



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

## «ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΕΛΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Όνομα Φοιτήτριας: Φλέσουρα Γεωργία

Επιβλέπων Καθηγητής: κος Πάνιας Δ.  
Καθηγητής ΕΜΠ

Προϊστάμενος Ηλεκτρόλυσης: κος Καρναχωρίτης Ι.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2016

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην εταιρεία «Αλουμίνιον της Ελλάδος», υπό την επίβλεψη του καθηγητή του ΕΜΠ κ.Πάνια Δημήτριου και του προϊσταμένου του τμήματος Ηλεκτρόλυσης κ.Καρναχωρίτη Ιωάννη.

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

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ.Πάνια Δημήτριο, ο οποίος με μεγάλη προθυμία εισηγήθηκε στα στελέχη της εταιρείας την πρόταση περί εκπόνησης διπλωματικής εργασίας στις εγκαταστάσεις της, δείχνοντας ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον προϊστάμενο του τμήματος Ηλεκτρόλυσης κ.Καρναχωρίτη Ιωάννη, χωρίς τη συμβολή του οποίου θα ήταν αδύνατη η επιτυχής ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας. Η καθοδήγηση, η επίβλεψη και οι συμβουλές του ήταν πραγματικά πολύτιμες για μένα. Τον ευχαριστώ θερμά.

Επίσης, ευχαριστώ τους μηχανικούς παραγωγικής διαδικασίας του τμήματος Ηλεκτρόλυσης, κα Δελήμπαση Ελένη και κ.Ζερβό Νικόλαο για την καθοριστική συμβολή τους στο σχεδιασμό, στην υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας αλλά και για το συνεχές ενδιαφέρον για την εξέλιξη αυτής.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω, στον αρχιεργοδηγό της Σειράς Β του τμήματος Ηλεκτρόλυσης, κ.Λιάπη Γεώργιο για το αμέριστο ενδιαφέρον και την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια της πραγματοποίησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ του αρχιεργοδηγούς της Ηλεκτρόλυσης, κυρίους Γεωργόπουλο Ιωάννη, Ευθυμίου Χαράλαμπο και Κατσαντώνη Πλούταρχο για την πολύτιμη συνεργασία και την ιδιαίτερη προθυμία τους να συμβάλλουν στην αντιμετώπιση όποιου προβλήματος.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης την αξιολόγηση ενός νέου οργάνου μέτρησης θερμοκρασίας και χημείας του κρυσταλλικού λουτρού των λεκανών ηλεκτρόλυσης, του FIBERLAB. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση του οργάνου FIBERLAB προς αντικατάσταση του υπάρχοντος τρόπου μέτρησης των παραμέτρων θερμικής ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων θερμοκρασίας και οξύτητας του κρυσταλλικού λουτρού με το FIBERLAB, ώστε να συγκριθεί με τον υφιστάμενο τρόπο μέτρησης θερμοκρασίας (θερμοστοιχείο) και μέτρησης οξύτητας (ανάλυση δειγμάτων λουτρού στο χημείο). Πιο συγκεκριμένα, αρχικά πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση του οργάνου FIBERLAB που στόχο είχε την προσέγγιση των μετρήσεων του FIBERLAB με τις αναλύσεις του χημείου (οι οποίες θεωρήθηκαν ως πρότυπο αναφοράς). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις θερμοκρασίας και οξύτητας με το FIBERLAB, το θερμοστοιχείο και δειγματοληψία λουτρού ώστε να εξαχθούν στατιστικά συμπεράσματα. Τέλος, ακολούθησε η ρύθμιση ενός τομέα πενήντα δύο (52) λεκανών ηλεκτρόλυσης της Σειράς Β, αποκλειστικά με το FIBERLAB. Από το στάδιο αυτό, εξήχθησαν συμπεράσματα για την ακρίβεια, την αξιοπιστία και τη δυνατότητα χρήσης του οργάνου στην παραγωγική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Ως γενικό συμπέρασμα, το FIBERLAB είναι αξιόπιστο για μετρήσεις θερμοκρασίας και δίνει τη δυνατότητα λήψης περισσότερων μετρήσεων ανά λεκάνη ανά εβδομάδα από το σημερινό σύστημα μέτρησης. Από τα παραπάνω στοιχεία στοιχειοθετήθηκε πρόταση για επέκταση της δοκιμής με ρύθμιση βάσει μετρήσεων μόνο θερμοκρασίας. Αναφορικά με τις μετρήσεις οξύτητας του οργάνου προτείνεται νέα επαφή με τον οίκο Heraeus για βελτιστοποίηση της προσαρμογής των δεδομένων.

## ABSTRACT

This bachelor's thesis is concerned to be a study on the evaluation of a new measuring instrument for the temperature and chemistry of the cryolite bath of electrolysis basins, that is called FIRELAB. The aim of this thesis is the appraisal of the FIBERLAB instrument, in order to replace the current method of measuring the thermal regulation of electrolysis basins parameters. Therefore, there was a series of temperature and acidity measurements of the cryolite bath with the FIBERLAB, to be compared with the existing way of measuring temperature (thermocouple) and acidity measurement (analysis of the bath sample to the laboratory). More specifically, the calibration of the FIBERLAB instrument initially held, which aimed to approach its measurements with the analysis that came out as results from the chemical laboratory (which was considered as a reference standard). Finally, the setting of a sector of fifty-two (52) electrolysis basins of Series B was followed, solely with the FIBERLAB. Then, parallel temperature and acidity measurements performed by using the FIBERLAB, the thermocouple and the bath sample, in order to draw statistical conclusions. From this stage, conclusions were drawn as regards not only the accuracy and the reliability, but also the ability to use the instrument in the production process of electrolysis. As a general conclusion, the FIBERLAB is reliable for temperature measurements and enables making more measurements per basin per week than the current measurement system. From the above data a proposal was composed, to extend the test by setting it based only on the temperature measurements. As far as the acidity measurements of the instrument are concerned, a new contact with the Heraeus house to optimize the data adaptation, is recommended.



# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
2. Η ΕΤΑΙΡΕΙΑ «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ» .....	14
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΔΡΟΜΗ .....	16
2.2 ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ.....	20
2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ .....	23
3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ .....	25
3.1 ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	25
3.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ.....	27
3.3 ΜΕΘΟΔΟΣ HALL-HEROULT .....	30
3.1.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	33
3.1.2 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ.....	37
3.1.3 ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΤΗ ΛΕΚΑΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	40
3.2 ΜΕΓΑΛΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ .....	42
3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	42
3.2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	45
3.2.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	45
3.2.4 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	48
3.2.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ .....	50
4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	55
4.1 ΣΗΜΕΡΙΝΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ.....	55
4.1.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	55
4.1.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ .....	59
4.1.3 ΚΛΙΜΑΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΔΟΣΕΩΝ (BAREMME) ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	63
4.1.4 ΛΟΓΟΙ ΓΙΑ ΑΝΑΓΚΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ....	66
4.2 ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ FIBERLAB .....	67
4.2.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ .....	67
4.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ALF3.....	73
4.2.3 ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	74
4.2.4 ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ-ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΤΗΡΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ FIBERLAB.....	76

5	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	78
5.1	ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ FIBERLAB(3/3/2016-21/3/2016) .....	78
5.1.1	ΈΛΕΓΧΟΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ .....	80
5.2	ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑΣ .....	83
5.2.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	84
5.2.1.2.1	ΈΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟΥ .....	87
5.2.1.2.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FIBERLAB.....	95
5.3	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ .....	99
5.4	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ.....	100
5.5	ΔΟΚΙΜΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΡΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥ 1 <sup>ΟΥ</sup> ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ Β ΜΕ ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ FIBERLAB.....	106
5.5.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΤΑΔΙΟΥ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ.....	106
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ.....	122
7	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	124
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	127
9.	Παράρτημα .....	128
9.1	ΤΡΟΠΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ .....	128
10.	Παράρτημα .....	130
10.1	ΈΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ .....	130
11.	Παράρτημα.....	132
11.1	ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΟ FIBERLAB .....	132
12.	Παράρτημα .....	138
12.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΟΚΙΜΗΣ ΑΠΟ ΤΟ T-TEST, ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	138
12.2	ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΗΣ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΘΗΚΑΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΣΕ ΘΗΚΟΓΡΑΜΜΑ.....	141

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1:Σταθμός συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας .....	14
Εικόνα 2:Λιμενικές εγκαταστάσεις .....	15
Εικόνα 3:Ίδρυση της "Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ" .....	16
Εικόνα 4:Έναρξη εργασιών του εργοστασίου .....	17
Εικόνα 5:Εξόρυξη βωξίτη από γαλαρία .....	17
Εικόνα 6:Κέντρο επεξεργασίας των αερίων .....	18
Εικόνα 7:Λειτουργία της πρώτης φιλτρόπρεσσας Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη ....	19
Εικόνα 8:Πέτρωμα Βωξίτη .....	21
Εικόνα 9:Αλουμίνα .....	21
Εικόνα 10:Κολόνες Αλουμινίου .....	22
Εικόνα 11:Σειρά Ηλεκτρόλυσης .....	25
Εικόνα 12:Πίνακας προσαρτημένος στην εσωτερική κεφαλή της λεκάνης .....	26
Εικόνα 13:Απεικόνιση Ηλεκτρολυτικού κελιού .....	27
Εικόνα 14:Υπερδομή λεκάνης .....	28
Εικόνα 15:Σειρά Δραστικότητας Στοιχείων.....	31
Εικόνα 16:Αλλαγή ανόδου .....	33
Εικόνα 17:Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού .....	37
Εικόνα 18:Βερέν τροφοδοσίας αλουμίνας.....	38
Εικόνα 19:Δοσίμετρο τροφοδοσίας αλουμίας.....	38
Εικόνα 20:Θερμοκρασιόμετρο .....	55
Εικόνα 21:Διάταξη οργάνου μέτρησης θερμοκρασίας.....	56
Εικόνα 22:Χαρακτηριστικά Θερμοκρασιόμετρου.....	57
Εικόνα 23:Χαρακτηριστικά Θερμοκρασιόμετρου.....	577
Εικόνα 24:Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού .....	60
Εικόνα 25:Δείγματα λουτρού ηλεκτρόλυσης .....	60
Εικόνα 26:Ταμπλέτες λουτρού ηλεκτρόλυσης.....	61
Εικόνα 27:Μηχάνημα XRF 5000 matic a .....	612
Εικόνα 28:Όργανο μέτρησης FIBERLAB .....	68
Εικόνα 29:Επιμέρους εξαρτήματα του οργάνου μέτρησης FIBERLAB.....	68
Εικόνα 30:Πίνακας ελέγχου του οργάνου FIBERLAB .....	69
Εικόνα 31:Θύρα υποδοχής USB και παροχής ρεύματος .....	69
Εικόνα 32:Ένδειξη οθόνης οργάνου μέτρησης FIBERLAB.....	70
Εικόνα 33:Λόγχη για τη μέτρηση της χημείας και της υπερθέρμανσης.....	71
Εικόνα 34: Λόγχη για τη μέτρηση της θερμοκρασίας .....	71
Εικόνα 35: Θερμοστοιχείο μέτρησης χημείας λουτρού και υπερθέρμανσης.....	72



Εικόνα 36: Οπτική ίνα.....	72
Εικόνα 37: Διμερές διάγραμμα φάσεων.....	73
Εικόνα 38: Σύγκριση στοιχείων οξύτητας μεταξύ των αναλύσεων του χημείου και του FIBERLAB.....	74
Εικόνα 39: Αποτελέσματα FIBERLAB για τη μέτρηση θερμοκρασίας.....	90
Εικόνα 40: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της οξύτητας πριν τη δοκιμή.....	112
Εικόνα 41: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της οξύτητας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς κατά τη δοκιμή.....	112
Εικόνα 42: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της θερμοκρασίας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς κατά τη δοκιμή.....	114
Εικόνα 43: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για το συνολικό αριθμό δόσεων του τομέα δοκιμής και του τομέα αναφοράς κατά τη δοκιμή.....	117

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1:Χρονοδιάγραμμα εργασιών ανακατασκευής λεκάνης .....	29
Διάγραμμα 2. Συσχέτιση αντίστασης λουτρού- ποσοστού αλουμίνιας .....	39
Διάγραμμα 3:Διάγραμμα Φάσεων $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ .....	46
Διάγραμμα 4:Επίδραση προσθηκών στη θερμοκρασία στερεοποίησης λουτρού.....	47
Διάγραμμα 5: Αλληλεπίδραση θερμοκρασίας και απόδοσης Faraday .....	50
Διάγραμμα 6:Σχέση οξύτητας-απόδοσης Faraday.....	52
Διάγραμμα 7:Εύρεση θερμοκρασίας λουτρού συναρτήσει της έντασης του φωτός και της κυματομορφής.....	<a href="#">67</a>
Διάγραμμα 8:Καμπύλη βαθμονόμησης FIBERLAB .....	80
Διάγραμμα 9:Απεικόνιση ζευγους μετρήσεων θερμοκρασίας-οξύτητας από το FIBERLAB.....	81
Διάγραμμα 10:Αναπαρλασταση θερμοκρασίας-οξύτητας για το FIBERLAB και για το χημείο.....	82
Διάγραμμα 11:Καμπύλη συσχέτισης ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας για το FIBERLAB.....	85
Διάγραμμα12: Καμπύλη συσχέτισης ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας για το FIBERLAB.....	85
Διάγραμμα 13:Σύγκριση μετρήσεων ελεγκτων στο XRD.....	92
Διάγραμμα14:Έλεγχος συσχετισμένου ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας.....	104
Διάγραμμα15:Πορεία της οξύτητας οριν τη δοκιμή.....	107

Διάγραμμα16:Πορεία της οξύτητας κατά τη δοκιμή.....	107
Διάγραμμα17:Πορεία της οξύτητας βάσει των μετρήσεων από το FIBERLAB σε σχέση με τον τομέα αναφοράς .....	108
Διάγραμμα18:Τυπική απόκλιση οξύτητας για τον τομέα αναφοράς και τον τομέα δοκιμής_προ δοκιμής.....	111
Διάγραμμα19:Τυπική απόκλιση οξύτητας του τομέα αναφοράς και του τομέα δοκιμής κατά τη δοκιμή.....	111
Διάγραμμα20:Τυπική απόκλιση οξύτητας του τομέα δοκιμής βάσει του FIBERLAB και του τομέα αναφοράς βάσει του χημείου.....	112
Διάγραμμα21:Πορεία θερμοκρασίας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς από τις μετρήσεις του ελεγκτή προ δοκιμής.....	114
Διάγραμμα22:Πορεία θερμοκρασίας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς από τις μετρήσεις του ελεγκτή κατά τη δοκιμή .....	114
Διάγραμμα23:Πορεία θερμοκρασίας βάσει των μετρήσεων του FIBERLAB στον τομέα δοκιμής .....	115
Διάγραμμα 24:Πορεία του TEST πριν την έναρξη της δοκιμής.....	116
Διάγραμμα 25:Πορεία του TEST κατά τη δοκιμή.....	116
Διάγραμμα 26:Συνολικές δόσεις φθοριούχου αλουμινίου πριν τη δοκιμή .....	117
Διάγραμμα 27:Συνολικές δόσεις φθοριούχου αλουμινίου κατά τη δοκιμή.....	117
Διάγραμμα 28:Πορεία της οξύτητας από τη ρύθμιση των αυτόματων δόσεων φθοριούχου αλουμινίου .....	119
Διάγραμμα 29:Πορεία της οξύτητας από τη ρύθμιση αυτόματων δόσεων φθοριούχου αλουμινίου.....	120
Διάγραμμα 30:Εξέλιξη της απόδοσης FARADAY πριν τη δοκιμή.....	121
Διάγραμμα 31:Εξέλιξη της απόδοσης FARADAY κατά τη δοκιμή .....	121

## Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1:Σύσταση Βωξίτη.....	20
Γράφημα 2: Απότομη μεταβολή οξύτητας λόγω αλλαγής ανόδου.....	109
Γράφημα 3:Μεταβολή θερμοκρασίας λόγω αλλαγής ανόδου.....	109

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1:Επίδραση προσθηκών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού..	48
Πίνακας 2:Ενδεικτικό πρόγραμμα μέτρησης θερμοκρασίας για τη Σειρά Β.....	51
Πίνακας 3:Ρύθμιση τροφοδοσίας Σειράς Β, βάσει της οξύτητας.....	63
Πίνακας 4:Ρύθμιση τροφοδοσίας οξύτητας, βάσει της θερμοκρασίας.....	64
Πίνακας 5:Έλεγχος εγκυρότητας μέτρησης οξύτητας.....	80
Πίνακας 6:Σύγκριση των αποτελεσμάτων οξύτητας που μετρά το FIBERLAB και των αντίστοιχων τιμών από το χημείο.....	81
Πίνακας 7:Πρόγραμμα Παράλληλων Μετρήσεων Ζυγής εβδομάδας.....	83
Πίνακας 8:Πρόγραμμα Παράλληλων Μετρήσεων Μονής εβδομάδας.....	83
Πίνακας 9:Έλεγχος αξιοπιστίας οξύτητας του οργάνου FIBERLAB.....	84
Πίνακας 10: Έλεγχος της τυπικής απόκλισης του ελεγκτή με χρήση του θερμοστοιχείου.....	93
Πίνακας 11: Έλεγχος της τυπικής απόκλισης του θερμοστοιχείου του ελεγκτή και αυτού της βάρδιας.....	94
Πίνακας 12:Έλεγχος επαναληψιμότητας μέτρησης θερμοκρασίας με το FIBERLAB	95
Πίνακας 13:Έλεγχος αναπαραγωγιμότητας για τη μέτρηση θερμοκρασίας με το FIBERLAB.....	96
Πίνακας 14:Επίδραση του βάθους μέτρησης για το FIBERLAB και το θερμοστοιχείο.....	97
Πίνακας 15:Σύγκριση αποτελεσμάτων θερμοκρασίας από το FIBERLAB και από το θερμοστοιχείο.....	98
Πίνακας 16:Πρόγραμμα Δοκιμής θερμικής ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης με το FIBERLAB.....	101
Πίνακας 17:Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας με το FIBERLAB.....	102
Πίνακας 18:Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας με το Θερμοστοιχείο.....	103
Πίνακας 19:Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων οξύτητας για το FIBERLAB/Χημείο.....	105

Πίνακας 20 :Προτεινόμενο πρόγραμμα θερμικής ρύθμισης με το FIBERLAB για τη Σειρά Β.....	125
Πίνακας 21. Διαδοχικές μετρήσεις θερμοκρασίας .....	130
Πίνακας 22. Διαδοχικές δειγματοληψίες λουτρού.....	131
Πίνακας 23:Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για τη θερμοκρασία του τομέα δοκιμής και του τομέα αναφοράς πριν τη δοκιμή .....	141
Πίνακας 24:Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για τη θερμοκρασία του τομέα δοκιμής και αναφοράς κατά τη δοκιμή .....	141
Πίνακας 25:Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για την οξύτητα από το FIBERLAB και την αντίστοιχη του τομέα αναφοράς.....	142
Πίνακας 26:Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για την τυπική απόκλιση της οξύτητας του τομέα δοκιμής και την αντίστοιχη του τομέα αναφοράς.....	142

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1:Αντιδράσεις εντός ηλεκτρολυτικού κελιού .....	35
Σχήμα 2:Θεσμικές απώλειες λεκανών ηλεκτρόλυσης.....	40
Σχήμα 3:Διαταραχές ανοδικής κατανομής ρεύματος λόγω αλλαγής ανόδου .....	40
Σχήμα 4:Απεικόνιση μεταβολών πολικής απόστασης.....	44
Σχήμα 5:Ύπαρξη λάσπης στον πυθμένα ηλεκτρολυτικού κελιού .....	45

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιστορική διαδρομή του αλουμινίου, ξεκινά αρκετά πρόσφατα, καθώς ανακαλύφθηκε μόλις το 1808 από το Βρετανό χημικό Humphry Davy. Για πρώτη φορά, αλουμίνιο παράγεται το 1854 από το Γάλλο χημικό Henri Sainte-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, εντάσσεται στα πλαίσια ενός ευρύτερου project για τη μελέτη αντικατάστασης του υπάρχοντος συστήματος των λεκανών ηλεκτρόλυσης με ένα καινοτόμο όργανο, το FIBERLAB, με απώτερο σκοπό τη βελτίωση της θερμικής ρύθμισης των λεκανών μέσω της μείωσης της τυπικής απόκλισης της περίσσειας φθοριούχου αλουμινίου ( $\text{AlF}_3$ ) στο λουτρό και συνεπώς, τη μείωση της κατανάλωσής του.

Για να πραγματοποιηθούν τα παραπάνω, δηλαδή για να ενταχθεί το όργανο μέτρησης χημείας, θερμοκρασίας και υπερθέρμανσης στην παραγωγική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι απαραίτητο να γίνουν ορισμένες ενέργειες. Οι ενέργειες αυτές σε πρώτο στάδιο εξετάζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων και εξετάζουν σε δεύτερο στάδιο αν η ένταξή του θα επιφέρει βελτίωση στη λειτουργία των λεκανών ηλεκτρόλυσης, μέσω συγκεκριμένου προγράμματος μετρήσεων χημείας-θερμοκρασίας του κρυολιθικού λουτρού με το εν λόγω όργανο.

## 2. Η ΕΤΑΙΡΕΙΑ «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 αλουμίνας.

Η εταιρία βρίσκεται μεταξύ των 20 μεγαλύτερων παραγωγών μεταλλουργικής αλουμίνας 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 συμπαγωγής 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 οι μεγαλύτερες 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–ComradecO.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 των αερίων**

Στα πλαίσια της αειφόρου 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 φιλτρόπρεσας επιτυγχάνεται ο στόχος της απόθεσης του συνόλου των καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά.



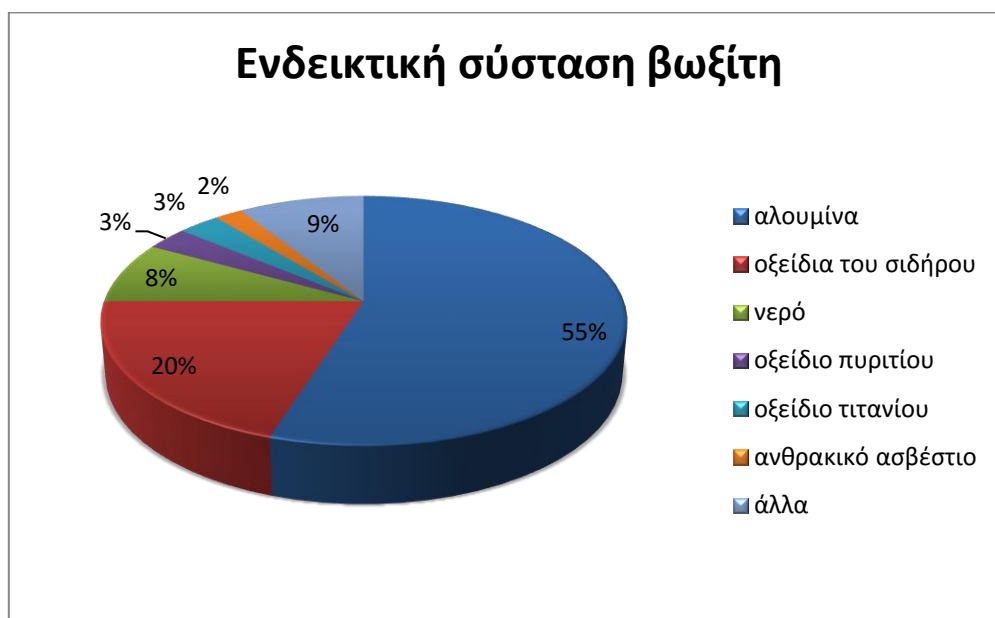
**Εικόνα 7:Λειτουργία της πρώτης φιλτρόπρεσας Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη**

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 Βαυχ, όπου ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά κοιτάσματά του. Τα κύρια συστατικά του είναι αλουμίνια (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 (Γράφημα 1).



Γράφημα 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 1 τόνος αλουμινίου. Για την παρασκευή και επεξεργασία του πρωτόχυτου αλουμινίου και την παραγωγή των τελικών προϊόντων (κολόνες - Εικόνα 10, πλάκες και ταυ), 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 182.000 τόνους ρευστού αλουμινίου.
- τη Δραστηριότητα του Χυτηρίου, όπου το ρευστό μέταλλο χυτεύεται και μορφοποιείται σε κολόνες (110.000 τόνοι) και πλάκες (72.000 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 μείωση 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 αλουμίνιο 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 «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ» 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, διαρρέει τις λεκάνες από την κάθοδο της μίας, προς την 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, το σίχο της και τον αριθμό της ίδιας της λεκάνης. Έτσι, οι λεκάνες του πρώτου σίχου ονοματίζονται 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

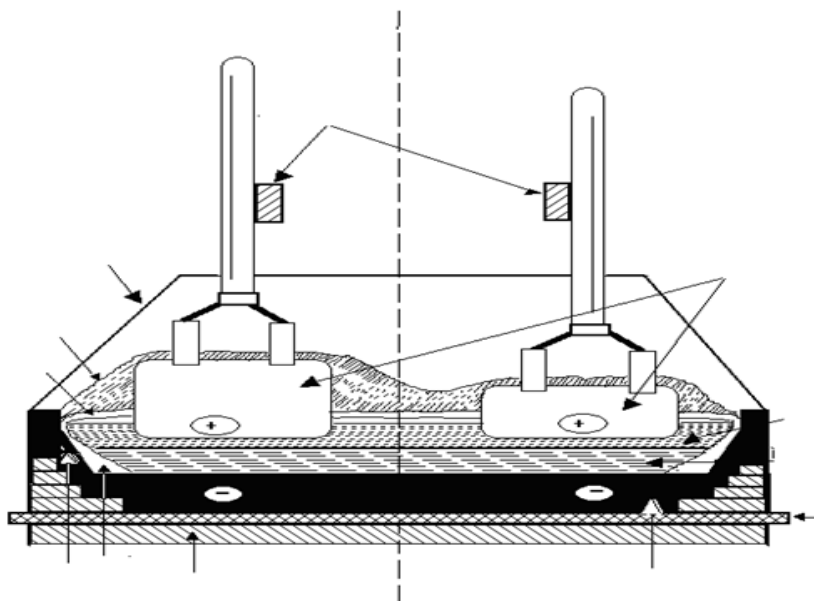
Σε κάθε λεκάνη, υπάρχει προσαρμοσμένος πίνακας στον οποίο αναγράφονται οι παρακάτω πληροφορίες:

- 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 αλουμίνιας, αποτελεί μια συνεχή διεργασία (λειτουργία 24 ώρες το 24ωρο και 365 ημέρες το χρόνο).

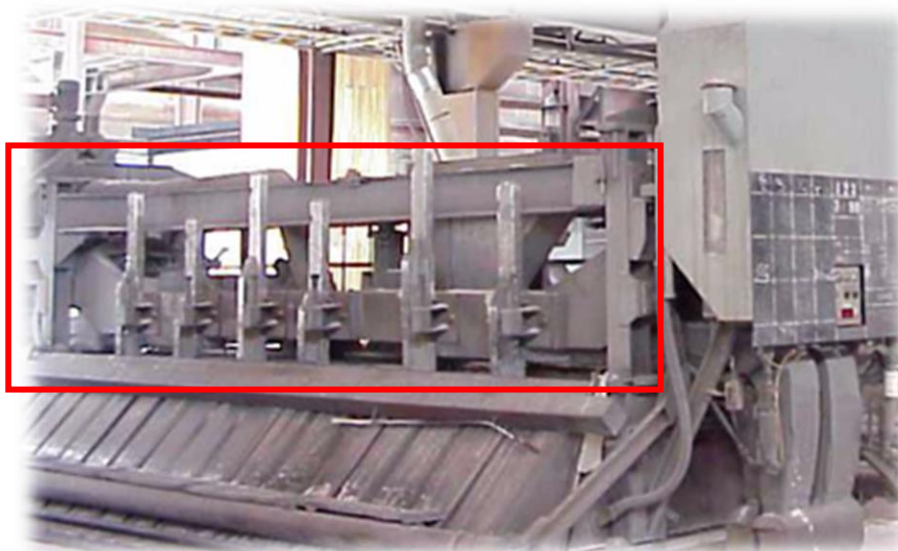
### 3.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

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.



Εικόνα 13:Απεικόνιση 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 γίνεται αναγόμωση του πλαισίου της (μπάρα στήριξης ανόδων) στα σημεία φθοράς του και έπειτα γίνεται στίλβωση (φρεζάρισμα). Σε επόμενο στάδιο, αφαιρείται η υπερδομή της λεκάνης (Εικόνα 14) δηλαδή όλο το σύστημα στήριξης των ανόδων και στη συνέχεια αποξηλώνεται ο πυθμένας της λεκάνης.



**Εικόνα 14:Υπερδομή λεκάνης**

Από τη 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 (demarrage), 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.

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



**Διάγραμμα 1: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

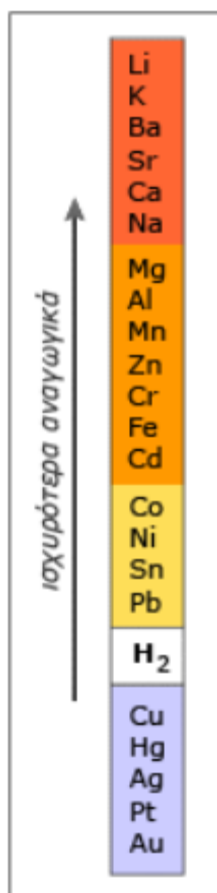
Η μέθοδος παραγωγής αλουμινίου από αλουμίνα μέσω της ηλεκτρόλυσης, επινοήθηκε το 1886 ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Hall και Heroult, προς τιμήν των οποίων και η μέθοδος αυτή ονομάστηκε Hall – Heroult. *“Η μέθοδος συνίσταται ουσιαστικά στην αναγωγή της αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) σε αλουμίνιο, χάρη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

Όλα τα μέταλλα στη φύση, όπως και το Αλουμίνιο, βρίσκονται υπό τη μορφή οξειδίων γεγονός που καθιστά απαραίτητο το διαχωρισμό αυτού από το οξυγόνο με σκοπό την παραγωγή του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του αλουμινίου (δηλαδή η αλουμίνα,  $Al_2O_3$ ) για να διαχωριστεί από το οξυγόνο χρειάζεται προσθήκη διαλύτη κρυσταλλικού και σημαντική ποσότητα ενέργειας, υπό μορφή ηλεκτρικού ρεύματος.

#### Προσθήκη Κρυσταλλικού για την παραγωγή Αλουμινίου

Λόγω του γεγονότος ότι το Αλουμίνιο δεν μπορεί να παραχθεί μέσω κάποιας υδατικής ηλεκτρολυτικής διαδικασίας- κι αυτό διότι το υδρογόνο είναι ηλεκτροχημικά πιο ευγενές από το αλουμίνιο- γίνεται παραγωγή αυτού μέσω διαλυτοποίησης της αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) σε τήγμα λουτρού το οποίο αποτελείται από κρυσταλλικό με τυπική σύσταση  $3NaF-AlF_3$  (περίπου 80%),  $CaF_2$  (4-5%),  $AlF_3$  (11-12%),  $Al_2O_3$  (2-4%), άλλα φθοριούχα(1,5%). Τα κύρια συστατικά του λουτρού είναι ισχυρότερα αναγωγικά από το αλουμίνιο(όπως φαίνεται από τον πίνακα που ακολουθεί – Εικόνα 15)με αποτέλεσμα να παραμένουν στο λουτρό, ενώ το αλουμίνιο ανάγεται. Τέλος, λόγω χρήσης των φθοριούχων ενώσεων επιτυγχάνεται μείωση θερμοκρασίας αναγωγής του αλουμινίου και κατ'επέκταση μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού, αφού υπό κανονικές συνθήκες η αναγωγή του αλουμινίου μπορεί να επιτευχθεί στη θερμοκρασία των  $2200^\circ C$  (ενώ με χρήση φθοριούχων ενώσεων η θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού κελιού μειώνεται σε  $940-950^\circ C$ ).

Ιδιαίτερη προσοχή, ωστόσο, 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 15:Σειρά Δραστικότητας Στοιχείων

### Ηλεκτρικό ρεύμα για την παραγωγή Αλουμινίου

Η διάλυση της αλουμίνας, κατ'επέκταση η παραγωγή αλουμινίου και εν γένει οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση, πραγματοποιούνται χάρη στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τα ηλεκτρολυτικά κελιά (λεκάνες). Η ένταση του ρεύματος στο Αλουμίνιο της Ελλάδος κυμαίνεται από 75kA (για τις σειρές Α και Β) έως 107,8kA (για τη σειρά Γ). 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, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κατιόν αλουμινίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) χρειάζεται τρία (3) ηλεκτρόνια προκειμένου να γίνει ουδέτερο και να αποτεθεί στη κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού ( $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ ), 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, είτε λόγω της επανοξειδωσης του αλουμινίου είτε και 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(κυρίως  $\text{AlF}_3$ ).

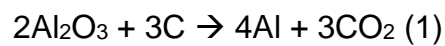
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στη μάζα του λουτρού, οφείλεται στα οξυφθοριούχα ιόντα ( $\text{AlOF}_5^{4-}$ ,  $\text{AlOF}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ) τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση διάλυσης της αλουμίνας εντός του λουτρού. Τα ιόντα αυτά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



### 3.1.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

#### Γενική Αντίδραση Παραγωγής Αλουμινίου

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



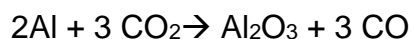
Κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία, τα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$  της αλουμίνας ανάγονται σε Al στην κάθοδο. Ο άνθρακας που συμμετέχει στην αντίδραση, καταναλώνεται από τις ανόδους της λεκάνης, οι οποίες αλλάζονται κάθε 30 ημέρες (Εικόνα 16). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την παραγωγή 1000 κιλών αλουμινίου απαιτούνται περίπου 1920 κιλά αλουμίνας και ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας της τάξεως των 13300 kWh ενώ επιπλέον καταναλώνονται 420 κιλά ανόδων.



Εικόνα 16:Αλλαγή ανόδου

Κατά την κατανάλωση του άνθρακα παράγονται αέρια όπως  $\text{CO}_2$  (σύμφωνα με την αντίδραση (1)), CO αλλά και φθοριανθρακούχα αέρια.

Το μονοξειδίο του άνθρακα, παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



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

### **Χημικές Αντιδράσεις εντός λουτρού**

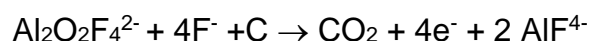
Κατά το πρώτο στάδιο, όπως ονομάζεται, το λουτρό το οποίο αποτελείται από κρούλιθο  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  και από περίσσεια  $\text{AlF}_3$ , διασπάται ολοκληρωτικά στα ιόντα  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ .

Σε δεύτερο στάδιο, τα μόρια της αλουμίνας που εισάγονται στο λουτρό διασπώνται και δίστανται επίσης σε ιόντα:



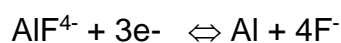
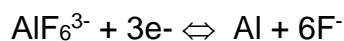
Πρόκειται για ένα πολύ σημαντικό στάδιο, το οποίο θα επιτρέψει στη συνέχεια στα διάφορα ιόντα να αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια. Πολλά ιόντα σχηματίζονται από αυτή την αντίδραση όπως  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$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

Κατά το τρίτο στάδιο τα ιόντα 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 παραπάνω αντίδρασης, η συγκέντρωση οξυφθοριούχων ιόντων κοντά στην άνοδο μειώνεται.

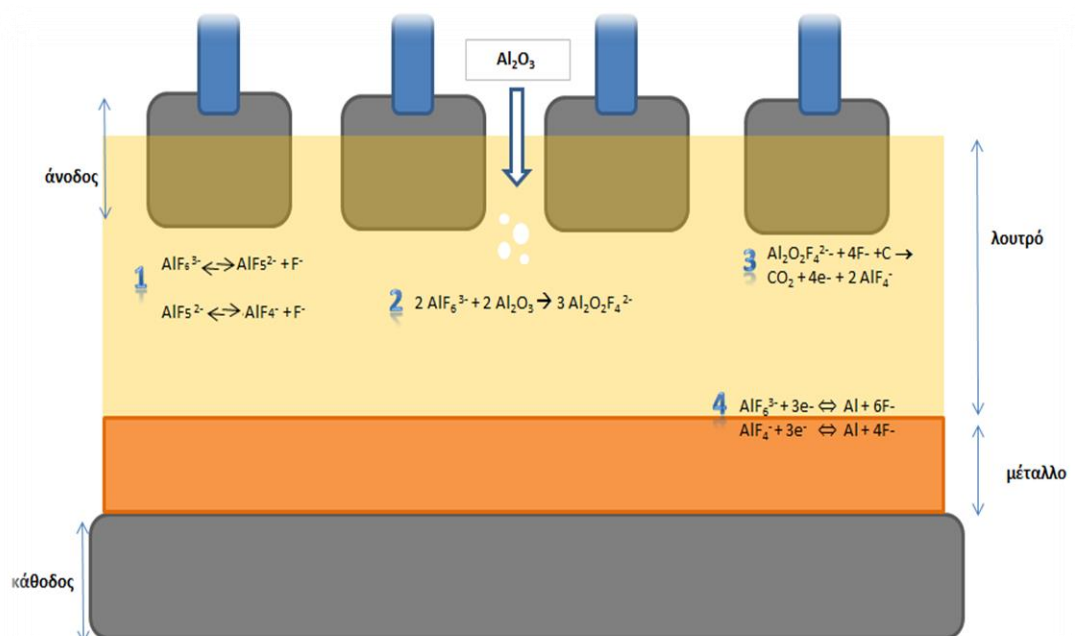
Στη συνέχεια (τέταρτο στάδιο), τα προϊόντα των προηγούμενων αντιδράσεων, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της καθόδου όπως φαίνεται παρακάτω:



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.

Κατά τη διάσπαση των μορίων της αλουμίνας σχηματίζονται διάφορα ιόντα, τα οποία ονομάζονται οξυφθοριούχα ιόντα.



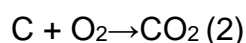
**Σχήμα 1: Αντιδράσεις εντός ηλεκτρολυτικού λουτρού**

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίδεται στην επάρκεια της αλουμίνας εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Πιο συγκεκριμένα, η κατανάλωση αλουμίνας πρέπει να αντισταθμίζεται από ελεγχόμενη προσθήκη της στο λουτρό, και αυτό διότι εάν η περιεκτικότητα της αλουμίνας μειωθεί κάτω από το όριο του 1,5%, δε θα επαρκεί

για τον σχηματισμό οξυφθοριούχων ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνει χώρα μία άλλη αντίδραση οξείδωσης (αντίδραση του άνθρακα των ανόδων με ιόντα φθορίου του λουτρού προς παραγωγή φθορανθράκων) οποία απαιτεί περισσότερη ενέργεια.

### Οξείδωση του άνθρακα

Η οξείδωση του άνθρακα συμβαίνει σε πρώτο στάδιο κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση παραγωγής αλουμινίου (αντίδραση 1) αλλά και κατά την παρασιτική οξείδωση αυτού με παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και μονοξειδίου.

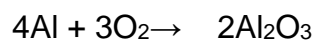


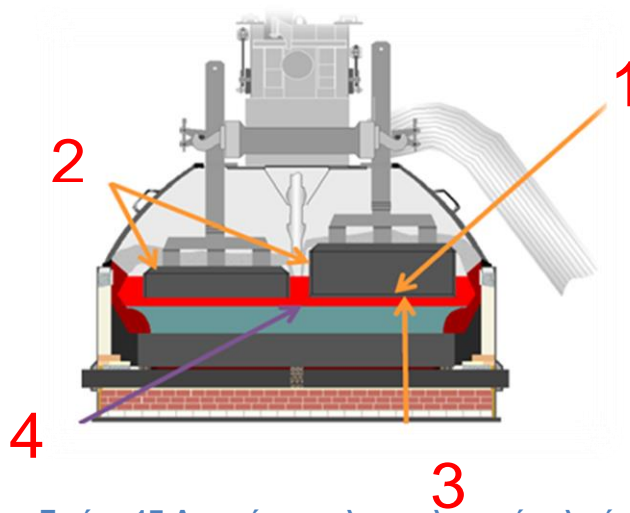
### Οξείδωση Αλουμινίου

Η οξείδωση του αλουμινίου, είναι αποτέλεσμα της μη εύρυθμης λειτουργίας της λεκάνης, αφού το ήδη παραγόμενο αλουμίνιο επανοξειδώνεται και παράγεται αλουμίνα. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της απόδοσης Faraday, σύμφωνα με την αντίδραση:



Δεύτερη περίπτωση επανοξείδωσης του αλουμινίου, συμβαίνει κατά τη χύτευση αυτού και μεταφορά του από τον κάδο χύτευσης στον κάδο μεταφοράς, σύμφωνα με την αντίδραση:





Εικόνα 17:Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού

### 3.1.2 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΛΕΚΑΝΗΣ

Η τροφοδοσία της λεκάνης, αφορά είτε την προσθήκη αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) , είτε την προσθήκη φθοριούχου αλουμινίου  $AlF_3$  (οξύτητα).

#### Προσθήκη αλουμίνας ( $Al_2O_3$ )

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 περίπου 1 ημέρας. Για να προστεθεί στη λεκάνη αλουμίνα, κατεβαίνει εντός αυτής μεταλλικό στέλεχος (βερέν) (Εικόνα18 ) το οποίο όταν έρθει σε επαφή με το λουτρό (κοντάκτ) δίνει εντολή για προσθήκη δόσης αλουμίνας. Σε περίπτωση που το βερέν δε βρει λουτρό κατά την κάθοδό του, δεν γίνεται προσθήκη δόσης.

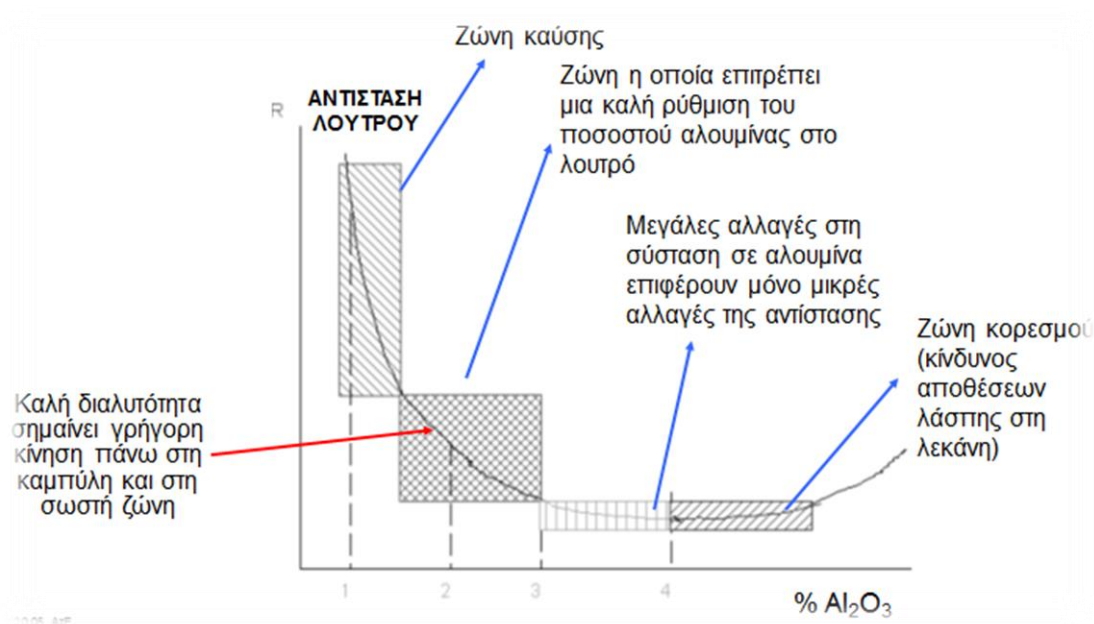


**Εικόνα 18: Βερέν τροφοδοσίας αλουμίνας**

Η ποσότητα αλουμίνας που πρέπει να υπάρχει μέσα στο λουτρό, περιγράφεται από το Διάγραμμα 2. Όταν η ποσότητα της αλουμίνας στο λουτρό μειώνεται, γίνεται προσθήκη, προκειμένου το σύστημα να βρίσκεται στην ζώνη ομαλούς λειτουργίας.



**Εικόνα 19: Δοσίμετρο τροφοδοσίας φθοριούχου αλουμινίου**



**Διάγραμμα 2. Συσχέτιση αντίστασης λουτρού- ποσοστού αλουμίνιας**

Η λεκάνη, τροφοδοτείται επιπλέον με φθοριούχο αλουμίνιο ( $\text{AlF}_3$ ) με τη βοήθεια δοσιμέτρου (Εικόνα 19). Το φθοριούχο αργίλιο παρέχεται με ένα πνευματικό σύστημα μεταφοράς, από το δοχείο (σιλό) που βρίσκεται δίπλα σε αυτό της αλουμίνιας.

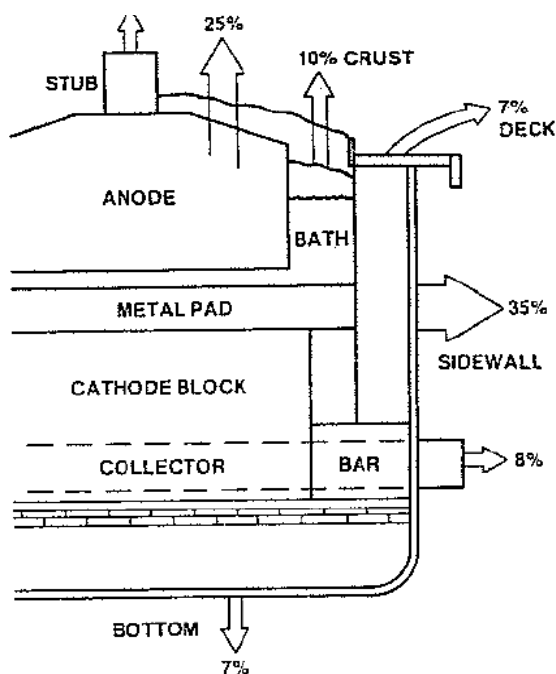
Το δοχείο φθοριούχου αλουμινίου της κάθε λεκάνης παρέχει αυτονομία 8 ημερών. Η φόρτωση γίνεται με ένα κινητό δοχείο το οποίο αναρτάται στην ανυψωτική διάταξη της γερανογέφυρας (παλάγκο).

Οι προσθήκες αυτές, στοχεύουν στην διατήρηση ισορροπίας (χημικής ισορροπίας, ισορροπίας μαζών, θερμικής ισορροπίας) εντός της λεκάνης προκειμένου να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση FARADAY. Για τον σκοπό αυτό ρυθμίζονται διάφοροι παράγοντες οι οποίοι την επηρεάζουν όπως η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνια (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.

### 3.1.3 ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ ΣΤΗ 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 2, ένα μεγάλο μέρος των θερμικών απωλειών της λεκάνης οφείλονται στο στρώμα μετάλλου. Έτσι, όσο περισσότερο μέταλλο υπάρχει μέσα στην λεκάνη τόσο μειώνεται και η θερμοκρασία της λόγω του γεγονότος ότι εκλύει θερμότητα προς το περιβάλλον.



Σχήμα 2: Θερμικές απώλειες λεκάνης ηλεκτρόλυσης

Για τη σωστή λειτουργία της απαιτείται απόθεμα μετάλλου μέσα στη λεκάνη μετά από τη χύτευση περίπου 2.850kg για τις λεκάνες των σειρών A-B και 4.400kg 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 570kg (των σειρών A-B) και περίπου 780kg 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 σχετικό 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 της ισορροπία. Επιπλέον, η μικρότερη ποσότητα μετάλλου θα αρχίσει να κινείται εντονότερα (μεγαλύτερες αναταραχές στην επιφάνεια αυτού) λόγω των μαγνητικών πεδίων που υπάρχουν, με κίνδυνο την επανοξείδωσή του.

## 3.2 ΜΕΓΑΛΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ

Η εύρυθμη, αποδοτική και οικονομική λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών, βασίζεται στη διατήρηση της ηλεκτρικής, μαγνητικής, θερμικής, χημικής ισορροπίας και της ισορροπίας μαζών.

Στη συνέχεια περιγράφεται το κάθε είδος ισορροπίας και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται.

### 3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ηλεκτρική ισορροπία, σημαίνει ομοιόμορφη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο στόχος καλής λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών κελιών είναι η ελαχιστοποίηση των οριζόντιων ηλεκτρικών ρευμάτων στο στρώμα μετάλλου.

Ανοδική πυκνότητα ρεύματος:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{70000A}{90000cm^2} = \frac{92000A}{120000cm^2} = 0,80A/cm^2$$

Καθοδική πυκνότητα ρεύματος ανά καθοδική μπάρα:

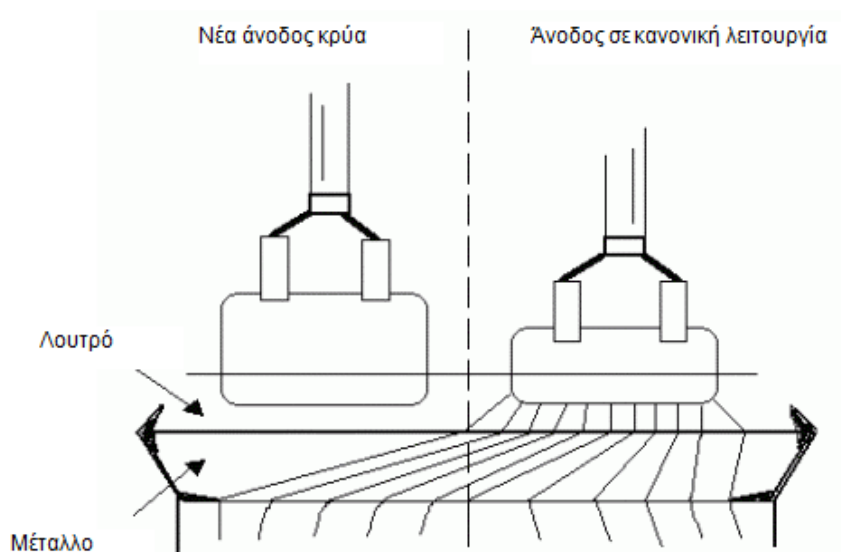
$$\frac{70000A}{2*9 \text{ μπάρες}} = \frac{92000A}{2*12 \text{ μπάρες}} = 3900A/μπάρα$$

Οι παράγοντες που επηρεάζουν και μπορούν δυσμενώς να διαταράξουν την ηλεκτρική ισορροπία είναι:

- Η εργασία αλλαγής ανόδου

Προς αποφυγή της διατάραξης της ηλεκτρικής ισορροπίας, 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 οδηγίας της λεκάνης (ξέσφιγμα) κατά 3,5/ 2,5/ 3,6 μΩ (σειρά Α/Β/Γ

αντίστοιχα)(προς αντιστάθμιση της μείωσης της ανοδικής επιφάνειας όπως φαίνεται στο Σχήμα 4), 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 Α/Β/Γ αντίστοιχα), η λεκάνη μειώνει την αντίστασή της (σφίξιμο) κατά  $\frac{1}{7} / \frac{1}{7} / \frac{1}{9}$  της αρχικής αύξησης ανά ώρα.



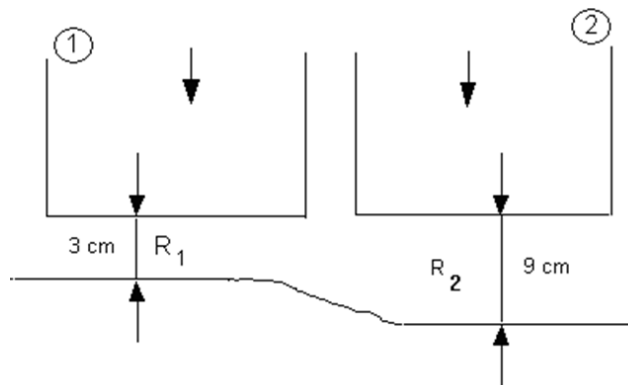
**Σχήμα 3: Διαταραχή ανοδικής κατανομής ρεύματος λόγω αλλαγής ανόδου**

Μετά την αλλαγή μίας καταναλωμένης ανόδου, η καινούρια άνοδος η οποία τοποθετείται στην λεκάνη, καλύπτεται με κρούστα (θραυσμένο κρυόλιθο) και φθοριωμένη αλουμίνα προκειμένου να προστατεύεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα (οξειδωση) και να καλύπτονται τυχόν κενά στην επιφάνεια της λεκάνης ώστε να μειωθεί η απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον καθώς και οι εκπομπές αερίων (φθοριούχων και μη). Επιπλέον, κατά την αλλαγή μιας ανόδου, οι τεχνίτες πραγματοποιούν διάτρηση των κεφαλών της λεκάνης ώστε να πέσει κι άλλη αλουμίνα στο λουτρό.

- Η μεταβολή της πολικής απόστασης

Με τον όρο πολική απόσταση, εννοούμε την κάθετη απόσταση από το κάτω μέρος της ανόδου έως την επιφάνεια του μετάλλου. Η μεταβολή της πολικής απόστασης (DAM ή ACD)- αύξηση ή μείωση αντίστοιχα- επηρεάζει αναλογικά την αντίσταση του ρεύματος και την εύκολη ή μη δίοδο της διέλευσης του ρεύματος.

Για το κάτωθεν σχήμα, ισχύει ότι :  $3 \times DAM_1 = DAM_2 \rightarrow I_1 = 3 \times I_2$



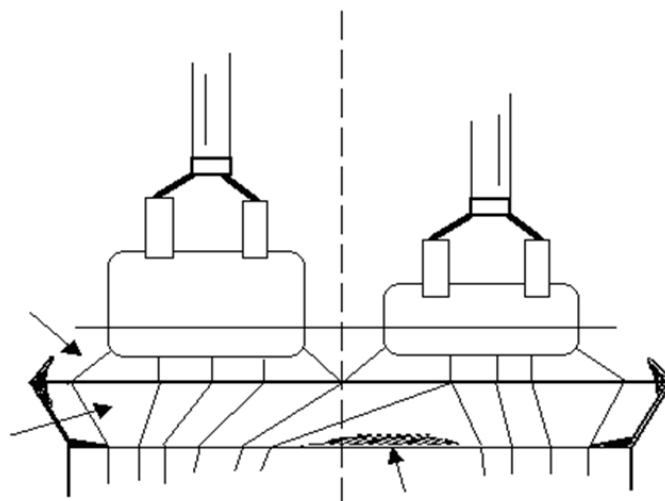
Σχήμα 4: Απεικόνιση μεταβολής πολικής απόστασης

- Επίδραση εργασίας χύτευσης

Η χύτευση του μετάλλου (η οποία πραγματοποιείται κάθε 48 ώρες) έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ύψους του μετάλλου και κατ'επέκταση την αύξηση της πυκνότητας των οριζόντιων ρευμάτων.

- Επίδραση ύπαρξης λάσπης στον πυθμένα της λεκάνης ηλεκτρόλυσης

Η δημιουργία λάσπης, δηλαδή η επικάλυψη αδιάλυτης αλουμίνας στον πυθμένα της λεκάνης ηλεκτρόλυσης επηρεάζει αρνητικά την ηλεκτρική ισορροπία και μπορεί να δημιουργηθεί είτε από τη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας της λεκάνης, είτε από το χαμηλό ύψος λουτρού, ή και ακόμα από την υπερβολική τροφοδοσία αλουμίνας (συνήθως όταν η προσθήκη αυτής γίνεται με διατρήσεις) λόγω του γεγονότος ότι δεν προλαβαίνει να διαλυθεί η ποσότητα που προστίθεται.



Σχήμα 5: Ύπαρξη λάσπης στον πυθμένα ηλεκτρολυτικού κελιού

### 3.2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Η μαγνητική ισορροπία επιτυγχάνεται με ένα σωστό κατασκευαστικό σχέδιο της λεκάνης. Η διαλυτοποίησή της αλουμίνας επηρεάζεται από τις οριζόντιες δίνες που δημιουργούνται λόγω των μαγνητικών πεδίων. Η μη σωστή τοποθέτηση του συστήματος τροφοδοσίας πάνω στη λεκάνη (σε σημείο που η αλουμίνα να μην πέφτει πάνω στη φορά των δινών ώστε να μπορεί να αναμιγνύεται) θα οδηγήσει στη μη ολοκληρωμένη διαλυτοποίηση αυτής με αποτέλεσμα την επικάλυψή της στον πυθμένα της λεκάνης.

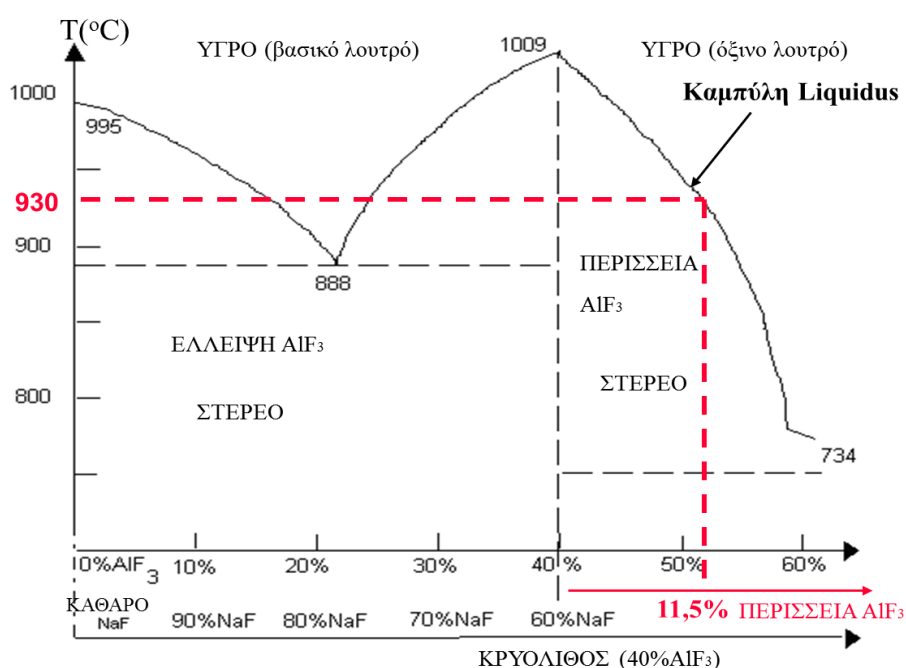
### 3.2.3 ΘΕΡΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Όπως προαναφέρθηκε, η θερμοκρασία λειτουργίας των λεκανών (ή θερμοκρασία λουτρού) κυμαίνεται μεταξύ 940-950°C και αποτελεί μία πρώτη ένδειξη της καλής λειτουργίας της λεκάνης. Για πιο ασφαλή όμως συμπεράσματα, χρειάζεται παράλληλα να γνωρίζουμε το απόθεμα του μετάλλου, την κατάσταση των πρηνών του λουτρού, την καθοδική πτώση τάσης, την κατάσταση του πυθμένα και τη θερμοκρασία του μεταλλικού περιβλήματος της ηλεκτρολυτικής λεκάνης (καισόν).

Προκειμένου να διατηρηθεί η θερμική ισορροπία της λεκάνης, στόχος είναι οι όσο το δυνατόν μειωμένες απώλειες θερμότητας, αφού μεγαλύτερη διαρροή θερμότητας συμβαίνει από το επάνω μέρος της λεκάνης (58%), ακολουθούν αυτές από την πλευρά της λεκάνης με ποσοστό 35% και οι μικρότερες επιτυγχάνονται από τον πυθμένα της (7%), λόγω του γεγονότος ότι οι λεκάνες βρίσκονται στο έδαφος και υπερυψωμένες (όπως σε άλλα εργοστάσια, με αποτέλεσμα αυτά να έχουν περισσότερες απώλειες από τον πυθμένα).

Παράλληλα, η αύξηση απωλειών θερμότητας ενισχύεται από την αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια από τη μείωση των πρηνών.

Σημαντικός παράγοντας διατήρησης της θερμικής ισορροπίας αποτελεί επίσης η υπερθέρμανση, όρος που εκφράζει τη διαφορά θερμοκρασίας λουτρού και της θερμοκρασίας liquidus (θερμοκρασία έναρξης στερεοποίησης ενός κόκκου λουτρού).

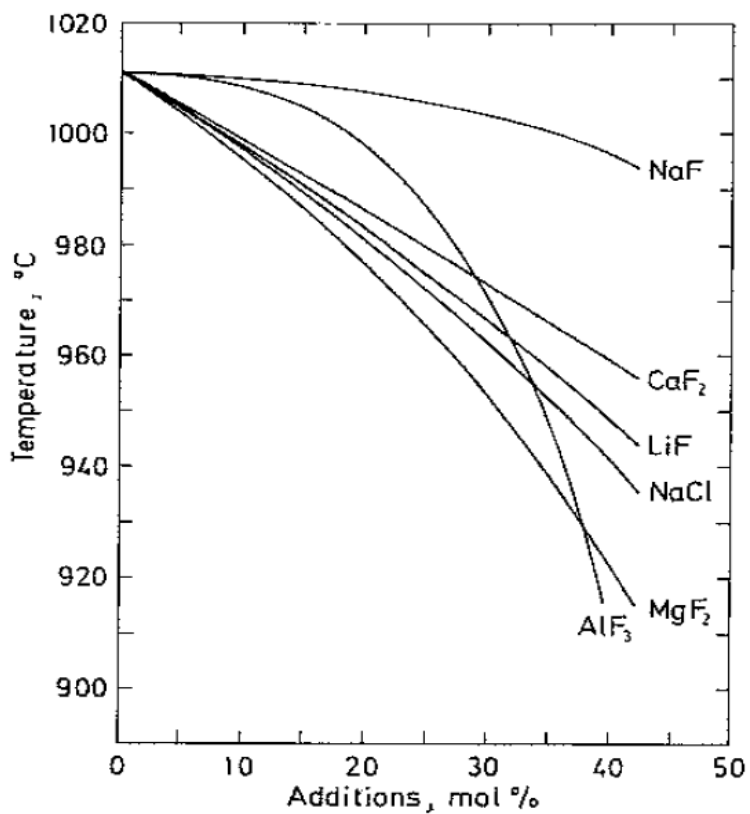


**Διάγραμμα 3: Διάγραμμα Φάσεων AlF<sub>3</sub>-NaF**

Στην πραγματικότητα, η υπερθέρμανση επιτρέπει τη θέρμανση της αλουμίνας και την διάλυσή της δίχως στερεοποίηση του λουτρού. Σε περίπτωση μη επαρκούς υπερθέρμανσης, η αλουμίνα τυλίγεται από μία μεμβράνη στερεοποιημένου 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 4: Επίδραση προσθηκών στη θερμοκρασία στερεοποίησης λουτρού

### 3.2.4 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Η χημική ισορροπία αναφέρεται στη χημική σύσταση του λουτρού και επηρεάζει άμεσα την ομαλή λειτουργία των λεκανών, την απόδοση Faraday και τη θερμική ισορροπία.

Η παραγωγή αλουμινίου, όπως προαναφέρθηκε, πραγματοποιείται διαλυτοποιώντας αλουμίνα, εντός λουτρού κρυόλιθου με τυπική σύσταση  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$  (περίπου 80%) και διαφόρων προσθηκών, όπως  $\text{CaF}_2$  (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 αλουμίνης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση κάθε προσθήκης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού.

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού	Προσθήκη		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlF}_3$	$\text{CaF}_2$
Θερμοκρασία liquidus	↓	↓	↓
Πυκνότητα	↓	↓	↑
Ιξώδες	↓	↓	↑
Ειδική αντίσταση	↑	↑	↗
Διαλυτότητα $\text{Al}_2\text{O}_3$	↓	↓	↓
Εξάτμιση	↑	↓	↓
Διαλυτότητα Al	↓	↓	-

Πίνακας 1: Επίδραση προσθηκών στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού



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

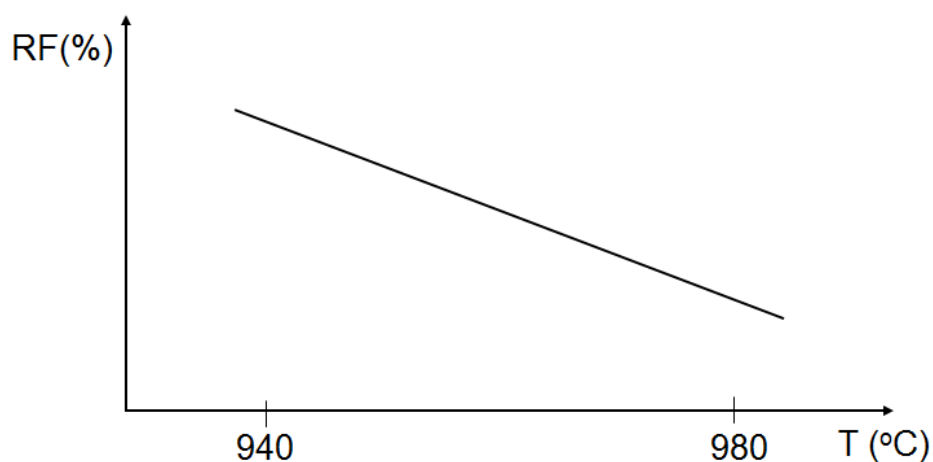
Από τον παραπάνω πίνακα, σημαντική είναι η διαπίστωση πως για οποιαδήποτε προσθήκη, η διαλυτότητα της αλουμίνας μειώνεται κι επομένως θα πρέπει να δίδεται προσοχή στον άρτιο συγκερασμό των ποσοτήτων των διάφορων προσθηκών, προς διατήρηση της χημικής ισορροπίας της λεκάνης ηλεκτρόλυσης.

### 3.2.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ

Η θερμική κατάσταση της λεκάνης, εκφράζεται κυρίως από τη θερμοκρασία αυτής (θερμοκρασία λουτρού) και από την περίσσεια  $AlF_3$  – ή οξύτητα – όρος που αναφέρεται στο επιπλέον  $AlF_3$  σε σχέση με το στοιχειομετρικά απαιτούμενο για τη δημιουργία του κρυσλλίθου.

#### Επίδραση της θερμοκρασίας στη θερμική ρύθμιση της λεκάνης

Οι μεταβολές της θερμοκρασίας του λουτρού, έχουν άμεσο αντίκτυπο στη λειτουργία των λεκανών ηλεκτρόλυσης και κατά συνέπεια στην απόδοση Faraday. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν τη βελτίωση της απόδοσης Faraday. Για το λόγο αυτό επιλέγεται βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας για τη λειτουργία των λεκανών ηλεκτρόλυσης 940 -950 °C.



Διάγραμμα 5: Αλληλεπίδραση θερμοκρασίας και απόδοσης Faraday

## Πρόγραμμα Μέτρησης Θερμοκρασίας

Η μέτρηση της θερμοκρασίας, πραγματοποιείται καθημερινά (κατά μέσο όρο γίνεται μέτρηση 50-60 λεκανών ημερησίως) από ελεγκτή, σύμφωνα με ένα συγκεκριμένο πρόγραμμα (που χωρίζει τις εβδομάδες σε μονές και ζυγές αντίστοιχα) για τις σειρές Α,Β,Γ, όπως ενδεικτικά φαίνεται παρακάτω.

Τρέχουσα εβδομάδα εμφανίζεται με κόκκινο χρώμα								ΗΜ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ML	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ - ΚΑΘΟΔΙΚΕΣ	
					3	6	Δ	122-->143 223-->243 344-->365 444-->465	423->443 244->265 301->321	M O N H	
							ΤΡ	322-->343 423-->443 101-->121 201-->222	223->243 344->365 201->222		
9	12	15	18	21	24	27	ΤΕ	144-->165 244-->265 301-->321 401-->422	444->465 322->343	E B Δ O M A Δ A	
							ΠΕ	122-->143 223-->243 344-->365 444-->465	144->165 401->422		
30	33	36	39	42	45	48	ΠΑ	322-->343 423-->443 101-->121 201-->222	101->121 122->143		
51							ΣΑ ΚΥ				

Πίνακας 2:Ενδεικτικό πρόγραμμα μέτρησης θερμοκρασίας για τη Σειρά Β

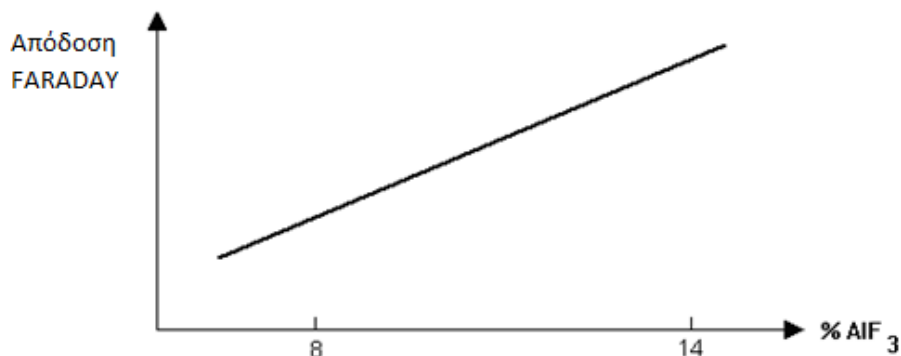
Εντός της διάρκειας μιας εβδομάδας, πραγματοποιείται μέτρηση όλων των λεκανών κάθε σειράς της ηλεκτρόλυσης.

### 3.2.5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ ΑΙF<sub>3</sub> (ΟΞΥΤΗΤΑ) ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ

Ένας παράγοντας υψίστης σημασίας προκειμένου να αποδώσει τα μέγιστα η ηλεκτρολυτική διαδικασία, αφορά τη διατήρηση της σύστασης του λουτρού σταθερή γύρω από συγκεκριμένες τιμές-στόχους, με τελική απόρροια τη θερμική ισορροπία της λεκάνης. Αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο και από τη διατήρηση της περίσσειας φθοριούχου αργιλίου σε ένα εύρος τιμών 10-12%,

διότι μειώνει την θερμοκρασία τήξης του λουτρού, ενώ παράλληλα διατηρεί σε ικανοποιητικό επίπεδο και τα υπόλοιπα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αυτού.

Η περίσσεια φθοριούχου αργιλίου, αποτελεί προσθήκη η οποία αυξάνει γραμμικά την απόδοση FARADAY (Διάγραμμα 6) και πρέπει να προστίθεται τακτικά στο σύστημα προκειμένου να επαναφέρει τη χημική σύσταση του λουτρού στις τιμές-στόχους.



**Διάγραμμα 6: Σχέση οξύτητας-απόδοσης Faraday**

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 ( $\text{AlF}_3$ ), είναι εκείνη η παράμετρος που παίζει σημαντικότατο ρόλο στην καλή θερμική ισορροπία της λεκάνης. Είναι όμως και η παράμετρος που έχει έντονες διακυμάνσεις ανάλογα με τη λειτουργία της, γι' αυτό πρέπει να παρακολουθείται περιοδικά και πιο συχνά σε σχέση με τις άλλες προσμίξεις του λουτρού.

## Ισοζύγιο Φθορίου

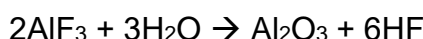
Φθοριούχο αργίλιο προστίθεται στο σύστημα προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία στερεοποίησης ( $T_{\text{liquidus}}$ ) και επομένως να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας συμβάλλοντας στην καλή λειτουργία της λεκάνης.

Η είσοδος φθορίου στο σύστημα, γίνεται μέσω:

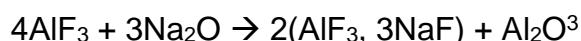
- Προσθηκών  $\text{AlF}_3$  (αυτόματες ή χειροκίνητες δόσεις)
- Φθοριωμένης αλουμίνας από τα κέντρα επεξεργασίας αερίων (GTC)
- Αλεσμένης κρούστας (στερεοποιημένο λουτρό)
- Σπανιότερα υπό μορφή  $\text{CaF}_2$  ή συνθετικού κρυόλιθου

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.

### Συμπεράσματα

Για το λόγο ότι τα αποτελέσματα θερμοκρασίας και οξύτητας μας δίνουν τη θερμική εικόνα της λεκάνης μια σωστή ρύθμιση σε αυτά τα δύο στοιχεία θα διατηρήσει τη θερμική της ισορροπία όσο το δυνατό πλησιέστερα του στόχου που έχει τεθεί και θα βελτιώσει την απόδοσή της.

## 4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

### 4.1 ΣΗΜΕΡΙΝΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

#### 4.1.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η μέτρηση θερμοκρασίας πραγματοποιείται με σκοπό να γνωρίζουμε την θερμοκρασία του λουτρού της λεκάνης και γενικότερα της σειράς σε μια δεδομένη στιγμή, ώστε να προβούμε στις απαραίτητες ενέργειες ρύθμισης. Μέτρηση θερμοκρασίας πραγματοποιείται για όλες τις λεκάνες μία φορά την εβδομάδα από τους ελεγκτές. Βέβαια η θερμοκρασία της λεκάνης μεταβάλλεται συνεχώς καθώς ενέργειες που γίνονται ( χύτευση, καύση, αλλαγή ανόδου, τροφοδοσία με αλουμίνα)Επιθυμητό λοιπόν θα ήταν να γίνεται συνεχής μέτρηση μιας λεκάνης. Αυτό όμως δεν είναι εφικτό διότι δεν υπάρχει, προς το παρόν υλικό κατάλληλο, το οποίο να παραμένει εντός του λουτρού για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να αλλοιωθεί ή να καταστραφεί. Έτσι οι μέχρι τώρα μετρήσεις θερμοκρασίας γίνονται με την χρήση συγκεκριμένων εργαλείων και σύμφωνα με την παρακάτω μεθοδολογία.

#### Όργανα και εργαλεία

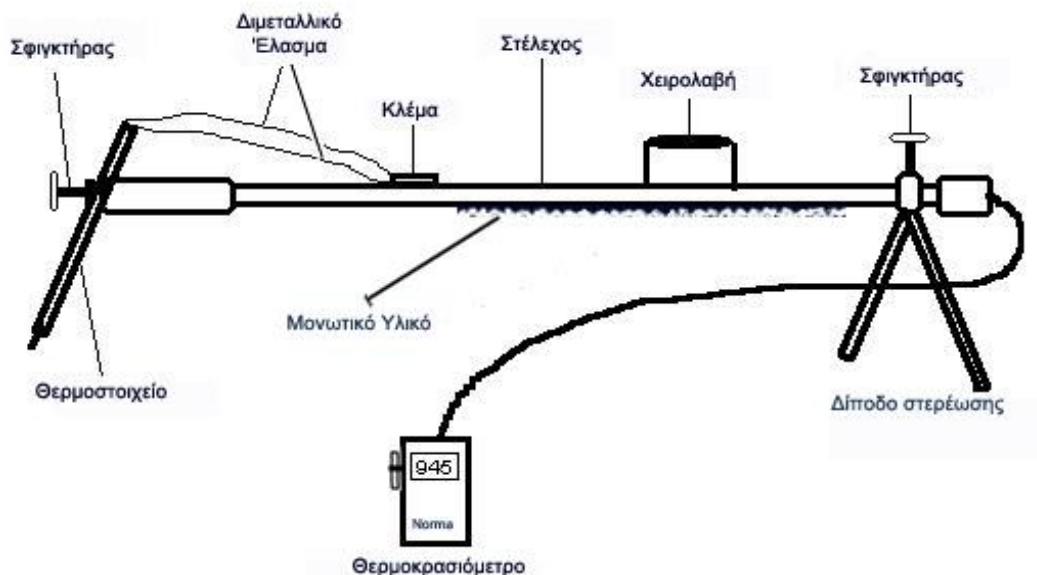
Η διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση της θερμοκρασίας αποτελείται από όργανο θερμοκρασίας τύπου "**FLUKE**" 51 II το οποίο μετρά σε θερμοκρασιακό εύρος από -200 °C έως και +1372 °C.



Εικόνα 20:Θερμοκρασιόμετρο

και από ένα θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο είναι τύπου Κ και έχει την δυνατότητα να μετρά θερμοκρασίες από  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  έως  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η διάρκεια ζωής του είναι 100 - 200 μετρήσεις περίπου. Το περίβλημά του είναι από πυρίμαχο υλικό και εσωτερικά υπάρχουν δύο 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.



**Εικόνα 21: 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 22 και 23 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 2217:Χαρακτηριστικά Θερμοκρασιόμετρου

Type	Class 1	Class 2
T	from -40 to +125°C $\pm 0.5^\circ\text{C}$ from 125 to 350 °C $\pm 0.004 \times t \text{ }^\circ\text{C}$	from -40 to +133°C $\pm 1^\circ\text{C}$ from 133 to 350 °C $\pm 0.0075 \times t \text{ }^\circ\text{C}$
J	from -40 to +375°C $\pm 1.5^\circ\text{C}$ from 375 to 750 °C $\pm 0.004 \times t \text{ }^\circ\text{C}$	from -40 to +333°C $\pm 2.5^\circ\text{C}$ from 333 to 750 °C $\pm 0.0075 \times t \text{ }^\circ\text{C}$
K	from -40 to +375°C $\pm 1.5^\circ\text{C}$ from 375 to 1000 °C $\pm 0.004 \times t \text{ }^\circ\text{C}$	from -40 to +333°C $\pm 2.5^\circ\text{C}$ from 333 to 1200 °C $\pm 0.0075 \times t \text{ }^\circ\text{C}$
N	from -40 to +375°C $\pm 1.5^\circ\text{C}$ from +375 to +1000 °C $\pm 0.004 \times t \text{ }^\circ\text{C}$	from -40 to +333°C $\pm 2.5^\circ\text{C}$ from 333 to 1200 °C $\pm 0.0075 \times t \text{ }^\circ\text{C}$
R – S	from 0 to +1100 °C $\pm 1^\circ\text{C}$ from 1100 to 1600 °C $\pm (1+0.003 \times (t-1100)) \text{ }^\circ\text{C}$	from 0 to +600 °C $\pm 1.5^\circ\text{C}$ from +600 to +1600 °C $\pm 0.0025 \times t \text{ }^\circ\text{C}$
B		from +600 to +1700 °C $\pm 0.0025 \times t \text{ }^\circ\text{C}$

<sup>1</sup> is the temperature in °C

Εικόνα 23:Χαρακτηριστικά θερμοκρασιόμετρου

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

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

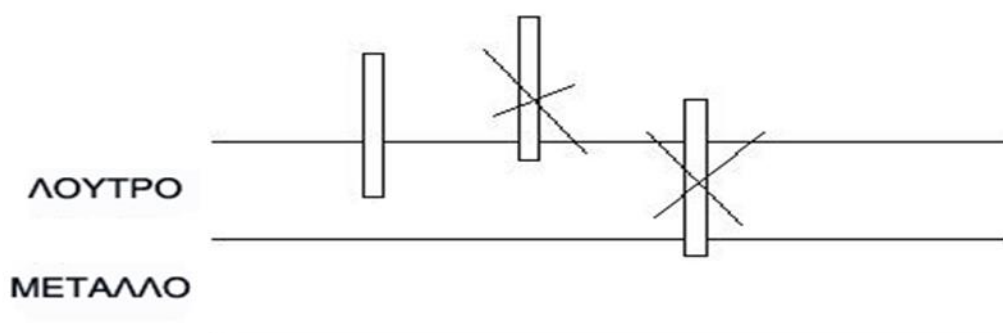
και το θερμοστοιχείο τυπική απόκλιση ίση με:

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

Συνεπώς, οι λαμβανόμενες ενδείξεις μπορεί να διαφέρουν από την πραγματική θερμοκρασία της λεκάνης κατά  $\pm 4$  °C.

### Διαδικασία μέτρησης

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας λουτρού μίας λεκάνης, αρχικά μεταφέρουμε τα παραπάνω όργανα και εργαλεία στην προς μέτρηση λεκάνη. Σημαντικό είναι να υπάρχει και ένα μπλοκ με σημειωμένες τις λεκάνες τις οποίες θέλουμε να μετρήσουμε καθώς και για την καταγραφή των ενδείξεων και των όποιων παρατηρήσεων. Έπειτα γίνεται έλεγχος της λεκάνης που θέλουμε να μετρήσουμε ως προς την αστάθεια, το ξέσφιγμα, την αλλαγή ανόδου και για το αν έχει γίνει κάποια καύση. Έλεγχος γίνεται και στο σημείο όπου θα γίνει η μέτρηση καθώς η τρύπα πρέπει να είναι ανοιχτή και καθαρή. Αν κάποιο από τα παραπάνω δεν ακολουθεί τα στάνταρ προβαίνουμε στις ανάλογες ενέργειες προκειμένου να εξασφαλίσουμε αξιόπιστη μέτρηση.



**Σχήμα 6:Σωστή τοποθέτηση θερμοστοιχείου στο λουτρό**

Στη συνέχεια ανοίγεται το πορτάκι του σκέπαστρου τόσο όσο είναι απαραίτητο για την είσοδο του οργάνου και ο δίποδας τοποθετείται επάνω στο σκαλοπάτι του σκεπάστρου κατά τέτοιο τρόπο ώστε το άκρο του θερμοστοιχείου να βυθιστεί στο λουτρό περίπου 5-6εκ. Η τοποθέτηση αυτή θεωρείται ιδανική για λήψη ιδανικής μέτρησης καθώς και για την αποφυγή της φθοράς του θερμοστοιχείου. Καθώς παρακολουθείτε το όργανο και η ένδειξή του σταθεροποιηθεί στο ανώτερο σημείο, τότε αυτή αποτελεί και την θερμοκρασία της λεκάνης. Η διάρκεια της μέτρησης για καινούριο θερμοστοιχείο είναι περίπου

2 λεπτά ενώ για θερμοστοιχείο χρησιμοποιημένο η διάρκεια της μέτρησης περιορίζεται στα 45”.

**Σημείωση:** Η φυσιολογική θερμοκρασία μιας λεκάνης κυμαίνεται μεταξύ 930 °C και 950 °C. Μπορεί όμως, σε μια λεκάνη άρρωστη ή καινούργια, η θερμοκρασία να φθάσει στους 1100 °C ή και παραπάνω. Αντιθέτως, υπάρχει περίπτωση να βρεθεί λεκάνη και με θερμοκρασία χαμηλή, π.χ. 915 °C

#### 4.1.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ

Η δειγματοληψία λουτρού πραγματοποιείται με σκοπό να γνωρίζουμε τη σύσταση του λουτρού μιας λεκάνης και γενικότερα της σειράς σε μια δεδομένη στιγμή ώστε να μπορούμε να προβούμε σε ενέργειες για την διασφάλιση της ομαλής της λειτουργίας, της ικανοποιητικής απόδοσης Faraday καθώς και της θερμικής της ισορροπίας. Όλα αυτά βέβαια γίνονται αφού γίνει η ανάλυση του λαμβανόμενου δείγματος από το χημείο του εργοστασίου. Δειγματοληψία λουτρού πραγματοποιείται μία φορά την εβδομάδα σε κάθε λεκάνη με καθορισμένο πρόγραμμα από τους δειγματολήπτες. Στο τέλος της εβδομάδας έχει ληφθεί δείγμα από όλες τις λεκάνες για κάθε σειρά ηλεκτρόλυσης. Για την βελτιστοποίηση των παραπάνω παραγόντων ιδανικά θα έπρεπε να γίνεται δειγματοληψία τουλάχιστον 3 φορές / εβδομάδα. Με την παρούσα οργάνωση (αριθμός ελεγκτών αλλά και διαθεσιμότητα χημείου) αυτό δεν είναι εφικτό. Επίσης τα τεχνικά αποτελέσματα που επιτυγχάνει σήμερα η Αλουμίνιον της Ελλάδος δε θα δικαιολογούσε σχετική επένδυση. Η τώρα εφαρμοζόμενη διαδικασία δειγματοληψίας περιλαμβάνει χρήση του παρακάτω εξοπλισμού και του ακόλουθου τρόπου εργασίας.

Με το καρότσι δειγματοληψίας (Εικόνα 24), λαμβάνεται δείγμα λουτρού από τις λεκάνες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα με την μπαγκέτα δειγματοληψίας λουτρού, λαμβάνεται δείγμα από τη 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 24:Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού**

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



**Εικόνα 25:Δείγματα λουτρού ηλεκτρόλυσης**



**Εικόνα 2186: Ταμπλέτες λουτρού ηλεκτρόλυσης**

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων-Χ (*XRF*) είναι μη καταστροφική μέθοδος είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης στερεών και υγρών σωμάτων. Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων Χ που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων Χ που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Περίθλαση ακτίνων-Χ είναι η ανάκλαση ακτίνας-Χ από μια οικογένεια παράλληλων και ισαπέχοντων ατομικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ 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 D 5000 matic (Εικόνα 27) και μπορεί να έχει σφάλμα ανάλυσης έως και 0,48%.



**Εικόνα 27:Μηχάνημα XRF 5000 matic**

**Σημείωση:** Θα πρέπει να προσεχθούν ιδιαίτερα τα σφάλματα δειγματοληψίας, που είναι οι κυριότερες αιτίες για τη διακύμανση μιας ανάλυσης λουτρού και που προέρχονται από :

- μόλυνση του δείγματος (από υπολείμματα προηγούμενου δείγματος πάνω στην μπαγκέτα ή από ακάθαρτη τρύπα τροφοδοσίας ή από οποιονδήποτε άλλο λόγο για τον οποίο μπαίνει αλουμίνια ή άλλο υλικό μέσα στο δείγμα).
- υψηλή θερμοκρασία (της μπαγκέτας ή της λεκάνης).

#### 4.1.3 ΚΛΙΜΑΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΔΟΣΕΩΝ (BAREMME) ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

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  $AlF_3$  (κλίμακες προσθήκης  $AlF_3$ ). Οι έλεγχοι αυτοί είναι:

1. Αναλύσεις του λουτρού οι οποίες γίνονται από το χημείο και δίνουν την τιμή οξύτητας (μία φορά την εβδομάδα για κάθε λεκάνη).

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η αναλογία τιμής οξύτητας-δόσεων φθοριούχου αργιλίου για τις σειρά B, (η κλίμακα αυτή εφαρμόζεται και στη δοκιμή της θερμικής ρύθμισης των λεκανών της ηλεκτρόλυσης βάση του οργάνου FIBERLAB).

ΚΛΙΜΑΚΑ	ΣΕΙΡΑ	ΑΠΟ	ΕΩΣ	ΔΟΣΕΙΣ
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 3: Ρύθμιση τροφοδοσίας Σειράς B, βάσει της οξύτητας

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

Από τις παραπάνω μετρήσεις, 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.

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 4: Ρύθμιση τροφοδοσίας οξύτητας, βάσει της θερμοκρασίας**

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  $1,70\mu\Omega$  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 AIF3. Αυτός ο τρόπος προσθήκης δόσεων AIF3, συνιστά την αυτόματη τροφοδοσία.

#### 4.1.4 ΛΟΓΟΙ ΓΙΑ ΑΝΑΓΚΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

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  $\text{AlF}_3$  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  $\text{AlF}_3$  την λειτουργία της, όπως το φθοριούχο λίθιο ( $\text{LiF}$ ) ή το φθοριούχο ασβέστιο ( $\text{CaF}_2$ ), ωστόσο η περιεκτικότητα του λουτρού σε αυτές, είναι αρκετά σταθερή με δεδομένο ότι η προσθήκη γίνεται μέσω της αλουμίνας και επομένως επηρεάζουν σε σημαντικά μικρότερο βαθμό από το  $\text{AlF}_3$ .

- Οι μέχρι τώρα μέθοδοι μετρήσεων θερμοκρασίας και δειγματοληψίας λουτρού χαρακτηρίζονται από χαμηλή συχνότητα γεγονός που συντελεί στην αργή ανταπόκριση από μέρους παραγωγής, για τη σωστή ρύθμιση της θερμικής κατάστασης των λεκανών ηλεκτρόλυσης.

Σύμφωνα με τα στάνταρ των νέων εργοστασίων Ηλεκτρόλυσης δύο μετρήσεις την εβδομάδα - μία μέτρηση θερμοκρασίας, μία δειγματοληψία λουτρού - θεωρείται λίγο.

- Η ακρίβεια της μέτρησης του θερμοστοιχείου ( $\pm 4^\circ\text{C}$ ) δεν είναι ικανοποιητική.

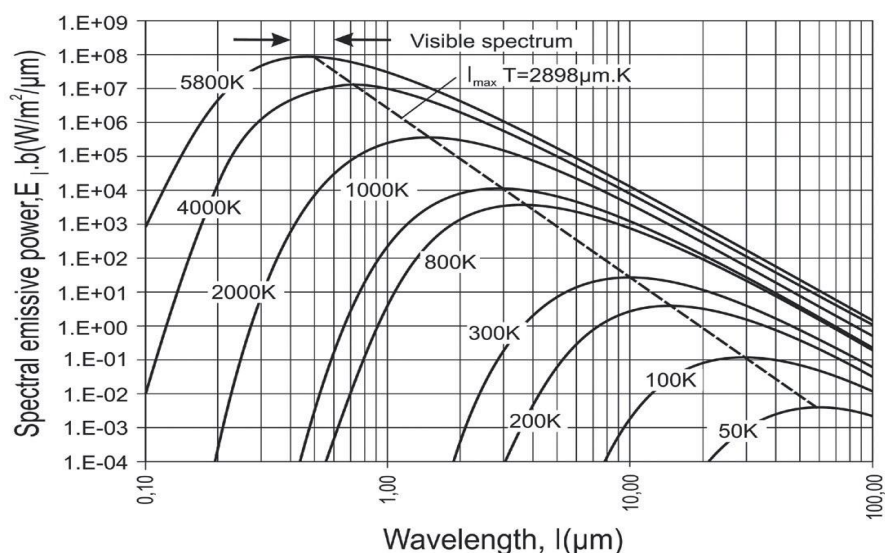
## 4.2 ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ FIBERLAB

### 4.2.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ

Η Heraeus Electro–Nite, εταιρία πρωτοπόρος στον τομέα της ταχείας μέτρησης θερμοκρασίας λουτρού, ανέπτυξε την τεχνολογία των οπτικών ινών που χρησιμοποίησε στο όργανο μέτρησης θερμοκρασίας FIBERLANCE. Πρόσφατα εισήγαγε το FIBERLAB, ένα όργανο μετρήσεων το οποίο προσφέρει τρεις δυνατότητες μετρήσεων λουτρού. Μπορεί να γίνει επιλογή για μέτρηση της θερμοκρασίας, της υπερθέρμανσης ή μια γενική μέτρηση της χημείας του λουτρού η οποία περιλαμβάνει και τις δύο προηγούμενες επιλογές. Το όργανο FIBERLAB είναι προορισμένο για αποκλειστική χρήση σε κρυσταλλικό λουτρό παραγωγής αλουμινίου.

### Αρχή μέτρησης FIBERLAB

Η ένταση του φωτός που κινείται μέσω μιας οπτικής ίνας από μια πηγή φωτός, όπως ένα τηγμένο λουτρό διηθείται από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και μετατρέπεται σε μία τιμή θερμοκρασίας σύμφωνα με το νόμο του Planck , όπως φαίνεται στο γράφημα .



Διάγραμμα 7: Εύρεση θερμοκρασίας λουτρού συναρτήσει της έντασης του φωτός και της κυματομορφής

## Το όργανο FIBERLAB

Το όργανο μετρήσεων FIBERLAB αποτελεί ένα στιβαρό όργανο με περίβλημα ειδικά σχεδιασμένο για να λειτουργεί σε ισχυρό μαγνητικό περιβάλλον, όπως αυτό στον χώρο της ηλεκτρόλυσης. Είναι πλήρως αυτόνομο καθώς διαθέτει μπαταρίες(24VDC) για την λειτουργία του με ένδειξη της στάθμης της μπαταρίας στην οθόνη και μεταφέρεται εύκολα στο τροχήλατο μεταλλικό καροτσάκι που παρέχεται μαζί.

Το όργανο παρέχει μια τριπλή δυνατότητα μετρήσεων λουτρού:

- **CHEMISTRY** για τη μέτρηση θερμοκρασίας λουτρού, liquidus, υπερθέρμανση, οξύτητα (περίσσεια %  $AlF_3$ ), αναλογία λουτρών και εκτίμηση % $Al_2O_3$  μέσα σε 2.5 λεπτά.
- **SUPERHEAT** για τη γρήγορη μέτρηση θερμοκρασίας λουτρού, liquidus και υπερθέρμανση μέσα σε 40 δευτερόλεπτα.
- **TEMPERATURE** για τη γρήγορη μέτρηση θερμοκρασίας λουτρού μέσα σε 7 δευτερόλεπτα.



Εικόνα 2819: Όργανο μέτρησης FIBERLAB

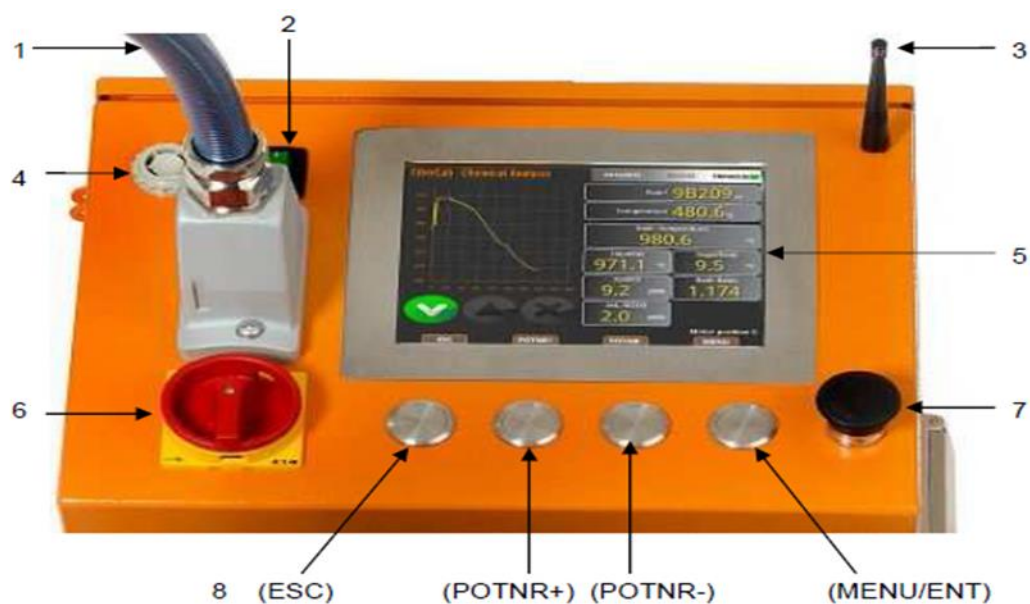
Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων εμφανίζονται στην LCD οθόνη που διαθέτει. Μαζί με τις μετρήσεις εμφανίζονται και ο αριθμός της μετρούμενης λεκάνης και διάφορες πληροφορίες και μηνύματα σχετικά με την λειτουργία του. Οι μετρήσεις γίνονται με βάση την τεχνολογία οπτικής ίνας που χρησιμοποιεί. Η διαδικασία τροφοδοσίας οπτικής ίνας είναι αυτοματοποιημένη για την διευκόλυνση των εργασιών, όμως υπάρχει και δυνατότητα χειροκίνητης τροφοδοσίας από κουμπί στον πίνακα ελέγχου του οργάνου. Ο φορέας της οπτικής ίνας έως ότου φτάσει στο λουτρό αποτελείται από ένα χοντρό καλώδιο, ανθεκτικό και εύκαμπτο για μεγαλύτερη ευελιξία. Στο τέλος του καλωδίου είναι προσαρμοσμένο ένα σταθερό μεταλλικό τμήμα με ειδική χειρολαβή και ακολουθεί η λόγχη και το

ακροφύσιο. Γίνεται χρήση διαφορετικής λόγχης για περίπτωση μέτρησης θερμοκρασίας και διαφορετικής για μέτρηση χημείας και υπερθέρμανσης. Στην δεύτερη περίπτωση απαιτείται το ειδικό ακροφύσιο, ενώ στην πρώτη όχι. Υπάρχει δυνατότητα εμφάνισης των υπολειπόμενων μετρήσεων έως ότου τελειώσει η οπτική ίνα και χρειαστεί αντικατάσταση. Τέλος οι μετρήσεις μπορούν να αποθηκευτούν σε μια μνήμη USB ή μέσω Wifi σε έναν απομακρυσμένο σκληρό δίσκο καθώς το FIBERLAB διαθέτει λογισμικό λειτουργίας Windows.



**Εικόνα 29:Επιμέρους εξαρτήματα του οργάνου μέτρησης FIBERLAB**

Η εικόνα παρουσιάζει όργανο FIBERLAB (1) τοποθετημένο στη βάση μεταφοράς (2) συνδεδεμένο με την λόγχη βύθισης (3) καθώς και θερμοστοιχείο FIBERCUP (4) συνδεδεμένο με την λόγχη.



Εικόνα 30: Πίνακας ελέγχου του οργάνου FIBERLAB

1. καλώδιο σύνδεσης λόγχης
2. On/off διακόπτης
3. ασύρματη κεραία σημάτων
4. κόρνα
5. οθόνη
6. διακόπτης έκτακτης ανάγκης
7. κουμπί τροφοδοσίας οπτικής ίνας
8. κουμπιά πλοήγησης
9. υποδοχή USB και παροχή ρεύματος



Εικόνα 31: Θύρα υποδοχής USB και παροχή ρεύματος



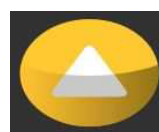
Εικόνα 32: Ένδειξη οθόνης οργάνου μετρήσεων FIBERLAB

1. περιοχή γραφικών παραστάσεων – ένδειξη σε απευθείας σύνδεση, καμπύλη θερμοκρασίας
2. περιοχή αποτελέσματος – ένδειξη των μετρημένων αποτελεσμάτων
3. λειτουργική περιοχή (ESC, ↑, ↓, MENU) που αντιστοιχίζονται στα κουμπιά του οργάνου
4. περιοχή επιλογών μενού
5. ημερομηνία και ώρα
6. δείκτης μπαταρίας
7. περιοχή σημάτων λειτουργίας

Τα σήματα που εμφανίζονται στην οθόνη αντιστοιχούν και διαφορετικά μηνύματα λειτουργίας ή μέτρησης



Ο πράσινος λαμπτήρας (έτοιμος) δείχνει ότι το όργανο είναι έτοιμο για τη λειτουργία.



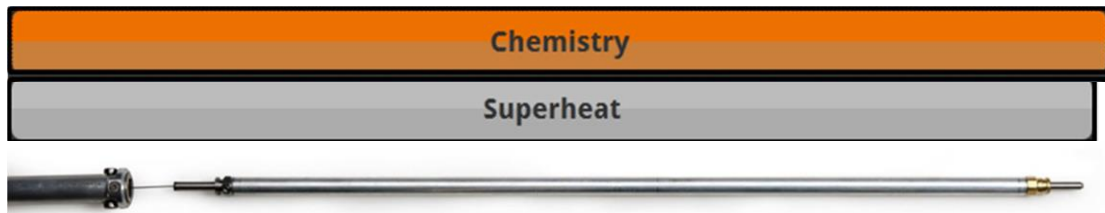
Ο κίτρινος λαμπτήρας (μέτρο) δείχνει ότι το όργανο μετρά.



Ο κόκκινος λαμπτήρας (πλήρης) δείχνει το τέλος της μέτρησης.

### Λόγχες μετρήσεων και αναλώσιμα

Το όργανο FIBERLAB έχει μία γρήγορα αποσπώμενη λόγχη για τον έλεγχο της χημείας και την υπερθέρμανσης,



Εικόνα 33:Λόγχη για τη μέτρηση της χημείας και της υπερθέρμανσης

συν τη χωριστή λόγχη για τις μετρήσεις θερμοκρασίας μόνο.



Εικόνα 34:Λόγχη για τη μέτρηση της θερμοκρασίας

### **FiberCup**

Για τις μετρήσεις liquidus (superheatmode) και τη χημική ανάλυση (chemistrymode), χρησιμοποιείται ο αισθητήρας FiberCup. Αυτός ο αισθητήρας είναι σχεδιασμένος για να καθοδηγήσει την οπτική ίνα στο θερμικό κέντρο του συλλέκτη και να διατηρήσει το δείγμα του κρυστάλλου προκειμένου να αναλυθεί η χημεία του λουτρού.





Εικόνα 35: Θερμοστοιχείο μέτρησης χημείας λουτρού και υπερθέρμανσης

### **FiberCartridge**

Η αναλώσιμη οπτική ίνα παρέχεται τυλιγμένη σε πλαστικό καρούλι το FiberCartridge (εικόνα 35). Το μήκος οπτικής είναι ανά FiberCartridge είναι 100m και αρκεί για περίπου 5000 μετρήσεις.

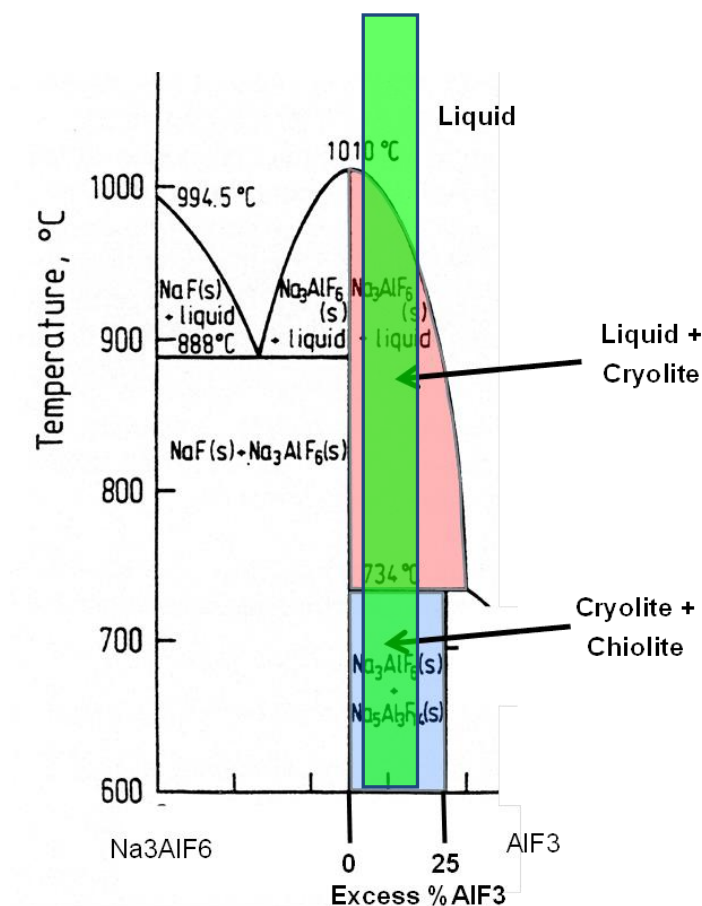


Εικόνα 36: Οπτική ίνα

#### **4.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ALF<sub>3</sub>**

- Το ποσοστό της οξύτητας (% AlF<sub>3</sub>) καθορίζεται από την καμπύλη απόψυξης του κρυσταλλικού πέραν του σημείου υγροποίησης (liquidus)
- Πέραν της θερμοκρασίας υγροποίησης δημιουργούνται δύο στερεοί μετασχηματισμοί:
  - Κρυσταλλικός-μεταξύ της θερμοκρασίας υγροποίησης (T<sub>liquidus</sub>) και των 734 °C.
  - Κρυσταλλικός και Χιόλιθος (Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>), κάτω από τη θερμοκρασία των 734 °C.
- Οι εργαστηριακές αναλύσεις των δειγμάτων λουτρού κρυσταλλικού από το μηχάνημα XRD μετρούν το ποσοστό του κρυσταλλικού και του χιολίθου σε ένα

στερεό δείγμα. Βάσει της ανάλυσης από το XRDη αναλογία κρυολίθου και χιολίθου είναι ανάλογη προς το ποσοστό %AlF<sub>3</sub> στο δείγμα.

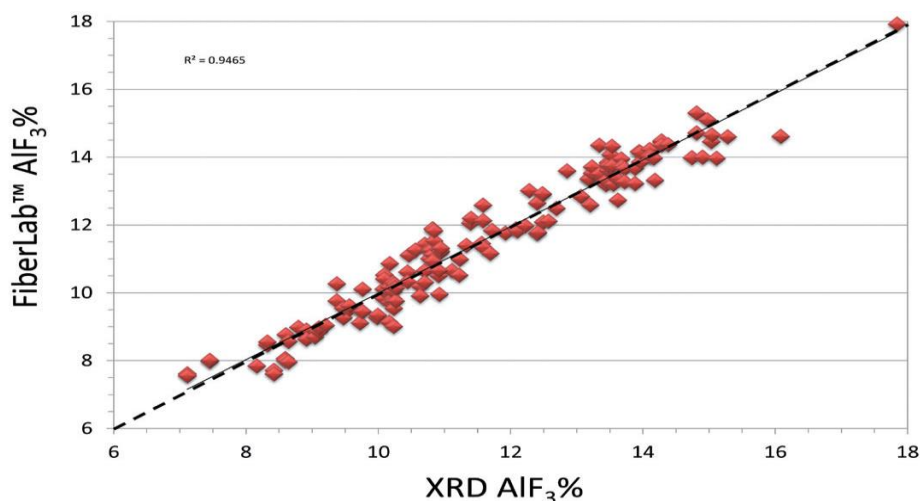


Εικόνα 37: Διμερές διάγραμμα φάσεων

#### 4.2.3 ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μέτρηση ξεκινάει με την τοποθέτηση ενός θερμοστοιχείου στην λόγχη και στην συνέχεια βύθιση του συστήματος στο λουτρό. Αμέσως μόλις το σύστημα 'αισθανθεί' θερμότητα τροφοδοτεί αυτόματα 5εκ. οπτικής ίνας στο κέντρο του τέλους του θερμοστοιχείου όπου βρίσκεται ένα κύπελλο στο οποίο λαμβάνεται το δείγμα λουτρού. Έπειτα από 20 δευτερόλεπτα ανιχνεύεται η θερμοκρασία της λεκάνης και το όργανο ειδοποιεί το χρήστη μέσω ενός ηχητικού 'μπιπ' από την κόρνα που διαθέτει. Η λόγχη με το θερμοστοιχείο αφαιρείται από το λουτρό με το δείγμα μέσα στο κύπελλο το οποίο σταδιακά ψύχεται. Ολόκληρο το μεταλλικό τμήμα τοποθετείται σε ειδική οριζόντια θέση στο καρότσι που μεταφέρει το όργανο και το δείγμα αφήνεται να κρυώσει.

Μετά από περίπου 2,5 λεπτά η μέτρηση τελειώνει και η θερμοκρασία λουτρού, η υπερθέρμανση, %AlF<sub>3</sub>, και η υπολογισμένη/ εκτιμώμενη συγκέντρωση Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζονται στην οθόνη του οργάνου. Στο τέλος της μέτρησης το θερμοστοιχείο αφαιρείται και η χρησιμοποιημένη οπτική ίνα στο τέλος της λόγχης αφαιρείται επίσης από τον χρήστη. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα εργαστηρίου XRD αναμένεται ακρίβεια ± 1% με τυπική απόκλιση 0,5%



**Εικόνα 38:** Σύγκριση στοιχείων οξύτητας μεταξύ των αναλύσεων χημείου και FIBERLAB

**Σημείωση:** Η παραπάνω περιγραφή αφορά μέτρηση χημείας λουτρού. Για τη μέτρηση υπερθέρμανσης χρησιμοποιείται η ίδια διαδικασία, ενώ μόνο για την θερμοκρασία προτείνεται η χρήση της ειδικής λόγχης καθώς δεν χρειάζεται θερμοστοιχείο και τα αποτελέσματα εμφανίζονται γρηγορότερα.

#### 4.2.4 ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ-ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΑΤΗΡΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ FIBERLAB

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων της αξιολόγησης του FIBERLAB, σε όλο το διάστημα της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας έγινε καταγραφή των όποιων δυσκολιών ή προβλημάτων που παρουσιάστηκαν τόσο σε τεχνικό όσο και σε λειτουργικό επίπεδο, με το παρόν όργανο.

Αρχικά, η ανάγκη ειδικευμένου προσωπικού για εργασία στο FIBERLAB καθίσταται αναγκαία, αφού μόνο καταρτισμένο προσωπικό έχει την άδεια να εργαστεί με το συγκεκριμένο όργανο. Μη συμμόρφωση με τις οδηγίες και προειδοποιήσεις που περιλαμβάνονται στο εγχειρίδιο ή στο ίδιο το όργανο μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρή ζημιά. Η πρώτη δυσκολία που αντιμετωπίστηκε ήταν η ανάγκη εκπαίδευσης του προσωπικού που χρησιμοποίησε το όργανο κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Επίσης, λόγω του παραπάνω, τέθηκε περιορισμός στη χρήση του οργάνου μόνο από δύο εργαζόμενους (ανάγκη κάλυψης των ημερών αδείας του κύριου χειριστή Με την έναρξη του πρώτου βήματος αξιολόγησης του FIBERLAB, αυτό της βαθμονόμησης του οργάνου, η λόγχη που φέρει σύμφωνα με την οποία γίνεται η μέτρηση χημείας και θερμοκρασίας, δεν ήταν κατασκευαστικά κατάλληλη έτσι ώστε να χωρά από το «πορτάκι» του σκεπάστρου κάθε λεκάνης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη διεξαγωγή των μετρήσεων χημείας και θερμοκρασίας με το FIBERLAB, έχοντας το σκέπαστρο κάθε λεκάνης ανοιχτό δυσχεραίνοντας βέβαια την ποιότητα εργασίας, λόγω των εκπομπών αερίων και της έκθεσης του εργαζόμενου σε υψηλή θερμοκρασία. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε με τη σχεδίαση από εμάς κατάλληλης λόγχης που να χωρά από το πορτάκι του σκεπάστρου. Αυτό το σχέδιο στάλθηκε στην Heraeues Electro-Nite, από την οποία λάβαμε τη νέα λόγχη στις 20/5, κατά τη διάρκεια του σταδίου της προετοιμασίας της δοκιμής.

Ένα άλλο τεχνικό πρόβλημα με το οποίο ήρθαμε αντιμέτωποι ήταν αυτό της συγκράτησης του θερμοστοιχείου FiberCup στη λόγχη του οργάνου. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη διακοπή της μέτρησης λόγω της απασφάλισης αυτού από τη λόγχη. Αυτό αντιμετωπίστηκε με την προσθήκη επάνω στη λόγχη ενός ειδικού εξαρτήματος συγκράτησης (κλιπ) το οποίο «κλειδώνει» το

θερμοστοιχείο όταν αυτό εισάγεται, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την απώλειά του.

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, οι μετρήσεις θερμοκρασίας και χημείας με το FIBERLAB πραγματοποιούνται στην τρύπα χύτευσης. Αυτό καθιστά απαραίτητη την ύπαρξη καθαρών τρυπών χύτευσης, απαλλαγμένων από αλουμίνα ή ανθρακιά. Σε αντίθετη περίπτωση, το όργανο εμφανίζει αδυναμία μέτρησης ή «σφάλμα» (κατά τη διάρκεια του σταδίου της δοκιμής εμφανίστηκαν μετρήσεις με σφάλμα σε ποσοστό περίπου 3%). Λόγω του ότι το FIBERLAB προσφέρει τη δυνατότητα μέτρησης χημείας σε λεκάνες με οξύτητα (%  $\text{AlF}_3$ ) ανάμεσα στα όρια από 6-16%, παρουσιάζει την αδυναμία μέτρησης χημείας σε νέες λεκάνες δεδομένου ότι αυτές παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή οξύτητα.

Επίσης λόγω του ότι το όργανο έχει ρυθμιστεί για μετρήσεις θερμοκρασίας σε νέα εργοστάσια Ηλεκτρόλυσης τα οποία λειτουργούν κοντά στους  $960^\circ\text{C}$ , δεν ήταν ακριβές στην εκτίμηση της οξύτητας σε λεκάνες με πολύ χαμηλή θερμοκρασία.

Τέλος, μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις προς αντιμετώπιση, καθίσταται το υψηλό κόστος μέτρησης με το FIEBRLAB (ειδικά για τις μετρήσεις χημείας αφού κάθε πλήρης μέτρηση κοστίζει 3,60€). Λόγω αυτού στο στάδιο της δοκιμής ρύθμισης καθορίστηκε πρόγραμμα μέτρησης με στόχο τη διατήρηση του κόστους ανάλυσης σε ανεκτά επίπεδα.

## 5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι ενέργειες που πραγματοποιήθηκαν αφορούν μετρήσεις για την αξιολόγηση του FIBERLABόσον αφορά την εφαρμογή του στη ρύθμιση των λεκανών ηλεκτρόλυσης.

### 5.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ FIBERLAB(3/3/2016-21/3/2016)

Βαθμονόμηση (αγγλ.ορολογίαcalibration) οργάνου μέτρησης είναι η μέθοδος με την οποία προσδιορίζουμε την ικανότητά του να μετράει σωστά. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας τις μετρήσεις του, με αυτές ενός οργάνου μέτρησης μεγαλύτερης ακρίβειας ή χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο αναφοράς, οι ιδιότητες του οποίου έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια (άρα είναι και αυτό διακριβωμένο). Η βαθμονόμηση λοιπόν, συνίσταται στη ρύθμιση της κλίμακας του οργάνου μέτρησης έτσι ώστε αυτό να έχει σωστή ένδειξη.

Πιο συγκεκριμένα λοιπόν, η βαθμονόμηση του FIBERLABείχε σα στόχο την προσαρμογή των αποτελεσμάτων της περισσειας φθοριούχου αλουμινίου (οξύτητας) όπως αυτά προκύπτουν από το FIBERLAB, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την ανάλυση των δειγμάτων λουτρού από το τμήμα του χημείου (μηχάνημα XRD). Στην προκειμένη περίπτωση, το μηχάνημα XRD του χημείου λειτούργησε ως πρότυπο αναφοράς, λόγω του ότι οι παράμετροί του έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια και είναι διακριβωμένο.

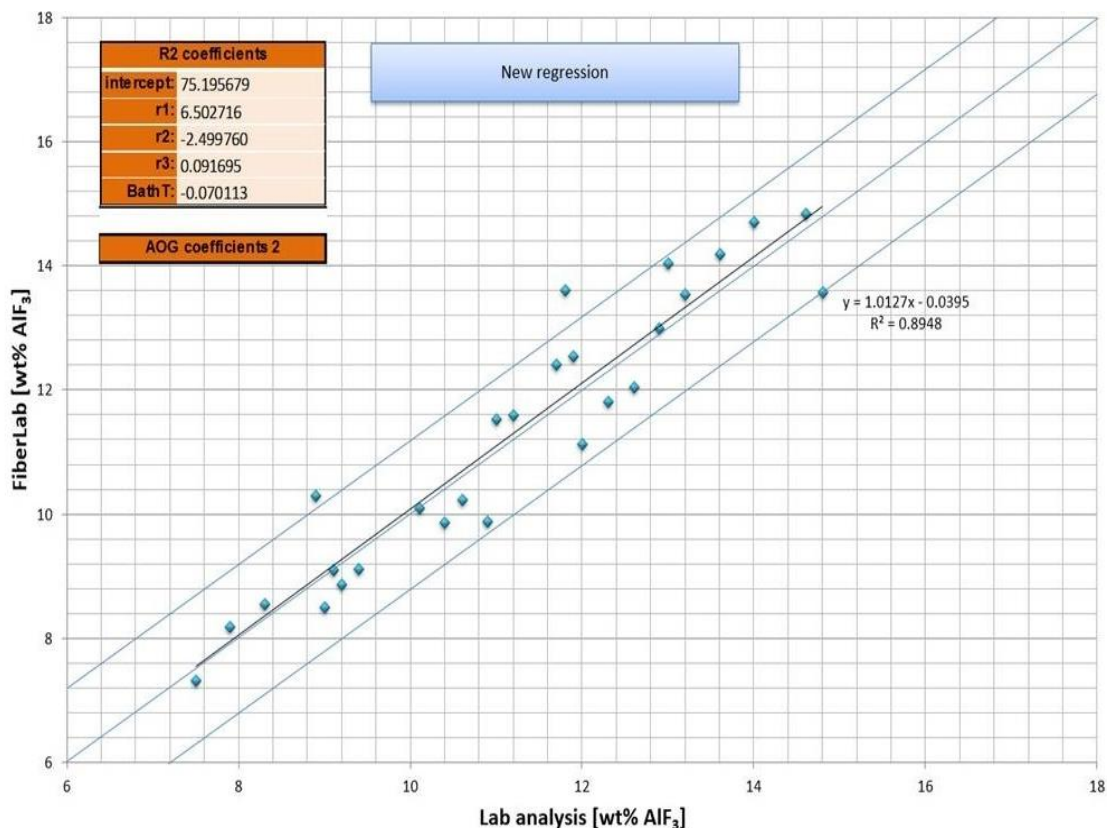
Προκειμένου λοιπόν, να συλλεχθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη βαθμονόμηση του FIBERLAB:

- πραγματοποιήθηκαν καθημερινά μετρήσεις χημείας (ποσοστού οξύτητας και μέτρησης θερμοκρασίας) σε λεκάνες ηλεκτρόλυσης με το FIBERLAB(συνολικός αριθμός μετρήσεων: 282)
- και σε 21 λεκάνες ηλεκτρόλυσης από τις παραπάνω πραγματοποιούνταν επίσης καθημερινά, έκτακτες-πέραν δηλαδή του καθορισμένου

προγράμματος- δειγματοληψίες λουτρού με ανάλυση των δειγμάτων αυτών από το μηχάνημα XRF.

Στόχος των παραπάνω μετρήσεων, προκειμένου να γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου, ήταν η συγκέντρωση δέκα (10) μετρήσεων, κατά ελάχιστο, οξύτητας για κάθε ακέραιο διάστημα της κλίμακας  $\pm 16\%$  από τις αναλύσεις του χημείου και από τα αποτελέσματα του FIBERLAB.

Με το πέρας των μετρήσεων και τη συγκέντρωση του επαρκούς αριθμού μετρήσεων οξύτητας, έγινε επικοινωνία με τον εκπρόσωπο του εργοστασίου του οργάνου FIBERLAB, Heraeus Electro-Nite και αποστολή των μετρήσεων, προκειμένου να δημιουργηθεί η καμπύλη βαθμονόμησης (διάγραμμα 6). Αυτή σχεδιάστηκε βάσει των συγκρίσεων των μετρήσεων οξύτητας από το όργανο FIBERLAB και των αντίστοιχων από το μηχάνημα XRD. Εξήχθησαν συγκεκριμένες παράμετροι (Intercept, BathT, R1, R2, R3), οι οποίες εισήχθησαν στο FIBERLAB ολοκληρώνοντας έτσι τη βαθμονόμηση του οργάνου.



Διάγραμμα 8: Καμπύλη βαθμονόμησης FIBERLAB

### 5.1.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Η βαθμονόμηση ελέγχθηκε μέσω επιπλέον ελέγχων, μετά το πέρας των παραπάνω ενεργειών. Πιο συγκεκριμένα αυτοί αφορούν:

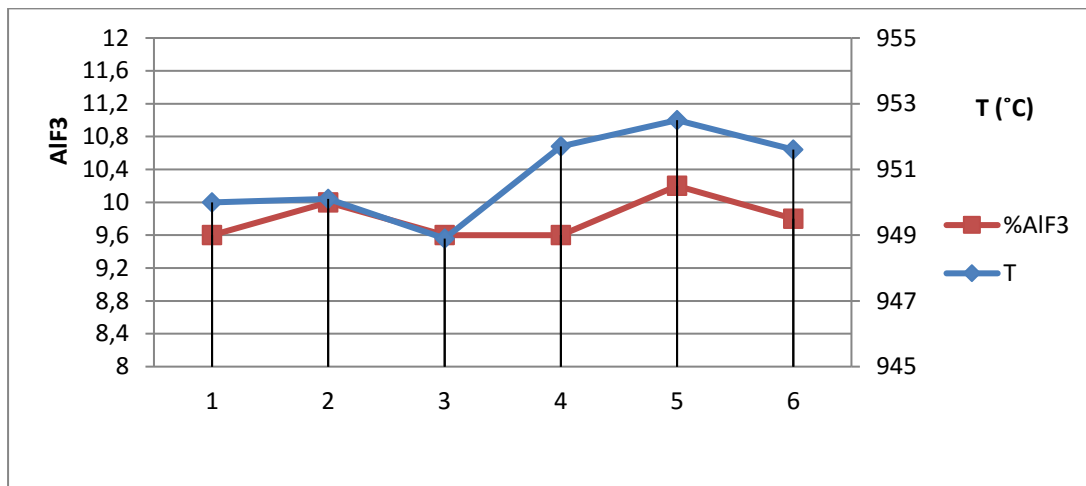
A. Τον έλεγχο της εγκυρότητας των μετρήσεων οξύτητας από το FIBERLAB

Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων οξύτητας που παρουσιάζει το FIBERLAB, ελέγχθηκε πραγματοποιώντας μέτρηση χημείας με το εν λόγω όργανο σε μία λεκάνη ηλεκτρόλυσης (B 134) στην οποία δεν εκτελέστηκε κάποια εργασία στο διάστημα των μετρήσεων (π.χ. αλλαγή ανόδου, προετοιμασία για αλλαγή ανόδου, χύτευση, διάτρηση πλευράς κ.α.). Πιο συγκεκριμένα, σε συνολικό χρονικό διάστημα 50 min, έγινε μέτρηση οξύτητας με το FIBERLAB ανά 10min, καταγράφοντας παράλληλα τον τύπο τροφοδοσίας της αλουμίνας στη λεκάνη κατά τη στιγμή της μέτρησης.

Ώρα	T	%AlF <sub>3</sub>	ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
11:20	950	9,6	ενισχυμένη
11:30	950,1	10	ενισχυμένη
11:40	948,9	9,6	απλή
11:50	951,7	9,6	απλή
12:00	952,5	10,2	απλή
12:10	951,6	9,8	υπερενισχυμένη
<b>M.O.</b>	<b>950,8</b>	<b>9,8</b>	
<b>S</b>	<b>1,3</b>	<b>0,3</b>	

Πίνακας 5: Έλεγχος εγκυρότητας μέτρησης οξύτητας





**Διάγραμμα 9:Απεικόνιση ζεύγους μετρήσεων θερμοκρασίας-οξύτητας από το FIBERLAB**

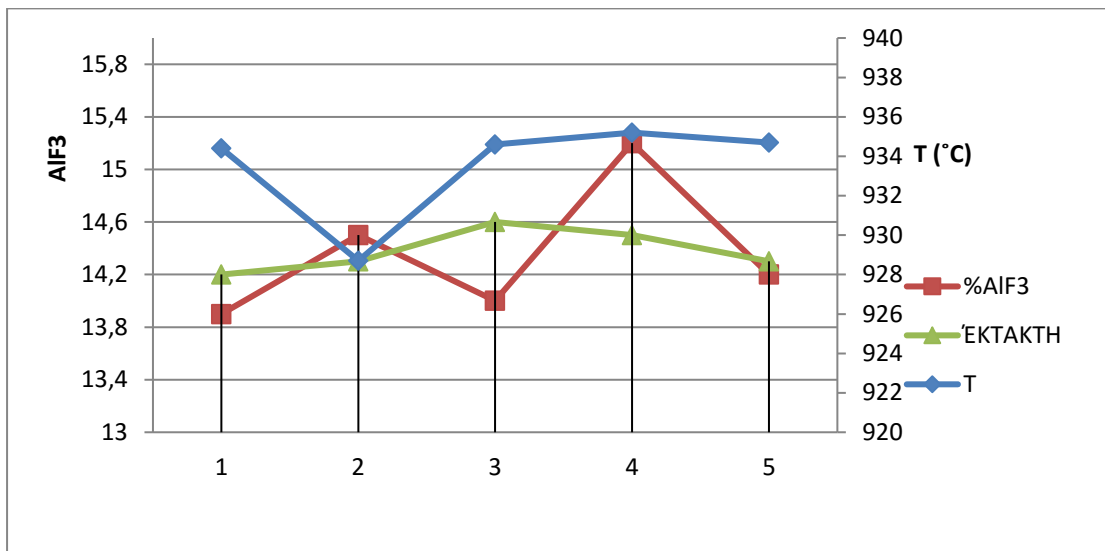
Από τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 5, Διάγραμμα 8) εξήχθη το συμπέρασμα της έγκυρης μέτρησης οξύτητας από το FIBERLAB, αφού μεταξύ των μετρήσεων παρατηρήθηκε σημαντικά μικρή τυπική απόκλιση οξύτητας ( $S=0,3$ ), δηλαδή ομοιόμορφη μεταβολή αυτής από μέτρηση σε μέτρηση, που δεν επηρεάζεται από τον τύπο της τροφοδοσίας (απλή, ενισχυμένη, υπερενισχυμένη).

B. Τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μέτρησης οξύτητας από το FIBERLAB και των αντίστοιχων τιμών μέτρησης οξύτητας από το XRF.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων οξύτητας που μετράει το FIBERLAB σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από το μηχάνημα XRF, πραγματοποιήθηκε κάνοντας μετρήσεις χημείας (οξύτητας) με το FIBERLAB και λαμβάνοντας ταυτόχρονα δείγματα λουτρού προς ανάλυση.

	<b>T</b>	<b>%AIF3-FIBERLAB</b>	<b>%AIF3-LAB</b>
	<b>934,4</b>	<b>13,9</b>	<b>14,2</b>
	<b>928,7</b>	<b>14,5</b>	<b>14,3</b>
	<b>934,6</b>	<b>14</b>	<b>14,6</b>
	<b>935,2</b>	<b>15,2</b>	<b>14,5</b>
	<b>934,7</b>	<b>14,2</b>	<b>14,3</b>
<b>M.O.</b>	<b>933,5</b>	<b>14,4</b>	<b>14,4</b>
<b>S</b>	<b>2,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>

**Πίνακας 6:Σύγκριση των αποτελεσμάτων οξύτητας που μετρά το FIBERLAB και των αντίστοιχων τιμών από το χημείο**



**Διάγραμμα 10: Αναπαράσταση θερμοκρασίας-οξύτητας για το FIBERLAB και για το χημείο**

Παρατηρήθηκε ότι τόσο τα αποτελέσματα οξύτητας από το FIBERLAB όσο και τα αντίστοιχα του XRF, παρουσιάζουν σημαντικά μικρή τυπική απόκλιση με αυτή του XRF να είναι καλύτερη από αυτή του FIBERLAB ( $S_{XRF} = 0.2$ ,  $S_{FIBERLAB} = 0.5$ )

## 5.2 ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω μετρήσεων και τη βαθμονόμηση του FIBERLAB, ξεκίνησε η δεύτερη φάση αξιολόγησης του οργάνου με την έναρξη των παράλληλων μετρήσεων θερμοκρασίας και οξύτητας. Στόχος αυτών ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων από τη στατιστική σύγκριση των μετρήσεων του FIBERLAB και του υφιστάμενου συστήματος μέτρησης θερμοκρασίας και οξύτητας. Πραγματοποιήθηκαν καθημερινές μετρήσεις χημείας με το βαθμονομημένο πλέον όργανο FIBERLAB σε 21 λεκάνες, με παράλληλη δειγματοληψία λουτρού και ανάλυση από το XRF. Επίσης σε άλλες 21 λεκάνες έγιναν παράλληλες μετρήσεις θερμοκρασίας με το FIBERLAB ακολουθώντας τις προγραμματισμένες μετρήσεις θερμοκρασίας του ελεγκτή, ώστε να υπάρχει αξιοπιστία των μετρήσεων.

Οι παραπάνω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν βάσει κατάλληλου προγράμματος (Πίνακες 7,8 για ζυγή και μονή εβδομάδα του έτους, αντίστοιχα). Αυτό προσαρμόστηκε στο ήδη υπάρχον πρόγραμμα δειγματοληψιών λουτρού και μέτρησης θερμοκρασίας με το θερμοστοιχείο.

### Ζυγή εβδομάδα

ΔΕΥΤΕΡΑ	ΤΡΙΤΗ	ΤΕΤΑΡΤΗ	ΠΕΜΠΤΗ	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
322-343 (%AlF3)	122-143 (%AlF3)	423-443 (%AlF3)	223-243 (%AlF3)	Όχι ανάλυση χημείας
301-320 (T)	223-242 (T)	322-341 (T)	144-163 (T)	101-121 &

Πίνακας 7: Πρόγραμμα Παράλληλων Μετρήσεων Ζυγής εβδομάδας

### Μονή εβδομάδα

ΔΕΥΤΕΡΑ	ΤΡΙΤΗ	ΤΕΤΑΡΤΗ	ΠΕΜΠΤΗ	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
122-143 (%AlF3)	322-343 (%AlF3)	223-243 (%AlF3)	423-443 (%AlF3)	Όχι ανάλυση χημείας
223-242 (T)	401-420 (T)	144-163 (T)	201-220 (T)	301-343(T)

Πίνακας 8: Πρόγραμμα Παράλληλων Μετρήσεων Μονής εβδομάδας

## 5.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

### 5.2.1.1 ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ

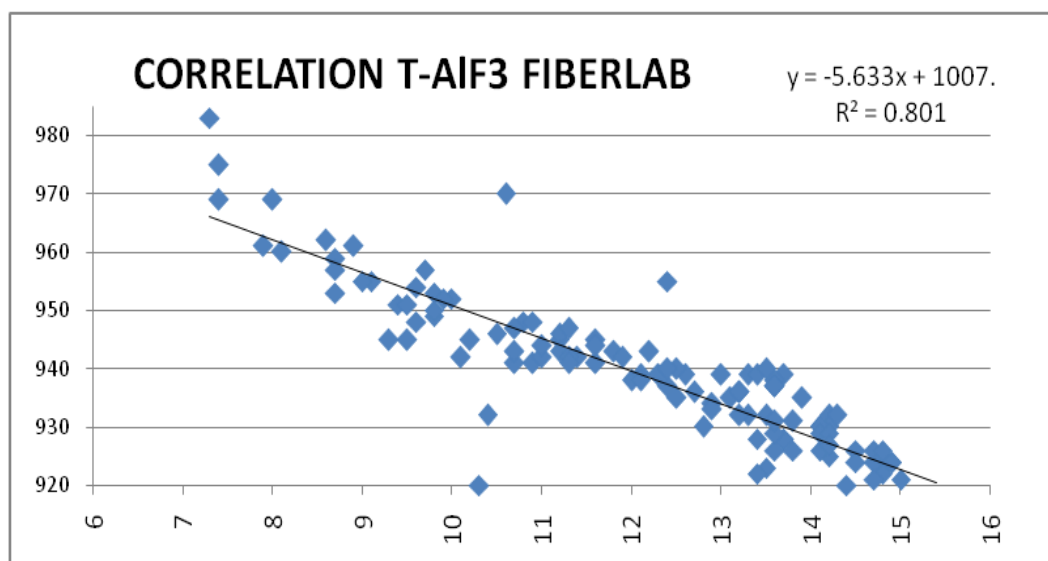
Α. Όπως προαναφέρθηκε, το στάδιο των παράλληλων μετρήσεων ξεκίνησε όντας το όργανο FIBERLAB βαθμονομημένο. Πριν την έναρξη των παράλληλων μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων αυτού σε σχέση με τα αποτελέσματα που εξάγονται από το Χημείο. Πιο συγκεκριμένα, σε δέκα (10) λεκάνες έγινε μέτρηση οξύτητας με το FIBERLAB και δειγματοληψία λουτρού ταυτόχρονα. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Ο μέσος όρος διαφοράς ( $= -0,4$ ) των μετρήσεων αποδεικνύει την αξιοπιστία του οργάνου FIBERLAB όσον αφορά τη μέτρηση οξύτητας.

A/A Λεκάνης	T	%AIF3-FIBERLAB	%AIF3-LAB	ΔΙΑΦΟΡΑ
223	914,9	10,3	9,9	0,4
225	954,9	12,4	12,8	-0,4
227	970,2	10,6	9,4	1,2
228	952,7	9,8	10,3	-0,5
229	958,9	8,7	8,3	0,4
231	938,8	12,3	13,2	-0,9
232	932,1	13,3	13,6	-0,3
233	922,9	13,5	15,3	-1,8
234	948,4	9,6	11,2	-1,6
235	931,5	13,2	13,7	-0,5
				-0,4

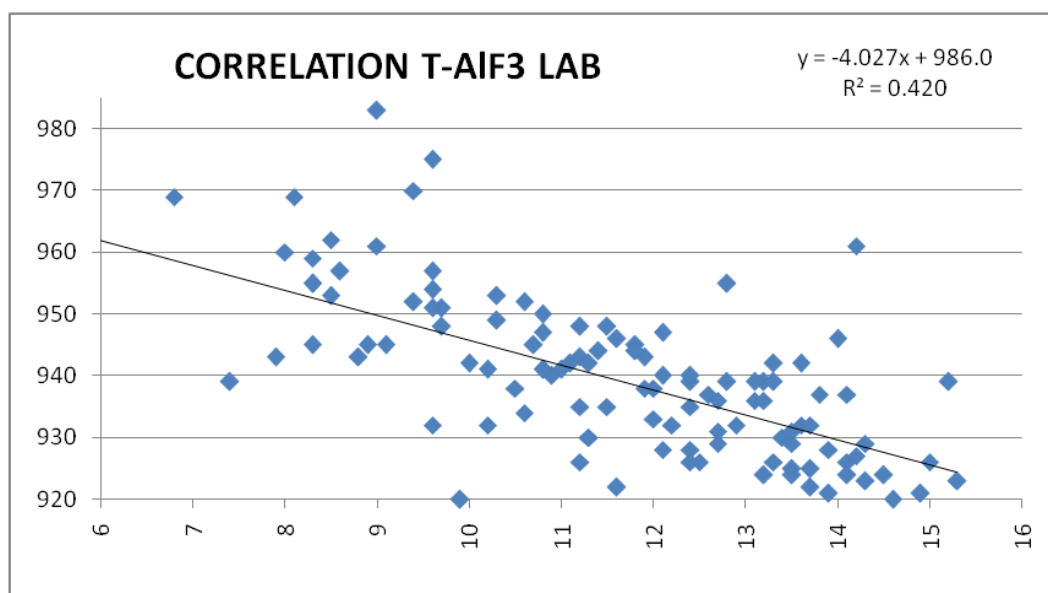
Πίνακας 9: Έλεγχος αξιοπιστίας οξύτητας του οργάνου FIBERLAB

Προκειμένου να προσδιοριστεί η συσχέτιση του ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας που προέκυψε με την αλλαγή των παραμέτρων για τη βαθμονόμηση του οργάνου, δημιουργήθηκαν οι παρακάτω καμπύλες συσχέτισης των

αποτελεσμάτων θερμοκρασίας-οξύτητας του FIBERLAB και των αντίστοιχων αποτελεσμάτων οξύτητας όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις του XRF.



Διάγραμμα 11: Καμπύλη συσχέτισης ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας για το FIBERLAB



Διάγραμμα 12: Καμπύλη συσχέτισης ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας από ανάλυση δειγμάτων λουτρού στο XRD

Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης για τις μετρήσεις του FIBERLAB, ειδικά για βιομηχανική δοκιμή, είναι ενδεικτικός της δυνατότητας εκμετάλλευσης των μετρήσεων για τη θερμική ρύθμιση των λεκανών. Σε αντίθεση με τα

παραπάνω, η συσχέτιση του ζεύγους σύμφωνα με τα αποτελέσματα μέτρησης οξύτητας από το ΧRF παρουσιάζεται μειωμένη (πριν τη βαθμονόμηση,  $R^2 = 0,5$  ενώ μετά τη βαθμονόμηση  $R^2 = 0,4$ ).

Β. Κατά τη διάρκεια των παράλληλων μετρήσεων οξύτητας, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων οξύτητας που μετρούνταν από το FIBERLAB και των αντίστοιχων από τις αναλύσεις του χημείου. Κατά την παραπάνω σύγκριση προσδιορίστηκε ως στατιστικά σημαντική η διαφορά των μετρήσεων της οξύτητας του FIBERLAB και της δειγματοληψίας λουτρού μεγαλύτερη από 1,3%. Το ποσοστό αυτών των διαφορών βρέθηκε στο 22 % των συνολικών μετρήσεων κατά τη διάρκεια του σταδίου των παράλληλων μετρήσεων οξύτητας.

### 5.2.1.2 ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Όπως προαναφέρθηκε, οι μετρήσεις θερμοκρασίας με το FIBERLAB πραγματοποιούνταν καθημερινά για 21 λεκάνες- ταυτόχρονα με τον ελεγκτή της σειράς B, με χρήση του θερμοστοιχείου. Για αυτό το λόγο σε πρώτο στάδιο έγινε έλεγχος ακρίβειας και επαναληψιμότητας της σημερινής μεθόδου, δηλαδή του μετρητικού συστήματος της θερμοκρασίας καθώς και του μετρητικού συστήματος θερμοκρασίας του FIBERLAB.

#### 5.2.1.2.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

Ο παραπάνω έλεγχος προσδιορίζει την αξιοπιστία της μετρητικής διάταξης πιο συγκεκριμένα προσδιορίζει το μέρος της τυπικής απόκλισης των μετρήσεων που οφείλεται στη μετρητική διάταξη (όργανο + χειριστής).

Κατά την μέτρηση οποιασδήποτε διεργασίας, προκύπτουν αποκλίσεις στις μετρήσεις είτε λόγω των μεταβολών που ενέχει η διεργασία αυτή καθαυτή, είτε λόγω των αποκλίσεων του μετρικού συστήματος. Το gage R&R (gage repeatability and reproducibility), είναι μια διαδικασία η οποία στοχεύει στον διαχωρισμό των δύο αυτών αιτιών απόκλισης. 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 gageR&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 gageR&R μελέτη, προτείνονται τουλάχιστον:

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

Τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη σχεδίαση μίας gageR&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. Επιλογή δειγμάτων προς μέτρηση
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 εξαλειφθούν επιδράσεις διαφόρων παραγόντων οι οποίοι δεν μπορούν να ελεγχθούν και διαφορετικά θα αποδίδονταν στον εκάστοτε χειριστή.



Τα αποτελέσματα του gageR&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.

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ GAGER&R**

Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα minitab. Τα αποτελέσματα της κάθε δοκιμής αποτυπώνονται στα διαγράμματα της εικόνας 38.

Κάθε εικόνα, περιλαμβάνει 6 διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα («components of variation») αποτυπώνει τους λόγους στους οποίους οφείλονται οι αποκλίσεις στο μετρητικό σύστημα. Οι στήλες «gageR&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 στο στόχο (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 είναι

επιθυμητό 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 η 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.

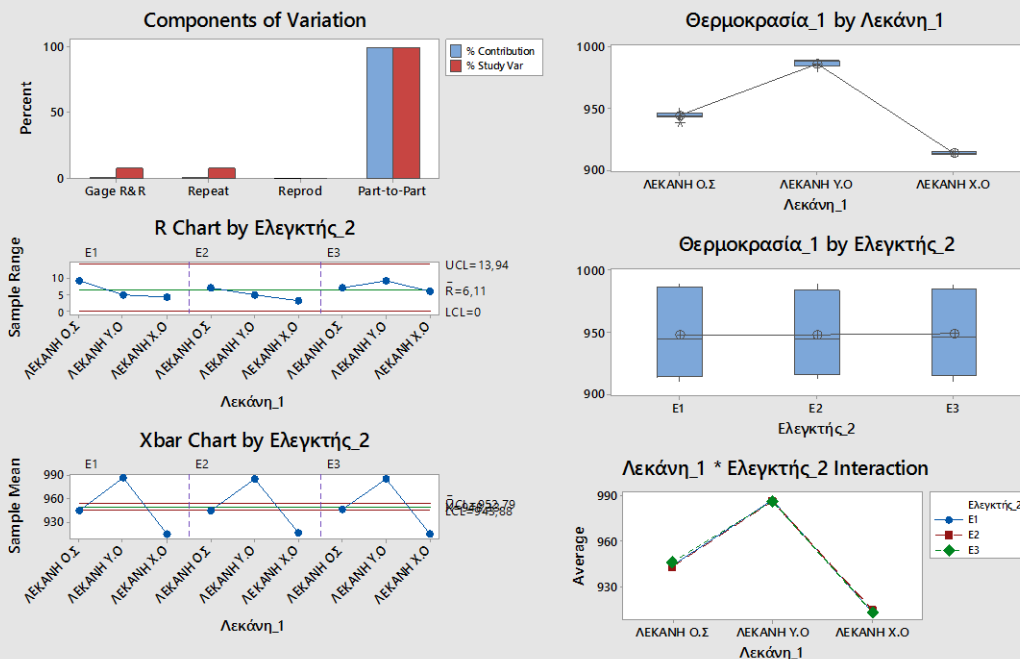
Τέλος, το διάγραμμα αλληλεπίδρασης ελεγκτή και εξεταζόμενου τμήματος, αποτυπώνει το μέσο όρο των μετρήσεων που λήφθηκαν από κάθε ελεγκτή, σε κάθε εξεταζόμενο τμήμα. Σε αυτή την περίπτωση, αυτό που επιθυμείται είναι οι γραμμές να συμπίπτουν όσο το δυνατόν περισσότερο.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η διαδικασία μέτρησης εμφάνισε καλά αποτελέσματα, χωρίς τη διαπίστωση κάποιας δυσλειτουργίας, για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να ελεγχθεί η διαδικασία μέτρησης θερμοκρασίας.

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

Gage name:  
Date of study:

Reported by:  
Tolerance:  
Misc:



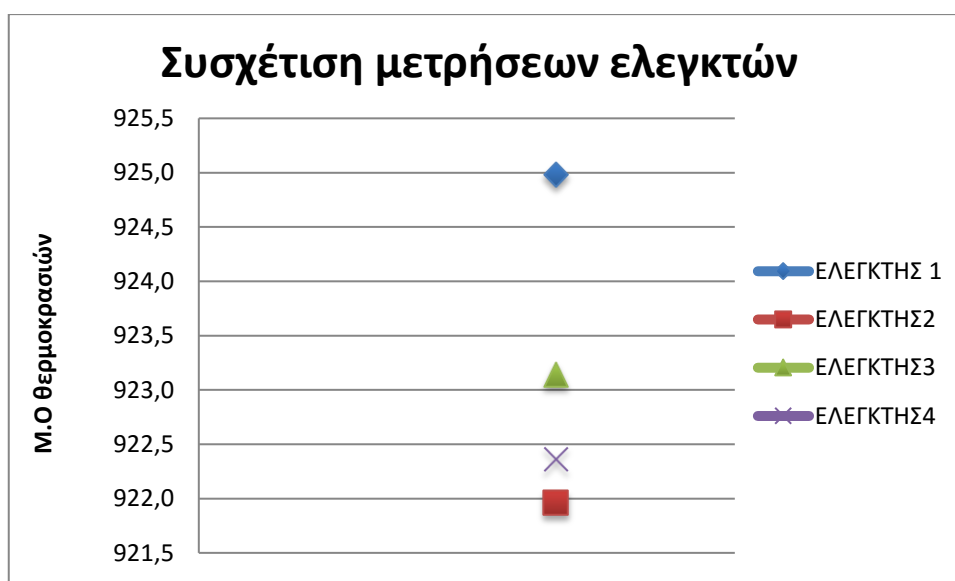
Εικόνα 39: Αποτελέσματα GAGER&Rγια τη μέτρηση θερμοκρασίας

## ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Ο έλεγχος της διαδικασίας μέτρησης θερμοκρασίας, κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθεί 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 τυχόν 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 τοποθετήθηκε το θερμοστοιχείο ήταν ανοικτή, η επιφάνεια του λουτρού ήταν καθαρή από ανθρακιά –η οποία δημιουργεί προβλήματα στις μετρήσεις- και η μέτρηση διήρκεσε 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 13: Σύγκριση μετρήσεων ελεγκτών

Γενικά, παρατηρείται απόκλιση τόσο στις μετρήσεις μεταξύ των ελεγκτών όσο και στις διαδοχικές μετρήσεις τις οποίες πραγματοποιεί ο κάθε ελεγκτής. Πιο συγκεκριμένα, οι ελεγκτές φαίνεται να σχηματίζουν 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.

Θέλοντας ωστόσο να γίνει έλεγχος της τυπικής απόκλισης συγκεκριμένα για τον ελεγκτή, ο οποίος πραγματοποίησε κατά το διάστημα των «Παράλληλων Μετρήσεων Θερμοκρασίας» μετρήσεις αυτής με το θερμοστοιχείο, πραγματοποιήθηκαν οχτώ μετρήσεις συνολικά με το θερμοστοιχείο σε τέσσερις λεκάνες της Σειράς Β. Αρχικά, η μέτρηση της θερμοκρασίας στις συγκεκριμένες λεκάνες (Β162, 163, 164, 165) πραγματοποιήθηκε κατά την κρίση του ελεγκτή. Οι επόμενες τέσσερις έγιναν στις ίδιες λεκάνες, αφού του δόθηκε ως οδηγία η μέτρηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με τον αντίστοιχο τρόπο εργασίας, ο οποίος προβλέπει η πρώτη μέτρηση αυτής να έπεται της προθέρμανσης του θερμοστοιχείου και η εξαγωγή της τελικής θερμοκρασίας σε διάστημα ενός λεπτού. Η εξαγωγή των υπόλοιπων αποτελεσμάτων θερμοκρασίας να γίνεται κατά ελάχιστο σε 45 δευτερόλεπτα.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, δείχνουν τις διαφορές μεταξύ των μετρήσεων θερμοκρασίας πριν και μετά την οδηγία, με την τυπική απόκλιση του ελεγκτή να είναι σημαντικά μικρή και άρα οι μετρήσεις βάσει αυτού να καθίστανται αξιόπιστες.

#### ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΕΛΕΓΚΤΗ (ΛΙΛΙΟΥ ΟΘΩΝΑ) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟΥ

ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΟΔΗΓΙΑ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΟΔΗΓΙΑ		ΔΙΑΦΟΡΑ
B162:	947	B162:	946	1,0
B163:	948	B163:	949	-1,0
B164:	930	B164:	930	0,0
B165:	942	B165:	942	0,0

**Πίνακας 10: Έλεγχος της τυπικής απόκλισης του ελεγκτή με χρήση του θερμοστοιχείου**

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος αξιοπιστίας του θερμοστοιχείου, του οργάνου αυτού κάθε αυτού, με το οποίο πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις θερμοκρασίας σε καθημερινή βάση σε σχέση με ένα εφεδρικό θερμοστοιχείο (θερμοστοιχείο βάρδιας όπως ονομάζεται). Πιο συγκριμένα, σε τρεις λεκάνες της Σειράς Β (223,224, 225) έλαβαν χώρα τρεις μετρήσεις με τον ίδιο ελεγκτή ταυτόχρονα και με τα δύο θερμοστοιχεία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του

παρακάτω πίνακα, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά από τις μετρήσεις των δύο θερμοστοιχείων με αυτό του ελεγκτή να παρουσιάζεται αξιόπιστο.

#### ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟΥ ΕΛΕΓΚΤΗ VS. ΒΑΡΔΙΑΣ

Α /Α ΛΕΚΑΝΗΣ	ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟ ΒΑΡΔΙΑΣ	ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟ ΕΛΕΓΚΤΗ	ΔΙΑΦΟΡΑ
B223	940	940	0
B224	983	983	0
B225	950	951	-1
			0

Πίνακας 11: Έλεγχος της τυπικής απόκλισης του θερμοστοιχείου του ελεγκτή και αυτού της βάρδιας

### 5.2.1.2.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FIBERLAB

Προκειμένου να προσδιορισθεί η αξιοπιστία του μετρητικού συστήματος θερμοκρασίας από το όργανο FIEBRLAB, δηλαδή να προσδιορισθεί η επαναληψιμότητα (repeatability) και η αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) αυτού πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μετρήσεις.

Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας, δηλαδή της δυνατότητας της μεθόδου να δίνει το ίδιο αποτέλεσμα σε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου δείγματος που είναι συνώνυμο με τη συνέπεια, πραγματοποιήθηκε με τον εξής τρόπο: Έγιναν πέντε μετρήσεις θερμοκρασίας με το FIBERLAB από τον ίδιο χειριστή του οργάνου (Σιδέρης Π.) στην ίδια λεκάνη B109 με διαφορά χρόνου μεταξύ των μετρήσεων μηδέν.

ΛΕΚΑΝΗ	T
B109	934
	934
	935
	935
	935
<b>S</b>	<b>0,5</b>

Πίνακας 12: Έλεγχος επαναληψιμότητας μέτρησης θερμοκρασίας με το FIBERLAB

Τα παραπάνω αποτελέσματα δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις μετρήσεις της θερμοκρασίας, με την τυπική απόκλιση αυτών να είναι ίση με 0,5 και άρα το μετρητικό σύστημα θερμοκρασίας με το FIBERLAB να είναι έγκυρο, όσον αφορά τον παράγοντα της επαναληψιμότητας.

Ο έλεγχος της αναπαραγωγιμότητας (reproducibility), δηλαδή του μέτρου της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων ελέγχων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο στο ίδιο δείγμα κάτω από διαφορετικούς χειριστές πραγματοποιήθηκε ως εξής: Έγιναν έξι μετρήσεις θερμοκρασίας σε

έξι διαφορετικές λεκάνες με δύο διαφορετικούς χειριστές για τη διεκπεραίωση κάθε μέτρησης. Οι λεκάνες στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις ήταν οι B101,103,104,105,106.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων θερμοκρασίας για κάθε λεκάνη και για κάθε χειριστή. Ο μέσος όρος διαφοράς (Μ.Ο. = 0,1) παρουσιάζει την πολύ καλή αναπαραγωγιμότητα του μετρητικού συστήματος του FIBERLAB.

A/A λεκάνης	ΕΛΕΓΚΤΗΣ 1	ΕΛΕΓΚΤΗΣ 2	Διαφορά
101	914	914	0
103	930	930	0
104	967	966	1
105	922	922	0
106	929	929	0
107	939	939	0

**Πίνακας 13: Έλεγχος αναπαραγωγιμότητας για τη μέτρηση θερμοκρασίας με το FIBERLAB**

Όπως προαναφέρθηκε (βλ.ενότητα 4.2.1.)ο τρόπος εργασίας για τη μέτρηση θερμοκρασίας με το θερμοστοιχείο προβλέπει την τοποθέτηση του δίποδα με τέτοιο τρόπο ώστε το θερμοστοιχείο να βυθίζεται στο λουτρό περίπου 5-6 εκ., έτσι ώστε και να πραγματοποιείται αξιόπιστη μέτρηση της θερμοκρασίας και να αποφεύγεται ταυτόχρονα η φθορά του. Αντίθετα, ο τρόπος εργασίας για τη μέτρηση θερμοκρασίας με το FIBERLABπροβλέπει τη βύθιση της οπτικής ίνας εντός του λουτρού περίπου στα 2 εκ. Η διαφορά του βάθους μέτρησης στις δύο περιπτώσεις του τρόπου εργασίας (FIBERLAB-Θερμοστοιχείου), κατέδειξε την αναγκαιότητα του ελέγχου της επίδρασης αυτού στα αποτελέσματα των μετρήσεων θερμοκρασίας. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονες μετρήσεις θερμοκρασίας με το FIBERLABνα μετρά στα 2 εκ. και το Θερμοστοιχείο στα 6εκ. σε τρεις (3) λεκάνες (B234,235,236). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 15. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι τόσο η



μέτρηση της θερμοκρασίας με το FIBERLAB, όσο και αυτή με το θερμοστοιχείο, δεν επηρεάζονται από το διαφορετικό βάθος μέτρησης.

ΒΑΘΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	A/A ΛΕΚΑΝΗΣ	FIBERLAB	ΘΕΡΜΟΣΤΟΧΕΙΟ
6cm	B234	954,7	953
3cm		954,9	952
<b>Διαφορά</b>		<b>-0,2</b>	<b>1</b>
6cm	B235	930,5	933
3cm		931,8	933
<b>Διαφορά</b>		<b>-1,3</b>	<b>0</b>
6cm	B236	922,4	923
3cm		922,4	922
<b>Διαφορά</b>		<b>0</b>	<b>1</b>
<b>M.O. Διαφοράς</b>		<b>-0,5</b>	<b>1</b>

Πίνακας 14:Επίδραση του βάθους μέτρησης για το FIBERLAB και το θερμοστοιχείο

Προκειμένου να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοκρασίας που μετρά το FIBERLAB και αυτής που μετρά το θερμοστοιχείο,πραγματοποιήθηκαν εννέα (9) μετρήσεις θερμοκρασίας σε εννέα (9) διαφορετικές λεκάνες της σειράς B (223,220,218,217,224,225,227,130 & 131) με το FIBERLAB και ταυτόχρονα με το θερμοστοιχείο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 14, με το μέσο όρο διαφοράς θερμοκρασίας των δύο οργάνων που είναι ίσος με  $-1,3^{\circ}\text{C}$  να δείχνει ότι το FIBERLAB μετρά την ίδια θερμοκρασία με το θερμοστοιχείο(η διαφορά δεν είναι στατιστικά σημαντική). Η απόλυτη τιμή του μέσου όρου της διαφοράς που είναι ίση με  $4^{\circ}\text{C}$ ,όση δηλαδή και η τυπική απόκλιση του (βλ.ενότητα 4.2.1.)

A/A ΛΕΚΑΝΗΣ	FIBERLAB	ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΔΙΑΦΟΡΑ
223	912	914	-2
220	936	932	4
218	920	924	-4
217	942	947	-5
224	961	955	6
225	936	938	-2
227	968	971	-3
130	936	942	-6
131	945	945	0
<b>M.O.</b>			<b>-1,3</b>

Πίνακας 15: Σύγκριση αποτελεσμάτων θερμοκρασίας από το FIBERLAB και από το θερμοστοιχείο

Πέραν των παραπάνω ελέγχων που πραγματοποιήθηκαν για την αξιοπιστία και εγκυρότητα των μετρήσεων θερμοκρασίας του FIBERLAB και αυτών του θερμοστοιχείου, κατά τη διάρκεια των παράλληλων μετρήσεων θερμοκρασίας έλαβαν χώρα συνολικά 433 μετρήσεις θερμοκρασίας στις οποίες πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις της θερμοκρασίας που μετρά το FIBERLAB και των αντίστοιχων που μετρά το θερμοστοιχείο. Παρατηρήθηκε διαφορά μεγαλύτερη των 4°C στο 58 % των μετρήσεων, με το 90 % αυτών το FIBERLAB να μετρά χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι το θερμοστοιχείο.

### 5.3 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Από το στάδιο των παράλληλων μετρήσεων, το οποίο παρουσιάστηκε παραπάνω, έγινε εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την αξιοπιστία-εγκυρότητα των μετρήσεων τόσο της οξύτητας, όσο και της θερμοκρασίας που μετρά το FIBERLAB, συγκριτικά μάλιστα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του χημείου (για την οξύτητα) και του θερμοστοιχείου (για τη θερμοκρασία). Διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα οξύτητας του FIBERLAB είναι αξιόπιστα (βλ. ενότητα 7.2.1.) και το ζεύγος θερμοκρασίας-οξύτητας που μετρά το όργανο επίσης αξιόπιστο (βλ. ενότητα 7.2.2.) Τέλος, όσον αφορά τις μετρήσεις θερμοκρασίας του οργάνου και τη μεγάλη διαφορά που παρατηρήθηκε στη σύγκριση αυτών με το θερμοστοιχείο (58 % των συνολικών μετρήσεων) συμπεραίνεται ότι οι μεγάλες διαφορές έχουν ως αιτία την τυπική απόκλιση του θερμοστοιχείου για τις μετρήσεις θερμοκρασίας ( $\pm 4$  °C), καθώς επίσης και τη «φύση» της μέτρησης από τον εκάστοτε ελεγκτή, αφού στη μέτρηση θερμοκρασίας με το θερμοστοιχείο υστερεί σε αναπαραγωγιμότητα. Ωστόσο, όλα τα παραπάνω θα ελεγχθούν καλύτερα, σε σχέση με την εφαρμογή του FIBERLAB στη θερμική ρύθμιση των λεκανών της ηλεκτρόλυσης, κατά το στάδιο της δοκιμής, το οποίο αποτελεί το τέταρτο και τελευταίο στάδιο αξιολόγησης του οργάνου.

## 5.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ

Με το πέρας των παράλληλων μετρήσεων, έγινε έναρξη του τελικού σταδίου αξιολόγησης του FIBERLAB, με την προετοιμασία της δοκιμής θερμικής ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης. Το παρόν στάδιο είχε σαν στόχο τον προσδιορισμό του προγράμματος της δοκιμής για τη συχνότητα μετρήσεων οξύτητας και θερμοκρασίας, καθώς επίσης και τον καθορισμό των χειροκίνητων δόσεων από τις μετρήσεις θερμοκρασίας και οξύτητας του FIBERLAB. Η προετοιμασία της δοκιμής διήρκησε τέσσερις (4) εργάσιμες ημέρες (19/4/2016 - 22/4/2016) πραγματοποιώντας καθημερινά μετρήσεις οξύτητας σε πενήντα δύο (52) λεκάνες ηλεκτρόλυσης της Σειράς Β. Δηλαδή στις λεκάνες του 1<sup>ου</sup> τομέα, των αιθουσών Β1 (101-113 & 201-213) και Β2 (301-313 & 401 - 413). Ο κύριος λόγος που έγινε επιλογή του 1<sup>ου</sup> τομέα των λεκανών ηλεκτρόλυσης για την πραγματοποίηση της δοκιμής με το FIBERLAB, ήταν η ανομοιομορφία που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένες λεκάνες, δηλαδή το γεγονός ότι υπάρχουν λεκάνες επί μετάλλου, λεκάνες με επισκευή και ανακατασκευής. Αυτό δίνει τη δυνατότητα της πλήρους αξιολόγησης του οργάνου στη θερμική ρύθμιση όλων των κατηγοριών των λεκανών της ηλεκτρόλυσης. Παράλληλα, η ύπαρξη διαφορετικού προγράμματος αλλαγής ανόδου στις αίθουσες Β1 και Β2, παρέχει την ευκαιρία της αξιολόγησης της οργάνου και εν γένει του τρόπου της θερμικής ρύθμισης των λεκανών υπό διαφορετικές συνθήκες, καθώς επίσης και την ενδεχόμενη επίδραση των εργασιών (π.χ. αλλαγή ανόδου).

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την προετοιμασία της δοκιμής οι επιλεγόμενες λεκάνες ρυθμίζονταν βάσει του υφιστάμενου τρόπου ρύθμισης, χωρίς καμία μεταβολή του υπάρχοντος προγράμματος ρύθμισης και ρίψης δόσεων. Ωστόσο, η παρακολούθηση της εξέλιξης, σε κάθε λεκάνη, της μεταβολής της οξύτητας και της θερμοκρασίας, καθόρισε το πρόγραμμα αλλά και τις χειροκίνητες δόσεις του σταδίου της δοκιμής.

A. Το πρόγραμμα, λοιπόν, που καθορίστηκε κατά τη διάρκεια της προετοιμασία της δοκιμής, παρουσιάζεται στον Πίνακα 16.

### ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΔΟΚΙΜΗΣ

<b>B1: 101-113 &amp; 201-213</b> <b>B2: 301-313 &amp; 401-413</b>		<b>ΔΕΥΤΕΡΑ</b>		ΤΡΙΤΗ		<b>ΤΕΤΑΡΤΗ</b>		ΠΕΜΠΤΗ		<b>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ</b>
	<b>B1</b>	T		AIF3		T & AIF3		AIF3		T
	<b>B2</b>	(AIF3)								(AIF3)

**Πίνακας 16: Πρόγραμμα Δοκιμής θερμικής ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης με το FIBERLAB**

Αυτό περιλαμβάνει ρύθμιση -δηλαδή ρίψη χειροκίνητων δόσεων- των λεκανών του τομέα δοκιμής τρεις (3) φορές την εβδομάδα, αντί για δύο (2) φορές με τον υφιστάμενο τρόπο ρύθμισης. Η ρύθμιση αυτή θα γίνεται Δευτέρα και Παρασκευή βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας. Μέσα από τις συγκρίσεις των θερμοκρασιών που μετρά το FIBERLAB και των αντίστοιχων που μετρά το θερμοστοιχείο, έγινε τροποποίηση-προσαρμογή των δόσεων φθοριούχου αλουμινίου που ρίπτονται. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσθηκε αύξηση των δόσεων φθοριούχου αλουμινίου κατά πέντε (5) δόσεις σε κάθε κλίμακα θερμοκρασίας (ανά 2°C μεταβολή των δόσεων) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 17, σε σχέση με τον σημερινό τρόπο ρύθμισης βάσει των μετρήσεων με θερμοστοιχείο, που φαίνεται στον Πίνακα 18.

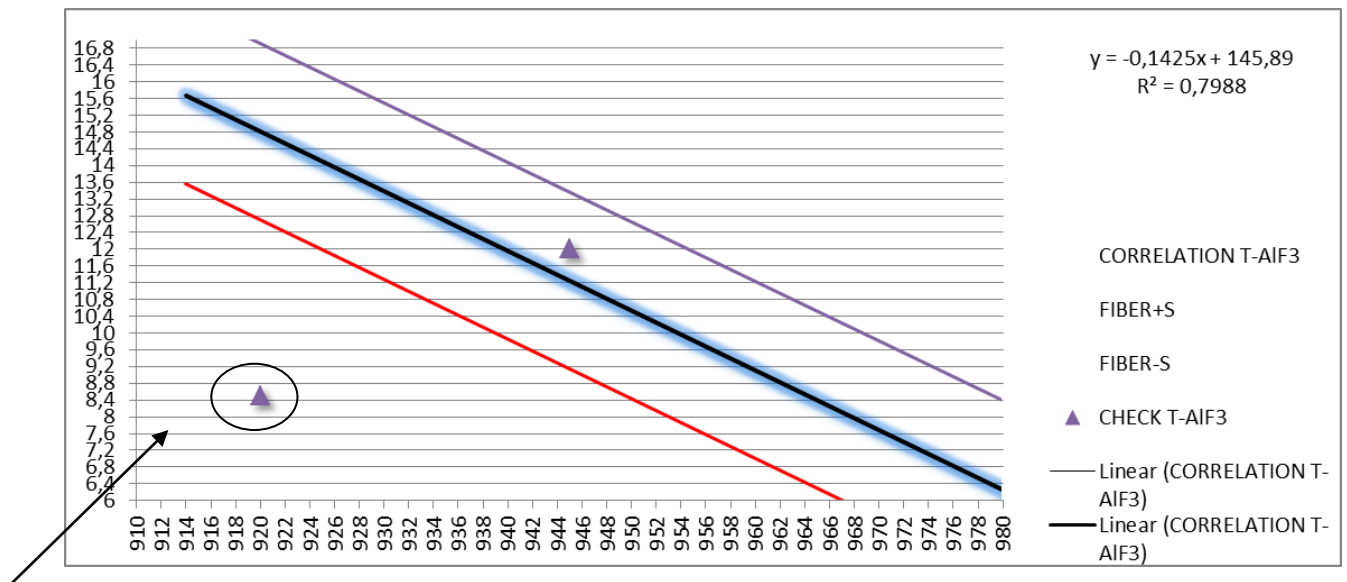
0-942	0
943-944	10
945-946	15
947-948	25
949-950	30
951-952	35
953-954	40
955-956	50
957-958	55
959-.....	60

**Πίνακας 17: Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας με το FIBERLAB**

0-942	0
943-944	5
945-946	10
947-948	25
949-950	25
951-952	30
953-954	35
955-956	45
957-958	50
959-.....	60

**Πίνακας 18: Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων θερμοκρασίας με το Θερμοστοιχείο**

Παράλληλα, πραγματοποιείται ρίψη δόσεων φθοριούχου αλουμινίου κάθε Τετάρτη βάσει των αποτελεσμάτων οξύτητας και θερμοκρασίας. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι το FIBERLAB δίνει τη δυνατότητα μέτρησης οξύτητας με ταυτόχρονη μέτρηση θερμοκρασίας, ο υπολογισμός των συνολικών δόσεων θα γίνεται βάσει της παρακάτω εξίσωσης:  $NDAlF_3 = 0,7 * AlF_3 + 0,3 * T$ , όπου  $NDAlF_3$  = δόσεις φθοριούχου αλουμινίου. Δηλαδή, κατά 70% θα υπολογίζονται οι δόσεις βάσει της μέτρησης της οξύτητας (Πίνακας 19) και κατά 30 % οι δόσεις βάσει της θερμοκρασίας (Πίνακας 17). Πριν όμως τον υπολογισμό των τελικών δόσεων βάσει του ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας θα πραγματοποιείται έλεγχος συσχέτισης του ζεύγους σύμφωνα με το Διάγραμμα 13 που ακολουθεί. Η περιοχή στην οποία θεωρείται ένα ζεύγος συσχετισμένο είναι αυτή που βρίσκεται ανάμεσα στην κόκκινη και μωβ γραμμή. Αυτά τα όρια έχουν σχεδιαστεί εκατέρωθεν της εξίσωσης συσχετισμού του ζεύγους (μπλε γραμμή) σε αποστάσεις ίσες με την τυπική απόκλιση των μετρήσεων οξύτητας από το FIBERLAB.



**Διάγραμμα 14: Έλεγχος συσχετισμένου ζεύγους θερμοκρασίας-οξύτητας**

Σε περίπτωση που το ζεύγος θερμοκρασίας-οξύτητας βρίσκεται εκτός των ορίων που έχουν καθορισθεί (π.χ. για  $T=920$  °C και  $AlF_3 = 8.5\%$ , όπως είναι το σημείο που έχει κυκλωθεί στο διάγραμμα), θα γίνεται ρύθμιση μόνο βάσει της θερμοκρασίας.

Η επιλογή ρύθμισης των λεκανών ανά 48 ώρες, επιλέχθηκε λόγω του ότι μία τέτοια περιοδικότητα προσφέρει τη δυνατότητα συχνής παρακολούθησης της οξύτητας και ρύθμιση αυτής εφόσον χρειάζεται. Άλλωστε, η ρίψη των συνολικών δόσεων φθοριούχου αλουμινίου στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης διαρκεί κατά το μέγιστο 48 ώρες.



4 - 7,5	0
7,6 - 8	10
8,1 - 8,5	15
8,6 - 9	25
9,1 - 9,5	30
9,6 - 10	35
10,1 - 10,5	40
10,6 - 11,5	50
11,6 - .....	55
13 - 7,5	60

**Πίνακας 19: Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων οξύτητας για το FIBERLAB/Χημείο**

Ωστόσο, καθημερινά –ανεξάρτητα από τον τρόπο ρύθμισης των λεκανών-πραγματοποιούνται μετρήσεις οξύτητας προκειμένου να παρακολουθείται συνεχώς η μεταβολή της οξύτητας και της θερμοκρασίας, ανά λεκάνη. Ταυτόχρονα, παρακολουθείται συνολικά η πορεία του τομέα δοκιμής με το FIBERLAB, συγκριτικά με το 2<sup>ο</sup> τομέα, ο οποίος θα λειτουργεί ως τομέας αναφοράς, αφού θα συνεχίσει να ρυθμίζεται σύμφωνα με τον υφιστάμενο τρόπο ρύθμισης.

Τέλος, δεν πραγματοποιήθηκε μεταβολή στη ρίψη των αυτόματων δόσεων, αφού μια τέτοια ενέργεια δε θα ήταν σύμφωνη με την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την πορεία και το αποτέλεσμα της δοκιμής σε σχέση με τον τομέα αναφοράς, ο οποίος λειτούργησε ως τη λεγόμενη «γραμμή αναφοράς», δηλαδή ως βάση σύγκρισης.

## 5.5 ΔΟΚΙΜΗΘΕΡΜΙΚΗΣ ΡΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥ 1<sup>ΟΥ</sup> ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ Β ΜΕ ΤΟ ΟΡΓΑΝΟ FIBERLAB

Το τελευταίο στάδιο της αξιολόγησης του FIBERLAB και το πιο σημαντικό της παρούσας εργασίας όσο και του ευρύτερου project, αποτελεί το στάδιο της δοκιμής. Η δοκιμή διήρκησε από την 25/4/2016 έως την 3/6/2016. Ως στόχος της δοκιμής τέθηκε η διατήρηση της οξύτητας στην «Τιμή Στόχου» για τη Σειρά Β, που είναι 12 % , καθώς και οι μικρές μεταβολές αυτής από ρύθμιση σε ρύθμιση, δηλαδή η μικρή τυπική απόκλιση της οξύτητας βασιζόμενοι σε ρυθμίσεις μετρήσεων αποκλειστικά με το FIBERLAB.

### 5.5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΤΑΔΙΟΥ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ

Κατά το στάδιο της δοκιμής, πέραν των καθημερινών μετρήσεων οξύτητας με το FIBERLAB, οι δειγματοληψίες λουτρού και η ανάλυση αυτών στο χημείο, καθώς και οι μετρήσεις θερμοκρασίας με το θερμοστοιχείο, συνεχίζονταν κανονικά. Γεγονός το οποίο προσέφερε τη συστηματική σύγκριση των μετρήσεων οξύτητας του FIBERLAB με τις αναλύσεις από το χημείο και των μετρήσεων θερμοκρασίας με αυτές του θερμοστοιχείου.

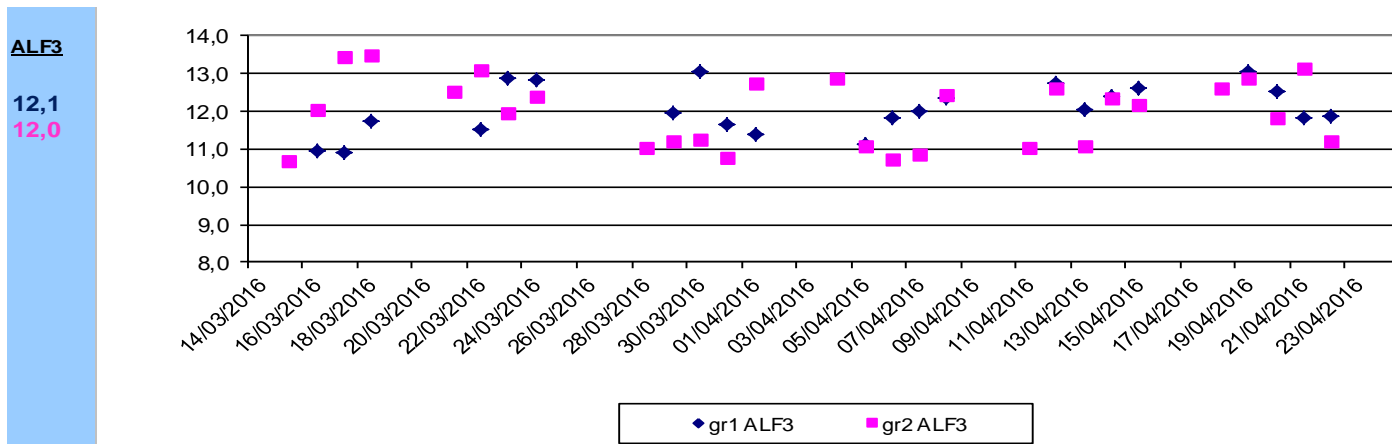
Ο υφιστάμενος τρόπος ρύθμισης της οξύτητας των λεκανών, περιλαμβάνει την εισαγωγή των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις οξύτητας και τις μετρήσεις θερμοκρασίας σε μία «βάση δεδομένων» καθώς και τη διαδικασία του αυτόματου υπολογισμού και της ρίψης των αντίστοιχων χειροκίνητων δόσεων φθοριούχου αλουμινίου. Για τις ανάγκες της δοκιμής γινόταν χειροκίνητα μηδενισμός όλων χειροκίνητων δόσεων που υπολογίζονταν μετά την εισαγωγή μετρήσεων θερμοκρασίας (θερμοστοιχείο) και αναλύσεων οξύτητας στη βάση δεδομένων. Στη συνέχεια γινόταν καταχώρηση χειροκίνητων δόσεων βάσει της κλίμακας αντιστοιχίας που είχε οριστεί για τη δοκιμή, για τις μετρήσεις του FIBERLAB (βλ. ενότητα 7.4).

Παρακάτω, ακολουθούν διαγράμματα τα οποία παρουσιάζουν την πορεία των δεικτών θερμικής λειτουργίας των λεκανών του τομέα της δοκιμής (οξύτητα, θερμοκρασία, τυπική απόκλιση οξύτητας, τιμή του TEST, συνολικές δόσεις

φθοριούχου αλουμινίου) και της απόδοσης των λεκανών (FARADAY), συγκριτικά με τους αντίστοιχους δείκτες του τομέα αναφοράς. Τα συγκεκριμένα διαγράμματα ξεκινούν 6 εβδομάδες πριν την έναρξη της δοκιμής, προκειμένου να γίνεται παρακολούθηση της εξέλιξης των δεικτών στους δύο τομείς και εξαγωγή συμπερασμάτων για τη συμπεριφορά τους πριν και κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

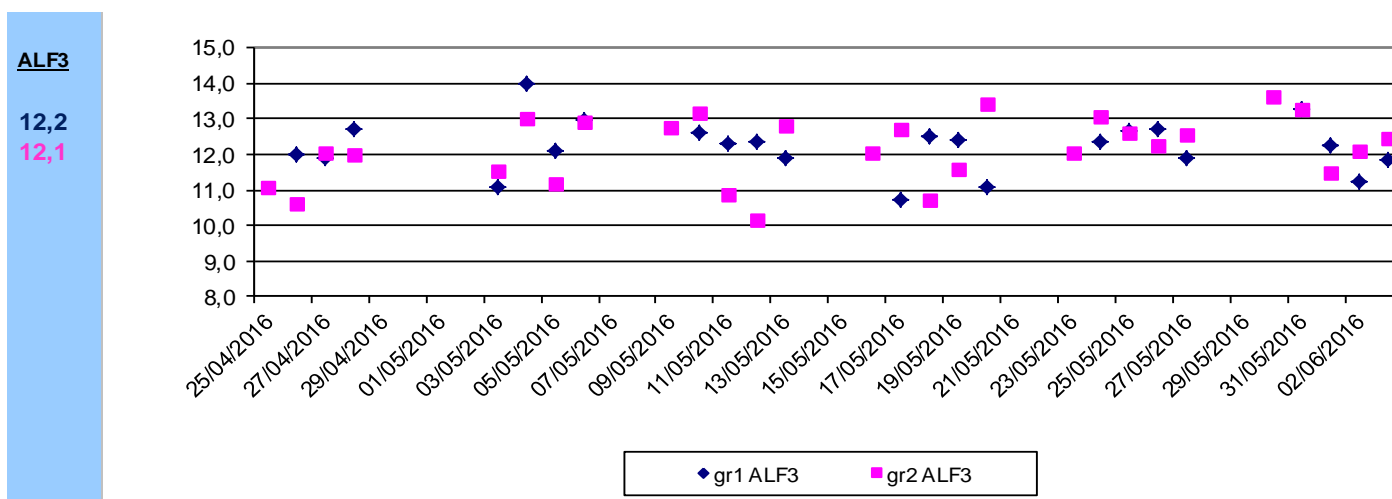
## Οξύτητα (AlF3)

### Πριν τη Δοκιμή



Διάγραμμα 15: Πορεία της οξύτητας πριν τη δοκιμή

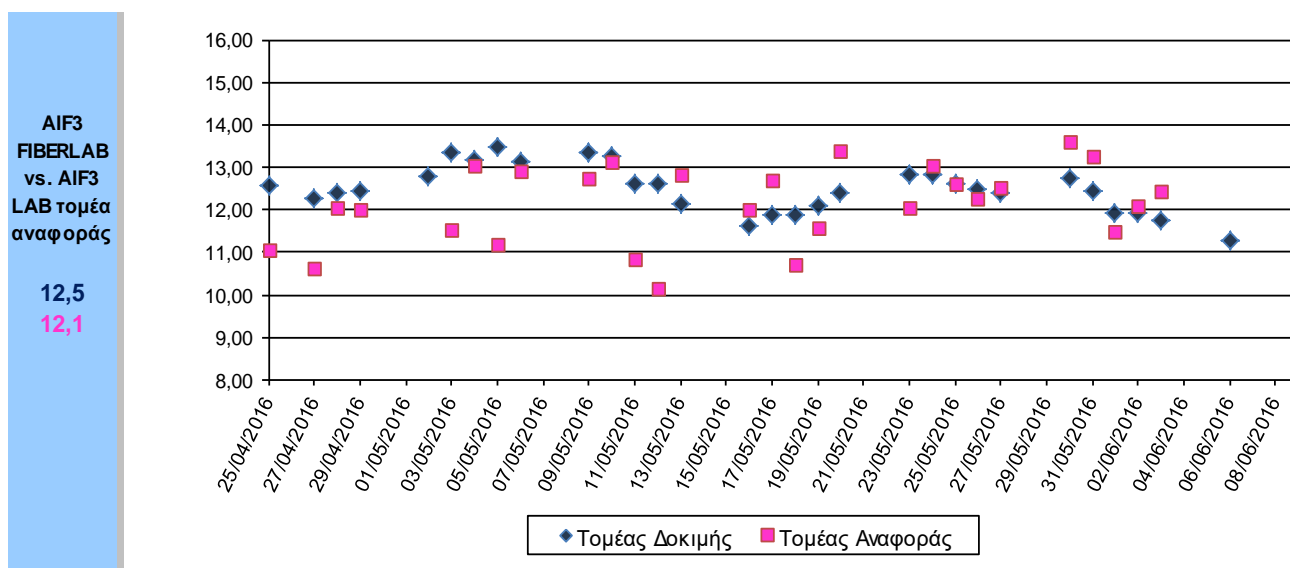
### Κατά τη Δοκιμή



Διάγραμμα 16: Πορεία της οξύτητας κατά τη δοκιμή

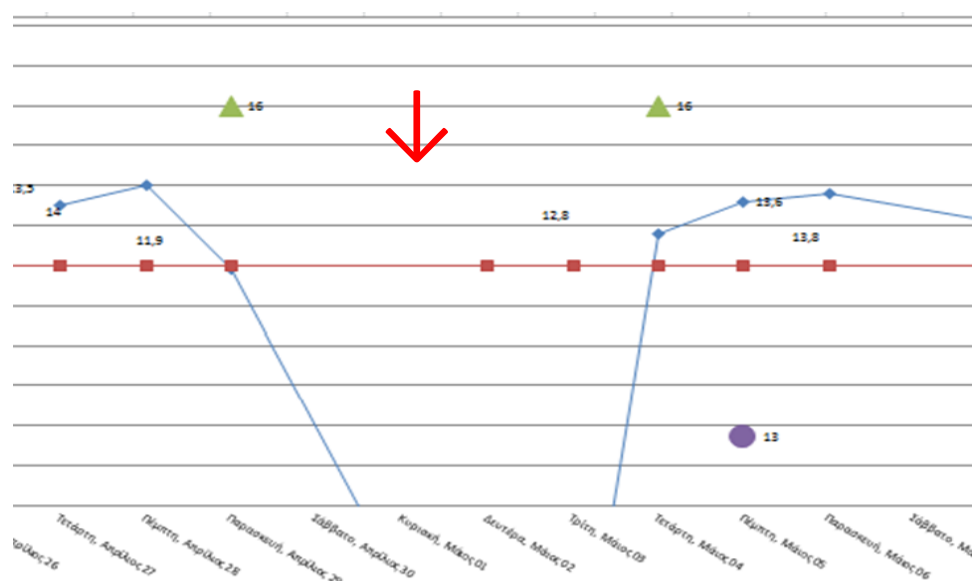
Στο Διάγραμμα 14, παρουσιάζεται η πορεία της οξύτητας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς, δηλαδή για την περίοδο από 14/3 – 23/4/2016. Αντίθετα, το Διάγραμμα 15 αναφέρεται στην πορεία της οξύτητας κατά τη δοκιμή (25/4 – 3/6). Όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα του μέσου όρου οξύτητας (τα οποία αναγράφονται δίπλα από τα διαγράμματα) δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή κατά τη δοκιμή (12,2%) και διατηρείται κοντά στο στόχο που έχει τεθεί για τη Σειρά Β, οξύτητα 12%. Στα ίδια πλαίσια κινείται και ο τομέας αναφοράς, ο οποίος παρουσιάζει επίσης μικρή μεταβολή της οξύτητας. Σκόπιμο είναι να αναφερθεί, ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα διαγράμματα είναι από τις αναλύσεις του χημείου τόσο για τον τομέα αναφοράς όσο και για τον τομέα δοκιμής.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, Διάγραμμα 16, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξύτητας από τις μετρήσεις του FIBERLAB για τον τομέα δοκιμής και τα αντίστοιχα για τον τομέα αναφοράς από τις αναλύσεις του χημείου. Όπως παρατηρείται, το FIBERLAB, έχει την τάση να μετρά υψηλότερη οξύτητα, κατά μέσο όρο, από το χημείο (12,5% η οξύτητα του τομέα δοκιμής από το FIBERLAB, 12,1% η αντίστοιχη από το χημείο).

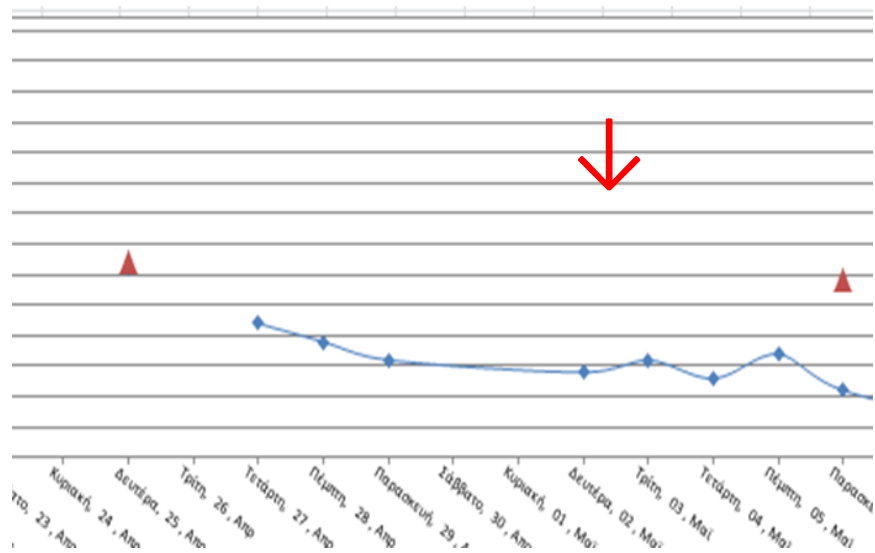


**Διάγραμμα 17: Πορεία οξύτητας βάσει των μετρήσεων από το FIBERLAB σε σύγκριση με τον τομέα αναφοράς.**

Οι περιπτώσεις στις οποίες παρατηρούνταν απότομες μεταβολές στην οξύτητα, κυρίως, από μέτρηση σε μέτρηση ήταν αυτές στις οποίες είχε προηγηθεί κάποια εργασία στη λεκάνη ηλεκτρόλυσης, όπως αλλαγή ανόδου κυρίως αυτών που βρίσκονται στην τρύπα χύτευσης (Νούμερο 10-11) καθώς και στην απέναντι πλευρά της λεκάνης (Νούμερο 2 και 3). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την απώλεια της θερμικής ισορροπίας της λεκάνης, τουλάχιστον για τις επόμενες έξι ώρες, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις της οξύτητας είτε να εμφανίζονται σε υψηλότερη τιμή από την πραγματική, λόγω του προσωρινού «κρυώματος» της λεκάνης, είτε να εμφανίζονται ως ζεύγος θερμοκρασίας-οξύτητας μη συσχετισμένο (αν και σε μικρό ποσοστό περίπου 3%), αφού για χαμηλή θερμοκρασία το αποτέλεσμα της οξύτητας μπορεί να ήταν επίσης χαμηλό. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί το Γράφημα 2 στο οποίο παρουσιάζεται, με μπλε χρώμα η μεταβολή της οξύτητας και με κόκκινο ο στόχος για την οξύτητα, 12%. Η απότομη μεταβολή που φαίνεται οφείλεται σε μέτρηση χαμηλής οξύτητας με θερμοκρασία επίσης χαμηλή ( $T=925^{\circ}$ ) και με τη μέτρηση να έχει γίνει μέσα σε διάστημα μίας ώρας από τη αλλαγή ανόδου.



Γράφημα 2: Απότομη μεταβολή οξύτητας λόγω αλλαγής ανόδου

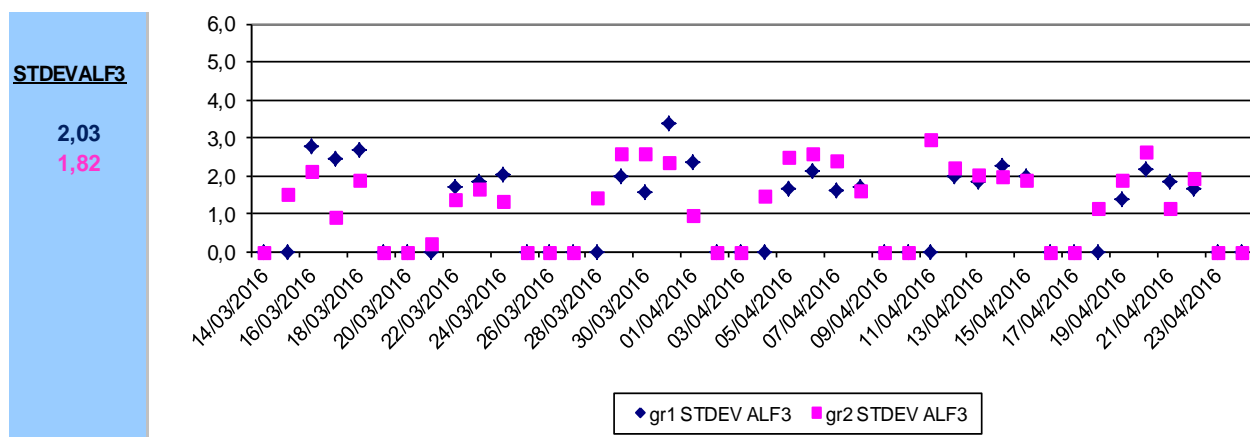


Γράφημα 3:Μεταβολή θερμοκρασίας λόγω αλλαγής ανόδου

Παράλληλα, σε περίπτωση μετάγγισης λουτρού επίσης παρουσιαζόταν μεταβολή της οξύτητας είτε με αύξηση είτε με μείωση αυτής, χωρίς όμως να είναι στατιστικά σημαντική[12].

## Τυπική Απόκλιση Οξύτητας (S<sub>ALF3</sub>)

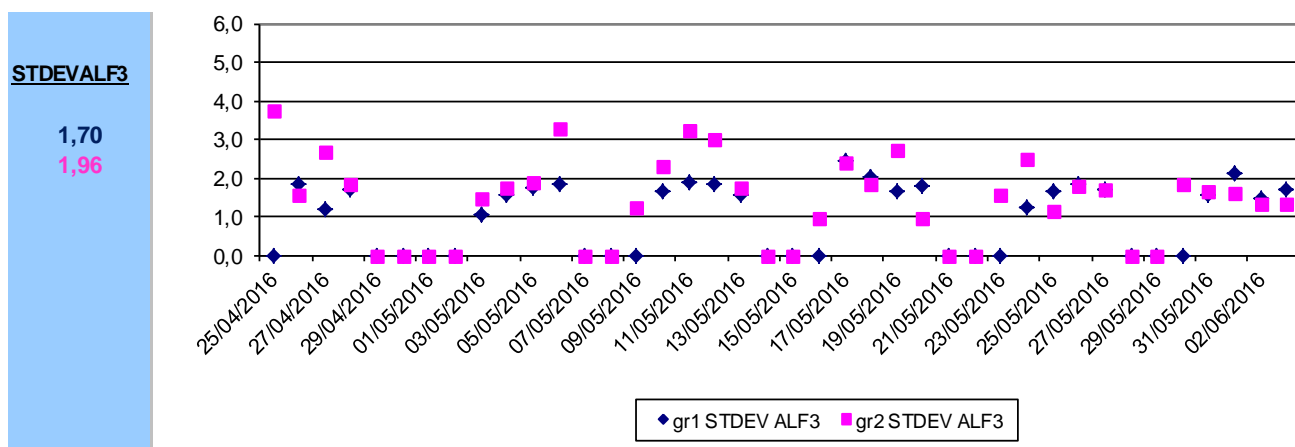
### Πριν τη Δοκιμή



Διάγραμμα 18: Τυπική απόκλιση οξύτητας για τον τομέα αναφοράς και τον τομέα Δοκιμής προ Δοκιμής

Αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζεται η τυπική απόκλιση της οξύτητας για τον τομέα δοκιμής και κατά αντιστοιχία για τον τομέα αναφοράς βάσει των αποτελεσμάτων του χημείου για το διάστημα προ δοκιμής. Το Διάγραμμα 18, δημιουργήθηκε βάσει των ίδιων στοιχείων αλλά για το διάστημα της δοκιμής.

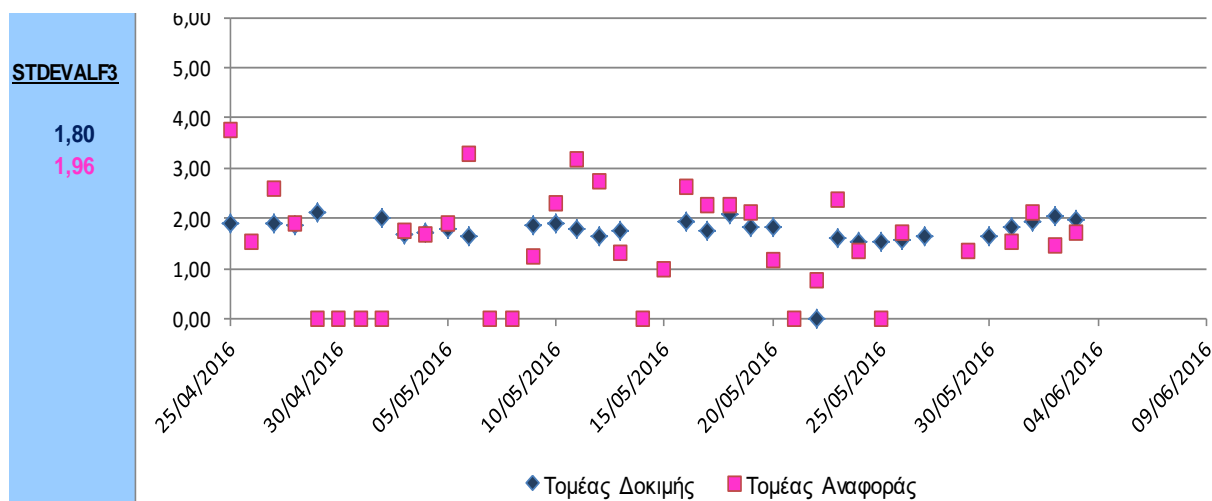
### Κατά τη Δοκιμή



Διάγραμμα 19: Τυπική απόκλιση οξύτητας του τομέα αναφοράς και του τομέα Δοκιμής, κατά τη Δοκιμή

Αυτό που παρατηρείται είναι η μείωση της τυπικής απόκλισης της οξύτητας για τον τομέα δοκιμής (από 2,03 σε 1,70) εν αντιθέσει με τον τομέα αναφοράς του οποίου η τυπική απόκλιση έχει αυξηθεί (από 1,82 σε 1,96). Ίδια αποτελέσματα παρουσιάζονται και από τις μετρήσεις οξύτητας του οργάνου

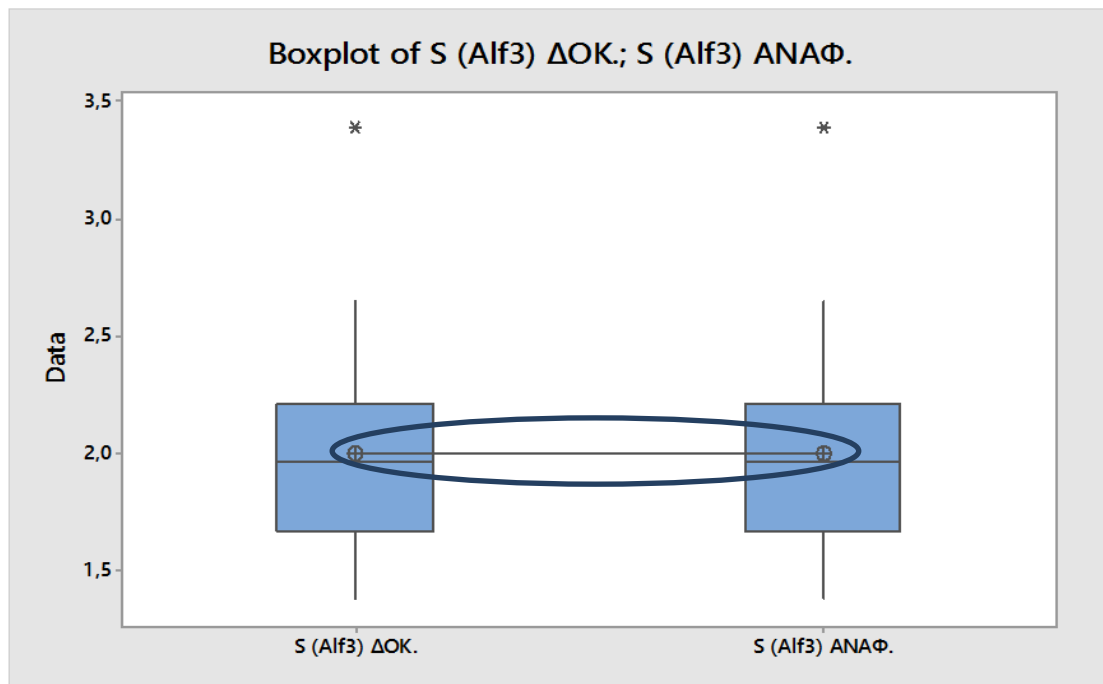
για τον τομέα δοκιμής, στο Διάγραμμα 19. Αν και το πλήθος των μετρήσεων για τον τομέα Δοκιμής είναι μεγαλύτερο από αυτό του τομέα αναφοράς (λόγω των μετρήσεων οξύτητας με το FIBERLAB καθημερινά), παρατηρείται ομοιομορφία των αποτελεσμάτων της οξύτητας με κίνηση αυτής κοντά στο στόχο, 12 %.



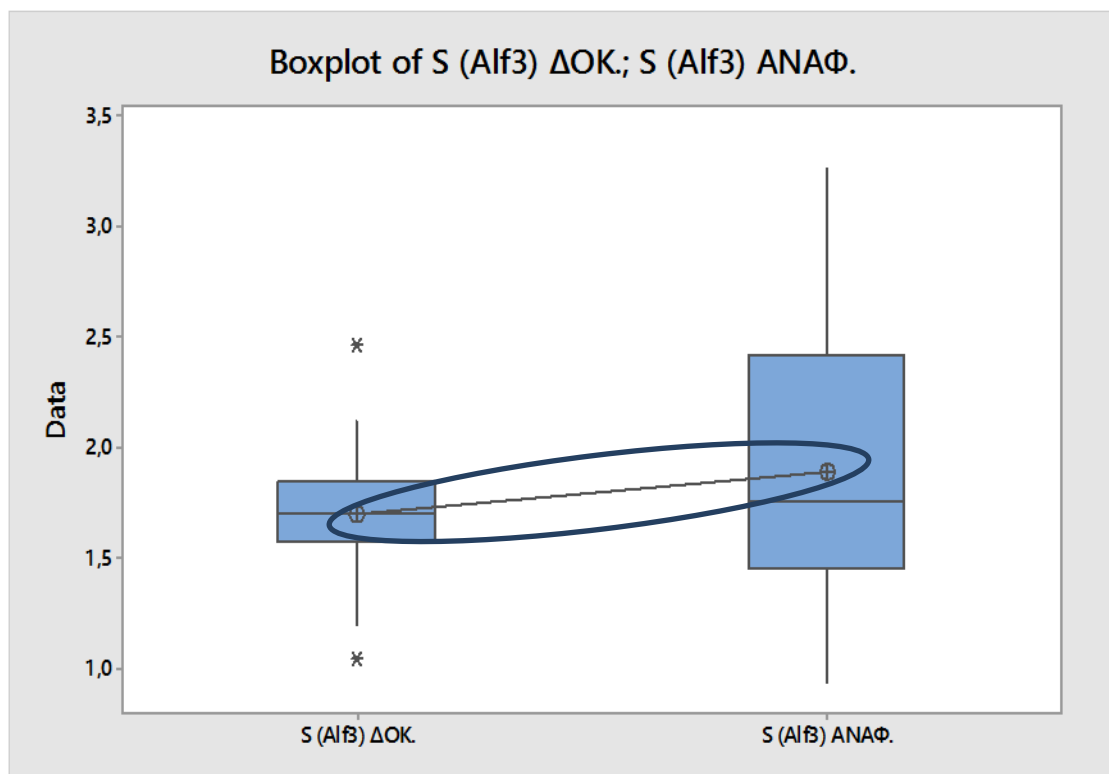
**Διάγραμμα 20: Τυπική απόκλιση οξύτητας του τομέα Δοκιμής βάσει του FIBERLAB και του τομέα αναφοράς βάσει του χημείου**

Τα διαγράμματα που ακολουθούν αφορούν τον στατιστικό έλεγχο της διαφοράς για τα αποτελέσματα της τυπικής απόκλισης για την οξύτητα του τομέα δοκιμής και του τομέα αναφοράς, για το διάστημα πριν τη δοκιμή (Εικόνα 39) και κατά τη δοκιμή (Εικόνα 40). Τα αποτελέσματα από το θηκόγραμμα (boxplot), για το διάστημα πριν και κατά τη δοκιμή δείχνουν ότι η διαφορά των μέσων όρων της τυπικής απόκλισης της οξύτητας στον τομέα δοκιμής και στον τομέα αναφοράς δεν είναι στατιστικά σημαντική (Παράρτημα 12, Συσχέτιση 7). Παρόλο που οι διαφορές στους μέσους όρους δεν είναι στατιστικά σημαντικές, παρατηρείται μείωση της τυπικής απόκλισης φθορίου στον τομέα δοκιμής σε σχέση με αυτή του τομέα αναφοράς, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Αξίζει να εξεταστεί αν το αποτέλεσμα της παραπάνω στατιστικής σύγκρισης οφείλεται στη μεγάλη τυπική απόκλιση των τυπικών αποκλίσεων του τομέα αναφοράς, κατά τη διάρκεια της δοκιμής.





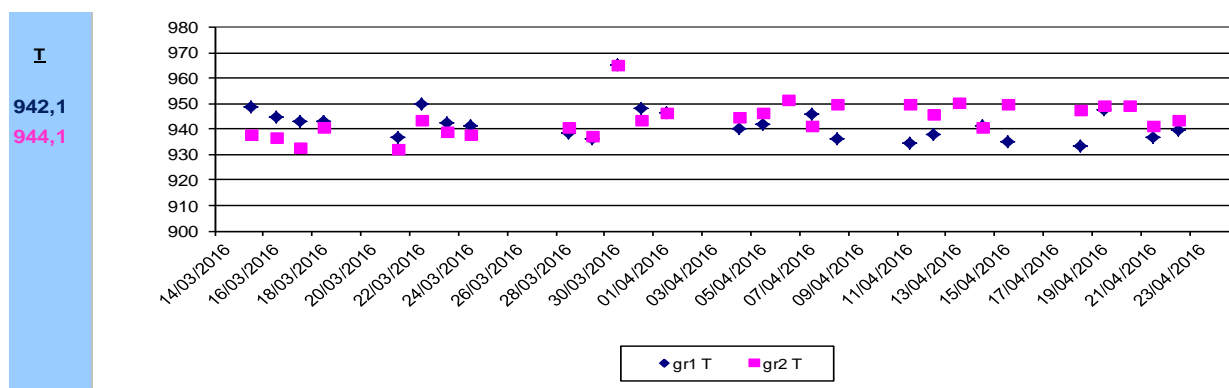
Εικόνα 40: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της οξύτητας πριν τη δοκιμή



Εικόνα 41: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της οξύτητας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς

## Θερμοκρασία ( T )

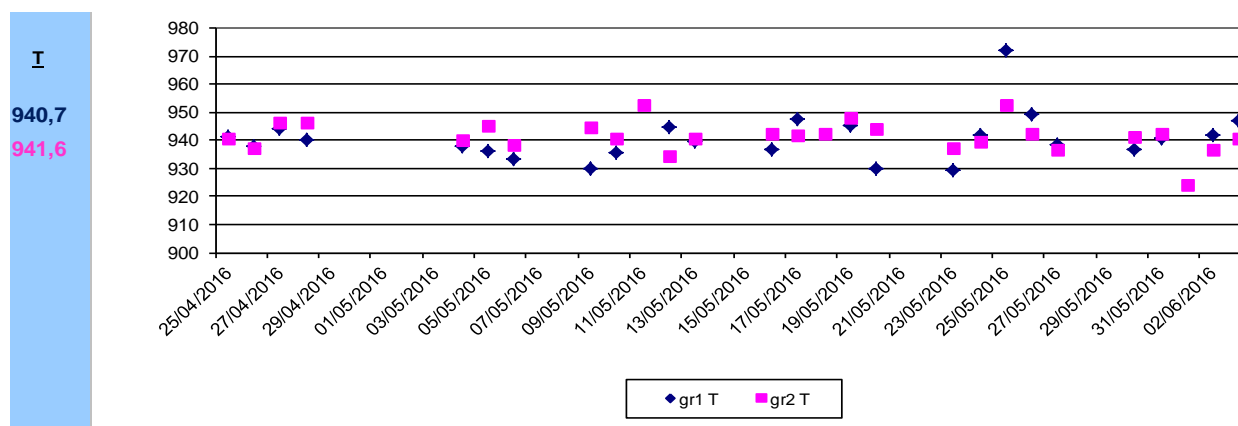
### Πριν τη Δοκιμή



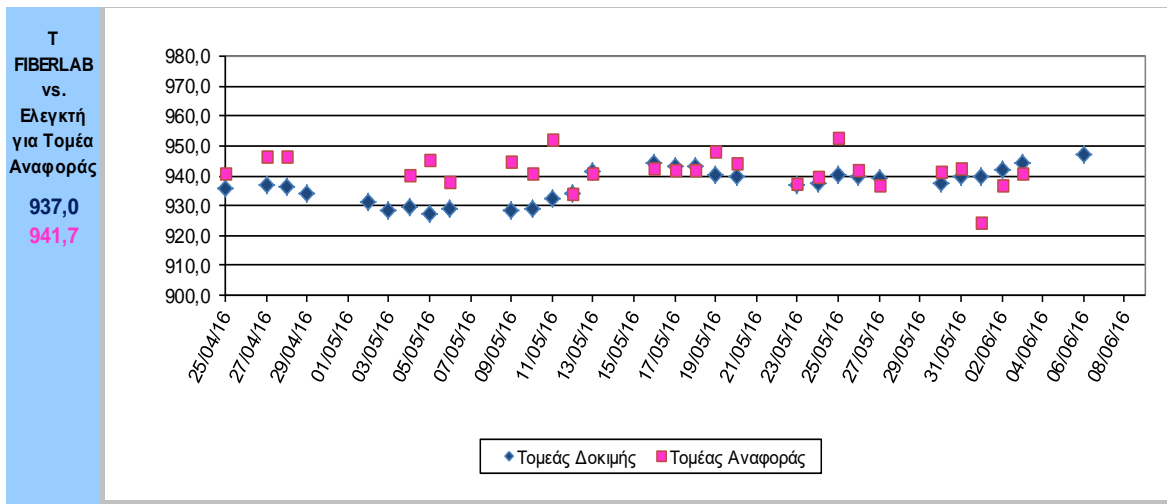
Διάγραμμα 21: Πορεία της θερμοκρασίας για τον τομέα Δοκιμής και τον τομέα Αναφοράς από τις μετρήσεις του ελεγκτή προ Δοκιμής

Στο παραπάνω Διάγραμμα, 20 παρουσιάζεται η πορεία της θερμοκρασίας στον τομέα δοκιμής και στον τομέα αναφοράς έξι (6) εβδομάδες πριν τη δοκιμή, ενώ στο Διάγραμμα 21 η μεταβολή αυτής κατά τη δοκιμή. Όπως παρατηρείται, ο μέσος όρος της θερμοκρασίας τόσο στον τομέα δοκιμής όσο και στον τομέα αναφοράς έχει παρουσιάσει μείωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής σε σχέση με πριν.

### Κατά τη Δοκιμή

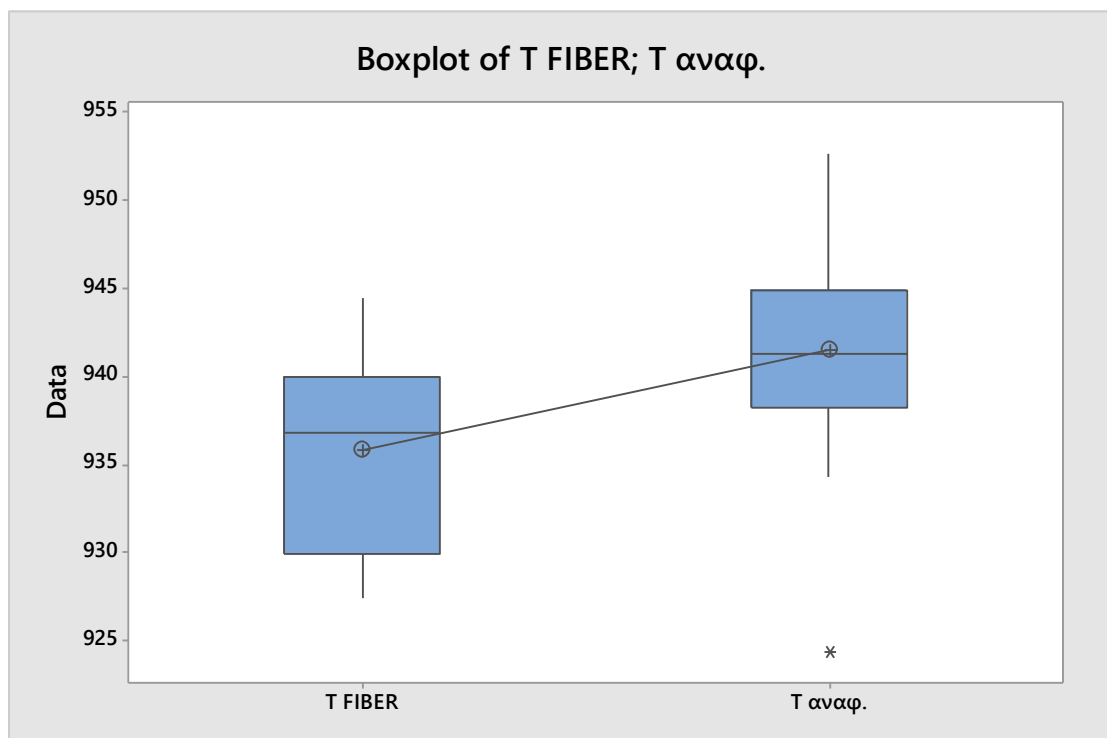


Διάγραμμα 22: Πορεία της θερμοκρασίας για τον τομέα Δοκιμής και τον τομέα Αναφοράς από τις μετρήσεις του ελεγκτή, κατά τη Δοκιμή



**Διάγραμμα 23: Πορεία της θερμοκρασίας βάσει των μετρήσεων του FIBERLAB στον τομέα Δοκιμής**

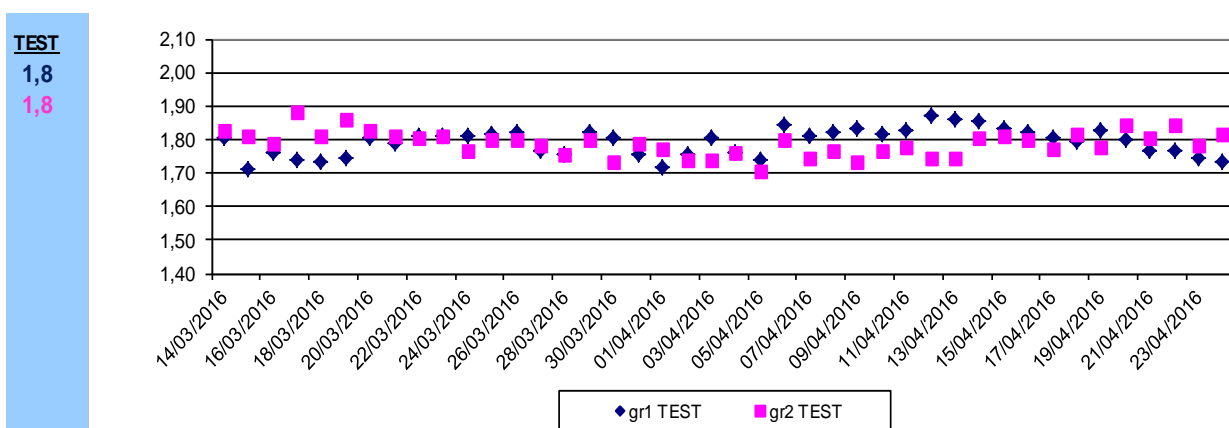
Παρά τη μείωση που παρατηρείται στους μέσους όρους θερμοκρασίας και στους δύο συγκρινόμενους τομείς η διαφορά μεταξύ τους κατά το διάστημα της δοκιμής δεν είναι στατιστικά σημαντική όπως φαίνεται και στην ακόλουθη Εικόνα 42 (βλέπε Παράρτημα 12, Συσχέτιση 7). Αυτή η μείωση θεωρείται φυσιολογική με δεδομένη την αύξηση της οξύτητας που παρατηρήθηκε και στους δύο τομείς στα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα.



**Εικόνα 42: Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για την τυπική απόκλιση της θερμοκρασίας για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς κατά τη δοκιμή.**

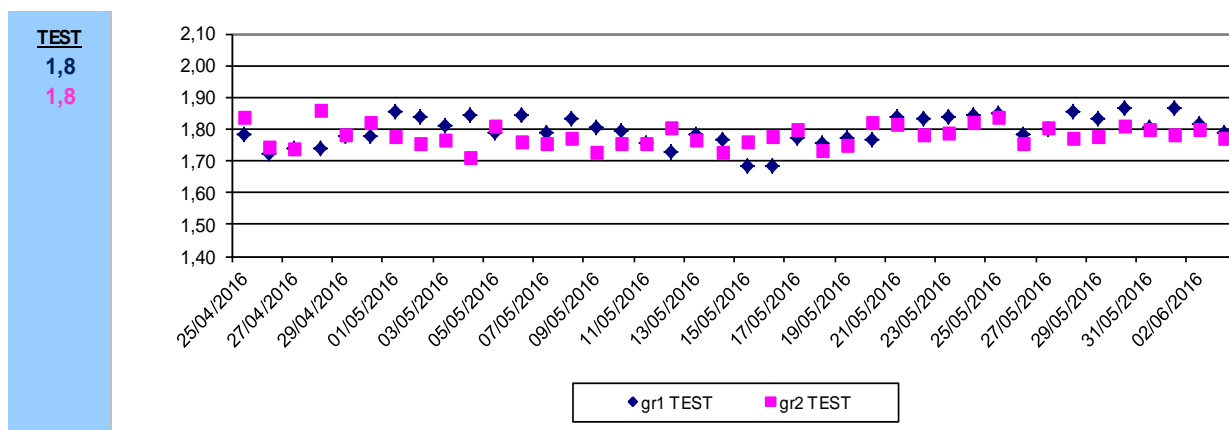
## Αυτόματη ρίψη δόσεων από το TEST

### Πριν τη Δοκιμή



Διάγραμμα 24: Πορεία του TEST πριν την έναρξη της Δοκιμής

### Κατά τη Δοκιμή

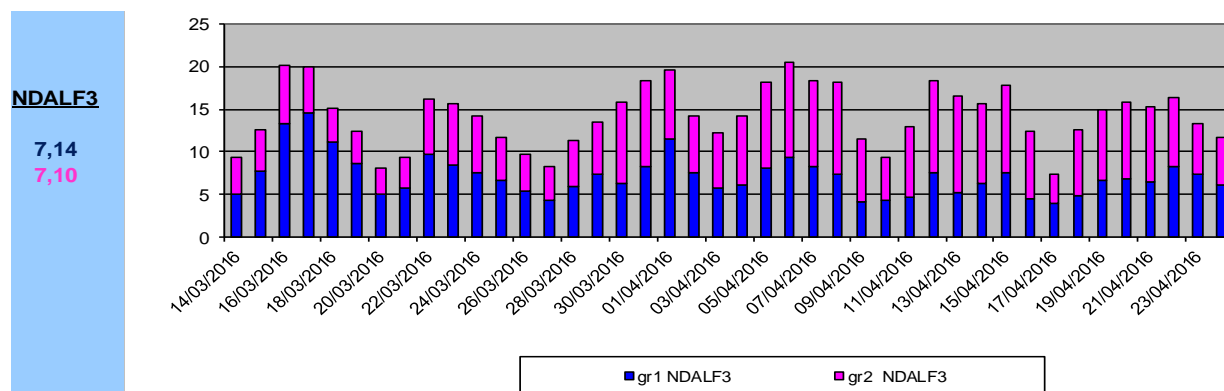


Διάγραμμα 25: Πορεία του TEST κατά τη Δοκιμή

Στα Διαγράμματα 23 και 24 αντίστοιχα, παρουσιάζεται η μέση τιμή του TEST κάθε ημέρα για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς. Τόσο πριν την έναρξη της δοκιμής, όσο και κατά τη διάρκεια αυτής ο μέσος όρος και για τους δύο τομείς παραμένει σταθερός. Άλλωστε αναμενόταν κάτι τέτοιο λόγω της θερμικής σταθερότητας των λεκανών στο υπό εξέταση διάστημα (μικρές μεταβολές οξύτητας – θερμοκρασίας).

## Συνολικές δόσεις φθοριούχου αλουμινίου

### Πριν τη Δοκιμή



Διάγραμμα 26:Συνολικές Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου πριν τη Δοκιμή

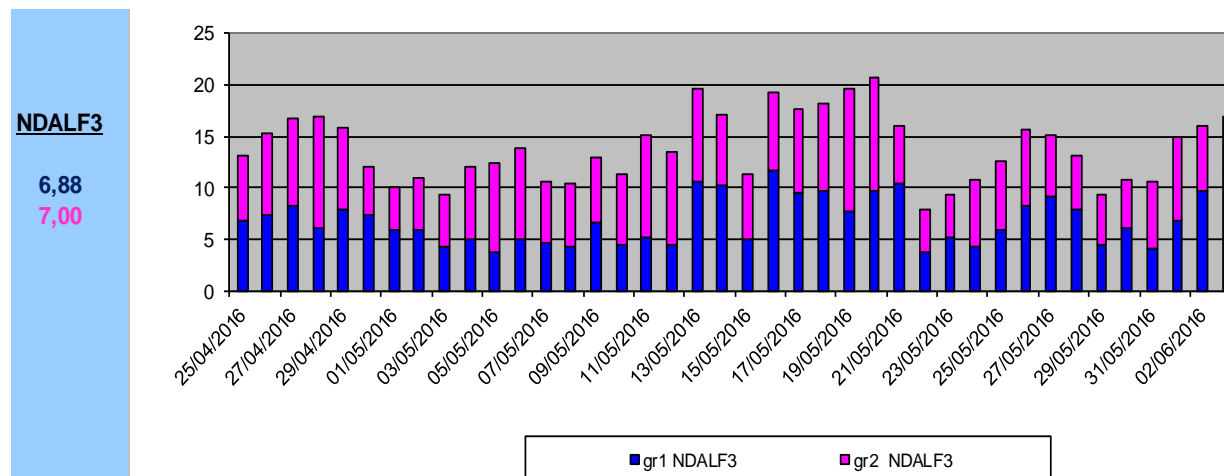
**NDALF3M**

3,25  
3,46

**NDALF3A**

3,90  
3,64

### Κατά τη Δοκιμή



Διάγραμμα 27:Συνολικές Δόσεις φθοριούχου αλουμινίου κατά τη Δοκιμή

**NDALF3A**

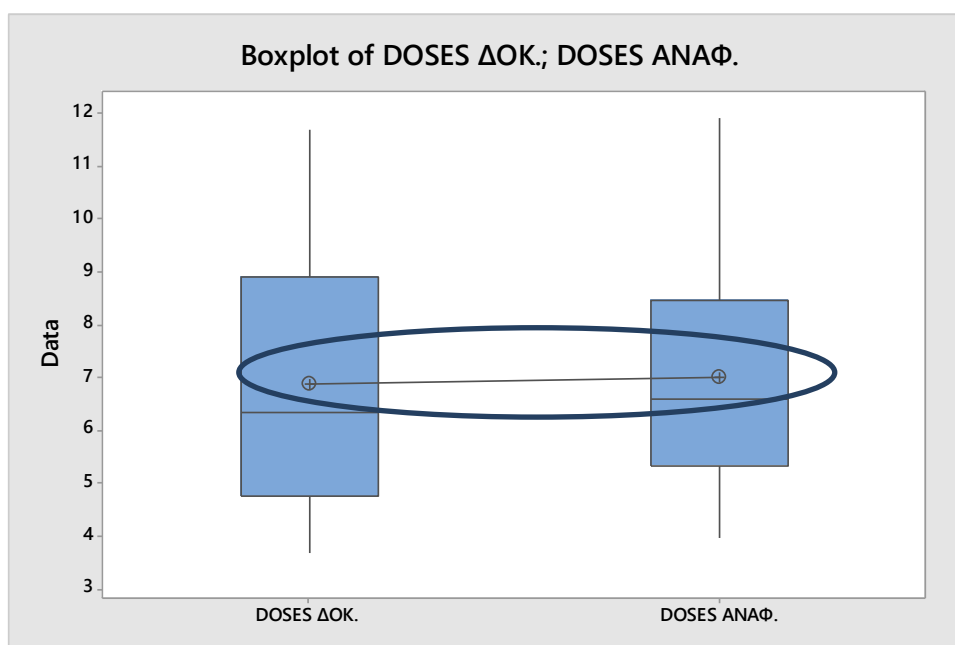
3,19  
3,81

**NDALF3M**

3,69  
3,19

Τα παραπάνω Διαγράμματα, αφορούν τις συνολικές δόσεις φθοριούχου αλουμινίου που έχουν πέσει πριν τη Δοκιμή (Διάγραμμα 25) για τον τομέα δοκιμής και τον τομέα αναφοράς και κατά τη δοκιμή (Διάγραμμα 26). Οι μέσοι όροι ( $\text{NDAIF}_3$ ), όπως παρουσιάζονται, δείχνουν τη μείωση των συνολικών δόσεων φθοριούχου αλουμινίου για τον τομέα δοκιμής (από 7,14 πριν τη δοκιμή σε 6,88 κατά τη δοκιμή). Πιο συγκεκριμένα όμως, μειωμένες παρουσιάζονται οι αυτόματες δόσεις σε αντίθεση με τις χειροκίνητες, οι οποίες παρουσιάζουν μικρή αύξηση κατά τη δοκιμή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ρύθμιση στον τομέα δοκιμής, πραγματοποιούνταν με το όργανο FIBERLAB τρεις φορές την εβδομάδα σε αντίθεση με το σημερινό τρόπο θερμικής ρύθμισης (διάστημα πριν τη δοκιμή) όπου η ρύθμιση πραγματοποιούνταν δύο φορές την εβδομάδα. Επίσης, οι χειροκίνητες δόσεις είναι αυτές οι οποίες θα ρυθμίσουν την οξύτητα εν αντιθέσει με τις αυτόματες, οι οποίες τη διατηρήσουν στα επίπεδα που την έχουν ρυθμίσει οι χειροκίνητες.

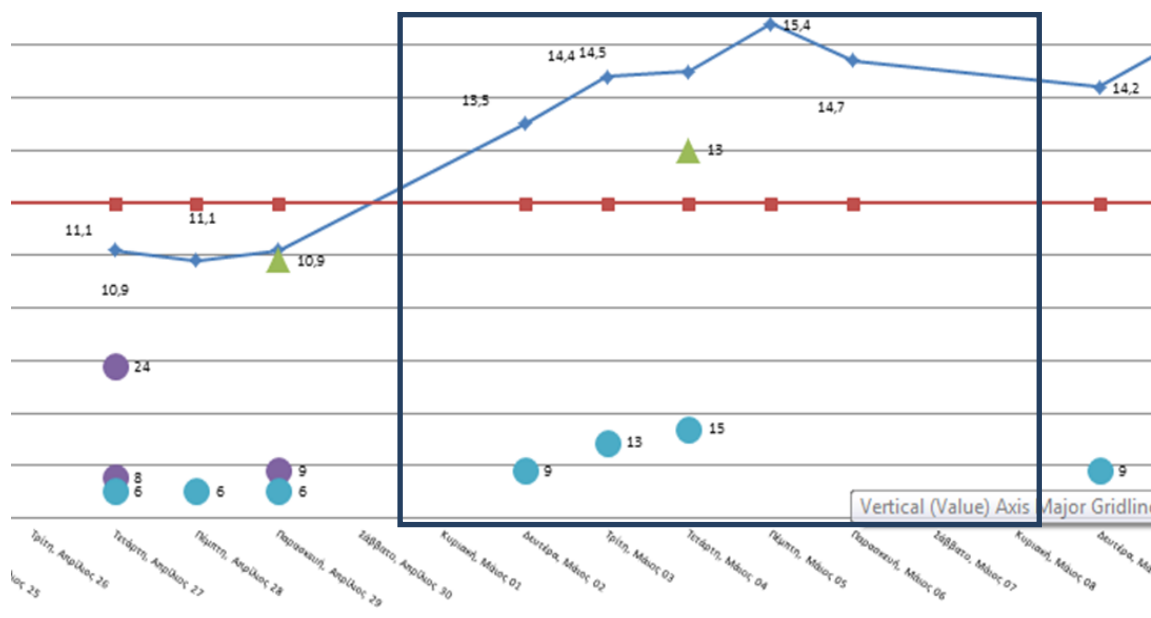
Παρόλο που τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζουν μείωση στις συνολικές δόσεις του τομέα δοκιμής, δεν παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά στο μέσο όρο των δόσεων των δύο τομέων σύγκρισης (Εικόνα 43), γεγονός που ενισχύει την ανάγκη συνέχισης της δοκιμής.



**Εικόνα 43:** Έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας για το συνολικό αριθμό δόσεων του τομέα δοκιμής και του τομέα αναφοράς, κατά τη δοκιμή

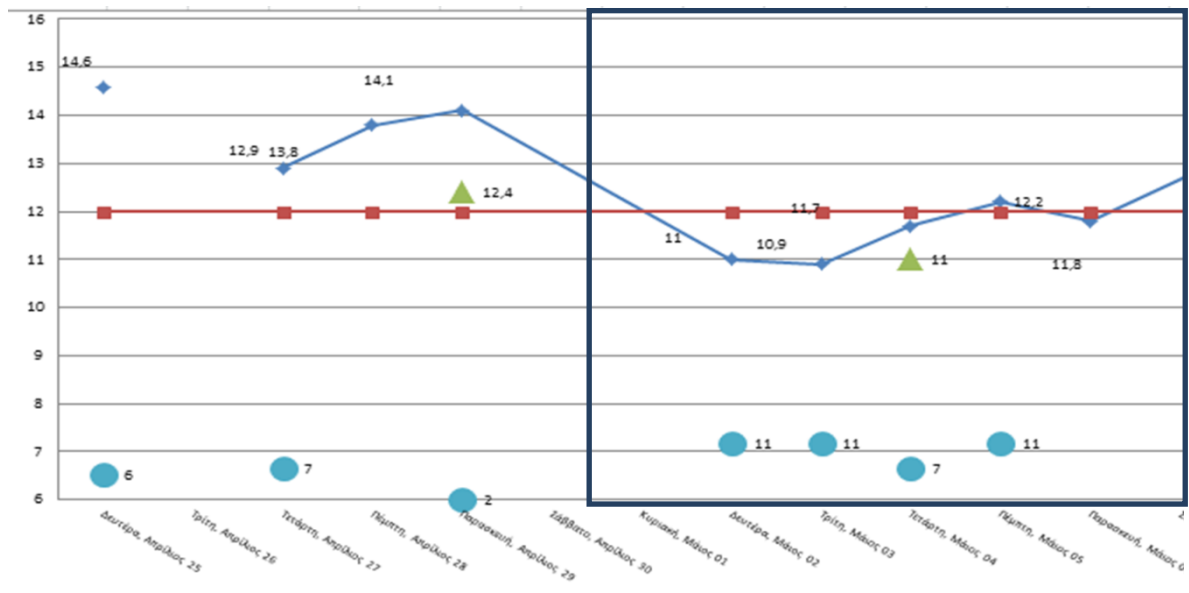
## Παρατηρήσεις ως προς τη «συμπεριφορά» των αυτόματων δόσεων.

Ο ρόλος των αυτόματων δόσεων φαίνεται από τα διαγράμματα που ακολουθούν.



**Διάγραμμα 28: Πορεία οξύτητας από τη ρύθμιση με αυτόματες δόσεις φθοριούχου αλουμινίου**

Στο παραπάνω Διάγραμμα, απεικονίζεται με μπλε συνεχή γραμμή η οξύτητα συγκριμένης λεκάνης, με κόκκινη συνεχή γραμμή ο στόχος για την οξύτητα στη Σειρά Β (12%) και με μπλε κουκίδες οι αυτόματες δόσεις που έχουν πέσει. Όπως παρατηρείται, για οξύτητα μεγαλύτερη από 14%, και ενώ δεν πραγματοποιείται χειροκίνητη ρίψη δόσεων, οι αυτόματες δόσεις που πέφτουν οδηγούν στη διατήρηση της οξύτητας σε υψηλά επίπεδα. Σε αντίθεση με τις περιπτώσεις όπου η οξύτητα βρίσκεται σε πιο χαμηλά επίπεδα (πιο συγκεκριμένα κάτω του στόχου) η ρίψη αυτόματων δόσεων τη διατηρεί σε αυτά τα επίπεδα με πορεία μάλιστα προς την τιμή στόχο (Διάγραμμα 28). Αυτή η συμπεριφορά αξίζει να διερευνηθεί περαιτέρω, αλλά δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

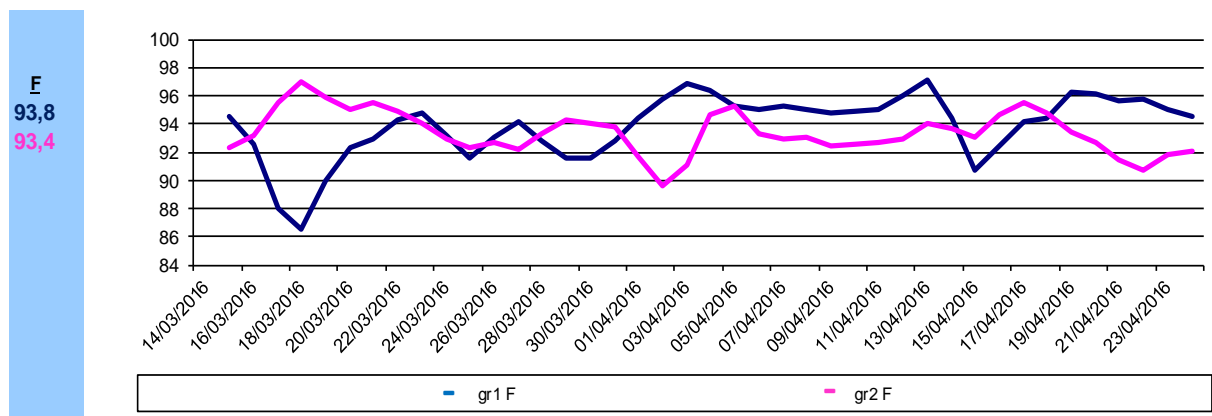


Διάγραμμα 29: Πορεία της οξύτητας από τη ρύθμιση με αυτόματες δόσεις φθοριούχου αλουμινίου



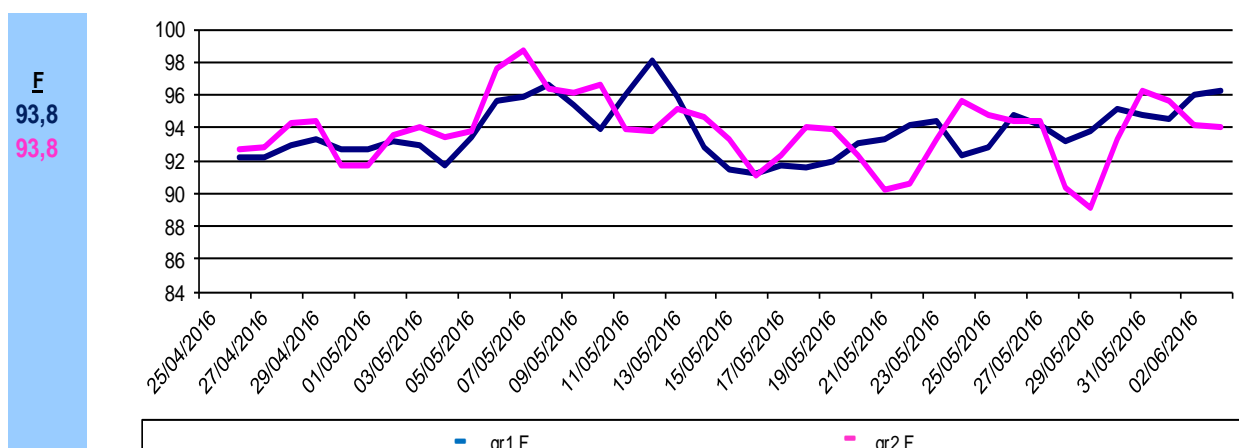
## Απόδοση FARADAY

### Πριν τη Δοκιμή



Διάγραμμα 30:Εξέλιξη της απόδοσης FARADAY πριν τη Δοκιμή

### Κατά τη Δοκιμή



Διάγραμμα 31:Εξέλιξη της απόδοσης FARADAY κατά τη Δοκιμή

Καμία αρνητική μεταβολή στην απόδοση FARADAY των λεκανών του τομέα δοκιμής δεν παρατηρήθηκε, παρ' όλες τις αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στον τρόπο θερμικής ρύθμισης (ρίψη δόσεων φθοριούχου αλουμινίου βάσει των μετρήσεων FIBERLAB). Ο δείκτης απόδοσης των λεκανών του τομέα δοκιμής παρέμεινε σταθερός (πριν και κατά τη διάρκεια αυτής) και ίσος με 93,8%.

## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ

Από όλες τις παραπάνω μετρήσεις και αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, εξάγονται συμπεράσματα, τα οποία αξιολογούν το όργανο FIBERLAB και κατά πόσο αυτό μπορεί να αντικαταστήσει τον υπάρχοντα τρόπο μέτρησης των παραμέτρων ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης.

Ως αρχικό και γενικό συμπέρασμα, το FIBERLAB κρίνεται αξιόπιστο για τις μετρήσεις θερμοκρασίας, δίνοντας τη δυνατότητα λήψης περισσότερων μετρήσεων ανά λεκάνη, ανά εβδομάδα σε σύγκριση με το σημερινό σύστημα μέτρησης. Αναφορικά με τις μετρήσεις οξύτητας του οργάνου χρειάζεται να πραγματοποιηθεί επικοινωνία με τον οίκο Heraeus για βελτιστοποίηση της προσαρμογής των δεδομένων.

Από το στάδιο της δοκιμής και την καθημερινή παρακολούθηση του τομέα της δοκιμής, παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές της οξύτητας και της θερμοκρασίας από μέτρηση σε μέτρηση, γεγονός που είχε τεθεί ως στόχος στην έναρξη της δοκιμής. Πιο συγκεκριμένα, η οξύτητα διατηρήθηκε αρκετά κοντά στην τιμή στόχο για τη Σειρά Β με μικρή αύξηση αυτής (12,2% από 12,1%), που ίσως δεν οφείλεται αποκλειστικά στον τρόπο θερμικής ρύθμισης με το FIBERLAB, αλλά και σε πληθώρα παραγόντων. Ένας σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τη μεταβολή της οξύτητας είναι η ποιότητα της αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ), η οποία κατά τη διάρκεια της δοκιμής ήταν έντονα φθοριωμένη έχοντας παράλληλα χαμηλό ποσοστό νατρίου. Αυτά τα δύο στοιχεία οδηγούν σε αύξηση της οξύτητας. Αυτό δικαιολογεί το γεγονός ότι αύξηση της οξύτητας παρατηρήθηκε πέραν του τομέα δοκιμής – ο οποίος ρυθμιζόταν με το FIBERLAB- σε όλη τη Σειρά Β.

Παρόλο που οι διαφορές στους μέσους όρους των δεικτών που εξετάστηκαν κατά τη δοκιμή δεν είναι στατιστικά σημαντικές, παρατηρήθηκε μείωση στην τυπική απόκλιση (από 2,03 πριν τη δοκιμή για τον τομέα δοκιμής σε 1,70 κατά τη δοκιμή) και μείωση στις συνολικές δόσεις φθοριούχου αλουμινίου (από 7,14

πριν τη δοκιμή σε 6,88 κατά τη δοκιμή). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν μείωση στο κόστος λόγω μείωσης της κατανάλωσης σε φθοριούχο αλουμίνιο.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως οι χειροκίνητες δόσεις φθοριούχου αλουμινίου ρυθμίζουν τη λεκάνη, ενώ οι αυτόματες δόσεις τη διατηρούν στα επίπεδα που έχουν πάει την οξύτητα οι χειροκίνητες δόσεις. Αυτό είναι θετικό όταν η οξύτητα έχει μικρότερη ή ίση τιμή με τον στόχο (12 %), αλλά αρνητικό όταν η οξύτητα βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα (μεγαλύτερη από 14%) λόγω του γεγονότος ότι οι αυτόματες θα συνεχίσουν να τη διατηρούν εκεί ή και να την αυξάνουν, απομακρύνοντας αυτή από την τιμή 12%.

Τέλος, η απόδοση των λεκανών του τομέα δοκιμής παρέμεινε στα ίδια ικανοποιητικά επίπεδα που είχε και το διάστημα πριν τη δοκιμή.

## 7 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Βάσει των παραπάνω συμπερασμάτων προτείνεται το όργανο FIBERLAB για αντικατάσταση του υπάρχοντος τρόπου μέτρησης θερμοκρασίας των λεκανών ηλεκτρόλυσης. Προτείνεται επίσης, για αντικατάσταση του σημερινού τρόπου μέτρησης οξύτητας, αφού πραγματοποιηθεί όμως βελτιστοποίηση για αναπροσαρμογή των δεδομένων των καμπυλών απόψυξης-ανάλυσης του λουτρού κρυσταλλίου σε λεκάνες που εμφανίζουν κυρίως αρκετά υψηλή οξύτητα (>16%).

Πριν την εφαρμογή του FIBERLAB για τη θερμική ρύθμιση των λεκανών ηλεκτρόλυσης, θα ήταν ωφέλιμο να εξεταστεί ο τρόπος ρύθμισης των λεκανών από την αυτόματη ρίψη δόσεων φθοριούχου αλουμινίου από το TEST. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται να εξεταστεί η εγκυρότητα της τιμής για την απαγόρευση ρίψης αυτόματων δόσεων για τιμή μέτρησης οξύτητας από το FIBERLAB (μεγαλύτερη από 14,5 % όπως έχει καθοριστεί σύμφωνα με το σημερινό τρόπο ρύθμισης για τη Σειρά B).

Παράλληλα, λόγω ότι η δοκιμή που εφαρμόστηκε επέφερε μείωση στην τυπική απόκλιση της οξύτητας σε συνδυασμό με μείωση των συνολικών δόσεων φθοριούχου αλουμινίου, χωρίς όμως τα αποτελέσματα αυτά να είναι στατιστικά σημαντικά, προτείνεται η δοκιμή να επεκταθεί ρυθμίζοντας όμως με το FIBERLAB μόνο βάσει θερμοκρασίας τρεις φορές την εβδομάδα. Προτείνεται δηλαδή να λαμβάνονται υπόψη οι θερμοκρασίες που μετρά το FIBERLAB για τη ρύθμιση των λεκανών και παράλληλα μία φορά την εβδομάδα να γίνεται μέτρηση οξύτητας για επαλήθευση ύπαρξης συσχέτισης της οξύτητας με τα αποτελέσματα θερμοκρασίας. Μία τέτοια δοκιμή, θα μειώσει το κόστος μετρήσεων σε σχέση με τις μετρήσεις οξύτητας που περιλαμβάνονταν στη δοκιμή που εφαρμόστηκε.

Όσον αφορά, την ποιότητα των μετρήσεων με το FIBERLAB και της αδυναμίας αυτού για ασφαλή-αξιόπιστη μέτρηση σε περίπτωση που προηγείται εργασία στη λεκάνη (π.χ. αλλαγή ανόδου, χύτευση, μετάγγιση λουτρού – βλ. ενότητα 6) προτείνεται η δημιουργία κατάλληλου προγράμματος στο οποίο οι μετρήσεις με το FIBERLAB είτε για θερμοκρασία είτε για οξύτητα θα ακολουθούν το πρόγραμμα χυτεύσεων μετάλλου για κάθε σειρά αντίστοιχα. Αυτό θα

βοηθήσει να έχουμε «καθαρές» τρύπες χύτευσης, απαλλαγμένη δηλαδή από αλουμίνα ή ανθρακιά για μέτρηση χημείας ή θερμοκρασίας στη λεκάνη. Ακολουθεί ενδεικτικό μελλοντικό πρόγραμμα που προτάθηκε για μέτρηση οξύτητας μία φορά την εβδομάδα και μέτρηση θερμοκρασίας με το FIBERLAB δύο φορές στη Σειρά Β (όπως εφαρμόστηκε δηλαδή και στη δοκιμή). Έγινε προσπάθεια η κάθε ρύθμιση με το FIBERLAB να γίνεται σε χρόνο μικρότερο ή ίσο από 48 ώρες.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ FIBERLAB								
Π1	ΔΕΥΤΕΡΑ		ΤΡΙΤΗ		ΤΕΤΑΡΤΗ		ΠΕΜΠΤΗ	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
	3ος		5ος		1ος		2ος	4ος
	1ος		2ος		3ος		5ος	1ος
	4ος				4ος			3ος
	2ος							5ος
Π2	ΔΕΥΤΕΡΑ		ΤΡΙΤΗ		ΤΕΤΑΡΤΗ		ΠΕΜΠΤΗ	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
	5ος		3ος		1ος		2ος	4ος
	1ος		2ος		5ος		3ος	1ος
	4ος				4ος			3ος
	2ος							5ος

**Πίνακας 20 :Προτεινόμενο πρόγραμμα θερμικής ρύθμισης με το FIBERLAB για τη Σειρά Β**

Το παραπάνω πρόγραμμα έχει χωριστεί σε δύο εβδομάδες, όπως ακριβώς και το πρόγραμμα χυτεύσεων μετάλλου για τη Σειρά Β, όπου η πρώτη εβδομάδα αφορά εκείνη στην οποία ξεκινά τη Δευτέρα η χύτευση στο Πρωινό πόστο 1 (Π1), ενώ η δεύτερη εβδομάδα εκείνη στην οποία ξεκινά η χύτευση στο Πρωινό πόστο 2(Π2).

Όσον αφορά λειτουργικά-τεχνικά θέματα που αφορούν το όργανο FIBERLAB, προτείνεται αλλαγή της λόγχης στα κατασκευαστικά σχέδια που αφορούν το όργανο για χρήση στο «Αλουμίνιον της Ελλάδος». Η λόγχη με την οποία στάλθηκε από τον οίκο Hegeaus δεν ήταν κατασκευαστικά κατάλληλη έτσι ώστε να χωρά από το «πορτάκι» του σκεπάστρου κάθε λεκάνης γι αυτό το λόγο και αντικαταστήθηκε από μία λόγχη μικρότερο μήκους ώστε να γίνονται μετρήσεις χωρίς να ανοίγει το σκέπαστρο της λεκάνης.

Τέλος, προτείνεται η προσθήκη επάνω στη λίστα ενός ειδικού εξαρτήματος συγκράτησης (κλιπ) που «κλειδώνει» το θερμοστοιχείο, αποτρέποντας έτσι την ακούσια απασφάλισή του. Το σχέδιο αυτής θα προστεθεί στα σχέδια των επιμέρους εξαρτημάτων του FIBERLAB ώστε να είναι διαθέσιμο σε περίπτωση ανάγκης αντικατάστασης αυτού.

## 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, AluminiumTheorique
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., GéniSimInc.Excess  $AlF_3$  concentration in bath control logic
6. Kolas S. & Store T.,(2009), Bath temperatureand $AlF_3$  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.atem-oe.gr/alouminio-plirofories/idiotites-alouminiou/idiotites-paragogi-alouminiou.html>
11. <http://docs.statwing.com/examples-and-definitions/t-test/statistical-significance>
12. Μπουναρτζή Ε., (2015), Μελέτη της μεταβολής της περίσσειας φθοριούχου αλουμινίου στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης
13. Σπαθαριώτης Σ.,(2015) ,Ένταξη του οργάνου FIBERLAB στην παραγωγική διαδικασία με στόχο τη βελτίωση της θερμικής ρύθμισης των λεκανών ηλεκτρόλυσης.

## 9. Παράρτημα

### 9.1 ΤΡΟΠΟΙ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

#### 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.

#### 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 αλουμίνας. 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 αλουμίνας, 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.

#### 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 αλουμινιά 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.

# 10. Παράρτημα

## 10.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

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

Πίνακας 21. Διαδοχικές μετρήσεις θερμοκρασίας

### 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

<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)

- Ο ελεγκτής 1 λαμβάνει υπόψη το βερέν (εάν αυτό ακουστεί κατά τη διάρκεια της μέτρησης) και την επαναλαμβάνει.

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	13,7	M.O	13,7
T.A μετρήσεων	0,42	T.A	0,18
T.A ελεγκτών	0,02		

**Πίνακας 22. Διαδοχικές δειγματοληψίες λουτρού**

# 11. Παράρτημα

## 11.1 ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΟ FIBERLAB

Ενημερωθείτε από το DUPLEX αν πιθανώς υπάρχουν έκτακτες προς μέτρηση λεκάνες

Ελέγξτε το όργανο και τα απαραίτητα παρελκόμενα για τυχόν φθορές που μπορεί να εμποδίσουν την σωστή του λειτουργία και να επηρεάσουν τις μετρήσεις. Εφόσον όλα είναι σύμφωνα με τις προδιαγραφές μεταφέρετε τα απαραίτητα εργαλεία στην προς μέτρηση λεκάνη, καθώς και ένα μπλοκ με προσημειωμένες τις λεκάνες που πρόκειται να μετρήσετε όπου και θα αναγράφετε πιθανές παρατηρήσεις.

Σε περίπτωση που υπάρχει ανοδικό φαινόμενο (καύση), περιμένετε την απάλειψή της και μετά από την πάροδο 1 ώρας προβαίνετε στη μέτρηση.

Εάν υπάρχει υποψία ότι μια λεκάνη έχει κάνει καύση, πηγαίνετε στον "MICRO" της λεκάνης, βάλτε την παράμετρο 7 και βεβαιωθείτε για τον χρόνο απ' την τελευταία καύση.

Η μέτρηση γίνεται με κλειστό σκέπαστρο λεκάνης από την θυρίδα. Ελέγχετε αν η τρύπα είναι ανοικτή στο σημείο μέτρησης και αν όχι, τότε την ανοίγετε με την γέφυρα. Αν διαπιστώσετε ότι η τρύπα χύτευσης δεν είναι καθαρή (π.χ. έχει ανθρακιά), πρώτα να την καθαρίσετε και μετά κάνετε μέτρηση.

Ενεργοποιήστε το όργανο και ενημερώστε το σύστημα του οργάνου (updatepotnumber) για τις λεκάνες που θα μετρήσετε σύμφωνα με το πρόγραμμα εργασίας. Στην συνέχεια επιλέξτε από το mainmenu τον τύπο μέτρησης που θέλετε να κάνετε:

## Μέτρηση θερμοκρασίας (Temperature)

Είστε στην εφαρμογή «θερμοκρασίας» και έτοιμος να πάρετε μια μέτρηση:

1. Βυθίστε την ίνα προσεκτικά στο λουτρό κρυόλιθου.
2. Χρησιμοποιείτε την ειδική λόγχη για τη μέτρηση θερμοκρασίας (δεν χρειάζεται θερμοστοιχείο). Για να αποφύγει την φθορά η λόγχη, μόνο 2 - 3cm της ίνας πρέπει να είναι στον υγρό κρυόλιθο. Με την παρούσα οπτική ίνα δύναται να πραγματοποιηθούν 5 συνεχόμενες μετρήσεις. Έπειτα πρέπει να κοπεί και να γίνει εκ νέου τροφοδοσία. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει την προκαθορισμένη αξία έναρξης θερμοκρασίας, τα ηχητικά σήματα εκπέμπουν δύο φορές, το πράσινο σήμα σβήνει, και το κίτρινος σήμα (μέτρο) ανάβει.
3. Ήπια ταραξίτε τη λόγχη στα δύο τρία δευτερόλεπτα μετά από τη βύθιση για να λειώσει ξανά οποιοδήποτε παγωμένο κρυόλιθο στην άκρη της ίνας και να επιταχύνει την μέτρηση. Το όργανο προσπαθεί να βρει μια σταθερή θερμοκρασία λουτρού. Όταν η σταθερή θερμοκρασία μετρηθεί ή έχει επιτευχθεί ο μέγιστος χρόνος μέτρησης, το κίτρινο σήμα σβήνει και ανάβει το κόκκινο ακολουθούμενο από έναν ευδιάκριτο ήχο της κόρνας. Η μετρημένη θερμοκρασία λουτρού επιδεικνύεται στην οθόνη.
4. Αφαιρέστε την ίνα από το λουτρό κρυόλιθου μόλις εμφανιστεί το κόκκινο σήμα και τοποθετήστε την λόγχη σε οριζόντια θέση στο καρτσάκι. Το σήμα γίνεται πράσινο και η μέτρηση αποθηκεύεται.

## Μέτρηση χημείας λουτρού (Chemistry)

Είστε στην εφαρμογή «chemistry» και έτοιμος να αρχίσετε μια μέτρηση σύστασης λουτρού:

1. Συνδέστε το θερμοστοιχείο FiberCup με τη λόγχη και ελέγξτε για την πράσινη ένδειξη στην οθόνη.
2. Βυθίστε το θερμοστοιχείο στο λουτρό κρυόλιθου. Μόλις ανιχνεύσει η ίνα τη θερμότητα, το κίτρινο σήμα ανάβει και το σύστημα τροφοδοτεί αυτόματα ένα ποσό της ίνας στο θερμικό κέντρο του FiberCup. Αφότου ανιχνεύεται η θερμοκρασία λουτρού ένα ηχητικό σήμα παράγεται.
3. Το σύστημα μετράει. Όταν ακουστεί δεύτερο ηχητικό σήμα αφαιρέστε τη λόγχη από το λουτρό και τοποθετήστε την προσεκτικά σε μια οριζόντια θέση στο καρτσάκι. Το ληφθέν δείγμα κρυώνει σιγά σιγά.
4. Μετά από περίπου 2.5 λεπτά η μέτρηση τελειώνει (σηματοδοτημένη από το κόκκινο φως το οποίο στο τέλος της μέτρησης γίνεται πράσινο). Η θερμοκρασία λουτρού, θερμοκρασία liquidus, υπερθέρμανση, αναλογία λουτρού, %AlF<sub>3</sub> και ο υπολογισμός συγκέντρωσης %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατ' εκτίμηση, επιδεικνύονται και αποθηκεύονται σε μια βάση δεδομένων του οργάνου.
5. Αφαιρέστε το FiberCup και διακόψτε τη χρησιμοποιημένη ίνα με το χέρι (ή το κοπτάκι) στην άκρη της λόγχης.

Απομακρυνθείτε από την λεκάνη και πηγαίνετε τον εξοπλισμό στην επόμενη.

## Μέτρηση Υπερθέρμανσης (Superheat)

1. Συνδέστε το θερμοστοιχείο FiberCup με τη λόγχη και ελέγξτε για το πράσινο φως στην οθόνη.
2. Βυθίστε την λόγχη στο λουτρό κρυόλιθου. Μόλις ανιχνεύσει η ίνα τη θερμότητα, το κίτρινο σήμα θα ανάψει και το σύστημα θα τροφοδοτήσει αυτόματα ένα ποσό της ίνας στο θερμικό κέντρο του FiberCup. Μετά από 20

δευτερόλεπτα η τιμή της θερμοκρασίας λουτρού ανιχνεύεται και σηματοδοτείται από ένα ηχητικό σήμα.

3. Αφαιρέστε τη λόγχη από το λουτρό και τοποθετήστε την προσεκτικά σε μια οριζόντια θέση στο καροτσάκι.

4. Μετά από περίπου 40 δευτερόλεπτα η μέτρηση τελειώνει (σηματοδοτούμενη από το κόκκινο φως το οποίο γίνεται πράσινο) και η θερμοκρασία λουτρού, η θερμοκρασία liquidus και η υπερθέρμανση επιδεικνύεται και αποθηκεύεται στην βάση δεδομένων του οργάνου. Αφαιρέστε το FiberCup και διακόψτε τη χρησιμοποιημένη ίνα στην άκρη της λόγχης με το χέρι (ή το κοπτάκι).

5. Απομακρυνθείτε από την λεκάνη και πηγαίνετε τον εξοπλισμό στην επόμενη.

**Προσοχή:** Υπάρχουν μερικοί κανόνες που πρέπει να εξεταστούν για τη λήψη μιας έγκυρης μέτρησης «χημείας» όπως, ένα καθαρισμένο λουτρό βοηθάει για ακριβέστερα αποτελέσματα (η σκόνη άνθρακα μπορεί να έχει επιπτώσεις σε μια μέτρηση), κατάλληλο σπάσιμο της ίνας μετά από κάθε μέτρηση, προσεκτικός χειρισμός του FiberCup (εάν το δοχείο χτύπησε κάπου κατά την διάρκεια της μέτρησης θα βγάλει λανθασμένο αποτέλεσμα). Η μέτρηση των νέων λεκανών δεν θα εμφανίσει καμία χημική ανάλυση, κατόπιν συστήνεται μόνο για μέτρηση υπερθέρμανσης.

**Υπενθύμιση:** Εξασφαλίστε ότι το φρένο στο καροτσάκι είναι πατημένο έτσι ώστε καμία μετακίνηση δεν εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Μετά το τέλος των μετρήσεων που πρέπει να γίνουν αποθηκεύστε τα αποτελέσματα σε μια μνήμη usb ή σε ένα online σκληρό δίσκο μέσω Wifi(dumpdata) για ανάλυση και επεξεργασία. Τέλος απενεργοποιήστε και τοποθετήστε το όργανο μετρήσεων και τα παρελκόμενα στην θέση αποθήκευσης. Φορτίστε το όργανο.

## ΑΙΤΙΕΣ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΠΡΟΚΑΛΕΣΟΥΝ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ

### ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Υπάρχουν πολλές αιτίες εξ αιτίας των οποίων η μέτρηση της θερμοκρασίας μπορεί να μην είναι η αντιπροσωπευτική. Αυτές είναι:

#### 11.1. Καινούργια άνοδος

Η καινούργια άνοδος και ειδικότερα στο σημείο μέτρησης κρυώνει το λουτρό της λεκάνης τοπικά ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) περίπου.

#### 11.2. Ατυχήματα ανόδων

\* **αποκόλληση ανόδων (degrafee)**

Η θερμοκρασία του λουτρού είναι χαμηλότερη τοπικά όταν υπάρχει

αποκόλληση ανόδου.

\* **ανθρακιά ή μανιτάρι**

Υπάρχει τοπική υπερθέρμανση.

Στην περίπτωση της ανθρακιάς πρέπει να τοποθετηθεί το θερμοστοιχείο σε κατάλληλο ύψος λουτρού ώστε να μετρηθεί η μέγιστη θερμοκρασία.

#### 11.3. Φόρτωση λεκανών με αλουμίνα

Μία υπερβολικά φορτωμένη λεκάνη με αλουμίνα δύναται να μεταβάλλει τη θερμοκρασία του λουτρού προς τα πάνω (+), αντίθετα μια λεκάνη με χαμηλή φόρτωση ή καθόλου επιφέρει το αντίθετο αποτέλεσμα (-).

#### 11.4. Τρύπα μέτρησης πολωμένη από αλουμίνα - κρούστα

Σε αυτή την περίπτωση η ένδειξη δεν θα είναι σωστή αλλά θα είναι χαμηλότερη. Πρέπει να μετρηθεί από την άλλη πλευρά (παλιά τρύπα χύτευσης).



### 11.5. Ξέσφιγμα λεκανών

Το ξέσφιγμα, που μπορεί να προέρχεται είτε από αλλαγή ανόδου είτε από πρόσθετη ειδική αντίσταση, ταλονάρισμα ή και χύτευση, μπορεί να μεταβάλλει την θερμοκρασία του λουτρού προς τα πάνω (+).

### 11.6. Καύση

Μια λεκάνη μετά από καύση θα μας δώσει αλλοιωμένα αποτελέσματα λόγω αυξημένης θερμοκρασίας λουτρού. Δεν θα πρέπει να μετρηθεί εκείνη την στιγμή, αλλά μετά την πάροδο 1 ώρας.

### 11.7. Τροφοδοσία με αλουμίνα

Μια λεκάνη που δέχεται τη στιγμή της μέτρησης κάποιο τύπο τροφοδοσίας θα έχει αλλοιωμένη θερμοκρασία που δύναται να φθάσει και σε απόκλιση  $\pm 2$  ο C (π.χ. μεταξύ ενισχυμένης και απλής τροφοδοσίας).

### Γι' αυτό λοιπόν :

Μια αντιπροσωπευτική μέτρηση θερμοκρασίας δεν είναι δυνατόν να γίνει αν δεν εκτιμήσετε ακριβώς την κατάστασή της, εκτίμηση οποία είναι αναγκαίο να γίνει την στιγμή της μέτρησής της.

## 12. Παράρτημα

### 12.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΟΚΙΜΗΣ ΑΠΟ ΤΟ T-TEST, ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.

#### 1. Two-Sample T-Test and CI: AIF3 Τ.Δ.; AIF3 Τ.ΑΝΑΦ.

Two-sample T for AIF3 Τ.Δ. vs AIF3 Τ.ΑΝΑΦ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
AIF3 Τ.Δ.	22	12,055	0,652	0,14
AIF3 Τ.ΑΝΑΦ.	26	12,026	0,893	0,18

Difference =  $\mu$  (AIF3 Τ.Δ.) -  $\mu$  (AIF3 Τ.ΑΝΑΦ.)

Estimate for difference: 0,029

95% CI for difference: (-0,422; 0,479)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = 0,13 P-Value = 0,899 DF = 45

#### 2. Two-Sample T-Test and CI: Τ Δοκ.; Τ αναφ.

Two-sample T for Τ Δοκ. vs Τ αναφ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
Τ Δοκ.	23	941,73	6,86	1,4
Τ αναφ.	26	944,68	6,80	1,3

Difference =  $\mu$  (Τ Δοκ.) -  $\mu$  (Τ αναφ.)

Estimate for difference: -2,95

95% CI for difference: (-6,89; 0,98)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = -1,51 P-Value = 0,138 DF = 46

#### 3. Two-Sample T-Test and CI: DOSES ΔΟΚ.; DOSES ΑΝΑΦ.

Two-sample T for DOSES ΔΟΚ. vs DOSES ΑΝΑΦ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
DOSES ΔΟΚ.	39	7,02	2,20	0,35
DOSES ΑΝΑΦ.	39	7,24	2,39	0,38

Difference =  $\mu$  (DOSES ΔΟΚ.) -  $\mu$  (DOSES ΑΝΑΦ.)

Estimate for difference: -0,215

95% CI for difference: (-1,251; 0,822)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = -0,41 P-Value = 0,681 DF = 75

#### 4. Two-Sample T-Test and CI: S (Aif3) ΔOK.; S (Aif3) ANAΦ.

Two-sample T for S (Aif3) ΔOK. vs S (Aif3) ANAΦ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
S (Aif3) ΔOK.	21	2,000	0,451	0,099
S (Aif3) ANAΦ.	21	2,000	0,451	0,099

Difference =  $\mu$  (S (Aif3) ΔOK.) -  $\mu$  (S (Aif3) ANAΦ.)

Estimate for difference: 0,000

95% CI for difference: (-0,282; 0,282)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = 0,00 P-Value = 1,000 DF = 40

AFTER

#### 5. Two-Sample T-Test and CI: AIF3 T.Δ.; AIF3 T.ANAΦ.

Two-sample T for AIF3 T.Δ. vs AIF3 T.ANAΦ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
AIF3 T.Δ.	68	12,209	0,736	0,089
AIF3 T.ANAΦ.	68	12,134	0,914	0,11

Difference =  $\mu$  (AIF3 T.Δ.) -  $\mu$  (AIF3 T.ANAΦ.)

Estimate for difference: 0,076

95% CI for difference: (-0,206; 0,357)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = 0,53 P-Value = 0,596 DF = 128

#### 6. Two-Sample T-Test and CI: T Δοκ.; T αναφ.

Two-sample T for T Δοκ. vs T αναφ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
T Δοκ.	24	940,74	8,60	1,8
T αναφ.	27	941,55	5,62	1,1

Difference =  $\mu$  (T Δοκ.) -  $\mu$  (T αναφ.)

Estimate for difference: -0,81

95% CI for difference: (-4,99; 3,36)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = -0,39 P-Value = 0,696 DF = 38

#### 7. Two-Sample T-Test and CI: S (Aif3) ANAΦ.; S (Aif3) ΔOK. FIBER

Two-sample T for S (Alf3) ANAΦ. vs S (Alf3) ΔOK. FIBER

	N	Mean	StDev	SE Mean
S (Alf3) ANAΦ.	27	1,977	0,740	0,14
S (Alf3) ΔOK.FIBER	27	1,764	0,157	0,030

Difference =  $\mu$  (S (Alf3) ANAΦ.) -  $\mu$  (S (Alf3) ΔOK. FIBER)

Estimate for difference: 0,214

95% CI for difference: (-0,085; 0,512)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = 1,47 P-Value = 0,153 DF = 28

### 8. Two-Sample T-Test and CI: DOSES ΔOK.; DOSES ANAΦ.

Two-sample T for DOSES ΔOK. vs DOSES ANAΦ.

	N	Mean	StDev	SE Mean
DOSES ΔOK.	40	6,88	2,34	0,37
DOSES ANAΦ.	40	7,00	1,95	0,31

Difference =  $\mu$  (DOSES ΔOK.) -  $\mu$  (DOSES ANAΦ.)

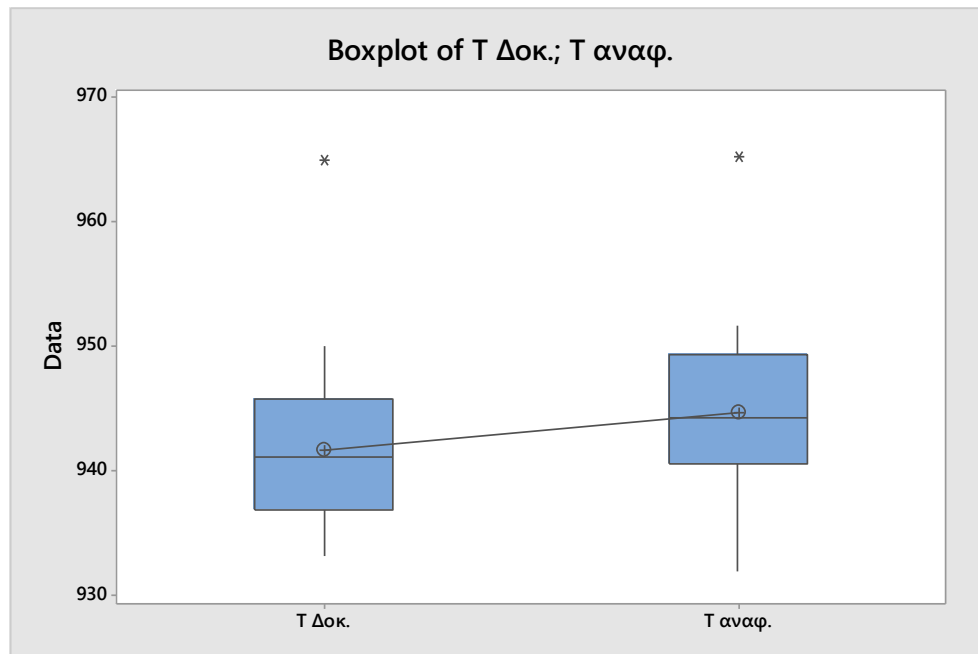
Estimate for difference: -0,120

95% CI for difference: (-1,080; 0,840)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = -0,25 P-Value = 0,804 DF = 75

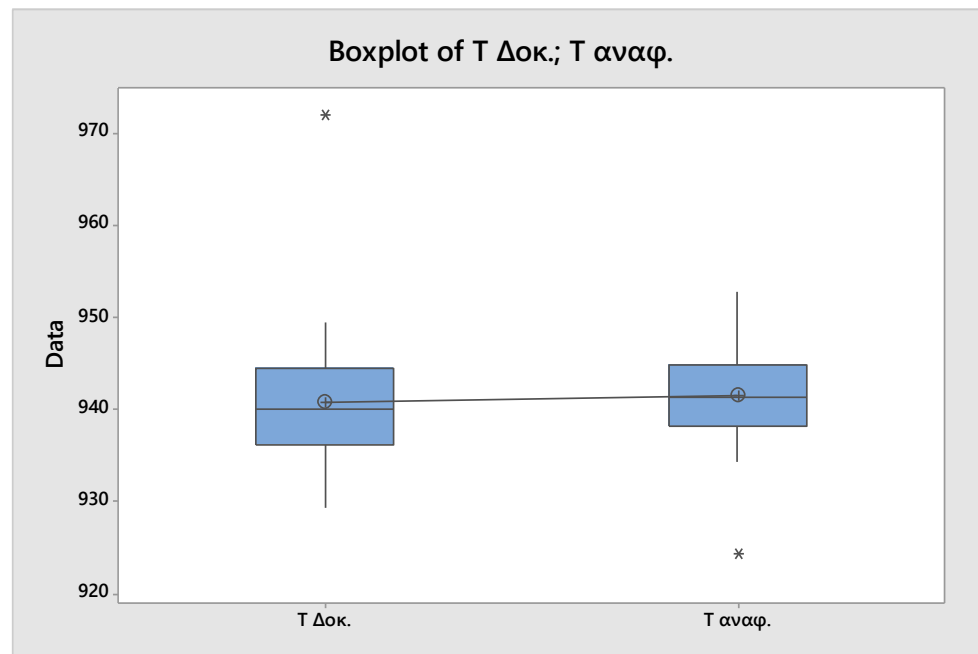
## 12.2 ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΗΣ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΘΗΚΑΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΣΕ ΘΗΚΟΓΡΑΜΜΑ.

### ΠΡΙΝ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ

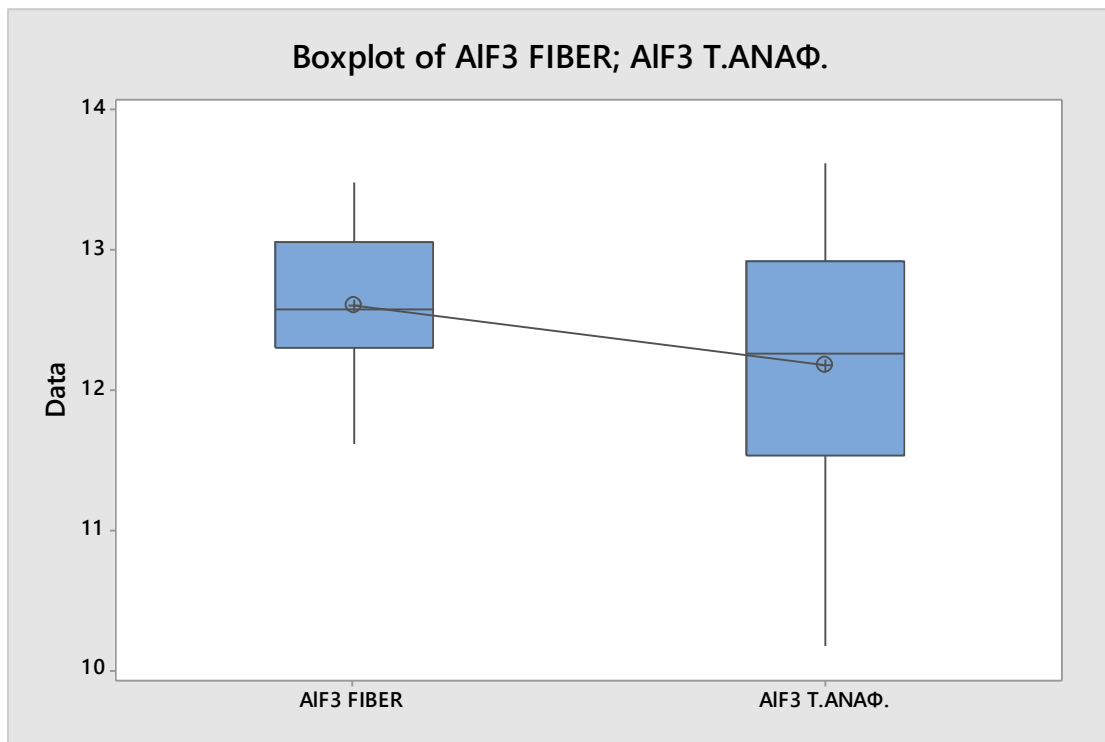


Πίνακας 23: Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για τη θερμοκρασία του τομέα δοκιμής και του τομέα αναφοράς πριν τη δοκιμή

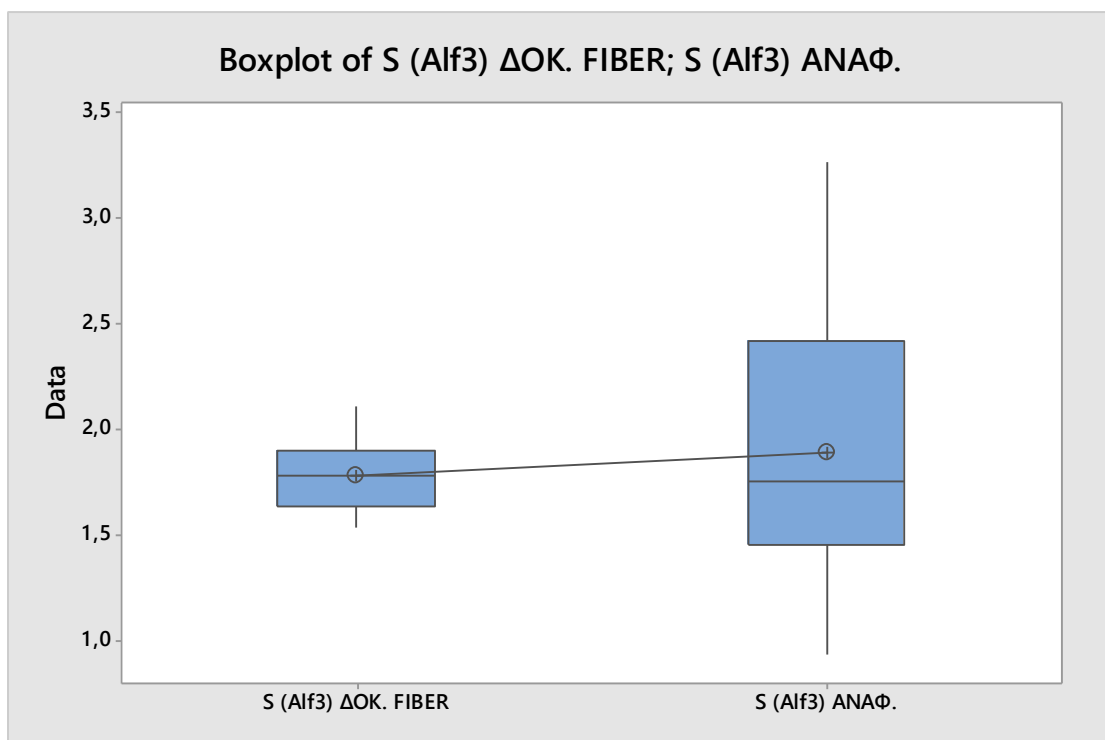
### ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ



Πίνακας 24: Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για τη θερμοκρασία του τομέα δοκιμής και αναφοράς κατά τη δοκιμή



Πίνακας 25: Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για την οξύτητα από το FIBERLAB και την αντίστοιχη του τομέα αναφοράς



Πίνακας 26: Έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς για την τυπική απόκλιση της οξύτητας του τομέα δοκιμής και την αντίστοιχη του τομέα αναφοράς

