



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

**«Μελέτη της μεταβολή της περίσσειας φθοριούχου αλουμινίου στις  
λεκάνες ηλεκτρόλυσης»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μπουναρτζή Εμμανουέλα



Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2015





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

**«Μελέτη της μεταβολή της περίσσειας φθοριούχου αλουμινίου στις  
λεκάνες ηλεκτρόλυσης»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μπουναρτζή Εμμανουέλα

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Αναπληρωτής Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 16/07/2015

Δημήτριος Πάνιας, Αναπληρωτής καθηγητής .....

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής .....

Μαρία Ταξιάρχου, Λέκτορας .....

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2015

Copyright © Μπουναρτζή Εμμανουέλα, 2015  
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην εταιρία Αλουμίνιο Της Ελλάδος υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Δημήτρη Πάνια και του προϊσταμένου του τμήματος Ηλεκτρόλυσης κ. Ιωάννη Καρναχωρίτη.

Πριν την παρουσίαση της, θα ήθελα να αφιερώσω μερικές γραμμές για να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με στήριξαν και συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Ευχαριστώ, καταρχάς, τον καθηγητή μου κ. Δημήτρη Πάνια, ο οποίος με μεγάλη προθυμία εισηγήθηκε στα στελέχη της Αλουμίνιο της Ελλάδος την πρόταση περί εκπόνησης διπλωματικής εργασίας στις εγκαταστάσεις της, δίδοντας μου υποστήριξη αλλά και εμπιστοσύνη.

Επιπλέον, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον προϊστάμενο του τμήματος Ηλεκτρόλυσης, κ. Ιωάννη Καρναχωρίτη ο οποίος έδινε αδιάκοπο ενδιαφέρον για την πρόοδο της εργασίας μου, με κατεύθυνε με υποδειγματικό τρόπο, με ενθάρρυνε και ήταν πάντοτε διαθέσιμος για ό,τι κι αν χρειαζόμουν.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μηχανικό παραγωγικής διαδικασίας του τμήματος Ηλεκτρόλυσης, κ. Νικόλαο Ζερβό για την καθοριστική συμβολή του στον σχεδιασμό αλλά και στην υλοποίηση των δοκιμών, την καθημερινή ενασχόλησή του με την εργασία μου αλλά και την προθυμία του να με βοηθήσει ανά πάσα στιγμή.

Τέλος ευχαριστώ τους αρχιεργοδηγούς της Ηλεκτρόλυσης κυρίους Χ. Ευθυμίου, Γ.Λιάπη, Π.Κατσαντώνη και Ι.Γεωργόπουλο για το ενδιαφέρον τους, τις χρήσιμες συμβουλές τους και τις πληροφορίες που μου έδιναν, απαντώντας μου σε κάθε απορία επί της παραγωγικής διαδικασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της μεταβολής της περισσειας φθοριούχου αλουμινίου (οξύτητας) στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης. Η μεταβολή αυτή, οφείλεται εν μέρει σε διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία, όπως η μετάγγιση λουτρού, η χύτευση και η αλλαγή ανόδου. Επιπλέον, μελετήθηκε και η επίδραση της ηλικίας των λεκανών στη μεταβολή της οξύτητας τους. Κατά τις δοκιμές, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις δειγμάτων λουτρού πριν και μετά τις διεργασίες προκειμένου να εντοπισθεί η όποια μεταβολή στην περισσεια φθοριούχου αλουμινίου. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοκρασίας πριν και μετά τις διεργασίες και τούτο διότι εβδομαδιαία, η οξύτητα ρυθμίζεται και βάση της θερμοκρασίας των λεκανών, μέσω προσθήκης ή μη, δόσεων φθοριούχου αλουμινίου, συνεπώς μεταβολή στην θερμοκρασία των λεκανών δύναται να επιφέρει έμμεση μεταβολή στην οξύτητα. Όσο αφορά στην επίδραση της ηλικίας στην οξύτητα, αφού συλλέχθηκαν δεδομένα σχετικά με την ηλικία των λεκανών και την αντίστοιχη οξύτητά τους, αποτυπώθηκε διαγραμματικά η τάση της οξύτητας συναρτήσει της ηλικίας των λεκανών. Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας, είναι σε πρώτο στάδιο, η αποκάλυψη αφενός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διεργασιών και της οξύτητας, αφετέρου της συσχέτισης της ηλικίας με την οξύτητα. Σε επόμενο στάδιο, προτείνεται η τροποποίηση παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας προς την κατεύθυνση της ελαχιστοποίησης των μεταβολών στην περισσεια φθοριούχου αλουμινίου και την βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας.

## ABSTRACT

This diploma thesis aims to the investigation of the variation of excess  $\text{AlF}_3$  in the electrolytic cells. That variation is caused partially due to procedures which take place during the production process, such as the bath transfusion, the casting and the anode change. Furthermore, it was examined how the pot's age, effects on the excess  $\text{AlF}_3$ . During the trials, bath chemical analyses were realized, before and after the procedures, in order to detect any variation of the excess  $\text{AlF}_3$ . In addition temperature measurements were realized before and after the procedures as well, and that is due to the fact that once a week the pot's excess  $\text{AlF}_3$ , is regulated according the cell's temperature, via addition or not, of  $\text{AlF}_3$  doses. Consequently, variation of the pot's temperature may cause indirect changes in the excess  $\text{AlF}_3$ . As far as it concerns the effect of the pot's age on the excess  $\text{AlF}_3$ , after having collected the appropriate data related to the pot's age and the relevant excess  $\text{AlF}_3$ , there was reflect in diagrams the excess  $\text{AlF}_3$  trend versus the pot's age. The scope of this diploma thesis is at first place, the disclosure of the interactions between the procedures and the excess  $\text{AlF}_3$  as well as between the cell's age and the excess  $\text{AlF}_3$ . At second place, the modification of production process's parameters is recommended, towards the direction of minimization of the excess  $\text{AlF}_3$  variation and towards the optimization of the production process.

## Περιεχόμενα

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2	Η ΕΤΑΙΡΙΑ «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ».....	2
2.1	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΔΡΟΜΗ.....	4
2.2	ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ .....	7
2.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	10
3	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ .....	11
3.1	ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ .....	11
3.2	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ .....	13
3.3	ΜΕΘΟΔΟΣ HALL-HEROULT .....	17
3.3.1	ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ ΣΤΙΣ ΛΕΚΑΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	17
3.3.2	Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ .....	18
3.3.3	ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	21
3.3.4	ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	24
3.3.5	ΤΟ ΛΟΥΤΡΟ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ .....	25
3.3.6	ΤΟ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟ ΑΡΓΙΛΙΟ ( $\text{AlF}_3$ ) ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ .....	36
3.3.7	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ .....	44
4	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ .....	45
4.1	ΟΡΓΑΝΟ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ .....	45
4.2	ΜΗΧΑΝΗΜΑ XRD.....	47
4.3	ΚΑΡΟΤΣΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ .....	49
5	ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	50
5.1.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ GAGE R&R .....	53
5.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	57
5.3	ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΛΟΥΤΡΟΥ .....	58
6	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	59
6.1	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΛΕΚΑΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	59
6.2	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΛΕΚΑΝΩΝ.....	62
6.3	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ .....	63
6.3.1	ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ $\text{AlF}_3$ - ΥΨΟΥΣ ΛΟΥΤΡΟΥ .....	63
6.3.2	ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ $\text{AlF}_3$ - ΜΕΤΑΓΓΙΣΕΩΝ ΛΟΥΤΡΟΥ.....	65
6.3.3	ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ $\text{AlF}_3$ - ΥΨΟΥΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ.....	66



6.4	ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑΣ .....	67
6.4.1	ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ ΛΟΥΤΡΟΥ .....	67
6.4.2	ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΧΥΤΕΥΣΗ .....	69
6.4.3	ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΛΛΑΓΗ ΑΝΟΔΟΥ .....	72
6.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΕΚΑΝΩΝ.....	77
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	85
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	89
	Παράρτημα 1 .....	90
1.1	Τρόποι εργασίας ηλεκτρόλυσης.....	90
1.1.1	Μέτρηση θερμοκρασίας.....	90
1.1.2	Δειγματοληψία λουτρού .....	90
1.1.3	Μέτρηση ύψους λουτρού .....	91
	Παράρτημα 2 .....	91
2.1	Έλεγχος μετρικού συστήματος .....	91
	Παράρτημα 3 .....	93

## Κατάλογος Εικόνων

<b>Εικόνα 1.</b>	Σταθμός Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού Και Θερμότητας.....	3
Εικόνα 2 .	Λιμενικές εγκαταστάσεις.....	3
Εικόνα 3.	Ίδρυση της «Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ» .....	4
Εικόνα 4.	Έναρξη εργασιών του εργοστασίου .....	5
Εικόνα 5.	Εξόρυξη βωξίτη από γαλαρία.....	5
Εικόνα 6.	Κέντρο επεξεργασίας αερίων.....	6
Εικόνα 7	Λειτουργία της πρώτης Φιλτρόπρεσσας Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη.....	7
Εικόνα 8.	Πέτρωμα βωξίτη .....	8
Εικόνα 9.	Αλουμίνα .....	9
Εικόνα 10.	Κολόνες αλουμινίου.....	10
Εικόνα 11.	Σειρά ηλεκτρόλυσης.....	12
Εικόνα 12.	Πίνακας προσαρτημένος στην εσωτερική κεφαλή της λεκάνης .....	13
Εικόνα 13.	Υπερδομή λεκάνης.....	15
Εικόνα 14.	Αλλαγή χρησιμοποιημένης ανόδου .....	18
Εικόνα 15.	Ανοικτή λεκάνη ηλεκτρόλυσης - Άνοδοι καλυμμένες με αλουμίνα.....	19
Εικόνα 16.	Βερέν τροφοδοσίας αλουμίνας.....	22
Εικόνα 17.	Δοσίμετρα λεκάνης ηλεκτρόλυσης.....	23
Εικόνα 18.	Σειρά δραστηκότητας στοιχείων .....	28
Εικόνα 19.	Κλίμακα προσθηκών σάκων σόδας συναρτήσει οξύτητας.....	38
Εικόνα 20.	Θερμοκρασιόμετρο .....	45
Εικόνα 21.	Χαρακτηριστικά θερμομέτρου.....	46

Εικόνα 22. Χαρακτηριστικά θερμοστοιχείου.....	47
Εικόνα 23. Μηχάνημα XRD- D5000 matic .....	48
Εικόνα 24. Δείγματα λουτρού ηλεκτρόλυσης.....	49
Εικόνα 25. Ταμπλέτες λουτρού ηλεκτρόλυσης.....	49
Εικόνα 26. Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού.....	50
Εικόνα 27. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση οξύτητας .....	54
Εικόνα 28. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση θερμοκρασίας .....	55
Εικόνα 29. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση ύψους μετάλλου .....	56
Εικόνα 30. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση ύψους λουτρού .....	57

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Σύσταση βωξίτη.....	8
Διάγραμμα 2. Χρονοδιάγραμμα εργασιών ανακατασκευής λεκάνης .....	16
Διάγραμμα 3. Συσχέτιση αντίστασης λουτρού- ποσοστού αλουμίνας .....	22
Διάγραμμα 4. Μεταβολή της πυκνότητας λουτρού συναρτήσει προσθηκών.....	27
Διάγραμμα 5. Διάγραμμα περισσειας $AlF_3$ - ευτηκτικού .....	29
Διάγραμμα 6. Επίδραση προσθηκών στην θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού .....	30
Διάγραμμα 7. Επίδραση του $CaF_2$ και του $AlF_3$ στην καμπύλη liquidus σε κρυολιθικό λουτρό το οποίο περιέχει:.....	31
Διάγραμμα 8. Πυκνότητες λουτρού- μετάλλου.....	32
Διάγραμμα 9. Ποιοτική καμπύλη ταχύτητας διάλυσης αλουμίνας και όριο διαλυτότητας .....	33
Διάγραμμα 10. Σχέση οξύτητας- απόδοσης Faraday.....	37
Διάγραμμα 11. Συσχέτιση μετρήσεων ελεγκτών .....	58
Διάγραμμα 12. Απόκλιση οξύτητας ανά μήνα λειτουργίας λεκανών .....	60
Διάγραμμα 13. μεταβολή οξύτητας ανά μέτρηση .....	61
Διάγραμμα 14. Ποσοστιαία κατανομή οξύτητας στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης βάσει εβδομαδιαίων μετρήσεων .....	61
Διάγραμμα 15.Τυπική απόκλιση μετρήσεων οξύτητας .....	63
Διάγραμμα 16. Συσχέτιση ύψους λουτρού- δόσεων φθοριούχου αργιλίου.....	64
Διάγραμμα 17. Συσχέτιση μεταγγίσεων- δόσεων φθοριούχου αργιλίου .....	65
Διάγραμμα 18. Συσχέτιση ύψους μετάλλου- δόσεων φθοριούχου αργιλίου .....	66
Διάγραμμα 19. Μεταβολή οξύτητας μετά από μετάγγιση λουτρού.....	68
Διάγραμμα 20. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση (1).....	70
Διάγραμμα 21. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση (2).....	71
Διάγραμμα 22. Μεταβολή οξύτητας μετά από την χύτευση .....	71
Διάγραμμα 23. Μεταβολή οξύτητας κατά τη χύτευση με απαγόρευση φθορίου .....	72
Διάγραμμα 24. Μεταβολή θερμοκρασίας μετά την αλλαγή ανόδου (σειρά Β) .....	73
Διάγραμμα 25. Μεταβολή θερμοκρασίας μετά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ) .....	73
Διάγραμμα 26. Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου στη σειρά Γ .	75
Διάγραμμα 27. Μεταβολή οξύτητας μετά από αλλαγή ανόδου.....	76

Διάγραμμα 28. Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου με απαγόρευση φθορίου.....	77
Διάγραμμα 29. Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Α.....	78
Διάγραμμα 30. Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Β.....	79
Διάγραμμα 31. Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Γ .....	79
Διάγραμμα 32. Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού συνολικών δόσεων σειράς Α .....	81
Διάγραμμα 33. Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού αυτόματων δόσεων σειράς Β .....	81
Διάγραμμα 34. Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού συνολικών δόσεων σειράς Γ .....	82
Διάγραμμα 35. Μεταβολή δόσεων $\text{AlF}_3$ ανά εξάμηνο λειτουργίας των λεκανών.....	84
Διάγραμμα 36. Μεταβολή συνόλου δόσεων ανά εξάμηνο λειτουργίας.....	85

### Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού .....	14
Σχήμα 2. Διαταραχή ανοδικής κατανομής ρεύματος λόγω αλλαγής ανόδου .....	20
Σχήμα 3. Λειτουργία βερέν τροφοδοσίας αλουμίνιας (Hi. P.= high pressure ) .....	21
Σχήμα 4. Θερμικές απώλειες λεκάνης ηλεκτρόλυσης.....	24
Σχήμα 5. Αντιδράσεις στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	35
Σχήμα 6. Διάταξη οργάνου μέτρησης θερμοκρασίας .....	46

### Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Επίδραση προσθηκών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού	26
Πίνακας 2. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Α βάσει οξύτητας .....	40
Πίνακας 3. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Β βάσει οξύτητας .....	41
Πίνακας 4. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Γ βάσει οξύτητας.....	41
Πίνακας 5. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Α βάσει θερμοκρασίας .....	42
Πίνακας 6. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Β βάσει θερμοκρασίας .....	43
Πίνακας 7. Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Γ βάσει θερμοκρασίας.....	43
Πίνακας 8. Συντελεστής δόσεων ανά εξάμηνο λειτουργίας των λεκανών .....	87
Πίνακας 9. Επιπλέον δόσεις ανά εξάμηνο λειτουργίας .....	88
Πίνακας 10. Διαδοχικές μετρήσεις θερμοκρασίας.....	91
Πίνακας 11. Διαδοχικές δειγματοληψίες λουτρού .....	92
Πίνακας 12. Μεταβολή οξύτητας κατά τη μετάγγιση λουτρού .....	93
Πίνακας 13. Υπολογισμός θεωρητικής οξύτητας λουτρού.....	93
Πίνακας 14. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση.....	94
Πίνακας 15. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση (2).....	95
Πίνακας 16. Μεταβολή οξύτητας κατά την χύτευση.....	96
Πίνακας 17. Μεταβολή οξύτητας κατά τη χύτευση με απαγόρευση φθορίου .....	96
Πίνακας 18. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Β).....	97

Πίνακας 19. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ).....	97
Πίνακας 20. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ) (2) .....	98
Πίνακας 21. Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου .....	98
Πίνακας 22. Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου με απαγόρευση φθορίου	98
Πίνακας 23. Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Α).....	99
Πίνακας 24. Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Β).....	99
Πίνακας 25. Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Γ) .....	100
Πίνακας 26. Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α).....	100
Πίνακας 27. Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α).....	100
Πίνακας 28. Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α).....	101
Πίνακας 29. Υπολογισμός δόσεων βάσει ηλικίας λεκανών (για το 1 <sup>ο</sup> εξάμηνο).....	101
Πίνακας 30. Επιπλέον δόσεις ανά εξάμηνο λειτουργίας.....	102

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιστορική διαδρομή του αλουμινίου, ξεκινά αρκετά πρόσφατα, καθώς ανακαλύφθηκε μόλις το 1808 από τον Βρετανό χημικό Humphry Davy. Για πρώτη φορά, αλουμίνιο παράγεται το 1854 από τον Γάλλο χημικό Henri Saite-Claire Deville, ενώ το 1886 εφευρίσκεται ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Paul Louis Toussaint Heroult και Charles Martin Hall, η μέθοδος παραγωγής αλουμινίου μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αφορά στην μελέτη της μεταβολής μιας εκ των προσθηκών του ηλεκτρολύτη, κατά τη διαδικασία αυτή. Πρόκειται για την περίσσεια φθοριούχου αλουμινίου ( $\text{AlF}_3$ ) ή αλλιώς την οξύτητα. Είναι ένα μέγεθος το οποίο μετράται σε ποσοστιαίες μονάδες και η στόχευση στην τιμή του είναι το 11,5%, με μία επιτρεπτή απόκλιση  $\pm 2\%$ . Η οξύτητα, συνιστά ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρο της παραγωγικής διαδικασίας και χρήζει παρακολούθησης προκειμένου να κυμαίνεται εντός των επιθυμητών ορίων ούτως ώστε να μην προκαλούνται διαταραχές στην ομαλή λειτουργία των λεκανών.

Στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν ο εντοπισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οξύτητας και των διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία και η αποτύπωση της μεταβολής την οποία προκαλούν. Επιπλέον, εξετάστηκε και η σχέση ανάμεσα στην ηλικία των λεκανών και την οξύτητά τους.

Σε πρώτο στάδιο, παρατίθεται όλο το θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο στηρίχθηκε η παραγωγική διαδικασία, μέσω της μεθόδου Hall-Heroult, και αναλύονται τα επιμέρους στοιχεία της. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα όργανα και τα εργαλεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας και αναφέρονται τα αποτελέσματα του έλεγχου που πραγματοποιήθηκε στο μετρητικό σύστημα, για την διασφάλιση της αξιοπιστίας του. Ακολουθούν οι δοκιμές οι οποίες πραγματοποιήθηκαν, η διαγραμματική απεικόνισή τους και η ανάλυση των αποτελεσμάτων τους. Τέλος προτείνονται ορισμένες ενέργειες προς την κατεύθυνση της

ελαχιστοποίησης της μεταβολής της περισσειας φθοριούχου αλουμινίου στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης και της βελτιστοποίησης της παραγωγικής διαδικασίας.

## **2 Η ΕΤΑΙΡΙΑ «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ»**

Η εταιρία ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Β.Ε.Α.Ε εδράζεται στην περιοχή της Βοιωτίας, στον Άγιο Νικόλαο και καταλαμβάνει έκταση 750 στρεμμάτων ενώ απασχολεί άμεσα 1.000 άτομα και έμμεσα περισσότερα από 500, τα οποία κατοικούν στην ευρύτερη περιοχή. Η εταιρία αποτελεί το μεγαλύτερο καθετοποιημένο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου στην Ευρωπαϊκή ένωση. Συνολικά, στην έκτασή της, η βιομηχανική μονάδα περιλαμβάνει:

- Τους χώρους απόθεσης και παραλαβής του βωξίτη
- Το εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνιας.

Η εταιρία βρίσκεται μεταξύ των 20 μεγαλύτερων παραγωγών μεταλλουργικής αλουμίνιας παγκοσμίως, με ετήσια παραγωγή η οποία ισοδυναμεί με το 25% της συνολικής παραγωγής στην Ευρώπη

- Το εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου
- Το Σταθμό Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας (εικόνα 1)

Ο σταθμός προσφέρει ένα ευέλικτο καθεστώς αγοράς ενέργειας, ενώ παράλληλα εξασφαλίζει την προμήθεια ηλεκτρικής ενέργειας στο δίκτυο. Επιπλέον, παράγεται ατμός εντός των εγκαταστάσεων με φυσικό αέριο.



**Εικόνα 1.** Σταθμός Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού Και Θερμότητας

- Τις λιμενικές εγκαταστάσεις οι οποίες μπορούν να εξυπηρετούν πλοία μεγάλης χωρητικότητας (εικόνα 2)



**Εικόνα 2 .** Λιμενικές εγκαταστάσεις

- Τις εγκαταστάσεις αντιρρύπανσης
- Τους χώρους αποθήκευσης καυσίμων και πρώτων υλών
- Τα συνεργεία κεντρικής και περιφερειακής συντήρησης

- Το πλέγμα των δραστηριοτήτων υποστήριξης (Περιβάλλοντος, Ποιότητας, Ασφάλειας, Χημείου, Πληροφορικής, Ιατρείου, Διαχείρισης Προσωπικού κ.α.)

Αξίζει να σημειωθεί πως, για την τριετία 2005-2007, οι συνολικές επενδύσεις - ενεργειακές, βιομηχανικές και περιβαλλοντικές - που έγιναν στο συγκρότημα της ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ, ήταν ύψους 250 εκατομμυρίων ευρώ και συνιστούν τις μεγαλύτερες επενδύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στην Ελλάδα από ιδιώτη.

## 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΔΡΟΜΗ

Τοποθετώντας σε έναν χρονολογικό άξονα τις στιγμές-ορόσημα της εταιρίας, θα ξεκινούσαμε από το 1960, όταν η εταιρία ιδρύθηκε με το όνομα «Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ» και υπογράφηκε το πρωτόκολλο για την ίδρυση του εργοστασίου αλουμινίου – αλουμίνας μεταξύ του ελληνικού δημοσίου και των αναδόχων (Pechiney - Comradec O.B.A – Όμιλος Νιάρχου). (εικόνα 3).



**Εικόνα 3.** Ίδρυση της «Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ»



Τρία χρόνια αργότερα, το 1963, ξεκινούν τα κατασκευαστικά έργα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων τα οποία ήρθαν σε πέρας το 1966 όταν και ξεκίνησε η λειτουργία του εργοστασίου (εικόνα 4).



**Εικόνα 4.** Έναρξη εργασιών του εργοστασίου

Ακολουθεί μία δεκαετία ακμής (1970) κατά την οποία το εργοστάσιο επεκτείνεται και διπλασιάζει την παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου. Το 1973 η «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ» εισάγεται στο Χρηματιστήριο Αθηνών (Χ.Α.). Το 1975 ιδρύεται η εταιρία εξόρυξης βωξίτη «ΔΕΛΦΟΙ – ΔΙΣΤΟΜΟΝ» μετά την συγχώνευση των εταιριών «ΒΩΞΙΤΑΙ ΔΕΛΦΩΝ» και «ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΒΩΞΙΤΑΙ ΔΙΣΤΟΜΟΥ», η οποία μεταγενέστερα γίνεται θυγατρική του ομίλου ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ (εικόνα 5).



**Εικόνα 5.** Εξόρυξη βωξίτη από γαλαρία

Έναν χρόνο αργότερα εγκαθίστανται κέντρα επεξεργασίας των αερίων της ηλεκτρόλυσης για την κατακράτηση του φθορίου (εικόνα 6).



**Εικόνα 6.** Κέντρο επεξεργασίας αερίων

Στα πλαίσια της αιεφόρου ανάπτυξης και συνεχούς εξέλιξης της εταιρίας το 1981 πραγματοποιούνται νέες επενδύσεις για την αύξηση της παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου. Το 1982 Ιδρύεται το Σωματείο «ΕΝΩΣΗ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ». Στη συνέχεια, το διάστημα 1986 έως 1990, πραγματοποιούνται επενδύσεις προς την κατεύθυνση της αυτοματοποίησης της τροφοδοσίας των λεκανών ηλεκτρόλυσης. Έτσι, υλοποιείται επιτυχώς η μετατροπή της τροφοδοσίας από περιφερειακή σε σημειακή, η οποία γίνεται πλέον αυτόματα με τη βοήθεια υπολογιστή. Το 2003 η εταιρία περνά στα χέρια του καναδικού ομίλου αλουμινίου ALCAN ο οποίος εξαγόρασε τον Όμιλο Pechiney και μαζί με αυτόν την ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ, ωστόσο έναν χρόνο αργότερα, ο Όμιλος ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ εξαγοράζει το πλειοψηφικό πακέτο μετοχών της ALCAN. Το 2007 ολοκληρώνεται η συγχώνευση διά απορροφήσεως της «Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ» από τον Όμιλο ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ, με παράλληλη παύση διαπραγμάτευσης της μετοχής στο Χ.Α., απόσχιση του κλάδου μεταλλουργίας του Ομίλου και εισφορά του στην ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ Α.Ε. Η ΔΕΛΦΟΙ – ΔΙΣΤΟΜΟΝ μετατρέπεται σε θυγατρική του Ομίλου ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ.

Το 2006 – 2011 λειτουργεί η πρώτη Φιλτρόπρεσσα Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη. Το σύστημα διήθησης αποτελείται σήμερα από 4 φιλτρόπρεσες

Διήθησης και κόστισε €12 εκ. (εικόνα 7). Με την εγκατάσταση και της 4ης φιλτρόπρεσσας επιτυγχάνεται ο στόχος της απόθεσης του συνόλου των καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά.



**Εικόνα 7** Λειτουργία της πρώτης Φιλτρόπρεσσας Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη

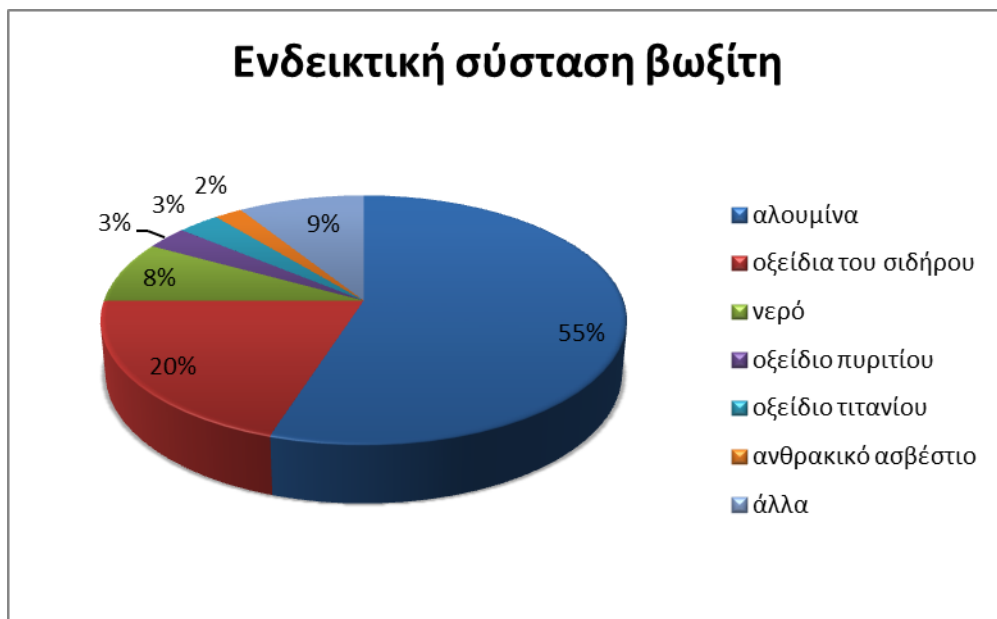
Το 2007, ξεκινά η λειτουργία του Σταθμού Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης στο χώρο του εργοστασίου. Ο Σταθμός τροφοδοτεί με ατμό τα εργοστάσια αλουμίνας και αλουμινίου, αντικαθιστώντας τη χρήση 150.000 τόνων μαζούτ ανά έτος.

Τέλος, το 2011 η ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ λαμβάνει το 1ο Βραβείο από την Ευρωπαϊκή Ένωση Αλουμινίου για τον Τομέα Υγείας και Ασφάλειας.

## **2.2 ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ**

Η ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ επεξεργάζεται βωξίτη προς παραγωγή αλουμίνας και εν συνεχεία αλουμινίου. Ο βωξίτης, (εικόνα 8) ο οποίος εξορύσσεται από την περιοχή του Παρνασσού, κατά κύριο λόγο, αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας και κατά επέκταση του αλουμινίου. Είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα, μίγμα μεταλλικών οξειδίων, το οποίο πήρε το όνομά του από τη γαλλική πόλη Baux, όπου ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά κοιτάσματά του. Τα κύρια συστατικά του είναι αλουμίνα (50-60%), οξείδια του σιδήρου (18-25%), νερό (6-10%), οξείδιο του πυριτίου (2-4%), οξείδιο του

τιτανίου (2-4%) και ανθρακικό ασβέστιο. Σε πολύ μικρές ποσότητες (1-3%) περιέχει επίσης χρώμιο, θείο, λίθιο κλπ (Διάγραμμα 1).



**Διάγραμμα 1.** Σύσταση βωξίτη

Στον ελληνικό χώρο, η ζώνη Ελικώνα – Παρνασσού – Γκιώνας διαθέτει τα σημαντικότερα γνωστά κοιτάσματα βωξίτη, που εκτιμώνται σε περίπου 100 εκ. τόνους. Ο ελληνικός βωξίτης είναι διασπορικού τύπου και η σύνθεσή του αποτελείται από 1 μόριο κρυσταλλικού νερού ανά 1 μόριο αλουμίνας (οξείδιο του αργιλίου).



**Εικόνα 8.** Πέτρωμα βωξίτη

Το βιομηχανικό προϊόν κατεργασίας βωξίτη, δηλαδή η αλουμίνα (εικόνα 9), χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου, αλλά και άλλων μη μεταλλουργικών προϊόντων (λειαντικά και μονωτικά υλικά, πυρίμαχα,

απορρυπαντικά, φάρμακα και για την επεξεργασία του νερού). Η αλουμίνα, η οποία στην ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ εξάγεται από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer, μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη, ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας της. Η άνυδρη, γνωστή ως μεταλλουργική αλουμίνα, προκύπτει από το ψήσιμο της ένυδρης και την αφαίρεση των περιεχόμενων ποσοτήτων κρυσταλλικού νερού.

Η δυναμικότητα παραγωγής αλουμίνας καλύπτει τις ανάγκες της εταιρίας για ίδια παραγωγή αλουμινίου και εξάγει 500 Ktn ανά έτος. Συνολικά το εργοστάσιο έχει δυναμικότητα παραγωγής άνυδρης αλουμίνας 815Ktn



**Εικόνα 9.** Αλουμίνα

Μέσω της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης της άνυδρης αλουμίνας παράγεται το αλουμίνιο. Γενικά ισχύει η αναλογία 4/2/1 δηλαδή, από 4 τόνους βωξίτη παράγονται 2 τόνοι αλουμίνας, από την οποία παράγεται ένας τόνος αλουμινίου. Για την παρασκευή και επεξεργασία του πρωτόχυτου αλουμινίου και την παραγωγή των τελικών προϊόντων (κολόνες (εικόνα 10), πλάκες και ται), το εργοστάσιο παραγωγής της εταιρείας περιλαμβάνει:

- τη Δραστηριότητα Ανόδων, που παράγει και εξασφαλίζει την τροφοδοσία της ηλεκτρόλυσης με τις απαραίτητες συναρμολογημένες ανόδους, με δυναμικότητα 90.000 τόνους ψημένων ανόδων ετησίως.
- τη Δραστηριότητα Ηλεκτρόλυσης, με ετήσια δυναμικότητα παραγωγής 175.000 τόνους ρευστού αλουμινίου.



- τη Δραστηριότητα του Χυτηρίου, όπου το ρευστό μέταλλο χυτεύεται και μορφοποιείται σε κολόνες (135.000 τόνοι) και πλάκες (40.000 τόνοι).
- τη Δραστηριότητα Υποστήριξης Παραγωγής, που εξασφαλίζει την ανακατασκευή της επένδυσης των λεκανών ηλεκτρόλυσης και των κάδων χύτευσης.



**Εικόνα 10.** Κολόνες αλουμινίου

### **2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του αλουμινίου είναι το χαμηλό του βάρος, η υψηλή αντοχή του στη διάβρωση, η λειτουργικότητα και η χαμηλή του τοξικότητα, το γεγονός ότι είναι εύπλαστο και ενεργειακά αποδοτικό καθώς επίσης το ότι ανακυκλώνεται.

Λόγω των ιδιοτήτων του αυτών χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, τη βιομηχανία αθλητικών ειδών, τη ναυπηγική, στην οικοδομική δραστηριότητα καθώς επίσης στις συσκευασίες προϊόντων.

Η εκτεταμένη χρήση αλουμινίου στην οικοδομή και την κατασκευή κτιρίων, καθιστά τα κτίρια ενεργειακά αποδοτικά, ενώ η σχέση αντοχής και βάρους καθιστά δυνατή την υλοποίηση σχεδίων που αφορούν δομές, με εξαιρετική σταθερότητα και μοντέρνα αρχιτεκτονική. Στον κλάδο της

αυτοκινητοβιομηχανίας η χρήση του αλουμινίου συμβάλλει στην αντικατάσταση των βαριών υλικών και στην εξοικονόμηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα.

Εκτός από τη χρήση στο κλάδο της βιομηχανίας γνωστή είναι και η χρήση του αλουμινίου στις συσκευασίες. Συγκεκριμένα οι συσκευασίες αλουμινίου συμβάλλουν στην αποτελεσματική παραγωγή, αποθήκευση, διανομή και χρήση των προϊόντων. Για παράδειγμα το αλουμινόχαρτο και τα σκεύη μιας χρήσεως είναι ιδανικά για το ζέσταμα ή και το ελαφρύ μαγείρεμα, ενώ παράλληλα χρησιμοποιούνται για να διατηρούν το φαγητό ζεστό ή κρύο αλλά και για τη μεταφορά φαγητού.

Στον τομέα των συσκευασιών, πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι το αλουμίνιον είναι ιδανικό υλικό για ανακύκλωση. Είναι εύκολο να διαχωριστεί ανάμεσα σε άλλα ανακυκλώσιμα υλικά, η διαλογή του έχει χαμηλό κόστος, ενώ δεν υπάρχει περιορισμός για το πόσες φορές μπορεί να ανακυκλωθεί, καθώς διατηρεί πάντα την ποιότητα της πρώτης ύλης. Ένα από τα βασικότερα παραδείγματα είναι τα κουτάκια αλουμινίου τα οποία είναι διαθέσιμα στην καθημερινότητα του ανθρώπου και τα οποία αποτελούν ένα από τα βασικότερα αντικείμενα τα οποία συλλέγονται για ανακύκλωση στα νοικοκυριά.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί η χρήση του αλουμινίου στον φαρμακευτικό κλάδο και συγκεκριμένα σε εξειδικευμένες συσκευασίες φαρμακευτικών και ιατρικών προϊόντων με σκοπό να προστατεύουν και διατηρούν το περιεχόμενο σε αποστειρωμένες συνθήκες.

### **3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ**

#### **3.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ**

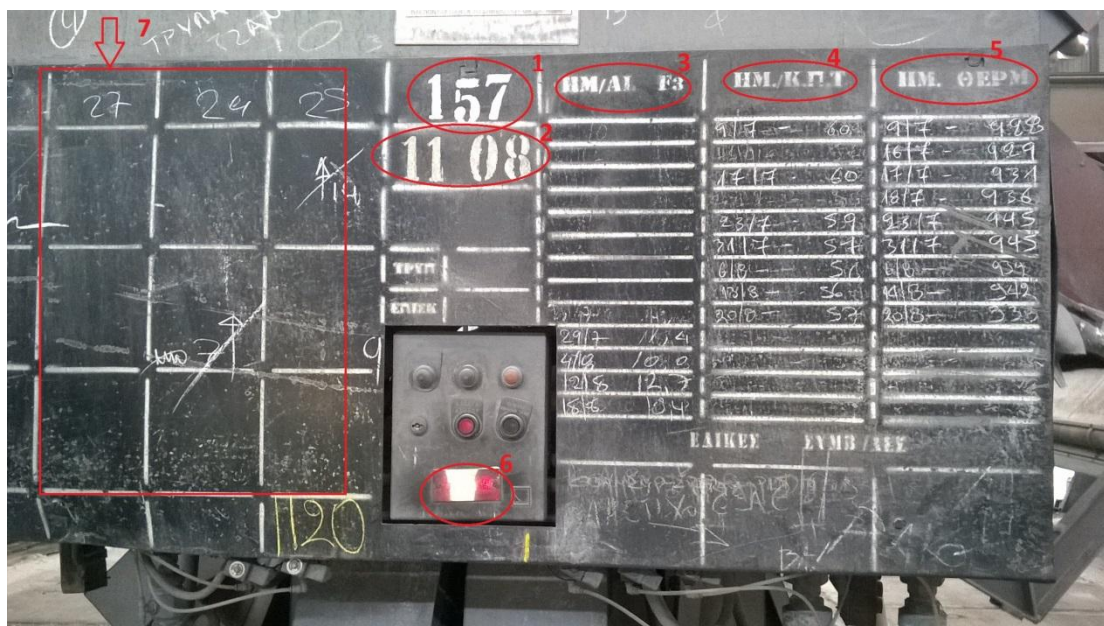
Ο τομέας της ηλεκτρόλυσης στην «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ» αποτελείται από τρεις σειρές ηλεκτρόλυσης (Α,Β,Γ). Με τον όρο «σειρά» (εικόνα 11), δηλώνονται οι διαδοχικές λεκάνες οι οποίες συνδέονται ηλεκτρικά εν σειρά μεταξύ τους.



**Εικόνα 11.** Σειρά ηλεκτρόλυσης

Το ρεύμα ξεκινώντας από τον υποσταθμό, διανέμεται στις λεκάνες φεύγοντας από την κάθοδο της μίας, οδηγούμενο στην άνοδο της επόμενης, διαδοχικά μέσω αγωγών αλουμινίου. Κάθε σειρά αποτελείται από 260 λεκάνες οι οποίες κατανέμονται σε τέσσερις σίχους των 65 λεκανών έκαστος. Κάθε λεκάνη έχει την δική της «ταυτότητα», η οποία καθορίζεται από τη σειρά στην οποία ανήκει, τον σίχο της και τον αριθμό της ίδιας της λεκάνης. Έτσι, οι λεκάνες του πρώτου σίχου έχουν τιμές από 101-165 και του δεύτερου σίχου από 201-265. Οι σίχοι 1 και 2 αποτελούν την αίθουσα 1. Ομοίως ο τρίτος σίχος έχει λεκάνες από 301-365 και ο τέταρτος από 401-465. Ο τρίτος και ο τέταρτος σίχος συνιστούν την αίθουσα 2. Κάθε σειρά έχει επίσης 10 γερανογέφυρες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των λεκανών με αλουμίνα, την αλλαγή ανόδων κλπ.





**Εικόνα 12.** Πίνακας προσαρτημένος στην εσωτερική κεφαλή της λεκάνης

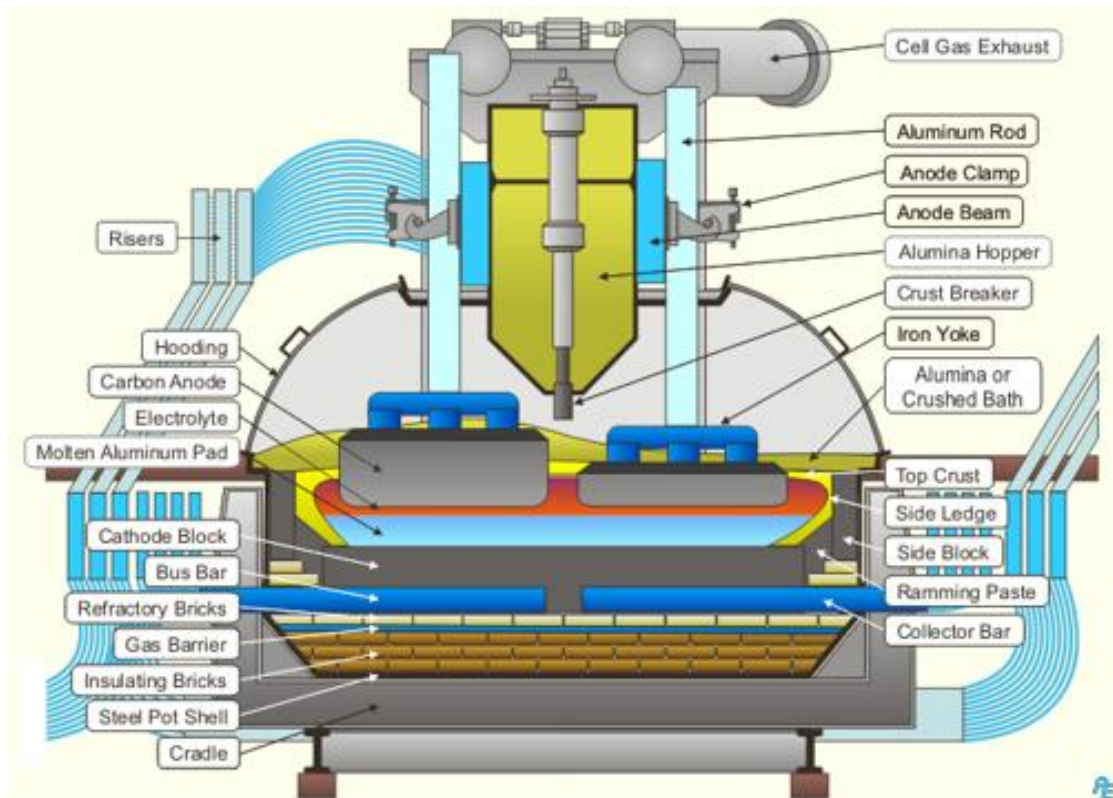
- 1) Αριθμός λεκάνης
- 2) Ημερομηνία ξεκινήματος λεκάνης (μήνας, έτος)
- 3) Ημερομηνία- οξύτητα %
- 4) Ημερομηνία- καθοδική πτώση τάσης (καταδεικνύει την καθαρότητα του πυθμένα)
- 5) Ημερομηνία-θερμοκρασία
- 6) Ένδειξη τάσης
- 7) Ημερήσιες παρατηρήσεις

Η ηλεκτρόλυση της αλουμίνας, αποτελεί μια συνεχή διεργασία η οποία λειτουργεί 24 ώρες το 24ωρο και 365 ημέρες το χρόνο.

### 3.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

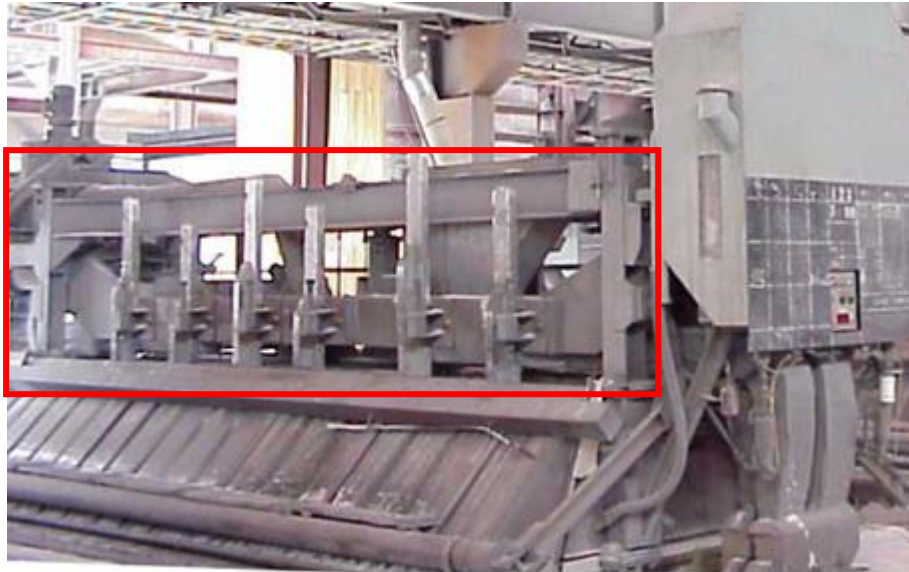
Μία λεκάνη ηλεκτρόλυσης, αποτελείται στον πυθμένα της από το μεταλλικό της περίβλημα, μία ζώνη πυριτικού τσιμέντου, μονωτικά και πυρίμαχα τούβλα και μπλόκα των καθόδων πάνω στα οποία αποτίθεται το τηγμένο μέταλλο λόγω διαφοράς ειδικού βάρους από το λουτρό.

Στο σχήμα 1, φαίνεται μία τυπική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού.



**Σχήμα 1.** Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού

Είναι αναμενόμενο, μία λεκάνη κατά τη διάρκεια της ζωής της να χρειαστεί είτε επιδιόρθωση (reparation) είτε πλήρη ανακατασκευή στο τέλος της ζωής της. Στην περίπτωση της πλήρους ανακατασκευής, σε πρώτο στάδιο η λεκάνη αφήνεται να ψυχθεί για διάστημα 5 ημερών, προκειμένου να είναι δυνατή η εκτέλεση των εργασιών. Μετά το πέρας των 5 ημερών, αρχικά αναγομώνεται το πλαίσιο της λεκάνης (μπάρα στήριξης ανόδων) στα σημεία φθοράς του και έπειτα σιλιβώνεται (φρεζάρισμα). Σε επόμενο στάδιο αφαιρείται η υπερδομή της λεκάνης (εικόνα 13) δηλαδή όλο το σύστημα στήριξης των ανόδων και εν συνεχεία αποξηλώνεται όλη η λεκάνη.



**Εικόνα 13.** Υπερδομή λεκάνης

Από την 12<sup>η</sup> έως την 15<sup>η</sup> ημέρα, καθαρίζονται τα υπόγεια από αλουμίνα ή μέταλλα. Ακολουθεί καθαρισμός της μεταλλικής επένδυσης (caisson) της λεκάνης με αμμοβολή (αφρός άνθρακα ο οποίος διοχετεύεται με πίεση 8 bar) και χύτευση πυριτικού μπετόν στο δάπεδο. Μετά την στερεοποίηση του μπετόν, τοποθετείται επ' αυτού η πλινθοδομή του δαπέδου (μονωτικά και πυρίμαχα τούβλα). Σε επόμενο στάδιο, διαμορφώνονται οι κεφαλές (πλάγιες όψεις της λεκάνης) και τοποθετούνται τα μπλόκα των καθόδων. Την 21<sup>η</sup> ημέρα τοποθετείται η πλευρική πλινθοδομή, έπειτα η ανθρακούχος επένδυση της λεκάνης (brasquage) και τελευταία επανατοποθετείται και συγκολλείται η υπερδομή. Για το ξεκίνημα της λεκάνης ακολουθούν διάφοροι ηλεκτρολογικοί και μηχανολογικοί έλεγχοι καθώς και η προθέρμανσή της με ένταση περίπου 50% της έντασης της σειράς. Το υπόλοιπο 50% της έντασης μετατρέπεται σε θερμότητα από αντιστάσεις οι οποίες και αφαιρούνται στη συνέχεια. Μία ημέρα πριν το ξεκίνημά της (démarrage), η λεκάνη τροφοδοτείται με πλήρη ένταση. Κατά την προετοιμασία του ξεκινήματος, η λεκάνη τροφοδοτείται με σόδα σε σάκους, προκειμένου να εμποτίσει την ανθρακούχο επένδυση της λεκάνης και να μην αντιδρά με τις προσθήκες του λουτρού (βλ. ενότητα 2.3.3.1)

Οι εργασίες οι οποίες αναφέρθηκαν παρουσιάζονται συνοπτικά στο χρονοδιάγραμμα που ακολουθεί.



**Διάγραμμα 2.** Χρονοδιάγραμμα εργασιών ανακατασκευής λεκάνης

Κατά το ξεκίνημα της λεκάνης, προστίθεται το λουτρό το οποίο προέρχεται από δύο άλλες λεκάνες (λεκάνες σε προετοιμασία). Η επιλογή των λεκανών αυτών γίνεται βάσει των εξής κριτηρίων:

- Οι λεκάνες να έχουν ηλικία μεταξύ 2 και 20 μηνών
- Να έχουν μπει σε προετοιμασία το μέγιστο 4 φορές
- Να έχει περάσει διάστημα 2 μηνών από την τελευταία προετοιμασία
- Να βρίσκεται σε σχετικά κοντινή γεωγραφική θέση.

Επιπλέον, στις λεκάνες αυτές προστίθενται 4 φορές 99 δόσεις κρούστας λουτρού, προκειμένου να αυξηθεί η ποσότητά του και να διαταραχθεί στο ελάχιστο δυνατόν η ισορροπία της λεκάνης.

### 3.3 ΜΕΘΟΔΟΣ HALL-HEROULT

Η μέθοδος παραγωγής αλουμινίου από αλουμίνα μέσω της ηλεκτρόλυσης, επινοήθηκε το 1886 ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Hall και Heroult, προς τιμήν των οποίων και η μέθοδος αυτή ονομάστηκε Hall – Heroult. *“Η μέθοδος συνίσταται ουσιαστικά στην αναγωγή της αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) σε αλουμίνιο, χάρη στην προσφορά σημαντικής ποσότητας ενέργειας υπό μορφή ηλεκτρικού ρεύματος”* («Ορισμοί Και Μεγάλες Ισορροπίες», Μάρτιος 1997).

#### 3.3.1 ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ ΣΤΙΣ ΛΕΚΑΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση, πραγματοποιούνται χάρη στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τα ηλεκτρολυτικά κελιά (λεκάνες) και κυμαίνεται στο Αλουμίνιο της Ελλάδος από 75kA έως 104kA. Υπάρχουν μοντέρνες λεκάνες οι οποίες λειτουργούν με ένταση ρεύματος 350kA, ενώ υπάρχουν και δοκιμαστικές λεκάνες στα 600kA. Η τάση στο ηλεκτρολυτικό κελί επιδιώκεται να βρίσκεται στα 4V.

Σύμφωνα με το νόμο του FARADAY η ποσότητα του παραγόμενου μετάλλου εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που διαπερνά τη λεκάνη. Με μια απλοϊκή προσέγγιση, το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το κατιόν αλουμινίου ( $Al^{3+}$ ) χρειάζεται τρία (3) ηλεκτρόνια προκειμένου να γίνει ουδέτερο και να αποτεθεί στη κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού ( $Al^{3+} + 3e^- = Al$ ), επομένως, η ποσότητα του αλουμινίου που θα αποτεθεί εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παρέχονται στο κύκλωμα, δηλαδή από την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την λεκάνη.

Η απόδοση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κελί της ηλεκτρόλυσης, είναι πάντοτε μικρότερη από την θεωρητικά προβλεπόμενη, είτε λόγω παράλληλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα είτε λόγω της επανοξειδωσης του αλουμινίου είτε λόγω της ηλεκτρόλυσης των ακαθαρσιών των πρώτων υλών π.χ. σίδηρος και πυρίτιο.

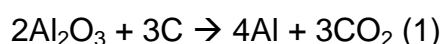


Επιπλέον, καλύτερη απόδοση ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και λόγω αυτού γίνονται οι όποιες προσθήκες στο λουτρό.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στη μάζα του λουτρού, οφείλεται στα οξυφθοριούχα ιόντα ( $\text{AlOF}_5^{4-}$ ,  $\text{AlOF}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ) τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση διάλυσης της αλουμίνας εντός του λουτρού. Τα ιόντα αυτά εκτός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εξασφαλίζουν, συνδράμουν ταυτόχρονα στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στον αρνητικό και τον θετικό πόλο του κελιού (κάθοδος και άνοδος αντίστοιχα).

### 3.3.2 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Για να αποσπαστεί το αλουμίνιο (Al) από το μόριο της αλουμίνας και να αποθεθεί εν συνεχεία στην κάθοδο πραγματοποιείται η παρακάτω συνολική αντίδραση:



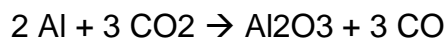
Κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία τα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$  της αλουμίνας ανάγονται σε Al στην κάθοδο. Ο άνθρακας που συμμετέχει στην αντίδραση, καταναλώνεται από τις ανόδους της λεκάνης, οι οποίες αλλάζουν κάθε 30 ημέρες (εικόνα 14). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την παραγωγή 1000 κιλών αλουμινίου απαιτούνται περίπου 1920 κιλά αλουμίνας και ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας της τάξεως των 13500 kWh ενώ επιπλέον καταναλώνονται 410 κιλά ανόδων.



**Εικόνα 14.** Αλλαγή χρησιμοποιημένης ανόδου

Κατά την κατανάλωση του άνθρακα παράγονται αέρια όπως CO<sub>2</sub> (σύμφωνα με την αντίδραση 1), CO αλλά και φθοριανθρακούχα αέρια.

Το μονοξείδιο του άνθρακα, παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



η οποία πραγματοποιείται κατά την επανοξείδωση του παραγόμενου αλουμινίου σε συνθήκες έντονης ανάδευσης, όπου το μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον άνθρακα των ανόδων. Για τον λόγο αυτό, δεν είναι δυνατό να έχουμε 100% απόδοση (FARADAY=100%)

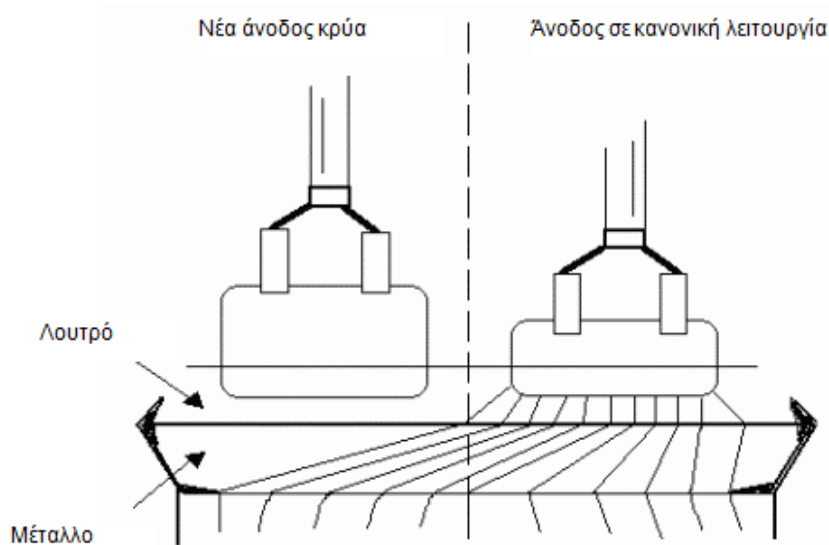
Για την συλλογή των φθοριούχων αερίων –τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους (ανακύκλωση φθορίου) – αφενός οι άνοδοι καλύπτονται με αλουμίνα η οποία δεσμεύει στην επιφάνεια των κόκκων της το φθόριο πράγμα που επιτρέπει την ανακύκλωσή του (εικόνα 15), αφετέρου, λειτουργεί σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των αερίων (GTC). “Στα GTC τα αέρια που εκπέμπονται από τις λεκάνες, έρχονται σε επαφή με την «φρέσκια» αλουμίνα που προορίζεται για τις λεκάνες” («Ορισμοί Και Μεγάλες Ισορροπίες», Μάρτιος 1997) και κατά αυτόν τον τρόπο φθοριώνεται.



**Εικόνα 15.** Ανοικτή λεκάνη ηλεκτρόλυσης - Άνοδοι καλυμμένες με αλουμίνα

### 3.3.2.1 ΡΥΘΜΙΣΗ ΛΕΚΑΝΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΛΛΑΓΗ ΑΝΟΔΟΥ

Κατά την αλλαγή μίας ανόδου, διαταράσσεται η θερμική και η ηλεκτρική ισορροπία της λεκάνης (Σχήμα 2). Για τον λόγο αυτό, η λεκάνη της ηλεκτρόλυσης ρυθμίζεται με τρόπο τέτοιο, ώστε να επηρεαστεί το λιγότερο δυνατόν η ισορροπία αυτή. Πιο συγκεκριμένα, πριν αντικατασταθεί η άνοδος, δίνεται εντολή από τον μικροϋπολογιστή της λεκάνης να μπει σε ενισχυμένη τροφοδοσία αλουμίνας για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Έπειτα αυξάνεται η αντίσταση της λεκάνης (ξέσφιγμα) κατά 3,5/ 2,5/ 3,6  $\mu\Omega$  (σειρά A/B/Γ αντίστοιχα), με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η θερμοκρασία της λεκάνης ως προσπάθεια αντιστάθμισης της πτώσης θερμοκρασίας που θα επέλθει από την καινούρια, κρύα άνοδο. Στην συνέχεια για τις επόμενες 7/ 7/ 9 ώρες (σειρά A/B/Γ αντίστοιχα), η λεκάνη μειώνει την αντίστασή της (σφίξιμο) κατά  $\frac{1}{7}$  /  $\frac{1}{7}$  /  $\frac{1}{9}$  της αρχικής αύξησης ανά ώρα.



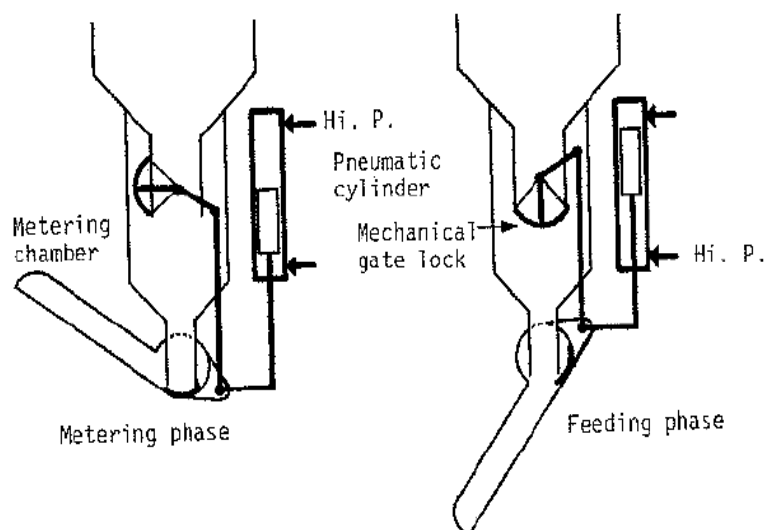
**Σχήμα 2.** Διαταραχή ανοδικής κατανομής ρεύματος λόγω αλλαγής ανόδου  
Μετά την αλλαγή μίας καταναλωμένης ανόδου, η καινούρια άνοδος η οποία τοποθετείται στην λεκάνη, καλύπτεται με φθориωμένη αλουμίνα προκειμένου να δεσμεύονται στο πορώδες της οι εκπομπές φθορίου.



Επιπλέον, κατά την αλλαγή μιας ανόδου, οι εργατοτεχνίτες πραγματοποιούν διάτρηση περίξ των κεφαλών της λεκάνης ούτως ώστε να πέσει κι άλλη αλουμίνα στο λουτρό.

### 3.3.3 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Η λεκάνη ηλεκτρόλυσης τροφοδοτείται με αλουμίνα. Η τροφοδοσία αυτή εξασφαλίζεται από ένα πνευματικό σύστημα μεταφοράς της αλουμίνας από ένα δοχείο (σιλό) που κάθε λεκάνη έχει εγκατεστημένο στην εσωτερική της κεφαλή. Το δοχείο αλουμίνας της κάθε λεκάνης της παρέχει αυτονομία. Για να προστεθεί στη λεκάνη αλουμίνα, κατεβαίνει εντός αυτής μεταλλικό στέλεχος (βερέν) (Σχήμα 3, εικόνα 16 ) το οποίο όταν έρθει σε επαφή με το λουτρό (κοντάκτ) δίνει εντολή για προσθήκη δόσης αλουμίνας. Σε περίπτωση που το βερέν δεν βρει λουτρό κατά την κάθοδό του, δεν γίνεται προσθήκη δόσης.

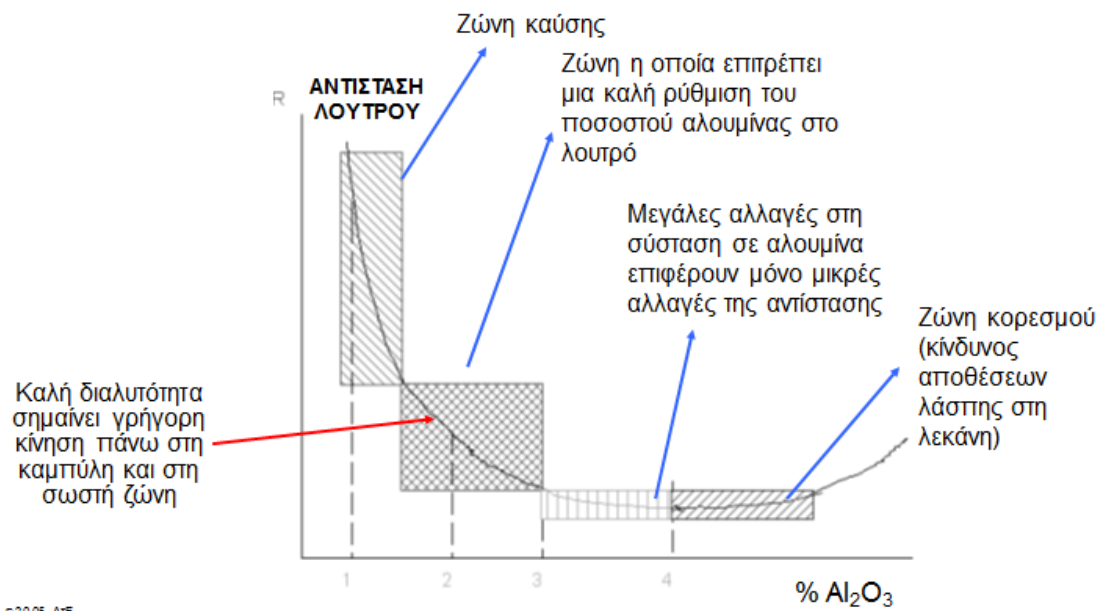


**Σχήμα 3.** Λειτουργία βερέν τροφοδοσίας αλουμίνας (Hi. P.= high pressure )



**Εικόνα 16.** Βερέν τροφοδοσίας αλουμίνας

Η ποσότητα αλουμίνας που πρέπει να υπάρχει μέσα στο λουτρό, περιγράφεται από το διάγραμμα 3. Όταν η ποσότητα της αλουμίνας στο λουτρό μειώνεται, γίνεται προσθήκη, προκειμένου το σύστημα να βρίσκεται στην ζώνη ομαλούς λειτουργίας.



**Διάγραμμα 3.** Συσχέτιση αντίστασης λουτρού- ποσοστού αλουμίνας

Η λεκάνη, τροφοδοτείται επιπλέον με φθοριούχο αργίλιο ( $\text{AlF}_3$ ) με τη βοήθεια δοσιμέτρων (εικόνα 17). Το φθοριούχο αργίλιο παρέχεται με ένα πνευματικό σύστημα μεταφοράς, στο δοχείο (σιλό) που βρίσκεται δίπλα σε αυτό της αλουμίνας.



**Εικόνα 17.** Δοσιμέτρα λεκάνης ηλεκτρόλυσης

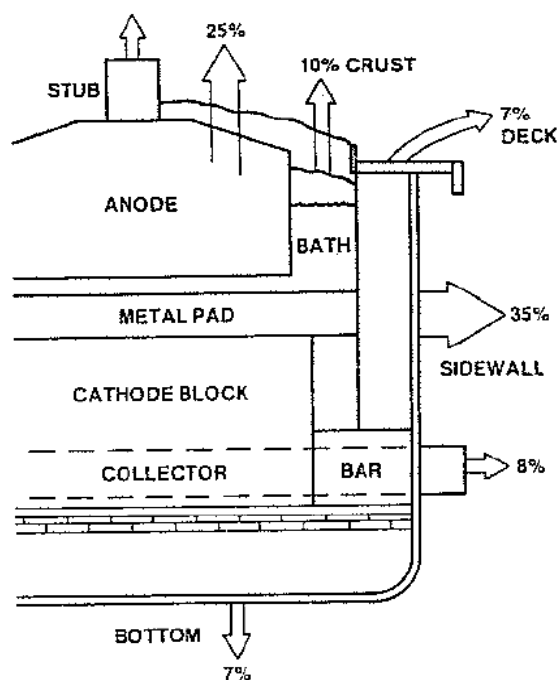
Το δοχείο φθοριούχου αλουμινίου της κάθε λεκάνης παρέχει μια συγκεκριμένη αυτονομία 8 ημερών. Η φόρτωση γίνεται με ένα κινητό δοχείο το οποίο αναρτάται στην ανυψωτική διάταξη της γερανογέφυρας (παλάγκο).

Οι προσθήκες αυτές, στοχεύουν στην διατήρηση ισορροπίας (χημικής ισορροπίας, ισορροπίας μαζών) εντός της λεκάνης προκειμένου να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση FARADAY. Για τον σκοπό αυτό ρυθμίζονται διάφοροι παράγοντες όπως η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα (επιδιώκεται να είναι σε χαμηλά επίπεδα για την καλύτερη διαλυτοποίησή της), η απόσταση ανόδων-καθόδου (πολική απόσταση ή DAM ), η σύνθεση του λουτρού, το ύψος του κλπ.

### 3.3.4 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Το μέταλλο παίζει βασικό ρόλο στη λειτουργία της λεκάνης. Είναι άριστος αγωγός της θερμότητας και το ύψος του επηρεάζει πολύ τη θερμική ισορροπία της λεκάνης.

Πιο συγκεκριμένα, όπως αποτυπώνεται και στο σχήμα 4, το μεγαλύτερο μέρος των θερμικών απωλειών της λεκάνης οφείλονται στο στρώμα μετάλλου. Έτσι, όσο περισσότερο μέταλλο υπάρχει μέσα στην λεκάνη τόσο μειώνεται και η θερμοκρασία της.



**Σχήμα 4.** Θερμικές απώλειες λεκάνης ηλεκτρόλυσης

Για τη σωστή λειτουργία της απαιτείται απόθεμα μετάλλου μέσα στη λεκάνη μετά από την χύτευση περίπου 2.500 kg για τις λεκάνες των σειρών A-B και 3.700 kg για τις λεκάνες της σειράς Γ, το οποίο αντιστοιχεί σε ύψος μετάλλου από τον πυθμένα της λεκάνης περίπου 18 εκ.

Οι λεκάνες υπό κανονικές συνθήκες παράγουν κάθε 24 ώρες περίπου 570 kg (των σειρών A-B) και περίπου 730 kg της σειράς Γ.

Για να διατηρηθεί μεταξύ κάποιων ορίων το ύψος του αποθέματος μετάλλου μέσα στη λεκάνη, γίνεται μύζηση κάθε 48 ώρες του παραχθέντος μετάλλου. Η ποσότητα του μετάλλου που θα αφαιρεθεί καθορίζεται μετρώντας το ύψος του μετάλλου που υπάρχει στη λεκάνη και αντιστοιχίζοντας το ύψος αυτό σε βάρος με βάση σχετικού πίνακα.

Το μέρος του μετάλλου που χυτεύεται, ουσιαστικά είναι αυτό που υπερβαίνει τα 18 εκ. και αυτό, επειδή μέσα στην λεκάνη είναι απαραίτητο να υπάρχει πάντα συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλου, κυρίως για λόγους θερμικής και μαγνητικής ισορροπίας. Πιο συγκεκριμένα, αν υπάρχει λιγότερο μέταλλο στην λεκάνη από το προβλεπόμενο, η θερμοκρασία της θα ανέβει διαταράσσοντας τη θερμική ισορροπία. Επιπλέον το μέταλλο θα αρχίσει να κινείται εντονότερα λόγω των μαγνητικών πεδίων που υπάρχουν με κίνδυνο την επανοξειδωσή του.

### 3.3.5 ΤΟ ΛΟΥΤΡΟ ΣΤΗΝ ΛΕΚΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Το αλουμίνιο δεν μπορεί να παραχθεί μέσω κάποιας υδατικής ηλεκτρολυτικής διαδικασίας κι αυτό διότι το υδρογόνο είναι ηλεκτροχημικά πιο ευγενές από το αλουμίνιο. Έτσι, παραγωγή αλουμινίου πραγματοποιείται διαλυτοποιώντας αλουμίνα, εντός λουτρού κρυόλιθου με τυπική σύσταση  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$  (περίπου 80%),  $\text{CaF}_2$  (4-5%),  $\text{AlF}_3$  ( 11-12%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2-4%), άλλα φθοριούχα(1,5%), κι αυτό, γιατί ο κρυόλιθος αποτελεί μέχρι και σήμερα το μόνο γνωστό μέσο διαλυτοποίησης της αλουμίνας. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση κάθε προσθήκης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού.

**Πίνακας 1.** Επίδραση προσθηκών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού	Προσθήκη		
	$Al_2O_3$	$AlF_3$	$CaF_2$
Θερμοκρασία liquidus	↓	↓	↓
Πυκνότητα	↓	↓	↑
Ιξώδες	↓	↓	↑
Ειδική αντίσταση	↑	↑	↗
Διαλυτότητα $Al_2O_3$	↓	↓	↓
Εξάτμιση	↑	↓	↓
Διαλυτότητα Al	↓	↓	-

Όπου:

↓: Μείωση/ πτώση της ιδιότητας του λουτρού

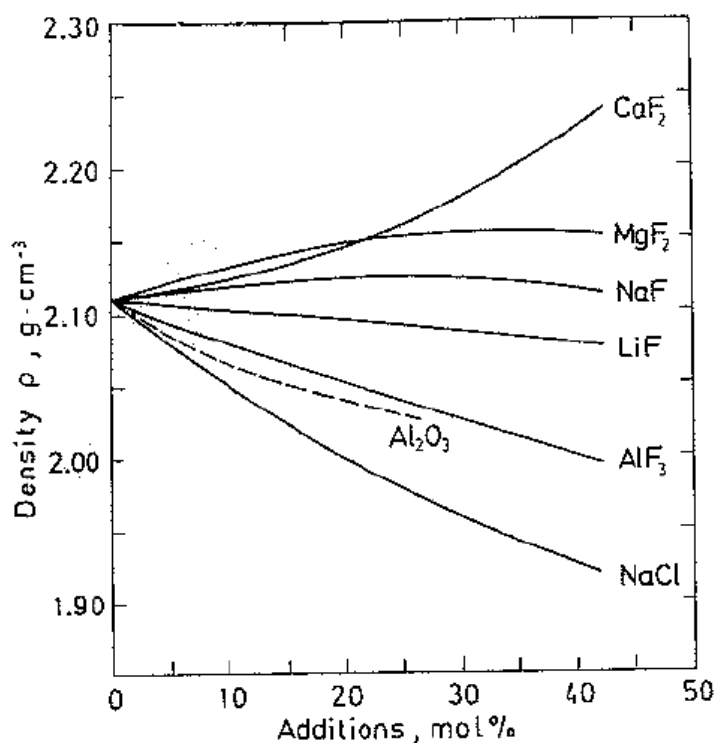
↑: Αύξηση της ιδιότητας του λουτρού

↗: Μικρή αυξητική επίδραση στην ιδιότητα του λουτρού

-: Δεν επηρεάζει την ιδιότητα του λουτρού

Από τον παραπάνω πίνακα, σημαντική είναι η διαπίστωση πως για οποιαδήποτε προσθήκη, η διαλυτότητα της αλουμίνας μειώνεται κι επομένως θα πρέπει να δίδεται προσοχή στον άρτιο συγκερασμό των ποσοτήτων των διάφορων προσθηκών.

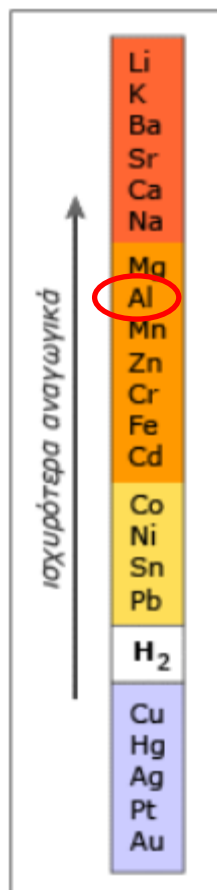
Ενδεικτικά αναφέρεται πως για κάθε προσθήκη 1%  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiF}$ , η θερμοκρασία του λουτρού μειώνεται κατά 3, 5, 8 °C αντίστοιχα. Σε συνδυασμό με αυτή την παρατήρηση πρέπει να σημειωθεί ελάχιστη μεταβολή στην πυκνότητα, εμφανίζεται μετά από μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 0,002%. Επαγωγικά, θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή όχι μόνο στις άμεσες αλλά και στις έμμεσες μεταβολές που προκαλούν οι διάφορες προσθήκες στο λουτρό.



**Διάγραμμα 4.** Μεταβολή της πυκνότητας λουτρού συναρτήσει προσθηκών

Επιπλέον, κάνοντας χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{MA}_x$ , όπου M κατιόν και A ανιόν, είναι δυνατή η αποτύπωση της μεταβολής της διαλυτότητας της αλουμίνας καθώς και της θερμοκρασίας στερεοποίησης (liquidus), για την οποία θα γίνει λόγος και στην συνέχεια.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις προσθήκες, προκειμένου να μην περιέχουν στοιχεία τα οποία ηλεκτρολύονται ευκολότερα από το αλουμίνιο και συνεπώς θα μολύνουν το μέταλλο.

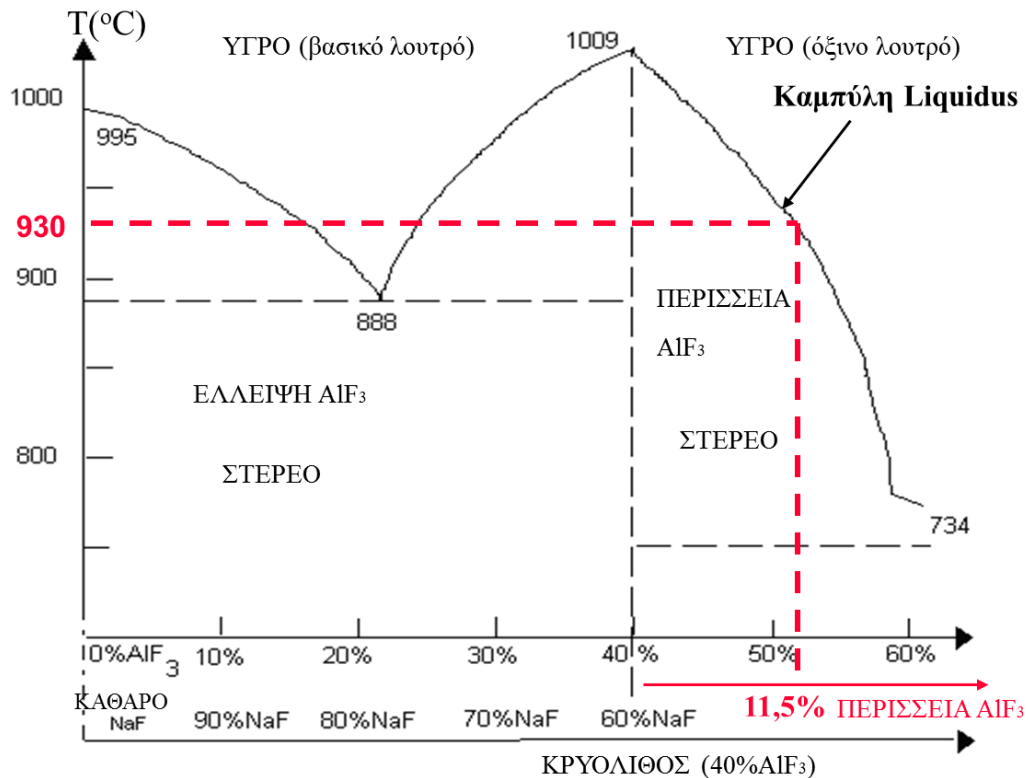


**Εικόνα 18.** Σειρά δραστικότητας στοιχείων

Χάρη στη συγκεκριμένη σύσταση λουτρού (κρυόλιθος και φθοριούχες ενώσεις) επιτυγχάνεται μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού στους 950 °C καθώς και αύξηση της απόδοσης ρεύματος στο κελί. Χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας βελτιώνουν την αποδοτικότητα της λεκάνης. Έτσι η θερμοκρασία liquidus (θερμοκρασία κατά την οποία αρχίζει η στερεοποίηση) μειώνεται λόγω των διάφορων πρόσθετων από 1010 °C (για καθαρό κρυόλιθο) στους 930 °C (Διάγραμμα 5 ). Η καμπύλη liquidus καθορίζει το κάτω θερμοκρασιακό όριο λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας.

Η διαφορά ( $\Delta T$ ) της θερμοκρασίας λουτρού από την θερμοκρασία liquidus ονομάζεται υπερθέρμανση.



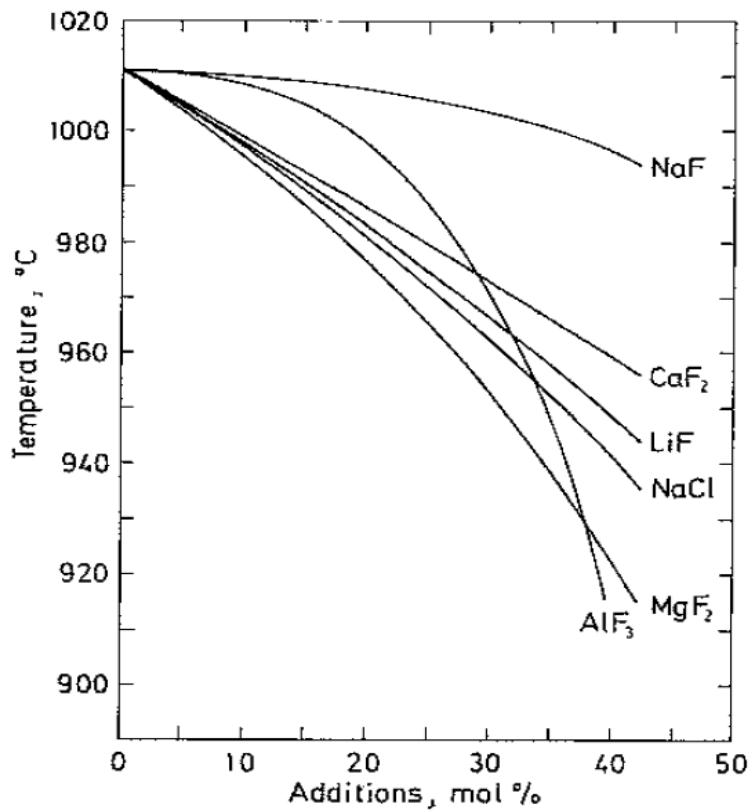


**Διάγραμμα 5.** Διάγραμμα περίσσειας AlF<sub>3</sub>- ευτηκτικού

Στην πραγματικότητα, αυτή η υπερθέρμανση επιτρέπει τη θέρμανση της αλουμίνης και την διάλυσή της δίχως στερεοποίηση του λουτρού. Σε περίπτωση μη επαρκούς υπερθέρμανσης, η αλουμίνη τυλίγεται από μία μεμβράνη λουτρού που εμποδίζει τη διάλυσή της.

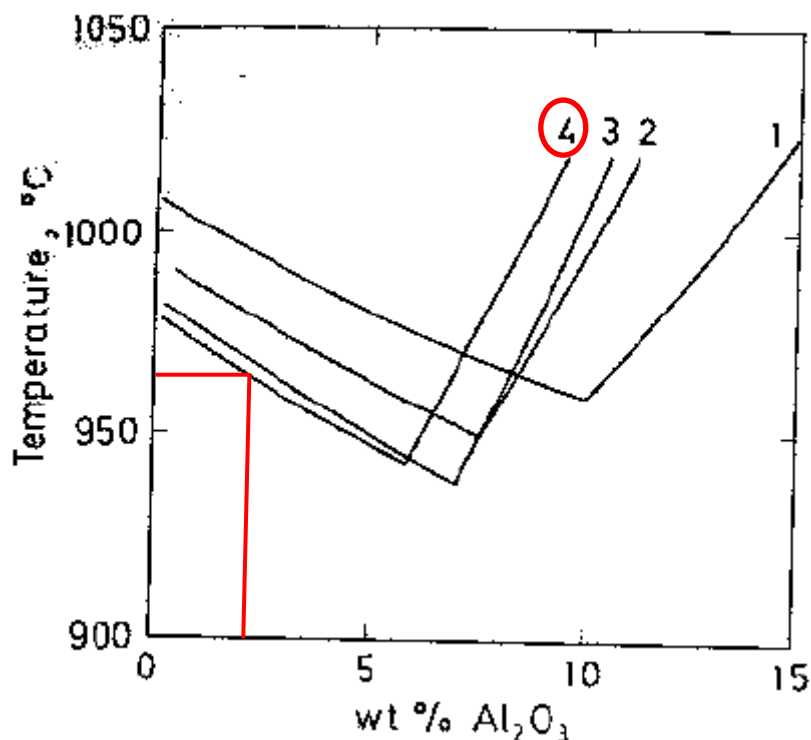
Γενικά επιθυμούμε η υπερθέρμανση των λεκανών, να διατηρείται σταθερή και να κυμαίνεται από 4 έως 10 °C.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του σημείου στο οποίο αρχίζει η στερεοποίηση του λουτρού συναρτήσει διάφορων προσθέτων.



**Διάγραμμα 6.** Επίδραση προσθηκών στην θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού

Επιπλέον, έχουν κατασκευαστεί καμπύλες οι οποίες αποτυπώνουν την συμπεριφορά της θερμοκρασίας liquidus για δεδομένη σύσταση λουτρού σε  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CaF}_2$  (διάγραμμα 7)



**Διάγραμμα 7.** Επίδραση του  $\text{CaF}_2$  και του  $\text{AlF}_3$  στην καμπύλη liquidus σε κρυολιθικό λουτρό το οποίο περιέχει:

αλουμίνα (1)

αλουμίνα , 5%  $\text{AlF}_3$  και 5%  $\text{CaF}_2$  (2)

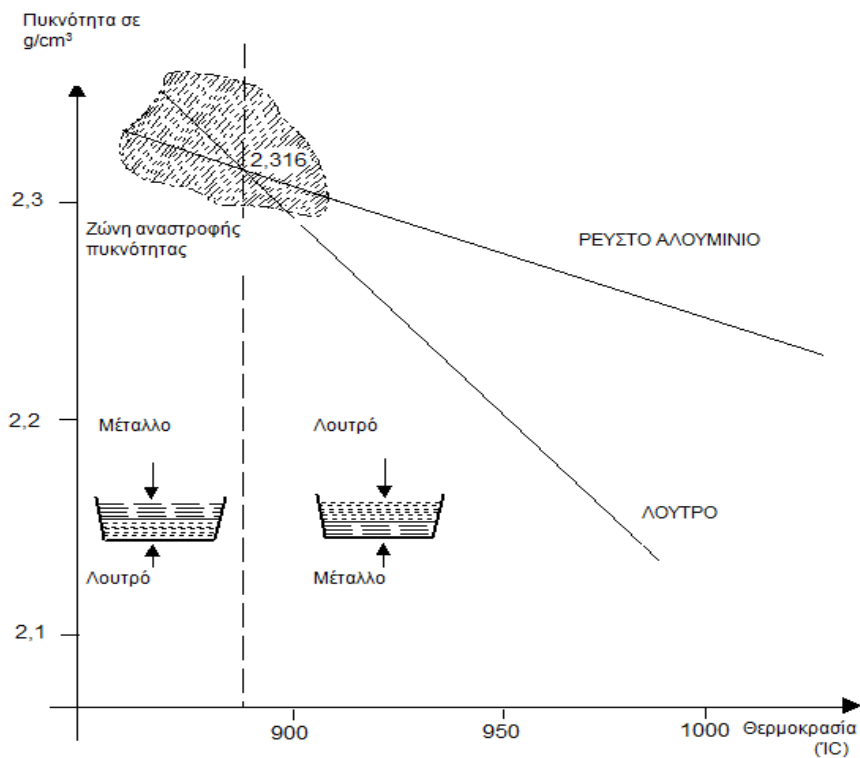
αλουμίνα, 5%  $\text{AlF}_3$  και 10%  $\text{CaF}_2$  (3)

αλουμίνα, 10%  $\text{AlF}_3$  και 5%  $\text{CaF}_2$  (4)

Η καμπύλη η οποία φαίνεται να προσομοιάζει καλύτερα τις συνθήκες λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού, είναι η 4. Ωστόσο, λόγω της αυξημένης προσθήκης δόσεων  $\text{AlF}_3$  αλλά και της παρουσίας  $\text{LiF}$  στην πραγματικότητα, επιτυγχάνεται χαμηλότερη θερμοκρασία στερεοποίησης.

Το κρυολιθικό αυτό λουτρό, με τις διάφορες προσθήκες που αναφέρθηκαν, έχει συγκεκριμένες ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για την ηλεκτρόλυση του αλουμινίου. Οι ιδιότητες του λουτρού οφείλουν να του επιτρέπουν:

- Να τήκεται σε θερμοκρασία στην οποία να μπορεί εύκολα να φτάσει η λεκάνη
- Να έχει πυκνότητα αρκετά χαμηλή ούτως ώστε να επιπλέει υπεράνω του αλουμινίου, αποτρέποντας έτσι την επανοξειδωσή του (κινδυνεύοντας να έρθει σε επαφή με τον άνθρακα των ανόδων) (Διάγραμμα 8)
- Να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος
- Να έχει χαμηλή πτητικότητα ούτως ώστε οι απώλειές του να είναι αμελητέες
- Να διαλυτοποιεί την αλουμίνα (Διάγραμμα 9)



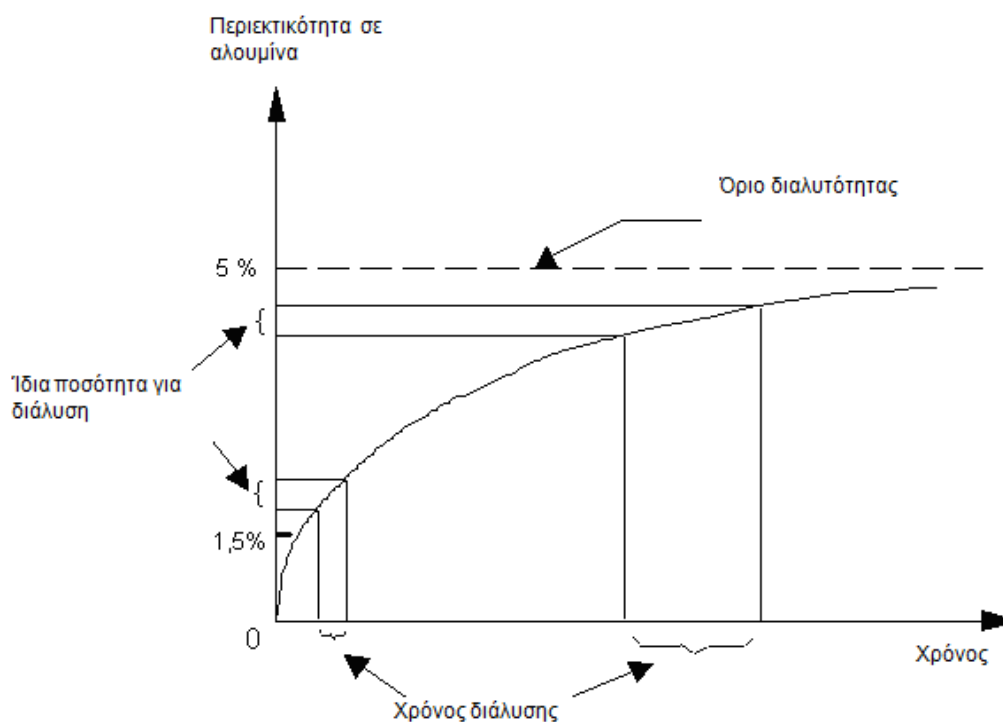
**Διάγραμμα 8.** Πυκνότητες λουτρού- μετάλλου

Οι εμπειρικές μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν το διάγραμμα είναι:

- Για το ρευστό αλουμίνιο:  $\rho_{(Al)} = 2,561 - 2,72 \cdot 10^{-4} \cdot T$  ( $g \cdot cm^{-3}$ )
- Για το λουτρό:  $\rho_{(bath)} = 2,64 - 0,0008 \cdot T + 0,16 \cdot BR - 0,008 [Al_2O_3] + 0,05 [CaF_2] + 0,008 [MgF_2] - 0,004 [LiF]$

όπου:

- $T$ , η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$
- $$\text{BR} = \frac{0,6 (100 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - x_s \text{AlF}_3)}{0,4 (100 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - x_s \text{AlF}_3) + x_s \text{AlF}_3}$$
- $x_s \text{AlF}_3$  = περίσσεια φθοριούχου αλουμινίου
- $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ , η συγκέντρωση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $[\text{CaF}_2]$ , η συγκέντρωση  $\text{CaF}_2$  σε  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $[\text{MgF}_2]$ , η συγκέντρωση  $\text{MgF}_2$  σε  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $[\text{LiF}]$ , η συγκέντρωση  $\text{LiF}$  σε  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$



**Διάγραμμα 9.** Ποιοτική καμπύλη ταχύτητας διάλυσης αλουμίνας και όριο διαλυτότητας

Μάλιστα, σε συνδυασμό με τα ανωτέρω, μερικές από τις παραμέτρους που εξετάζονται για την καταλληλότητα μίας προσθήκης είναι:

- Να μην είναι πτητική ή να σχηματίζει πτητικές ενώσεις

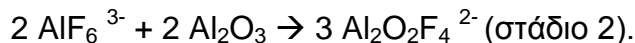
- Να μην διαταράσσει την καλή λειτουργία της λεκάνης (επηρεάζοντας την πυκνότητα λουτρού, τη διαλυτότητα αλουμίνας, τη θερμοηλεκτρική αγωγιμότητα)
- Να έχει χαμηλό κόστος
- Να είναι εύκολα διαθέσιμη

Επιπλέον, είναι δυνατή και η μετάγγιση λουτρού από μία λεκάνη με περισσότερο λουτρό από το επιθυμητό, προς μία άλλη λεκάνη με λιγότερο λουτρό από το επιθυμητό, προς επαναφορά της ισορροπίας μαζών.

### 3.3.5.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ

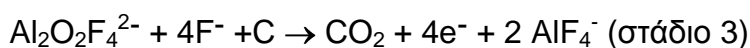
Το λουτρό, αν και αποτελείται από κρυόλιθο  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$  και από περίσσεια  $\text{AlF}_3$ , διασπάται ολοκληρωτικά στα ιόντα  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  (στάδιο 1).

Τα μόρια της αλουμίνας που εισάγονται στο λουτρό διασπώνται και διίστανται σε ιόντα επίσης:



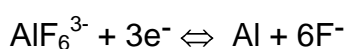
Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό στάδιο, το οποίο θα επιτρέψει στη συνέχεια στα διάφορα ιόντα να αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια. Πολλά ιόντα σχηματίζονται από αυτή την αντίδραση όπως  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$ , τα οποία ονομάζονται οξυφθοριούχα ιόντα.

Τα ιόντα αυτά στην συνέχεια με τη βοήθεια του άνθρακα των ανόδων, αντιδρούν με τα ιόντα φθορίου που έχουν προκύψει από τη διάσπαση του λουτρού σύμφωνα με την αντίδραση:



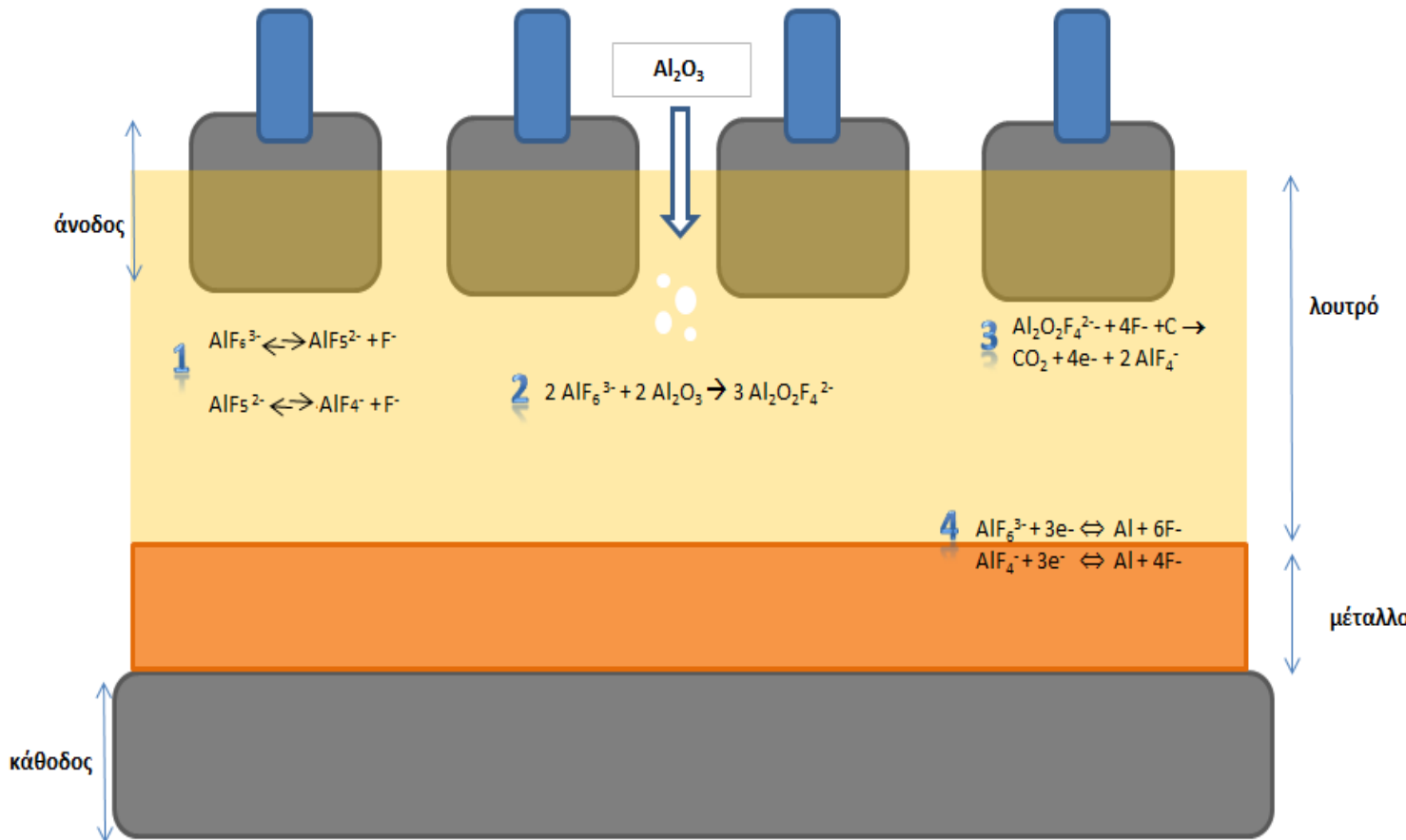
Εξαιτίας της αντίδρασης αυτής, η συγκέντρωση οξυφθοριούχων ιόντων κοντά στην άνοδο μειώνεται.

Στη συνέχεια, τα προϊόντα των προηγούμενων αντιδράσεων, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της καθόδου ως ακολούθως:



Σχηματίζοντας καθαρό αλουμίνιο το οποίο και εναποτίθεται στην κάθοδο, δημιουργώντας στρώμα ρευστού μετάλλου. Η αντίδραση γίνεται στην επιφάνεια του στρώματος υγρού αλουμινίου.

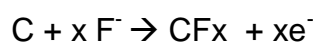
Στο παρακάτω σχήμα, αποτυπώνονται τα διάφορα στάδια χημικών αντιδράσεων τα οποία πραγματοποιούνται μέσα στο λουτρό.



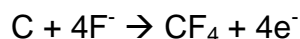
**Σχήμα 5.** Αντιδράσεις στο ηλεκτρολυτικό λουτρό

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίδεται στην επάρκεια της αλουμίνης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Πιο συγκεκριμένα, η κατανάλωση αλουμίνης πρέπει να αντισταθμίζεται από ελεγχόμενη προσθήκη της στο λουτρό, και τούτο διότι εάν η περιεκτικότητα της αλουμίνης μειωθεί κάτω από το όριο του 1,5%, δεν θα επαρκεί για τον σχηματισμό οξειφθοριούχων ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνει χώρα μία άλλη αντίδραση οξείδωσης η οποία απαιτεί περισσότερη ενέργεια.

Πρόκειται για την οξείδωση των φθοριούχων ιόντων ελεύθερων ή σύνθετων ( $\text{F}^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$  κλπ) που δίδεται από την παρακάτω αντίδραση:



Η συνηθέστερη αντίδραση είναι αυτή που παράγει τετραφθοριούχο άνθρακα CF<sub>4</sub>:



Τα φθοριοανθρακούχα αέρια CF<sub>x</sub> που παράγονται, συγκεντρώνονται κάτω από τις ανόδους και προοδευτικά τις μονώνουν, οπότε οι άνοδοι είναι πολωμένες.

Για να διαπεραστεί αυτό το μονωτικό στρώμα, η τάση της λεκάνης μπορεί να αυξηθεί απότομα, ακόμα και πάνω από 10 V.

Αυτό είναι το λεγόμενο «ανοδικό φαινόμενο» ή αλλιώς «καύση».

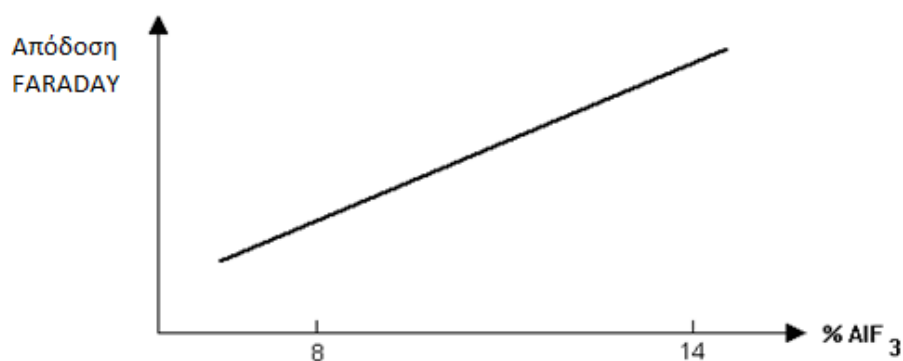
### 3.3.6 ΤΟ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟ ΑΡΓΙΛΙΟ (AlF<sub>3</sub>) ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ

Ένας παράγοντας ζωτικής σημασίας προκειμένου να αποδώσει τα μέγιστα η ηλεκτρολυτική διαδικασία αφορά στην διατήρηση της σύστασης του λουτρού σταθερή γύρω από συγκεκριμένες τιμές-στόχους.

Συνήθως η διατήρηση της περίσσειας φθοριούχου αργιλίου σε ένα εύρος τιμών 10-12%, είναι επιθυμητή διότι μειώνει την θερμοκρασία τήξης του λουτρού, ενώ παράλληλα διατηρεί σε ικανοποιητικό επίπεδο και τα υπόλοιπα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού. Με τον όρο περίσσεια φθοριούχου αργιλίου (ή αλλιώς οξύτητα) εννοείται το επιπλέον φθοριούχο αργίλιο σε σχέση με το στοιχειομετρικά απαιτούμενο για τη δημιουργία του κρυόλιθου.

Η περίσσεια φθοριούχου αργιλίου, αποτελεί προσθήκη η οποία αυξάνει γραμμικά την απόδοση FARADAY (Διάγραμμα 10) και πρέπει να προστίθεται τακτικά στο σύστημα προκειμένου να επαναφέρει την χημική σύσταση του λουτρού στις τιμές-στόχους. Ο ρυθμός προσθήκης δόσεων AlF<sub>3</sub> μπορεί να προβλεφθεί βάσει της σύστασης της αλουμίνας – αφού για παράδειγμα αλουμίνα με μεγάλη περιεκτικότητα σε σόδα (NaO), θα απαιτεί πεισσότερες δόσεις φθοριούχου αργιλίου- αλλά και βάσει της αποδοτικότητας των φίλτρων καθαρισμού των απαερίων.





**Διάγραμμα 10.** Σχέση οξύτητας- απόδοσης Faraday

Η ποσότητα της περίσσειας φθοριούχου αργιλίου και άλλων συστατικών του λουτρού, ελέγχεται μέσα από τη διαδικασία της δειγματοληψίας λουτρού. Σκοπός της δειγματοληψίας, είναι ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης του λουτρού των λεκανών μετά από ανάλυση δείγματος από το Χημείο.

Η σωστή σύσταση του λουτρού των λεκανών είναι πολύ σημαντική για :

- την ομαλή λειτουργία των λεκανών
- την απόδοση "FARADAY".
- την θερμική ισορροπία των λεκανών

Η περίσσεια φθοριούχου Αλουμινίου ( $AlF_3$ ), είναι εκείνη η παράμετρος που παίζει σημαντικότερο ρόλο στην καλή θερμική ισορροπία της λεκάνης. Είναι όμως και η παράμετρος που έχει έντονες διακυμάνσεις ανάλογα με την λειτουργία της, γι' αυτό πρέπει να παρακολουθείται περιοδικά και πιο συχνά σε σχέση με τις άλλες προσμίξεις του λουτρού.

#### **3.3.6.1 ΤΟ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟ ΑΡΓΙΛΙΟ ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ ΚΑΤΑ ΤΟ ΞΕΚΙΝΗΜΑ ΜΙΑΣ ΛΕΚΑΝΗΣ**

Μια καινούρια λεκάνη, τις πρώτες ημέρες λειτουργίας της, απαιτεί ιδιαίτερους χειρισμούς κυρίως σε ό,τι αφορά την τροφοδοσία της.

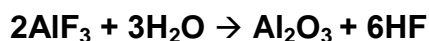


Η είσοδος φθορίου στο σύστημα, γίνεται μέσω:

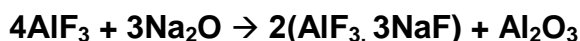
- Προσθηκών  $\text{AlF}_3$  ( αυτόματες ή χειροκίνητες δόσεις)
- Φθοριωμένης αλουμίνας από τα κέντρα επεξεργασίας αερίων (GTC)
- Αλεσμένης κρούστας (στερεοποιημένο λουτρό)
- Σπανιότερα υπό μορφή  $\text{CaF}_2$  ή συνθετικού κρυόλιθου

Το φθόριο, καταναλώνεται από το σύστημα λόγω τεσσάρων φαινομένων:

- Εξάτμιση (με τη δημιουργία φθοριανθρακούχων αερίων κατά το ανοδικό φαινόμενο )
- Υδρόλυση, η οποία πραγματοποιείται στο λουτρό της λεκάνης κατά την αντίδραση του φθοριούχου αργιλίου με την περιεχόμενη υγρασία της αλουμίνας



- Αντίδραση του  $\text{AlF}_3$  με  $\text{Na}_2\text{O}$  που υπάρχει στην αλουμίνα σύμφωνα με την αντίδραση



προς σχηματισμό κρυόλιθου

- Εμποτισμός του μπρασκάζ (διείσδυση μέσα στην ανθρακούχο επένδυση της λεκάνης κατά το ξεκίνημα μιας νέας λεκάνης, ή στο τέλος της ζωής της.)

Όσο αφορά μάλιστα στον εμποτισμό του μπρασκάζ, έχει διαπιστωθεί ότι για κάθε 5- 6 χρόνια λειτουργίας μιας λεκάνης, αυτή καταναλώνει επιπρόσθετα 7- 8 kg φθορίου ανά τόνο παραγόμενου αλουμινίου.

Συνοπτικά, η ποσότητα του  $\text{AlF}_3$  που πρέπει να προστεθεί στη λεκάνη, αντιστοιχεί στις απώλειες που προέρχονται από τις μη δεσμευμένες εκπομπές, την κατανάλωση από  $\text{Na}_2\text{O}$  και τον εμποτισμό της ανθρακούχου επενδύσεως της λεκάνης.

### 3.3.6.3 ΚΛΙΜΑΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΔΟΣΕΩΝ (BAREMME) ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ

Το φθοριούχο αργίλιο εισέρχεται στο σύστημα της ηλεκτρόλυσης διαμέσου τριών ελέγχων οι οποίοι δίνουν με τη σειρά τους εντολή για την προσθήκη ή μη, δόσεων  $\text{AlF}_3$  (κλίμακες προσθήκης  $\text{AlF}_3$ ). Οι κλίμακες αυτοί είναι:

1. Αναλύσεις του λουτρού οι οποίες γίνονται από το χημείο και δίνουν την τιμή οξύτητας (μία φορά την εβδομάδα για κάθε λεκάνη). Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζεται η αναλογία τιμής οξύτητας- δόσεων φθοριούχου αργιλίου για τις σειρές Α, Β και Γ.

**Πίνακας 2.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Α βάσει οξύτητας

ΚΛΙΜΑΚΑ	ΣΕΙΡΑ	ΑΠΟ	ΕΩΣ	ΔΟΣΕΙΣ
1	A	0	7	55
2	A	7,1	7,5	55
3	A	7,6	8	50
4	A	8,1	8,5	50
5	A	8,6	9	45
6	A	9,1	9,5	45
7	A	9,6	10	35
8	A	10,1	10,5	30
9	A	10,6	11	30
10	A	11,1	11,5	10
11	A	11,6	12	0
12	A	12,1	16	0

**Πίνακας 3.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειρά Β βάσει οξύτητας

<b>ΚΛΙΜΑΚΑ</b>	<b>ΣΕΙΡΑ</b>	<b>ΑΠΟ</b>	<b>ΕΩΣ</b>	<b>ΔΟΣΕΙΣ</b>
1	B	0	7	65
2	B	7,1	7,5	65
3	B	7,6	8	65
4	B	8,1	8,5	65
5	B	8,6	9	55
6	B	9,1	9,5	50
7	B	9,6	10	45
8	B	10,1	10,5	45
9	B	10,6	11	45
10	B	11,1	11,5	25
11	B	11,6	12	10
12	B	12,1	16	0

**Πίνακας 4.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Γ βάσει οξύτητας

<b>ΚΛΙΜΑΚΑ</b>	<b>ΣΕΙΡΑ</b>	<b>ΑΠΟ</b>	<b>ΕΩΣ</b>	<b>ΔΟΣΕΙΣ</b>
1	Γ	0	8	55
2	Γ	7,1	9	55
3	Γ	7,6	9,5	50
4	Γ	8,1	10	45
5	Γ	8,6	10,5	35
6	Γ	9,1	11	25
7	Γ	9,6	11,5	20
8	Γ	10,1	12	18
9	Γ	12,1	16	0

2. Αναλύσεις της θερμοκρασίας που παίρνουν οι ελεγκτές μία φορά την εβδομάδα για κάθε λεκάνη

Από τις παραπάνω αναλύσεις, ο υπολογιστής αντιστοιχίζει βάσει κάποιων κλιμάκων, την εκάστοτε τιμή οξύτητας ή θερμοκρασίας σε κάποιον αριθμό δόσεων, με τις οποίες και τροφοδοτείται η λεκάνη. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η αναλογία τιμών θερμοκρασίας- δόσεων φθοριούχου αργιλίου.

**Πίνακας 5.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Α βάσει θερμοκρασίας

<b>ΚΛΙΜΑΚΑ</b>	<b>ΣΕΙΡΑ</b>	<b>ΑΠΟ</b>	<b>ΕΩΣ</b>	<b>ΔΟΣΕΙΣ</b>
1	A	0	940	0
2	A	941	942	0
3	A	943	944	10
4	A	945	946	20
5	A	947	948	30
6	A	949	950	35
7	A	951	952	45
8	A	953	954	50
9	A	955	956	50
10	A	957	958	55
11	A	959	960	60
12	A	961	1200	60

**Πίνακας 6.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Β βάσει θερμοκρασίας

ΚΛΙΜΑΚΑ	ΣΕΙΡΑ	ΑΠΟ	ΕΩΣ	ΔΟΣΕΙΣ
1	B	0	940	0
2	B	941	942	0
3	B	943	944	10
4	B	945	946	15
5	B	947	948	25
6	B	949	950	30
7	B	951	952	35
8	B	953	954	40
9	B	955	956	40
10	B	957	958	40
11	B	959	960	40
12	B	961	1200	40

**Πίνακας 7.** Ρύθμιση τροφοδοσίας σειράς Γ βάσει θερμοκρασίας

ΚΛΙΜΑΚΑ	ΣΕΙΡΑ	ΑΠΟ	ΕΩΣ	ΔΟΣΕΙΣ
1	Γ	0	940	0
2	Γ	941	942	0
3	Γ	943	944	0
4	Γ	945	946	4
5	Γ	947	948	7
6	Γ	949	950	10
7	Γ	951	952	12
8	Γ	953	954	12
9	Γ	955	956	12
10	Γ	957	958	17
11	Γ	959	960	20
12	Γ	961	1200	23



Η προσθήκη δόσεων λόγω των αποκλίσεων θερμοκρασίας και οξύτητας, συνιστά την χειροκίνητη τροφοδοσία της λεκάνης.

### 3. Οι τιμές των TEST

Με τον όρο TEST εννοείται μία αυτόματη διαδικασία που πραγματοποιείται από τον μικροϋπολογιστή της λεκάνης, η οποία δίνει εικόνα για την θερμική της κατάσταση. Βασίζεται σε μέτρηση μεταβολών της αντίστασης της λεκάνης, εκτιμώντας ουσιαστικά την ειδική αντίστασή της. Αν η τιμή του TEST είναι μικρότερη του 1,70μΩ τότε προστίθεται ο μέγιστος αριθμός δόσεων (δηλαδή 15/14/18 για τις σειρές A/B/Γ αντίστοιχα). Αν η τιμή του TEST είναι μεγαλύτερη του 2, τότε δεν προστίθεται δόση  $AlF_3$ . Αυτός ο τρόπος προσθήκης δόσεων  $AlF_3$ , συνιστά την αυτόματη τροφοδοσία.

Από τις παραπάνω κλίμακες, η πρώτη, δηλαδή η λήψη δείγματος λουτρού και η ανάλυσή του, αποτελεί το μόνο μέσο με το οποίο μπορεί να παρακολουθείται η περίσσεια  $AlF_3$  στις λεκάνες, πράγμα το οποίο δυσχεραίνει την άμεση επέμβαση και διόρθωση αποκλίσεων.

Συνολικά, υπάρχουν κι άλλες ενώσεις οι οποίες προστίθενται στην λεκάνη, και επηρεάζουν με τρόπο αντίστοιχο του  $AlF_3$  την λειτουργία της, όπως το φθοριούχο λίθιο ( $LiF$ ) ή το φθοριούχο ασβέστιο ( $CaF_2$ ), ωστόσο η περιεκτικότητα του λουτρού σε αυτές, είναι αρκετά μικρή και επομένως επηρεάζουν σε σημαντικά μικρότερο βαθμό από το  $AlF_3$ .

#### 3.3.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Γενικά, η τιμή της οξύτητας μέσα στη λεκάνη ηλεκτρόλυσης δεν διατηρείται σταθερή αν και είναι επιτρεπτό να αποκλίνει εντός ορίου 2%, καθώς αυτό δεν διαταράσσει τόσο την ομοιόμορφη θερμική κατάσταση των λεκανών.

Η μεταβολή αυτή της οξύτητας μέσα στην λεκάνη, την οποία και καλούμαστε να ελαχιστοποιήσουμε, οφείλεται σε ένα πλήθος παραγόντων, οι οποίοι θα εξεταστούν αναλυτικά στο ερευνητικό κομμάτι.

## 4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την συλλογή δεδομένων. Η οργανολογία η οποία χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας παρατίθεται στη συνέχεια.

### 4.1 ΟΡΓΑΝΟ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η συνδεσμολογία η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση της θερμοκρασίας αποτελείται από όργανο θερμοκρασίας τύπου "**FLUKE**" 51 II το οποίο μετρά σε θερμοκρασιακό εύρος από -200 °C έως και +1372 °C (εικόνα 21)

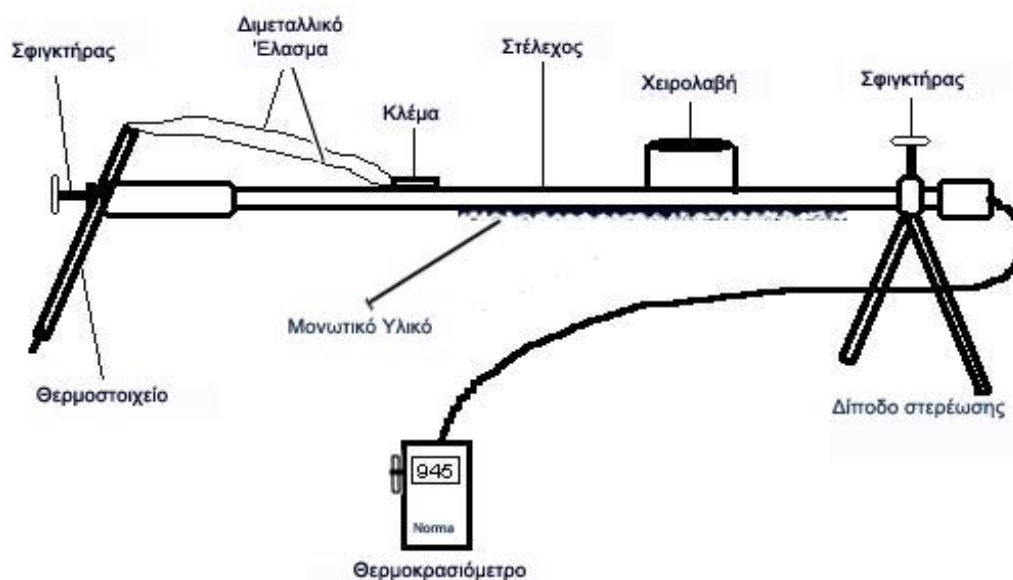


**Εικόνα 20.** Θερμοκρασιόμετρο

και από ένα θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο είναι τύπου K και έχει την δυνατότητα να μετρά θερμοκρασίες από -40 °C έως 1000 °C η δε διάρκεια ζωής του είναι 100 - 200 μετρήσεις περίπου.

Το περίβλημά του είναι από πυρίμαχο υλικό και εσωτερικά υπάρχουν 2 μεταλλικά ελάσματα διαφορετικής σύστασης. Το ένα είναι από κράμα Νικελίου - Χρωμίου και το άλλο από κράμα Νικελίου. Αυτά στο κάτω μέρος είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους και όταν εισάγονται μέσα στο λουτρό της λεκάνης, παράγουν "θερμοτάση" (τάση). Η τάση αυτή, διαμέσου των συνδέσεων, εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου ως θερμοκρασία.

Η διάταξη (δίποδο στέλεχος) με την οποία συνδέονται μεταξύ τους τα ανωτέρω, προκειμένου να μετρηθεί η θερμοκρασία του λουτρού, παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 6).



**Σχήμα 6.** Διάταξη οργάνου μέτρησης θερμοκρασίας

Πρόκειται για μια μεταλλική κατασκευή πάνω στην οποία βρίσκονται εγκατεστημένα το όργανο θερμοκρασίας και το θερμοστοιχείο.

Η απόκλιση τόσο του οργάνου θερμοκρασίας όσο και του θερμοστοιχείου, αναγράφονται στις εικόνες 21α, 21β αντίστοιχα.

Specifications		
Temperature accuracy	Above -100°C	J, K, T, E, and N-type: $\pm[0.05\% + 0.3^\circ\text{C}]^1$
		R and S-type: $\pm[0.05\% + 0.4^\circ\text{C}]^1$
	Below -100°C	J, K, E, and N-types: $\pm[0.20\% + 0.3^\circ\text{C}]^1$
		T-type: $\pm[0.50\% + 0.3^\circ\text{C}]$
Temperature	J-type	-210°C to 1200°C
	K-type	-200°C to 1372°C
	T-type	-250°C to 400°C
	E-type	-150°C to 1000°C
	N-type	-200°C to 1300°C <sup>1</sup>
	R and S-type	0°C to 1767°C <sup>1</sup>

**Εικόνα 21.** Χαρακτηριστικά θερμομέτρου

Type	Class 1	Class 2
T	from -40 to +125°C ± 0.5°C from 125 to 350 °C ± 0.004 x t °C	from -40 to +133°C ± 1°C from 133 to 350 °C ± 0.0075 x t °C
J	from -40 to +375°C ± 1.5°C from 375 to 750 °C ± 0.004 x t °C	from -40 to +333°C ± 2.5°C from 333 to 750 °C ± 0.0075 x t °C
K	from -40 to +375°C ± 1.5°C <b>from 375 to 1000 °C ± 0.004 x t °C</b>	from -40 to +333°C ± 2.5°C from 333 to 1200 °C ± 0.0075 x t °C
N	from -40 to +375°C ± 1.5°C from +375 to +1000 °C ± 0.004 x t °C	from -40 to +333°C ± 2.5°C from 333 to 1200 °C ± 0.0075 x t °C
R – S	from 0 to +1100 °C ± 1°C	from 0 to +600 °C ± 1.5°C
B	from 1100 to 1600 °C ± (1+0.003x(t-1100)) °C	from +600 to +1600 °C ± 0.0025 x t °C

"t" is the temperature in °C

**Εικόνα 22.** Χαρακτηριστικά θερμοστοιχείου

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω χαρακτηριστικά, το θερμομέτρο έχει τυπική απόκλιση για ένδειξη θερμοκρασίας 935 °C (ενδεικτική θερμοκρασία λεκάνης) ίση με:

$$A_1 = 935 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0,05\% + 0,3 \text{ }^\circ\text{C} = 0,7675 \text{ }^\circ\text{C}$$

και το θερμοστοιχείο τυπική απόκλιση ίση με:

$$A_2 = 0,004 \cdot 935 \text{ }^\circ\text{C} = 3,74 \text{ }^\circ\text{C}$$

Προσθετικά, οι λαμβανόμενες ενδείξεις μπορεί να διαφέρουν από την πραγματική θερμοκρασία της λεκάνης κατά  $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 ΜΗΧΑΝΗΜΑ XRD

Η περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction ή XRD) είναι μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή. Περίθλαση ακτίνων-X είναι η ανάκλαση ακτίνας-X από μια οικογένεια παράλληλων και ισαπέχοντων ατομικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X με μήκος κύματος L προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία  $\theta$ , πραγματοποιείται περίθλαση της δέσμης αν η διαδρομή των ακτίνων που αντανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (με απόσταση d) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος L. Με μέτρηση

των γωνιών περίθλασης, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις  $d$ .

Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-Χ που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υπό εξέταση υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό.

Το μηχάνημα το οποίο χρησιμοποιείται για τις χημικές αναλύσεις λουτρού από το χημείο της Αλουμίνιον της Ελλάδος, είναι τύπου D5000 matic (εικόνα 24 ) και μπορεί να έχει σφάλμα ανάλυσης έως και 0,48%.



**Εικόνα 23.** Μηχάνημα XRD- D5000 matic

Το δείγμα, φτάνει στο χημείο εντός μεταλλικών κυπέλων (εικόνα 25), τα οποία μορφοποιούνται σε ταμπλέτες λουτρού (εικόνα 26) και έπειτα αναλύονται στο μηχάνημα.



**Εικόνα 24.** Δείγματα λουτρού ηλεκτρόλυσης



**Εικόνα 25.** Ταμπλέτες λουτρού ηλεκτρόλυσης

### **4.3 ΚΑΡΟΤΣΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

Με το καρότσι δειγματοληψίας (εικόνα 27), λαμβάνεται δείγμα λουτρού από τις λεκάνες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα με την μπαγκέτα δειγματοληψίας λουτρού, λαμβάνεται δείγμα από την λεκάνη, το οποίο τοποθετείται εντός του κυπέλου μετά από κρούση της μπαγκέτας στην χοάνη του καροτσιού, προκειμένου να αποκολληθεί το στρώμα λουτρού από το εργαλείο.





**Εικόνα 26.** Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού

## 5 ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Για την αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων προηγήθηκε έλεγχος του μετρητικού συστήματος θερμοκρασίας, δειγματοληψίας λουτρού, μέτρησης ύψους μετάλλου και μέτρησης ύψους λουτρού. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται ευκολότερο να διαπιστωθεί ο βαθμός στον οποίο κάθε είδος μέτρησης επηρεάζει την διαδικασία που εξετάζεται, δηλαδή τι αποκλίσεις θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη ρύθμισή της.

Κατά την μέτρηση οποιασδήποτε διεργασίας, προκύπτουν αποκλίσεις στις μετρήσεις είτε λόγω των μεταβολών που ενέχει η διεργασία αυτή καθαυτή, είτε λόγω των αποκλίσεων του μετρητικού συστήματος. Το gage R&R (gage repeatability and reproducibility), είναι μια διαδικασία η οποία στοχεύει στον διαχωρισμό των δύο αυτών. Στην δεύτερη κατηγορία ενέχονται παράγοντες όπως ο χειριστής και η αξιοπιστία του οργάνου μέτρησης. Υπάρχουν βέβαια και επιπρόσθετοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων όπως το εξωτερικό περιβάλλον ή ο χρόνος ο οποίος μεσολαβεί ανάμεσα στις διάφορες μετρήσεις.

Το gage R&R αποτελεί ουσιαστικά, ένα στατιστικό εργαλείο το οποίο εκτιμά την απόκλιση ενός μετρητικού συστήματος, που προκύπτει λόγω των οργάνων μέτρησης, των οδηγιών και λόγω των ατόμων που πραγματοποιούν τις μετρήσεις. Το εργαλείο αυτό, ποσοτικοποιεί:



- Τις διαφοροποιήσεις που προκύπτουν από το όργανο για διαδοχικές μετρήσεις από τον ίδιο χειριστή (repeatability)
- Τις διαφοροποιήσεις που προκύπτουν από τους χειριστές (reproducibility)
- Τον συνδυασμό των παραπάνω διαφοροποιήσεων.

Για μία gage R&R μελέτη, προτείνονται τουλάχιστον:

- Δοκιμές σε τόσα «τμήματα» ώστε να καλύπτεται επαρκώς το φάσμα στο οποίο κυμαίνεται η διεργασία που μελετάται (εδώ 3)
- 3 χειριστές
- 3 μετρήσεις για κάθε χειριστή

Τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη σχεδίαση μίας gage R&R μελέτης είναι τα ακόλουθα:

1. Βαθμονόμηση του δείκτη/οργάνου (καλιμπράρισμα)  
Στο στάδιο αυτό ελέγχεται ότι τα όργανα όλων των ελεγκτών δείχνουν την ίδια ένδειξη, για συγκεκριμένη συνθήκη
2. Επαρκής ανάλυση του μετρικού οργάνου  
Το όργανο θα πρέπει να μετρά μία τάξη μεγέθους κάτω από την τάξη μεγέθους που θεωρείται όριο για την τροποποίηση της διαδικασίας.
3. Εξεύρεση χειριστών / ελεγκτών
4. Συλλογή δειγμάτων προς μέτρηση  
Η διαδικασία αυτή αποτελεί ίσως την κρισιμότερη ενέργεια για την διεξαγωγή μιας αποδοτικής μελέτης. Κατά τη δειγματοληψία, πρέπει να καθίσταται σαφές, ότι δεν είναι το προϊόν ούτε ο χειριστής αυτά τα οποία ελέγχονται, αλλά η διαδικασία. Είναι απαραίτητο λοιπόν, τα δείγματα που θα ληφθούν να αντιπροσωπεύουν τις τρέχουσες συνθήκες και να αντικατοπτρίζουν την πραγματικότητα, με όλες τις διακυμάνσεις τις οποίες μπορεί αυτή να ενέχει. Σε διαφορετική περίπτωση, η μελέτη δεν θα έχει κανένα αποτέλεσμα.

5. Καταγραφή της μεθόδου μέτρησης (οδηγία εργασίας) και εκπαίδευση των χειριστών στο να την ακολουθούν

6. Τυχαιοποίηση των δοκιμών

Όσο αφορά στο τελευταίο βήμα, είναι σημαντικό να τυχαιοποιηθεί η διαδοχή των διάφορων μετρήσεων (ποιος μέτρησε τι και πότε) προκειμένου να εξλειφθούν επιδράσεις διαφόρων παραγόντων οι οποίοι δεν μπορούν να ελεγχθούν και διαφορετικά θα αποδίδονταν στον εκάστοτε χειριστή.

Τα αποτελέσματα του gage R&R εκφράζονται συνήθως ως ποσοστά. Αυτά τα ποσοστά, παράγονται τόσο για την αξιοπιστία των μετρήσεων λόγω του εξοπλισμού, όσο και για την αξιοπιστία των μετρήσεων λόγω του χειριστή. Εάν το αποτέλεσμα υπερβεί το ποσοστό αυτό, σε οποιαδήποτε περίπτωση, τότε συνεπάγεται πώς είτε αφενός το μετρικό σύστημα χρειάζεται τροποποίηση, είτε αφετέρου ο χειριστής δεν ακολουθεί τις οδηγίες εργασίας ή δεν έχει εκπαιδευτεί κατάλληλα. Εάν στα παραπάνω δεν παρατηρείται κάποια δυσλειτουργία, τότε δε μένει παρά να ελεγχθεί η διαδικασία καθεαυτή.

Συνοπτικά, μια gage R&R μελέτη θα βοηθήσει τους χειριστές να διαπιστώσουν αν ο τρόπος μέτρησης που χρησιμοποιείται ενδείκνυται για το σκοπό που προορίζεται και εάν όχι, ποιοι είναι οι παράγοντες οι οποίοι συντείνουν περισσότερο στις μεταβολές των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Κατά αυτόν τον τρόπο θα είναι δυνατό να σχεδιαστούν και να εφαρμοστούν οι κατάλληλες διορθωτικές κινήσεις.

Σε αυτήν την περίπτωση gage R&R μελέτες πραγματοποιήθηκαν για:

- Τη μέτρηση θερμοκρασίας
- Την δειγματοληψία λουτρού
- Την μέτρηση του ύψους λουτρού
- Την μέτρηση του ύψους μετάλλου

### 5.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ GAGE R&R

Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα minitab. Τα αποτελέσματα της κάθε δοκιμής αποτυπώνονται στα διαγράμματα των εικόνων 28,29,30,31.

Κάθε εικόνα, περιλαμβάνει 6 διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα («components of variation») αποτυπώνει τους λόγους στους οποίους οφείλονται οι αποκλίσεις στο μετρητικό σύστημα. Οι στήλες «gage R&R» καταδεικνύουν τις αποκλίσεις οι οποίες οφείλονται στο μετρητικό σύστημα και επιδιώκεται να βρίσκονται χαμηλά. Οι στήλες «repeat» και «reprod» καταδεικνύουν τις αποκλίσεις που οφείλονται στην επαναληψιμότητα της δοκιμής από τον ίδιο ελεγκτή και στην «αναπαραγωγή» της ίδιας μέτρησης από άλλον ελεγκτή. οι δύο αυτές μπάρες επίσης επιδιώκεται να βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα. Τέλος οι στήλες «part-to-part» δείχνουν την μεταβολή της μέτρησης ως προς τα διαφορετικά εξεταζόμενα τμήματα, και επιδιώκεται να βρίσκονται υψηλά, αφού προϋπόθεση για την επιτυχή διεξαγωγή της μελέτης, είναι τα εξεταζόμενα τμήματα να καλύπτουν όλο το εύρος της παραγωγικής διαδικασίας (εδώ λεκάνες υψηλής οξύτητας (Υ.Ο), λεκάνες χαμηλής οξύτητας (Χ.Ο) και λεκάνες οξύτητας στόχου (Ο.Σ)).

Το διάγραμμα R, αποτυπώνει την διακύμανση των μετρήσεων ανά ελεγκτή και εξεταζόμενο τμήμα. Οι κόκκινες γραμμές αποδίδουν τα όρια απόκλισης τα οποία θα αναμένονταν να υπάρχουν και υπολογίζονται αυτόματα, ενώ η πράσινη γραμμή είναι ο μέσος όρος όλων το μετρήσεων. Αυτό το οποίο επιθυμείται είναι οι μετρήσεις των ελεγκτών (κουκίδες) να βρίσκονται εντός των κόκκινων γραμμών και όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πράσινη.

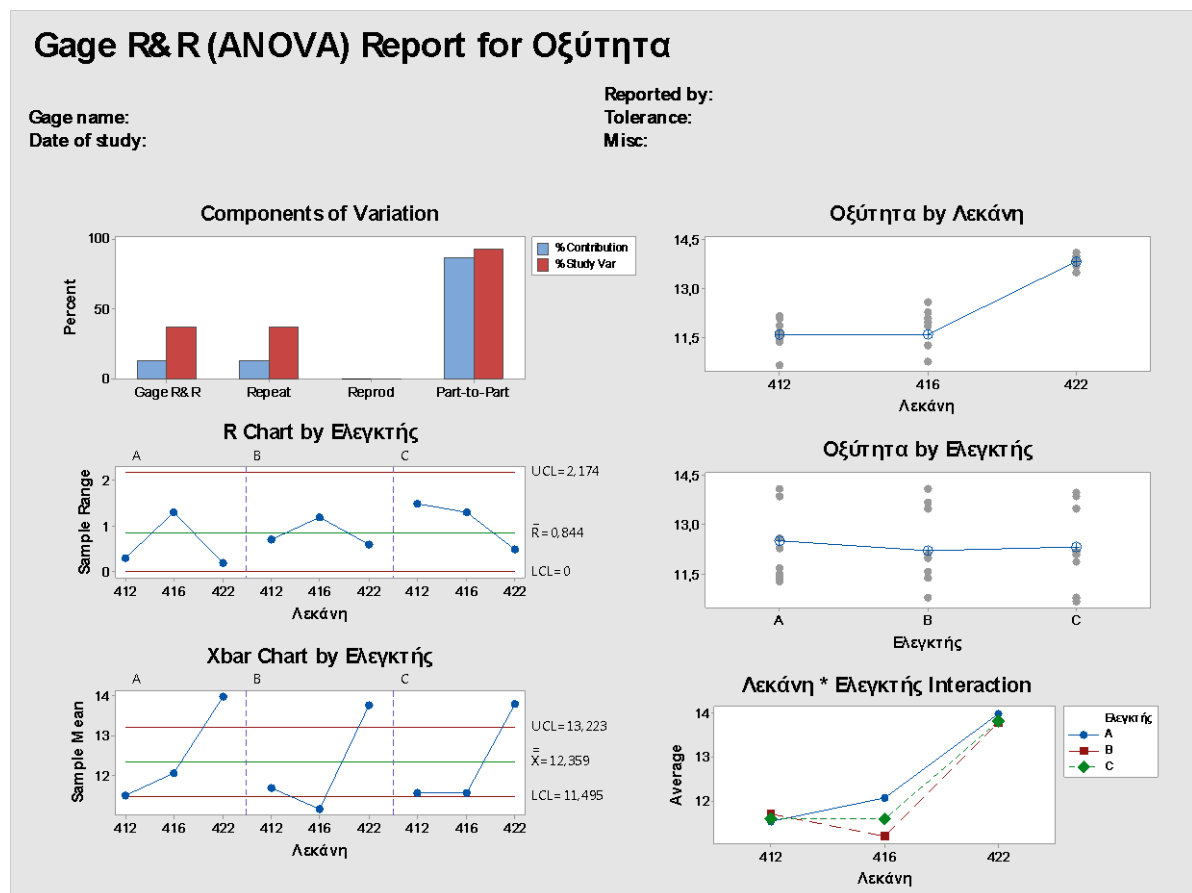
Το διάγραμμα Xbar, καταδεικνύει εάν το μετρικό σύστημα είναι επαρκές. Πιο συγκεκριμένα, κάθε κουκίδα αναπαριστά για κάθε ελεγκτή, τον μέσο όρο μετρήσεων σε κάθε εξεταζόμενο τμήμα. Η πράσινη γραμμή είναι ο μέσος όρος όλων των μετρήσεων, όλων των ελεγκτών ενώ οι κόκκινες γραμμές υπολογίζονται βάσει της επαναληψιμότητας –η οποία έχει ήδη εκτιμηθεί- και του αριθμού των μετρήσεων για κάθε μέσο όρο. Σε αυτή την περίπτωση, επιθυμούμε οι κάθε κουκίδα να βρίσκεται εκτός των ορίων των κόκκινων γραμμών, γεγονός το οποίο θα καταδείκνυε την άρτια επιλογή των εξεταζόμενων τμημάτων, τα οποία θα κάλυπταν όλο το εύρος της παραγωγικής διαδικασίας.

Το διάγραμμα μέτρησης ανά εξεταζόμενο τμήμα («response by part»), αποτυπώνει όλες τις μετρήσεις που πάρθηκαν κατά τη μελέτη, ταξινομημένες ανά εξεταζόμενο τμήμα. Στόχος είναι η κατά το δυνατόν μικρότερη διακύμανση των μετρήσεων (πρακτικά, οι κουκίδες να συμπίπτουν).

Το διάγραμμα μέτρησης ανά ελεγκτή αποτυπώνει το εύρος τιμών που έλαβαν οι μετρήσεις του κάθε ελεγκτή ενώ η κουκίδα στο κέντρο των στηλών, αποτυπώνει τον εκάστοτε μέσο όρο. Σε αυτό το γράφημα επιθυμείται η κατά το δυνατόν ομοιομορφία των στηλών.

Τέλος, το διάγραμμα αλληλεπίδρασης ελεγκτή και εξεταζόμενου τμήματος, αποτυπώνει το μέσο όρο των μετρήσεων που λήφθηκαν από κάθε ελεγκτή, σε κάθε εξεταζόμενο τμήμα. Σε αυτή την περίπτωση, αυτό που επιθυμείται είναι οι γραμμές να συμπίπτουν όσο το δυνατόν περισσότερο.

Με βάση τα παραπάνω, αυτό που εξάγεται ως συμπέρασμα για την διαδικασία μέτρησης της οξύτητας, είναι πως το μετρικό σύστημα δεν επηρεάζει τη διεργασία, αφού τα διαγράμματα (εικόνα 28), βρίσκονται κοντά (περισσότερο ή λιγότερο) στα επιθυμητά τα οποία ορίστηκαν ανωτέρω. Παρά ταύτα υπάρχει περιθώριο βελτίωσης.



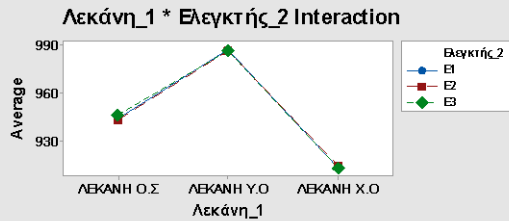
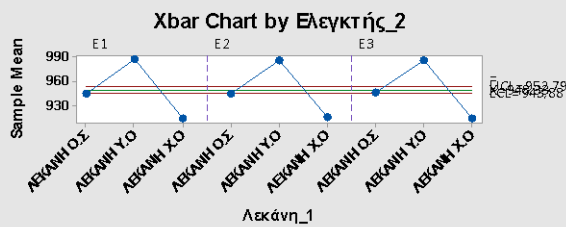
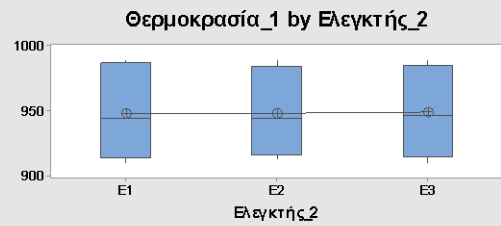
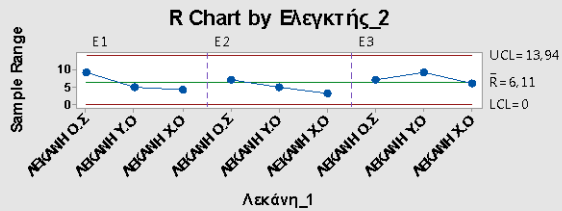
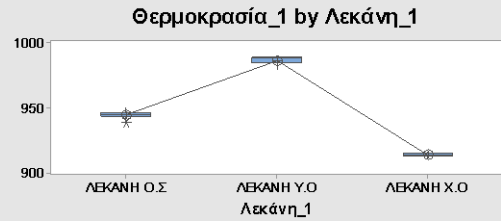
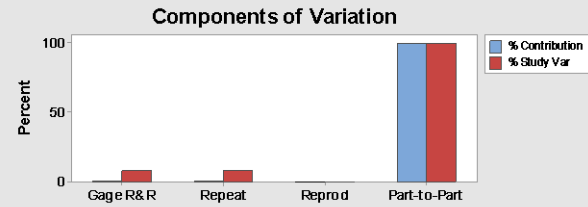
**Εικόνα 27.** Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση οξύτητας

Όσο αφορά στη διαδικασία μέτρησης θερμοκρασίας, η οποία εμφάνισε και τα καλύτερα αποτελέσματα της μελέτης (εικόνα 29), δεν διαπιστώνεται κάποια δυσλειτουργία.

# Gage R&R (ANOVA) Report for Θερμοκρασία\_1

Gage name:  
Date of study:

Reported by:  
Tolerance:  
Misc:



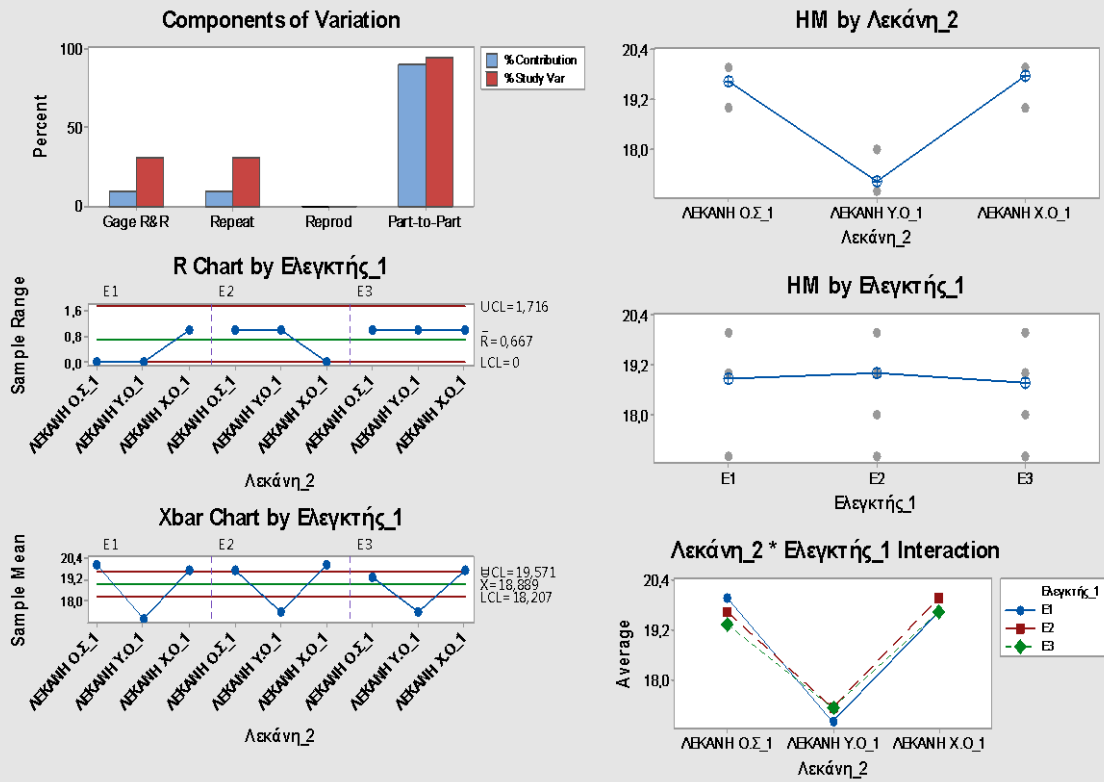
Εικόνα 28. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση θερμοκρασίας

Τέλος, αναφορικά με την μέτρηση του ύψους μετάλλου και του ύψους λουτρού (εικόνες 30,31), αυτό που διαφαίνεται από τα διαγράμματα είναι πως δεν επηρεάζουν τη διεργασία, ωστόσο υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης και καλύτερης αποτύπωσης των οδηγιών μέτρησης προς διόρθωση των μικρών

### Gage R&R (ANOVA) Report for HM

Gage name:  
Date of study:

Reported by:  
Tolerance:  
Misc:

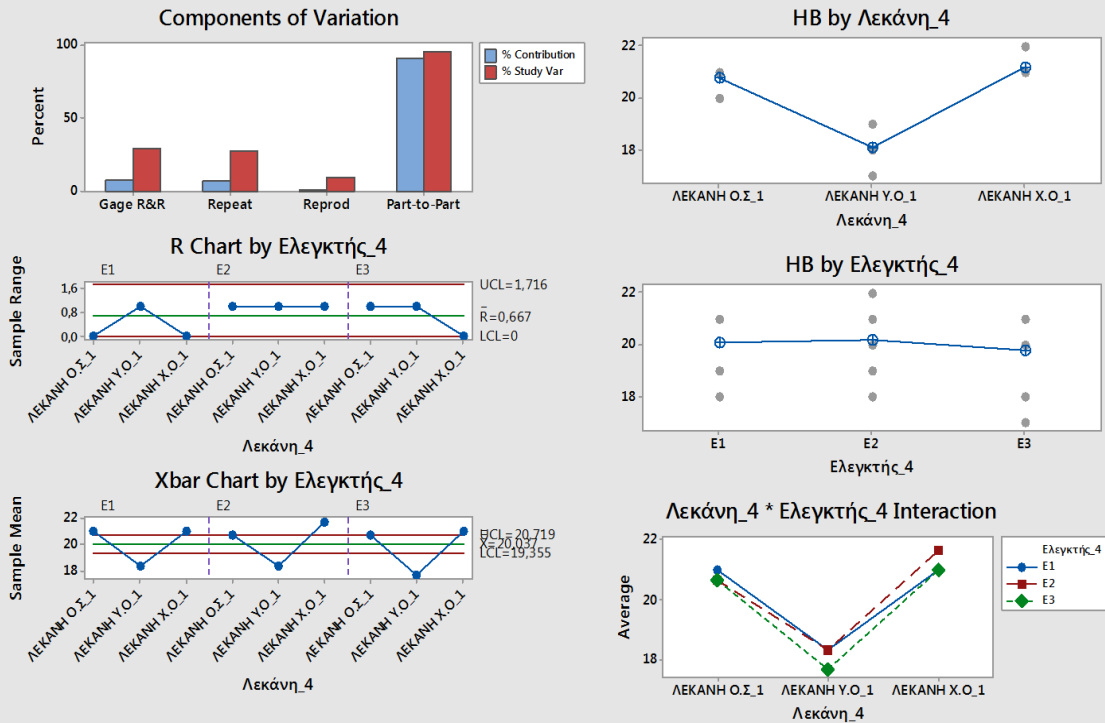


Εικόνα 29. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση ύψους μετάλλου

## Gage R&R (ANOVA) Report for HB

Gage name:  
Date of study:

Reported by:  
Tolerance:  
Misc:



Εικόνα 30. Αποτελέσματα Gage R&R για τη μέτρηση ύψους λουτρού

## 5.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

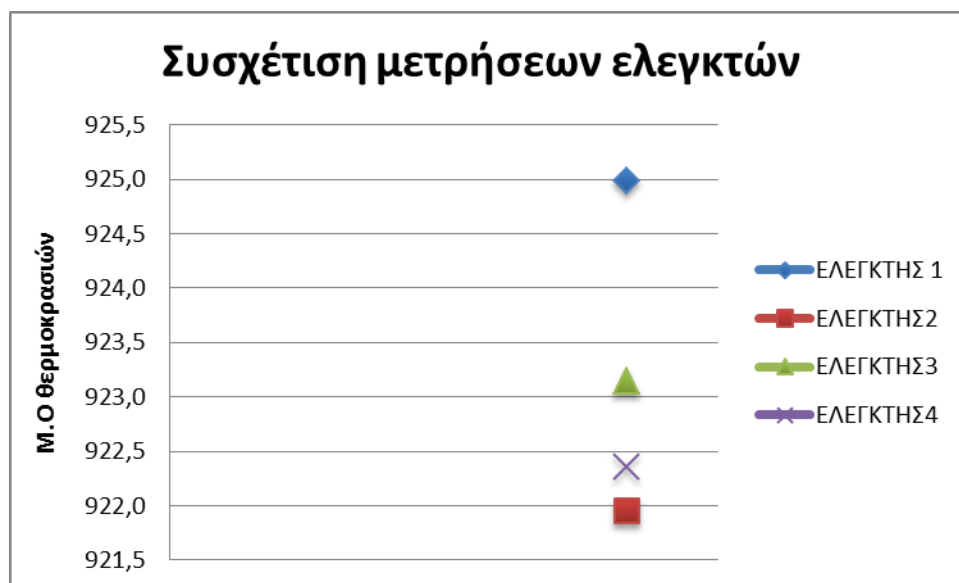
Επιπλέον, κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθεί και η διαδικασία μέτρησης θερμοκρασίας και δειγματοληψίας λουτρού, μέσω επαναλαμβανόμενων μετρήσεων.

Κατά τον έλεγχο αυτό, τέσσερις (4) ελεγκτές θερμοκρασίας κλήθηκαν να μετρήσουν τη θερμοκρασία της ίδιας λεκάνης, 14 φορές ο καθένας, προκειμένου να διαπιστωθούν τυχών αποκλίσεις από μέτρηση σε μέτρηση στο ίδιο άτομο (repeatability) ή από ελεγκτή σε ελεγκτή (reproducibility). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην λεκάνη 421 της σειράς Γ. Η τρύπα



χύτευσης στην οποία τοποθετούταν το θερμόμετρο ήταν ανοικτή, η επιφάνεια του λουτρού ήταν καθαρή από ανθρακιά -οποία δημιουργεί προβλήματα στις μετρήσεις- και η μέτρηση διήρκησε συνολικά δύο (2) ώρες. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 10 του παραρτήματος 2 .

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται ο Μ.Ο των μετρήσεων κάθε ελεγκτή συγκριτικά με τους υπόλοιπους.



**Διάγραμμα 11.** Συσχέτιση μετρήσεων ελεγκτών

Γενικά, παρατηρείται απόκλιση τόσο στις μετρήσεις μεταξύ των ελεγκτών όσο και στις διαδοχικές μετρήσεις τις οποίες πραγματοποιεί ο ίδιος ο ελεγκτής. Πιο συγκεκριμένα, οι ελεγκτές φαίνεται να διαμορφώνουν δύο πληθυσμούς. Ο ένας αποτελείται από τον πρώτο ελεγκτή και ο άλλος από τους υπόλοιπους, οι οποίοι εμφανίζουν να μεν μεγαλύτερες αποκλίσεις ανά μέτρηση, αλλά οι μέσοι όροι αυτών των μετρήσεων, βρίσκονται πιο κοντά μεταξύ τους.

Από το γεγονός αυτό ανακύπτει η ανάγκη για λεπτομερέστερη και σαφέστερη καταγραφή των οδηγιών εργασίας, καθώς και διασφάλιση της κατανόησης και εφαρμογής τους.

### 5.3 ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΛΟΥΤΡΟΥ

Κατά τον έλεγχο αυτό, πραγματοποιήθηκαν έκτακτες δειγματοληψίες. Για τον έλεγχο της δειγματοληψίας λουτρού, πραγματοποιήθηκαν 10 διαδοχικές

δειγματοληψίες στην ίδια λεκάνη (227 σειράς Β) από 2 άτομα. Τα δείγματα αυτά δόθηκαν στο χημείο προς ανάλυση. Οι μετρήσεις παρατίθενται στον πίνακα 11 του παραρτήματος 2.

Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι οι αποκλίσεις μεταξύ των δειγματοληπτών είναι αρκετά μικρές, το ίδιο και μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων.

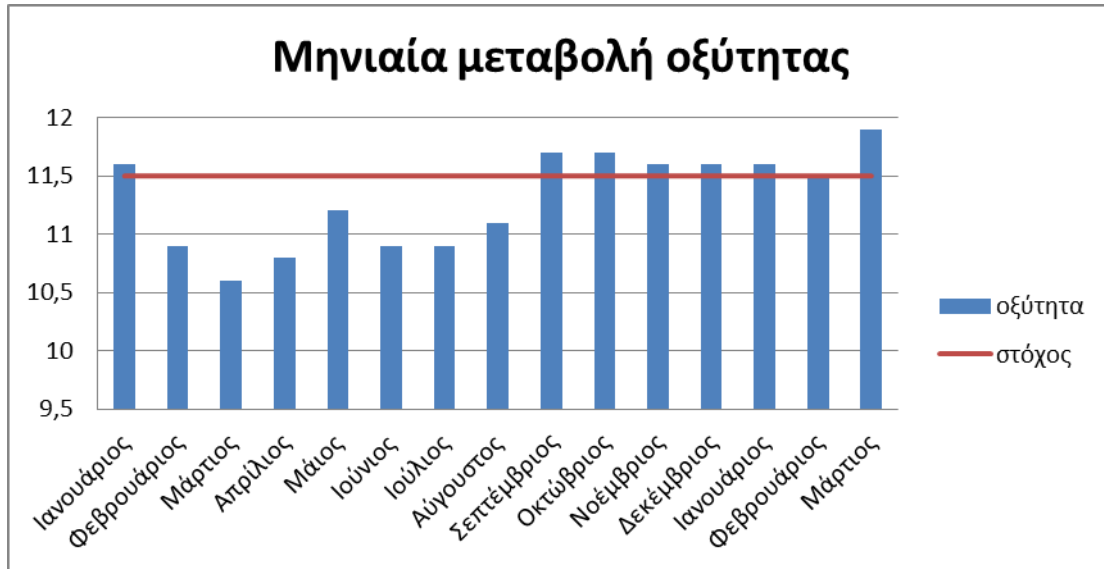
## **6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

Για την μελέτη της μεταβολής της περισσειας του φθοριούχου αργιλίου στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης, χρειάστηκε πρωτίστως να μελετηθεί η τρέχουσα κατάσταση της σειράς Γ, στην οποία και πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές, μέσω δεδομένων τα οποία αντλήθηκαν από το πρόγραμμα AL2000 για χρονικό διάστημα 14 μηνών (06/01/14– 02/03/2015). Τα δεδομένα αυτά, αφορούσαν εβδομαδιαίες μετρήσεις παραγόντων οι οποίοι πιθανώς να αλληλεπιδρούν με το φθοριούχο αλουμίνιο των λεκανών και κατά αυτό τον τρόπο, δύνανται να προκαλέσουν μεταβολή στην περισσεια του. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι ακόλουθοι:

- ηλικία της λεκάνης
- μετάγγιση λουτρού
- ύψος λουτρού
- ύψος μετάλλου
- θερμοκρασία

### **6.1 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΛΕΚΑΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ**

Σε πρώτο στάδιο, αποτυπώθηκε μία γενικότερη εικόνα των λεκανών της ηλεκτρόλυσης στο χρονικό διάστημα των 15 μηνών όσο αφορά στην οξύτητα

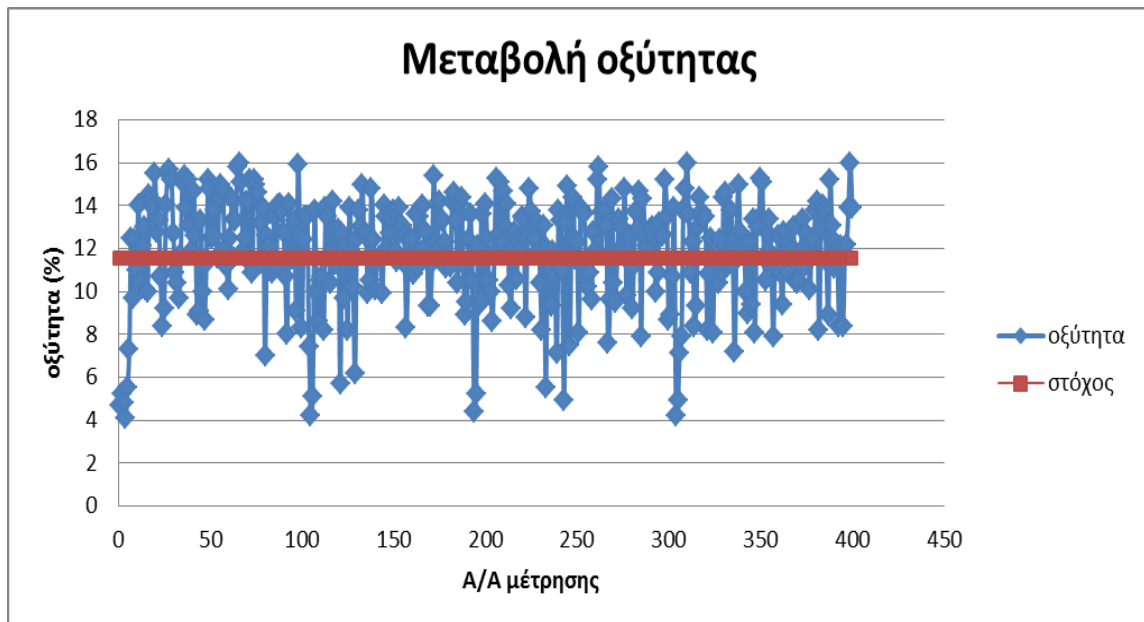


**Διάγραμμα 12.** Απόκλιση οξύτητας ανά μήνα λειτουργίας λεκανών

Από το διάγραμμα αυτό, παρατηρείται πως σε μηνιαία κλίμακα, η σειρά απομακρύνεται από το στόχο κινούμενη κυρίως σε χαμηλότερα επίπεδα οξύτητας, ωστόσο βρίσκεται εντός του περιθωρίου του 2%, δίνοντας μια σχετικά ικανοποιητική εικόνα.

Ωστόσο δεν θα πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι στο διάγραμμα εμφανίζονται οι μέσοι όροι μιας πληθώρας τιμών, με αποτέλεσμα πολύ ακραίες τιμές οξύτητας, οι οποίες και αποτελούν το πρόβλημα, να απαλείφονται.

Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκε διάγραμμα το οποίο περιλαμβάνει τις απόλυτες τιμές 400 τυχαίων μετρήσεων, όπου και αποτυπώνεται εντονότερα η απόκλιση της οξύτητας από τον στόχο (Διάγραμμα 13).



**Διάγραμμα 13.** μεταβολή οξύτητας ανά μέτρηση

Στην πίνα που ακολουθεί παρουσιάζεται το πλήθος των μετρήσεων που παρουσίασε τέτοιες ακραίες τιμές και απέκλινε από τα επιθυμητά όρια οξύτητας.



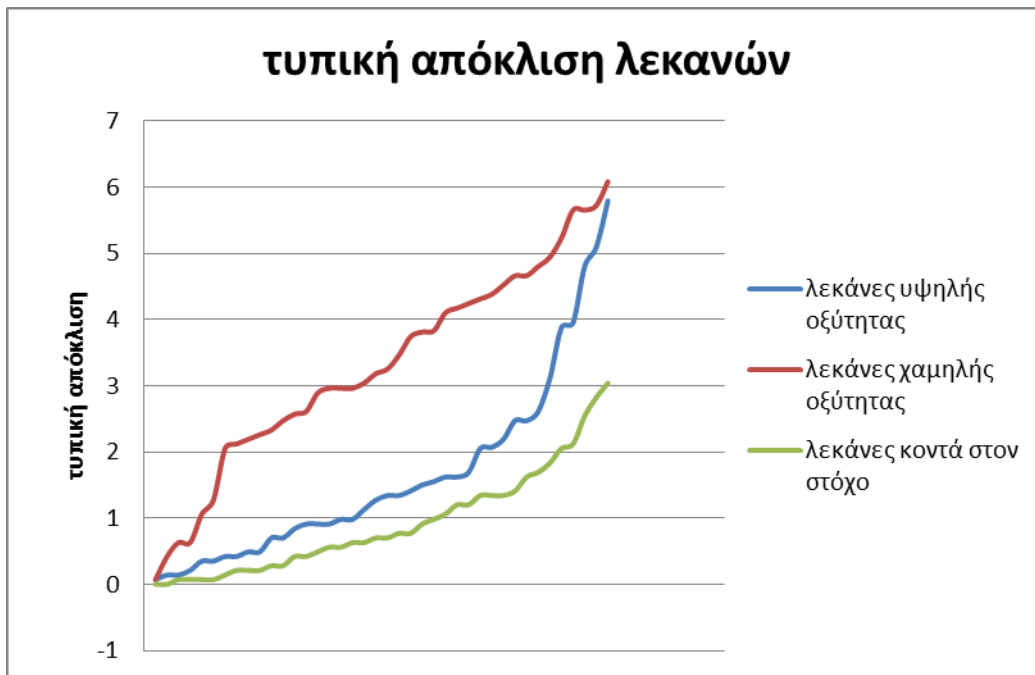
**Διάγραμμα 14.** Ποσοστιαία κατανομή οξύτητας στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης βάσει εβδομαδιαίων μετρήσεων

Αυτό το οποίο αποτυπώνεται στο διάγραμμα 14, είναι πως μόλις το 17% των μετρήσεων βρίσκονται στο επίπεδο στόχου της οξύτητας, ενώ το 56% (29%+27%) παρουσιάζουν ακραίες τιμές οξύτητας πέραν του ορίου ανοχής.

## 6.2 ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΛΕΚΑΝΩΝ

Από το πρόγραμμα, αντλήθηκαν επιπλέον οι τιμές οξύτητας των λεκανών σε εβδομαδιαία κλίμακα. Υπολογίζοντας την τυπική απόκλιση κάθε λεκάνης από μέτρηση σε μέτρηση, και επιλέγοντας ενδεικτικά 40 περιπτώσεις λεκανών υψηλής οξύτητας, 40 περιπτώσεις λεκανών χαμηλής οξύτητας και 40 περιπτώσεις από λεκάνες που βρίσκονταν κοντά στον στόχο (12%), διαπιστώθηκε όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 15, ότι μεγαλύτερες αποκλίσεις στην τιμή της περισσειας  $\text{AlF}_3$  παρουσιάζουν οι λεκάνες χαμηλής οξύτητας. Ακολουθούν αυτές υψηλής οξύτητας και όπως ήταν αναμενόμενο λιγότερο αποκλίνουν οι λεκάνες που βρίσκονται κοντά στον στόχο.

Το αποτέλεσμα το οποίο αποτυπώθηκε στο παρακάτω διάγραμμα, ήταν κάτι που μπορούσε να προβλεφθεί και θεωρητικά. Δεδομένου ότι το φθοριούχο αργίλιο που μετράται στην λεκάνη, μπορεί να πάρει τιμές από 0-16%, παρατηρούμε ότι αν μία λεκάνη έχει χαμηλή οξύτητα, έχει να διανύσει διάστημα έως και 12 μονάδων προκειμένου να φτάσει στον στόχο (12%) σε αντίθεση με μία λεκάνη υψηλής οξύτητας η οποία στην δυσχερέστερη των περιπτώσεων θα χρειαστεί να διανύσει διάστημα 4 μονάδων. Εύκολα γίνεται λοιπόν αντιληπτό πως στην πρώτη περίπτωση, είναι πιθανότερο να εμφανιστούν μεγαλύτερες τυπικές αποκλίσεις από ότι στην δεύτερη.



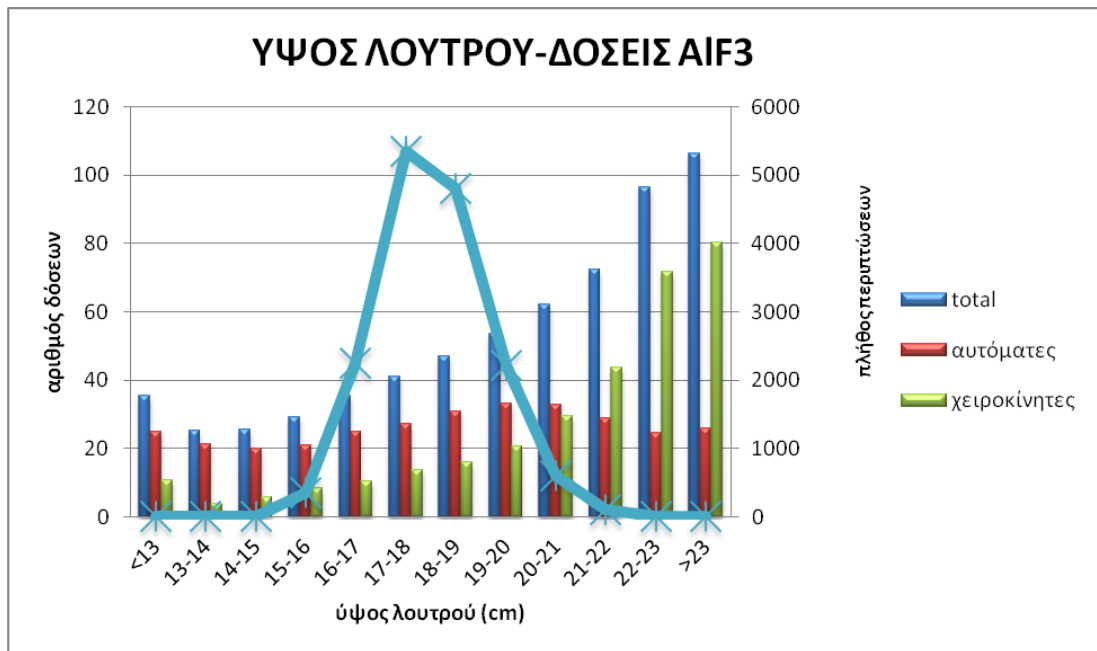
**Διάγραμμα 15.**Τυπική απόκλιση μετρήσεων οξύτητας

### 6.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ

Σε επόμενο στάδιο, έγινε προσπάθεια να εντοπιστούν αλληλεπιδράσεις που μπορεί να υπάρχουν μεταξύ των δόσεων φθοριούχου αργιλίου και των διαφόρων παραγόντων.

#### 6.3.1 ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ $AlF_3$ - ΥΨΟΥΣ ΛΟΥΤΡΟΥ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο αριθμός των δόσεων  $AlF_3$  που πέφτουν σε μία λεκάνη συσχετιζόμενος με το ύψος του λουτρού.

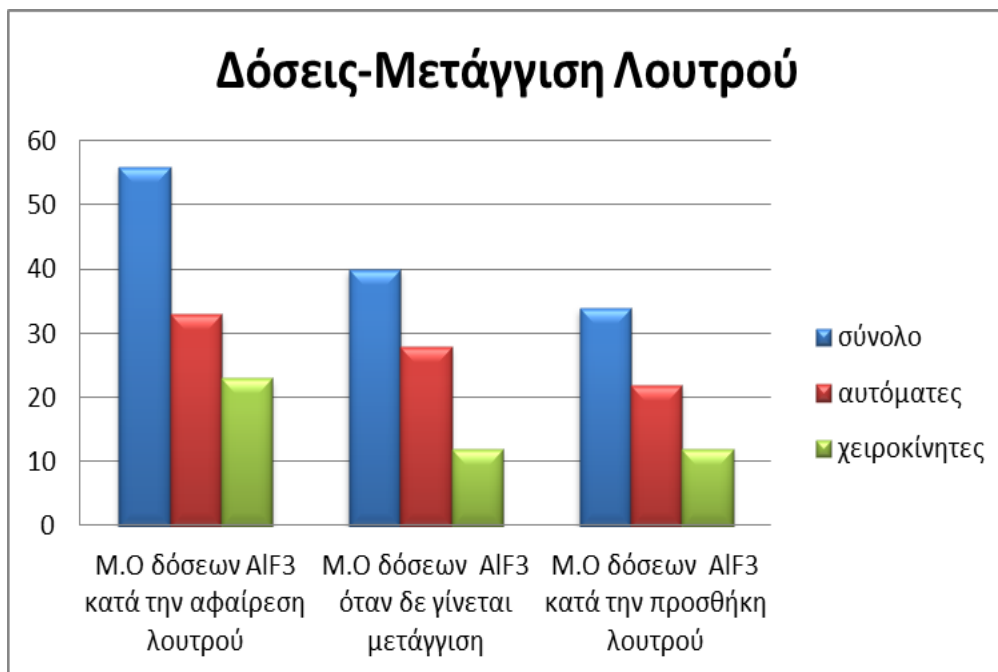


**Διάγραμμα 16.** Συσχέτιση ύψους λουτρού- δόσεων φθοριούχου αργιλίου

Όπως έχει αναφερθεί, το επιθυμητό ύψος λουτρού είναι 18cm. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού των λεκανών βρίσκονται στο επιθυμητό με διαφορά +/- 2-3 cm. Τα άκρα του γραφήματος αποτελούν ναί μεν τμήμα του πληθυσμού αλλά δεν είναι ο κανόνας κι επομένως το τμήμα του πληθυσμού που θα σχολιασθεί είναι το εντός ορίων 15-21 cm. Σε αυτό το κομμάτι, διαφαίνεται πως όσο το ύψος του λουτρού αυξάνεται, τόσο αυξάνονται και οι δόσεις φθοριούχου αργιλίου που προστίθενται στις λεκάνες. Αυτό είναι λογικό καθώς για την ίδια ποσοστιαία μεταβολή της οξύτητας απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα φθοριούχου αργιλίου σε λεκάνη με περισσότερο λουτρό. Έτσι γεννάται η ανάγκη προσθήκης δόσεων και γι αυτόν τον λόγο, το ύψος λουτρού αποτελεί μία παράμετρο η οποία θα πρέπει να παρακολουθείται και να γίνονται μεταγγίσεις όταν είναι απαραίτητο.

### 6.3.2 ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ AIF<sub>3</sub>- ΜΕΤΑΓΓΙΣΕΩΝ ΛΟΥΤΡΟΥ

Όσο αφορά στο κομμάτι των μεταγγίσεων, αυτό που μπόρεσε να εξαχθεί συσχετίζοντας τις δόσεις AIF<sub>3</sub> με τις μεταγγίσεις ήταν λογικό επακόλουθο του προηγούμενου διαγράμματος.



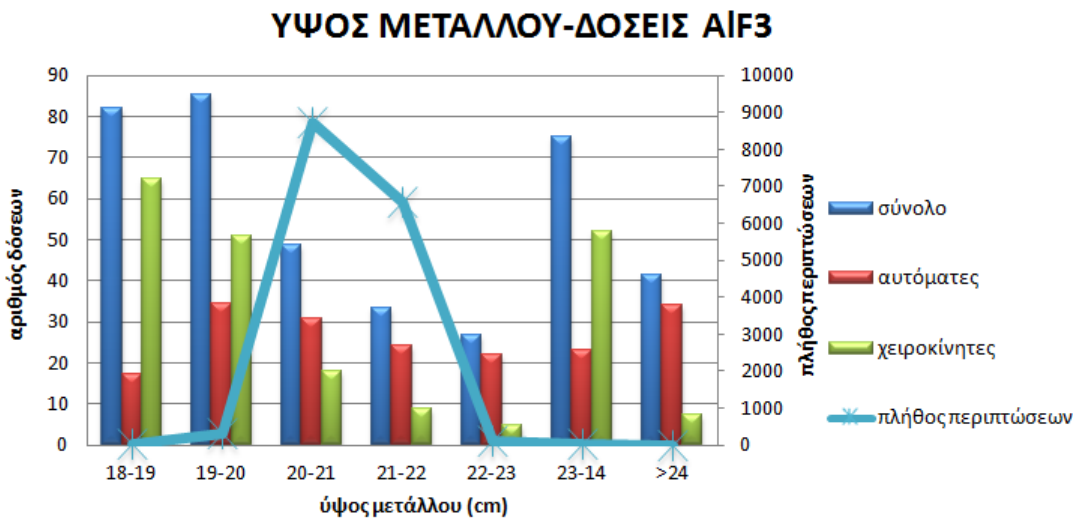
**Διάγραμμα 17.** Συσχέτιση μεταγγίσεων- δόσεων φθοριούχου αργιλίου

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στις λεκάνες από τις οποίες αφαιρείται λουτρό, έχουν πέσει περισσότερες δόσεις φθορίου. Αυτό είναι λογικό εφόσον ότι οι εν λόγω λεκάνες παρουσίαζαν αυξημένη τιμή θερμοκρασίας. Μετά την αφαίρεση λουτρού γίνεται προσπάθεια να επανέλθει η θερμική ισορροπία των λεκανών στα φυσιολογικά επίπεδα.



### 6.3.3 ΣΧΕΣΗ ΔΟΣΕΩΝ AIF<sub>3</sub>- ΥΨΟΥΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Στον αντίποδα της τάσης της θερμοκρασίας να είναι αυξημένη σε λεκάνες με υψηλό ύψος λουτρού, βρίσκεται το ύψος μετάλλου, το οποίο όσο αυξάνεται, τείνει να μειώνει τη θερμοκρασία της. Το γεγονός αυτό παρίσταται γραφικά στο διάγραμμα που ακολουθεί.



**Διάγραμμα 18.** Συσχέτιση ύψους μετάλλου- δόσεων φθοριούχου αργιλίου

Και σε αυτήν την περίπτωση, το κομμάτι του πληθυσμού στο οποίο θα δοθεί έμφαση, είναι αυτό που βρίσκεται μεταξύ των ορίων 19-23 cm, μιας και περικλείει την πλειοψηφία των λεκανών. Σε αυτό το διάστημα, αυτό που φαίνεται είναι ότι όσο το ύψος του μετάλλου αυξάνεται, τόσο μειώνονται οι δόσεις φθοριούχου αργιλίου που προστίθενται στην λεκάνη. Επαγωγικά συμπεραίνεται πως όσο περισσότερο μέταλλο βρίσκεται στη λεκάνη, τόσο χαμηλώνει η θερμοκρασία της. Λόγω της πτώσης της θερμοκρασίας, μέρος του κρυόλιθου του λουτρού στερεοποιείται στα τοιχώματα της λεκάνης δημιουργώντας πρηνή. Έτσι, το ποσοστό % της περίσσειας φθοριούχου αργιλίου αυξάνεται και επομένως δε χρειάζονται δόσεις AIF<sub>3</sub>.

## 6.4 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

Αφού μελετήθηκε η εικόνα της σειράς αλλά και οι παράμετροι που ενδεχομένως επηρεάζουν τη μεταβολή της οξύτητας, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές και μετρήσεις στη σειρά Γ πριν και μετά από συγκεκριμένες διεργασίες. Οι μετρήσεις αυτές, αποσκοπούσαν στην διαπίστωση πιθανής αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας διεργασίας και της περίσσειας  $\text{AlF}_3$ . Οι διεργασίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν οι:

1. Μετάγγιση λουτρού
2. Χύτευση
3. Αλλαγή ανόδου

Το κριτήριο με το οποίο επιλέχθηκαν οι διεργασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές ήταν η πρόκληση κάποιας θερμικής ή χημικής μεταβολής στο λουτρό που να οφείλεται σε αυτές. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη μετάγγιση λουτρού, αναμιγνύεται λουτρό από διαφορετικές λεκάνες, με αποτέλεσμα η νέα σύσταση του λουτρού να διαφέρει από την αρχική και να απαιτεί διορθώσεις.

Όσο αφορά στην χύτευση, όπως παρουσιάστηκε και στο σχήμα 26, το μεγαλύτερο μέρος των θερμικών απωλειών της λεκάνης πραγματοποιούνται από το στρώμα του μετάλλου. Αυτό έχει ως συνέπεια κατά τη χύτευση να διαταράσσεται η θερμική ισορροπία της λεκάνης, αφού μεταβάλλεται το ύψος του στρώματος μετάλλου.

Τέλος κατά την αλλαγή ανόδου διαταράσσεται τόσο η θερμική ισορροπία της λεκάνης λόγω της νέας, κρύας ανόδου που τοποθετείται σε αυτήν, όσο και η χημική της ισορροπία, εξαιτίας των υλών που πέφτουν στο λουτρό της λεκάνης (βλ. κεφ. 2.3.2.1).

### 6.4.1 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ ΛΟΥΤΡΟΥ

Κατά την δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκαν μεταγγίσεις λουτρών από λεκάνες υψηλής στάθμης, προς λεκάνες χαμηλής στάθμης. Τα λουτρά τα οποία μεταγγίστηκαν ήταν 300 και 400 κιλών.

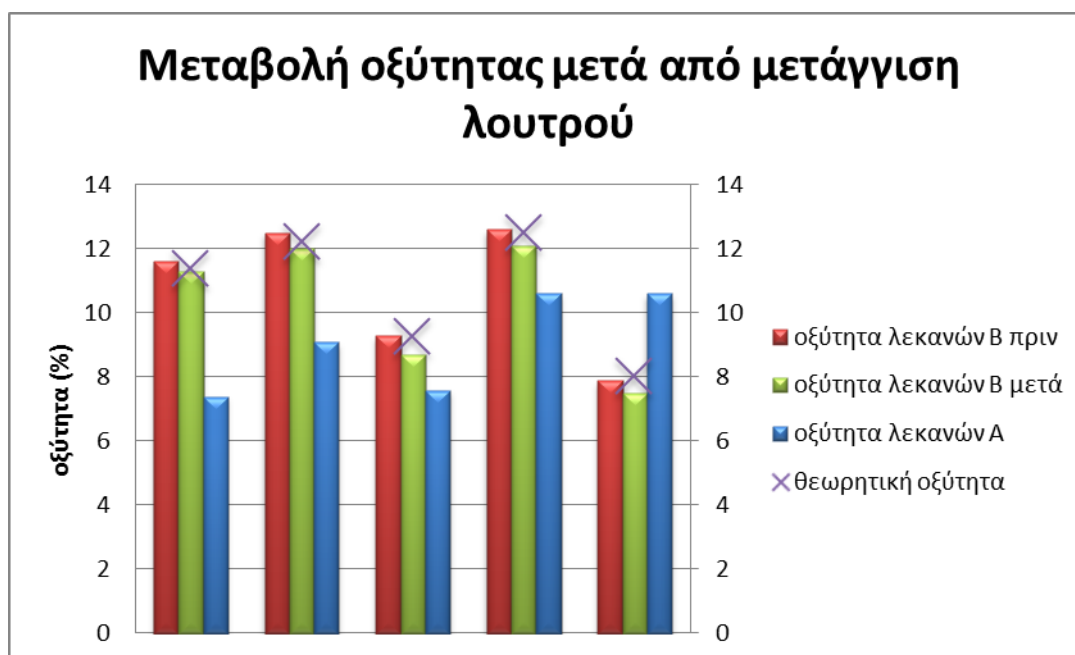
Καταρχάς, πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες λουτρού, μία πριν τη μετάγγιση, από τις λεκάνες μύζησης (λεκάνες Α) και τις λεκάνες προσθήκης λουτρού (λεκάνες Β), και μία μετά την μετάγγιση από τις λεκάνες Β. Δεδομένων των διαστάσεων της λεκάνης και του ύψους λουτρού, υπολογίστηκε η μάζα του λουτρού των λεκανών Β καθώς και η θεωρητική οξύτητα στην οποία αναμενόταν να φτάσει το λουτρό (Διάγραμμα 19, πίνακας 12,13 Παράρτημα 3) βάσει του τύπου:

$$x = \frac{\text{μάζα Λ.Μ} * \text{οξύτητα Λ.Μ} + \text{μάζα Λ.Α} * \text{οξύτητα Λ.Α}}{\text{μάζα Λ.Μ} + \text{μάζα Λ.Α}} * 100$$

Όπου,

Λ.Μ: Λουτρό Μετάγγισης

Λ.Α: Λουτρό Απόθεσης



**Διάγραμμα 19.** Μεταβολή οξύτητας μετά από μετάγγιση λουτρού

Αυτό που παρατηρείται από το διάγραμμα, είναι πως η σύσταση του λουτρού για μεταγγίσεις 300- 400 κιλών, μεταβάλλεται κατ' αντιστοιχία με τη σύσταση του προς μετάγγιση λουτρού (η προβλεπόμενη θεωρητική οξύτητα, διαφέρει

ελάχιστα από την πραγματική, μετρούμενη οξύτητα). Η τάξη μεγέθους της μεταβολής αυτής, κυμαίνεται από 0,3 έως 0,6%.

Για τον έλεγχο της σημαντικότητας της διαφοράς αυτής, έγινε χρήση του T-test. Πρόκειται για μία στατιστική μέθοδο η οποία καταδεικνύει εάν οι διαφορές μεταξύ των μέσων όρων δύο πληθυσμών (εδώ, οξύτητα πριν και μετά τη μετάγγιση λουτρού) είναι «πραγματικές» διαφορές των πληθυσμών από όπου πάρθηκαν τα δείγματα ή απλώς εμπίπτουν στην κατηγορία των στατιστικών λαθών. Το εάν η διαφορά αυτή είναι στατιστικώς σημαντική κρίνεται από την διαφορά των μέσων όρων των δύο πληθυσμών, τον αριθμό των δειγμάτων και την τυπική απόκλιση μεταξύ των πληθυσμών.

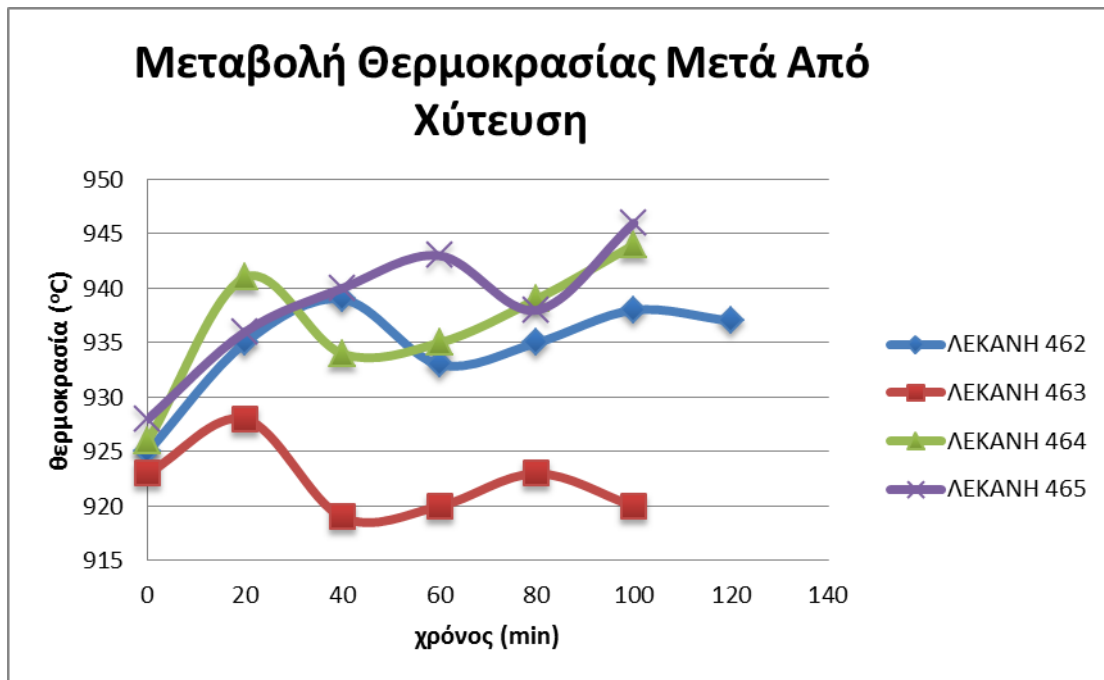
Το αποτέλεσμα αυτού του test, ήταν πως οι διαφορές αυτές δεν είναι στατιστικώς σημαντικές και επομένως η οξύτητα δεν επηρεάζεται από τη διεργασία αυτή καθαυτή.

Ωστόσο δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι η κλίμακα ρύθμισης των δόσεων φθοριούχου αργιλίου βάσει της οξύτητας των λεκανών, αλλάζει κάθε 0,5 μονάδες (για την σειρά Γ, στην οποία και πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές). Λόγω αυτού, είναι πιθανό η μη σημαντική αυτή διαφορά να προκαλέσει αλλαγή της τροφοδοσίας σε  $AlF_3$ , χωρίς να υπάρχει ουσιαστικά ανάγκη για κάτι τέτοιο.

#### 6.4.2 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΧΥΤΕΥΣΗ

Κατά την δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε μία μέτρηση πριν την χύτευση και 5 ή 6 μετρήσεις (ανά 20 λεπτά η κάθε μία) μετά από αυτήν. Οι πίνακες (14,15) των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν βρίσκονται στο Παράρτημα 3.

Με τη βοήθεια των πινάκων αυτών, αποτυπώθηκε διαγραμματικά η σχέση ανάμεσα στα μετρούμενα μεγέθη πριν και μετά τη χύτευση.

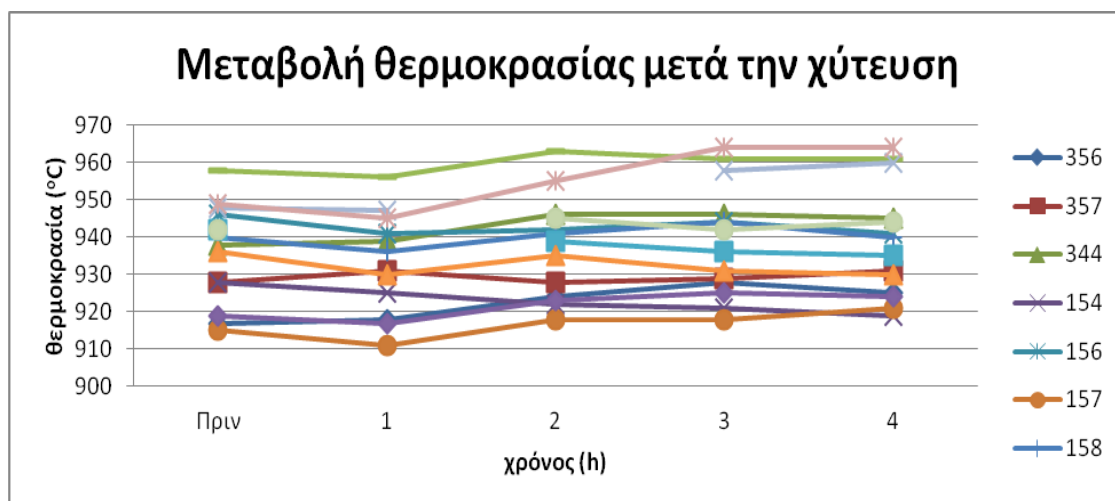


**Διάγραμμα 20.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση (1)

Αυτό το οποίο αποτυπώνεται στο διάγραμμα, είναι πως μετά την μύζηση του μετάλλου, η θερμοκρασία της λεκάνης αυξάνεται προοδευτικά από 5 έως και 15 μονάδες. Η λεκάνη 463, αποτελεί την μόνη λεκάνη στην οποία η θερμοκρασία μειώθηκε, και αυτό επειδή εμφάνισε καύση, οπότε και προστέθηκε αλουμίνα στο λουτρό, μειώνοντας τη θερμοκρασία του.

Να σημειωθεί πως η χρονική στιγμή 0, αφορά στην μέτρηση που πραγματοποιήθηκε πριν την χύτευση.

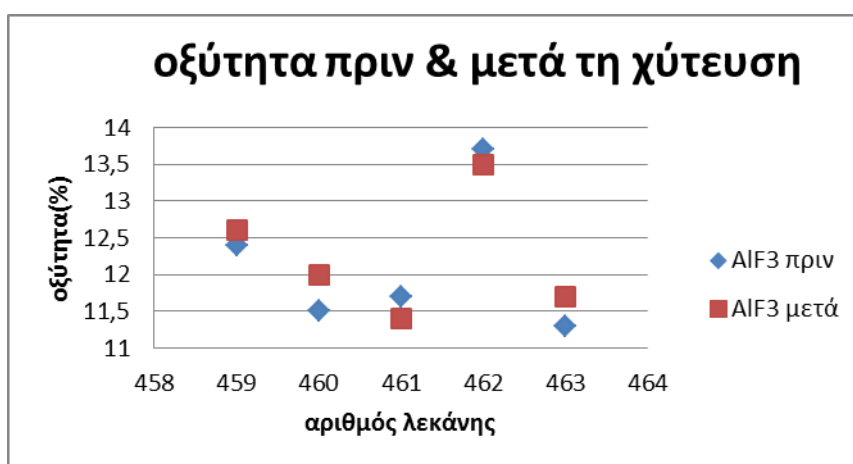
Σε επόμενο στάδιο, επαναλήφθηκαν οι δοκιμές, λαμβάνοντας λιγότερο συχνές μετρήσεις, αλλά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, προκειμένου να προσδιοριστεί κατά το δυνατόν ο χρόνος μετά από τον οποίο η λεκάνη επανέρχεται στην πρωτύτερή της θερμική κατάσταση (Διάγραμμα 21).



**Διάγραμμα 21.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση (2)

Αυτό που παρατηρείται από το διάγραμμα, είναι πως μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών, οι περισσότερες λεκάνες τείνουν να επανέλθουν στην αρχική θερμική τους κατάσταση.

Όσο αφορά στην οξύτητα, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 22, (πίνακας 16, παράρτημα 3) δεν παρουσιάζει κάποια πτωτική ή ανοδική τάση και μάλιστα σημαντικού μεγέθους, επομένως μπορεί να θεωρηθεί πως δεν επηρεάζεται άμεσα από τη διεργασία.



**Διάγραμμα 22.** Μεταβολή οξύτητας μετά από την χύτευση

#### 6.4.2.1 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΓΓΙΣΗ ΛΟΥΤΡΟΥ ΜΕ ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΔΟΣΕΩΝ AIF<sub>3</sub>

Σε επόμενο στάδιο, επαναλήφθηκαν δειγματοληψίες λουτρού πριν την χύτευση λεκάνης, αμέσως μετά και μετά το πέρας 5 ωρών, έχοντας θέσει σε απαγόρευση δόσεων φθορίου τη λεκάνη, προκειμένου να γίνει εμφανής η μεταβολή της οξύτητας που οφείλεται αποκλειστικά και μόνον στη διεργασία και όχι στην ενδεχόμενη προσθήκη δόσεων φθοριούχου αργιλίου που μπορεί να συνέβαινε κατά τη μέτρηση. Κατά την επανάληψη δεν διαπιστώθηκαν αποκλίσεις από την προηγούμενη δοκιμή, αφού όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 23 (πίνακας 17, παράρτημα 3) η οξύτητα έχει κατά περιπτώσεις αρνητική ή θετική μεταβολή.

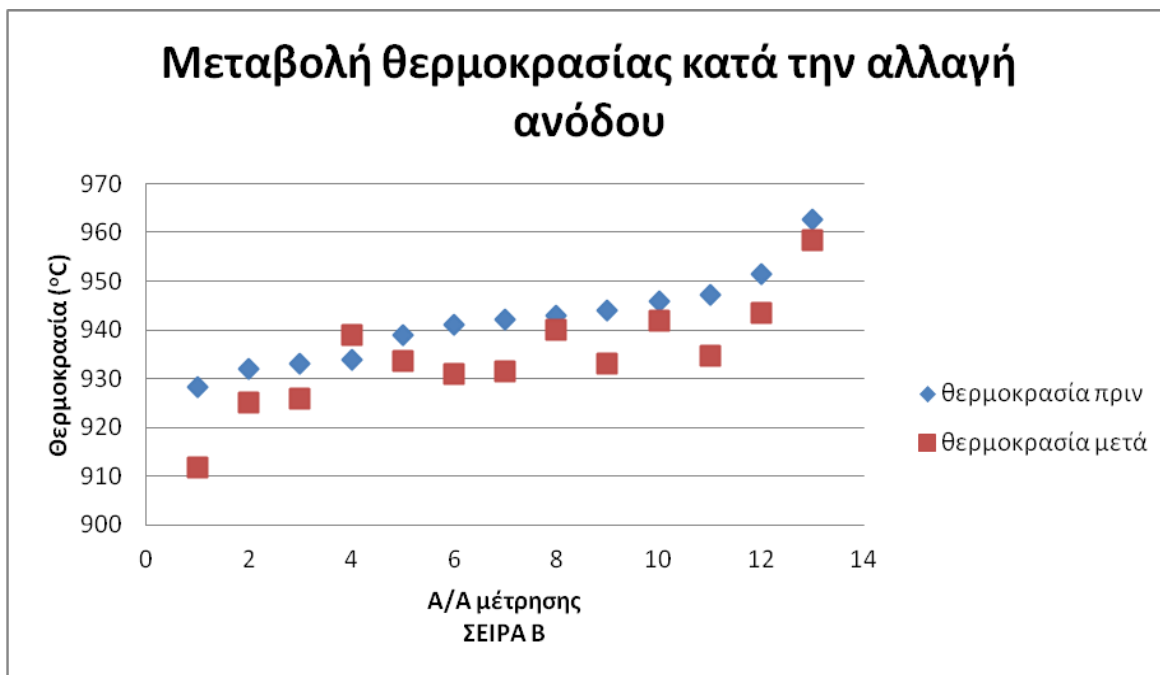


**Διάγραμμα 23.** Μεταβολή οξύτητας κατά τη χύτευση με απαγόρευση φθορίου

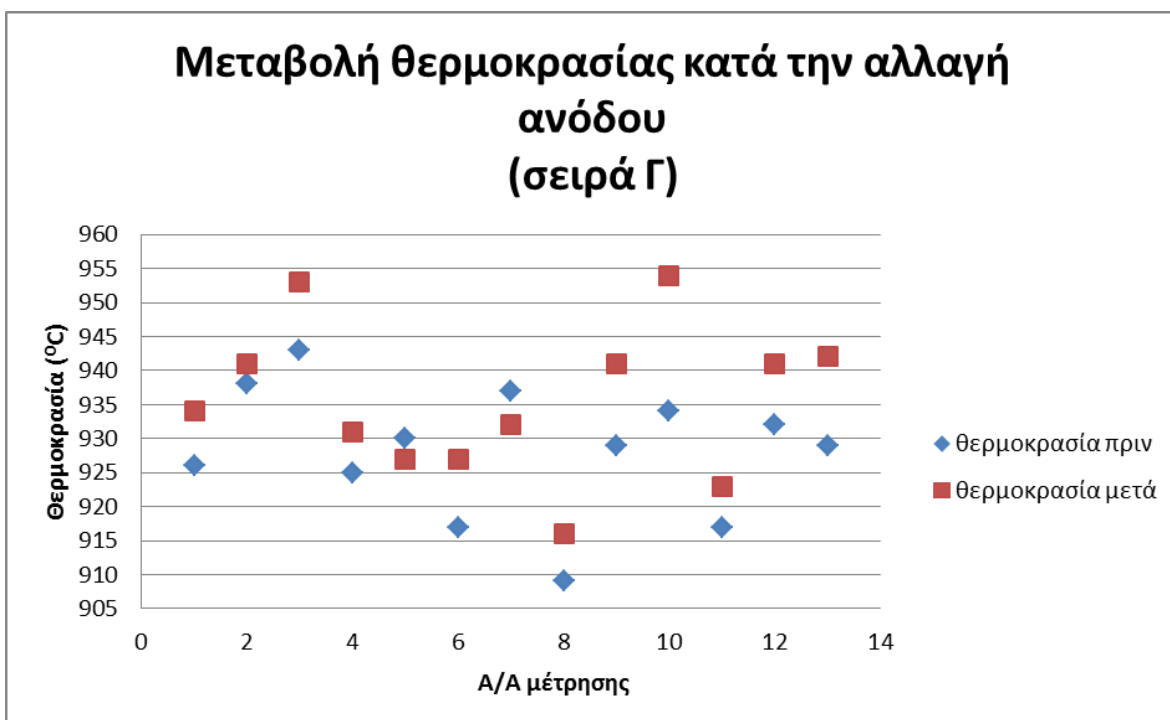
#### 6.4.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΛΛΑΓΗ ΑΝΟΔΟΥ

Κατά τη διάρκεια αυτής της δοκιμής, μετρήθηκε η θερμοκρασία και η οξύτητα ορισμένων λεκανών της σειράς Β και της σειράς Γ πριν και μετά την αλλαγή ανόδου. Οι πίνακες (18,19) των μετρήσεων παρατίθενται στο Παράρτημα 3.

Με τη βοήθεια των πινάκων αυτών, αποτυπώθηκε διαγραμματικά η σχέση ανάμεσα στα μετρούμενα μεγέθη πριν και μετά την αλλαγή ανόδου.



**Διάγραμμα 24.** Μεταβολή θερμοκρασίας μετά την αλλαγή ανόδου (σειρά Β)



**Διάγραμμα 25.** Μεταβολή θερμοκρασίας μετά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ)



Το αξιοσημείωτο που παρατηρείται από τις δύο αυτές δοκιμές, είναι πως παρουσιάζεται διαφορετική τάση μεταβολής της θερμοκρασίας στην κάθε σειρά.

Πιο συγκεκριμένα στην σειρά Β, εμφανίζεται πτώση της θερμοκρασίας των λεκανών μετά την αλλαγή της ανόδου (εξαιρουμένης μίας λεκάνης), ενώ στη σειρά Γ παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας τους.

Μελετώντας το διάγραμμα στο οποίο αποτυπώνεται η θερμική κατάσταση της σειράς Β, για την εξαγωγή πορισμάτων κρίνεται σκόπιμο να συνυπολογιστεί και η θέση της ανόδου που αντικαταστάθηκε. Έτσι, η πτωτική αυτή τάση της θερμοκρασίας, είναι αναμενόμενη αν η άνοδος η οποία αντικαταστάθηκε βρίσκεται πλησίον της τρύπας χύτευσης από όπου και μετράται η θερμοκρασία.

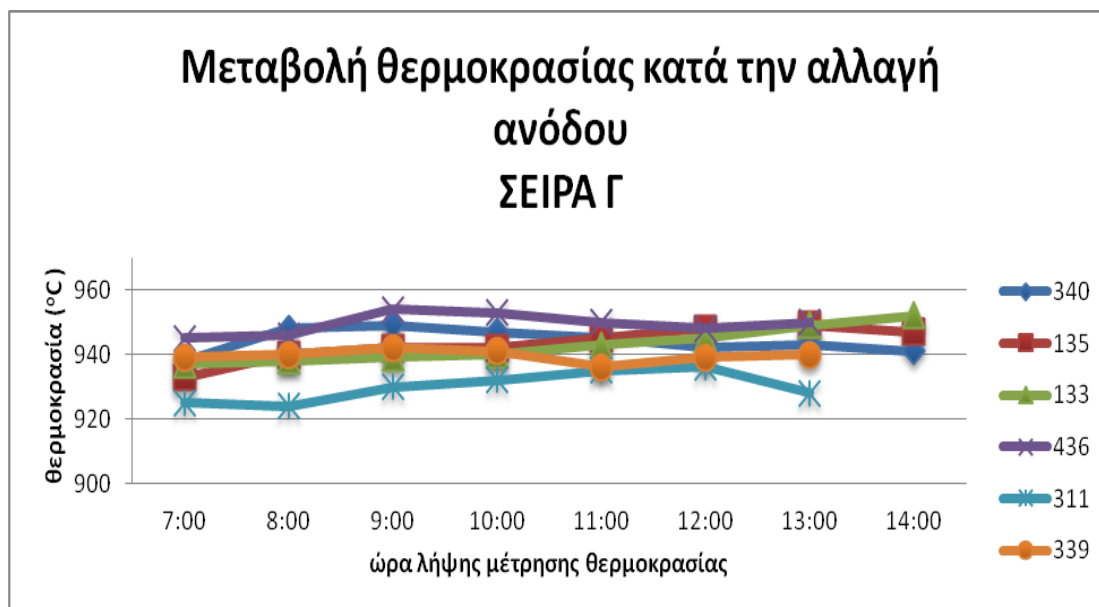
Η νέα άνοδος, έχοντας θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι φυσικό να διαταράξει προσωρινά τη θερμική ισορροπία της λεκάνης, ψύχοντάς την. Μάλιστα παρατηρήθηκε πως στην μόνη μέτρηση στην οποία η θερμοκρασία ανέβηκε, η άνοδος η οποία αλλάχτηκε βρισκόταν μακριά από την τρύπα χύτευσης και για αυτό δεν επηρέασε τόσο τη θερμοκρασία λουτρού.

Έτσι, κατά περίπτωση, μεγαλύτερες πτώσεις της θερμοκρασίας που παρατηρήθηκαν, οφείλονται και σε διεργασίες που πραγματοποιούνται επαγωγικά, λόγω της αλλαγής ανόδου (χτύπημα λεκάνης, μεγάλη ποσότητα αλουμίνιας ή κρούστας που έχει πέσει στο λουτρό κατά το σκέπασμα της ανόδου ή κατά το άνοιγμα βουλωμένης τρύπας χύτευσης.)

Αντίθετα, στην σειρά Γ, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας των λεκανών μετά την αλλαγή των ανόδων. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί βάσει της αυξημένης έντασης ρεύματος που διαπερνά τις λεκάνες αυτής της σειράς, σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη αύξηση της αντίστασης (3,6  $\mu\Omega$  έναντι 2,8  $\mu\Omega$  της σειράς Β) κατά την αλλαγή μιας ανόδου.

Σε επόμενο στάδιο, επαναλήφθηκαν μετρήσεις θερμοκρασίας στη σειρά Γ πριν την αλλαγή ανόδου και μετά από αυτήν για διάστημα 7 ωρών, προκειμένου να προσδιοριστεί ο χρόνος μετά τον οποίο η λεκάνη τείνει να

επανεέλθει στην πρωτύτερή της θερμική κατάσταση (Διάγραμμα 26, πίνακας 20, παράρτημα 3 ).

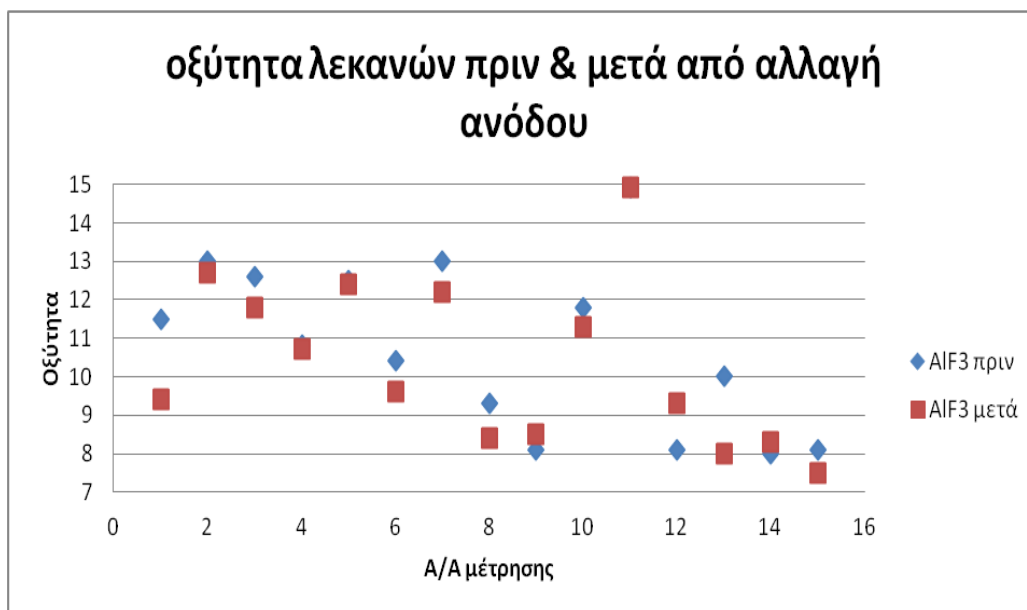


**Διάγραμμα 26.** Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου στη σειρά Γ

Αυτό που παρατηρείται από το διάγραμμα, είναι πως στην πλειοψηφία των λεκανών, η θερμική κατάσταση τους τείνει να επανέλθει στην αρχική μετά το πέρας 6 ωρών.

Όσο αφορά στην μεταβολή της οξύτητας λόγω της αλλαγής ανόδου, όπως αποτυπώνεται και στο διάγραμμα 27, παρατηρείται μείωση της περισσειας  $\text{AlF}_3$  των λεκανών κατά μέσο όρο 0,7 μονάδες.

Με χρήση του T-test, διαπιστώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση πως η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο πληθυσμών (οξύτητα πριν και μετά την μετάγγιση του λουτρού) δεν είναι στατιστικώς σημαντική και επομένως η διεργασία δεν επηρεάζει την οξύτητα.

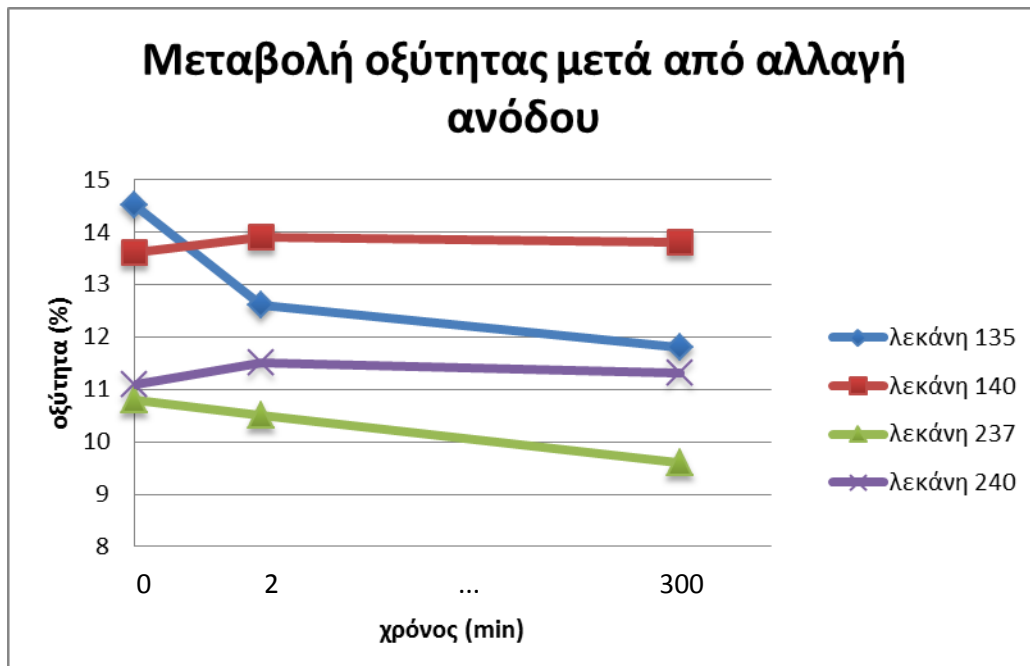


**Διάγραμμα 27.** Μεταβολή οξύτητας μετά από αλλαγή ανόδου

Να σημειωθεί πως οι μετρήσεις της οξύτητας μετά την αλλαγή ανόδου πραγματοποιήθηκαν 2-3 ώρες αφότου είχε αλλαχτεί η άνοδος, προκειμένου να επανέλθει σχετικά η ισορροπία στην λεκάνη και να γίνει εμφανής η όποια μεταβολή. Επιπλέον, οι λεκάνες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις θερμοκρασίας είναι διαφορετικές από εκείνες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανάλυση λουτρού.

#### 6.4.3.1 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΛΛΑΓΗ ΑΝΟΔΟΥ ΜΕ ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΔΟΣΕΩΝ $AlF_3$

Και στην διεργασία της αλλαγής ανόδου, επαναλήφθηκαν δειγματοληψίες λουτρού πριν την αλλαγή μιας ανόδου, αμέσως μετά και μετά το πέρας 5 ωρών, έχοντας θέσει τη λεκάνη σε απαγόρευση δόσεων φθορίου. Τα αποτελέσματα της δοκιμής αποτυπώνονται στο διάγραμμα 28 (Πίνακας 22, Παράρτημα 3)



**Διάγραμμα 28.** Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου με απαγόρευση φθορίου

Στο διάγραμμα δεν εμφανίζεται συγκεκριμένη τάση, αφού κάποιες λεκάνες αυξάνουν και κάποιες μειώνουν την οξύτητα τους.

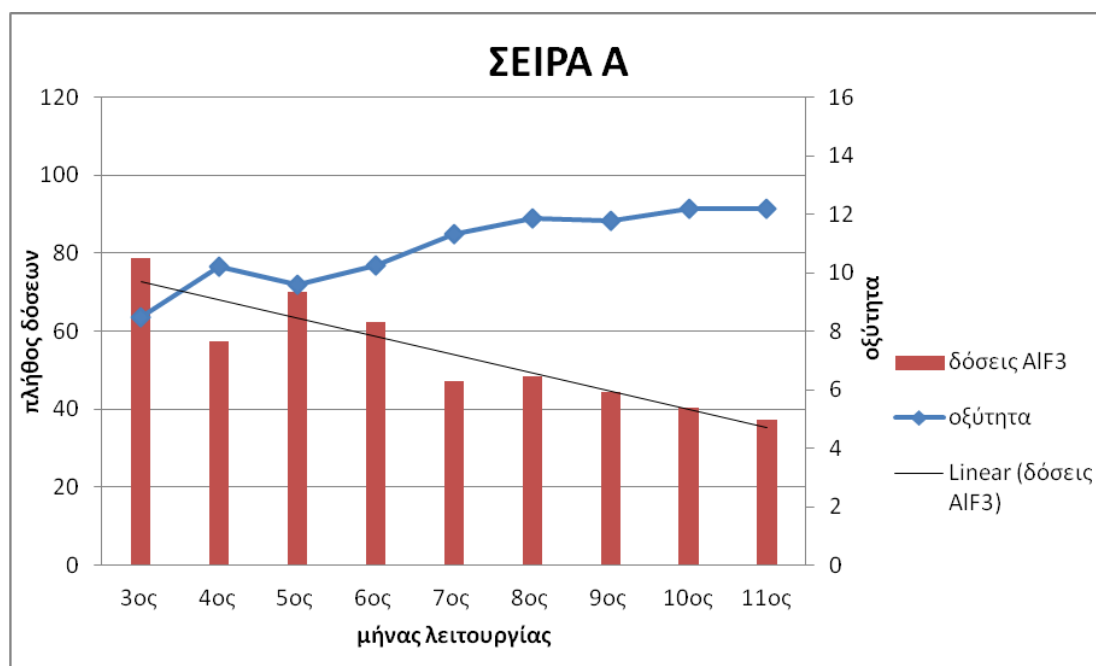
## 6.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΕΚΑΝΩΝ

Για την μελέτη αυτή, έγινε χρήση του προγράμματος ASSP από το οποίο βρέθηκαν όλες οι λεκάνες οι οποίες είχαν ξεκινήσει από 01/01/2013 έως 31/12/2013. Έπειτα, κάθε λεκάνη μελετήθηκε ξεχωριστά, εξάγοντας δεδομένα από το πρόγραμμα AL2000. Βάσει της ταυτότητας της λεκάνης και της ημερομηνίας έναρξής της, αντλήθηκαν πληροφορίες σχετικές με την ηλικία της λεκάνης, την οξύτητα καθώς και το πλήθος δόσεων φθοριούχου αργιλίου βάσει εβδομαδιαίων μετρήσεων.

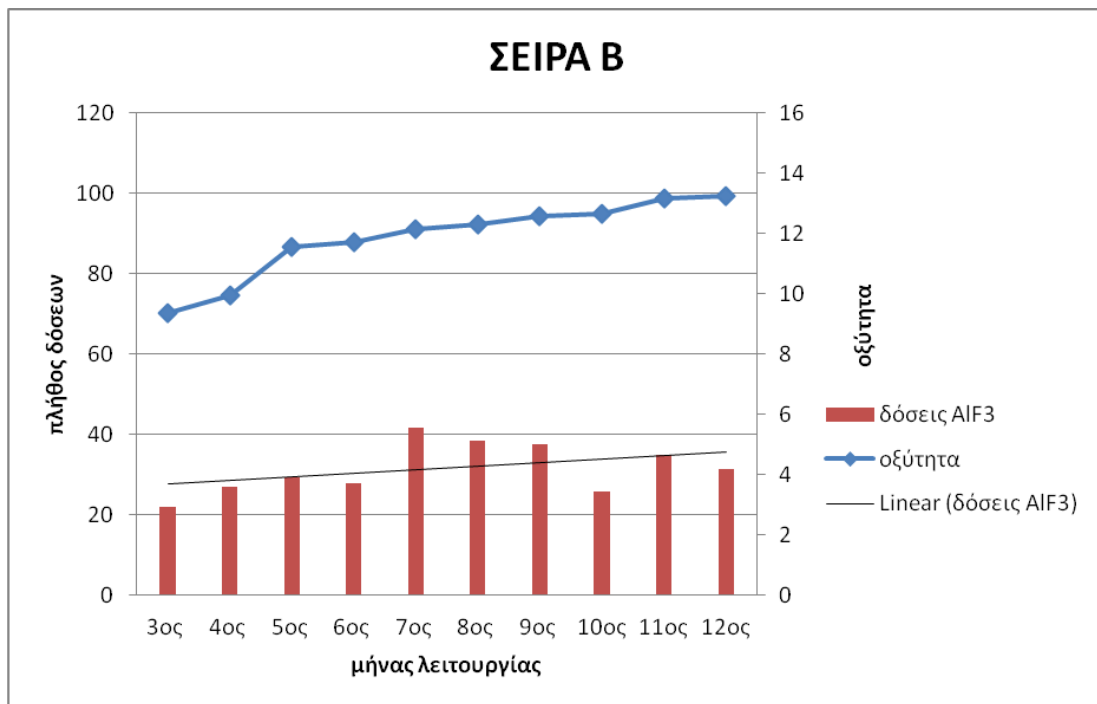
Να σημειωθεί ότι ξεκίνημα νέας λεκάνης θεωρείται το ξεκίνημα μετά από πλήρη ανακατασκευή, οπότε η ηλικία της λεκάνης αρχίζει να μετράται από το μηδέν. Σε περίπτωση σταματήματος λεκάνης για επισκευή, η διάρκεια ζωής της συνεχίζει να μετράται από την ηλικία που είχε πριν το σταμάτημα. Συνεπώς, είναι δυνατό όπως θα διαπιστωθεί και στη συνέχεια, να υπάρξουν

λεκάνες μεγαλύτερης ηλικίας από 30 μηνών οι οποίες έχουν ξεκινήσει εντός του 2013. Ομαδοποιώντας τα δεδομένα και μετά από επεξεργασία τους, δημιουργήθηκαν οι πίνακες 23, 24, 25 (Παράρτημα 3) οι οποίοι παρουσιάζουν για κάθε σειρά ηλεκτρόλυσης την μεταβολή της οξύτητας αλλά και του πλήθους δόσεων φθοριούχου αργιλίου με την πάροδο του χρόνου

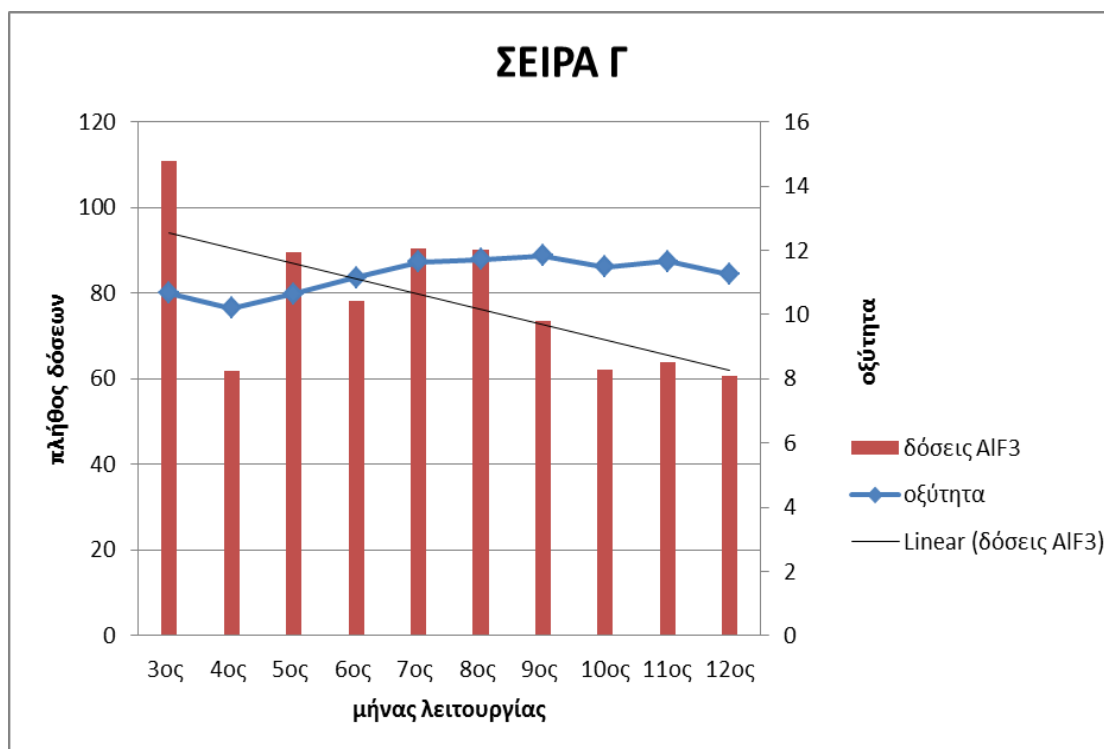
Σε πρώτο στάδιο εξετάστηκε η πορεία της οξύτητας και των αντίστοιχων δόσεων φθοριούχου αργιλίου, συναρτήσε των πρώτων 12 μηνών λειτουργίας των λεκανών (Διάγραμμα 29, 30, 31).



**Διάγραμμα 29.** Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Α



**Διάγραμμα 30.** Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Β



**Διάγραμμα 31.** Τιμές οξύτητας και πλήθους δόσεων ανά μήνα- Σειρά Γ

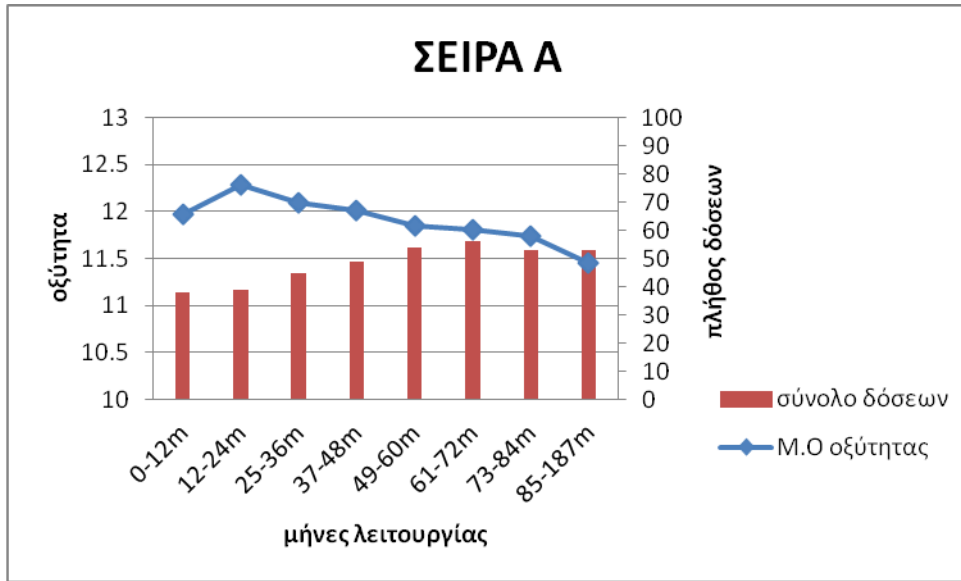
Πρέπει να σημειωθεί ότι από τα διαγράμματα αφαιρέθηκαν οι δύο πρώτοι μήνες λειτουργίας και τούτο διότι επιδιώκοντας χαμηλή οξύτητα το χρονικό διάστημα αυτό, οι μετρήσεις δεν είναι αντιπροσωπευτικές της γενικότερης εικόνας των λεκανών.

Αυτό που παρατηρούμε στα διαγράμματα είναι πως όμοια τάση παρουσιάζουν οι σειρές Α και Γ, όπου με την πάροδο των μηνών, αυξάνεται η οξύτητα ενώ παράλληλα μειώνονται οι δόσεις που πέφτουν, όπως θα αναμενόταν, καθώς η οξύτητα φτάνει στα επιθυμητά επίπεδα.

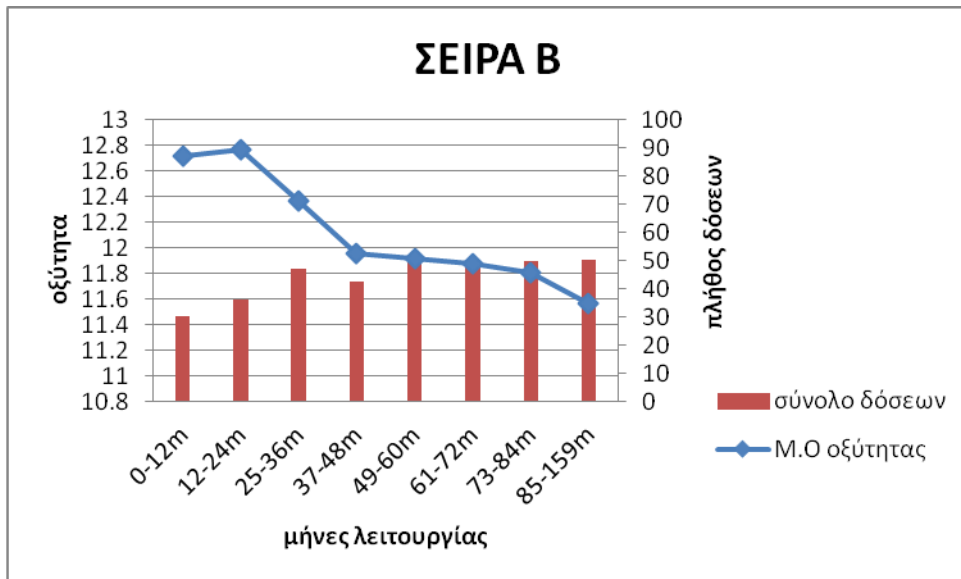
Διαφορετικά ωστόσο κινήθηκε η σειρά Β, η οποία έτεινε ελαφρώς να αυξάνει τις δόσεις φθοριούχου αργιλίου με την πάροδο του χρόνου. Η «παράδοξη» αυτή όμως αύξηση, αποτυπώθηκε και στην οξύτητα της σειράς, η οποία όπως φαίνεται κινήθηκε επίσης ανοδικά και περίξ του 13%, ξεφεύγοντας ελαφρώς από τον στόχο.

Επιπλέον, η σειρά Β φάνηκε να ακολουθεί διαφορετική πορεία και όσο αφορά στο πλήθος των δόσεων, αφού φαίνεται πως στις άλλες σειρές οι δόσεις φθοριούχου αργιλίου είναι έως και υπερδιπλάσιες. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην καλύτερη σταθερότητα που είχε η σειρά στο κομμάτι της οξύτητας και επομένως δεν υπήρχε ανάγκη για προσθήκη πολλών δόσεων προκειμένου να φτάσει στο επίπεδο στόχου της.

Σε επόμενο στάδιο μελετήθηκε η εικόνα της οξύτητας των λεκανών και των δόσεων  $AlF_3$  ανά χρόνο λειτουργίας (Διαγράμματα 32, 33, 34, πίνακες 26, 27, 28, παράρτημα 3).

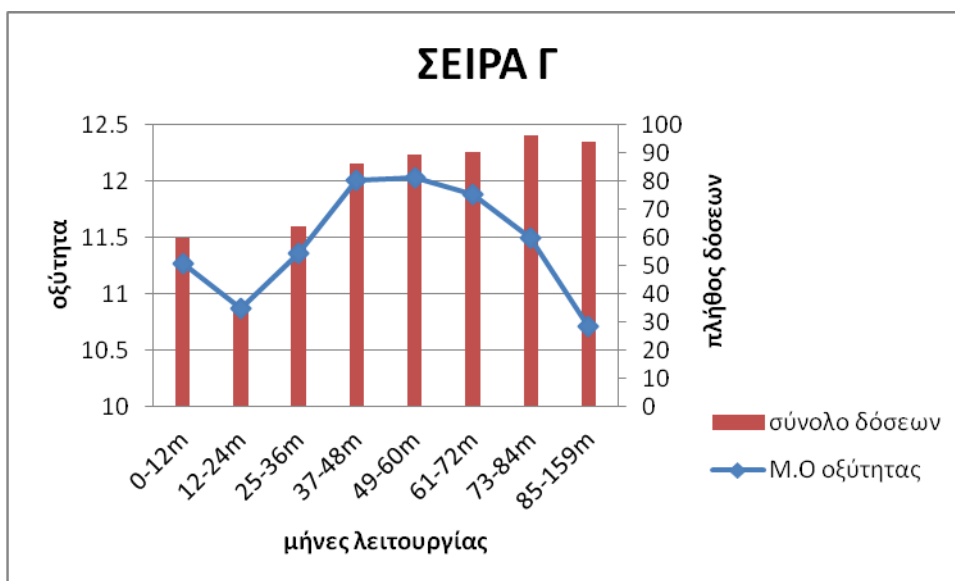


**Διάγραμμα 32.** Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού συνολικών δόσεων σειράς Α



**Διάγραμμα 33.** Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού αυτόματων δόσεων σειράς Β





**Διάγραμμα 34.** Ετήσια μεταβολή οξύτητας και αριθμού συνολικών δόσεων σειράς Γ

Αυτό που παρατηρείται και στα τρία διαγράμματα είναι πως με την πάροδο του χρόνου χρειάζεται να προσθέτονται περισσότερες δόσεις από ότι τον πρώτο χρόνο λειτουργίας τους, προκειμένου η οξύτητα να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα.

Επαγωγικά, εξάγεται το συμπέρασμα, πως οι καινούριες λεκάνες, ανταποκρίνονται καλύτερα στις προσθήκες δόσεων φθοριούχου αργιλίου αυξάνοντας την οξύτητα τους. Εν αντιθέσει, οι «γερασμένες» λεκάνες χρειάζονται περισσότερες δόσεις για να φτάσουν στα ίδια ή ακόμη και σε χαμηλότερα επίπεδα οξύτητας.

Από τα παραπάνω γεννάται η ανάγκη για πραγματοποίηση ελέγχου στο ισοζύγιο  $AlF_3$  προκειμένου να διαπιστωθεί εάν με την πάροδο του χρόνου φτάνει λιγότερο φθοριούχο αργίλιο στη λεκάνη από την είσοδο, ή χάνεται περισσότερο  $AlF_3$  κατά την έξοδο.

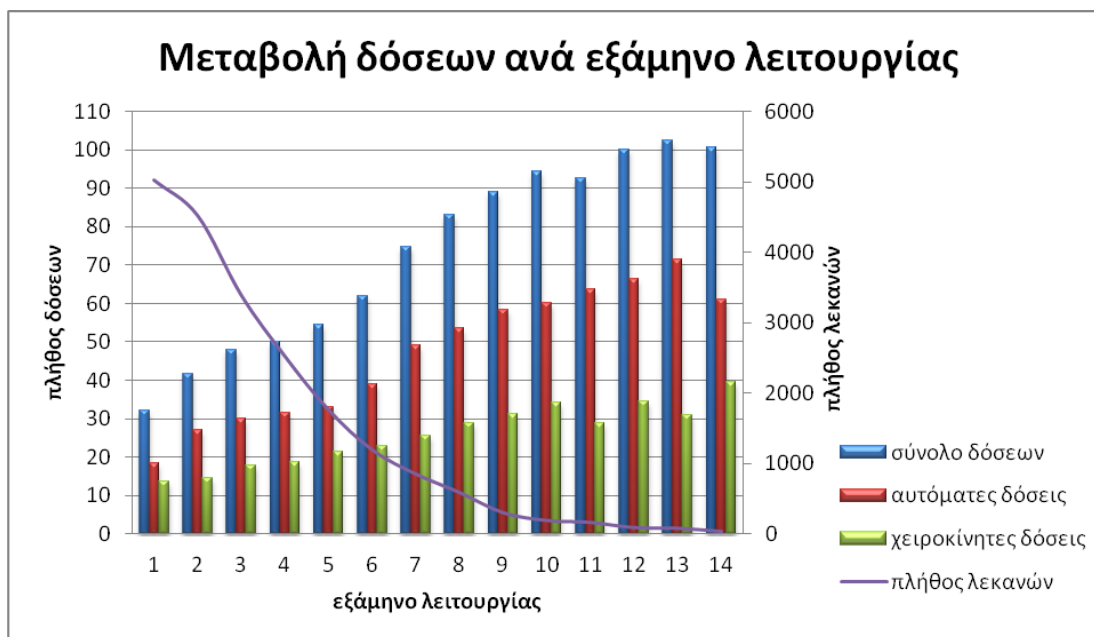
Καμία από τις εισόδους φθοριούχου αργιλίου δεν φαίνεται να μεταβάλλεται ή να δυσλειτουργεί με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα κατά την έξοδο υπάρχει περίπτωση αυξημένης εξάτμισης φθοριανθρακούχων αερίων λόγω

κακής λειτουργίας της λεκάνης, αυξημένος εμποτισμός του μπρασκάζ, ή αύξηση της θερμοκρασίας της λεκάνης.

Αναλύοντας παραπάνω την παράμετρο της θερμοκρασίας, γνωρίζουμε ότι μια καινούρια λεκάνη έχει μεγαλύτερη απόδοση οπότε μεγάλο μέρος της ενέργειας που διοχετεύεται σε αυτήν, καταναλώνεται για παραγωγή αλουμινίου. Αντίθετα, μια λεκάνη μεγαλύτερης ηλικίας δεν αποδίδει τα μέγιστα, δηλαδή η ενέργεια που εισάγεται στο σύστημα μερικώς καταναλώνεται στην παραγωγή αλουμινίου, ενώ η υπόλοιπη διαφεύγει από αυτό υπό μορφή θερμότητας, αυξάνοντας έτσι την θερμοκρασία της λεκάνης. Προς μείωση της θερμοκρασίας προσθέτονται δόσεις φθοριούχου αργιλίου, οπότε κι έχουμε μεγαλύτερη κατανάλωση του.

Τέλος, μελετήθηκαν μεμονωμένα οι λεκάνες της σειράς Γ και για λόγους ευκολίας παραγωγής, εξετάστηκε ο μέσος όρος του πλήθους των δόσεων (χειροκίνητων, αυτόματων , συνολικών) που προσθέτονταν ανά εβδομάδα, για χρονικό διάστημα 6 μηνών (διάγραμμα 35).

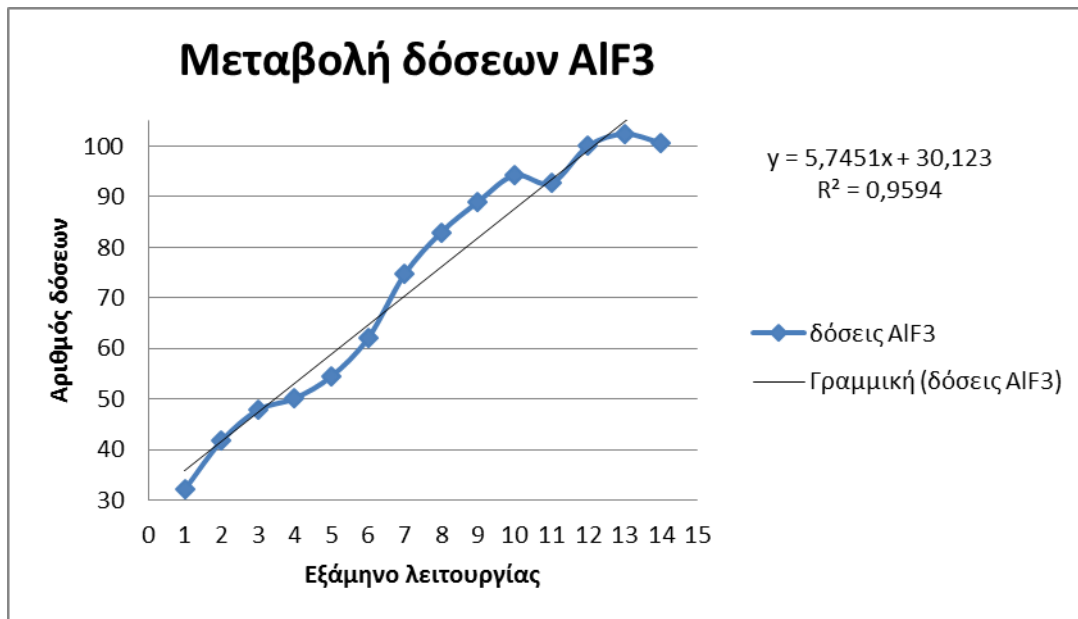
Σκοπός αυτής της μελέτης, ήταν να διαπιστωθεί όχι μόνο η πορεία των συνολικών δόσεων όπως προηγουμένως, αλλά και η συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα σε αυτές, τις αυτόματες και τις χειροκίνητες δόσεις, με στόχο την ελαχιστοποίηση των χειροκίνητων.



**Διάγραμμα 35.** Μεταβολή δόσεων  $\text{AlF}_3$  ανά εξάμηνο λειτουργίας των λεκανών.

Από το διάγραμμα παρατηρείται πως όσο αυξάνονται τα εξάμηνα, τόσο λιγότερες είναι οι λεκάνες από τις οποίες λαμβάνονται μετρήσεις. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αφενός επειδή οι λεκάνες έχουν ένα προσδόκιμο ζωής περίπου στους 100μήνες, επομένως είναι μικρότερος ο πληθυσμός τόσο των λεκανών που καταφέρνει να φτάσει σε αυτήν την ηλικία, όσο και των λεκανών που την ξεπερνά. Αφετέρου εξήγηση δίνεται και λόγω των αρκετών νέων ξεκινήματων της σειράς Γ μέσα στο 2013, όπου όπως είναι λογικό οι λεκάνες σε αυτή την περίπτωση φτάνουν το πολύ μέχρι και 24 μηνών.

Επίσης, αυτό που αποτυπώνεται για την μεταβολή των δόσεων ανά εξάμηνο, ακολουθεί την πορεία της μεταβολής των δόσεων ανά χρόνο, η οποία αποτυπώθηκε στα διαγράμματα 32, 33, 34 δηλαδή οι δόσεις (τόσο οι αυτόματες όσο και οι χειροκίνητες και επαγωγικά το σύνολό τους) αυξάνονται όσο αυξάνεται η ηλικία των λεκανών, και μάλιστα με γραμμικό τρόπο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 36.



**Διάγραμμα 36.** Μεταβολή συνόλου δόσεων ανά εξάμηνο λειτουργίας

## 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Το συμπέρασμα το οποίο μπορεί να εξαχθεί από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν όσο αφορά στη μετάγγιση λουτρού, είναι πως αν και για ποσότητες λουτρού 300- 400 κιλά η μεταβολή της οξύτητας στις λεκάνες δεν είναι μεγάλη, επαληθεύεται από το θεωρητικό μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε. Έτσι, καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη, με σημαντική ακρίβεια, της νέας σύστασης του λουτρού και η διόρθωσή του, εάν αυτό είναι απαραίτητο, μέσω προσθήκης ή απαγόρευσης δόσεων φθοριούχου αργιλίου.

Όσο αφορά στη χύτευση του μετάλλου, αυτό που παρατηρήθηκε είναι πως μολονότι η διεργασία δεν επηρεάζει άμεσα την οξύτητα, προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην θερμοκρασία της λεκάνης. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα του μετάλλου που χυτεύεται (1,5 τόνος), δημιουργεί προσωρινή αύξηση στη θερμοκρασία, η οποία όμως τείνει να αποσβεσθεί μετά το πέρας 4 ωρών. Δεδομένης της άμεσης σύνδεσης της θερμοκρασίας και των προσθηκών φθοριούχου αργιλίου, όπως αυτή αποτυπώθηκε στις κλίμακες ρύθμισης (βλ. πίνακας 7, ενότητα 2.3.6.2), προτείνεται η απαγόρευση των μετρήσεων θερμοκρασίας από τους ελεγκτές για χρονικό διάστημα έως και 4 ώρες μετά τη χύτευση, και τούτο διότι οι λαμβανόμενες θερμοκρασίες δεν θα ανταποκρίνονται στην χημική σύσταση του λουτρού, αλλά στη θερμική μεταβολή που προκλήθηκε λόγω της διεργασίας. Επιπλέον, προτείνεται τακτικότερη χύτευση (ανά 24ωρο αντί 48ωρο), ούτως ώστε η ποσότητα του μετάλλου που χυτεύεται να μειωθεί σημαντικά, διαταράσσοντας έτσι λιγότερο την θερμική ισορροπία της λεκάνης.

Σχετικά με τις επιδράσεις της αλλαγής ανόδου στην οξύτητα και τη θερμοκρασία της λεκάνης, αυτό που διαπιστώθηκε ήταν ότι παρατηρείται μείωση πτωτική τάση στην οξύτητα των λεκανών, ωστόσο μπορεί να αιτιολογηθεί από διεργασίες που πραγματοποιούνται παράλληλα κατά την αλλαγή ανόδου (προσθήκη αλουμίνιας στο λουτρό με συνέπεια την αραίωση του σε φθοριούχο αργίλιο). Επιπλέον, κατά τον έλεγχο του μετρικού συστήματος, παρουσιάστηκαν αποκλίσεις τέτοιου μεγέθους στην οξύτητα των λεκανών οπότε και μπορούν να θεωρηθούν στατιστικώς μη σημαντικές.

Όσο αφορά στην επίδραση της διεργασίας αυτής στην θερμοκρασία των λεκανών, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας στην σειρά Γ, ενώ αντίθετα, μείωσή της στη σειρά Β, η οποία ωστόσο τείνει να αποκατασταθεί μετά το πέρας 6 ωρών.

Δεδομένης της αύξησης θερμοκρασίας στη σειρά Γ, προτείνεται να μειωθεί η αύξηση της αντίστασης κατά την αλλαγή ανόδου, προς εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, όπως και στη διεργασία της χύτευσης προτείνεται η απαγόρευση των μετρήσεων θερμοκρασίας από τους ελεγκτές για χρονικό διάστημα 6 ωρών μετά την αλλαγή ανόδου. Εναλλακτικά, δεδομένης της αλλαγής μίας ανόδου ανά 30 περίπου ημέρες, και του συνόλου των ανόδων (12 για την σειρά Β, 16 για τη σειρά Γ), είναι δυνατόν να λαμβάνονται μετρήσεις θερμοκρασίας κατά τις ημέρες που δεν έχει πραγματοποιηθεί κάποια αλλαγή ανόδου.

Επιπροσθέτως, συνίσταται η τροποποίηση των κλιμάκων ρύθμισης τροφοδοσίας των λεκανών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Δεδομένων των 4 μονάδων απόκλισης του οργάνου, η αλλαγή της τροφοδοσίας ανά 2 μονάδες θεωρείται ακατάλληλη και προτείνονται ως ελάχιστη θερμοκρασία αλλαγής κλίμακας οι 4 μονάδες.

Όσο αφορά στην ρύθμιση της τροφοδοσίας των λεκανών συναρτήσει της ηλικίας, αυτό το οποίο διαπιστώθηκε ήταν πως με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται το σύνολο των δόσεων που απαιτούνται προκειμένου η λεκάνη να φτάσει σε επιθυμητά επίπεδα οξύτητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από την αύξηση της θερμοκρασίας της λεκάνης με την πάροδο των χρόνων και επομένως την αυξημένη ανάγκη της για δόσεις φθοριούχου αργιλίου προκειμένου να επανέλθει σε φυσιολογικά επίπεδα. Ωστόσο παρατηρώντας την μεταβολή όχι μόνο των συνολικών δόσεων αλλά και την συσχέτισή τους με τις αυτόματες και τις χειροκίνητες, διαπιστώθηκε πως τόσο οι αυτόματες όσο και οι χειροκίνητες δόσεις τείνουν να αυξάνονται κατά αντιστοιχία.

Η αύξηση των πρώτων δε συνιστά πρόβλημα, σε αντίθεση με τις χειροκίνητες οι οποίες καταδεικνύουν τον ελλιπή υπολογισμό των αυτόματων.

Για την μείωση των χειροκίνητων δόσεων, προτείνεται η προσθήκη συντελεστή (πίνακας 8) στην τιμή του TEST, ο οποίος λαμβάνοντας υπόψη το εξάμηνο λειτουργίας της λεκάνης, θα διαμορφώνει κατάλληλα τον αριθμό δόσεων φθοριούχου αργιλίου.

**Πίνακας 8.** Συντελεστής δόσεων ανά εξάμηνο λειτουργίας των λεκανών

ΕΞΑΜΗΝΟ	TOTAL	AUTO	MANUAL	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ =TOTAL/AUTO
1	32	18	14	1,7
2	42	27	15	1,5
3	48	30	18	1,6
4	50	31	19	1,6
5	54	33	21	1,6
6	62	39	23	1,6
7	75	49	26	1,5
8	83	54	29	1,5
9	89	58	31	1,5
10	94	60	34	1,6
11	93	64	29	1,5
12	100	66	34	1,5
13	102	71	31	1,4
14	101	61	40	1,7
15	127	62	65	2,1
				1,6

Λόγω της μικρής απόκλισης των συντελεστών για τα διάφορα εξάμηνα, μπορεί να προστεθεί κοινός συντελεστής 1,6 στον υπολογισμό των δόσεων του TEST.

Εναλλακτικά, όντας περισσότερο συντηρητικοί ως προς την αξιοπιστία του TEST, οι παραπάνω δόσεις μπορούν να προστίθενται στο σύστημα μέσω της χειροκίνητης τροφοδοσίας.

Λόγω της γραμμικότητας που εμφανίζεται ανάμεσα στο σύνολο των δόσεων και την ηλικία των λεκανών όπως αυτή αποτυπώθηκε στο διάγραμμα 36, προσδιορίστηκε ο αριθμός των επιπλέον δόσεων που απαιτεί κάθε εξάμηνο λειτουργίας, υπολογίζοντας τον συντελεστή κλίσης της ευθείας του διαγράμματος και πολλαπλασιάζοντάς τον με την ηλικία της λεκάνης. Οι δόσεις αυτές θα προστίθενται σε εβδομαδιαία βάση και θα κατανέμονται ισόποσα τόσο στις χειροκίνητες δόσεις που υπολογίζονται βάσει των τιμών οξύτητας όσο και στις χειροκίνητες δόσεις που υπολογίζονται βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας. Η διαδικασία υπολογισμού τους παρουσιάζεται στον πίνακα 29 του παραρτήματος 3.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δόσεις που πρέπει να προστεθούν ανά εξάμηνο λειτουργίας των λεκανών.

**Πίνακας 9.** Επιπλέον δόσεις ανά εξάμηνο λειτουργίας

1ο	24
2ο	48
3ο	72
4ο	96
5ο	120
6ο	144
7ο	168
8ο	192
9ο	216
10ο	240
11ο	264
12ο	288
13ο	312
14ο	336
15ο	360

## 8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Grjotheim K. & Welch B.J. , (1980), *Aluminium Smelter Technology*
2. Rolin M., (1981), *L' electrolyse d' aluminium (Le procede Hall- Heroult)*
3. Centre de la saliniere, *Aluminium Theorique*
4. Gusberti V., Severo D.S., Welch B.J., κ.α, *Modelling the aluminium smelting cell mass and energy balance- A tool based on the 1<sup>st</sup> law of thermodynamics*
5. Dupuis M., GéniSim Inc. *Excess  $AlF_3$  concentration in bath control logic*
6. Kolas S. & Store T.,(2009), *Bath temperature and  $AlF_3$  control of an aluminium electrolysis cell*
7. Huang Y., Qu X., Zhou J., (2008), *Coupled heat/mass-balance model for analyzing correlation between excess  $AlF_3$  concentration and aluminum electrolyte temperature*
8. Στεφανίδης Δ. & Μωκός Δ., (1997), *Ορισμοί και μεγάλες ισορροπίες*
9. Statistical Significance (T-Test)
10. <http://www.alhellas.gr>
11. <http://www.atem-oe.gr/alouminio-plirofories/idiotites-alouminiou/idiotites-paragogi-alouminiou.html>
12. <http://docs.statwing.com/examples-and-definitions/t-test/statistical-significance>



# Παράρτημα 1

## 1.1 Τρόποι εργασίας ηλεκτρόλυσης

### 1.1.1 Μέτρηση θερμοκρασίας

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας λουτρού μίας λεκάνης, ανοίγεται το πορτάκι του σκέπαστρου και το θερμοστοιχείο εισάγεται εντός του λουτρού από την τρύπα χύτευσης σε βάθος 4-5cm. Εάν αυτή είναι κλειστή, ανοίγεται με μπαγκέτα (μεταλλικό εργαλείο σχήματος ράβδου που χρησιμεύει για την μέτρηση του ύψους μετάλλου) ή με το διατρητικό στέλεχος της γερανογέφυρας. Η μέτρηση θεωρείται πως ολοκληρώθηκε όταν η τιμή του οργάνου θερμοκρασίας σταθεροποιηθεί στην οθόνη του.

### 1.1.2 Δειγματοληψία λουτρού

Η δειγματοληψία λουτρού γίνεται από την τρύπα χύτευσης της λεκάνης, ανοίγοντας το πορτάκι του σκέπαστρου, βυθίζεται στο λουτρό μια σιδερένια ράβδος (μπαγκέτα) για ελάχιστα δευτερόλεπτα αφού προηγουμένως γίνει προθέρμανσή της πάνω από την ανοικτή τρύπα χύτευσης. Βγάζοντας την ράβδο από το λουτρό υπάρχει επάνω της ποσότητα λουτρού η οποία στερεοποιείται αμέσως και αποτελεί το δείγμα.

Πιο συγκεκριμένα, καταρχάς ο δειγματολήπτης τοποθετεί ένα αλουμινένιο κύπελλο κάτω από την χοάνη του καροτσιού δειγματοληψίας, αφού πρωτίστως το έχει καθαρίσει από τυχών υπολείμματα λουτρού προηγούμενης μέτρησης ή αλουμίνιας. Το κυπελλάκι αυτό φέρει πάνω του τον αριθμό της λεκάνης από την οποία παίρνεται δείγμα. Στη συνέχεια, ο δειγματολήπτης παίρνει την μπαγκέτα δειγματοληψίας και αφού επίσης την καθαρίσει από υπολείμματα λουτρού ή αλουμίνιας, την προθερμαίνει –εάν αυτή χρησιμοποιείται πρώτη φορά- προς αποφυγήν εκτινάξεων καυτού μετάλλου λόγω ενδεχόμενης υγρασίας του οργάνου.

Έπειτα, η μπαγκέτα βυθίζεται πλάγια μέσα στο λουτρό περίπου 10-15 εκατ. σε σημείο ώστε να μην έρθει καθόλου σε επαφή με το μέταλλο. Αμέσως μετά η μπαγκέτα εξέρχεται του λουτρού και αυτό στερεοποιείται στιγμιαία.

Σε επόμενο στάδιο η μπαγκέτα τινάζεται μέσα στη χοάνη του καροτσιού δειγματοληψίας. Μέσω αυτής το στερεοποιημένο λουτρό (δείγμα) πηγαίνει στο κυπελλάκι που βρίσκεται στη βάση, ακριβώς κάτω από το χωνί.

Στην περίπτωση που η τρύπα χύτευσης είναι κλειστή, ανοίγεται με γερανογέφυρα. Μετά το άνοιγμα της τρύπας, πρέπει να μεσολαβήσει ένα διάστημα 5-10 λεπτών, ώστε να διαλυθεί μέσα στο λουτρό η ποσότητα αλουμίνιας που έπεσε κατά το άνοιγμά της.

### 1.1.3 Μέτρηση ύψους λουτρού

Ο ελεγκτής παίρνει τη ράβδο που πρόκειται να χρησιμοποιήσει, την καθαρίζει από τυχών κρούστες που είναι προσκολλημένες σε αυτήν, κτυπώντας την προσεκτικά στη γωνία του σκεπάστρου ή στο δάπεδο. Έπειτα, η ράβδος προθερμαίνεται επαρκώς (περίπου 10sec) στη ζεστή αλουμίνα ή στην φλόγα της τρύπας χύτευσης της λεκάνης για να φύγει τυχών υγρασία που είναι εγκλωβισμένη στη ράβδο. Η ράβδος βυθίζεται μέσα στην τρύπα χύτευσης, μέχρι να ακουμπήσει στον πυθμένα και διατηρείται εκεί για περίπου 10 δευτερόλεπτα. Κατόπιν εξέρχεται και με μέτρο μετράται το ύψος από το διαχωριστικό σημείο του λουτρού και του μετάλλου έως το επάνω μέρος του λουτρού.

## Παράρτημα 2

### 2.1 Έλεγχος μετρικού συστήματος

Πίνακας 10. Διαδοχικές μετρήσεις θερμοκρασίας

A/A ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Ελεγκτής1	Ελεγκτής2	Ελεγκτής3	Ελεγκτής4
1	925	924	920	923
2	925	923	926	926
3	925	923	923	920
4	925	923 <sup>1</sup>	924	922
5	925	912/913/920 <sup>2</sup>	925	923
6	925	920	925	922
7	926	921	924	924
8	925	919	924	922
9	925	922	921	922
10	925	925	924	920
11	925	920	923	923

<sup>1</sup> Βλάβη θερμομέτρου και αντικατάστασή του

<sup>2</sup> Η πρώτη μέτρηση πραγματοποιήθηκε με νέο θερμομέτρο και χρησιμοποιημένο ιχνοστοιχείο. Λόγω της ασυνήθιστα χαμηλής θερμοκρασίας έγινε αντικατάσταση του ιχνοστοιχείου από καινούριο. Η μέτρηση (2<sup>η</sup> τιμή) παρέμενε χαμηλή οπότε επισκευάστηκε το αρχικά χρησιμοποιούμενο θερμομέτρο και συνεχίστηκε η μέτρηση της θερμοκρασίας (3<sup>η</sup> τιμή)

12	925	921	922	921
13	925	923	921	922
14	926	923	922	923

#### Διευκρινήσεις

- Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο όργανο
- Το θερμοστοιχείο του οργάνου ήταν καινούριο
- Οι ελεγκτές 1,2,4 στρογγυλοποιούν τις τιμές των μετρήσεων βάση του πρώτου δεκαδικού. Ο ελεγκτής 3 παραλείπει πλήρως τα δεκαδικά ψηφία χωρίς να κάνει κάποια στρογγυλοποίηση
- Ο ελεγκτής 1 λαμβάνει υπόψην το βερέν (εάν αυτό ακουστεί κατά τη διάρκεια της μέτρησης) και την επαναλαμβάνει.

#### Πίνακας 11. Διαδοχικές δειγματοληψίες λουτρού

A/A	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΗΣ_1	A/A	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΗΣ_2
1	13,5	11	14
2	13,4	12	13,8
3	14,2	13	13,6
4	13,6	14	13,6
5	14	15	13,6
6		16	13,9
7	13,9	17	13,6
8	14,2	18	14
9	13,3	19	13,9
10	13,3	20	13,6
M.O	13,71	M.O	13,74
T.A μετρήσεων	0,36893239	T.A	0,18104634
T.A ελεγκτών	0,02357023		

## Παράρτημα 3

**Πίνακας 12.** Μεταβολή οξύτητας κατά τη μετάγγιση λουτρού

Λεκάνη 1	κιλά μετάγγισης	Οξύτητα 1	Λεκάνη 2	Οξύτητα 2 πριν	Οξύτητα 2 μετά	$\Delta\text{AlF}_3$	Θεωρητική Οξύτητα μετά	Διαφορά από Θεωρ. Οξύτητα
150	300	7,4	151	11,6	11,3	-0,3	11,3	-0,0
153	400	9,1	165	12,5	12	-0,5	12,2	-0,2
249	300	7,6	265	9,3	8,7	-0,6	9,2	-0,5
256	300	10,6	158	12,6	12,1	-0,5	12,4	-0,3
257	300	10,6	162	7,9	7,5	-0,4	8,0	-0,5

Η θεωρητική οξύτητα υπολογίστηκε με τη βοήθεια των στοιχείων του πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 13.** Υπολογισμός θεωρητικής οξύτητας λουτρού

λεκάνη	$\rho$ λουτρού (kg/m <sup>3</sup> )	V λουτρού	BL(cm)	$\ell$ λεκάνης (m)	d λεκάνης (m)	m λουτρού (kg)
151	2200	2,3517	13	6,7	2,7	5173,74
165		1,9899	11			4377,78
265		3,0753	17			6765,66
158		2,5326	14			5571,72
162		2,8944	16			6367,68

Όπου  $\rho$  = η πυκνότητα του λουτρού (kg/m<sup>3</sup>)

V = ο όγκος του λουτρού (m<sup>3</sup>)

BL = το ύψος λουτρού (cm)

$\ell$  = το μήκος της λεκάνης (m)

d = το πλάτος της λεκάνης (m)

m = η μάζα του λουτρού (Kg) (υπολογισμένη συναρτήσει των διαστάσεων της λεκάνης και του ύψους λουτρού)

**Πίνακας 14.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την χύτευση

ΛΕΚΑΝΗ	Πριν	925
462	Τμετά1	935
	Τμετά2	939
	Τμετά3	933
	Τμετά4	935
	Τμετά5	938
	Τμετά6	937
ΛΕΚΑΝΗ	Πριν	923
463	Τμετά1	928
	Τμετά2	919
	Τμετά3	920
	Τμετά4	923
	Τμετά5	920

ΛΕΚΑΝΗ	Πριν	926
464	Τμετά1	941
	Τμετά2	934
	Τμετά3	935
	Τμετά4	939
	Τμετά5	944
ΛΕΚΑΝΗ	Πριν	928
465	Τμετά1	936
	Τμετά2	940
	Τμετά3	943
	Τμετά4	938
	Τμετά5	946

Όπου T= η θερμοκρασία σε °C



**Πίνακας 16.** Μεταβολή οξύτητας κατά την χύτευση

λεκάνη	ALF3 πριν	ALF3 μετά	ΔALF3
459	12,4	12,6	0,2
460	11,5	12	0,5
461	11,7	11,4	-0,3
462	13,7	13,5	-0,2
463	11,3	11,7	0,4
249	9,4	9,7	0,3
250	10,5	11,4	0,9
252	8,2	8,1	-0,1
253	9,1	8,1	-1
255	7,1	7,2	0,1

**Πίνακας 17.** Μεταβολή οξύτητας κατά τη χύτευση με απαγόρευση φθορίου

ΛΕΚΑΝΗ	350	351	354
ALF3 πριν	13,1	12,9	12,1
ALF3 μετά1	12,7	13,2	11,9
ALF3 μετά2	13,2	12,7	12,7
ΔALF3 1	-0,4	0,3	-0,2
ΔALF3 2	0,1	-0,2	0,6

**Πίνακας 18.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Β)

Αρ. Ανόδου	Θερμοκρασία πριν	Θερμοκρασία μετά	ΔΤ
1	928,2	911,7	-16,5
2	932	925	-7
12	933	926	-7
7	934	939	5
1	938,9	933,5	-5,4
1	941	931	-10
8	942,1	931,6	-10,5
8	943	940	-3
5	944	933	-11
10	946	942	-4
4	947,3	934,8	-12,5
12	951,5	943,4	-8,1
2	962,7	958,3	-4,4

**Πίνακας 19.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ)

Λεκάνη	Τπριν	Τμετά	ΔΤ
436	926	934	8
441	938	941	3
443	943	953	10
337	925	931	6
443	930	927	-3
140	917	927	10
141	937	932	-5
341	909	916	7
118	929	941	12
119	934	954	20
216	917	923	6
217	932	941	9
218	929	942	13



**Πίνακας 20.** Μεταβολή θερμοκρασίας κατά την αλλαγή ανόδου (σειρά Γ) (2)

Ωρα	25/5/2015	26/5/2015	28/5/2015	1/6/2015		
	340	135	133	436	311	339
7:00	938	933	937	945	925	939
8:00	948	940	938	946	924	940
9:00	949	942	939	954	930	942
10:00	947	942	940	953	932	941
11:00	945	945	943	950	935	936
12:00	942	948	945	948	936	939
13:00	943	949	949	950	928	940
14:00	941	947	952			

**Πίνακας 21.** Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου

λεκάνη	ΑΙF3 πριν	ΑΙF3 μετά	Διαφορά
C135	11,5	9,4	-2,1
C136	13	12,7	-0,3
C142	12,6	11,8	-0,8
C143	10,8	10,7	-0,1
C235	12,5	12,4	-0,1
C236	10,4	9,6	-0,8
C242	13	12,2	-0,8

**Πίνακας 22.** Μεταβολή οξύτητας κατά την αλλαγή ανόδου με απαγόρευση φθορίου

ΛΕΚΑΝΗ	135	140	237	240
ΑΙF3 πριν	14,5	13,6	10,8	11,1
ΑΙF3 μετά1	12,6	13,9	10,5	11,5
ΑΙF3 μετά2	11,8	13,8	9,6	11,3
ΔΑΙF3 1	-1,9	0,3	-0,3	0,4
ΔΑΙF3 2	-2,7	0,2	-1,2	0,2

**Πίνακας 23.** Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Α)

ΣΕΙΡΑ Α	ΜΗΝΑΣ	ALF3	ΣΥΝΟΛΟ ΔΟΣΕΩΝ
	3ος	8,4	78
	4ος	10,1	57
	5ος	9,5	70
	6ος	10,2	62
	7ος	11,3	47
	8ος	11,8	48
	9ος	11,7	44
	10ος	12,2	40
	11ος	12,1	37
	12ος	12,0	35

**Πίνακας 24.** Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Β)

ΣΕΙΡΑ Β	ΜΗΝΑΣ	ALF3	ΣΥΝΟΛΟ ΔΟΣΕΩΝ
	3ος	9,8	22
	4ος	9,9	27
	5ος	11,5	29
	6ος	11,7	27
	7ος	12,1	41
	8ος	12,3	38
	9ος	12,5	37
	10ος	12,6	25
	11ος	13,1	35
	12ος	13,2	31

**Πίνακας 25.** Μεταβολή οξύτητας και αριθμού δόσεων τον πρώτο χρόνο λειτουργίας των λεκανών (σειρά Γ)

ΣΕΙΡΑ Γ	ΜΗΝΑΣ	ALF3	ΣΥΝΟΛΟ ΔΟΣΕΩΝ
	3ος	10,6	110
	4ος	10,1	61
	5ος	10,6	89
	6ος	11,1	78
	7ος	11,6	90
	8ος	11,7	90
	9ος	11,8	73
	10ος	11,4	62
	11ος	11,6	63
	12ος	11,2	60

**Πίνακας 26.** Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α)

μήνες	Μ.Ο οξύτητας	σύνολο δόσεων	αυτόματες	χειροκίνητες
0-12m	11,97697774	38	15	23
12-24m	12,28877877	39	24	15
25-36m	12,10017781	45	29	16
37-48m	12,00761589	49	31	18
49-60m	11,84524053	54	33	21
61-72m	11,81330769	56	34	22
73-84m	11,74452394	53	31	22
85-187m	11,44778573	53	30	23


**Πίνακας 27.** Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α)

μήνες	Μ.Ο οξύτητας	σύνολο δόσεων	αυτόματες	χειροκίνητες
0-12m	12,7	30	18	12
12-24m	12,7	36	25	11
25-36m	12,3	47	31	16
37-48m	11,9	42	27	15
49-60m	11,9	49	31	18
61-72m	11,8	49	31	18
73-84m	11,8	49	30	19
85-159m	11,5	50	31	19

**Πίνακας 28.** Μεταβολή οξύτητας και δόσεων φθοριούχου αργιλίου ανά χρόνο λειτουργίας (Σειρά Α)

μήνες	Μ.Ο οξύτητας	σύνολο δόσεων	αυτόματες	χειροκίνητες
0-12m	11,2	59,84967532	17,35979292	22,40228645
12-24m	10,8	36	18	18
25-36m	11,3	64	37	27
37-48m	12,0	86	54	33
49-60m	12,0	89	53	36
61-72m	11,8	90	55	35
73-84m	11,5	96	55	41
85-159m	10,7	94	48	46

**Πίνακας 29.** Υπολογισμός δόσεων βάσει ηλικίας λεκανών (για το 1<sup>ο</sup> εξάμηνο)

			Δόσεις που αναλογούν
πραγματικός συντελεστής	<b>8,75</b>		52,5
			
συντ. Ασφαλείας	<b>4</b>		
συντ. ασφαλείας (θερμοκρασία)	<b>2</b>		12
συντ. ασφαλείας (οξύτητα)	<b>2</b>		12
σύνολο δόσεων που θα προστεθούν			<b>24</b>

**Πίνακας 30.** Επιπλέον δόσεις ανά εξάμηνο λειτουργίας

1ο	24
2ο	48
3ο	72
4ο	96
5ο	120
6ο	144
7ο	168
8ο	192
9ο	216
10ο	240
11ο	264
12ο	288
13ο	312
14ο	336
15ο	360