80 – 200°C) [37]	Capaciteit H ₂ (mL/g)	Standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE (V) [35]	Reactievergelijking	Bron
Boor	B	30	3110	-0,890	$B + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + H_2$ $2B + H_2O \rightarrow 2B_2O_3 + 3H_2$	[33]
Magnesium	Mg	53	922	-2,37	$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$	[38]
Aluminium	Al	50	1246	-1,66	$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$ $2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlO(OH) + 3H_2$ $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$	[11]
Silicium	Si	31	1596	-0,909	$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$	[39]
Titanium	Ti	36	937	-0,163	$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2$	[40]
Chroom	Cr	34	647	-0,74	$2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2$	[11]
Mangaan	Mn	22	408	-1,18	$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2$ $Mn + H_2O \rightarrow MnO + H_2$	[11]
Ijzer	Fe	8	535	-0,41	$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$	[11]
Nikkel	Ni	25	382	-0,25	$Ni + H_2O \rightarrow NiO + H_2$	[41]
Zink	Zn	35	343	-0,76	$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$	[11]
Zirkonium	Zr	35	491	/	$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$	[11]
Kobalt	Co	/	380	-0,29	$Co + H_2O \rightarrow CoO + H_2$	[42]
Lithium	Li	/	1615	-3,04	$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2$	[43]

2.5 Parameters bij reactie van een onedel metaal in water

2.5.1 Procesparameters

Eenzijds speelt de reactiviteit van het metaal een belangrijke rol in de hoeveelheid van H₂-productie. Anderzijds spelen procesparameters ook een bepalende rol.

Als eerste procesparameter wordt de reactiesnelheid beïnvloed door de temperatuur zoals blijkt uit vergelijking (9). Bij een toename van de temperatuur zal de kinetiek van de reactie sneller verlopen en zal er meer H₂ gevormd worden. De E_a van de poeders geeft de temperatuurafhankelijkheid van de reactiesnelheid weer. Een lagere waarde van de E_a impliceert een zwakkere temperatuurafhankelijkheid [11].

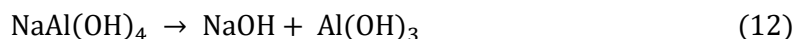
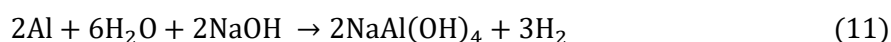
Een andere procesparameter die een effect heeft, is de diameter van het metaalpoeder. Hoe kleiner een deeltje in diameter is, hoe meer specifiek oppervlak er beschikbaar is om te reageren. Kortom, het specifiek oppervlak van een poeder is voor een hoge H₂-vorming best zo groot mogelijk [11]. Een belangrijke aanvulling hierbij is dat de ruwheid van het oppervlak een cruciale rol speelt in de reactiviteit van het deeltje. Hoe ruwer het oppervlak is, hoe meer contactoppervlak beschikbaar is voor reactie.

Ook de massa van het metaalpoeder heeft een effect op de H₂-vorming. Hoe meer poeder van eenzelfde deeltje in de reactor, hoe meer oppervlak er beschikbaar is om te reageren. Hierdoor stijgt de H₂-productie [11].

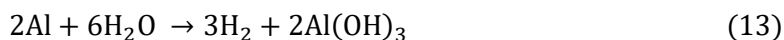
Tot slot heeft de zuurtegraad (pH) van het water een invloed op de H₂-vorming. Het toevoegen van H⁺ leidt tot een ander reactiemechanisme van H₂-vorming dan bij neutrale oplossingen. In plaats van H₂O als elektronenacceptor (zie vergelijking (6)) neemt in zuur midden H⁺ deze rol op zoals in vergelijking (10) weergegeven wordt. Deze reactie heeft een reductiepotentiaal van 0,00 V omdat dit de referentie SHE-reactie is.



Wanneer reactievergelijking (10) gecombineerd wordt met vergelijking (7) is het potentiaalverschil tussen de reacties groter dan als vergelijkingen (6) en (7) opgaan. Hierdoor is de drijvende kracht achter de reactie en dus de reactiviteit van het metaal groter. Aanvullend zorgt een zure oplossing ervoor dat, indien de metalen geoxideerd zijn, het oppervlak opnieuw geactiveerd wordt [36]. Als voorbeeld van de activatie wordt bij Al de oppervlakkige oxidelaag van Al₂O₃ verbruikt. Het aanzuren met sterke zuren zoals HCl of H₂SO₄ zorgt bovendien ook via een ander mechanisme voor meer H₂-productie. De aanwezigheid van Cl⁻ in de oplossing zorgt voor versnelde corrosie van het onedel metaal in de vorm van putcorrosie doordat er lokaal (in situ) opnieuw HCl geproduceerd wordt [44]. Analoog zorgt ook de aanwezigheid van SO₄²⁻ voor de vorming van H₂SO₄. Bij H₂SO₄ dient ook opgemerkt te worden dat Fe een hogere corrosieweerstand heeft bij geconcentreerde oplossingen van H₂SO₄, in tegenstelling tot bij verdunde oplossingen. Bij geconcentreerde oplossingen wordt er opnieuw een oxidelaag rond Fe gevormd [45]. Ook het effect van een basische pH is in detail onderzocht bij Al [36]. De base treedt hierbij op als een katalysator en verhoogt de H₂-productie. Vergelijkingen (11) en (12) tonen aan dat NaOH zowel wordt geconsumeerd als geproduceerd in het reactiemechanisme.



De globale reactie is weergegeven in vergelijking (13).



2.5.2 Additieven

Om het ongewenst vrijkomen van H₂ tijdens de corrosiereactie van onedele metalen in water te beperken, zijn in de literatuur volgende additieven bekend:

- CeCl₃ [46] - [49],
- chroom/chromaten [50] - [52],
- porfyriene en TiO₂ [53],
- CuSO₄ [36],
- silicaten [46], [54] - [56],
- Na₃PO₄ [55], [57], [58],
- natriumcitraat [49],
- Na₂WO₄ [59], [60].

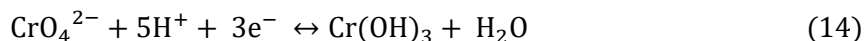
2.5.2.1 CeCl₃

Het toevoegen van CeCl₃ aan Al heeft een corrosiereducerende functie. Wanneer 6,02 g/L CeCl₃ toegevoegd wordt aan 2 g Al wordt geen H₂-vorming meer gemeten. CeCl₃ bindt aan het oppervlak van de oxidelaag rond het Al-deeltje, namelijk Al(OH)₃. Hierbij wordt rond de oxidelaag een beschermende laag van Ce(OH)₃ gevormd. Deze laag is ondoordringbaar voor water waardoor de reactie tot H₂ stopt [47]. Echter, een onderzoek rond het toevoegen van CeCl₃ aan een legering van Mg en Zn toont aan dat de H₂-vorming door het additief toeneemt. Verwacht wordt dat CeCl₃ in water reageert ter vorming van Ce(OH)₃, hierdoor stijgt de *pH* van de oplossing en neemt de H₂-vorming van Mg en Zn toe [48]. Het additief CeCl₃ heeft bijkomend ook een veiligheidsprobleem. Bij de thermische decompositie (vanaf 480°C) zal CeCl₃ ontbinden tot het giftige Cl₂ en HCl [46]. Cl₂ kan bij een waterstofexplosie of brand dus ongewenst vrijkomen [49].

2.5.2.2 Chroom/chromaten

Het toevoegen van Cr aan Al beperkt de H₂-vorming. Wanneer 5,32 g/L Cr(NO₃)₃·9H₂O toegevoegd wordt aan 2 g Al wordt geen H₂-vorming gemeten. Cr(NO₃)₃ bindt aan het oppervlak van de oxidelaag rond het Al-deeltje. Hierbij wordt rond de oxidelaag een beschermende laag van Cr(OH)₃ gevormd. Cr(OH)₃ wordt op twee manieren gevormd: Cr³⁺ reageert met H₂O en via de OH⁻-groep van Al(OH)₃. Bovendien kan Cr³⁺ ook reageren met OH⁻-groep van Al(OH)₃ ter vorming van CrOH [52]. Dezelfde conclusies als hierboven zijn ook geldig voor oplossingen bestaande uit minimaal 0,062 g/L CrK(SO₄)₂·12H₂O [50].

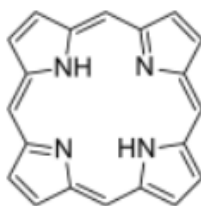
Door toevoegen van dichromaten kan de H₂-vorming op een analoge manier gestopt worden. Een oplossing van minimum 0,498 g/L van K₂Cr₂O₇ of een concentratie van 0,221 g/L van Na₂Cr₂O₇·2H₂O zijn voldoende voor maximale corrosie-inhibitie. Naast Cr³⁺ komt in deze oplossingen ook Cr⁶⁺ voor onder de vorm van CrO₄²⁻ maar vaak ook Cr₂O₇²⁻, H₂CrO₄ en HCrO₄⁻ afhankelijk van de pH, Cr⁶⁺-concentratie en redoxpotentiaal. Analooq wordt Cr(OH)₃ gevormd door reactie van Cr³⁺ maar ook via CrO₄²⁻ zoals weergegeven in vergelijking (14) [51].



Cr⁶⁺ is carcinogeen, zeer giftig voor levende organismen en een bron van milieuvervuiling. Daarom moet Cr⁶⁺ voor lozing steeds omgezet worden naar Cr³⁺ [51].

2.5.2.3 Porfyryne en TiO₂

Porfyrynes zijn complexe macrostructuren bestaande uit vier pyrroolringen (Figuur 9). Door de aanwezigheid van een geconjugeerd systeem wordt UV- en zichtbaar licht van het elektromagnetisch spectrum geabsorbeerd. Daarom hebben deze structuren een karakteristieke paarse kleur. Een belangrijke toepassing van porfyrynes zit vervat in het lichaam. Ze spelen een essentiële rol in biologische processen zoals in een ijzer gebonden structuur die zuurstof transporteert in het bloed [61].



Figuur 9: Structuur van porfyryne [61, p. 141]

De toevoeging van een metaal-vrij porfyryne aan TiO₂ leidt tot een daling van de H₂-hoeveelheid. Het porfyryne adsorbeert aan het oppervlak van TiO₂ door middel van de pyrroolringen. Het stikstofatoom van deze ring (N-H) bindt aan de O-binding van Ti, terwijl aan het stikstofatoom van het imine (=N) een molecule H₂ gebonden wordt. Deze reactie vindt plaats op kamertemperatuur [53]. Het is in de literatuur niet bekend of deze reactie ook opgaat wanneer TiO₂ en porfyryne opgelost zijn in water.

2.5.2.4 CuSO₄

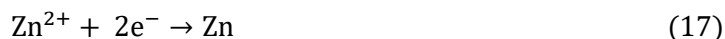
Het additief CuSO₄ heeft het potentieel om bij metalen minder H₂ te laten vormen. Bijvoorbeeld voor het onedel metaal Zn kan in combinatie met Cu volgend reactiemechanisme opgesteld worden zoals weergegeven in vergelijking (15).



De reductiereactie van Cu is weergegeven in vergelijking (16). De standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE is positief en heeft een waarde van 0,34 V.



De reductiereactie van Zn is weergegeven in vergelijking (17). De standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE bedraagt -0,76 V.



Door de aanwezigheid van Cu heeft Zn meer de neiging om zijn elektronen af te geven omdat de reductiepotentiaal van Zn negatiever is dan deze van Cu. Uiteindelijk wordt het Zn^{2+} -ion gevormd. Zn^{2+} kan reageren met het sulfaat (SO₄²⁻) indien Cu in de vorm van CuSO₄ gedoseerd wordt. Op deze manier is de metallische vorm van Zn omgezet naar ZnSO₄, waardoor het niet meer kan reageren met H₂O ter vorming van H₂. Het metallisch Cu zal zoals eerder aangehaald geen H₂ vormen [62].

In een onderzoek rond H₂-vorming bij Al bleek echter dat door toevoeging van CuSO₄ in een basisch milieu de vorming van H₂ toeneemt [36]. De reductiereactie van Al is weergegeven in vergelijking (18). De standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE bedraagt -1,66 V.



Door de aanwezigheid van Cu heeft Al meer de neiging om zijn elektronen af te geven omdat de reductiepotentiaal van Al negatiever is dan deze van Cu. Hierdoor wordt verwacht dat de reactie in vergelijking (19) zal opgaan.



Echter, zorgt de basische *pH* van het medium ervoor dat een ander reactiemechanisme van vergelijkingen (20), (21) en (22) in werking zal treden ter vorming van 2 mol Al(OH)₃ en 3 mol H₂ zoals hieronder weergegeven in vergelijkingen (23) en (24).



De zes elektronen van Cu vormen met H₂O zes hydroxide ionen (OH⁻).



Het waterstofatoom (H) vormt H₂. Door zes OH⁻-ionen en twee Al³⁺-ionen te recombineren, wordt Al(OH)₃ gevormd.

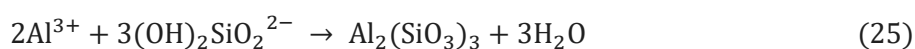


Hoewel CuSO₄ de H₂-productie voor Al bevordert in basisch milieu, kan dit principe ook gebruikt worden voor vermindering van H₂-productie bij andere metalen die een lagere standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE hebben dan Cu²⁺/Cu zoals Ti (-0,163 V), Ni (-0,25 V), Co (-0,29 V), Fe (-0,41 V), Cr (-0,76 V), Zn (-0,76), B (-0,890 V), Si (-0,909 V) Mn (-1,18 V), Mg (-2,37 V) en Li (-3,04 V) in een zuur of neutraal milieu.

2.5.2.5 Silicaten

Opgelost natriumsilicaat is een natuurlijke component die voorkomt in oppervlakte- en grondwater. Silicaten worden gebruikt als corrosie-inhibitoren voor ijzer of staal in koelsystemen. Het werkingsprincipe is gebaseerd op de vorming van een beschermende laag op het metaaloppervlak bestaande uit silica (SiO_2) en ijzeroxide. De beschermende laag vormt een barrière tussen het metaaloppervlak en water waardoor minder reactie tot H_2 plaatsvindt [54], [56]. Onderzoek toont aan dat toevoegen van silicaten de corrosieweerstand van Al [54], Mg [56] en Zn verhoogt.

Wanneer 2,5 g/L natriumsilicaat in de vorm van Na_2SiO_3 toegevoegd wordt aan Al (2 g) blijkt o.i.v. de beschermende laag rond de Al-deeltjes geen H_2 -vorming plaats te vinden. Het mechanisme van deze vorming is het afzetten van een uniforme laag van Si op het Al-oppervlak. Na_2SiO_3 splitst in water tot SiO_3^{2-} en OH^- . Al^{3+} en SiO_3^{2-} vormen een aluminosilicaat $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ zoals weergegeven in vergelijking (25) [54].



De beschermende laag bestaat voor 80% uit het aluminosilicaat en 20% uit SiO_2 . Bij een concentratie van 2,5 g/L Na_2SiO_3 vindt er optimale bedekking van het Al-oppervlak plaats en wordt het laagste volume H_2 gemeten. Bij concentraties hoger dan 2,5 g/L Na_2SiO_3 wordt er meer H_2 -vorming waargenomen omdat er onregelmatige bedekking van het Al-oppervlak plaatsvindt doordat lokaal in een korte tijdsperiode meer neerslag gevormd wordt dan op de rest van het oppervlak en een overmaat van Na_2SiO_3 aanwezig is in de oplossing. Concentraties lager dan 2,5 g/L geven onvoldoende bedekking van het oppervlak waardoor de reactie nog steeds kan opgaan.

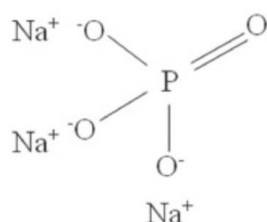
Een ander experiment toonde aan dat bij toevoegen van 1,22 g/L Na_2SiO_3 aan Mg de corrosie-inhibitie 99% bedraagt. De beschermlaag rond de Mg-poederdeeltjes bestaat uit een doorzichtige silicaatlaag, analoog aan die van Al maar dan met Mg als metaal. Een lagere concentratie gaf opnieuw aanleiding tot lagere inhibitie-efficiëntie wegens onvolledige bescherming van het oppervlak [56].

Ook het toevoegen van NaSiO_3 aan een legering van Mg en Zn (1,5 g) had een maximaal corrosiereducerend effect van 80,48%. NaSiO_3 was niet in staat om het volledige oppervlak te beschermen waardoor de H_2 -vorming deels kon blijven opgaan [46].

Tot slot beschrijft de literatuur ook de reactie van $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ met Zn. $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ zorgt voor een corrosie-inhibitie van 90%. De beschermende laag rond Zn bestaat uit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aangevuld met ZnSi_2O_5 [55].

2.5.2.6 Na_3PO_4

Natriumfosfaat (Na_3PO_4) is wereldwijd een van de meest gebruikte corrosie-inhibitoren. Na_3PO_4 wordt gebruikt als een additief in industriële poetsproducten en als kwaliteitsverbeteraar in voeding [55]. De structuur van Na_3PO_4 is weergegeven in Figuur 10. Na_3PO_4 gaat in reactie met een metaal vrije elektronenparen afgeven. De P=O-binding van Na_3PO_4 reageert met een metaaloppervlak ter vorming van een beschermende filmlaag [58].

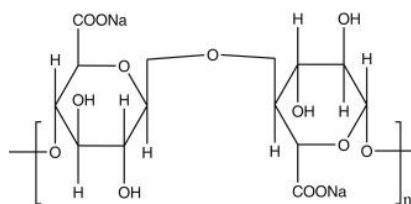


Figuur 10: Structuur van Na_3PO_4 [58, p. 2922]

Onderzoek toont aan dat de reactie van Na_3PO_4 met Zn zorgt voor een corrosie-inhibitie van 88%. De beschermende laag rond Zn bestaat uit $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO en $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [55]. De aanwezigheid van $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en ZnO tonen aan dat er alsnog H_2 -vorming heeft plaatsgevonden aan het oppervlak.

Ook wanneer Na_3PO_4 toegevoegd wordt aan Mg-poeder (1,5 g) wordt een beschermende laag van $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ gevormd. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ is minder goed oplosbaar dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ waardoor het een efficiënte beschermingslaag vormt. Echter, zorgt de niet-uniforme dekking van $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ voor resterend reactief Mg oppervlak waardoor er nog steeds H_2 -vorming mogelijk is [57].

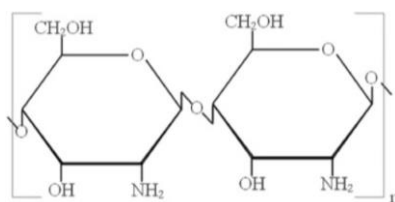
Als eerste variant, wordt natriumalginaat toegevoegd aan Na_3PO_4 . Figuur 11 toont de structuur van natriumalginaat, een product afkomstig van bruine algen, dat gebruikt wordt als stabilisator en emulgator. De structuur bestaat uit carboxylgroepen ($-\text{COO}-$) met een hydrofiel karakter en koolstofketens die hydrofoob zijn. Als eerste reageert Mg met natriumalginaat tot een dunne film via crosslinks en chelaten. Hierna reageert Na_3PO_4 met vrij Mg^{2+} tot $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ dat de eerder gevormde film kan versterken. Deze rigide laag blokkeert nagenoeg het volledige Mg-oppervlak. Bijvoorbeeld bij de reactie van 3 g/L (0,05 wt%) natriumalginaat en 2 g/L (0,15 wt%) Na_3PO_4 bestond de beschermingslaag niet uit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dit toont dat de reactie ter vorming van H_2 niet opgaat [57].



Figuur 11: Structuur van natriumalginaat [63, p. 447]

Als tweede variant, wordt chitosan aan Na_3PO_4 toegevoegd. Chitosan is een biopolymeer dat gebruikt wordt als corrosie-inhibitor. De structuur van chitosan is weergegeven in Figuur 12. Chitosan reageert eerst met Mg tot een dunne film via crosslinks en chelaten. Wanneer chitosan, een base, in contact komt met het zure Mg vindt er een zuur-basereactie plaats. Echter, door de hoge ladingsdichtheid van de reagentia is de polariseerbaarheid laag waardoor elektronentransport bemoeilijkt wordt. Daarom worden er ion coördinatieve bindingen (complexen) gevormd tussen elektronegatieve O-atomen van chitosan en Mg^{2+} (van o.a. $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Hierdoor wordt de oxidelaag afgebroken. De volumineuze structuur van chitosan bemoeilijkt de vorming van een uniforme en compacte beschermingslaag.

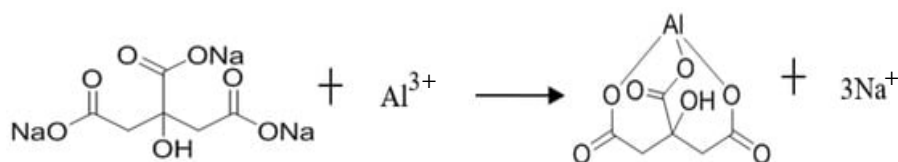
Daarom zorgt het toevoegen van Na_3PO_4 dat met vrij Mg^{2+} tot $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ reageert voor een versterking van de eerder gevormde film en via toevoeging van 0,4 wt% chitosan en 0,1 wt % Na_3PO_4 zelfs voor een corrosie-inhibitie van bijna 100% [58].



Figuur 12: Structuur van chitosan [58, p. 2922]

2.5.2.7 Natriumcitraat

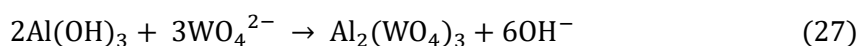
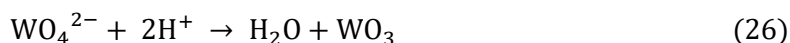
Natriumcitraat, een Na-zout van citroenzuur, wordt o.a. als additief in de voedingsindustrie gebruikt maar heeft ook corrosiebeperkende eigenschappen. Citroenzuur wordt gebruikt als corrosie-inhibitor voor o.a. staal in warmtewisselaars. Onderzoek naar het toevoegen van natriumcitraat aan Al concludeert dat een temperatuursbestendige (tot 95°C) beschermende laag rond Al gevormd wordt. De complexvormingsreactie is weergegeven in Figuur 13. De hydrofiële groepen (met O) binden aan Al terwijl de hydrofobe koolstofketen zorgt voor een waterafstotende mantel rond het Al-oppervlak. Wanneer Al (1,5 g) met 0,4 g/L natriumcitraat behandeld wordt, is de beschermende laag uniform en compact resulterend in volledige corrosie-inhibitie. Zowel concentraties hoger en lager dan 0,4 g/L beschermen het oppervlak onvoldoende waardoor de H_2 -vorming actief blijft. Bij concentraties hoger dan 0,4 g/L reageren het natriumcitraat en Al^{3+} tot oplosbare ionische componenten die de H_2 -vorming versnellen [49].



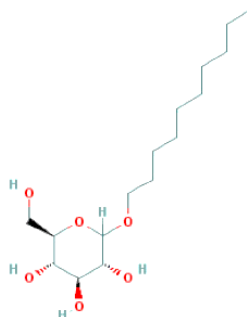
Figuur 13: Complexvorming tussen natriumcitraat en Al [49, p. 349]

2.5.2.8 Na_2WO_4

Natriumwolframaat (Na_2WO_4) vermindert de H_2 -vorming wanneer het aan Al toegevoegd wordt. De optimale concentratie van $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ om geen H_2 te vormen bij 1,5 g Al is 100 g/L. Na_2WO_4 reageert via twee manieren zoals weergegeven in vergelijkingen (26) en (27). Hierbij wordt een kleine hoeveelheid WO_3 gevormd. De rest van WO_4^{2-} zal echter reageren met het Al-oppervlak ($\text{Al}(\text{OH})_3$) om $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ te vormen. De OH^- -ionen zorgen voor een versterking van de beschermende laag van $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ en WO_3 waardoor de kans op loskomen van de beschermlaag daalt [59].



Als verbetering van de corrosiebestendigheid van Mg wordt Na₂WO₄ in combinatie met decylglucoside getest. Decylglucoside is een niet-ionische surfactant met toepassingen in de cosmetica en voedingssector. De structuur van decylglucoside is weergegeven in Figuur 14.



Figuur 14: Structuur van decylglucoside [64, p. 99]

Wanneer 0,3 wt% decylglucoside en 0,6 wt% Na₂WO₄ reageren met 1,5 g Mg vindt er een corrosie reductie van 91,5% plaats. De twee additieven werken volledig los van elkaar. Als eerste stap in de inhibitieractie splitst Na₂WO₄ tot WO₄²⁻ dat vervolgens gepolymeriseerd wordt tot andere ionen zoals [W₇O₂₄]⁶⁻, [W₁₀O₃₂]⁴⁻, ... Deze ionen reageren met Mg²⁺ (afkomstig van Mg(OH)₂) tot MgWO₄ (zie vergelijking (28)). MgWO₄ vormt een dense film, maar vertoont onregelmatigheden. In mindere mate wordt analoog aan vergelijking (26) WO₃ gevormd.



Decylglucoside adsorbeert hierna aan Mg via van der Waals krachten zodat er een verbeterde beschermingslaag gevormd wordt. Decylglucoside, een base, reageert met het zure Mg via een zuur-basereactie, echter door de hoge ladingsdichtheid van de reagentia is de polariseerbaarheid laag waardoor elektrontransport bemoeilijkt wordt. Daarom worden er ion coördinatie bindingen (complexen) gevormd tussen elektronegatief O (-OH en -CO-) van decylglucoside en Mg²⁺ (van o.a. Mg(OH)₂). Hierdoor wordt de oxidelaag afgebroken en ontstaan er meer chelaten tussen decylglucoside en Mg-deeltjes. De lange keten aan de structuur van decylglucoside bemoeilijkt de vorming van een uniforme beschermlaag maar de MgWO₄ hieronder compenseert hiervoor waardoor netto een dense en uniforme bedekking plaatsvindt [60].

2.6 Conclusie

Deze literatuurstudie geeft een overzicht van de huidige kennis en mechanismen rond H_2 -vorming bij onedele metalen uit batterijen in contact met water. Een herlaadbare Li-batterij bestaat voornamelijk uit het edel metaal Cu en de onedele metalen Co, Fe, Al en Li aangevuld met Mn, Ni, Zn en REE.

Het mechanisme achter de metaal-waterreactie van onedele metalen bestaat uit een oxidatiereactie aan het metaaloppervlak tot een oxide of hydroxide en H_2 . De reactiviteit van een metaal is afhankelijk van twee factoren. Als eerste is er de Gibbs vrije vormingsenergie van het oxide of hydroxide. De reactie ter vorming van H_2 zal enkel opgaan indien de Gibbs vrije vormingsenergie van het metaal(hydr)oxide groter is dan deze van water. De reactiviteit van Fe, Cr, Mn en Si is volgens deze factor het hoogste. Ni en Co hebben een beperkte reactiviteit. Cu tot slot wordt niet geoxideerd en is dus niet reactief. De tweede factor is de reductiepotentiaal. Een lage reductiepotentiaal van een metaal betekent dat het reactiever is. Li, Mg, Al en Mn zijn hierbij de meest belovende metalen om H_2 te produceren.

Er zijn vier procesparameters in metaal-waterreacties van onedele metalen die de H_2 -vorming beïnvloeden. De eerste parameter is de reactietemperatuur: hoe hoger de temperatuur, hoe sneller de kinetiek van de reactie en meer H_2 -vorming. De tweede parameter is het specifiek oppervlak van een poeder. Meer oppervlak geeft meer reactiemogelijkheden en dus meer H_2 -vorming. De derde parameter is de massa van het metaalpoeder. Meer poeder van eenzelfde deeltje geeft meer reactieoppervlak waardoor meer H_2 gevormd wordt. Tot slot heeft de parameter pH van het water een invloed op de H_2 -vorming. Een lage pH zorgt ervoor dat geoxideerde metalen terug geactiveerd oppervlak krijgen en het verschil in reductiepotentiaal toeneemt tussen het metaal en de elektronenacceptor. Bij een basische pH , treedt de base op als een katalysator.

In de literatuur zijn acht soorten additieven besproken om de H_2 -vorming te beperken: $CeCl_3$, chroom/chromaten, porfyriene en TiO_2 , $CuSO_4$, silicaten, Na_3PO_4 , natriumcitraat en Na_2WO_4 . De werking van het chloride $CeCl_3$, chroom/chromaten, silicaten, Na_3PO_4 , natriumcitraat en Na_2WO_4 steunt op het vormen van een beschermende laag rond het metaal bij een optimale concentratie additief die contact met water verhindert. Een te hoge of te lage concentratie leidt in beide gevallen tot een onvolledige en niet-uniforme bedekking van het metaaloppervlak resulterend in hogere H_2 -vorming t.o.v. de minimale H_2 -vorming. Een porfyriene bindt H_2 aan het oppervlak van TiO_2 en verlaagt aldus de gevormde H_2 hoeveelheid. Tot slot zorgt het toevoegen van $CuSO_4$ ervoor dat het reactief metaal omgezet wordt in een ion dat reageert met het SO_4^{2-} -ion en aldus het niet-reactief Cu gevormd wordt. Doordat het reactief metaal niet met zuurstof uit water reageert, komt geen H_2 vrij.

3 Materiaal en methode

3.1 Metaalpoeders en additieven

Tabel 5 toont een overzicht van de zuivere metaalpoeders en hun leveranciers. Voor elk poeder zijn de deeltjesgrootteverdeling (PSD) en het specifiek oppervlak (*BET*) weergegeven. De PSD wordt gemeten via laserdiffractie (Mastersizer 3000+ Ultra, Malvern) [65]. Het meetbereik van het toestel is 0,01 – 3500 μm . De PSD wordt gekarakteriseerd a.d.h.v. de diameters D_{10} , D_{50} en D_{90} . Deze diameters geven de grootteverdeling van een poeder aan waarbij respectievelijk 10, 50 en 90% van het totaal volume deeltjes aangetroffen wordt. σ geeft de spreiding van de diameters weer t.o.v. D_{50} . Het *BET*-oppervlak (Brunauer-Emmett-Teller) wordt bepaald door adsorptie van N_2 aan het metaaloppervlak op constante temperatuur. Het vrije oppervlak van een poeder wordt bezet tot een multilaag (Tristar II plus, Micromeritics) [66]. Het meetbereik van het toestel is 0,02 – 200 m^2/g .

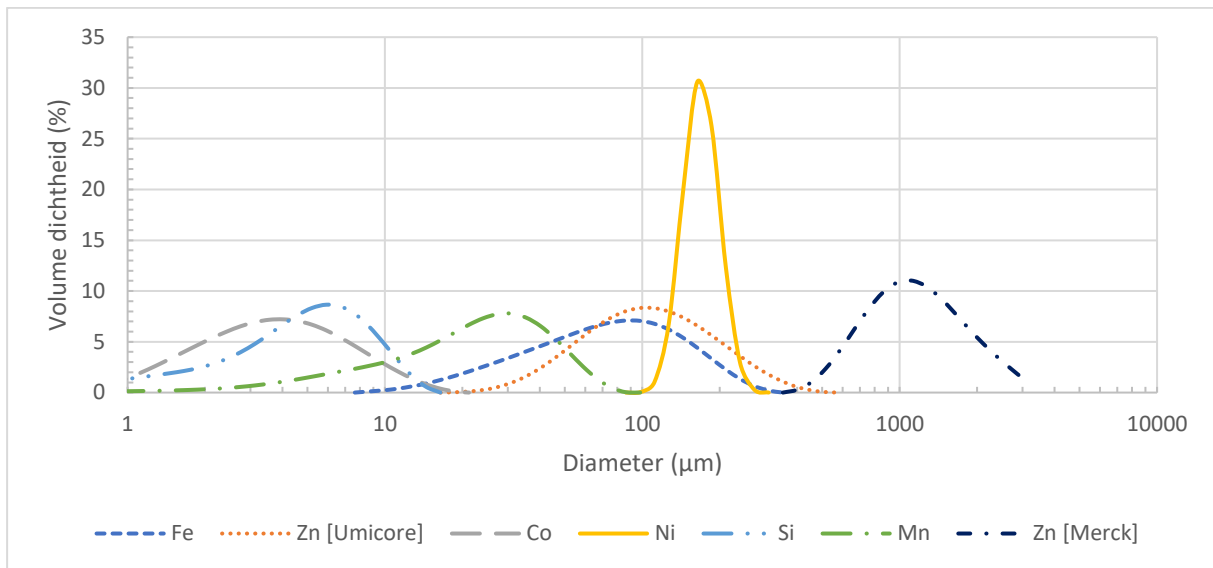
Zn is het enige poeder dat beschikbaar is in verschillende deeltjesgrootte en specifiek oppervlak.

Tabel 5: Overzicht zuivere metaalpoeders

Metaal	Leverancier	<i>BET</i> (m^2/g)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	σ (μm)
Co	Umicore	1,16	2	4	9	6
Fe	Umicore	0,21	28	78	174	96
Mn	Alfa Aesar	0,26	7	24	50	26
Ni	Merck	0,02	146	180	224	70
Si	Elkem-Hosokawa	2,16	2	5	10	5
Zn	Umicore	0,05	53	112	239	168
Zn	Merck	0,03	696	1204	2209	820

Op basis van de samenstelling van de huidige Li-batterijen (Tabel 2) worden Co en Fe geselecteerd als te testen onedele metalen. Al en Li worden niet geselecteerd omdat hun reactie met water te reactief is voor de capaciteit van de opstelling. De onedele metalen Mn, Ni en Zn die in mindere mate aanwezig zijn in batterijen worden ook getest. Tot slot wordt Si getest. Si zit niet in batterijen maar maakt wel deel uit van elektronisch schroot.

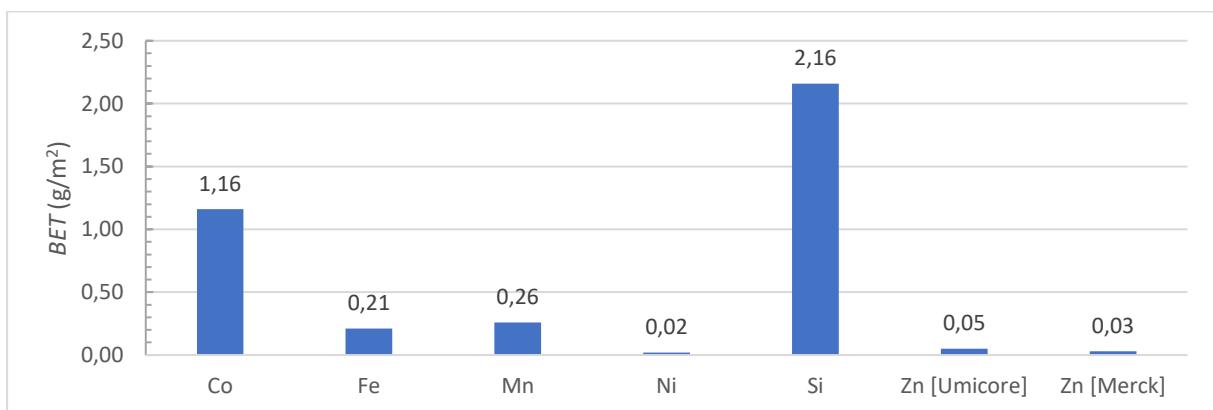
De PSD-waardes zijn grafisch weergegeven in Figuur 15.



Figuur 15: PSD van de zuivere metaalpoeders

Het Zn-poeder van leverancier Merck heeft de grootste mediaan van deeltjesgrootte (D_{50}) met een waarde van 1204 µm. Co en Si hebben de kleinste D_{50} -waarden van respectievelijk 4 en 5 µm. De Zn-poeders van Umicore en Merck vertonen de grootste spreiding van deeltjesgrootte, σ heeft respectievelijk een waarde van 168 en 820 µm. De nauwste verdeling in deeltjesgrootte werd opgemeten bij Si en Co, σ heeft respectievelijk een waarde van 5 en 6 µm. Uit de literatuur volgt dat voor perfecte bolvormige deeltjes een kleinere diameter aanleiding geeft tot een groter specifiek oppervlak om te reageren. Een poeder met kleinere diameter zal bijgevolg meer H_2 vormen dan wanneer hetzelfde poeder een grotere diameter heeft.

In Figuur 16 zijn de *BET*-waardes grafisch weergegeven.



Figuur 16: *BET* van de zuivere metaalpoeders

Si en Co hebben het grootste specifiek oppervlak. Deze bevinding is logisch omdat uit de PSD-analyse blijkt dat deze metaalpoeders de kleinste D_{50} hebben. Hoe kleiner de diameter van een perfect bolvormig deeltje, hoe meer contactoppervlak er is bij eenzelfde massa deeltjes. Hoewel Co een kleinere D_{50} heeft dan Si is het oppervlak van Si toch groter omdat het oppervlak ruwer is.

Hoewel het Zn-poeder van Merck een D_{50} heeft die meer dan een tienvoud groter is dan Zn van Umicore hebben de poeders een beperkt verschil in *BET*-oppervlak. Bij perfect bolvormige deeltjes zou het *BET*-oppervlak van Zn van Umicore ook meer dan een tienvoud groter zijn. Er kan echter geconcludeerd worden dat het poeder van Merck een ruwer oppervlak heeft en poreuzer is.

De literatuur beschrijft dat meer specifiek oppervlak meer reactiemogelijkheden faciliteert. Om meer H_2 te vormen bij een metaal, heeft het poeder een zo groot mogelijk specifiek oppervlak nodig.

Tabel 6 geeft de gebruikte additieven om de H_2 -vorming te verminderen.

Tabel 6: Overzicht additieven

Additief	Leverancier
$CuSO_4$	Caldic
Na_2SiO_3	Sigma-Aldrich

Van de additieven vermeld in de literatuur worden er twee geselecteerd: $CuSO_4$ en Na_2SiO_3 .

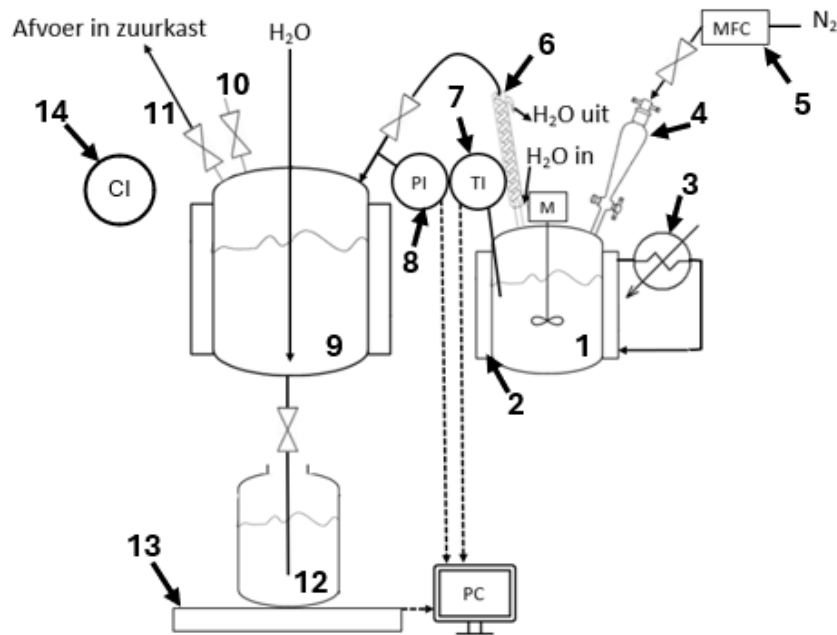
$CuSO_4$ is een additief dat kan toegevoegd worden aan black mass zonder hierbij extra onzuiverheden in te brengen. Tijdens het logen wordt H_2SO_4 gebruikt, dus SO_4^{2-} is ook reeds aanwezig in het reactiemengsel. De samenstelling van black mass bestaat reeds voor 11 - 13 wt% uit Cu.

Na_2SiO_3 is een additief dat werkt volgens het principe van de vorming van een bescherm laag die contact met water verhindert. Om na te gaan of zo een werkingsprincipe doeltreffend is bij verschillende omstandigheden van *pH* en temperatuur, wordt dit additief getest.

3.2 Hydrometallurgie

3.2.1 Opstelling

Figuur 17 geeft de opstelling voor H₂-vorming bij hydrometallurgie weer. In Bijlage A is een afbeelding van de opstelling weergegeven. De globale werking van de opstelling is gebaseerd op H₂-vorming in de gesloten reactor. In de gesloten reactor wordt metaal met water gemengd, hierbij wordt H₂ gevormd. H₂ gaat van de gesloten reactor naar de gasfase van de waterbuffer, hierdoor stijgt de druk. Ter compensatie van de drukstijging zal er water uit de buffer naar het opvangvat getransfereerd worden. De massa van het opvangvat is een maat voor de H₂-vorming.



Figuur 17: Processchema proefopstelling hydrometallurgie, de opstelling bestaat uit (1) gesloten reactor, (2) verwarmingsmantel gesloten reactor, (3) oliebad, (4) toevoegtrechter, (5) MFC (mass flow controller), (6) condensator, (7) temperatuursensor, (8) druksensor, (9) waterbuffer, (10) klep voor staalname, (11) klep voor afvoer gasfase in zuurkast, (12) opvangvat, (13) balans, (14) draagbare H₂-sensor

Voor aanvang van de proef is de waterbuffer (± 10 L, glasetelier Saillart) gevuld met 3,5 L gedemineraliseerd water. Dit volume werd berekend op basis van de samenstelling van de gasfase in de waterbuffer: indien de gasfase in de buffer gevuld is met H₂ kan er steeds gewerkt worden buiten de explosiegrenzen ondanks het feit dat lucht in het systeem treedt. De gedetailleerde berekening en uitleg van de gasfase in de waterbuffer is weergegeven in Bijlage B. In de gesloten reactor wordt steeds 15 g metaalpoeder toegevoegd.

Tijdens het experiment is de volledige opstelling gevuld met het inert gas stikstof (N₂). De inerte atmosfeer wordt bereikt door de MFC (IN-FLOW, Bronkhorst) aan de toevoegtrechter van de gesloten reactor ($\pm 1,5$ L) te koppelen. Door minimaal 30 min aan 100 L/h N₂ te spoelen, wordt het achtergebleven O₂ weggespoeld. De inerte opstelling heeft een overdruk van ± 5 mbar. De roerder in de gesloten reactor en het koelwater in de condensator worden geactiveerd. Het reactiewater (0,4 L) wordt apart voorverwarmd tot op reactietemperatuur.

Het doel van de waterbuffer is om het H₂-gas op te vangen dat in de gesloten reactor gevormd wordt. Door H₂ neemt de druk in de waterbuffer toe. Als compensatie hiervoor zal water getransporteerd worden naar het opvangvat. Om dit mechanisme in werking te stellen is er een stabilisatie van de waterbuffer nodig. Het openen van de kraan tussen de waterbuffer en het opvangvat zal de druk van de waterbuffer doen dalen tot ongeveer -50 mbar (onderdruk). De onderdruk in de reactor zorgt ervoor dat er geen gassen uit het systeem ontsnappen, het nadeel is dat O₂ wel kan binnendringen bij een lek. De volledige opstelling staat in een zuurkast zodat bij openen van het systeem, de gassen afgevoerd worden. Dicht bij de waterbuffer wordt een draagbare H₂-sensor (X-Am 5000, Dräger) geplaatst om mogelijks vrijgekomen H₂ te detecteren. Voor aanvang van elke proef wordt gedurende 10 min het lek van O₂ in de opstelling bepaald (lektest).

Om de reactie te starten wordt het oliebad (K12 KP, Lauda) geactiveerd. Via de toevoegtrechter wordt het voorverwarmd water ingebracht. De proef wordt stopgezet na 5,5 h of wanneer het waterniveau in de waterbuffer de bodemkraan bereikt. De reactietijd van 5,5 h is nodig om een voldoende geconcentreerde en uniforme gasfase in de waterbuffer te bekomen. Om de reactie te stoppen, wordt het oliebad uitgeschakeld en de gesloten reactor volledig gevuld met gedemineraliseerd water. De gasfase in de waterbuffer wordt deels opgevangen door een gaszak van 3 L (multi-layer gas sample bag, Restek) aan de klep voor staalname bij de waterbuffer te plaatsen. Door water in de buffer te laten stromen, via de H₂O-toevoer in de buffer, wordt de gaszak gevuld. Na staalname wordt opnieuw 15 min met N₂ (100 L/h) gespoeld om het gevormde H₂ te verwijderen. De gesloten reactor wordt via vacuüm leeggezogen. De inhoud van de reactor wordt gefiltreerd via een büchnerfiltratie (640 m Ø125 mm, Macherey-Nagel).

De massa van het water in het opvangvat (Kern DS, max. 60 kg, d = 0,2), de druk in de waterbuffer (PI2799, Ifm) en de temperatuur in de gesloten reactor (PT-100) worden continu geregistreerd via de software Labbox. De druksensor heeft een herhaalnauwkeurigheid van maximum 0,1% bij temperatuurschommelingen kleiner dan 10°C. De massa van het water in het opvangvat is een maat voor de H₂-vorming. De samenstelling van de gasfase in de gaszak wordt gemeten via gaschromatografie met een thermische geleidbaarheidsdetector [67].

3.2.2 Validatie van de opstelling

3.2.2.1 Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid van de opstelling is een maat voor de overeenstemming tussen de H₂-vorming van experimenten onder dezelfde omstandigheden. De herhaalbaarheid wordt nagegaan door een experiment in drievoud onder identieke omstandigheden uit te voeren, zoals geïllustreerd in Tabel 7. De standaardafwijking van de resultaten wordt gebruikt als spreidingsgraad om de herhaalbaarheid te karakteriseren.

Tabel 7: Experimentenreeks validatie herhaalbaarheid

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	Metaal	Leverancier
1	7	55	Zn	Umicore
2	7	55	Zn	Umicore
3	7	55	Zn	Umicore

3.2.2.2 *Juistheid*

De juistheid van de opstelling is een maat van overeenstemming tussen het gemiddelde van de H₂-vorming van experimenten onder dezelfde omstandigheden en een theoretisch verwachte waarde. Om de juistheid te karakteriseren wordt een loging van Co uitgevoerd. Bij een loging van Co met een overmaat van H₂SO₄ (50 g/L) vindt de reactie in vergelijking (29) plaats.



Indien 1 g Co aflopend reageert met H₂SO₄, wordt er maximaal 2,63 g CuSO₄ en 0,411 NL H₂ (bij atmosferedruk en 22°C) gevormd. Als 1 g Co reageert met een overmaat H₂SO₄ is de theoretisch verwachte waarde voor H₂-vorming in dit experiment gelijk aan 0,411 NL H₂. Om de juistheid na te gaan wordt een experiment van 1 g Co in H₂SO₄ in duplo gemeten bij een reactietemperatuur van 70°C.

3.2.3 Metaalpoederscreening

Het doel van de metaalpoederscreening is om de reactiviteit van de zeven metaalpoeders in Tabel 5 na te gaan bij milde reactieomstandigheden. De procesparameters reactietemperatuur en *pH* van het water bedragen respectievelijk 55°C en 7. De milde reactieomstandigheden zijn gekozen als referentiemeting. In deze omstandigheden is de H₂-vorming voor elk poeder voldoende om te meten maar niet teveel om de capaciteit van ± 3,5 NL te overschrijden. Indien de H₂-vorming toch groter is dan de capaciteit, moet de proef vroegtijdig gestopt worden.

Tabel 8 toont de experimenten die deel uitmaken van de metaalpoederscreening.

Tabel 8: Experimentenreeks metaalpoederscreening

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	Metaal	Leverancier
1	7	55	Co	Umicore
2	7	55	Fe	Umicore
3	7	55	Mn	Alfa Aesar
4	7	55	Ni	Merck
5	7	55	Si	Elkem-Hosokawa
6	7	55	Zn	Umicore
7	7	55	Zn	Merck

3.2.4 Additiefscreening

3.2.4.1 CuSO_4

Het additief CuSO_4 wordt gescreend op interactie met het Zn-poeder met het grootste specifiek oppervlak.

Zoals eerder aangehaald in vergelijking (15) van de literatuurstudie reageert Cu^{2+} met Zn. Analoog reageert CuSO_4 met Zn tot ZnSO_4 zoals in vergelijking (30).



Om CuSO_4 stoichiometrisch te laten reageren met 15 g Zn is een hoeveelheid CuSO_4 van 36,62 g nodig. Te verwachten valt dat reeds bij lagere concentraties CuSO_4 een corrosie-inhiberende werking plaatsvindt, aangezien een deel van het vrijgekomen Zn^{2+} zal reageren met SO_4^{2-} i.p.v. met water.

Om de werking van het additief op voorhand na te gaan, wordt een simulatie opgesteld in de software OLI systems. Een kritische kanttekening bij deze simulatie is dat deze geen rekening houdt met de kinetica van de reactie.

In de experimenten van de screening worden er drie experimenten met respectievelijk 2%, 5% en 20% CuSO_4 van de stoichiometrische verhouding getest. De corresponderende concentraties CuSO_4 zijn 1,83; 4,58 en 18,31 g/L. De experimenten en bijhorende procesparameters zijn weergegeven in Tabel 9.

Tabel 9: Experimentenreeks screening CuSO_4

	pH	$T(^{\circ}\text{C})$	Metaal	Leverancier	Concentratie CuSO_4 (g/L)
1	7	55	Zn	Umicore	1,83
2	7	55	Zn	Umicore	4,58
3	7	55	Zn	Umicore	18,31

3.2.4.2 Na_2SiO_3

Het additief Na_2SiO_3 wordt gescreend op interactie met het Zn-poeder met het grootste specifiek oppervlak.

Uit de literatuurstudie blijkt dat een oplossing van 2,5 g/L Na_2SiO_3 een optimale beschermende laag rond 2 g Al vormt. De beschermlaag bedekt het metaal zodat er geen contact met water mogelijk is. Om de optimale concentratie voor 15 g Zn te bepalen, worden er in de screening drie experimenten uitgevoerd. Een eerste indicatie van de te testen concentraties wordt berekend op basis van de verhouding massa Na_2SiO_3 t.o.v. het oppervlak van het Al-poeder. Het Al-poeder uit de literatuur heeft een D_{10} van 1,07 μm , D_{50} van 2,56 μm en D_{90} van 5,99 μm . Het exacte *BET*-oppervlak van het Al-poeder werd niet gerapporteerd [68]. Op basis van een SEM-foto van het Al-oppervlak kan geconcludeerd worden dat het oppervlak van een deeltje glad is met een minimale ruwheid. Indien het Al-poeder beschouwd wordt als een uniform poeder met een diameter gelijk aan D_{50} en niet-poreuze en perfecte bolvormige deeltjes, kan het *BET*-oppervlak berekend worden als 0,87 m^2/g .

De optimale verhouding van de massa Na_2SiO_3 t.o.v. Al-oppervlak heeft een waarde van 0,29 g/m². Gezien het effectieve *BET*-oppervlak niet gemeten is, blijven deze berekeningen een schatting.

Om Na_2SiO_3 te testen bij het Zn-poeder van Umicore worden drie concentraties van Na_2SiO_3 gekozen: 1,50; 2,50 en 5,00 g/L. Deze concentraties komen respectievelijk overeen met de verhoudingen van massa Na_2SiO_3 t.o.v. Zn-oppervlak van 0,80; 1,33 en 2,67 g/m². De verhoudingen zijn groter dan geschat uit de literatuur. Zoals eerder vermeld geven hogere concentraties Na_2SiO_3 dan de optimale meer H₂-vorming door onregelmatige bedekking van het metaaloppervlak. Lagere concentraties geven onvoldoende bedekking van het oppervlak waardoor de reactie nog steeds kan opgaan. Bovendien is het effect van zowel een hogere als een lagere concentratie Na_2SiO_3 op de H₂-vorming numeriek gelijk.

De experimenten en bijhorende procesparameters zijn weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10: Experimentenreeks screening Na_2SiO_3

	<i>pH</i>	T (°C)	Metaal	Leverancier	Concentratie Na_2SiO_3 (g/L)
1	7	55	Zn	Umicore	1,50
2	7	55	Zn	Umicore	2,50
3	7	55	Zn	Umicore	5,00

3.2.5 Parameterstudie

Voor Zn worden twee parameterstudies uitgevoerd. Zn werd gekozen omdat het als enige metaal beschikbaar is in twee poedervormen met een verschillend specifiek oppervlak. Via twee experimentenreeksen, opgesteld vanuit een fractional factorial Design Of Experiments (DoE), worden de invloeden en interacties van de procesparameters en additieven nagegaan. De vier parameters omvatten specifiek oppervlak (0,03 – 0,05 m²/g) van het Zn-poeder, de temperatuur tijdens het experiment (20 – 90°C), de *pH* van het water (2 – 7) en tot slot de invloed van een additief (geen additief / 18,31 g/L CuSO_4 / 2,50 g/L Na_2SiO_3) op de H₂-vorming.

Tabel 11 en Tabel 12 tonen een overzicht van de experimenten van de parameterstudies. Om de resultaten te verwerken, wordt gebruik gemaakt van de software Minitab.

Tabel 11: Experimentenreeks parameterstudie met CuSO_4

	<i>pH</i>	T (°C)	<i>BET</i> (m ² /g)	Concentratie CuSO_4 (g/L)
1	2	20	0,05	0
2	7	20	0,05	18,31
3	2	90	0,05	18,31
4	7	90	0,05	0
5	2	20	0,03	18,31
6	7	20	0,03	0
7	2	90	0,03	0
8	7	90	0,03	18,31

Tabel 12: Experimentenreeks parameterstudie met Na₂SiO₃

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>BET</i> (m ² /g)	Concentratie Na ₂ SiO ₃ (g/L)
1	2	20	0,05	0
2	7	20	0,05	2,50
3	2	90	0,05	2,50
4	7	90	0,05	0
5	2	20	0,03	2,50
6	7	20	0,03	0
7	2	90	0,03	0
8	7	90	0,03	2,50

3.2.6 Berekeningen H₂-vorming

Om de absolute druk P in de waterbuffer te bepalen in Pa wordt vergelijking (31) gebruikt. In deze vergelijking is $P_{gemeten}$ de gemeten druk uitgedrukt in mbar en P_{atm} de standaard atmosferedruk op zeeniveau ($1013 \cdot 10^2$ Pa). Gebruikmakend van vergelijking (31) worden de drukken aan het begin van de proef $P_{begin\ proef}$ en aan het einde van de proef $P_{einde\ proef}$ bepaald. Ook de drukken aan het begin van de stabilisatie $P_{begin\ stabilisatie}$ en aan het einde van de stabilisatie $P_{einde\ stabilisatie}$ worden analoog berekend.

$$P = P_{atm} + (P_{gemeten} * 100) \quad (31)$$

Door een toename in reactortemperatuur zet de gasfase uit en wordt er meer waterdamp gevormd. Bij een toenemende temperatuur stijgt het volume van de totale gasfase in de opstelling. Het totale gasvolume bij eindtemperatuur, $V_{uitzet\ temperatuur}$, wordt berekend via vergelijking (32). Hierin is $V_{water\ toegevoegd}$ voor elke proef gelijk aan 0,400 L. T_{begin} en T_{einde} zijn respectievelijk gelijk aan de temperatuur aan het begin van de proef en aan het einde uitgedrukt in °C. Het volume $V_{max\ uitzetten\ bij\ opwarmen}$ in NL is het totale volume van de opstelling dat kan uitzetten bij verwarmen. Dit volume is experimenteel bepaald door na de stabilisatie bij onderdruk de reactor op te warmen tot 70°C. Door de volumeverplaatsing en temperatuurverschil op te meten, kan de initiële gasfase bij atmosferedruk berekend worden. Gedurende het opwarmen blijft de hoeveelheid gas en druk constant zodat uit de ideale gaswet het volume bepaald kan worden omdat V/T een constante is. Het volume is gelijk aan 4,253 NL. Er wordt aangenomen dat deze waarde voor andere temperaturen ook geldig is.

$$V_{uitzet\ temperatuur} = \left(\frac{V_{max\ uitzetten\ bij\ opwarmen} - V_{water\ toegevoegd}}{273 + T_{begin}} \right) * (273 + T_{einde}) \quad (32)$$

De volumetoename door opwarmen, $V_{opwarmen}$, in L wordt berekend via vergelijking (33).

$$V_{opwarmen} = V_{uitzet\ temperatuur} - (V_{max\ uitzetten\ bij\ opwarmen} - V_{water\ toegevoegd}) \quad (33)$$

Het totale gasvolume van de begingasfase in de opstelling bij atmosferedruk voor stabilisatie, $V_{begin\ gasfase}$, in NL wordt bepaald via vergelijking (34). De begingasfase wordt berekend door de volumetoename en drukdaling voor en na de stabilisatie te meten. De hoeveelheid gas in het systeem blijft tijdens stabilisatie constant. Uit de ideale gaswet volgt dat de drukdaling ervoor zorgt dat het gasvolume uitzet omdat $P \cdot V$ constant is. Via de drukdaling $P_{begin\ stabilisatie} - P_{einde\ stabilisatie}$ en de volumetoename $m_{einde\ stabilisatie}$ tijdens de stabilisatie wordt de begingasfase bepaald.

$$V_{begin\ gasfase} = \left(\frac{P_{einde\ stabilisatie} \cdot m_{einde\ stabilisatie}}{P_{begin\ stabilisatie} - P_{einde\ stabilisatie}} \right) * \frac{1}{1\ 000} \quad (34)$$

Hieruit kan de totale gasfase bij onderdruk $V_{gasfase\ onderdruk}$ in L gecorrigeerd worden rekening houdend met de invloed van de temperatuur volgens vergelijking (35). De totale gasfase bij onderdruk op kamertemperatuur is $V_{gasfase\ onderdruk}$. De massa $m_{einde\ proef}$ is de massa van het opvangvat op het einde van de proef uitgedrukt in g. De massa water die tijdens de proef verplaatst wordt uit de waterbuffer naar het opvangvat door H₂-vorming of een lek is gelijk aan $m_{einde\ proef}$.

$$V_{gasfase\ onderdruk} = V_{begin\ gasfase} + \left(\frac{m_{einde\ proef}}{1\ 000} \right) - V_{water\ toegevoegd} - V_{opwarmen} \quad (35)$$

Bij atmosferedruk en begintemperatuur is het totale volume gasfase in NL gelijk aan $V_{gasfase\ atmosferedruk}$. Dit volume wordt berekend a.d.h.v. vergelijking (36).

$$V_{gasfase\ atmosferedruk} = P_{einde\ proef} * \frac{V_{gasfase\ onderdruk}}{P_{atm}} \quad (36)$$

Het totaal volume H₂ in NL dat door reactie gevormd wordt, V_{H_2} , wordt berekend via vergelijking (37). De massafractie van H₂ die volgt uit analyse van de gasanalysezak is x_{H_2} . Via de analyse wordt het procentueel aandeel H₂ bepaald in de gasfase. Op deze manier wordt dus rekening gehouden met een eventueel lek en wordt de fractie van O₂ in de gasfase gecompenseerd.

$$V_{H_2} = V_{gasfase\ atmosferedruk} * x_{H_2} \quad (37)$$

Het specifiek volume van H₂, v_{H_2} in vergelijking (38), wordt uitgedrukt in NL H₂/kg metaalpoeder. In de berekening is $m_{metaalpoeder}$ in alle experimenten gelijk aan 0,015 kg.

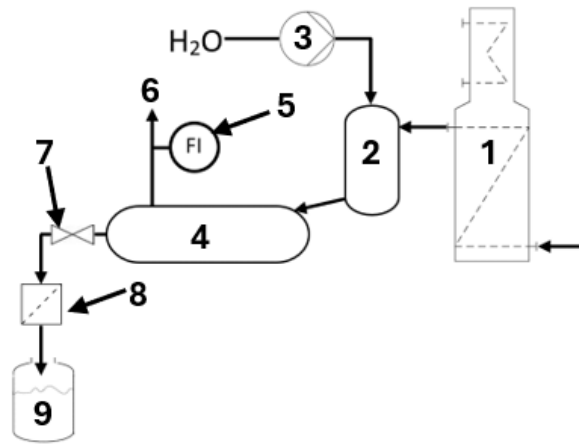
$$v_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{m_{metaalpoeder}} \quad (38)$$

Het specifiek volumedebiet van H₂, \dot{v}_{H_2} , wordt berekend via vergelijking (39). De eenheid van het specifiek volumedebiet is uitgedrukt in NL H₂/(kg metaalpoeder *h).

$$\dot{v}_{H_2} = \frac{v_{H_2}}{t_{reactie}} \quad (39)$$

3.3 Pyrometallurgie

Figuur 18 geeft de atomisatieopstelling van de pyrometallurgie weer. In Bijlage C staat een afbeelding van de opstelling weergegeven. Hoewel deze opstelling in deze scriptie niet gebruikt wordt om H_2 -vormingsexperimenten uit te voeren, is wel het werkingsprincipe verklaard.



Figuur 18: Processchema proefopstelling pyrometallurgie, de opstelling bestaat uit (1) inductieoven, (2) atomisatie-unit, (3) hogedrukpomp, (4) gas-vloeistofscheidingsunit, (5) luchtstromingssensor, (6) gasuitlaat voor staalname, (7) klep van scheidingsunit, (8) filter en (9) opvangvat

De legering wordt gesmolten in de inductieoven. Deze metaalstroom wordt gemengd met het water in de atomisatie-unit. Vervolgens wordt de gasstroom (H_2) van de poederoplossing gescheiden in de gas-vloeistofscheidingsunit. Van de totale gasstroom wordt het debiet via een luchtstromingssensor gemeten volgens een calorimetrisch principe [69]. De samenstelling van de totale gasstroom wordt op dezelfde manier als bij de hydrometallurgie gemeten via het opvangen in een gaszak.

4 Resultaten en discussie

4.1 Validatie van de opstelling

4.1.1 Herhaalbaarheid

De resultaten van de H₂-vorming van drie identieke experimenten op Zn zijn weergegeven in Tabel 13.

Tabel 13: Resultaten H₂-vorming validatie herhaalbaarheid

	<i>pH</i>	T (°C)	Metaal	Leverancier	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{kg * h} \right)$
1	7	55	Zn	Umicore	0,038
2	7	55	Zn	Umicore	0,036
3	7	55	Zn	Umicore	0,035

De waardes van de H₂-vorming zitten in dezelfde grootteorde. De standaardafwijking σ is gelijk aan 0,002 NL/(kg*h). De H₂-vorming van het experiment rond herhaalbaarheid wordt dus gerapporteerd als (0,036 ± 0,002) NL/(kg*h). De standaardafwijking σ kan niet constant verondersteld worden voor alle andere experimenten omdat de geproduceerde hoeveelheid H₂ verschilt, maar deze waarde kan wel een indicatie geven van de grootteorde van de spreiding.

4.1.2 Juistheid

De juistheid van de opstelling wordt nagegaan via de loging van 1 g Co in H₂SO₄. De resultaten van de loging zijn weergegeven in Tabel 14.

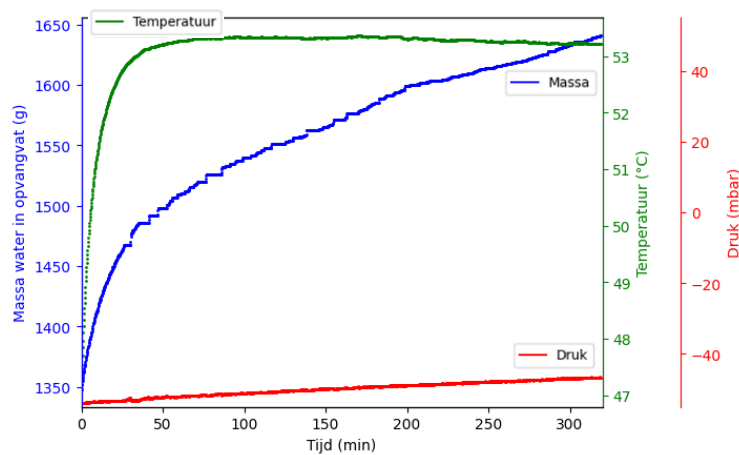
Tabel 14: Resultaten H₂-vorming validatie juistheid

	T (°C)	Metaal	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{g} \right)$
1	70	Co	0,322
2	70	Co	0,234

Het gemiddelde van de H₂-vorming van de loging is 0,278 NL/g. Theoretisch werd 0,411 NL/g H₂ verwacht. De waardes van de H₂-vorming uit de experimenten en theorie zitten in dezelfde grootteorde. Er werd 67,6% van de verwachte hoeveelheid gemeten.

4.2 Metaalpoederscreening

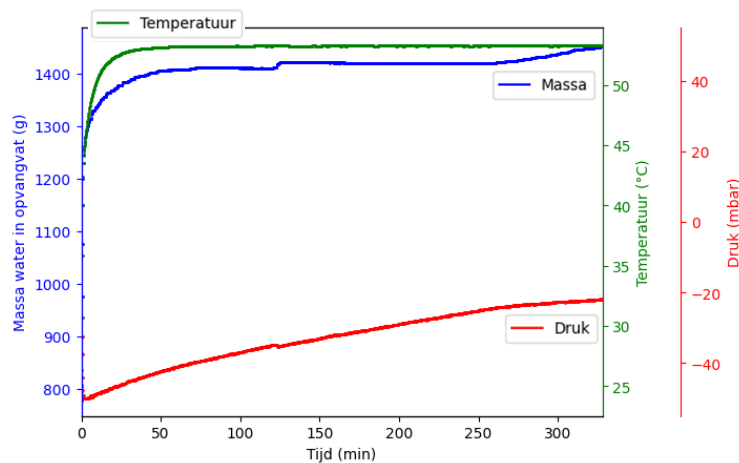
Van elk metaalpoeder wordt de H₂-vorming gemeten in de metaalpoederscreening. Ter illustratie is het verloop van de reactie van Fe weergegeven in Figuur 19.



Figuur 19: Reactieverloop H₂-vormingsexperiment van Fe

Wanneer de reactie start, stijgt de temperatuur tot de reactietemperatuur van 53,2°C bereikt wordt. De druk in de waterbuffer neemt toe van -57,5 tot -46,6 mbar. Wanneer er water uit de buffer stroomt verandert de hoogte van de waterkolom in de opstelling (niveauverschil tussen bovenkant van wateroppervlak in waterbuffer en bovenkant wateroppervlak in opvangvat). Tijdens een proef waar de gasfase toeneemt (door H₂-vorming of een lek), zal door het transport van water uit de buffer de druk toenemen. De massa van het water in het opvangvat neemt gedurende de gehele reactietijd toe. In het begin van de reactie wordt een significante massa water naar het opvangvat getransfereerd omdat de gasfase toeneemt door het opwarmen van de reactor aangevuld met H₂-vorming door reactie of een lek. Nadat de reactietemperatuur bereikt is, kan de gasfase enkel nog toenemen door H₂-vorming of door een lek van lucht in de opstelling. Het lek tijdens de lekttest had een waarde van 1,78 mL/min. Uit het verloop van Figuur 19 blijkt dat de massatoename bijna volledig aan het lek toegeschreven kan worden, de H₂-vorming is dus beperkt. De analyse van de gaszak toont aan dat de gasfase uit 0,004% H₂, 0,730% O₂ en 98,900% N₂ bestaat. Hieruit volgt dat Fe 0,010 NL/(kg*h) H₂ gevormd heeft.

Figuur 20 toont het verloop van de reactie van Mn.



Figuur 20: Reactieverloop H₂-vormingsexperiment van Mn

Analoog aan Fe stijgt de temperatuur tot de reactietemperatuur van 53,3°C bereikt wordt. De druk in de waterbuffer neemt sterk toe van -52,8 tot -22,0 mbar. De sprong in de curves van de druk en massa rond 125 min reactietijd wordt veroorzaakt door drukopbouw in de waterbuffer door weerstand van een luchtbel in de leiding naar het opvangvat toe en de capillaire weerstand van de leiding. De massa van het water in het opvangvat neemt op dezelfde manier initieel toe door het opwarmen en H₂-vorming of een lek en daarna enkel door H₂-vorming of door een lek van lucht in de opstelling. Het lek tijdens de lekttest had een waarde van 0,10 mL/min. Gedurende de drukopbouw blijft de massa van het opvangvat constant, maar de gasfractie neemt wel systematisch toe. Op basis van de drukopbouw en stijging van de massa kan via deze grafiek aangetoond worden dat er H₂ gevormd werd. De analyse van de gaszak toont aan dat de gasfase 0,460% H₂, 1,100% O₂ en 98,100% N₂ bevat. Hieruit volgt dat Mn 0,690 NL/(kg*h) H₂ vormt.

Bovenstaande experimenten zijn ook voor de metaalpoeders van Co, Ni, Si en Zn uitgevoerd. Het debiet aan H₂-vorming voor alle poeders is weergegeven in Tabel 15.

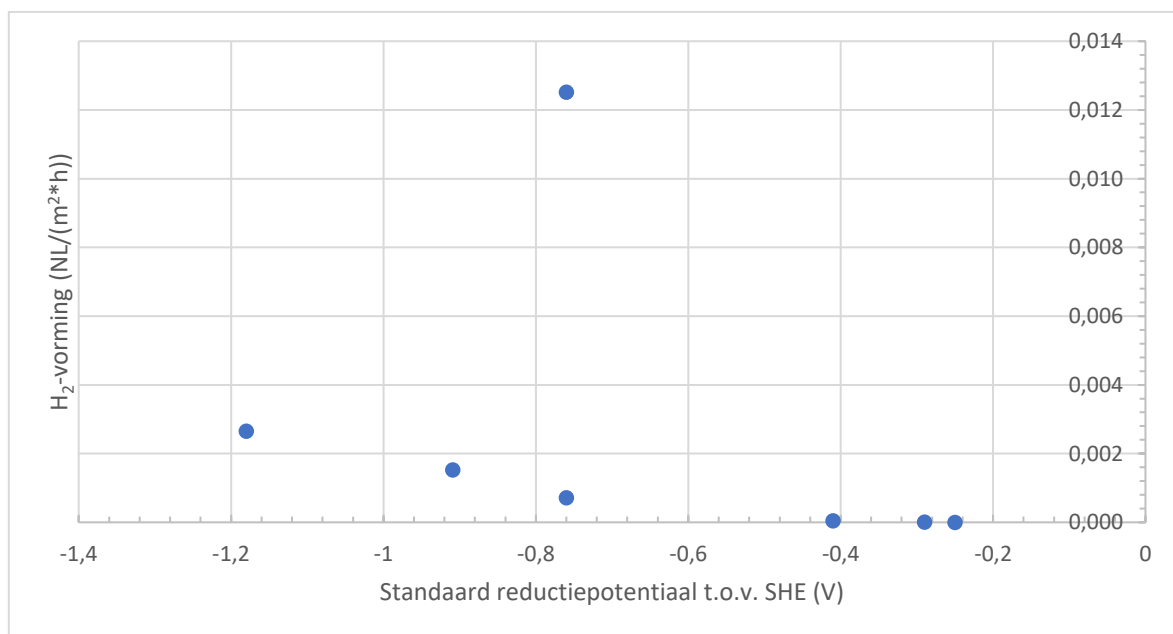
Tabel 15: Resultaten H₂-vorming metaalpoederscreening

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	Metaal	Leverancier	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{kg * h} \right)$	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{m^2 * h} \right)$
1	7	55	Co	Umicore	0,010	0,000
2	7	55	Fe	Umicore	0,010	0,000
3	7	55	Mn	Alfa Aesar	0,690	0,003
4	7	55	Ni	Merck	0,000	0,000
5	7	55	Si	Elkem-Hosokawa	3,290	0,002
6	7	55	Zn	Umicore	0,036	0,001
7	7	55	Zn	Merck	0,376	0,013

Het Si-poeder produceert het grootste volume H₂ per massa- en tijdseenheid, namelijk 3,290 NL/(kg*h) H₂. Ni en Co produceren bijna geen H₂. Ook Fe produceert zoals verklaard werd bij het verloop van Figuur 19 bijna geen H₂. Mn produceert zoals eerder aangehaald bij Figuur 20 0,690 NL/(kg*h) H₂.

Uit de literatuurstudie volgt dat de procesparameter *BET* een invloed heeft op de H₂-vorming: meer reactieoppervlak faciliteert meer reactiemogelijkheden. Op basis hiervan werd verwacht dat een fijner poeder met een groter *BET*-oppervlak meer H₂ produceert. Het Zn-poeder van Umicore heeft een oppervlak van 0,05 m²/g, terwijl Zn van Merck een oppervlak van 0,03 m²/g heeft. Echter, uit de resultaten van de poederscreening volgt dat Zn van Merck een tienvoud meer H₂ per massa- en tijdseenheid en per oppervlakte- en tijdseenheid produceert dan Zn van Umicore. Vermoedelijk was tijdens de proef de beroering bij Zn van Merck efficiënter, waardoor meer contactoppervlak tussen het Zn-poeder en water gecreëerd werd. Het poeder van Merck werd constant door de roerder in contact gebracht met water, terwijl het Zn-poeder van Umicore op de bodem van de reactor bleef.

De literatuur vermeldt dat de reactiviteit van metalen verband houdt met de waarde van de reductiepotentiaal. Hoe meer negatief de reductiepotentiaal is, hoe meer H₂ er gevormd wordt omdat het verschil in reductiepotentiaal tussen het metaal en de elektronenacceptor water groter wordt. De geteste metalen hebben elk een verschillend specifiek oppervlak. Om de invloed van het specifiek oppervlak op de reactiviteit van de poeders te beperken, wordt de H₂-vorming uitgedrukt per oppervlakte- en tijdseenheid. Figuur 21 toont de H₂-vorming per oppervlakte- en tijdseenheid in functie van de standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE van de zuivere metaalpoeders.



Figuur 21: Verloop H₂-vorming per oppervlakte- en tijdseenheid uit metaalpoederscreening in functie van de standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE

De voorspellingen van reactiviteitsvolgorde in de literatuur komen overeen met de experimentele H₂-vorming per oppervlakte- en tijdseenheid. Volgens de waarde van de standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE wordt geconcludeerd dat Mn het meest reactiefste metaal is aangezien het de meest negatieve reductiepotentiaal van -1,18 V heeft. Het tweede meest reactief metaal is Si met een reductiepotentiaal van -0,909 V. Het derde meest reactief metaal is Zn met een reductiepotentiaal van -0,76 V. Fe is het vierde meest reactief metaal met een reductiepotentiaal van -0,41 V. Hierna volgen respectievelijk Co (-0,29 V) en Ni (-0,25 V) als minst reactieve metaalpoeders. Opnieuw vertoont het Zn-poeder van Merck een verhoogde H₂-vorming per oppervlakte- en tijdseenheid te wijten aan een meer efficiënte beroering.

Tot slot kan geconcludeerd worden dat alle poeders in deze milde reactieomstandigheden minder H₂ produceren dan hun maximale theoretische capaciteit zoals weergegeven in Tabel 4. Mn produceert 0,169% van de maximale capaciteit. Si en Zn produceren respectievelijk 0,206%, 0,010% (Umicore) en 0,117% (Merck) van de capaciteit. De reactiviteit van elk metaalpoeder kan verhoogd worden door een toename van de reactietemperatuur, een groter specifiek oppervlak en een lagere of hogere *pH*. Een hogere reactietemperatuur versnelt de kinetiek van de reactie. Een groter specifiek oppervlak geeft meer reactiemogelijkheden. Een daling van de *pH* heractiveert het metaaloppervlak en vergroot het verschil in reductiepotentiaal tussen het metaal en de elektronenacceptor. Een stijging van de *pH* zorgt voor meer H₂-vorming omdat de base als een katalysator optreedt.

4.3 Additiefscreening

4.3.1 CuSO₄

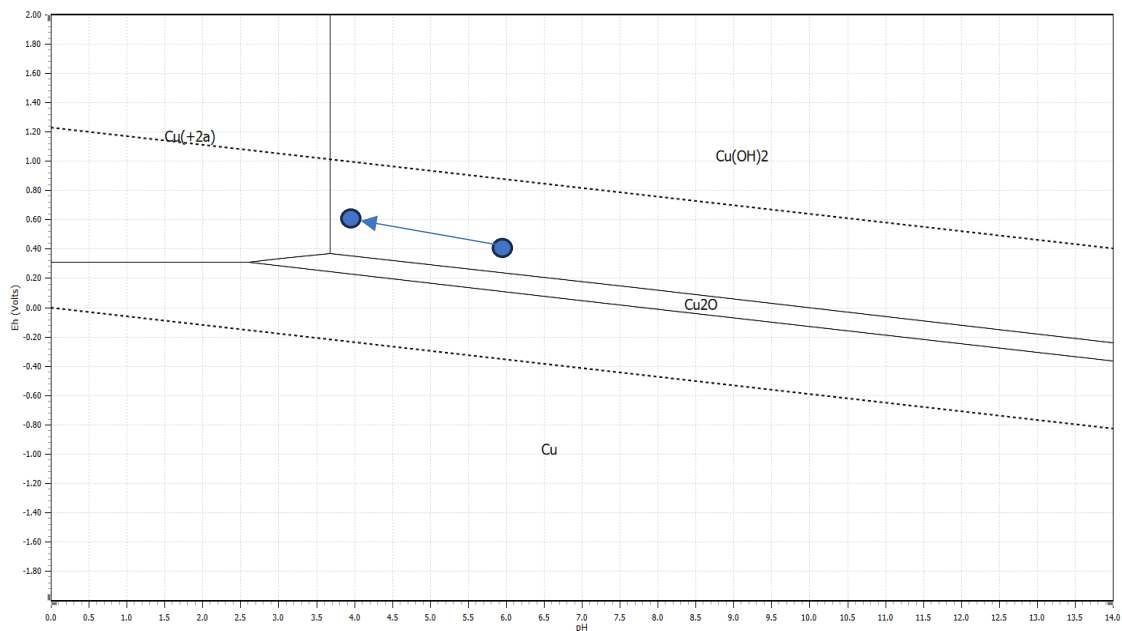
Uit een simulatie opgesteld in de software OLI systems blijkt dat bij de reactie van de waterige Zn-oplossing 0,19 mol H₂ gevormd wordt. Na het toevoegen van 18,31 g/L CuSO₄ aan de oplossing van Zn daalt de geproduceerde hoeveelheid H₂ tot 0,12 mol. Op basis van de simulatie volgt dat het toevoegen van CuSO₄ de H₂-productie verlaagt. Deze simulatie houdt geen rekening met de kinetika van de reactie.

De resultaten van de additiefscreening van het additief CuSO₄ zijn weergegeven in Tabel 16.

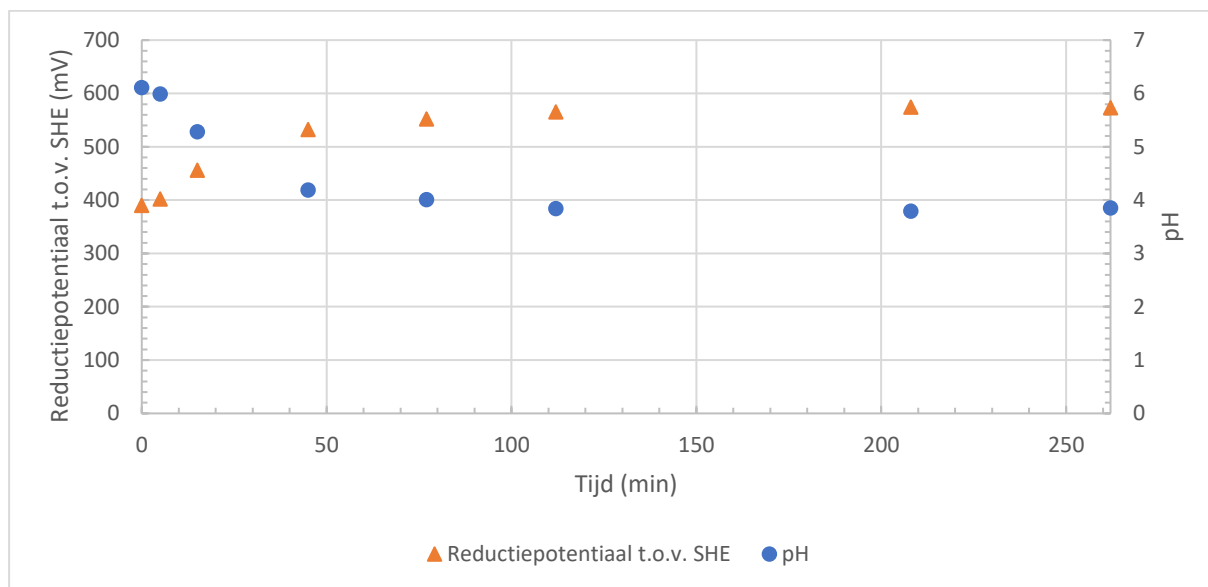
Tabel 16: Resultaten H₂-vorming screening CuSO₄

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	Concentratie CuSO ₄ (g/L)	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{kg * h} \right)$
0	7	55	0,00	0,036
1	7	55	1,83	0,964
2	7	55	4,58	2,364
3	7	55	18,31	17,913

Wanneer de concentratie CuSO_4 stijgt, neemt de H_2 -productie toe. Dit is het omgekeerde effect van wat de simulatie en de voorspelling uit de literatuur bepaald hadden. Om dit effect te verklaren, wordt aan de hand van de pH en reductiepotentiaal via het Pourbaixdiagram in Figuur 22 de vorm van Cu bepaald. Het verloop van de pH en de reductiepotentiaal van de 18,31 g/L CuSO_4 -oplossing in een geroerde beker is weergegeven in Figuur 23.

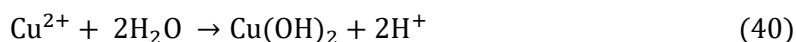


Figuur 22: Pourbaixdiagram van 18,31 g/L CuSO_4 in H_2O (25°C)



Figuur 23: Verloop reductiepotentiaal t.o.v. SHE en pH van 18,31 g/L CuSO_4 -oplossing

Nadat de 18,31 g/L CuSO₄-oplossing gemaakt werd, daalde de *pH* van de oplossing. Initieel had Cu de vorm van Cu(OH)₂. Na 250 min komt Cu nog steeds voor onder de vorm van Cu(OH)₂ maar dichter bij het Cu²⁺-gebied. Vermoedelijk reageert bij toevoegen van CuSO₄·5H₂O het Cu volgens vergelijking (40) tot het hydroxide Cu(OH)₂.



Door de generatie van H⁺, zal de *pH* van de oplossing dalen. Deze snelle zuurvorming van de oplossing kan de reactiekinetiek versnellen in de praktische experimenten [36], [44]. Het verschil in reductiepotentiaal tussen Zn en de elektronenacceptor (H⁺) neemt hierdoor toe. Bovendien vormt Zn in contact met lucht spontaan een oxidelaag bestaande uit ZnO. De vorming van een oxidelaag rond Zn wordt gebruikt ter bescherming van staalsoorten [70]. Ten gevolge van de daling van de *pH* wordt het metaaloppervlak door H⁺-ionen geheractiveerd omdat de oxidelaag afgebroken wordt. Hierdoor is er meer oppervlak beschikbaar voor reactie met water en neemt de H₂-vorming toe.

CuSO₄ werd ook toegevoegd aan Mn. Zonder CuSO₄ vormt Mn 0,695 NL/(kg*h) H₂. Na het toevoegen van 18,31 g/L CuSO₄ vormt Mn 10,124 NL/(kg*h) H₂. Mn vormt analoog aan Zn ook een oxidelaag in lucht [71]. Het toevoegen van CuSO₄ doet de H₂-vorming toenemen door zuurvorming. Het zuur kan ook bij Mn de oxidelaag afbreken en het oppervlak heractiveren en het verschil in reductiepotentiaal tussen Zn en de elektronenacceptor (H⁺) laten toenemen.

Ook bij het toevoegen van CuSO₄ aan Al werd in de literatuur een analoog mechanisme van de afbraak van de oxidelaag waargenomen wanneer NaCl gedoseerd werd. Het geheractiveerde Al-poeder kan dan vervolgens via twee manieren reageren: met Cu²⁺ tot Al³⁺ en met water ter vorming van H₂ [36].

4.3.2 Na₂SiO₃

De resultaten van de additiefscreening van het additief Na₂SiO₃ zijn weergegeven in Tabel 17.

Tabel 17: Resultaten H₂-vorming screening Na₂SiO₃

	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	Concentratie Na ₂ SiO ₃ (g/L)	$\dot{v}_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{NL}}{\text{kg} * \text{h}} \right)$
0	7	55	0	0,036
1	7	55	1,50	0,015
2	7	55	2,50	0,015
3	7	55	5,00	0,030

Indien Na₂SiO₃ toegevoegd wordt, daalt de H₂-vorming. Zonder toevoeging van Na₂SiO₃ werd 0,036 NL/(kg*h) H₂ gevormd. De H₂-vorming bij 1,50 en 2,50 g/L Na₂SiO₃ is het laagste. Er zit in dit concentratie-interval geen significant verschil in H₂-vorming.

Er kan dus geconcludeerd worden dat Na_2SiO_3 in het interval van 1,50 tot 2,50 g/L een bijna volledige corrosie-inhiberende werking heeft. Vanaf concentraties hoger dan 2,50 g/L neemt de H_2 -vorming terug toe. Bij het toevoegen van 5,00 g/L Na_2SiO_3 is de H_2 -vorming een tweevoud groter dan bij 1,50 en 2,50 g/L.

Het werkingsmechanisme achter de corrosie-inhibitie van Na_2SiO_3 op Zn omvat volgens de literatuur het vormen van een ondoordringbare laag rond Zn. De meest optimale laag wordt bereikt bij de optimale concentratie waarbij de bescherm laag geen water doorlaat. Bij een concentratie lager dan de optimale concentratie is er onvoldoende bedekking. Bij een te hoge concentratie is de bedekking onregelmatig. Volgens Tabel 17 zijn in deze experimentenreeks 1,50 en 2,50 g/L Na_2SiO_3 optimale concentraties. De concentratie 5,00 g/L geeft onregelmatige bedekking en inhibeert H_2 -vorming minder efficiënt.

Uit verwerking van de literatuur blijkt dat voor een optimale bedekking van het Al-oppervlak Na_2SiO_3 gedoseerd wordt in een verhouding van massa Na_2SiO_3 t.o.v. Al-oppervlak van 0,29 g/m². Voor Zn kan geconcludeerd worden dat zowel de twee concentraties 1,50 en 2,50 g/L van Na_2SiO_3 optimale corrosie-inhibitie vertonen. Voor Zn zijn de verhoudingen van optimale bedekking in deze experimentenreeks gelijk aan 0,80 g/m² en 1,33 g/m².

4.4 Parameterstudie

4.4.1 CuSO_4

De resultaten van de parameterstudie met additief CuSO_4 zijn weergegeven in Tabel 18.

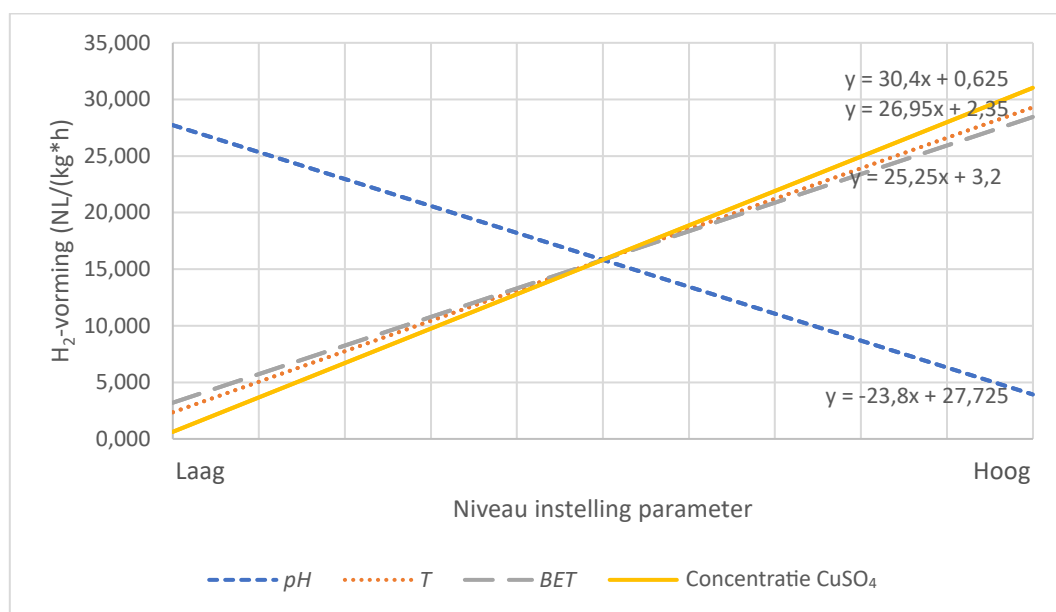
Tabel 18: Resultaten H_2 -vorming parameterstudie met CuSO_4

	pH	$T(^{\circ}\text{C})$	$BET(\text{m}^2/\text{g})$	Concentratie CuSO_4 (g/L)	$\dot{v}_{\text{H}_2} \left(\frac{\text{NL}}{\text{kg} * \text{h}} \right)$
1	2	20	0,05	0	0,431
2	7	20	0,05	18,31	5,848
3	2	90	0,05	18,31	106,599
4	7	90	0,05	0	1,005
5	2	20	0,03	18,31	3,003
6	7	20	0,03	0	0,203
7	2	90	0,03	0	0,935
8	7	90	0,03	18,31	8,657

Om de effecten van de hoofdparameters afzonderlijk te bekijken, is de gemiddelde H_2 -vorming bij elke uiterste waarde per parameter berekend en weergegeven in Figuur 24. Een toename van temperatuur, BET -oppervlak en concentratie CuSO_4 veroorzaakt een toename van de H_2 -vorming. Hoe lager de pH , hoe meer H_2 -gevormd wordt.

De effecten van pH , BET -oppervlak en reactietemperatuur komen overeen met wat in de literatuur beschreven staat. Een toename van de reactietemperatuur versnelt de kinetiek van de reactie. Een groter specifiek oppervlak van Zn geeft meer reactiemogelijkheden. Een daling van de pH heractiveert het metaaloppervlak en vergroot het verschil in reductiepotentiaal tussen Zn en de elektronenacceptor. Het toevoegen van $CuSO_4$ zorgt waarschijnlijk voor meer zuurvorming en dus voor meer H_2 -vorming.

De meest significante parameter heeft het grootste verschil in H_2 -vorming tussen de uiterste grenzen. Dit verschil in H_2 -vorming is voor elke parameter in de range weergegeven als de (absolute) waarde van de richtingscoëfficiënt van de curves in Figuur 24. De concentratie $CuSO_4$ is de meest significante parameter gevolgd door temperatuur, BET -oppervlak en pH .



Figuur 24: Effecten van hoofdparameters parameterstudie met $CuSO_4$

Uit de experimentele datapunten kan geen voorspellend model opgesteld worden via een factoriële regressie. In het model kunnen geen significante parameters bepaald worden. De oorzaak hiervan is dat het experiment bij $pH = 2$, $T = 90^\circ C$ en $BET = 0,05 \text{ m}^2/g$ en $18,31 \text{ g/L } CuSO_4$ een hoge waarde van de H_2 -vorming heeft. Deze waarde is geen uitschieter omdat een herhaling van dit experiment opnieuw een H_2 -vorming van $98,939 \text{ NL/(kg*h)}$ aantoonde. Door de hoge waarde is het niet mogelijk om een model te bekomen met significante parameters, omdat de waarde ervoor zorgt dat het effect van elke parameter in absolute numerieke waarde bijna gelijk is. Om toch een voorspellend model te bekomen, moeten de grenzen van de parameters kleiner gekozen worden.

4.4.2 Na₂SiO₃

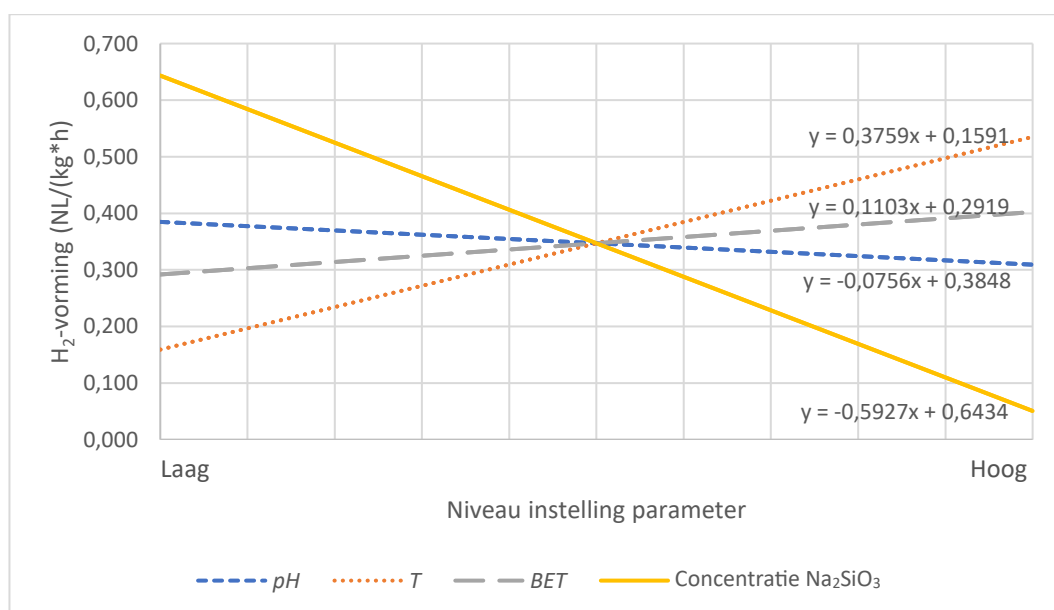
De resultaten van de parameterstudie met additief Na₂SiO₃ zijn weergegeven in Tabel 19.

Tabel 19: Resultaten H₂-vorming parameterstudie met Na₂SiO₃

	<i>pH</i>	T (°C)	BET (m ² /g)	Concentratie Na ₂ SiO ₃ (g/L)	$\dot{v}_{H_2} \left(\frac{NL}{kg * h} \right)$
1	2	20	0,05	0	0,431
2	7	20	0,05	2,50	0,002
3	2	90	0,05	2,50	0,172
4	7	90	0,05	0	1,005
5	2	20	0,03	2,50	0,001
6	7	20	0,03	0	0,203
7	2	90	0,03	0	0,935
8	7	90	0,03	2,50	0,028

De effecten van de hoofdparameters afzonderlijk zijn weergegeven in Figuur 25. Analoog aan Figuur 24 zorgt een toename van temperatuur en *BET*-oppervlak voor een toename van de H₂-vorming. Hoe lager de *pH*, hoe meer H₂-gevormd wordt. De effecten van *pH*, *BET*-oppervlak en reactietemperatuur komen overeen met wat in de literatuur beschreven staat.

Het toevoegen van Na₂SiO₃ zorgt voor de opbouw van een beschermlaag rond Zn die minder H₂-vorming veroorzaakt. De meest significante parameter voor de H₂-vorming is de concentratie Na₂SiO₃. De resterende parameters hebben de volgende volgorde van significantie: temperatuur, *BET*-oppervlak en *pH*.



Figuur 25: Effecten van hoofdparameters parameterstudie met Na₂SiO₃

Uit de experimentele data kan een voorspellend model opgesteld worden via de verwerking volgens een factoriële regressie op basis van de stapsgewijze optimalisatie ‘backward elimination’. De optimalisatie creëert een model met alle significante parameters. De grens om parameters te beschouwen als significant wordt meestal met α gelijk aan 0,05 gekozen. Echter, om de kans te vergroten dat de optimalisatie alle significante parameters kan behouden, wordt α gelijk aan 0,10 gekozen [72]. De responsfunctie van het model is weergegeven in vergelijking (41).

$$H_2 - \text{vorming} \left(\frac{NL}{(kg * h)} \right) = 1,138 - 0,2350 * pH + 0,005357 * T - 18,50 * BET - 0,2300 * c_{Na_2SiO_3} + 5,500 * (pH * BET) \quad (41)$$

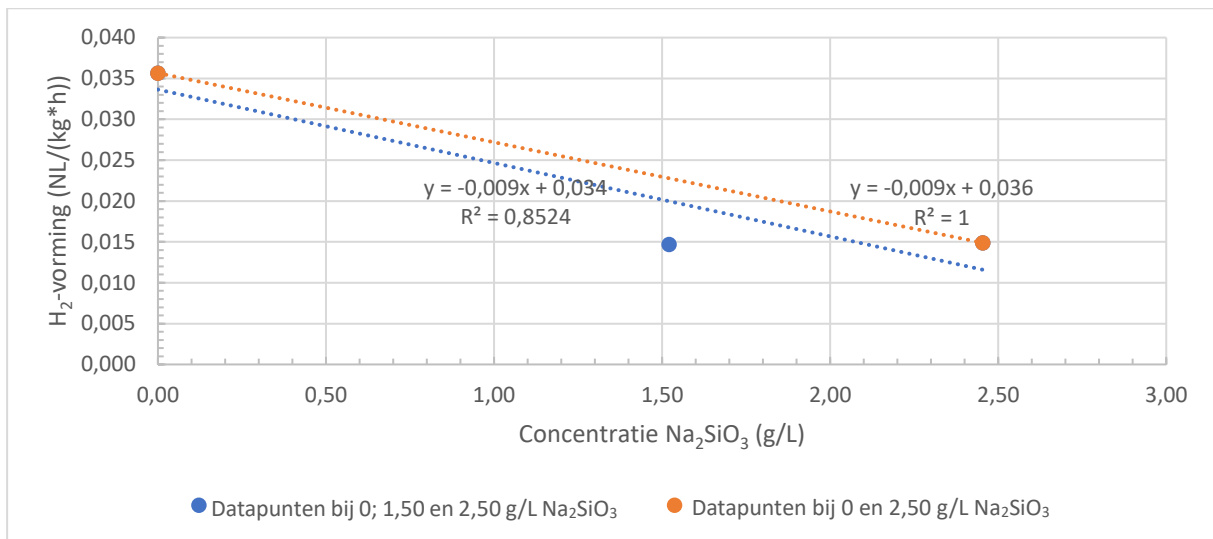
Het model heeft een σ van 0,035. De R^2 -waarde is gelijk aan 99,78%. Om het model te valideren, kunnen punten uit de metaal- en additiefscreening ingevuld worden. Tabel 20 toont een vergelijking van de experimentele waardes en de voorspelde H_2 -vorming uit het model.

Tabel 20: Validatie model parameterstudie met Na_2SiO_3

	pH	T (°C)	BET (m^2/g)	Concentratie Na_2SiO_3 (g/L)	\dot{v}_{H_2} ($\frac{NL}{kg * h}$) gemeten	\dot{v}_{H_2} ($\frac{NL}{kg * h}$) model	95% betrouwbaarheidsinterval model
1	7	55	0,03	0	0,376	0,388	0,194 – 0,581
2	7	55	0,05	0	0,036 ± 0,002	0,788	0,594 – 0,981
3	7	55	0,05	1,50	0,015	0,443	0,256 – 0,629
4	7	55	0,05	2,50	0,015	0,213	0,019 – 0,406

Rekening houdend met de standaardafwijking van de opstelling en het betrouwbaarheidsinterval van het model toont een van de vier punten aan dat de gemeten H_2 -vorming en H_2 -vorming uit het model gelijk zijn. Drie van de vier punten tonen aan dat de gemeten H_2 -vorming en H_2 -vorming uit het model afwijken en niet van dezelfde grootteorde zijn.

Een verklaring voor de afwijking van nummer 3 en 4 uit Tabel 20 is te wijten aan de parameter concentratie van Na_2SiO_3 . Uit de resultaten van de additiefscreening van Na_2SiO_3 valt af te leiden dat de H_2 -vorming geen lineair verband toont tussen 0 en 2,50 g/L Na_2SiO_3 . De H_2 -vorming bij 0; 1,50 en 2,50 g/L Na_2SiO_3 is grafisch weergegeven in Figuur 26.



Figuur 26: Verloop H₂-vorming i.f.v. concentratie Na₂SiO₃ tussen 0 en 2,50 g/L

Het model werd opgesteld met twee niveaus per parameter, een hoge en een lage waarde. Door twee punten zal het model steeds een lineair verband opstellen. Doordat er geen gebruik gemaakt wordt van centripunten kan de lineariteit niet gecontroleerd worden.

De trendlijnen getekend door de punten 0; 1,50 en 2,50 g/L en door de punten 0 en 2,50 g/L, hebben dezelfde richtingscoëfficiënt maar een verschillend intercept. De trendlijn door de punten 0 en 2,50 g/L wordt gebruikt door het model en geeft steeds een hogere H₂-vorming weer. Het feit dat het model dus bij een concentratie van 1,50 of 2,50 g/L Na₂SiO₃ een H₂-vorming hoger dan 0,015 NL/(kg*h) voorspelt, is te wijten aan de linearisatie van de parameter concentratie Na₂SiO₃.

Een verklaring voor de afwijking van nummer 2 uit Tabel 20 kan analoog verklaard worden. Hoewel het model een lineair verband voorspelt van H₂-vorming tussen 20°C en 90°C, heeft de parameter temperatuur in de praktijk geen lineair verband.

5 Conclusie

Het doel van deze masterproef is om te bepalen welke van de onedele metalen Si, Co, Ni, Mn, Zn en Fe een rol spelen in de H₂-vorming tijdens het logen in de hydrometallurgie. Ook wordt het potentieel aangetoond van factoren om de productie van H₂ te beperken. Hierbij worden de effecten van het toevoegen van de additieven CuSO₄ en Na₂SiO₃ nagegaan om de H₂-vorming te verminderen. Verder wordt de invloed van drie procesparameters nagegaan: *pH* van het water, reactietemperatuur en specifiek oppervlak van het metaalpoeder.

Uit de metaalpoederscreening in water bij een *pH* van 7 en reactietemperatuur van 55°C volgt dat Si 3,292 NL/(kg*h) H₂ produceert. Si is in deze omstandigheden het meest reactief metaal. Het tweede meest reactief metaal is Mn. Mn produceert 0,695 NL/(kg*h) H₂. De twee Zn-poeders van Umicore (0,05 m²/g) en Merck (0,03 m²/g) produceren respectievelijk 0,036 en 0,376 NL/(kg*h) H₂. Er wordt verwacht dat een poeder met een groter specifiek oppervlak meer reactiemogelijkheden heeft. Toch vormt het Zn-poeder van Merck meer H₂ door een betere beroering. Co, Ni en Fe vormen daarentegen geen H₂ en hebben dus de laagste reactiviteit. Uit de literatuur volgt dat hoe lager de standaard reductiepotentiaal t.o.v. SHE is, hoe reactiever het metaal in water is. Indien de H₂-vorming van elk metaalpoeder uitgedrukt wordt in NL/(m²*h) volgt dat Mn het meest reactief is gevolgd door Si, Zn, Fe, Co en Ni.

De screening van het additief CuSO₄ op Zn in water bij een *pH* van 7 en reactietemperatuur van 55°C toont een corrosiestimulerende werking aan. Door respectievelijk 1,83; 4,58 en 18,31 g/L CuSO₄ te testen, wordt meer H₂ gevormd dan zonder toevoeging. Normaal reageert Zn met CuSO₄ ter vorming van Cu en ZnSO₄ die beiden niet reageren met water tot H₂. Echter, blijkt dat Cu²⁺ reageert met water tot Cu(OH)₂ en H⁺. Er wordt aangenomen dat door de vrijstelling van H⁺ de oplossing zuur wordt en hierdoor de H₂-vorming toeneemt. Een zuur milieu zorgt voor een toename in het verschil tussen de reductiepotentiaal van een metaal en de elektronenacceptor. Bovendien zorgt het zuur milieu voor een heractivatie van het metaaloppervlak van metalen die een oxidelaag vormen zoals Zn en Mn. In een zuur milieu wordt de oxidelaag afgebroken waardoor er meer reactieoppervlak beschikbaar is voor reactie met water en metaal.

De additiefscreening van Na₂SiO₃ bevestigt dat het additief een corrosie-inhiberende werking heeft. Na₂SiO₃ vormt een beschermende laag rond het Zn-deeltje dat ondoordringbaar is voor water. Bij het toevoegen van Na₂SiO₃ in concentraties tussen 1,50 en 2,50 g/L is de H₂-vorming het laagste. Tussen 1,50 en 2,50 g/L Na₂SiO₃ zit geen significant verschil in H₂-vorming. Door 5,00 g/L Na₂SiO₃ toe te voegen aan Zn wordt een hogere H₂-vorming gemeten dan bij 1,50 en 2,50 g/L. Vanaf concentraties groter dan 2,50 g/L wordt het Zn-oppervlak onregelmatig bedekt. Echter, geeft 5,00 g/L Na₂SiO₃ wel een lagere H₂-vorming dan zonder Na₂SiO₃ toe te voegen.

De parameterstudie bespreekt de invloeden van de parameters *pH* (2 – 7), temperatuur (20 – 90°C) en *BET*-oppervlak (0,03 – 0,05 m²/g) van Zn en het toevoegen van een additief.

Wanneer in de parameterstudie CuSO₄ (0 – 18,31 g/L CuSO₄) toegevoegd wordt, kunnen volgende trends waargenomen worden: een toename van temperatuur, *BET*-oppervlak en concentratie CuSO₄ doet de H₂-vorming toenemen. Een stijging in *pH* doet de H₂-vorming dalen. De meest significante parameter is de concentratie CuSO₄ gevolgd door temperatuur, *BET*-oppervlak en *pH*.

Het additief Na_2SiO_3 (0 – 2,50 g/L Na_2SiO_3) toevoegen in de parameterstudie leidt tot volgende waarnemingen: een toename van temperatuur en *BET*-oppervlak doet de H_2 -vorming toenemen. Een stijging in *pH* of in concentratie Na_2SiO_3 doet de H_2 -vorming dalen. De meest significante parameter is de concentratie Na_2SiO_3 gevolgd door temperatuur, *BET*-oppervlak en *pH*.

De parameterstudie op Zn concludeert dat de optimale omstandigheden om minder H_2 te vormen een *pH* van 7, temperatuur van 20°C, 0,03 m²/g van Zn en het toevoegen van 2,50 g/L Na_2SiO_3 zijn. Het effect om de H_2 -vorming te verlagen is het grootst bij het toevoegen van Na_2SiO_3 gevolgd door temperatuur en daarna *BET*-oppervlak. Het laagste effect om de H_2 -vorming te verlagen is het veranderen van de *pH*.

Deze masterproef heeft enkel de effecten van parameters binnen bepaalde grenzen *pH* (2 – 7), temperatuur (20 – 90°C) en *BET*-oppervlak (0,03 – 0,05 m²/g) besproken bij Zn. Experimenten met bredere grenzen van parameters en meer zuivere poeder kunnen nog beter de werkelijke productieomstandigheden benaderen. Daarom is er zeker nog een nuttig vervolg op de parameterstudie mogelijk. Bovendien is het mogelijk om meer experimenten van de parameterstudie uit te voeren, zodat alle nuttige parametercombinaties in een factorial DoE getest zijn. Ook het uitvoeren van herhalingen van de experimenten zorgt voor meer accurate en betrouwbare metingen. Op termijn kan uit deze parameterstudie een voorspellend model opgesteld worden dat in staat is om per parameter in bredere grenzen aan te geven hoeveel H_2 -vorming verwacht wordt.

Na_2SiO_3 heeft in de additiefscreening corrosie-inhibitie bewezen in het concentratiegebied van 1,50 tot 5,00 g/L. Toevoegen van 1,50 en 2,50 g/L Na_2SiO_3 zorgde voor de laagste H_2 -vorming. Aanvullend kan nog verder onderzocht worden wat de optimale concentratie is waarbij volledige corrosie-inhibitie gegarandeerd is maar de kleinste hoeveelheid Na_2SiO_3 toegevoegd wordt. De geteste concentraties in de additiefscreening 1,50; 2,50 en 5,00 g/L Na_2SiO_3 komen respectievelijk overeen met de verhoudingen van massa Na_2SiO_3 t.o.v. Zn-oppervlak van 0,80 g/m², 1,33 g/m² en 2,67 g/m². Deze optimale concentratie kan dan vergeleken worden met de geschatte waarde uit de literatuur van 0,29 g/m² bij Al.

Ook het testen van andere additieven naast CuSO_4 en Na_2SiO_3 die zorgen voor een inherent veilige reactieweg zonder H_2 -vorming zijn een potentieel vervolgonderzoek waard. Vooral de additieven silicaten (NaSiO_3 en $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na_3PO_4 , Na_2WO_4 en natriumcitraat tonen veelbelovende resultaten in de literatuur en kunnen getest worden.

Bovenstaande additieven (buiten CuSO_4) vormen een beschermende laag rond het metaalpoeder. Ook het potentieel van het additief porfyriene en TiO_2 kan onderzocht worden. Dit reactiemechanisme inhibeert niet de H_2 -vorming maar bindt het gevormde H_2 . Deze reactieweg is interessant om de reactiviteit van het metaal niet te verminderen omdat het metaal niet vervangen of beschermd wordt. Een interessant vervolgonderzoek hierop kan zijn om het effect te bepalen van een beschermlaag rond een metaal in de verdere recyclage en zuiverheid van de herwonnen metalen.

Referentielijst

- [1] Umicore, [Online]. Available: <https://www.umicore.be/nl/>. [Geopend 12 februari 2024].
- [2] Umicore, „Precious Metals Refining,” [Online]. Available: <https://pmr.umicore.com/en/>. [Geopend 12 februari 2024].
- [3] G. Harper et al., „Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles,” *Nature*, vol. 575, pp. 75-86, 2019.
- [4] Umicore, „Our recycling process,” [Online]. Available: <https://brs.umicore.com/en/recycling/>. [Geopend 27 februari 2024].
- [5] L. Donnelly et al., „The Recycling of End-of-Life Lithium-Ion Batteries and the Phase Characterisation of Black Mass,” *Recycling*, vol. 8, nr. 4, p. 59, 2023.
- [6] S. Pavón, D. Kaiser, R. Mende en M. Bertau, „The COOL-Process—A Selective Approach for Recycling Lithium Batteries,” *Metals*, vol. 11, nr. 2, p. 259, 2021.
- [7] M. Sommerfeld et al., „A Combined Pyro- and Hydrometallurgical Approach to Recycle Pyrolyzed Lithium-Ion Battery Black Mass Part 1: Production of Lithium Concentrates in an Electric Arc Furnace,” *Metals*, vol. 10, nr. 8, p. 1069, 2020.
- [8] I. Bellemans, E. De Wilde, N. Moelans en K. Verbeken, „Metal losses in pyrometallurgical operations - A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 255, pp. 47-63, 2018.
- [9] J. J. Dunkley, „1 - Advances in atomisation techniques for the formation of metal powders,” in *Advances in Powder Metallurgy*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2013.
- [10] S. Z. Soong, W. L. Lai en A. N. K. Lup, „Atomization of metal and alloy powders: Processes, parameters, and properties,” *AIChE*, vol. 69, nr. 11, p. e18217, 2023.
- [11] Y. Tan, H. Yang, J. Cheng, J. Hu, G. Tian en X. Yu, „Preparation of hydrogen from metals and water without CO2 emissions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 90, pp. 38134-38154, 2022.
- [12] F. Yang et al., „Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, nr. 61, pp. 31467-31488, 2021.
- [13] R. H. Perry en D. W. Green, „Process Safety,” in *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.)*, New York, McGraw-Hill, 1997.
- [14] E. J. Minay en A. R. Boccaccini, „2 - Metals,” in *Biomaterials, Artificial organs and Tissue Engineering*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2005.
- [15] B. C. Ray, R. K. Prusty en D. Nayak, „An Introduction to Metals,” in *Phase Transformations and Heat Treatments of Steels*, Boca Raton, CRC Press, 2021.

- [16] IUPAC, „Periodic Table of Elements,” 2024. [Online]. Available: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>. [Geopend 12 mei 2024].
- [17] H. Wang, „Chapter 9 - Noble Metals,” in *Membrane-Based Separations in Metallurgy*, Amsterdam, Elsevier, 2016.
- [18] C. W. Thurner et al., „Who Does the Job? How Copper Can Replace Noble Metals in Sustainable Catalysis by the Formation of Copper–Mixed Oxide Interfaces,” *ACS Catalysis*, vol. 12, nr. 13, pp. 7696-7708, 2022.
- [19] Sushma, M. Kumari en A. K. Saroha, „Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 228, pp. 169-188, 2018.
- [20] J. B. Goodenough, „How we made the Li-ion rechargeable battery,” *Nature Electronics*, vol. 1, p. 204, 2018.
- [21] W. Liu, T. Placke en K. T. Chau, „Overview of batteries and battery management for electric vehicles,” *Energy Reports*, vol. 8, pp. 4058-4084, 2022.
- [22] Z. Sun, Y. Xiao, H. Agterhuis, J. Sietsma en Y. Yang, „Recycling of metals from urban mines – a strategic evaluation,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, nr. 4, pp. 2977-2987, 2016.
- [23] P. Meshram, B. D. Pandey en Abhilash, „Perspective of availability and sustainable recycling prospects of metals in rechargeable batteries – A resource overview,” *Resources Policy*, vol. 60, pp. 9-22, 2019.
- [24] Y. Chen et al., „A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, pp. 83-99, 2021.
- [25] G. Van Hoof, B. Robertz en B. Verrecht, „Towards Sustainable Battery Recycling: A Carbon Footprint Comparison between Pyrometallurgical and Hydrometallurgical Battery Recycling Flowsheets,” *Metals*, vol. 13, nr. 12, p. 1915, 2023.
- [26] F. Lemoisson en L. Froyen, „12 - Understanding and improving powder metallurgical processes,” in *Fundamentals of Metallurgy*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2005.
- [27] S. S. Kumar en H. Lim, „An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production,” *Energy Reports*, vol. 8, pp. 13793-13813, 2022.
- [28] P. Parthasarathy en K. S. Narayanan, „Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review,” *Renewable Energy*, vol. 66, pp. 570-579, 2014.
- [29] H. Ishaq, I. Dincer en C. Crawford, „A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 62, pp. 26238-26264, 2022.
- [30] R. Zalosh, „Unusual hydrogen explosions due to unanticipated metal-water reactions,” *Process Safety Progress*, vol. 41, nr. 1, pp. 120-127, 2021.

- [31] J. Brauns en T. Turek, „Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review,” *Processes*, vol. 8, nr. 2, p. 248, 2020.
- [32] Y. Liu et al., „Recent Advances in Carbon-Supported Noble-Metal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: Syntheses, Structures, and Properties,” *Advanced Energy Materials*, vol. 12, nr. 28, p. 2200928, 2022.
- [33] P. Rohani, S. Kim en M. T. Swihart, „Boron Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogen Generation from Water,” *Advanced energy materials*, vol. 6, nr. 12, p. 1502550, 2016.
- [34] R. B. Harikrishna, H. Deka, T. Sundararajan en G. R. Rao, „Green hydrogen production by water splitting using scrap metals at high temperature,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 49, nr. A, pp. 1133-1138, 2024.
- [35] C. C. Walters, „Oil–oil and oil–source rock correlation,” in *Encyclopedia of Geochemistry*, Dordrecht, Springer, 1999.
- [36] V. Shmelev, V. Nikolaev, J. H. Lee en C. Yim, „Hydrogen production by reaction of aluminum with water,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nr. 38, pp. 16664-16673, 2016.
- [37] Y. Yavor, S. Goroshin, J. M. Bergthorson en D. L. Frost, „Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, nr. 2, pp. 1026-1036, 2015.
- [38] M. Grosjean en L. Roué, „Hydrolysis of Mg–salt and MgH₂–salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 416, nr. 1-2, pp. 296-302, 2006.
- [39] H. Sugimoto, H. Zhou, M. Takada, J. Fushimi en M. Fujii, „Visible-light driven photocatalytic hydrogen generation by water-soluble all-inorganic core–shell silicon quantum dots,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, nr. 31, 2020.
- [40] Y. Wouters, A. Galerie en J. Petit, „Thermal oxidation of titanium by water vapour,” *Solid State Ionics*, vol. 104, nr. 1-2, pp. 89-96, 1997.
- [41] V. Rosenband, A. Gany en Y. M. Timnat, „Magnesium and Boron Combustion in Hot Steam Atmosphere,” *Defence Science Journal*, vol. 48, nr. 3, pp. 309-315, 2013.
- [42] J. Scalbert, C. Legens, I. Cléménçon, A. Taleb, L. Sorbier en F. Diehl, „Multiple and antagonistic effects of water on intrinsic physical properties of model Fischer–Tropsch cobalt catalysts evidenced by in situ X-ray diffraction,” *Chemical Communications*, vol. 50, nr. 58, pp. 7866-7869, 2014.
- [43] M. Klanchar, B. D. Wintrode en J. A. Phillips, „Lithium–Water Reaction Chemistry at Elevated Temperature,” *Energy Fuels*, vol. 11, nr. 4, pp. 931-935, 1997.
- [44] P. Li en M. Du, „Effect of chloride ion content on pitting corrosion of dispersion-strengthened-high-strength steel,” *Corrosion Communications*, vol. 7, pp. 23-34, 2022.

- [45] A. H. Al-Moubaraki, A. A. Ganash en S. D. Al-Malwi, „Investigation of the Corrosion Behavior of Mild Steel/H₂SO₄ Systems,” *Moroccan Journal of Chemistry*, vol. 8, nr. 1, pp. 264-279, 2020.
- [46] S. Xue, W. Wu, X. Bian en Y. Wu, „Dehydration, hydrolysis and oxidation of cerium chloride heptahydrate in air atmosphere,” *Journal of Rare Earths*, vol. 35, nr. 11, pp. 1156-1163, 2017.
- [47] K. Xu, Y. Wang, R. Shen en Q. Wang, „Inhibition of hydrogen production reactions in the wet dust removal system using CeCl₃ solutions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, nr. 31, pp. 14859-14865, 2018.
- [48] Y. Zhang, K. Xu, B. Liu en B. Wang, „Effects of different metal corrosion inhibitors on hydrogen suppression and film formation with Mg–Zn alloy dust in NaCl solutions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 67, pp. 29172-29183, 2022.
- [49] X. Zheng, H. Wang, T. Hao, K. Xu en Y. Wang, „Hydrogen Inhibition as Explosion Prevention in Wet Metal Dust Removal Systems,” *Coatings*, vol. 12, nr. 3, p. 349, 2022.
- [50] Y. Wang, K. Xu en L. Li, „Inhibition of the reaction between aluminium dust and water based on the HIM,” *RSC Advances*, vol. 7, nr. 53, pp. 33327-33334, 2017.
- [51] Y. Wang, K. Xu, B. Wang en J. Zhang, „Hydrogen inhibition in a wet aluminum dust collection system using dichromate solution,” *RSC Advances*, vol. 7, nr. 76, pp. 47867-47876, 2017.
- [52] Y. Wang, K. Xu, B. Wang en Q. Wang, „Hydrogen inhibition by using Cr(NO₃)₃·9H₂O in the wet dust removal system for the treatment of aluminum dust,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, nr. 4, pp. 2514-2523, 2018.
- [53] G. Lovat et al., „Hydrogen capture by porphyrins at the TiO₂(110) surface,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, nr. 44, pp. 30119-30124, 2015.
- [54] X. Zheng, K. Xu, Y. Wang en Q. Wang, „Hydrogen inhibition method for preventing hydrogen explosion accident in wet dust removal systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nr. 31, pp. 17195-17201, 2019.
- [55] K. Aramaki, „The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl,” *Corrosion Science*, vol. 43, nr. 3, pp. 591-604, 2001.
- [56] H. Gao, Q. Li, F. N. Chen, Y. Dai, F. Luo en L. Q. Li, „Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZ91D magnesium alloy,” *Corrosion Science*, vol. 53, nr. 4, pp. 1401-1407, 2011.
- [57] B. Liu, K. Xu, Y. Zhang en J. Li, „Hydrogen inhibition of sodium alginate and sodium phosphate on waste magnesium alloy dust particles: A new suppression method for magnesium alloy waste dust,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 77, p. 104753, 2022.
- [58] Y. Zhang, K. Xu, J. Li, B. Liu en B. Wang, „Hydrogen inhibition effect of chitosan and sodium phosphate on ZK60 waste dust in a wet dust removal system: A feasible way to control hydrogen explosion,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 11, nr. 8, pp. 2916-2926, 2023.

- [59] B. Zhang, K. Xu, X. Zheng, X. Yao, Y. Wang en J. Ge, „Study of a Hydrogen Inhibition Method with Sodium Tungstate for Wet Aluminum Dust Removal Systems,” *Coatings*, vol. 10, nr. 5, p. 431, 2020.
- [60] Y. Zhang, B. Liu, S. Chen en K. Xu, „A new idea for industrial safety in magnesium grinding: Suppression of hydrogen generation in wet dust collectors,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 46, pp. 20333-20346, 2022.
- [61] F. Bryden en R. W. Boyle, „Chapter Four - Metalloporphyrins for Medical Imaging Applications,” in *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 68, Cambridge, Academic Press, 2016.
- [62] A. J. Johansson, C. Lilja en T. Brinck, „On the formation of hydrogen gas on copper in anoxic water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, nr. 8, p. 84709, 2011.
- [63] A. K. Bhatia, S. Dewangan en N. Vaidya, „Chapter 22 - Carbohydrates and derivatives as green corrosion inhibitors,” in *Computational Modelling and Simulations for Designing of Corrosion Inhibitors*, Amsterdam, Elsevier, 2023.
- [64] M. A. Deyab, „Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium–air battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 98-103, 2016.
- [65] Malvern Panalytical, „Mastersizer 3000,” [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>. [Geopend 8 maart 2024].
- [66] Anton Paar, „BET Theory,” 2024. [Online]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/en/bet-theory/#:~:text=Using%20the%20BET%20theory%2C%20the,typically%20using%20a%20cryogenic%20liquid..> [Geopend 8 maart 2024].
- [67] Agilent Technologies, „GC Detectors Thermal Conductivity Detector,” 2024. [Online]. Available: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-detectors/thermal-conductivity-detector>. [Geopend 9 maart 2024].
- [68] X. Zheng, K. Xu, Y. Wang, R. Shen en Q. Wang, „Study of hydrogen explosion control measures by using L-phenylalanine for aluminum wet dust removal systems,” *RSC Advances*, vol. 8, nr. 72, pp. 41308-41316, 2018.
- [69] ifm electronic, „Stromingssensor SA4120,” 2024. [Online]. Available: <https://www.ifm.com/be/nl/product/SA4120>. [Geopend 8 maart 2024].
- [70] Y. Chen, P. Schneider, B. Liu, S. Borodin, B. Ren en A. Erbe, „Electronic structure and morphology of dark oxides on zinc generated by electrochemical treatment,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, nr. 24, pp. 9812-9821, 2013.
- [71] S. Aghaeian, W. G. Sloof, J. M. C. Mol en A. J. Böttger, „Initial High-Temperature Oxidation Behavior of Fe–Mn Binaries in Air: The Kinetics and Mechanism of Oxidation,” *High Temperature Corrosion of Materials*, vol. 98, pp. 217-237, 2022.

[72] Minitab, „Design of Experiments (DOE),” 2015. [Online]. Available: https://support.minitab.com/en-us/minitab/media/pdfs/translate/Assistant_DOE.pdf. [Geopend 7 mei 2024].

Bijlagenlijst

Bijlage A: Afbeelding van de proefopstelling hydrometallurgie.....	74
Bijlage B: Veiligheidsberekening gasfase in de waterbuffer	75
Bijlage C: Afbeelding van de proefopstelling pyrometallurgie	77

Bijlage A: Afbeelding van de proefopstelling hydrometallurgie



De opstelling bestaat uit: (1) gesloten reactor, (2) verwarmingsmantel gesloten reactor, (3) oliebad, (4) toevoegtrechter, (5) MFC (mass flow controller), (6) condensor, (7) temperatuursensor, (8) druksensor, (9) waterbuffer, (10) klep voor staalname, (11) klep voor afvoer gasfase in zuurkast, (12) opvangvat, (13) balans, (14) draagbare H₂-sensor en (15) vacuümaansluiting.

Bijlage B: Veiligheidsberekening gasfase in de waterbuffer

De waterbuffer is een vat met een bepaalde hoeveelheid water en gasfase in evenwicht. Bij evenwicht heerst er in de waterbuffer steeds een lichte onderdruk omdat het water anders spontaan uit het systeem zal stromen naar het opvangvat toe. Het gevormde H₂ in de reactor wordt opgevangen in de gasfase van de buffer. Water wordt uit de buffer gedruwd om de toename van de gasfase en dus ook de druk te compenseren. Door de onderdruk kunnen er gassen bij een lek in de buffer binnendringen. Indien lucht (21% O₂ en 79% N₂) binnendringt in de buffer, kan er samen met het gevormde H₂ een explosief mengsel ontstaan. Tussen een samenstelling van 4 vol% H₂ (*LEL*) en 75 vol% H₂ (*UEL*) in lucht is een ontsteking van het mengsel mogelijk. Om buiten de explosiegrenzen te werken, wordt aan het begin van de proef de volledige opstelling gevuld met een groot volume inert N₂-gas.

In de buffer kan er maximaal een volume gasfase gelijk aan de hoeveelheid water, $V_{water\ in\ buffer}$, toegevoegd worden. De gasfase kan toenemen op twee manieren: door vorming van H₂ in de reactor en lucht via een lek.

Veronderstel een bepaald initieel volume water in de waterbuffer:

$$V_{water\ in\ buffer} = 3,5\ L$$

Dan bevat de waterbuffer een bepaalde initiële inerte gasfase:

$$V_{totaal\ volume\ buffer} = 16,0\ L$$

$$V_{inerte\ gasfase\ initieel} = V_{totaal\ volume\ buffer} - V_{water\ in\ buffer} = 12,5\ L$$

Het is mogelijk om elke samenstelling van de gasfase te berekenen:

Lek van lucht	$V_{lucht\ in\ de\ gasfase}$ (L)	Samenstelling gasfase					
		V_{H_2} (L)	V_{N_2} (L)	V_{O_2} (L)	x_{H_2} (vol %)	x_{N_2} (vol %)	x_{O_2} (vol %)
	3,5	0,0	15,3	0,7	0%	95%	5%
	3,2	0,3	15,0	0,7	2%	94%	4%
	3,0	0,5	14,9	0,6	3%	93%	4%
	2,5	1,0	14,5	0,5	6%	90%	3%
	2,0	1,5	14,1	0,4	9%	88%	3%
	1,5	2,0	13,7	0,3	13%	86%	2%
	1,0	2,5	13,3	0,2	16%	83%	1%
	0,5	3,0	12,9	0,1	19%	81%	1%
	0,0	3,5	12,5	0,0	22%	78%	0%

Om geen explosief gasmengsel te bekomen, moet de gasfase voldoen aan een van twee onderstaande criteria:

- ***LEL* moet lager dan of gelijk aan 2 vol% H₂ zijn. Dit wil zeggen dat x_{H_2} kleiner dan of gelijk aan 2 vol% moet zijn.**
 - Volgens de veiligheidsdienst van Umicore is de maximale grens van vol% H₂ in de gasfase gelijk aan 10% van de *LEL* in processen waar geen H₂ gevormd mag worden.
 - Echter, is het doel van deze proef om H₂ te vormen daarom is de veiligheidsmarge 50% van de *LEL* genomen.
- ***LOC* moet lager dan of gelijk aan 5 vol% O₂ zijn. Dit wil zeggen dat x_{O_2} kleiner dan of gelijk aan 5 vol% moet zijn.**
 - *LOC* is de limiterende zuurstofconcentratie. *LOC* wordt gedefinieerd als het vol% O₂ waaronder verbranding van een mengsel niet mogelijk is ongeacht de concentratie van de brandstof. De *LOC* is druk- en temperatuurafhankelijk en varieert met het type inert gas.
 - De *LOC* van de brandstof H₂ in inert N₂ bedraagt 5 vol% O₂. Volgens de veiligheidsdienst is de maximale grens van *LOC* voor H₂ gelijk aan 3,3 vol% H₂ in processen waar geen H₂ gevormd mag worden.
 - Echter, is het doel van deze proef om H₂ te vormen daarom mag alsnog de volledige *LOC* van 5% gebruikt worden.

Geconcludeerd: Elke mogelijke gassamenstelling in de waterbuffer voldoet minstens aan een van de twee bovenstaande criteria. De gasfase zal op geen enkel moment in de proef een explosief mengsel kunnen vormen indien de waterbuffer aan het begin van de proef gevuld wordt met 3,5 L water.

Bijlage C: Afbeelding van de proefopstelling pyrometallurgie



De opstelling bestaat uit: (1) inductieoven, (2) atomisatie-unit, (3) hogedrukpomp, (4) gas-vloeistofscheidingsunit, (5) luchtstromingssensor, (6) gasuitlaat voor staalname, (7) klep van scheidingsunit, (8) filter en (9) opvangvat.