

**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

**Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών**

**Ανάπτυξη Μεθόδου Άμεσου Προσδιορισμού της  
Περιεκτικότητας Φθοριούχου Αλουμινίου στο Λουτρό  
Ηλεκτρόλυσης Αλουμινίου**

**Διδακτορική Διατριβή**

**Βασιλική Βασιλειάδου**

**Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός ΕΜΠ**

**Αθήνα 2021**



---

# **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών**

**Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών**

## **Ανάπτυξη Μεθόδου Άμεσου Προσδιορισμού της Περιεκτικότητας Φθοριούχου Αλουμινίου στο Λουτρό Ηλεκτρόλυσης Αλουμινίου**

**Διδακτορική Διατριβή**

**Βασιλική Βασιλειάδου**

**Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός ΕΜΠ**

**Επιβλέπων:**

Καθ. Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής, ΕΜΠ

**Τριμελής Επιτροπή:**

Καθ. Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής, ΕΜΠ

Καθ. Δημήτρης Πάνιας, Καθηγητής, ΕΜΠ

Καθ. Άνθμος Ξενίδης, Καθηγητής, ΕΜΠ

**Αθήνα 2021**

---

Copyright © Βασιλική Βασιλειάδου, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος.

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων–Μεταλλουργών του ΕΜΠ  
δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.»*

(Ν.5343/1932 άρθρο 202)

---

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ολοκληρώνει έναν μεγάλο κύκλο της ζωής μου και αποτελεί το επιστέγασμα μιας αδιάκοπης προσωπικής προσπάθειας συνεχούς εξέλιξης. Φθάνοντας στο τέλος της συγγραφής της παρούσας διατριβής συνειδητοποίησα πως αποτέλεσε καρπό όχι μόνο προσωπικού αγώνα αλλά και συλλογική συνδρομή και στήριξη ανθρώπων στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω την εκ βαθέων ευγνωμοσύνη και εκτίμηση μου.

Θερμές λοιπόν ευχαριστίες πρώτα απ' όλα οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου, Ι. Πασπαλιάρη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου για την αμέριστη στήριξη και εμπιστοσύνη. Οι γνώσεις του, οι καίριες παρατηρήσεις του, οι απαιτήσεις του, η ενθάρρυνση και η ηρεμία που μου μετέδιδε αποτέλεσαν σταθμό στην συγγραφή της διδακτορικής αυτής διατριβής από την πρώτη στιγμή που έγινα δεκτή ως Υποψήφια Διδάκτορας έως και σήμερα. Τον ευχαριστώ από καρδιάς για την συνεργασία τόσο σε επίπεδο επιστημονικό όσο και σε επίπεδο ανθρώπινο για την ιδιαίτερη θετική και αισιόδοξη αύρα που αποπνέει. Αποτελεί για μένα υπόδειγμα Επιστήμονα και Ανθρώπου.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την πάνω απ' όλα προσωπική μου φίλη Μ. Ταξιάρχου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου για την διαρκή συμπαράσταση της και βοήθεια της. Οι πολύτιμες επισημάνσεις και υποδείξεις της υπήρξαν καθοριστικές για την ποιοτική αναβάθμιση και ολοκλήρωση της διατριβής. Οφείλω να εκφράσω την αγάπη και την ευγνωμοσύνη μου σε έναν άνθρωπο που επί δεκαετίες γνωριμίας μου προσφέρει επιστημονική και ηθική στήριξη.

Ευχαριστώ ακόμη τους Α. Ξενίδη, Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, και Δ. Πάνια, Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου που με τίμησαν με την συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή της διδακτορικής μου διατριβής.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να αναφερθώ και στους συνεργάτες μου στον χώρο εργασίας μου εδώ και 25 χρόνια, το Αλουμίνιον της Ελλάδος. Ελάχιστο χρέος μου θεωρώ να ευχαριστήσω τους φίλους-συναδέλφους για το ενδιαφέρον τους σχετικά με αυτή μου την προσπάθεια, τις αγωνίες και τα οράματα που έχουμε μοιραστεί και τις όμορφες στιγμές που έχουμε ζήσει όλα αυτά τα χρόνια. Η προσωπική και επαγγελματική εκτίμηση και αλληλοϋποστήριξη αποτελεί το μεγαλύτερο επίτευγμα αυτής της πολυετούς συνεργασίας.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ ανήκει δικαιωματικά στα μέλη της οικογένειας μου. Στάθηκαν στο πλευρό σαν πραγματικοί συνοδοιπόροι και συμπαραστάτες καθ' όλη την διάρκεια αυτής μου της προσπάθειας ενθαρρύνοντας και εμπυχώνοντας με. Τον πατέρα μου Θεόδωρο, που με την φροντίδα του την στήριξη στα σωστά και τα λάθος αλλά και την αυστηρότητά του αποτελεί για μένα πρότυπο ανθρώπου. Την μητέρα μου που αν και σήμερα δεν βρίσκεται στη ζωή, μου δίδαξε αξίες που με συνοδεύουν σε κάθε βήμα μου καθημερινά, υπομονή, συνεχή προσπάθεια, καλοσύνη, αισιοδοξία.

Ακρογωνιαίος λίθος υπήρξε ο δυναμικός και υπομονετικός σύζυγός μου Κώστας, που στέκεται βράχος εδώ και τριάντα χρόνια προσφέροντας μου απλόχερα την αγάπη του και αναλαμβάνοντας αγόγγυστα όλες τις υποχρεώσεις που έχει μια οικογένεια. Τέλος, δε μπορώ να παραλείψω τις κόρες μου Νάσια και Χρύσα για τις θυσίες που υπομείνανε, τις ώρες που σίγησαν για να μην με ενοχλήσουν την υπομονή και την κατανόηση που δείχνουν από μικρά παιδιά μέχρι και τώρα. Σας ευχαριστώ και σας χρωστάω όλες μου τα πάντα.

---

---

# Περίληψη

## Αφιερώματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης φθοριούχου αλουμινίου στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού ηλεκτρόλυσης αλουμινίου και η ανάπτυξη μιας μεθόδου άμεσου προσδιορισμού της περιεκτικότητας του στο λουτρό ηλεκτρόλυσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης του εργοστασίου Αλουμίνιο της Ελλάδος της Μυτιληναίας, ΑτΕ, στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας.

Η περιεκτικότητα σε  $AlF_3$  του λουτρού ηλεκτρόλυσης στα κελιά παραγωγής αλουμινίου είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους λειτουργίας τους γιατί επηρεάζει άμεσα τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη. Η προσθήκη  $AlF_3$  οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξης, της πυκνότητας και της διαλυτότητας της αλουμίνιας στο κρυσταλλικό λουτρό. Αυτό έχει σαν θετική συνέπεια την αύξηση της απόδοσης ρεύματος, ενώ αντίθετα, έχει και δυσμενή επίδραση καθώς αυξάνει την ωμική αντίσταση του λουτρού και την πηκτικότητα των φθοριούχων ενώσεων, ενώ μειώνει τη διαλυτότητα της αλουμίνιας.

Στη συνήθη βιομηχανική πρακτική ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του  $AlF_3$  γίνεται με την περιοδική δειγματοληψία, χημική ανάλυση και τέλος προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας στο λουτρό. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα, καθώς η πραγματοποίησή της καθενός από τα παραπάνω στάδια αυξάνει το συνολικό χρόνο επέμβασης και διόρθωσης της λειτουργίας του κελιού. Αυτή η χρονική καθυστέρηση έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των συνθηκών που επικρατούν στο λουτρό από τη στιγμή που γίνεται η δειγματοληψία μέχρι τη στιγμή που γίνεται η διορθωτική προσθήκη και ρύθμιση της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού.

Η ακριβής πρόβλεψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λουτρού ηλεκτρόλυσης ανάλογα με την ποσότητα  $AlF_3$  που αυτό περιέχει, η γνώση σε πραγματικό χρόνο της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού ηλεκτρόλυσης και η καλή εκτίμηση της ποσότητας  $AlF_3$  που πρέπει να προστεθεί στο λουτρό, είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για να επιτευχθεί κάθε φορά η λειτουργία του κελιού στις βέλτιστες συνθήκες, επιτυγχάνοντας την καλύτερη απόδοση ρεύματος και τη χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.

## Πρωτοτυπία

Η βασική πρωτοτυπία της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνίσταται στην ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας η οποία επιτρέπει τον άμεσο και σε πραγματικό χρόνο προσδιορισμό της περιεκτικότητας του φθοριούχου αλουμινίου στο λουτρό ηλεκτρόλυσης των κελιών παραγωγής αλουμινίου. Η άμεση γνώση της περιεκτικότητας του φθοριούχου αλουμινίου στο λουτρό θα επιτρέψει τον ακριβέστερο προσδιορισμό της ποσότητας που πρέπει να προστεθεί εντός αυτού, ώστε να εξασφαλίζονται οι βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες και, κατ' επέκταση, η βέλτιστη απόδοση ρεύματος του κελιού.

## Μεθοδολογία

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας διδακτορικής διατριβής ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογική προσέγγιση.

Με βάση τις υπάρχουσες πληροφορίες στη διεθνή βιβλιογραφία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη, όπως η περιεκτικότητα κορεσμού του κρυσταλλικού λουτρού σε αλουμίνια, η ενεργότητα της αλουμίνιας και του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυσταλλικό λουτρό, η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η τάση ατμών, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμοκρασία Liquidus του λουτρού. Επίσης, το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της μέγιστης διαλυτότητας του

---

αλουμινίου στο λουτρό, της πυκνότητας και του ιξώδους του. Οι παράμετροι αυτοί υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης του λουτρού σε  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $KF$  και  $LiF$  και της περιόσεως του λουτρού σε  $AlF_3$ .

Ακολούθως, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο για να μελετηθεί το ισοζύγιο μάζας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης των διαφόρων συστατικών και κυρίως του  $AlF_3$ , που εισέρχονται στο κελί και επίσης του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό. Το μαθηματικό μοντέλο στηρίχθηκε στη γενική διατύπωση του ισοζυγίου μάζας των συστατικών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις της ηλεκτρόλυσης και σε κατάλληλες ημιεμπειρικές εξισώσεις που έχουν επιβεβαιωθεί από τη βιβλιογραφία και αναφέρονται κυρίως στο ισοζύγιο των φθοριούχων ενώσεων του λουτρού.

Με βάση τις εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο, με το οποίο πραγματοποιείται το ισοζύγιο ενέργειας στο κελί ηλεκτρόλυσης, ενώ παράλληλα δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της κατανάλωσης ενέργειας των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό και της ενέργειας που καταναλώνεται για τη θέρμανση των υλικών που τροφοδοτούνται στο κελί, όπως το  $AlF_3$ , οι άνοδοι άνθρακα, ο αέρας, κ.λπ.

Στα πλαίσια της μαθηματικής και υπολογιστικής μοντελοποίησης της λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο το οποίο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του μεγέθους των επί μέρους τάσεων που αναπτύσσονται σε ένα κελί ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, της συνολικής τάσης λειτουργίας του κελιού, της συνολικής αντίστασης και των επί μέρους αντιστάσεων, καθώς και της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας του κελιού, συναρτήσει θεμελιωδών παραμέτρων λειτουργίας του. Το μοντέλο επίσης δίνει τη δυνατότητα της μελέτης της επίδρασης που έχει η μεταβολή λειτουργικών παραμέτρων του κελιού, όπως π.χ. η πολική απόσταση ή η σύσταση του λουτρού, στην κατανομή των τάσεων, της ηλεκτρικής αντίστασης και της κατανάλωσης ενέργειας. Η μελέτη και ο προσδιορισμός των παραγόντων αυτών είναι σημαντικός για την εξασφάλιση της θερμικής ισορροπίας και της καλής λειτουργίας του κελιού.

Τέλος, η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας άμεσου (σε πραγματικό χρόνο) προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού ηλεκτρόλυσης στηρίχθηκε στη δυνατότητα που υπάρχει σε κάθε κελί ηλεκτρόλυσης να μπορεί να μετρηθεί σε πραγματικό χρόνο η συνολική αντίσταση του κελιού. Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο, μεταβάλλεται κατά ένα ορισμένο μήκος η πολική απόσταση ανόδου-καθόδου του κελιού, καταγράφεται η μεταβολή της αντίστασης η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην αντίσταση του λουτρού, υπολογίζεται η ειδική αντίσταση του λουτρού και, από τη συσχέτισή της με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη ειδική αντίσταση του λουτρού, μπορεί να υπολογιστεί σε πραγματικό χρόνο και με ικανοποιητική ακρίβεια η περιεκτικότητα του  $AlF_3$  στο λουτρό ηλεκτρόλυσης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου είναι ο προηγούμενος προσδιορισμός της εξίσωσης που συσχετίζει τη θερμοκρασία του λουτρού ενός συγκεκριμένου κελιού ηλεκτρόλυσης με την περιεκτικότητα του σε φθοριούχο αλουμίνιο.

## **Πειραματικά Αποτελέσματα και Κύρια Συμπεράσματα**

Σκοπός του πειραματικού μέρους ήταν η συλλογή των απαραίτητων δεδομένων για την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας άμεσου προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού ηλεκτρόλυσης. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων σε πραγματικές συνθήκες σε βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης του εργοστασίου της Αλουμίνιο της Ελλάδος της Μυτιληνιάδος, ΑτΕ, στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας.

Πρώτη σειρά πειραμάτων: Βασικός σκοπός της πρώτης σειράς πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου για την άμεση βραχυχρόνια ρύθμιση της θερμικής



---

κατάστασης των κελιών ηλεκτρόλυσης. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η προτεινόμενη μεθοδολογία σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης και μετρήθηκε η απόκλιση της υπολογιζόμενης περιεκτικότητας  $\text{AlF}_3$ , όπως αυτή προκύπτει από την εφαρμογή της μεθοδολογίας υπολογισμού της μεταβολή της αντίστασης του λουτρού του κελιού, σε σχέση με την περιεκτικότητα του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  όπως αυτή υπολογίζεται από τις χημικές αναλύσεις. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η μέθοδος πρέπει να εφαρμόζεται τρεις φορές διαδοχικά για να υπάρχει ακριβέστερη εκτίμηση της μεταβολής του μήκους της πολικής απόστασης, ότι η θερμική ισορροπία της λεκάνης μπορεί να επιτευχθεί βραχυχρόνια με μεταβολή της πολικής απόστασης και ότι υπάρχει σημαντική απόκλιση της πραγματικής περιεκτικότητας σε  $\text{AlF}_3$  του λουτρού σε σχέση με την επιθυμητή του τιμή λόγω της χρονοκαθυστέρησης που υπάρχει μεταξύ του χρόνου μέτρησης της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  και του χρόνου εφαρμογής της διορθωτικής επέμβασης.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Σκοπός της δεύτερης πειραματικής σειράς ήταν ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της συσχέτισης της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης με τη θερμοκρασία του. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και μετρήσεις σε 69 διαφορετικά κελιά ηλεκτρόλυσης. Τα βασικά συμπεράσματα που εξάγονται από την πρώτη σειρά πειραμάτων είναι: (i) Η περιεκτικότητα των λουτρών σε  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$  και  $\text{KF}$  πρακτικά παραμένει σταθερή με πολύ μικρή διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή, (ii) Η περιεκτικότητα των λουτρών σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή πιθανόν λόγω επιμόλυνσης από σκόνη αλουμίνιας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας ή και της πτώσης αλουμίνιας εντός του λουτρού λόγω της διάτρησης της κρούστας αλουμίνιας που το περιβάλλει κατά τη διάρκεια της σημειακής τροφοδοσίας, (iii) Η περιεκτικότητα σε  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει ισχυρή γραμμική συσχέτιση με τη θερμοκρασία του λουτρού.

Τρίτη σειρά πειραμάτων: Ο κύριος σκοπός της τρίτης πειραματικής σειράς ήταν η συλλογή των απαραίτητων δεδομένων που θα επιβεβαιώνουν την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας που βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του σε  $\text{AlF}_3$  σε πραγματικό χρόνο χωρίς να προϋποθέτει τη μέτρηση της θερμοκρασίας ή τη χημική ανάλυση δείγματος. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού έγινε συνεχής παρακολούθηση ενός κελιού ηλεκτρόλυσης για διάστημα 2 μηνών και ελήφθησαν αντίστοιχα δείγματα από το λουτρό, στα οποία προσδιορίστηκε η περιεκτικότητά τους σε  $\text{AlF}_3$  και καταγράφηκε η θερμοκρασία του λουτρού τη στιγμή της δειγματοληψίας. Το βασικό συμπέρασμα αυτής της πειραματικής σειράς είναι ότι η τιμή της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό του κελιού ηλεκτρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια εφαρμόζοντας τη μέθοδο της μεταβολής της πολικής απόστασης του κελιού. Απαραίτητη προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου είναι ο προηγούμενος προσδιορισμός της εξίσωσης που συσχετίζει τη θερμοκρασία του λουτρού με την περιεκτικότητά του σε φθοριούχο αλουμίνιο.

---

# Summary

## Motivation

The purpose of this PhD thesis was the study of the effect of aluminium fluoride on the physicochemical properties of the aluminium electrolysis cryolite bath and the development of a methodology for the direct determination of its concentration in the electrolysis bath. This study has been carried out in the industrial electrolysis cells of Aluminium of Greece at Mytilineos S.A. plant at St Nicolaos, Biotia, Greece.

The  $\text{AlF}_3$  content of the electrolyte melt is one of the most important parameters affecting the physicochemical properties of the electrolysis bath. The addition of  $\text{AlF}_3$  in the bath has a positive effect on the electrolyte properties as it reduces its liquidus temperature, density, and the solubility of aluminium metal in the cryolite bath, thus increasing the current efficiency of the electrolysis process. However, it also has some negative effects as it increases the bath ohmic resistance and the volatility of the fluorine compounds and reduces the solubility of alumina in the melt.

In the current industrial practice, the determination of  $\text{AlF}_3$  concentration in the bath is performed through periodic sampling, chemical analysis of the selected samples and, based on the chemical analysis results, the appropriate quantity of  $\text{AlF}_3$  addition is determined. This procedure is time consuming, and its major disadvantage is that between the time of sampling and analysis until the addition of the corrective  $\text{AlF}_3$  quantity, the  $\text{AlF}_3$  content of the bath has changed. This creates a serious problem in the proper control of the  $\text{AlF}_3$  concentration in the electrolysis bath and the stable operation of the electrolysis cell.

The good control of the physicochemical properties of the bath through the accurate estimation of the necessary  $\text{AlF}_3$  quantity to be added in real time, will enable the optimum performance of the electrolysis cell achieving the highest current efficiency and the minimum energy consumption.

## Innovation

The main innovation of this PhD thesis is the development of a methodology for the real time determination of the  $\text{AlF}_3$  concentration in the electrolysis bath. This will enable the accurate determination of the  $\text{AlF}_3$  quantity needed to be added to the electrolysis bath, and, therefore, the good control of the physicochemical properties of the electrolysis bath and the operation of the cell under the optimum conditions.

## Methodology

The following methodology has been applied to achieve the targets set in this thesis:

Initially, a detailed literature research concerning the technical aspects of the industrial application of the aluminium electrolysis process and the effect of the various parameters affecting the physicochemical properties of the electrolysis bath, has been performed. Based on these results, appropriate mathematical models have been developed for the estimation of the maximum alumina solubility and activity in the cryolite melt, the density, the viscosity, the surface tension, the electrical conductivity and the liquidus temperature of the melt. All these parameters are estimated in function of the bath temperature and chemical composition.

Moreover, an appropriate mathematical model to perform mass and energy balances in the electrolysis cell has been developed aiming to estimate the consumption of the various additives, mainly  $\text{AlF}_3$ . The

---

developed energy balance model enables the estimation of the energy consumption of the cell as well as the relevant energy losses.

Additionally, a mathematical model to estimate (i) the theoretical minimum voltage required for alumina decomposition, (ii) the excess voltage due to electrode polarization, and (iii) the voltage drops due to the resistance of the various cell components, has been developed. The model enables the study of the effect of the various cell parameters, like the anode cathode distance and the bath chemical composition, on the values of the different voltage components and the cell energy consumption.

Finally, a methodology for the real time determination of the  $\text{AlF}_3$  content of the electrolysis bath has been developed based on the measurement of the bath resistance. According to the proposed methodology, a given change in the anode cathode distance is applied and the corresponding change in the bath resistance is measured and, from its value, the bath electrical resistivity is determined. The value of the electrical resistivity is correlated to the value of the theoretical electrical resistivity of the bath and through an appropriate algorithm the  $\text{AlF}_3$  content of the bath is determined in real time with sufficient accuracy.

## **Experimental Work**

Three series of experiments were performed under different operating conditions in the industrial electrolysis cells of Aluminium of Greece at Mytilineos S.A. plant at St Nicolaos, Biotia, aiming to collect the data required for the development of the methodology for the real time of the  $\text{AlF}_3$  concentration in the electrolysis bath.

First series of experiments: The main purpose of the first series of experiments was to investigate the applicability of the proposed method for the immediate short-term adjustment of the thermal state of the electrolysis cells. For this purpose, the proposed methodology was applied to one electrolysis cell and the deviation of the calculated  $\text{AlF}_3$  content, as derived from the application of the methodology for calculating the change in the resistance of the cell bath, was measured in relation to the  $\text{AlF}_3$  content of the bath as calculated by the chemical analyses. The results showed that the method should be applied three times in succession in order to have a more accurate estimate of the change in the length of the anode cathode distance, that the thermal balance of the basin can be achieved in the short term by changing the anode cathode distance and that there is a significant deviation of the actual  $\text{AlF}_3$  content of the bath from its desired value due to the time delay between the measurement time of the  $\text{AlF}_3$  content and the time of application of the corrective intervention.

Second series of experiments: The purpose of the second experimental series was to determine and control the correlation of the electrolysis bath content with its temperature. Tests and measurements were carried out on 69 different electrolysis cells to achieve this. The main conclusions drawn from the this series of experiments are: (i) the content of bath in  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$  and  $\text{KF}$  practically remains stable with very little variation around the mean value, (ii) the content of the baths in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shows a relative variation around the mean value, possibly due to contamination by alumina powder during sampling and/or the fall of alumina in the bath due to the perforation of the alumina crust surrounding it during the duration of point feeding, (iii) the  $\text{AlF}_3$  content in the bath of the electrolysis cells shows a strong linear correlation with the bath temperature.

Third series of experiments: The main purpose of the third experimental series was to collect the necessary data to validate the development of a methodology based on measuring the change in bath resistance to determine its  $\text{AlF}_3$  content in real time without requiring temperature measurement or sample chemical analysis. In order to achieve this objective, continuous monitoring of a specific electrolysis cell was carried out, samples were taken from the bath, in which their  $\text{AlF}_3$  content was

---

determined, and the temperature of the bath was recorded at the time of sampling. The basic conclusion of this experimental series is that the value of the  $AlF_3$  content in the bath of the electrolysis cell can be calculated with sufficient precision by applying the method of changing the polar distance of the cell. A prerequisite for applying the method is the previous determination of the equation that correlates the temperature of the bath with its fluoride aluminium content.

---

## Περιεχόμενα

1	Παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult .....	1
1.1	Εισαγωγή.....	1
1.2	Ιστορικά, τεχνικά και στατιστικά στοιχεία .....	2
1.2.1	Σημαντικά ιστορικά σημεία .....	2
1.2.2	Τα πρώτα κελιά ηλεκτρόλυσης.....	3
1.2.3	Στατιστικά στοιχεία .....	4
1.3	Ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult.....	5
1.3.1	Εισαγωγή .....	5
1.3.2	Τα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης.....	5
1.3.3	Βασικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις .....	8
1.3.4	Πρώτες ύλες για την παραγωγή του αλουμινίου .....	18
1.4	Έλεγχος της λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης.....	20
1.4.1	Προσθήκη αλουμίνας.....	20
1.4.2	Έλεγχος της περιεκτικότητάς σε $AlF_3$ και της θερμοκρασίας.....	21
1.5	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού λουτρού.....	21
1.5.1	Δομή του στερεού κρυολίθου .....	21
1.5.2	Δομή του τηγμένου κρυολίθου .....	22
1.5.3	Δομή του τήγματος κρυολίθος - αλουμίνα .....	23
1.5.4	Αντιδράσεις δευτερευόντων συστατικών .....	25
1.5.5	Χημικές αντιδράσεις στην άνοδο.....	26
1.5.6	Χημικές αντιδράσεις στην κάθοδο .....	26
1.6	Ισορροπία φάσεων στο ηλεκτρολυτικό τήγμα .....	27
1.6.1	Το διμερές σύστημα $NaF-AlF_3$ .....	27
1.6.2	Το διμερές σύστημα $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$ .....	28
1.6.3	Το σύστημα $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3$ .....	29
1.6.4	Το σύστημα $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - AlF_3 - CaF_2$ .....	30
1.7	Επίδραση προσθηκών στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού .....	32
1.7.1	Εισαγωγή .....	32
1.7.2	Επίδραση προσθηκών στη liquidus .....	32
1.7.3	Επίδραση των προσθηκών στην πυκνότητα .....	34
1.7.4	Επίδραση προσθετικών ουσιών στο ιξώδες.....	36

1.7.5	Επίδραση προσθηκών στη διεπιφανειακή τάση .....	38
1.7.6	Επίδραση προσθετικών στην ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	40
1.7.7	Βιομηχανικά λουτρά και επίδραση προσθηκών σε αυτά.....	43
1.7.8	Επίδραση των ακαθαρσιών.....	46
1.8	Η αλουμίνα.....	48
1.8.1	Ποιότητα της αλουμίνας.....	49
1.8.2	Διαλυτότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό.....	50
1.8.3	Ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό.....	50
1.9	Απόδοση ρεύματος.....	51
1.9.1	Εισαγωγή .....	51
1.9.2	Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος.....	52
1.9.3	Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος σε εργαστηριακά κελιά .....	53
1.9.4	Απόδοση ρεύματος σε βιομηχανικά κελιά.....	55
2	Θερμοδυναμική ανάλυση του κελιού ηλεκτρόλυσης.....	58
2.1	Γαλβανικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελιά.....	58
2.2	Ελεύθερη ενέργεια, ενθαλπία, εντροπία & ηλεκτρικό έργο στο κελί ηλεκτρόλυσης....	59
2.3	Υπολογισμός της πρότυπης ενθαλπίας, εντροπίας και ελεύθερης ενέργειας .....	61
2.4	Υπολογισμός της ενθαλπίας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες .....	62
2.5	Υπολογισμός της πρότυπης εντροπίας και της εντροπίας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες .....	63
2.6	Υπολογισμός της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες.....	63
2.7	Εύρεση του δυναμικού λειτουργίας ενός κελιού ηλεκτρόλυσης.....	64
2.8	Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά χημικής ισορροπίας.....	65
2.9	Ενθαλπία, Εντροπία και Ελεύθερη ενέργεια της χημικής αντίδρασης αναγωγής αλουμίνας για την παραγωγή αλουμινίου.....	66
2.10	Η αντίστροφη αντίδραση.....	69
3	Υπολογιστικό μοντέλο προσδιορισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη..	71
3.1	Εισαγωγή.....	71
3.2	Μεταβλητές εισόδου του μαθηματικού μοντέλου προσδιορισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων.....	71
3.3	Περιεκτικότητα κορεσμού αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό .....	74
3.4	Περιεκτικότητα κορεσμού αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό .....	75
3.5	Ενεργότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό .....	76

3.6	Ενεργότητα του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό.....	77
3.7	Θερμοκρασία liquidus του κρυολιθικού λουτρού.....	77
3.8	Πυκνότητα του κρυολιθικού λουτρού.....	78
3.9	Πυκνότητα του ρευστού αλουμινίου.....	80
3.10	Ιξώδες του κρυολιθικού λουτρού .....	81
3.11	Ιξώδες του ρευστού αλουμινίου .....	81
3.12	Ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού.....	82
3.13	Ειδική ηλεκτρική αντίσταση του λουτρού .....	84
3.14	Επιφανειακή τάση του λουτρού .....	85
3.15	Τάση ατμών του λουτρού .....	86
3.16	Συμπεράσματα.....	89
4	Ισοζύγιο μάζας στο κελί ηλεκτρόλυσης .....	91
4.1	Εισαγωγή.....	91
4.2	Συστατικά σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης.....	92
4.3	Τροφοδοσία αλουμίνιας .....	93
4.3.1	Παραγωγή Αλουμινίου και κατανάλωση αλουμίνιας.....	94
4.3.2	Η κατανάλωση του άνθρακα των ανόδων .....	95
4.3.3	Προσθήκη και κατανάλωση φθοριούχου αλουμινίου στο κελί ηλεκτρόλυσης.....	98
4.3.4	Οι εκπομπές φθοριούχων ενώσεων από το κελί ηλεκτρόλυσης.....	99
4.4	Μαθηματικό μοντέλο ισοζυγίου μάζας του κελιού ηλεκτρόλυσης .....	106
4.4.1	Αντιδράσεις εντός του κελιού ηλεκτρόλυσης.....	107
4.4.2	Αντιδράσεις εντός του συστήματος καθαρισμού των αερίων του κελιού ηλεκτρόλυσης .....	108
4.4.3	Εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας των εμπλεκόμενων συστατικών στο κελί ηλεκτρόλυσης .....	108
4.5	Επίλυση και αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου.....	118
4.6	Συμπεράσματα .....	122
5	Ισοζύγιο Ενέργειας με βάση την μεταβολή της ενθαλπίας των συστατικών .....	123
5.1	Θεωρητική κατανάλωση ενέργειας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης.....	123
5.2	Γενική εξίσωση ισοζυγίου ενέργειας .....	125
5.3	Ισοζύγιο ενέργειας συστατικών .....	126
5.4	Συμπεράσματα .....	129
6	Πτώση Τάσης του κελιού ηλεκτρόλυσης .....	131

6.1	Εισαγωγή.....	131
6.2	Τάση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας.....	131
6.3	Υπέρταση.....	133
6.3.1	Οι συντελεστές Fanning.....	133
6.3.2	Υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του κελιού.....	135
6.3.3	Υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο του κελιού.....	136
6.3.4	Υπέρταση αντίδρασης στην άνοδο του κελιού.....	137
6.4	Ωμικές πτώσεις τάσης.....	138
6.4.1	Πτώση τάσης στο λουτρό ηλεκτρόλυσης.....	138
6.4.2	Πτώση τάσης λόγω σχηματισμού φυσαλίδων στην άνοδο.....	139
6.5	Συνολική πτώση τάσης στο λουτρό ηλεκτρόλυσης.....	140
6.6	Προσομοίωση και υπολογισμός πτώσεων τάσης κελιού ηλεκτρόλυσης.....	141
6.7	Συμπεράσματα.....	143
7	Προσδιορισμός και έλεγχος της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε φθοριούχο αλουμίνιο.....	144
7.1	Εισαγωγή.....	144
7.1.1	Ο έλεγχος του $AlF_3$ στην λεκάνη ηλεκτρόλυσης.....	144
7.2	Επίπτωση της περιεκτικότητας του $AlF_3$ του λουτρού στη διαλυτότητα της αλουμίνας και στο πάχος του μονωτικού στρώματος και περιορισμοί των συνθηκών λειτουργίας του.....	145
7.2.1	Λόγοι της μεταβολής της θερμοκρασίας του λουτρού ηλεκτρόλυσης.....	147
7.3	Κατανάλωση του $AlF_3$ και έλεγχος της περιεκτικότητας του στο λουτρό.....	147
7.4	Μέθοδος μεταβολής της αντίστασης $\Delta R$ .....	150
7.4.1	Προτεινόμενη μέθοδος.....	150
8	Πειραματικό Μέρος.....	153
8.1	Πειραματική διαδικασία.....	153
8.1.1	Δειγματοληψία.....	153
8.1.2	Δειγματοληψία του λουτρού.....	153
8.2	Πειραματικά αποτελέσματα.....	154
8.2.1	Πειραματική διαδικασία.....	154
8.2.2	Πρώτη σειρά πειραμάτων.....	155
8.3	Δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	157
8.3.1	Ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων.....	157
8.4	Τρίτη σειρά πειραμάτων.....	160



---

8.5	Τελικά συμπεράσματα .....	165
9	Συμπεράσματα .....	166

---

# Κατάλογος Συμβόλων

$a_{Al_2O_3}$ :	Ενεργότητα της αλουμίνας στο λουτρό
$\alpha_{ij}$ :	στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού $A_j$ στη χημική αντίδραση $R_i$
ACD:	απόσταση ανόδου καθόδου (cm)
$[Al_2O_3]_{sat}$ :	μέγιστη διαλυτότητα αλουμίνας στο λουτρό (%)
$C_{Al_2O_3}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε αλουμίνα
$C_{Al_2O_3 AE}$ :	συγκέντρωση αλουμίνας στο ανοδικό φαινόμενο
$C_{AlF_3}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο αλουμίνιο
$C_{CaF_2}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο ασβέστιο
$C_{MgF_2}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο μαγνήσιο
$C_{LiF}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο λίθιο
$C_{KF}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο κάλιο
$C_{xS AlF_3}$ :	περίσσεια wt% του λουτρού σε φθοριούχο αλουμίνιο
$C_{NaF}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε φθοριούχο νάτριο
$C_{Na_3AlF_6}$ :	περιεκτικότητα wt% του λουτρού σε κρούλιθο
$C_{Al_2O_3}^{sat}$ :	περιεκτικότητα κορεσμού wt% του λουτρού σε αλουμίνα
$CE_{cell}$ :	απόδοση ρεύματος ηλεκτρόλυσης (%)
$CR_{bath}$ :	γραμμομοριακός λόγος NaF/AlF <sub>3</sub> λουτρού
$\delta_A$ :	βύθιση της ανόδου,
$\Delta H(R_i)$ :	η ενθαλπία των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν εντός του συστήματος.
$\Delta l$ :	συντελεστής διόρθωσης του μήκους των ανόδων
$\Delta w$ :	συντελεστής διόρθωσης του πλάτους των ανόδων
$d_i$ :	απόσταση της επιφάνειας της ανόδου
$d_{SLS}$ :	μέση απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μικρότερης πλευράς
$d_{SLL}$ :	μέση απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μεγαλύτερης πλευράς
$d_{AAC}$ :	μέση απόσταση του κέντρου των ανόδων από άνοδο σε άνοδο
$d_{AA}$ :	μέση απόσταση μεταξύ των ανόδων
$E_{cell}$ :	αντιστρεπτό δυναμικό (ισορροπίας) (V)
F:	σταθερά Faraday (96485 A s mol <sup>-1</sup> ), (26.801 A h mol <sup>-1</sup> )

---

$f_{k A_j}$ :	γραμμομοριακή παροχή του συστατικού $A_j$ στο εισερχόμενο ρεύμα $k$
$f_{m A_j}$ :	γραμμομοριακή παροχή του συστατικού $A_j$ στο εξερχόμενο ρεύμα $m$
$f_{\text{gen } R_i A_j}$ :	παραγωγή του συστατικού $A_j$ από τη χημική αντίδραση $R_i$
$f_{\text{cons } R_i A_j}$ :	κατανάλωση του συστατικού $A_j$ από τη χημική αντίδραση $R_i$
$f_{\text{Sini}}$ :	γραμμομοριακή παροχή των συστατικών που εισέρχονται σε ένα σύστημα $S$ ,
$f_{\text{Souti}}$ :	γραμμομοριακή παροχή των συστατικών που εξέρχονται από ένα σύστημα $S$ ,
$F_i$ :	συντελεστής διόρθωσης των διαστάσεων της ανόδου,
$h_{\text{Sini}}$ :	ενθαλπία των συστατικών που εισέρχονται σε ένα σύστημα $S$
$h_{\text{Souti}}$ :	ενθαλπία των συστατικών που εξέρχονται από ένα σύστημα $S$ ,
$I_{\text{cell } A}$ :	ένταση ρεύματος κελιού σε Ampere
$I_{\text{cell } kA}$ :	ένταση ρεύματος κελιού σε kilo Ampere
$k$ :	ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ( $S \text{ cm}^{-1}$ )
$k_{\text{bath}}$ :	ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού ( $S \text{ cm}^{-1}$ )
$L_A$ :	μέσο μήκος της ανόδου
$l_{\text{SLs}}$ :	απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μικρότερης πλευράς
$l_{\text{AAC}}$ :	απόσταση του κέντρου των ανόδων από άνοδο σε άνοδο
$l_{\text{SLl}}$ :	απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μεγαλύτερης πλευράς
$l_{\text{SLs}}$ :	απόσταση μεταξύ των ανόδων
$l_A$ :	μήκος της νέας ανόδου
$l_B$ :	μήκος της υπολειπόμενης ανόδου (anode butt)
$\mu_{\text{bath}}$ :	ιξώδες λουτρού (mPs)
$\mu_{\text{Al}}$ :	ιξώδες ρευστού αλουμινίου (mPs)
$MB$ :	μοριακό βάρος χημικών συστατικών
$m_{\text{Al gen}}$ :	μάζα παραγόμενου αλουμινίου (kg/h)
$m_{\text{CO2 gen}}$ :	μάζα παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (kg/h)
$m_{\text{Al2O3 cons}}$ :	μάζα καταναλισκόμενης αλουμίνιας (kg/h)
$m_{\text{C cons}}$ :	μάζα καταναλισκόμενου άνθρακα (kg/h)
$n_a$ :	αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων
$n_\alpha$ :	αριθμός ανταλασσομένων ηλεκτρονίων ανά mole παραγομένου αλουμινίου
$n_{\text{cc}}$ :	υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο (V)
$n_{\text{aa}}$ :	υπέρταση αντίδρασης στην άνοδο (V)
$n_{\text{ac}}$ :	υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο (V)
$\xi_i$ :	βαθμός προόδου της χημικής αντίδρασης $R_i$

---

$P_{env atm}$ :	ατμοσφαιρική πίεση (atm)
$P_{env Pa}$ :	ατμοσφαιρική πίεση (Pa)
$P_{T bath}$ :	συνολική τάση ατμών λουτρού (Pa)
$Q_{in}$ :	η θερμότητα που προσφέρεται από εξωτερική πηγή στο σύστημα
$Q_{out}$ :	η θερμότητα που προσφέρεται από το σύστημα στο περιβάλλον
$\rho_{dens}$ :	πυκνότητα του κρυσταλλικού λουτρού ( $kg/m^3$ )
$\rho_{Al}$ :	πυκνότητα του ρευστού αλουμινίου ( $kg/m^3$ )
$\rho_{bath}$ :	ηλεκτρική αντίσταση του λουτρού (Ohm cm)
$R_p$ :	ψευδοαντίσταση ( $\mu Ohm$ )
ROS:	βαθμός κορεσμού του λουτρού σε αλουμίνα
SEC:	ειδική κατανάλωση ενέργειας (kWh/kg Al)
$\sigma_{bath}$ :	επιφανειακή τάση του λουτρού ( $mN m^{-1}$ )
t:	χρόνος ηλεκτρόλυσης (h)
$T_{C env}$ :	θερμοκρασία Περιβάλλοντος ( $^{\circ}C$ )
$T_{K env}$ :	θερμοκρασία Περιβάλλοντος (K)
$T_{C pot room}$ :	θερμοκρασία εγκατάστασης ηλεκτρόλυσης ( $^{\circ}C$ )
$T_{K pot room}$ :	θερμοκρασία εγκατάστασης ηλεκτρόλυσης (K)
$T_{C bath}$ :	θερμοκρασία λουτρού ( $^{\circ}C$ )
$T_{K bath}$ :	θερμοκρασία λουτρού (K)
$U_{cell}$ :	τάση κελιού ηλεκτρόλυσης (V)
$U_{bubble}$ :	πτώση τάσης φυσαλίδων στη διεπιφάνεια λουτρού-ανόδου (V)
$U_{Rbath}$ :	ωμική πτώση τάσης λουτρού (V)
$U_{ext}$ :	άθροισμα πτώσης τάσης στην άνοδο, την κάθοδο και εξωτερική πτώση τάσης κελιού (V)
$WR_{bath}$ :	αναλογία βαρών NaF/AlF <sub>3</sub> του λουτρού
$W_{in}$ :	η ενέργεια που προσφέρεται από εξωτερική πηγή στο σύστημα
$W_{out}$ :	η ενέργεια που προσφέρεται από το σύστημα στο περιβάλλον
$W_A$ :	μέσο πλάτος της ανόδου
$w_A$ :	πλάτος της νέας ανόδου

---

# Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 1.1</b> Σύγκριση των παραμέτρων λειτουργίας ενός τυπικού κελιού ηλεκτρόλυσης το 1948 και το 1999 (US Department of Energy, 2007). .....	17
<b>Πίνακας 1.2</b> Προδιαγραφές αμμώδους αλουμίνας ( <a href="https://nalcoindia.com/export/calced-alumina/">https://nalcoindia.com/export/calced-alumina/</a> )	18
<b>Πίνακας 1.3</b> Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας διαφόρων τύπων βιομηχανικών κελιών ηλεκτρόλυσης .....	44
<b>Πίνακας 1.4</b> Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες των τύπων αλουμίνας που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία .....	49
<b>Πίνακας 2.1</b> Πρότυπη ενθαλπία, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια δυναμικό χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης αλουμίνας με άνθρακα .....	67
<b>Πίνακας 3.1</b> Λειτουργικές παράμετροι του λουτρού και χαρακτηριστικές τιμές τους .....	72
<b>Πίνακας 3.2</b> Χημική σύσταση του λουτρού .....	72
<b>Πίνακας 3.3</b> Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού ηλεκτρόλυσης, όπως υπολογίστηκαν από το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε.....	89
<b>Πίνακας 4.1</b> Τυπική περιεκτικότητα σε δευτερεύοντα συστατικά της πρωτογενούς και της δευτερογενούς αλουμίνας (Gusberty V. 2014).....	94
<b>Πίνακας 4.2</b> Πηγές και εκτιμώμενο εύρος κατανάλωσης $AlF_3$ στα κελιά ηλεκτρόλυσης (Hyland M. 2000) .....	99
<b>Πίνακας 4.3</b> Χημικές αντιδράσεις στο κελί ηλεκτρόλυσης .....	107
<b>Πίνακας 4.4</b> Επεξήγηση του ρόλου των χημικών αντιδράσεων στο κελί ηλεκτρόλυσης .....	107
<b>Πίνακας 4.5</b> Χημικές αντιδράσεις στο σύστημα καθαρισμού αερίων.....	108
<b>Πίνακας 4.6</b> Επεξήγηση του ρόλου των χημικών αντιδράσεων στο σύστημα καθαρισμού αερίων .....	108
<b>Πίνακας 4.7</b> Μεταβλητές εισόδου του μαθηματικού μοντέλου .....	119
<b>Πίνακας 4.8</b> Υπολογιζόμενες μεταβλητές μαθηματικού μοντέλου .....	120
<b>Πίνακας 5.1</b> Ενθαλπία Εισερχομένων Υλικών .....	127
<b>Πίνακας 5.2</b> Ενθαλπία Εξερχομένων Υλικών.....	128
<b>Πίνακας 5.3</b> Κατανάλωση ενέργειας του κελιού ηλεκτρόλυσης .....	129
<b>Πίνακας 6.1</b> Λειτουργικές παράμετροι του κελιού ηλεκτρόλυσης.....	141
<b>Πίνακας 6.2</b> Κατανομή των τάσεων στο λουτρό του ηλεκτρολυτικού κελιού.....	142
<b>Πίνακας 6.3</b> Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στο ηλεκτρολυτικό κελί .....	142
<b>Πίνακας 7.1</b> Απώλειες $AlF_3$ ανά τόνο παραγομένου αλουμινίου (Hyland M. et al. 2000) .....	148
<b>Πίνακας 8.1</b> Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων που ελήφθησαν από την παρακολούθηση των κελιών.....	157

---

# Κατάλογος Διαγραμμάτων

<b>Εικόνα 1.1</b>	Παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου να γεωγραφική περιοχή σε χιλιάδες τόνους μετάλλου από το 1980 έως 2020 ( <a href="http://www.world-aluminium.org/statistics/#data">http://www.world-aluminium.org/statistics/#data</a> ) ..... 2
<b>Εικόνα 1.2</b>	Σχέδιο του πρώτου κελιού ηλεκτρόλυσης της εταιρείας Pittsburgh το 1886 όπου φαίνονται οι άνοδοι άνθρακα, οι ράβδοι χαλκού υποστήριξης των ανόδων και τα καλούπια χύτευσης του αλουμινίου (Beck T., 2008)..... 4
<b>Εικόνα 1.3</b>	Μεταβολή της παραγωγή και της τιμής του αλουμινίου από το 1900 έως το 2015 (USGS, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States) ..... 5
<b>Εικόνα 1.4</b>	Σχέδιο κελιού ηλεκτρόλυσης με προ-ψημένες ανόδους ..... 6
<b>Εικόνα 1.5</b>	Σειρά σύγχρονων κελιών ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου ( <a href="https://www.bilfinger.com/en/media/news">https://www.bilfinger.com/en/media/news</a> )..... 6
<b>Εικόνα 1.6</b>	Δυναμικότητας των ηλεκτρολυτικών κελιών από την δημιουργία της μεθόδου μέχρι το 2000 ( <a href="http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-a01-al-prod.htm">http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-a01-al-prod.htm</a> , Electrochemistry Encyclopedia) ..... 7
<b>Εικόνα 1.7</b>	Διμερές σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Thonstad J., 2001) ..... 12
<b>Εικόνα 1.8</b>	Πλευρική τομή κρυολιθικού λουτρού με σχηματισμό πλευρικού τοιχώματος από στερεοποιημένο κρυόλιθο ..... 13
<b>Εικόνα 1.9</b>	Πλευρική τομή κρυολιθικού λουτρού με σχηματισμό πλευρικού τοιχώματος από στερεοποιημένο κρυόλιθο ..... 13
<b>Εικόνα 1.10</b>	Ανάλυση της πτώσης τάσης σε ένα σύγχρονο ηλεκτρολυτικό κελί παραγωγής αλουμινίου (Grjotheim T. et al, 1988) ..... 13
<b>Εικόνα 1.11</b>	Σχηματισμός φυσαλίδων διοξειδίου του άνθρακα και αέριων ενώσεων του φθορίου (Drengstig T., 1997) ..... 14
<b>Εικόνα 1.12</b>	Μεταβολή της ενεργειακής κατανάλωσης για την παραγωγή αλουμινίου από το 1900 μέχρι το 2000 (US Department of Energy, 2007)..... 16
<b>Εικόνα 1.13</b>	Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος στην παραγωγή του αλουμινίου από το 1900 έως το 2000 (Tabereaux T., 2014)..... 17
<b>Εικόνα 1.14</b>	Πρώτες ύλες, προϊόντα, στερεά και αέρια απορρίμματα λεκανών ηλεκτρόλυσης ..... 18
<b>Εικόνα 1.15</b>	Αντίσταση του λουτρού συναρτήσει της περιεκτικότητας σε διαλυμένη αλουμίνα ..... 21
<b>Εικόνα 1.16</b>	Παράγωγος της καμπύλης μεταβολής της αντίστασης του λουτρού ..... 21
<b>Εικόνα 1.17</b>	Δομή του στερεού κρυολίθου (Τα άτομα του νατρίου αναπαριστώνται με χρώμα μωβ, τα άτομα του φθορίου με κίτρινο είναι διατεταγμένα σε οκτάεδρα γύρω από ένα άτομο αλουμινίου) ( <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Cryolite">https://en.wikipedia.org/wiki/Cryolite</a> ) ..... 22
<b>Εικόνα 1.18</b>	Ποσοστά των χημικών ειδών Al-O-F συναρτήσει του γραμμομοριακού λόγου $\text{NaF}/\text{AlF}_3$ σε κρυολιθικά λουτρά κορεσμένα σε αλουμίνα θερμοκρασίας 1012 °C (Serten A., 1980) ..... 25
<b>Εικόνα 1.19</b>	Διμερές σύστημα $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ (Solheim A. και Serten A., 1997) ..... 27

<b>Εικόνα 1.20</b> Διμερές σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Thonstad, J. et al, 2001) .....	28
<b>Εικόνα 1.21</b> Διάγραμμα φάσεων $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Foster P.A. 1975) .....	30
<b>Εικόνα 1.22</b> Το τετραμερές σύστημα $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{F}^-$ και $\text{O}^-$ (Grjotheim K. et al. 1982) .....	31
<b>Εικόνα 1.23</b> Διάγραμμα φάσεων του συστήματος $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - 5\% \text{CaF}_2$ (Solheim A. et al. 2016).....	31
<b>Εικόνα 1.24</b> Επίδραση προσθετικών στη θερμοκρασία στερεοποίησης του κρυσταλλικού λουτρού 1: $\text{CaF}_2$ ; 2. $\text{NaCl}$ ; 3. $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; 4. $\text{MgF}_2$ ; 5. $\text{LiF}$ (Grjotheim K. et al. 1983) .....	33
<b>Εικόνα 1.25</b> Πυκνότητα τηγμάτων $\text{NaF-AlF}_3$ σε θερμοκρασίες 1000 °C (Edwards J.D. et al. 1953).....	35
<b>Εικόνα 1.26</b> Μεταβολή του ιξώδους του συστήματος $\text{NaF-AlF}_3$ .....	37
<b>Εικόνα 1.27</b> Μεταβολή του ιξώδους του συστήματος $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ στους 1000 °C .....	37
<b>Εικόνα 1.28</b> Επίδραση $\text{CaF}_2$ , $\text{NaCl}$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ και $\text{LiF}$ στο ιξώδες του κρυσταλλικού στους 1000°C .....	38
<b>Εικόνα 1.29</b> Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του κρυσταλλικού με προσθήκη $\text{NaF}$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaF}_2$ και $\text{NaCl}$ στους 1000°C .....	40
<b>Εικόνα 1.30</b> Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του κρυσταλλικού με προσθήκη $\text{LiF}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{MgF}_2$ και $\text{MgCl}_2$ στους 1000° C (Belyaev A.I. 1961, Matiasovky K. et al 1972) .....	41
<b>Εικόνα 1.31</b> Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συστήματος $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{MA}_x$ με προσθήκη $\text{LiF}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{MgF}_2$ και $\text{MgCl}_2$ στους 1000°C (Belyaev A.I. 1961, Matiasovky K. et al 1972).....	42
<b>Εικόνα 1.32</b> Χρόνος διάλυσης της διεσπαρμένης $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αλουμίνας .....	51
<b>Εικόνα 1.33</b> Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm <sup>2</sup> (Solli P.A. et al. 1994, 1996, 1997) .....	54
<b>Εικόνα 1.34</b> Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε συνάρτηση με τον κρυσταλλικό γραμμομοριακό λόγο $\text{NaF/AlF}_3$ σε θερμοκρασία 980°C και σε πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm <sup>2</sup> (Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997).....	54
<b>Εικόνα 1.35</b> Επίδραση του $\text{CaF}_2$ στην απόδοση ρεύματος σε τήγμα κρυσταλλικού θερμοκρασίας 980°C και πυκνότητας ρεύματος 0.85 A/cm <sup>2</sup> (Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997) (Sterten A. 1988, 1991) .....	55
<b>Εικόνα 1.36</b> Επίδραση της προσθήκης αλουμίνας στην απόδοση ρεύματος σε τήγμα κρυσταλλικού θερμοκρασίας 980°C και πυκνότητας ρεύματος 0.85 A/cm <sup>2</sup> (Solli P.A. et al. 1994, 1996, 1997, Sterten A.1988) .....	55
<b>Εικόνα 1.37</b> Επίδραση της προσθήκης φθοριούχου αλουμινίου σε βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης στην απόδοση ρεύματος .....	56
<b>Εικόνα 1.38</b> Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη μείωση της θερμοκρασίας (Tarcy G.P. 1995).....	57
<b>Εικόνα 2.1</b> Μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας με την θερμοκρασία .....	68
<b>Εικόνα 2.2</b> Μεταβολή του πρότυπου δυναμικού με την θερμοκρασία .....	68
<b>Εικόνα 3.1</b> Επίδραση της περίσσειας του $\text{AlF}_3$ στον λόγο βαρών του κρυσταλλικού λουτρού .....	74
<b>Εικόνα 3.2</b> Επίδραση της περίσσειας του $\text{AlF}_3$ στον κορεσμό σε αλουμίνα του κρυσταλλικού λουτρού .....	75

<b>Εικόνα 3.3</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στον κορεσμό σε αλουμίνιο του κρυολιθικού λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες .....	76
<b>Εικόνα 3.4</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην ενεργότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό .....	77
<b>Εικόνα 3.5</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην θερμοκρασία liquidus του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες $Al_2O_3$ .....	78
<b>Εικόνα 3.6</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην πυκνότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	80
<b>Εικόνα 3.7</b>	Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα του λουτρού .....	80
<b>Εικόνα 3.8</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στο ιξώδες του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες .....	81
<b>Εικόνα 3.9</b>	Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες του ρευστού αλουμινίου .....	82
<b>Εικόνα 3.10</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες .....	83
<b>Εικόνα 3.11</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας.....	83
<b>Εικόνα 3.12</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην ειδική αντίσταση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	84
<b>Εικόνα 3.13</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην ειδική αντίσταση του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας.....	85
<b>Εικόνα 3.14</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην επιφανειακή τάση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	86
<b>Εικόνα 3.15</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ της τάσης ατμών του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	87
<b>Εικόνα 3.16</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας.....	88
<b>Εικόνα 3.17</b>	Επίδραση της περίσσειας του $AlF_3$ στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες $LiF$ .....	88
<b>Εικόνα 4.1</b>	Τυπική κατανομή ποσοτήτων υλικών που περιέχονται σ' ένα κελί ηλεκτρόλυσης (Welch, B.J. 1998).....	92
<b>Εικόνα 4.2</b>	Κελί ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου και επεξεργασίας αερίων προϊόντων (Gusberti V. 2014) .....	93
<b>Εικόνα 4.3</b>	Απεικόνιση των ρευμάτων και των όγκων ελέγχου που εμπλέκονται στο ισοζύγιο μάζας ....	94
<b>Εικόνα 4.4</b>	Αλλαγή ανόδου σε κελί ηλεκτρόλυσης και υπολειπόμενο τμήμα της ανόδου που αποσύρεται από το κελί (Iffert M. 2007).....	96
<b>Εικόνα 4.5</b>	Επί μέρους κατανάλωσεις άνθρακα ανόδων (Khaji K. και Al Qassem M., 2016).....	97
<b>Εικόνα 4.6</b>	Επίδραση του κρυολιθικού λόγου, $WR$ , του λουτρού, στην ποσότητα του εκλυόμενου $HF(g)$ .....	102



<b>Εικόνα 4.7</b> Επίδραση του κρυολιθικού λόγου, WR, του λουτρού στην ποσότητα του εκλυομένου HF(g) .....	103
<b>Εικόνα 4.8</b> Επίδραση της περιεκτικότητας του Na <sub>2</sub> O στην πρωτογενή αλουμίνα στην κατανάλωση AlF <sub>3</sub> .....	121
<b>Εικόνα 6.1</b> Μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με τη συγκέντρωση της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό και τη θερμοκρασία.....	133
<b>Εικόνα 6.2</b> Επίδραση του λόγου βαρών NaF/AlF <sub>3</sub> του λουτρού στην υπέρταση τάση ανόδου συναρτήσει της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα .....	136
<b>Εικόνα 6.3</b> Υπέρταση καθόδου συναρτήσει του λόγου βαρών NaF/AlF <sub>3</sub> του λουτρού .....	137
<b>Εικόνα 6.4</b> Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα και της θερμοκρασίας στην υπέρταση της χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης.....	138
<b>Εικόνα 6.5</b> Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα λόγω σχηματισμού φυσαλίδων στην άνοδο του λουτρού ηλεκτρόλυσης .....	140
<b>Εικόνα 6.6</b> Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα στη συνολική πτώση τάσης του κελιού .....	140
<b>Εικόνα 7.1</b> Περιορισμοί λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης σε σχέση με την περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε AlF <sub>3</sub> και τη θερμοκρασία του, για περιεκτικότητα αλουμίνας 3 wt%. (Taylor M.P. 1997) .....	146
<b>Εικόνα 7.2</b> Σχηματική απεικόνιση της εφαρμογής της μεθόδου της μεταβολής της πολικής απόστασης .....	151
<b>Εικόνα 8.1</b> Μεταβολή της περιεκτικότητας του λουτρού σε AlF <sub>3</sub> με βάση την τιμή της μεταβολής της αντίστασης σε σχέση με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων .....	156
<b>Εικόνα 8.2</b> Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε αλουμίνα σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού .....	158
<b>Εικόνα 8.3</b> Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε LiF σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού.....	158
<b>Εικόνα 8.4</b> Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε AlF <sub>3</sub> σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού .....	159
<b>Εικόνα 8.5</b> Περιεκτικότητα του λουτρού του κελιού σε AlF <sub>3</sub> σε σχέση με τη θερμοκρασία του .....	160
<b>Εικόνα 8.6</b> Μεταβολή της μετρούμενης αντίστασης ΔR του λουτρού .....	161
<b>Εικόνα 8.7</b> Μεταβολή της μετρούμενης ειδικής αντίστασης ρ του λουτρού .....	162
<b>Εικόνα 8.8</b> Μεταβολή της θεωρητικής ειδικής αντίστασης ρ του λουτρού .....	162
<b>Εικόνα 8.9</b> Μεταβολή της μετρούμενης και της θεωρητικής ειδικής αντίστασης ρ του λουτρού.....	163
<b>Εικόνα 8.10</b> Συσχέτιση της υπολογιζόμενης και της πραγματικής τιμής της περιεκτικότητας του AlF <sub>3</sub> στο λουτρό .....	164

---

# Κεφάλαιο 1

## 1 Παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult

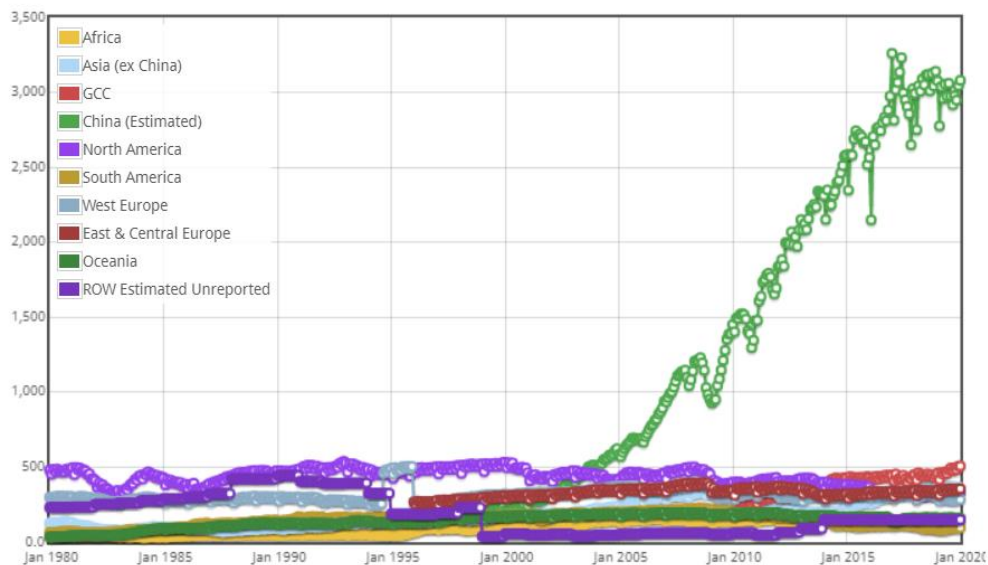
Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η περιγραφή των ηλεκτρολυτικών κελιών παραγωγής του αλουμινίου και η διερεύνηση των παραγόντων που επιδρούν στη λειτουργία τους. Η δομή του κεφαλαίου είναι η ακόλουθη. Μετά από μια σύντομη εισαγωγή στην ιστορία της μεθόδου ηλεκτρολυτικής παραγωγής του αλουμινίου, περιγράφονται τα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης, οι βασικές αρχές της μεθόδου Hall-Héroult και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η επίδραση των διαφόρων προσθετικών στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού, η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και η θερμοδυναμική του ηλεκτροχημικού συστήματος της ηλεκτρόλυσης.

### 1.1 Εισαγωγή

Το αλουμίνιο είναι το τρίτο πιο διαδεδομένο στοιχείο στο στερεό φλοιό της γης (7.3%), μετά το πυρίτιο και το οξυγόνο. Λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας του με το οξυγόνο, στη φύση δεν βρίσκεται σε μεταλλική μορφή, αλλά σε μορφή υδροξειδίων ή οξειδίου του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Η συνήθης ονομασία του άνυδρου οξειδίου του αλουμινίου στη βιομηχανία είναι *αλουμίνα*. Σήμερα, το αλουμίνιο παράγεται κυρίως με την ηλεκτρόλυση τήγματος αλουμίνας σε κρυόλιθο ( $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ). Επειδή είναι ελαφρύ μέταλλο και έχει ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές, είναι κατάλληλο για πολλές εφαρμογές στην κατασκευαστική βιομηχανία, στην αεροναυπηγική βιομηχανία και στη βιομηχανία κατασκευής τραίνων και αυτοκινήτων. Απλή ανοδική κατεργασία το καθιστά ανθεκτικό στη διάβρωση. Για όλους αυτούς τους λόγους, το αλουμίνιο έχει καταστεί ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα για την ανάπτυξη της ανθρωπότητας και η ετήσια παραγωγή του είναι 60 Mt\*.

---

\* <http://www.world-aluminium.org/statistics/#data>



**Εικόνα 1.1** Παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου να γεωγραφική περιοχή σε χιλιάδες τόνους μετάλλου από το 1980 έως 2020 (<http://www.world-aluminium.org/statistics/#data>)

## 1.2 Ιστορικά, τεχνικά και στατιστικά στοιχεία

### 1.2.1 Σημαντικά ιστορικά σημεία

Το αλουμίνιο δεν ήταν γνωστό στην ανθρωπότητα πριν το 19<sup>ο</sup> αιώνα. Τα σημαντικότερα ιστορικά σημεία στην ανάπτυξη του είναι τα ακόλουθα (Lararra M., 2012, Wikipedia\*):

- 1808 Ο Sir Humphry Davy προβλέπει την ύπαρξη του αλουμινίου χωρίς όμως να παράγει καθόλου μέταλλο.
- 1821 Ο P. Berthier ανακαλύπτει ένα σκληρό, κοκκινόχρωμο, αργιλικό υλικό στην τοποθεσία Le Baux της νότιας Γαλλίας, το οποίο το ονομάζει *βωξίτη (Bauxite)*. Το υλικό αυτό περιέχει περίπου 52% αλουμίνιο και είναι σήμερα η κυριότερη πρώτη ύλη από την οποία παράγεται το αλουμίνιο.
- 1825 Ο Hans Christian Oersted παράγει στην Κοπεγχάγη πολύ μικρές ποσότητες αλουμινίου, χρησιμοποιώντας αμάλγαμα καλίου (κράμα καλίου – υδραργύρου) το οποίο το θερμαίνει με άνυδρο χλωριούχο αλουμίνιο. Στη συνέχεια, απομακρύνει τον υδράργυρο με εξάχνωση και έτσι κατορθώνει να παράγει μια μικρή ποσότητα σχεδόν καθαρού αλουμινίου.
- 1827 Ο Freidrich Wohler στο πανεπιστήμιο του Gottingen, κατόρθωσε να παρασκευάσει σκόνη αλουμινίου με την αναγωγή χλωριούχου αλουμινίου με κάλιο.
- 1854 Ο Henri Sainte-Claire Deville βελτιώνει τη μέθοδο του Wohler και κατορθώνει να αναπτύξει την πρώτη βιομηχανική μέθοδο παραγωγής αλουμινίου. Η μέθοδος του στηρίζεται στην αναγωγή του

\* [https://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_aluminium](https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_aluminium)

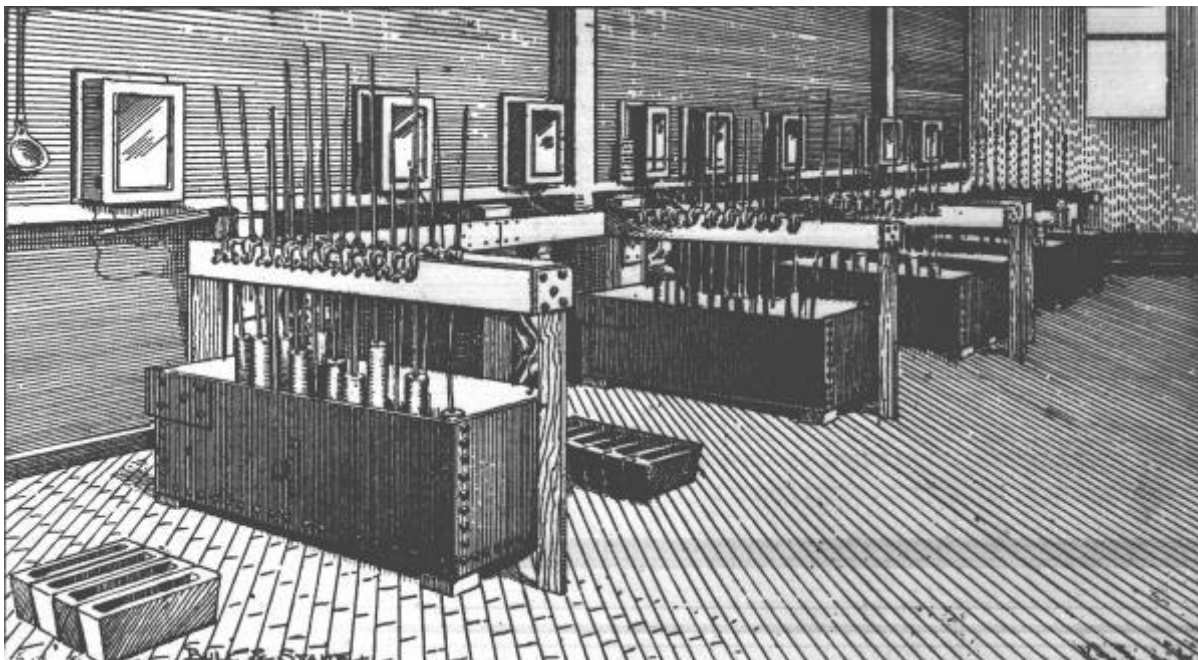
---

χλωριούχου αλουμινίου με νάτριο. Τα παραγόμενο τήγμα χλωριούχου νατρίου – χλωριούχου αλουμινίου τήκει τα λεπτομερή τεμαχίδια του αλουμινίου που παράγονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ικανοποιητικού μεγέθους σφαιριδίων μετάλλου αλουμινίου. Με βάση τη μέθοδο αυτή κατασκευάστηκε το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου στο Παρίσι.

- 1884 Χυτεύεται στις Ηνωμένες Πολιτείες μια πυραμίδα μεταλλικού αλουμινίου, βάρους περίπου 2.8 kg, για να καλύψει το μνημείο Washington. Είναι το μεγαλύτερο τεμάχιο αλουμινίου που έχει χυτευθεί μέχρι αυτή την ημερομηνία.
- 1886 Ο Paul Luis Toussaint Héroult στη Γαλλία και ο Charles Martin Hall στις Ηνωμένες Πολιτείες, δουλεύοντας τελείως ανεξάρτητα και μη γνωρίζοντας ο ένας την εργασία του άλλου, κατέθεσαν δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την παραγωγή αλουμινίου με ηλεκτρόλυση τηγμάτων αλουμίνης - κρυολίθου. Λόγω του πολύ υψηλού σημείου τήξης της αλουμίνης ( $T = 2054^{\circ}\text{C}$ ), για να μπορέσει να γίνει δυνατή η παραγωγή του αλουμινίου με ηλεκτρόλυση της αλουμίνης, έπρεπε να βρεθεί ένας κατάλληλος διαλύτης που θα μπορούσε να διαλύσει τη στερεή αλουμίνα σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι δύο ερευνητές βρήκαν ότι ο *κρυολίθος* ( $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ), ο οποίος έχει σημείο τήξης  $1010^{\circ}\text{C}$ , μπορούσε να διαλύσει μέχρι και 10% κατά βάρος αλουμίνα και ταυτόχρονα να παραμείνει σε μορφή τήγματος σε θερμοκρασίες πάνω από τους  $970^{\circ}\text{C}$ . Αύξηση της περιεκτικότητας της αλουμίνης πάνω από 10% αυξάνει ραγδαία το σημείο τήξης. Με βάση αυτή την ανακάλυψη, η παραγωγή του αλουμινίου με ηλεκτρόλυση της αλουμίνης έγινε βιομηχανικά δυνατή και η μέθοδος ονομάστηκε *μέθοδος Hall-Héroult*, προς τιμή των δύο ερευνητών.
- 1889 Ο Carl Josef Bayer ανακαλύπτει την ομώνυμη *μέθοδο Bayer* και έτσι γίνεται δυνατή η παραγωγή αλουμίνης με πρώτη ύλη το βωξίτη σε βιομηχανική κλίμακα.

### 1.2.2 Τα πρώτα κελιά ηλεκτρόλυσης

Ο C. Hall και διάφοροι άλλοι συνεργάτες του, κατασκεύασαν το 1888 το πρώτο εργοστάσιο ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, στο Pittsburgh των Ηνωμένων Πολιτειών. Το εργοστάσιο αυτό διέθετε δύο ηλεκτρολυτικά κελιά σε σειρά, τα οποία δούλευαν με ρεύμα έντασης 1750 Amperes και τάση 16 Volt. Η ημερήσια παραγωγή του εργοστασίου ήταν 23 kg/d. Το 1890 η δυναμικότητα του εργοστασίου αυξήθηκε σε 215 kg/d και το 1891 κατασκευάστηκε ένα καινούργιο εργοστάσιο στο New Kensington κοντά στο Pittsburgh, του οποίου η δυναμικότητα το 1894 ανήλθε σε 906 kg/d. Το 1901 η εταιρεία άλλαξε όνομα και ονομάστηκε Aluminum Company of America, η οποία είναι γνωστή σήμερα με το όνομα Alcoa. Λόγω των μεγάλων απαιτήσεων σε ηλεκτρική ενέργεια άρχισαν να κατασκευάζονται εργοστάσια κοντά στους καταρράκτες του Νιαγάρα από όπου μπορούσαν να προμηθευτούν φθηνή ηλεκτρική ενέργεια. Αντίστοιχα, στην Ευρώπη το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου με τη μέθοδο Héroult κατασκευάστηκε στο Neuhausen της Ελβετίας και από εκεί η μέθοδος άρχισε να διαδίδεται ευρέως σε όλη την Ευρώπη. Εργοστάσια παραγωγής αλουμινίου κατασκευάστηκαν στη Γαλλία, την Ελβετία, την Ιταλία και τη Νορβηγία, όπου υπήρχε φθηνή ηλεκτρική ενέργεια λόγω υδατοπτώσεων.

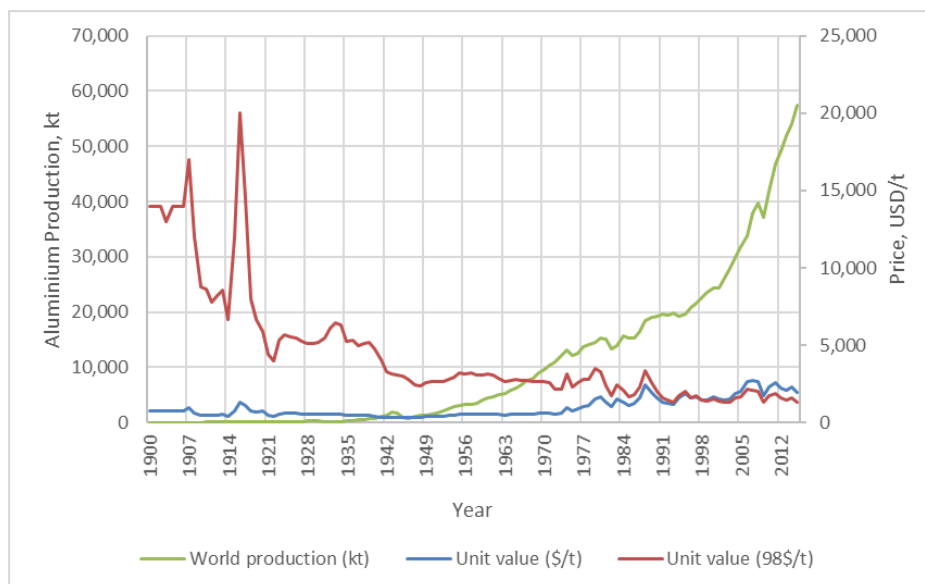


**Εικόνα 1.2** Σχέδιο του πρώτου κελιού ηλεκτρόλυσης της εταιρείας Pittsburgh το 1886 όπου φαίνονται οι άνοδοι άνθρακα, οι ράβδοι χαλκού υποστήριξης των ανόδων και τα καλούπια χύτευσης του αλουμινίου (Beck T., 2008)

Τα πρώτα ηλεκτρολυτικά κελιά του Hall κατασκευάστηκαν από χυτοσίδηρο και το μέγεθος τους ήταν 61 cm μήκος, 41 cm πλάτος και 51 cm βάθος. Ο πυθμένας καλύπτονταν με 8 cm άνθρακα που χρησίμευε και ως κάθοδος. Οι άνοδοι αποτελούνταν από 6-10 κυλινδρικά τεμάχια άνθρακα, διαμέτρου 8 cm και αρχικού μήκους 38 cm. Τα κελιά περιείχαν 140-180 kg κρυσταλλικού και θερμαίνονταν με καύση φυσικού αερίου. Σύντομα όμως ανακαλύφθηκε ότι δε χρειαζόταν θέρμανση των κελιών, γιατί η θερμική ενέργεια που παράγονταν από τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν επαρκής για να διατηρήσει το λουτρό σε ικανοποιητική θερμοκρασία. Τα πρώτα ηλεκτρολυτικά κελιά που κατασκευάστηκαν από τον Hall και τον Héroult λειτουργούσαν σε θερμοκρασία περίπου 1010°C και κατανάλωναν περισσότερο από 40 kWh/kg παραγομένου αλουμινίου.

### 1.2.3 Στατιστικά στοιχεία

Τα τελευταία 100 χρόνια η παραγωγή του αλουμινίου έχει σημειώσει τεράστια αύξηση (**Εικόνα 1.3**). Από 15 kg το χρόνο που ήταν η παγκόσμια παραγωγή το 1885, σήμερα έχει φθάσει τα 60 Mt το χρόνο με συνεχείς τάσεις ανόδου. Παράλληλα, η τιμή του σε σταθερές τιμές 1998 έχει μειωθεί δραματικά. Η σημερινή τιμή του αλουμινίου είναι 1495 €/t (<https://www.infomine.com/investment/metal-prices/aluminum/1-week/>, Μάρτιος 2020).



**Εικόνα 1.3** Μεταβολή της παραγωγή και της τιμής του αλουμινίου από το 1900 έως το 2015 (USGS, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States)

## 1.3 Ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult

### 1.3.1 Εισαγωγή

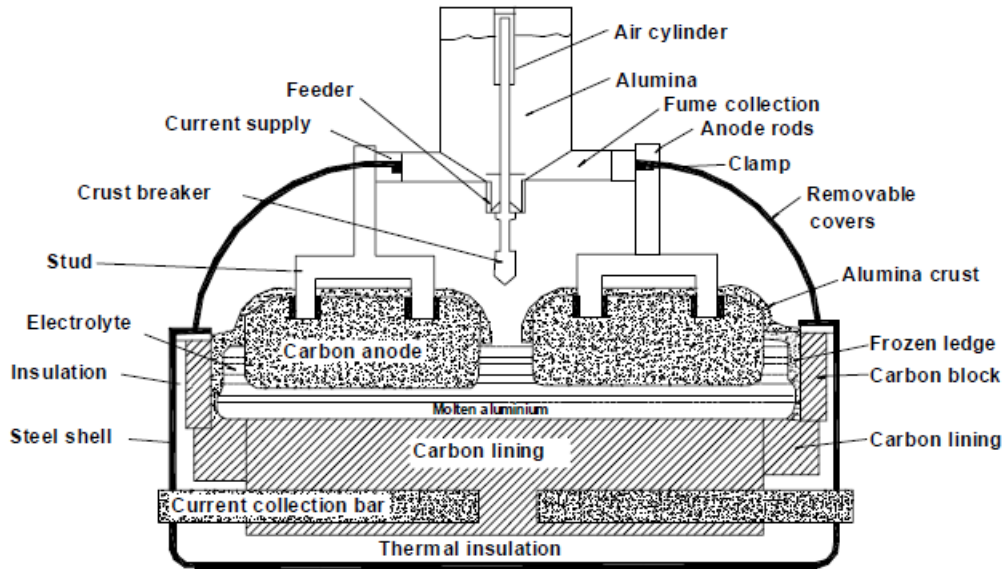
Παρά τις προσπάθειες να βρεθούν και άλλοι διαλύτες εκτός από τον κρυόλιθο που θα βελτίωναν ακόμη περισσότερο την ηλεκτρολυτική μέθοδο παραγωγής του αλουμινίου, η μέθοδος Hall-Héroult παραμένει ο κυρίαρχος τρόπος παραγωγής του αλουμινίου. Παρόλο που οι βασικές αρχές της μεθόδου παραμένουν οι ίδιες από την ανακάλυψη της μέχρι σήμερα, σημαντικές βελτιώσεις έχουν γίνει στη μέθοδο Hall-Héroult, κυρίως σε ότι αφορά το μέγεθος των ηλεκτρολυτικών κελιών, το σχεδιασμό τους, τα προσθετικά που χρησιμοποιούνται στο τήγμα και τον τρόπο τροφοδοσίας της αλουμίνας.

### 1.3.2 Τα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης

#### 1.3.2.1 Γενική περιγραφή

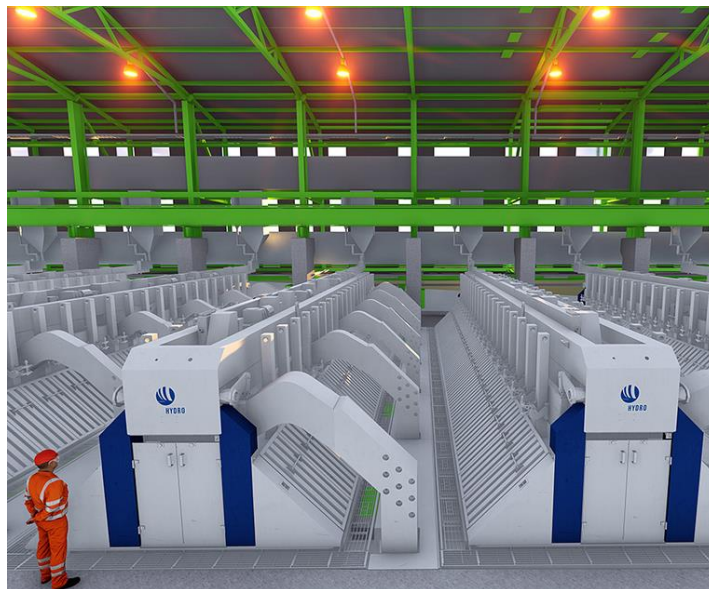
Μια τυπική εικόνα ενός σύγχρονου κελιού ηλεκτρόλυσης αλουμινίου σε λουτρό τηγμένου κρυολίθου παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.4**. Το κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) και το λουτρό του τηγμένου κρυολίθου, εντός του οποίου διαλύεται η αλουμίνα. Το ηλεκτρικό ρεύμα που διοχετεύεται δια μέσου του λουτρού ανάγει την αλουμίνα σε μέταλλο αλουμίνιο και οξυγόνο. Ακολούθως, το οξυγόνο αντιδρά με τον άνθρακα της ανόδου, τον οποίο και καίει προς διοξείδιο του άνθρακα.





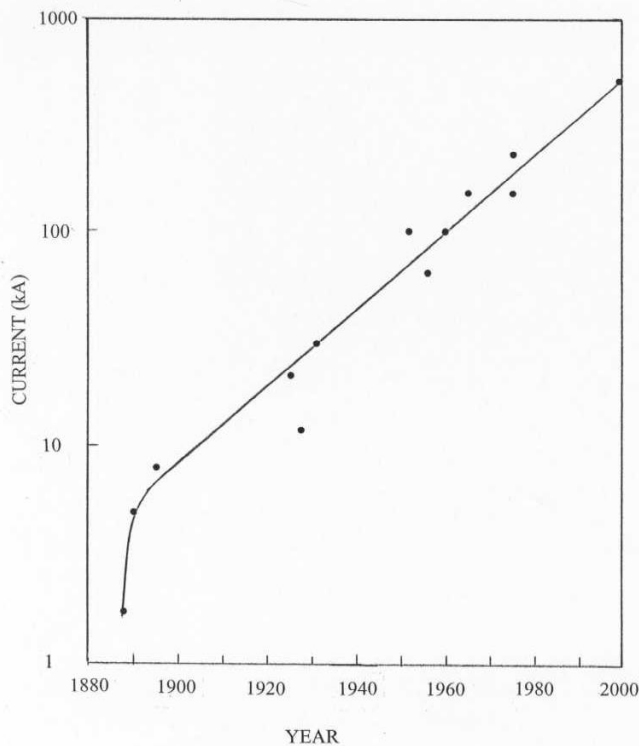
Εικόνα 1.4 Σχέδιο κελιού ηλεκτρόλυσης με προ-ψημένες ανόδους

Το τηγμένο αλουμίνιο συλλέγεται πάνω στην κάθοδο, στον πυθμένα του κελιού, και απομακρύνεται ασυνεχώς με σιφωνισμό. Μέχρι σήμερα δύο τύποι κελιών υπάρχουν στη βιομηχανία. Αυτά που έχουν ηλεκτρόδια τύπου Soderberg και αυτά που έχουν προ-ψημένες ανόδους. Όλα τα καινούργια εργοστάσια που κατασκευάζονται χρησιμοποιούν προ-ψημένες ανόδους. Η βασική διαφορά των δύο τύπων κελιών έγκειται στο ότι τα κελιά τύπου Soderberg έχουν μία άνοδο, η οποία κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ψήνεται χρησιμοποιώντας τη θερμότητα που παράγεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, ενώ αντίθετα τα κελιά προ-ψημένων ανόδων χρησιμοποιούν πολλές ανόδους, οι οποίες έχουν προ ψηθεί σε ειδική κάμινο.



Εικόνα 1.5 Σειρά σύγχρονων κελιών ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου  
<https://www.bilfinger.com/en/media/news>

Ένα σύγχρονο κελί ηλεκτρόλυσης Hall-Héroult αποτελείται από ένα χαλύβδινο ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο περίβλημα διαστάσεων 9m – 12m μήκος, 3m – 4m πλάτος και 1m – 1.5m βάθος (Prasad S., 2000). Η δυναμικότητα των σύγχρονων ηλεκτρολυτικών κελιών στη σημερινή βιομηχανική πρακτική αναφέρεται συνήθως σε Amperes (kA) και όχι σε διαστάσεις μήκους. Αυτό γίνεται γιατί σε κάθε περίπτωση υπάρχει μια βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος, η οποία συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.6 – 1.2 A/cm<sup>2</sup> (Solheim A., 2018), πράγμα που σημαίνει ότι η ένταση του ρεύματος και οι φυσικές διαστάσεις μπορούν να ιδωθούν σαν δύο διαφορετικές μεταβλητές που δίνουν την ίδια πληροφορία. Τα σύγχρονα βιομηχανικά κελιά έχουν δυναμικότητες που αρχίζουν από 60 kA και φθάνουν μέχρι 500 kA και μπορούν να παράγουν από 450 έως 4000 kg αλουμινίου την ημέρα. Στην **Εικόνα 1.6** παρουσιάζεται η αύξηση της δυναμικότητας των ηλεκτρολυτικών κελιών από τη δημιουργία της μεθόδου μέχρι το 2000.



**Εικόνα 1.6** Δυναμικότητα των ηλεκτρολυτικών κελιών από τη δημιουργία της μεθόδου μέχρι το 2000 (<http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-a01-al-prod.htm>, Electrochemistry Encyclopedia)

Η θερμοκρασία λειτουργίας των σύγχρονων κελιών κυμαίνεται μεταξύ 930 και 980°C. Επειδή η πυκνότητα του τηγμένου αλουμινίου ( $d_{Al} \approx 2300 \text{ kg/m}^3$ ) σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών είναι μεγαλύτερη από την πυκνότητα του τηγμένου κρυσταλλικού αλουμινίου ( $d_{Na_3AlF_6} \approx 2100 \text{ kg/m}^3$ ), το αλουμίνιο καθιζάνει στον πυθμένα του κελιού και συσσωρεύεται πάνω στην κάθοδο του άνθρακα, από όπου απομακρύνεται περιοδικά με σιφωνισμό. Το αλουμίνιο που παράγεται έχει καθαρότητα περίπου 99.7% και μεταφέρεται σε φούρνους για κραματοποίηση και απομάκρυνση των αερίων και των ακαθαρσιών πριν από τη χύτευση.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παράγονται και διαφεύγουν από το κελί ηλεκτρόλυσης αέριες ενώσεις του φθορίου. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των αέριων ρύπων που εκπέμπονται, τα αέρια και τα στερεά σωματίδια που περιέχουν οδηγούνται σε scrubbing units κατ'αντιρροή με αλουμίνα, έως ότου η περιεκτικότητά τους σε φθοριούχες ενώσεις να μειωθεί σε κατάλληλα και περιβαλλοντικά αποδεκτά επίπεδα. Η αλουμίνα που προκύπτει μετά την προσρόφηση σε αυτή των φθοριούχων ενώσεων



---

ανακυκλώνεται στα κελιά ηλεκτρόλυσης. Με αυτό τον τρόπο, συλλέγεται το 80-90% των αέριων φθοριούχων ενώσεων και επιστρέφει στα κελιά ηλεκτρόλυσης.

Ο τηγμένος κρυόλιθος στις θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού, 930-980°C, είναι εξαιρετικά διαβρωτικός και επί πλέον έχει χαμηλό ιξώδες και χαμηλή επιφανειακή τάση και έτσι μπορεί να εισχωρήσει στους πόρους του προστατευτικού στρώματος άνθρακα που περιβάλλει το χαλύβδινο τοίχωμα του κελιού και να τον καταστρέψει. Για την αποτελεσματική προστασία του στρώματος άνθρακα των τοιχωμάτων από τον τηγμένο κρυόλιθο, η θερμική μόνωση του κελιού ρυθμίζεται έτσι ώστε να επιτρέπει ικανοποιητική διαφυγή θερμότητας από το κελί, με αποτέλεσμα τη στερεοποίηση επαρκούς ποσότητας του ηλεκτρολύτη στην επαφή του με τα τοιχώματα του κελιού. Το στερεό στρώμα που σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο προσφέρει ικανοποιητική προστασία στο τοίχωμα. Το στρώμα του τηγμένου αλουμινίου που σχηματίζεται στον πυθμένα προστατεύει ικανοποιητικά την κάθοδο και γι' αυτό και το παραγόμενο αλουμίνιο ποτέ δεν απομακρύνεται πλήρως από το κελί. Είναι αυτονόητο ότι για την καλή λειτουργία του κελιού δεν πρέπει να υπάρχει στερεοποίηση αλουμίνιας ή ηλεκτρολύτη κάτω από το στρώμα του μετάλλου. Η κάθοδος πρέπει να παραμένει καθαρή για την εξασφάλιση καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

### 1.3.3 Βασικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

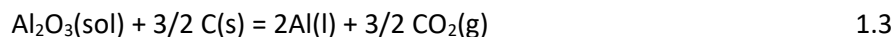
Δύο είναι οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν στο κελί ηλεκτρόλυσης, η αντίδραση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας:



και η αντίδραση καύσης των ανόδων του άνθρακα:

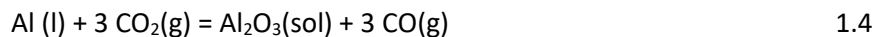


Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να συνοψιστούν σε μία:



Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και η θερμότητα που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της προσφέρεται από τη θερμότητα που παράγεται λόγω της ωμικής αντίστασης του λουτρού και της συνακόλουθης θέρμανσης του από τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από την άνοδο στην κάθοδο του λουτρού. Η απόσταση ανόδου - καθόδου (ACD) είναι σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία του κελιού και ορίζεται ως η απόσταση της ανόδου από την επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου.

Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του ρευστού αλουμινίου στις συνθήκες που γίνεται η ηλεκτρόλυση του τήγματος και της παρουσίας του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την αντίδραση καύσης του άνθρακα, μια ποσότητα διαλυμένου αλουμινίου στο λουτρό αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση:



Η τελευταία αυτή αντίδραση μειώνει την απόδοση του ηλεκτρολυτικού κελιού και αυτή η μείωση αντικατοπτρίζεται στη μείωση της απόδοσης ρεύματος (CE), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής παραγωγής μετάλλου αλουμινίου προς τη θεωρητική ποσότητα του μετάλλου που θα παραγόταν σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Στα σύγχρονα κελιά η απόδοση ρεύματος είναι της τάξης του 94%.

---

Ένα ακόμη σημαντικό μέγεθος της λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η πραγματική κατανάλωση ενέργειας που έχει. Αυτή εξαρτάται από την απόσταση ανόδου - καθόδου και ελαχιστοποιείται σε μια συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους,  $ACD_{opt}$ . Αν η απόσταση ACD γίνει μικρότερη από την  $ACD_{opt}$ , τότε αυξάνεται η συγκέντρωση φυσαλίδων  $CO_2(g)$  στον πυθμένα της ανόδου, με αποτέλεσμα την απότομη μείωση της απόδοσης ρεύματος και την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας του κελιού. Αντίστοιχα, αν η απόσταση ADC γίνει μεγαλύτερη από την  $ACD_{opt}$  αυξάνει η τάση του κελιού με συνέπεια να αυξάνει και η κατανάλωση ενέργειας.

### 1.3.3.1 Επί μέρους στοιχεία του ηλεκτρολυτικού κελιού

#### **Ο ηλεκτρολύτης**

Ο ηλεκτρολύτης ή, στη βιομηχανική ορολογία, λουτρό που χρησιμοποιείται σήμερα στα ηλεκτρολυτικά κελιά είναι ο κρυόλιθος ( $Na_3AlF_6$  ή  $3NaF \cdot AlF_3$ ). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη που επηρεάζουν την πορεία της ηλεκτρόλυσης της αλουμίνης, όπως η αγωγιμότητα, η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση κ.λπ., ρυθμίζονται με την προσθήκη διαφόρων προσθετικών και κυρίως φθοριούχου αλουμινίου ( $AlF_3$ ) και φθοριούχου ασβεστίου ( $CaF_2$ ). Η χημεία, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η θερμοδυναμική του λουτρού είναι αρκετά περίπλοκες και θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο. Η αντίσταση του λουτρού δεν επηρεάζεται μόνο από τη σύσταση και τη θερμοκρασία του, αλλά και από την παρουσία φυσαλίδων ανοδικού αερίου.

Το φθοριούχου αλουμινίου ( $AlF_3$ ) είναι το πιο σύνηθες προσθετικό στο λουτρό, γιατί μειώνει τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού, τη διαλυτότητα του τηγμένου αλουμινίου στον κρυόλιθο, την επιφανειακή τάση, το ιξώδες και την πυκνότητα του λουτρού. Παράλληλα όμως, μειώνει τη διαλυτότητα της αλουμίνης στον κρυόλιθο και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού. Ο λόγος βαρών NaF και  $AlF_3$  στο λουτρό επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία του κελιού και γι' αυτό ο καλός έλεγχος του έχει ιδιαίτερη σημασία για την καλή και ενεργειακά αποδοτική λειτουργία του.

Ο τηγμένος ηλεκτρολύτης κινείται μέσα στο κελί κυρίως λόγω της δημιουργίας και μετακίνησης των φυσαλίδων ανοδικού αερίου που τον συμπαρασύρουν κατά τη μετακίνησή τους, της διαφοράς πυκνότητας, των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων που εξασκούνται στο τηγμένο μέταλλο και της θερμοκρασιακής διαφοράς που επικρατεί σε διαφορετικά σημεία του κελιού. Αυτή η κίνηση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την απόδοση ρεύματος του λουτρού και τη μεταφορά θερμότητας από το λουτρό στο περιβάλλον.

#### **Πολική απόσταση (ACD)**

Η απόσταση μεταξύ ανόδου - καθόδου ονομάζεται *πολική απόσταση* και έχει ιδιαίτερη σημασία στη λειτουργία και την ενεργειακή κατανάλωση του κελιού. Ένα μεγάλο μέρος της συνολικής αντίστασης που παρουσιάζει το κελί ηλεκτρόλυσης, περίπου το 35%, οφείλεται στην αντίσταση του λουτρού. Επειδή η αντίσταση του λουτρού είναι ανάλογη της πολικής απόστασης είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολική απόσταση τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η κατανάλωση ενέργειας. Συμφέρει δηλαδή και από τη σκοπιά της ενεργειακής κατανάλωσης η πολική απόσταση να είναι η ελάχιστη δυνατή. Επειδή όμως η μείωση της πολικής απόστασης οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή θερμότητας στο λουτρό, η υπερβολική μείωση της μπορεί να έχει ως συνέπεια τη μείωση της θερμοκρασίας του λουτρού κάτω από τη βέλτιστη περιοχή λειτουργίας του, με συνέπεια την αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση. Η βέλτιστη πολική απόσταση εξαρτάται από το σχεδιασμό του κελιού ηλεκτρόλυσης και ρυθμίζεται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη θερμοκρασία στο λουτρό, χωρίς να υπάρχουν παρενέργειες. Συνήθως η πολική απόσταση κυμαίνεται μεταξύ 4 και 5cm.

---

### **Τηγμένο αλουμίνιο**

Το τηγμένο αλουμίνιο αποτίθεται στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού πάνω στην καθοδική επιφάνεια. Οι μεγάλες εντάσεις ρεύματος που διαρρέουν το κελί έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία έντονου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου το οποίο περιστρέφει το τηγμένο μέταλλο και μεταβάλλει τη διεπιφάνεια τηγμένου αλουμινίου - κρυσταλλίθου. Οι τοπικές ταχύτητες μετακίνησης του μετάλλου ανέρχονται μέχρι και σε 5 cm/s. Τα κελιά σχεδιάζονται σήμερα έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ενδέχεται να προκαλέσουν μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη ανύψωση της επιφάνειας του τηγμένου μετάλλου, με αποτέλεσμα το τηγμένο μέταλλο να έρθει σε επαφή με την επιφάνεια της ανόδου και έτσι να δημιουργηθεί βραχυκύκλωμα. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα διέρχεται από το κελί χωρίς να παράγεται αλουμίνιο και έχει σαν αποτέλεσμα μεγάλες απώλειες σε ισχύ και σημαντική μείωση της παραγωγικότητας. Ο σχεδιασμός του κελιού έτσι ώστε να μειωθούν στο ελάχιστο οι μετακινήσεις του τηγμένου μετάλλου είναι ένας καθοριστικός παράγοντας στη λειτουργία του κελιού. Το πάχος του τηγμένου μετάλλου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 16 και 20 cm.

### **Κάθοδος**

Ο πυθμένας του κελιού χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και σαν κάθοδος και κατασκευάζεται από άνθρακα. Επειδή ένα 10% περίπου της συνολικής αντίστασης του κελιού οφείλεται στην αντίσταση της καθόδου είναι σημαντικό από πλευράς ενεργειακής κατανάλωσης η κάθοδος να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η διάρκεια ζωής της καθόδου καθορίζει και τη διάρκεια ζωής του κελιού γιατί η αλλαγή της απαιτεί την πλήρη αποσυναρμολόγηση του κελιού. Η διάρκεια ζωής των καθόδων είναι περίπου 7 έως 10 χρόνια.

### **Άνοδος**

Κατά την αντίδραση ηλεκτρόλυσης σε ένα κελί Hall-Héroult καταναλώνεται η άνοδος από άνθρακα. Περίπου 0.45 kg ανόδου καταναλώνονται ανά kg παραγομένου αλουμινίου. Η καύση των ανόδων παρέχει μέρος της απαιτούμενης ενέργειας για τη λειτουργία του κελιού. Η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου διατηρείται σταθερή καθώς καταναλώνεται η άνοδος με κατάλληλη μετακίνηση του ανοδικού πλαισίου. Οι άνοδοι σε ένα σύγχρονο εργοστάσιο αντικαθίστανται περίπου κάθε 28-30 ημέρες. Η συχνότητα αλλαγής τους εξαρτάται από το σχεδιασμό των ανόδων και τη λειτουργία του κελιού. Οι χρησιμοποιημένες άνοδοι μετά την απομάκρυνση τους από το κελί ηλεκτρόλυσης είτε ανακυκλώνονται είτε πωλούνται ως καύσιμο. Η αλλαγή των ανόδων είναι η πιο συχνή αιτία μεταβολής της λειτουργίας ενός κελιού. Για να μπορέσει να αφαιρεθεί η χρησιμοποιημένη άνοδος από το κελί, πρέπει να ανοιχθεί το σκέπαστρο του κελιού, το οποίο αποτελεί μέρος του συστήματος συλλογής των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, να απομακρυνθεί η παλαιά άνοδος από την επιφάνεια του στερεοποιημένου κρυσταλλίθου και η νέα άνοδος να εισαχθεί εντός του λουτρού. Η διαδικασία αυτή πρέπει να γίνει χωρίς να λάβει χώρα σημαντική θραύση του στερεοποιημένου κρυσταλλίθου ή πτώση της αλουμίνιας που καλύπτει την επιφάνεια του λουτρού μέσα σε αυτό.

### **Πυκνότητα ρεύματος**

Η πυκνότητα ρεύματος είναι ένα μέγεθος μέτρησης της παραγωγικότητας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. Υπολογίζεται διαιρώντας την ένταση του ρεύματος που παρέχεται στην άνοδο με την ανοδική επιφάνεια και οι μονάδες μέτρησης της εκφράζονται σε A/cm<sup>2</sup>. Τα περισσότερα ηλεκτρολυτικά κελιά σήμερα λειτουργούν με πυκνότητες ρεύματος που κυμαίνονται μεταξύ 0.7 και 1.0 A/cm<sup>2</sup>. Η ποσότητα του αλουμινίου που παράγεται είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος

---

αυξάνει την παραγωγικότητα, αλλά ταυτόχρονα μειώνει την απόδοση ρεύματος με αποτέλεσμα υψηλότερες ενεργειακές καταναλώσεις ανά μονάδα παραγομένου μετάλλου.

### **Αλουμίνα**

Η ηλεκτρόλυση είναι μια συνεχής διαδικασία και επομένως η αλουμίνα πρέπει να διοχετεύεται συνεχώς στο λουτρό. Ο ρυθμός τροφοδοσίας της αλουμίνας πρέπει να είναι τέτοιος ώστε η αλουμίνα που προστίθεται στο λουτρό να αντικαθιστά πλήρως την αλουμίνα που καταναλώνεται για την παραγωγή του αλουμινίου. Αν η τροφοδοσία της αλουμίνας είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη τότε αυτή ενδέχεται να μην προλάβει να διαλυθεί στον κρυσταλλικό και να κατακαθίσει αδιάλυτη εντός του λουτρού. Η αδιάλυτη αλουμίνα που έχει καταβυθιστεί με αυτό τον τρόπο επηρεάζει την κινητικότητα του λουτρού και συντελεί σημαντικά στη φθορά της επιφάνειας της καθόδου. Μειωμένη τροφοδοσία σε αλουμίνα έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει τεχνολογία συνεχούς μέτρησης της περιεκτικότητας σε αλουμίνα στο κρυσταλλικό λουτρό, ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της συγκέντρωσης της και η ρύθμιση της ποσότητας τροφοδοσίας της.

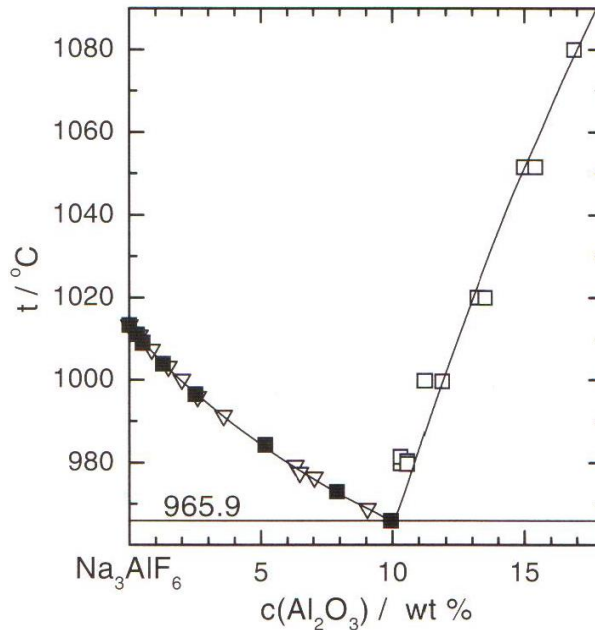
Η αλουμίνα τροφοδοτείται σήμερα στα ηλεκτρολυτικά κελιά με τη χρήση αυτόματων-σημειακών τροφοδοτών οι οποίοι θραύουν τη στερεοποιημένη επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και τροφοδοτούν την αλουμίνα μέσα στο κρυσταλλικό λουτρό, συνήθως στο μέσον του κελιού και σε συχνά χρονικά διαστήματα. Αυτή η συχνή προσθήκη μικρών ποσοτήτων αλουμίνας δίνει τη δυνατότητα καλύτερου ελέγχου της συγκέντρωσης της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό και οδηγεί σε καλύτερες αποδόσεις ρεύματος, μείωση των ανοδικών φαινομένων και των φθορών που προξενούνται από την αδιάλυτη αλουμίνα. Η αλουμίνα χρησιμεύει επίσης για να καλύψει τις ανόδους και την επιφάνεια του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητική μόνωση του λουτρού και προστασία των ανόδων από την καύση με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η αλουμίνα πρέπει να μπορεί να διαλυθεί όσο γίνεται ταχύτερα στο κρυσταλλικό λουτρό και γι' αυτό το λόγο υπάρχουν αυστηρές προδιαγραφές σχετικά με την ποιότητα της. Αυτές αφορούν κυρίως την ειδική επιφάνεια, την περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες, το μέγεθος των κόκκων και την αντοχή τους.

### **Θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού**

Ο παράγοντας που καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του κρυσταλλικού λουτρού. Τα περισσότερα βιομηχανικά κελιά λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 950 και 980°C. Μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι φανερό ότι έχει ως συνέπεια τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας του κελιού.

Από την **Εικόνα 1.7**, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων κρυσταλλικού - αλουμίνας (Thonstad J., 2001), βγαίνει το συμπέρασμα ότι το μίγμα κρυσταλλικού - αλουμίνας είναι σε υγρή φάση μόνο στην περιοχή του διαγράμματος που έχει σχήμα V και σε θερμοκρασίες πάνω από 966°C. Αύξηση της περιεκτικότητας του τήγματος σε αλουμίνα μέχρι 10% μειώνει το σημείο τήξης του μίγματος, ενώ αύξηση της περιεκτικότητας της αλουμίνας σε ποσοστά πέραν του 10% αυξάνει το σημείο τήξης σημαντικά. Συνεπώς, για να αποφευχθεί στερεοποίηση του κρυσταλλικού ή της αλουμίνας στο τήγμα, το κελί πρέπει να λειτουργεί στην περιοχή εκείνη του διαγράμματος φάσεων που έχει σχήμα V και σε θερμοκρασίες πάνω από 960°C. Μείωση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.7**, περιορίζει το εύρος λειτουργίας του κελιού, όσον αφορά τη διαλυτότητα της αλουμίνας. Η προσθήκη φθοριούχου αλουμινίου (AlF<sub>3</sub>) και φθοριούχου ασβεστίου (CaF<sub>2</sub>) μειώνει περαιτέρω τη θερμοκρασία τήξης του λουτρού και έτσι δίνει τη δυνατότητα λειτουργίας σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες (≤960°C).

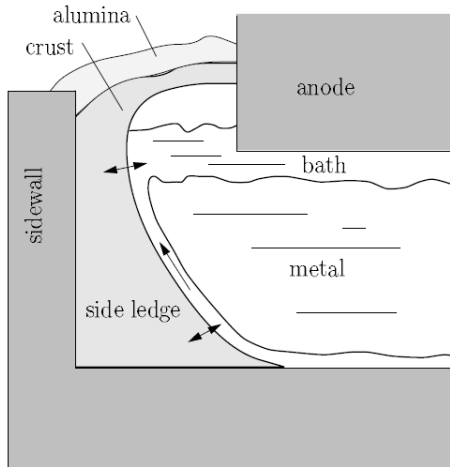


**Εικόνα 1.7** Διμερές σύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Thonstad J., 2001)

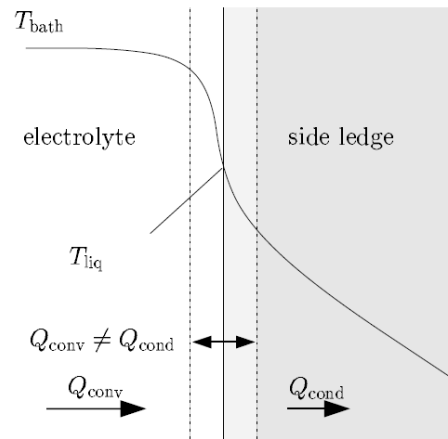
### Θερμική Ισορροπία

Ο έλεγχος της θερμικής ισορροπίας του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ιδιαίτερης σημασίας για την αποδοτική και μακρόχρονη λειτουργία του. Δεν υπάρχει βιομηχανικά διαθέσιμο υλικό που να μπορεί να διατηρήσει τις μονωτικές του ιδιότητες και να αντέξει στη διαβρωτική επίδραση του κρουλίθου στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης του αλουμινίου. Γι' αυτό το λόγο, η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την προστασία των πλευρικών τοιχωμάτων συνίσταται στη ρύθμιση της θερμικής ισορροπίας του κελιού έτσι ώστε ένα μέρος του κρουλίθου να στερεοποιηθεί στα τοιχώματα και να σχηματίσει ένα προστατευτικό στη διάβρωση και ταυτόχρονα μονωτικό στρώμα στα πλευρικά τοιχώματα. Η θερμική αγωγιμότητα του στερεοποιημένου κρουλίθου είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη από εκείνη του τηγμένου κρουλίθου. Οι θερμικές απώλειες από τα πλευρικά τοιχώματα ανέρχονται σε περίπου 35 έως 40% του συνόλου των θερμικών απωλειών, ενώ το 50% των συνολικών θερμικών απωλειών διαφεύγουν στο περιβάλλον από την οροφή και το 10% από τον πυθμένα. Επειδή το στερεοποιημένο προστατευτικό στρώμα που σχηματίζεται στα πλευρικά τοιχώματα (**Εικόνα 1.8**) έχει διαφορετική σύσταση από το λουτρό, όταν η θερμοκρασία αυξάνει πάνω από τη θερμοκρασία θερμικής ισορροπίας, το προστατευτικό στρώμα τήκεται και διαλύεται εντός του κρουλιθικού λουτρού, με αποτέλεσμα να μεταβάλλει το λόγο  $\text{NaF}$  προς  $\text{AlF}_3$ , που είναι σημαντική παράμετρος ελέγχου της καλής λειτουργίας του λουτρού. Αντίθετα, αν η θερμοκρασία του λουτρού μειωθεί σημαντικά το πάχος του προστατευτικού στρώματος είναι ιδιαίτερα αυξημένο με αποτέλεσμα η αλλαγή των ανόδων να γίνεται με δυσκολία και η αλουμίνα να μη διαλύεται στον κρουλίθο εύκολα. Το στρώμα του στερεοποιημένου κρουλίθου εξασφαλίζει επίσης την ηλεκτρική μόνωση των τοιχωμάτων του κελιού.

Ένα τυπικό θερμοκρασιακό προφίλ σε εγκάρσια τομή του λουτρού και του στερεοποιημένου τοιχώματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.9** (Drengstig T., 1997). Παρατηρείται ότι η μεταφορά θερμότητας διά μέσου του στερεοποιημένου τοιχώματος, όπου ισχύει ότι  $Q_{\text{conv}} = Q_{\text{cond}}$ , είναι διαφορετική από τη μεταφορά θερμότητας διά μέσου του τηγμένου μέρους του κρουλίθου, όπου ισχύει ότι  $Q_{\text{conv}} \neq Q_{\text{cond}}$ .



**Εικόνα 1.8** Πλευρική τομή κρυσλιθικού λουτρού με σχηματισμό πλευρικού τοιχώματος από στερεοποιημένο κρυσλίθο



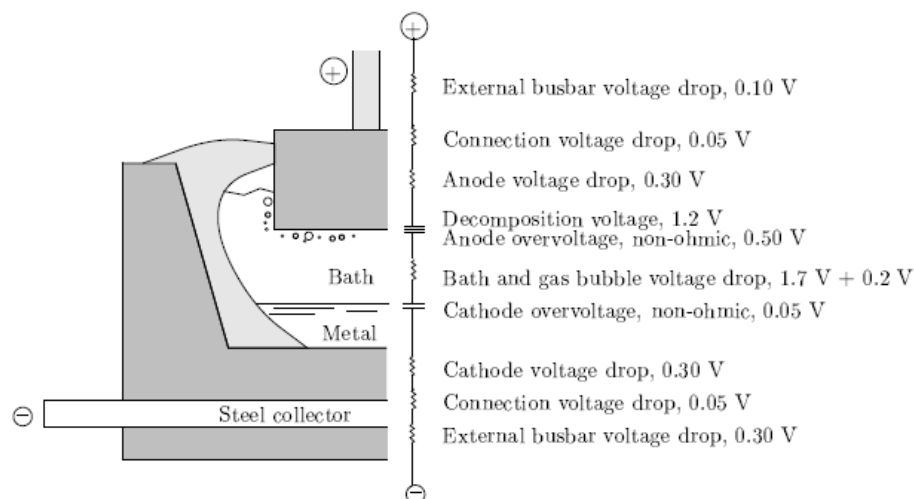
**Εικόνα 1.9** Πλευρική τομή κρυσλιθικού λουτρού με σχηματισμό πλευρικού τοιχώματος από στερεοποιημένο κρυσλίθο

### 1.3.3.2 Τάση λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού

Η τάση λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί καθορίζει την ενεργειακή κατανάλωση του. Η συνολική πτώση τάσης σε ένα σύγχρονο κελί είναι περίπου 4.5 V και περιλαμβάνει, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.10** (Grjotheim K et al, 1988), το δυναμικό της αντίδρασης της ηλεκτρόλυσης, την πτώση τάσης του κρυσλιθικού λουτρού και την πτώση τάσης της ανόδου, της καθόδου και των συνδέσεων. Δηλαδή:

$$U_{\text{κελιού}} = E_{\text{αντίδρασης}} + U_{\text{υπέρταση}} + U_{\text{λουτρού}} + U_{\text{καθόδου}} + U_{\text{ανόδου}} + U_{\text{συνδέσεων}} \quad 1.5$$

Το απαιτούμενο δυναμικό για την ηλεκτρόλυση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και στους 960°C το ελάχιστο δυναμικό που απαιτείται για να γίνει η ηλεκτρόλυση είναι περίπου 1.2 V.

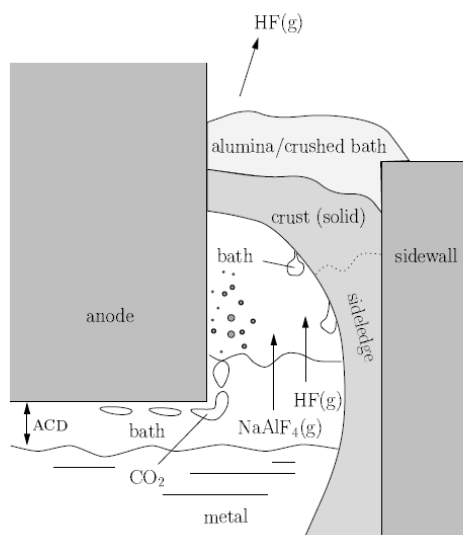
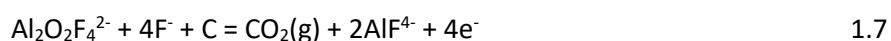
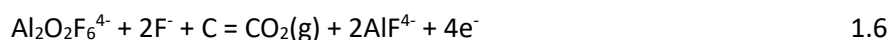


**Εικόνα 1.10** Ανάλυση της πτώσης τάσης σε ένα σύγχρονο ηλεκτρολυτικό κελί παραγωγής αλουμινίου (Grjotheim T. et al, 1988)

## Υπέρταση

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο και στην κάθοδο έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τοπικών συγκεντρώσεων συστατικών που είναι διαφορετικές από αυτές που επικρατούν στην κύρια μάζα του λουτρού. Αυτό έχει ως συνέπεια τη δημιουργία πόλωσης λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης των συστατικών του λουτρού. Επιπρόσθετα, η δημιουργία και συγκέντρωση φυσαλίδων στην άνοδο μειώνει την αγωγιμότητα του λουτρού, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερο δυναμικό από αυτό που θεωρητικά είναι αναγκαίο για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση. Το επιπλέον δυναμικό που είναι αναγκαίο για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση ονομάζεται *υπέρταση* του κελιού ηλεκτρόλυσης. Το συνολικό δυναμικό που αντιστοιχεί στην υπέρταση πρέπει να ιδωθεί σαν άθροισμα δύο δυναμικών, της υπέρτασης της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας και της υπέρτασης πόλωσης. Η πρώτη έχει ως αιτία τη βραδεία μεταφορά φορτίου, πράγμα που επιβάλλει την ανάπτυξη ενός επιπλέον δυναμικού για την επιτάχυνση της μεταφοράς φορτίου, ενώ η δεύτερη οφείλεται στην περιορισμένη μεταφορά των αντιδρώντων συστατικών στην επιφάνεια της αντίδρασης.

Εντός του λουτρού, δεν υπάρχουν ελεύθερα ιόντα αλουμινίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) ή ελεύθερα ιόντα οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ). Η αλουμίνα διαλύεται και δίσταται σε ένα σύνολο συμπλόκων αλάτων τα οποία μεταφέρονται στην άνοδο και αντιδρούν με τον άνθρακα της ανόδου δημιουργώντας φυσαλίδες διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



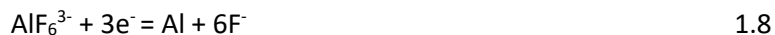
**Εικόνα 1.11** Σχηματισμός φυσαλίδων διοξειδίου του άνθρακα και αέριων ενώσεων του φθορίου (Drengstig T., 1997)

Συνοψίζοντας, τρεις είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υπέρτασης στην άνοδο:

1. Η αύξηση της έντασης ρεύματος εξ αιτίας της δημιουργίας και συσσώρευσης φυσαλίδων στην άνοδο

2. Η τοπική αύξηση της ωμικής αντίστασης του λουτρού που είναι αποτέλεσμα της παρουσίας φυσαλίδων στην περιοχή της ανόδου
3. Η υπέρταση λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης στην περιοχή της ανόδου.

Η υπέρταση πόλωσης στην κάθοδο δεν είναι τόσο σημαντική όσο η υπέρταση στην άνοδο, γιατί οι ενώσεις του φθορίου ( $\text{AlF}_6^{3-}$  και  $\text{AlF}_4^-$ ) που σχηματίζονται στην κάθοδο λόγω των αντιδράσεων:



έχουν μεγαλύτερη ιοντική κινητικότητα και επιπλέον οι χημικές αντιδράσεις στην κάθοδο δεν έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό φυσαλίδων αερίου.

Το ηλεκτρικό ρεύμα που είναι αναγκαίο για τη λειτουργία του εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου, παραδίδεται στο εργοστάσιο ως εναλλασσόμενο ρεύμα τάσης 150 kV. Το εναλλασσόμενο ρεύμα στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε 15 kV, μέσω των μετασχηματιστών υποβιβασμού, και μετά από ειδικές διατάξεις ανόρθωσης, μετατρέπεται σε συνεχές τάσης 1000 kV. Τα ηλεκτρολυτικά κελιά διατάσσονται συνήθως σε σειρές και τοποθετούνται όσο εγγύτερα γίνεται το ένα με το άλλο, έτσι ώστε να διασφαλίζεται επαρκής χώρος για τη συντήρησή τους, την αλλαγή των ανόδων και την τροφοδοσία της αλουμίνης. Οι γραμμές παραγωγής περιλαμβάνουν 260 κελιά ανά σειρά ηλεκτρόλυσης. Η ένταση του ρεύματος που χρησιμοποιείται κυμαίνεται μεταξύ 60 kA (σειρά Α και Β) και 103 kA (σειρά Γ).

### **Το ανοδικό φαινόμενο**

Ο έλεγχος της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα είναι σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην καλή λειτουργία ενός κελιού ηλεκτρόλυσης. Ο κορεσμός του λουτρού σε αλουμίνα επιτυγχάνεται όταν η περιεκτικότητα της αλουμίνης φθάσει περίπου στο 7% της μάζας του κρυσταλλικού στο κελί. Η συνήθης περιεκτικότητα σε αλουμίνα ενός λουτρού σε κελιά που βρίσκονται σε κανονική λειτουργία είναι περίπου 3%. Αν η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα υπερβεί το 4% υπάρχει περίπτωση να μη διαλυθεί επαρκώς η αλουμίνα, με αποτέλεσμα να καταβυθιστεί στον πυθμένα του κελιού με τη μορφή λάσπης μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητα του. Αν η περιεκτικότητα σε αλουμίνα μειωθεί κάτω του 1% δημιουργείται έλλειψη στην ποσότητα αντιδρώσας αλουμίνης στο λουτρό, με αποτέλεσμα την έναρξη του *ανοδικού φαινομένου*. Όταν συμβαίνει αυτό τότε διακόπτεται η παραγωγή του μετάλλου και παρατηρείται εκπομπή αερίων φθορίου ( $\text{F}_2$ ), υδροφθορίου (HF) και υπερ-φθοριο-ανθρακούχων (Perfluorocarbon) ενώσεων αντί του διοξειδίου του άνθρακα. Οι υπερ-φθοριο-ανθρακούχες ενώσεις έχουν 6000 με 9000 φορές μεγαλύτερη περιβαλλοντική επίπτωση από το διοξείδιο του άνθρακα στο δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη λόγω εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ευτυχώς η αλουμίνα έχει πολύ καλή δυνατότητα προσρόφησης των φθοριούχων ενώσεων και η κατακράτησή τους σε ειδικά συστήματα συλλογής επιτρέπει την ανακύκλωση της φθοριωμένης αλουμίνης στο κρυσταλλικό λουτρό.

Το  $\text{HF(g)}$  στο κρυσταλλικό λουτρό παράγεται από την αντίδραση της περιεχόμενης υγρασίας της τροφοδοτούμενης αλουμίνης με το προστιθέμενο  $\text{AlF}_3$ :



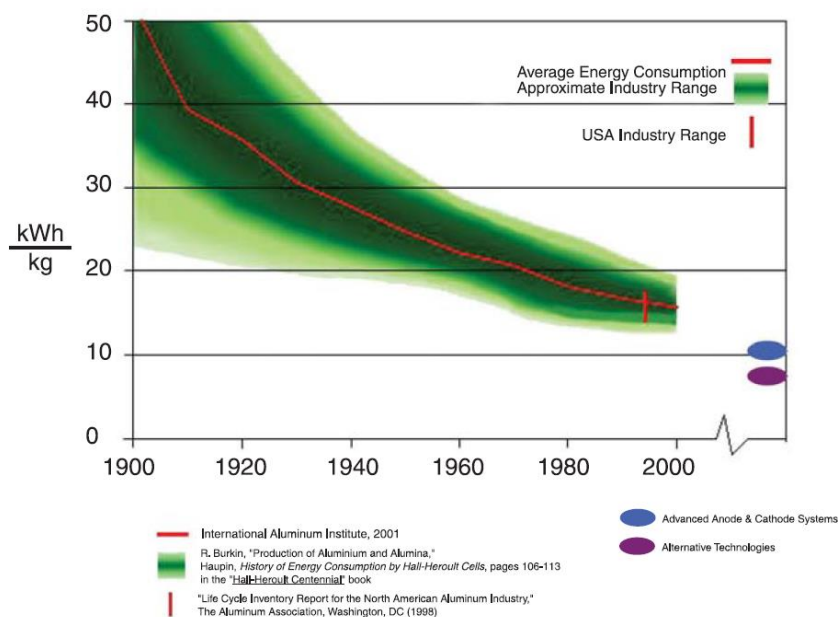
### **1.3.3.3 Ενεργειακή κατανάλωση**

Ένα σημαντικό ποσοστό του κόστους της παραγωγής του αλουμινίου σχετίζεται με την κατανάλωση ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε και στην ιστορική αναδρομή, τα πρώτα κελιά ηλεκτρόλυσης που



κατασκευάστηκαν στο Neuhaus (Héroult) και στο Pittsburgh (Hall) είχαν κατανάλωση ενέργειας μεγαλύτερη από 40 kWh/kg παραγόμενου αλουμινίου και απόδοση ενέργειας (CE) της τάξης του 75%. Θυμίζουμε ότι ο όρος απόδοση ενέργειας (CE) ορίζεται ως η πραγματική ποσότητα αλουμινίου που παράγεται στο κελί ηλεκτρόλυσης ως προς τη θεωρητική ποσότητα του αλουμινίου που θα παράγονταν σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

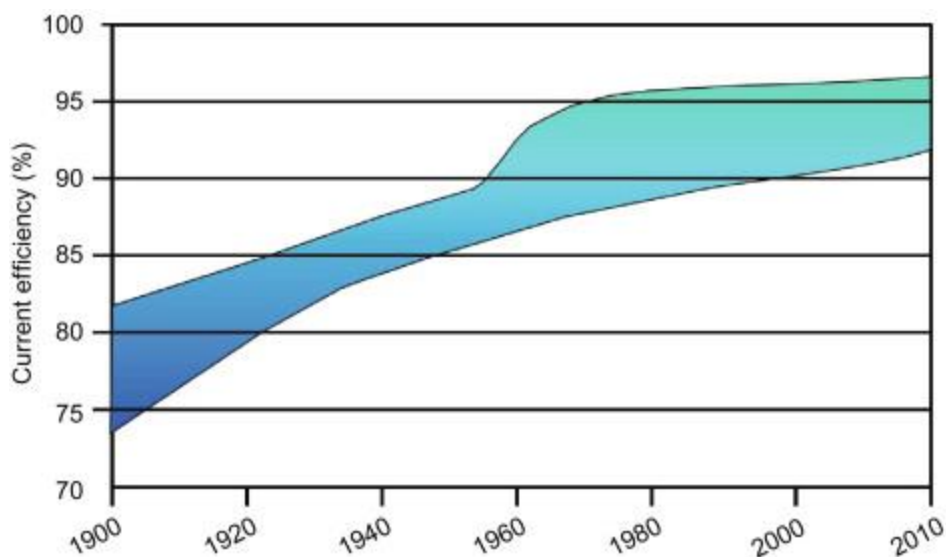
Στην **Εικόνα 1.12** φαίνεται χαρακτηριστικά ότι η κατανάλωση ενέργειας μειώθηκε από 50 kWh/kg αλουμινίου, που ήταν στην αρχή του αιώνα, σε περίπου 13 kWh/kg αλουμινίου στα σύγχρονα εργοστάσια ηλεκτρόλυσης. Η βελτίωση αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση του μεγέθους των κελιών, στα καλύτερα συστήματα ελέγχου και στα προσθετικά που χρησιμοποιούνται για να ρυθμίσουν τη σύσταση του λουτρού. Στόχος της βιομηχανίας είναι να μειώσει ακόμη περισσότερο την κατανάλωση ενέργειας με την περαιτέρω σταθεροποίηση της λειτουργίας των κελιών. Αν και η θεωρητική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult είναι 6.34 kWh/kg αλουμινίου, δεν φαίνεται ότι μπορούν να επιτευχθούν καταναλώσεις μικρότερες από 12 kWh/kg αλουμινίου με την υπάρχουσα τεχνολογία.



**Εικόνα 1.12** Μεταβολή της ενεργειακής κατανάλωσης για την παραγωγή αλουμινίου από το 1900 μέχρι το 2000 (US Department of Energy, 2007)

Αντίστοιχες βελτιώσεις έχουν επιτευχθεί και στην απόδοση ρεύματος των σύγχρονων ηλεκτρολυτικών κελιών, η οποία στα σύγχρονα κελιά είναι της τάξης του 96%, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.13**.

Επειδή η απόδοση ρεύματος που επιτυγχάνεται σήμερα είναι πολύ υψηλή, τα περιθώρια βελτίωσης της ενεργειακής κατανάλωσης των ηλεκτρολυτικών κελιών με μείωση του ρεύματος είναι μικρά και επομένως οι μεγαλύτερες δυνατότητες βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης των κελιών δίνονται μέσω της μείωσης του δυναμικού λειτουργίας τους.



**Εικόνα 1.13** Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος στην παραγωγή του αλουμινίου από το 1900 έως το 2000 (Tabereaux T., 2014)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για την παραγωγή 1 kg αλουμινίου απαιτείται ενέργεια της τάξης των 13 – 15 kWh. Με μία ετήσια παραγωγή 180.000.000 kg αλουμινίου στην εταιρεία Αλουμίνιο της Ελλάδος, απαιτούνται 2700 GWh το χρόνο. Είναι λοιπόν φανερό ότι ακόμη και μικρές βελτιώσεις στην απόδοση της λειτουργίας των κελιών ηλεκτρόλυσης μπορούν να έχουν ως συνέπεια τη σημαντική μείωση της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης και κατ' επέκταση του κόστους παραγωγής του αλουμινίου.

Στον **Πίνακα 1.1** παρουσιάζεται μια σύγκριση των παραμέτρων λειτουργίας ενός τυπικού κελιού ηλεκτρόλυσης το 1948 και το 1999 (US Department of Energy, 2007).

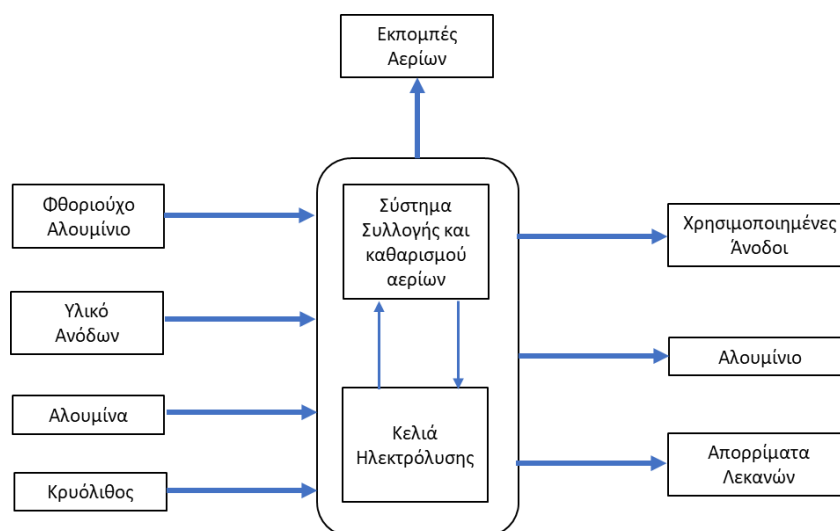
**Πίνακας 1.1** Σύγκριση των παραμέτρων λειτουργίας ενός τυπικού κελιού ηλεκτρόλυσης το 1948 και το 1999 (US Department of Energy, 2007).

Παράμετρος	1948	1999
Ένταση ρεύματος (kA)	50-60	300-325
Παραγωγή αλουμινίου (kg Al/κελί.ημέρα)	385	2,475
Κατανάλωση ενέργειας (DC kWh/kg Al)	18.5-19	12.9-13.5
Πυκνότητα ρεύματος ανόδου (A/cm <sup>2</sup> )	1.2-1.3	0.8-0.85
Όγκος κελιού (m <sup>3</sup> )	8	40-45
Όγκος ανόδων (m <sup>3</sup> )	4-5	38
Χρόνος ζωής καθόδου (ημέρες)	600-800	2,500-3,000
Ώρες εργασίας στα κελιά ηλεκτρόλυσης (ώρες/metric ton Al)	5-8	1.7
Διάστημα επανατροφοδότησης αλουμίνιας (min)	80-240	0.7-1.5
Εκπομπές αερίων (kg/metric ton Al)		
F	~30	<0.5
CF <sub>4</sub>	~1.5	0.05

Ανοδικά φαινόμενα (αριθμός/κελί.ημέρα)	3-4	0.05
Κατανάλωση άνθρακα ανόδων (kg C/kg Al)	0.55	0.43
Αριθμός κελιών ανά σειρά	~40	~288
Παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου (10 <sup>6</sup> metric tons)	~1	~20

### 1.3.4 Πρώτες ύλες για την παραγωγή του αλουμινίου

Οι σημαντικότερες πρώτες ύλες για τη παραγωγή του αλουμινίου είναι η αλουμίνα, ο κρυόλιθος, το φθοριούχο αλουμίνιο και οι άνοδοι από άνθρακα.



Εικόνα 1.14 Πρώτες ύλες, προϊόντα, στερεά και αέρια απορρίμματα λεκανών ηλεκτρόλυσης

#### 1.3.4.1 Αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Η ποιότητα της αλουμίνας που χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση καθορίζεται από τη χημική καθαρότητα, το βαθμό πύρωσης, την ειδική επιφάνεια, την κοκκομετρία, τη γωνία πρηνούς και την πυκνότητα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της αλουμίνας διαφέρουν ανάλογα με τον κάθε παραγωγό, αλλά έχει αποδειχτεί ότι η ποιότητα της επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών. Σήμερα στα εργοστάσια ηλεκτρόλυσης έχει επικρατήσει η χρησιμοποίηση αμμώδους αλουμίνας (sandy), τα χαρακτηριστικά της οποίας συνοψίζονται στον Πίνακα 1.2

Πίνακας 1.2 Προδιαγραφές αμμώδους αλουμίνας (<https://nalcoindia.com/export/calced-alumina/>)

Προδιαγραφές φυσικών ιδιοτήτων		
Ειδική επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	60-80	
LOI (300-1000°C) (%)	0.5-1	
Φαινόμενη πυκνότητα (t/m <sup>3</sup> )	0.95-1.05	
	Τυπική τιμή	Μέγιστη τιμή
Περιεκτικότητα σε α-αλουμίνα (%)		10
Κοκκομετρία (%)		

+ 125 μm	-	15
- 45 μm	10	12
Προδιαγραφές χημικής σύστασης		
	Τυπική τιμή (%)	Μέγιστη τιμή (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.02
SiO <sub>2</sub>	0.01	0.02
ZnO	0.00	0.00
CaO	0.04	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.01
Περιεκτικότητα σε αλουμίνα	98.70	Min 98.50

Μία από τις σημαντικότερες ακαθαρσίες που περιέχει η αλουμίνα είναι το οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O), η περιεκτικότητά του οποίου ζητείται να είναι η ελάχιστη δυνατή, διότι το Na<sub>2</sub>O αντιδρά με το AlF<sub>3</sub> που περιέχεται στο λουτρό, με αποτέλεσμα να το καταναλώνει σχηματίζοντας Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της αλουμίνας είναι ιδιαίτερα σημαντικές, ειδικά η ειδική επιφάνεια. Επειδή κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης συμβαίνουν εκπομπές φθοριούχων ενώσεων, τα αέρια που παράγονται από το ηλεκτρολυτικό κελί, πριν από την απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα, υφίστανται κατάλληλη κατεργασία. Κατά την επεξεργασία αυτή η αλουμίνα χρησιμοποιείται για την προσρόφηση των φθοριούχων ενώσεων, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αλουμίνα προσροφά ποσότητα φθοριούχων ενώσεων ίση με περίπου 1 - 2% του βάρους της. Η φθοριωμένη ή αλλιώς *δευτερογενής αλουμίνα* που παράγεται από αυτή τη διεργασία καθαρισμού των αερίων, επανατροφοδοτείται στα κελιά ηλεκτρόλυσης.

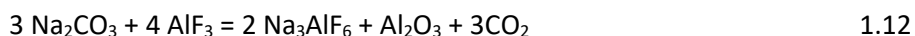
#### 1.3.4.2 Κρυόλιθος (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)

Ο κρυόλιθος είναι διπλό άλας φθοριούχου αλουμινίου και φθοριούχου νατρίου και συμβολίζεται είτε ως Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, είτε ως 3NaF·AlF<sub>3</sub>. Η μεγαλύτερη φυσική πηγή κρυολίθου ήταν στο Irigtut της Γροιλανδίας. Το κοιτάσμα όμως αυτό έχει εξαντληθεί και έτσι σήμερα στα εργοστάσια παραγωγής αλουμινίου χρησιμοποιείται αποκλειστικά συνθετικά παρασκευασμένος κρυόλιθος. Το σημείο τήξης του κρυολίθου είναι 1010°C, αλλά η προσθήκη AlF<sub>3</sub> και CaF<sub>2</sub> μειώνουν το σημείο τήξης σε χαμηλότερες τιμές. Ο τηγμένος κρυόλιθος είναι εξαιρετικά διαβρωτικός και το μόνο υλικό που μπορεί να αντέξει τη διαβρωτική του επίδραση είναι ο στερεοποιημένος κρυόλιθος.

Ο γραμμομοριακός λόγος NaF/AlF<sub>3</sub> ονομάζεται *κρυολιθικός λόγος*, ενώ ο λόγος μαζών NaF/AlF<sub>3</sub> ονομάζεται *λόγος ηλεκτρολυτικού λουτρού*.

### 1.3.4.3 Φθοριούχο αλουμίνιο ( $AlF_3$ )

Το φθοριούχο αλουμίνιο προστίθεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για να βελτιώσει ορισμένες ιδιότητες του και κυρίως για να μειώσει τη θερμοκρασία έναρξης στερεοποίησης (liquidus) του λουτρού, να αυξήσει τη διαλυτότητα της αλουμίνας, να αυξήσει την απόδοση του ρεύματος και να μειώσει την πυκνότητα του λουτρού. Η αύξηση όμως της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  έχει ως συνέπεια την αύξηση της ωμικής αντίστασης του λουτρού, την αύξηση της πτητικότητας των φθοριούχων ενώσεων και τη μείωση της διαλυτότητας της αλουμίνας. Ο λόγος μάζας του  $AlF_3/Na_3AlF_6$  ονομάζεται *πλεονάζον (περίσσεια)  $AlF_3$* . Ο έλεγχος της πλεονάζουσας ποσότητας του  $AlF_3$  σε ένα λουτρό γίνεται με την προσθήκη στο λουτρό ανθρακικού νατρίου ( $Na_2CO_3$ ) το οποίο καταναλώνει το πλεονάζον  $AlF_3$  σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



### 1.3.4.4 Άνοδοι άνθρακα (C)

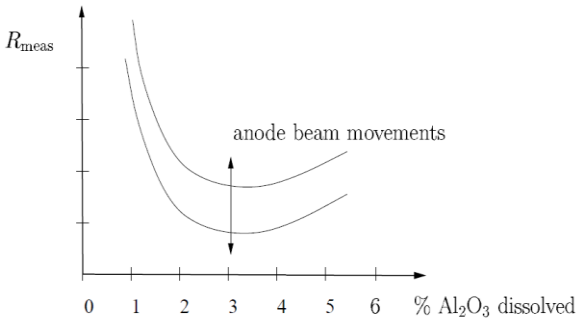
Τα βασικά υλικά για την παραγωγή προεψημένων ανόδων είναι πίσσα και κωκ τα οποία αναμιγνύονται μεταξύ τους σε προκαθορισμένες αναλογίες και ψήνονται σε ειδικό φούρνο. Η αναλογία των συστατικών, η θερμοκρασία και ο χρόνος έψησης καθορίζουν την ποιότητα της ανόδου. Μια καλή άνοδος πρέπει να είναι ανθεκτική στη διαβρωτική δράση του λουτρού, να έχει χαμηλή ωμική αντίσταση, να μπορεί να αντέξει το θερμικό σοκ κατά την εμβάπτιση της στο λουτρό και να έχει το κατάλληλο πορώδες.

## 1.4 Έλεγχος της λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης

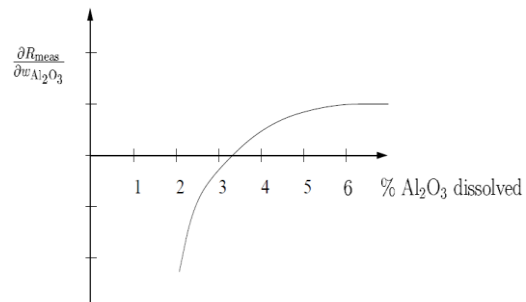
Ο έλεγχος του κελιού ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από τρεις ιδιότητες του: (i) την περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα, (ii) τη θερμοκρασία του και (iii) την οξύτητα του. Επίσης, εξαρτάται από τρεις εξωτερικές παραμέτρους: (i) την ποσότητα της προστιθέμενης αλουμίνας, (ii) την ποσότητα του προστιθέμενου  $AlF_3$  και (iii) την πολική απόσταση ανόδου – καθόδου, η οποία ρυθμίζεται με κατάλληλες κινήσεις του ανοδικού πλαισίου.

### 1.4.1 Προσθήκη αλουμίνας

Τη δεκαετία του 70, πριν την εισαγωγή της σημειακής τροφοδοσίας στα κελιά ηλεκτρόλυσης, ο έλεγχος της τροφοδοσίας του κελιού σε αλουμίνα γινόταν με τη χρήση του ανοδικού φαινομένου. Ο έλεγχος βασιζόταν στο γεγονός ότι η μετρούμενη αντίσταση του λουτρού αυξάνει όταν η περιεκτικότητα της αλουμίνας στο λουτρό μειώνεται κάτω από ένα ελάχιστο ποσοστό. Αυτό το ελάχιστο ποσοστό, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.15** και **Εικόνα 1.16**, αντιστοιχεί σε 3% περιεκτικότητα αλουμίνας (Grjotheim K. et al., 1988).



**Εικόνα 1.15** Αντίσταση του λουτρού συναρτήσει της περιεκτικότητας σε διαλυμένη αλουμίνα



**Εικόνα 1.16** Παράγωγος της καμπύλης μεταβολής της αντίστασης του λουτρού

Η εισαγωγή της σημειακής τροφοδοσίας αλουμίνας στα κελιά ηλεκτρόλυσης επέτρεψε τον καλύτερο έλεγχό τους γιατί έγινε δυνατό να τροφοδοτείται αλουμίνα στο κελί σε ποσότητες των 2 kg αντί των 100 kg που τροφοδοτούνταν στο παρελθόν.

Είναι επιθυμητό η λειτουργία του κελιού να βρίσκεται στην περιοχή του ελαχίστου, γιατί έτσι εξασφαλίζεται ότι ελαχιστοποιείται η παραγωγή θερμότητας λόγω της αντίστασης του λουτρού. Στην πραγματικότητα, στα βιομηχανικά κελιά η περιοχή λειτουργίας είναι στα αριστερά του ελαχίστου, γιατί έτσι αύξηση της αντίστασης του λουτρού σημαίνει μείωση της περιεκτικότητας του σε αλουμίνα.

#### 1.4.2 Έλεγχος της περιεκτικότητας σε $AlF_3$ και της θερμοκρασίας

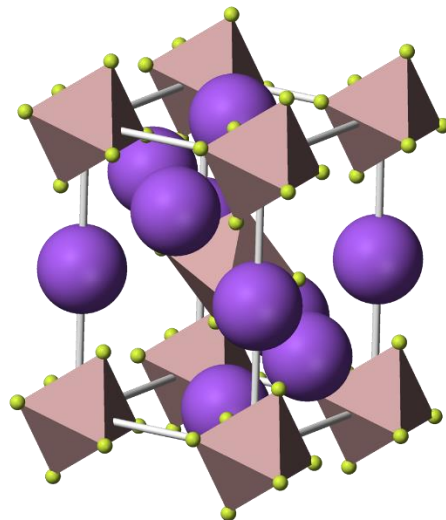
Ο έλεγχος της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  είναι ιδιαίτερα περίπλοκος γιατί δεν υπάρχει μέθοδος για τον απευθείας προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φθοριόντων στο κρυολιθικό λουτρό. Ο προσδιορισμός της προστιθέμενης ποσότητας  $AlF_3$  στηρίζεται στη χημική ανάλυση του τελευταίου δείγματος που έχει ληφθεί από το λουτρό, τη θερμοκρασία του λουτρού και την τάση μεταβολής της οξύτητας και της θερμοκρασίας του.

Είναι πολύ σημαντική η συνεχής παρακολούθηση της οξύτητας του λουτρού και διάφοροι ερευνητές (Desclaux P. 1987, Salt D.J. 1990, Wilson M.J. 1992) έχουν προσπαθήσει να τη συσχετίσουν μαθηματικά με τη θερμοκρασία liquidus του λουτρού.

### 1.5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού λουτρού

#### 1.5.1 Δομή του στερεού κρυολίθου

Ο στερεός κρυολίθος κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Ο κρύσταλλος του αποτελείται από οκτάεδρα  $AlF_6^{3-}$  ελαφρώς διευρυμένα. Η αναλογία των μεγεθών των ιόντων  $Al^{3+}$  και  $F^-$  είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει τη συμπαγή σύνθεση των οκταέδρων του κρυστάλλου από τα ιόντα  $F^-$  στο εσωτερικό των οποίων βρίσκονται τα ιόντα του  $Al^{3+}$ .



**Εικόνα 1.17** Δομή του στερεού κρυολίθου (Τα άτομα του νατρίου αναπαριστώνται με χρώμα μωβ, τα άτομα του φθορίου με κίτρινο είναι διατεταγμένα σε οκτάεδρα γύρω από ένα άτομο αλουμινίου)  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Cryolite>

Τα ιόντα του νατρίου καλύπτουν δύο θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ένα τρίτο των ιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+(1)$ ) βρίσκονται μεταξύ των κρυστάλλων και περιβάλλονται από έξι ιόντα  $\text{F}^-$ , ενώ τα υπόλοιπα δύο τρίτα των ιόντων νατρίου βρίσκονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου και περιβάλλονται από δώδεκα ιόντα  $\text{F}^-$ . Στους  $565^\circ\text{C}$  η δομή του κρυολίθου γίνεται κυβική και πιο συμμετρική.

### 1.5.2 Δομή του τηγμένου κρυόλιθου

Ο τηγμένος κρυόλιθος είναι ένα αρκετά περίπλοκο μίγμα διαφόρων ιοντικών ενώσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ειδών που εκτείνεται από απλά αλκαλικά κατιόντα μέχρι μεγάλα φθορο-αλουμινοϋχα ή και οξυ-φθορο-αλουμινοϋχα ιόντα. Η καλή γνώση των χημικών ειδών που υπάρχουν στον τηγμένο κρυόλιθο είναι απαραίτητη για την κατανόηση των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων και των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ηλεκτρόλυση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ένα μεγάλο πλήθος πιθανών αντιδράσεων και χημικών ενώσεων και ιόντων που είναι ενδεχόμενο να συμβαίνουν ή να υφίστανται εντός του κρυολιθικού λουτρού.

Στο παρελθόν έχουν γίνει πάρα πολλές μελέτες σχετικά με τον προσδιορισμό των χημικών ειδών που υπάρχουν στον τηγμένο κρυόλιθο, οι πιο πολλές από αυτές μπορούν να αναζητηθούν στα βιβλία των Grjotheim K. and Welch B.J. (1988), Grjotheim K. et al. (1982) και Grjotheim K. and Kvande H. (1993). Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μόνο ορισμένες από αυτές, οι πλέον σχετικές με το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Πρώτοι οι Arndt K. και Kalass W. (1924) πρότειναν ότι ο κρυόλιθος διίσταται πλήρως σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Θεωρώντας ότι κύριοι μεταφορείς του ηλεκτρικού ρεύματος ήταν τα ιόντα του νατρίου λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας που αυτά έχουν σε σχέση με τα ανιόντα.

---

Η παρουσία ιόντων  $\text{AlF}_4^-$  υποστηρίχθηκε για πρώτη φορά από τον Piontelli R. (1940) με βάση αποτελέσματα με ανάλυση ακτίνων Χ που έγιναν σε χιόλιθο από τους Caglioti και Giacomello (1938).

Ο Grjotheim K. (1965) εξέτασε τέσσερα διαφορετικά σχήματα διάστασης του  $\text{AlF}_6^{3-}$  στον τηγμένο κρυόλιθο:



Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για την καμπύλη liquidus του κρυόλιθου στο σύστημα  $\text{NaF-AlF}_3$  με τις θεωρητικές καμπύλες, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι την καλύτερη προσαρμογή στα δεδομένα είχε η αντίδραση διάστασης:



Οι Rolin M. και Bernard M. (1962) και ο Sterten A. (1980) κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα εξετάζοντας επί πλέον διάφορα σχήματα διάστασης, μεταξύ των οποίων και τα ακόλουθα:



Η πρώτη προσπάθεια απευθείας προσδιορισμού των ιόντων στα οποία διίσταται ο κρυόλιθος έγινε από τους Solomons C. et al (1968), οι οποίοι με φασματοσκοπία Raman μελέτησαν τη δομή του τηγμένου κρυόλιθου στους  $1030^\circ\text{C}$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ανιόντα  $\text{AlF}_6^{3-}$  διίστανται σε  $\text{AlF}_4^-$  και  $\text{F}^-$ . Ο βαθμός διάστασης του  $\text{AlF}_6^{3-}$  σε  $\text{AlF}_4^-$ , όπως προσδιορίστηκε από τους Gilbert B. και Mamantov G. (1975), Gilbert B. et al (1996), βρέθηκε ότι εξαρτάται από το λόγο  $\text{NaF/AlF}_3$  του λουτρού και κυμαίνεται από 25% ( $\text{NaF/AlF}_3 = 1.5 \text{ wt\%}$ ) έως 100% ( $\text{NaF/AlF}_3 = 0.5 \text{ wt\%}$ ).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, οι κύριες αντιδράσεις διάστασης που πιστεύεται ότι είναι πιθανότερο να συμβαίνουν στον τηγμένο κρυόλιθο είναι η διάσταση του κρυολίθου, η οποία περιγράφεται από την αντίδραση:



και η μερική διάσταση του  $\text{AlF}_6^{3-}$ , η οποία περιγράφεται από την αντίδραση:



### 1.5.3 Δομή του τήγματος κρυόλιθος - αλουμίνα

Η αυξημένη διαλυτότητα της αλουμίνας στον κρυόλιθο σε σχέση με τη διαλυτότητα της σε άλλα τήγματα αλάτων, καθώς και η μείωση της πυκνότητας του τηγμένου κρυολίθου όταν διαλύεται αλουμίνα σε



αυτόν, παρόλο που η πυκνότητα της αλουμίνας είναι μεγαλύτερη από αυτή του κρυολίθου, δείχνουν ότι είναι πιθανό να συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση κατά τη διάλυση της αλουμίνας σε τηγμένο κρυόλιθο.

Τα χημικά είδη που σχηματίζονται κατά τη διάλυση της αλουμίνας έχουν αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνητών. Ο Holm J.L. (1971), μετρώντας τη μείωση του σημείου πήξης του τηγμένου κρυολίθου όταν προσέθετε σε αυτόν συγκεκριμένη ποσότητα  $Al_2O_3$  και  $NaAlO_2$ , απέκλεισε την ύπαρξη ιόντων  $AlO_2^-$ . Επειδή τα ιόντα του οξυγόνου και του φθορίου έχουν παρόμοιο μέγεθος και σε πολλές περιπτώσεις το ένα αντικαθιστά το άλλο, ο Grjotheim K. et al. (1982) υπέθεσε ότι τα οξυγόνα που εισέρχονται στον τηγμένο κρυόλιθο καταλαμβάνουν τις ίδιες θέσεις με τα ιόντα του φθορίου. Στον καθαρό κρυόλιθο το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων του φθορίου συντάσσεται με τα ιόντα του  $Al^{3+}$  είτε οκταεδρικά στα ιόντα του  $AlF_6^{3-}$ , είτε τετραεδρικά στα ιόντα του  $AlF_4^-$ . Επομένως, τα ιόντα του οξυγόνου μπορούν να αντικαταστήσουν το φθόριο στα πλέγματα αυτά. Με αυτόν τον τρόπο κατανέμονται τυχαία γύρω από τα ιόντα του  $Al^{3+}$  στο τήγμα, αλλά ποτέ ένα ιόν  $Al^{3+}$  δεν συντάσσεται με περισσότερα από ένα ιόντα οξυγόνου. Τα επί πλέον ιόντα  $Al^{3+}$  που υπάρχουν στο τήγμα συντάσσονται με τα ελεύθερα ιόντα φθορίου που υπάρχουν. Το τήγμα λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ιόντα  $Na^+$  και σύμπλοκα ιόντα  $AlOF_x^{1-x}$  και  $AlF_y^{1-y}$ . Ο εκθέτης  $x$  των ιόντων φθορίου στα αλουμινοοξυγονοφθοριούχα σύμπλοκα κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5, ενώ ο εκθέτης  $y$  στα αλουμινοφθοριούχα σύμπλοκα κυμαίνεται μεταξύ 4 και 6. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα χημικά είδη που σχηματίζονται στο τήγμα εξαρτώνται και από την ποσότητα της διαλυμένης αλουμίνας. Έτσι, ο Holm J.L. (1971) έδειξε ότι σε τήγματα με γραμμομοριακές συγκεντρώσεις σε αλουμίνα από 10 έως 20% μπορεί να σχηματίζονται σύμπλοκα του τύπου  $Al_2OF_{2x}^{4-2x}$  και  $Al_2O_2F_{2y}^{5-2x}$ .

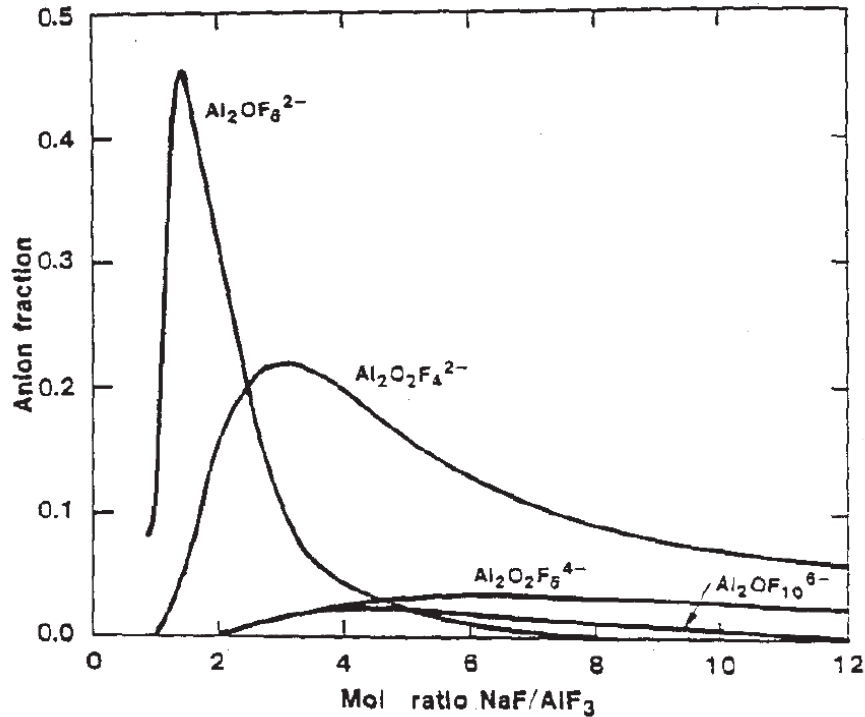
Σύμφωνα με τον Holm J.L. (1971), σε χαμηλή συγκέντρωση αλουμίνας και χαμηλό λόγο οξύτητας του λουτρού ευνοείται η αντίδραση:



Ενώ, σε υψηλή συγκέντρωση αλουμίνας και υψηλό λόγο οξύτητας του λουτρού, σύμφωνα με τον A. Sterten A. (1980), ευνοείται η αντίδραση:



Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι διαφορετική η ενθαλπία που απαιτείται για τη διάλυση της αλουμίνας στο λουτρό. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλουμίνας η ενθαλπία για να διαλυθεί η αλουμίνα είναι 280 kJ/mol, ενώ στις υψηλές συγκεντρώσεις είναι 84 kJ/mol. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη αλουμίνας σε χαμηλές συγκεντρώσεις θα έχει μεγαλύτερη επίπτωση στη ψύξη του λουτρού από ότι στις υψηλές, πράγμα που μπορεί να καθιστά δυσκολότερη τη διάλυση της αλουμίνας στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων. Στην **Εικόνα 1.18** παρουσιάζεται το ποσοστό των διαφόρων χημικών ειδών συναρτήσει του γραμμομοριακού λόγου  $NaF/AlF_3$  σε κρυολιθικά λουτρά κορεσμένα σε αλουμίνα θερμοκρασίας 1012°C.



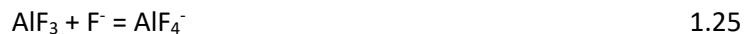
**Εικόνα 1.18** Ποσοστά των χημικών ειδών Al-O-F συναρτήσει του γραμμομοριακού λόγου NaF/AlF<sub>3</sub> σε κρυολιθικά λουτρά κορεσμένα σε αλουμίνα θερμοκρασίας 1012 °C\* (Sterten A., 1980)

Συνοψίζοντας, συμπεραίνεται ότι στο κρυολιθικό λουτρό είναι παρόντα τα ακόλουθα ιόντα:

- Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Al<sub>2</sub>OF<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>2-</sup> κατά κύριο λόγο
- Li<sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>10</sub><sup>6-</sup> σε μικρότερο ποσοστό
- Τα κατιόντα Na<sup>+</sup> μεταφέρουν το 95 – 99% του ηλεκτρικού φορτίου
- Δεν υπάρχουν στο τήγμα κατιόντα αλουμινίου
- Δεν υπάρχουν στο τήγμα ελεύθερα ιόντα οξυγόνου

#### 1.5.4 Αντιδράσεις δευτερευόντων συστατικών

Το φθοριούχο αλουμίνιο που προστίθεται στο λουτρό πιστεύεται ότι αντιδρά σύμφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση:

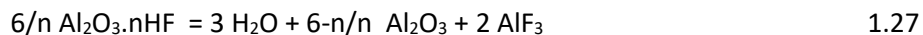


Έτσι, η προσθήκη AlF<sub>3</sub> έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> και τη μείωση αντίστοιχα της συγκέντρωσης των ιόντων AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> και F<sup>-</sup>.

Επίσης, οι διάφορες ακαθαρσίες που περιέχονται στην αλουμίνα αντιδρούν με τα συστατικά του λουτρού. Έτσι το CaO αντιδρά με το AlF<sub>3</sub> και σχηματίζει CaF<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση:



Το HF που περιέχεται στη δευτερογενή αλουμίνα αντιδρά στο λουτρό και σχηματίζει  $\text{AlF}_3$  σύμφωνα με την αντίδραση:

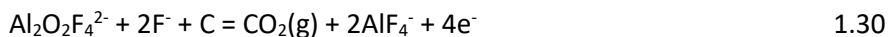
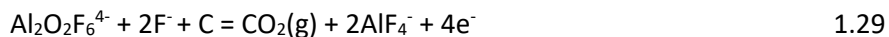


Το περιεχόμενο στην αλουμίνα  $\text{Na}_2\text{O}$  αντιδρά με το  $\text{AlF}_3$  που περιέχεται στο λουτρό, με αποτέλεσμα να το καταναλώνει σχηματίζοντας  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σύμφωνα με την αντίδραση:



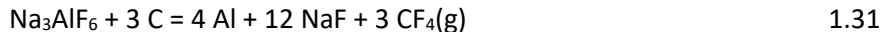
### 1.5.5 Χημικές αντιδράσεις στην άνοδο

Συνοψίζοντας, οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο, όπως προτείνονται από τους Grjotheim K. και Kvande H. (1993), είναι:



όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται κυρίως μέσω των ιόντων  $\text{Na}^+$  που υπάρχουν στο διάλυμα.

Όταν η περιεκτικότητα της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό είναι χαμηλή, η συγκέντρωση των ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο μειώνεται με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση του κρυσταλλικού, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το αέριο  $\text{CF}_4(\text{g})$  που σχηματίζεται δημιουργεί ένα στρώμα κάτω από την άνοδο, με αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης κατά 30 – 70 V.

Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι η ισορροπία των αερίων που παράγονται στην άνοδο είναι 99%  $\text{CO}_2(\text{g})$  και 1%  $\text{CO}(\text{g})$ .

### 1.5.6 Χημικές αντιδράσεις στην κάθοδο

Αν και οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνοδο και την κάθοδο δεν έχουν γίνει πλήρως κατανοητές, ερευνητικά έχει αποκτηθεί αρκετή γνώση ώστε να υπάρχει μια εύλογη εικόνα της πορείας των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης. Μολονότι το στρώμα του άνθρακα που καλύπτει τον πυθμένα της λεκάνης ηλεκτρόλυσης συνήθως αποκαλείται κάθοδος του κελιού, η πραγματική κάθοδος είναι η επιφάνεια του τηγμένου μετάλλου. Η καθοδική αντίδραση συνήθως περιγράφεται από την εξίσωση:



Αλλά όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο κρυσταλλικό λουτρό δεν υπάρχουν ελεύθερα ιόντα  $\text{Al}^{3+}$ , υπάρχουν μόνο φθοριοαλουμινούχα ιόντα όπως  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ . Επομένως, η ηλεκτροχημική αντίδραση απόθεσης του αλουμινίου στην κάθοδο μπορεί να γίνει μόνο μέσα από την εκφόρτιση αυτών των κατιόντων.

Οι χημικές αντιδράσεις ηλεκτροαπόθεσης του αλουμινίου που συμβαίνουν στην κάθοδο, όπως προτείνονται από τους Grjotheim K. και Kvande H. (1993), είναι:

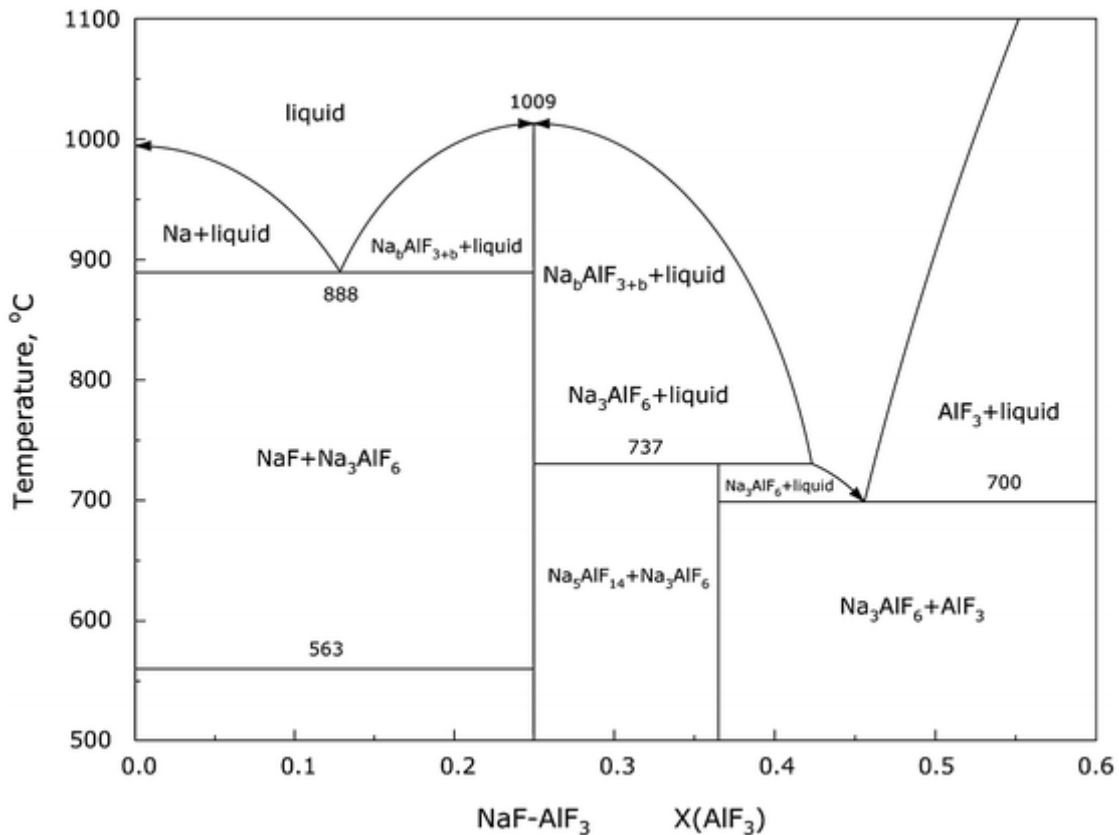


Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή και η δημιουργία υψηλής συγκέντρωσης NaF στην κάθοδο. Το γεγονός αυτό αυξάνει τη θερμοκρασία έναρξης στερεοποίησης (liquidus) του λουτρού και μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός στερεού στρώματος πάνω από την επιφάνεια του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν η λεκάνη λειτουργεί κοντά στη θερμοκρασία liquidus και σε χαμηλή οξύτητα. Η λύση στην περίπτωση αυτή είναι η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της λεκάνης, ώστε να τακεί το στερεό στρώμα που σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου.

## 1.6 Ισορροπία φάσεων στο ηλεκτρολυτικό τήγμα

### 1.6.1 Το διμερές σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub>

Το διμερές σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub> μελετήθηκε από τους (Solheim A. και Sterten A., 1997) και το αναλυτικό διάγραμμα φάσεων παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.19**.



**Εικόνα 1.19** Διμερές σύστημα NaF-AlF<sub>3</sub> (Solheim A. και Sterten A., 1997)

Σε ατμοσφαιρική πίεση στο διάγραμμα φάσεων είναι σαφής η παρουσία δύο διαφορετικών ενώσεων, του κρυόλιθου,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ή  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ , και του χιόλιθου,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  ή  $5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$ . Στο διάγραμμα φάσεων φαίνεται ότι η τήξη του κρυόλιθου (25 mol%  $\text{AlF}_3$ ) παρουσιάζει ένα ευτηκτικό σημείο στους  $1010^\circ\text{C}$ . Όταν ο κρυόλιθος τήκεται τα προϊόντα της τήξης έχουν ίδια σύσταση με αυτόν και η ευθεία γραμμή που προσδιορίζει την τήξη χωρίζει το διάγραμμα φάσεων σε δύο υποσυστήματα, το υποσύστημα  $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$  και το υποσύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ . Το υποσύστημα  $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$  παρουσιάζει ένα ευτηκτικό σημείο το οποίο εμφανίζεται σε περιεκτικότητα περίπου 14 mol%  $\text{AlF}_3$  και θερμοκρασία  $888^\circ\text{C}$ . Το υποσύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$  περιέχει ενώσεις όπως ο  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , ο  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  και το  $\text{NaAlF}_4$ . Ο χιόλιθος τήκεται στους  $737^\circ\text{C}$  και το περιτηκτικό σημείο του είναι περίπου σε περιεκτικότητα 40 mol%  $\text{AlF}_3$ . Η τήξη του χιόλιθου γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:

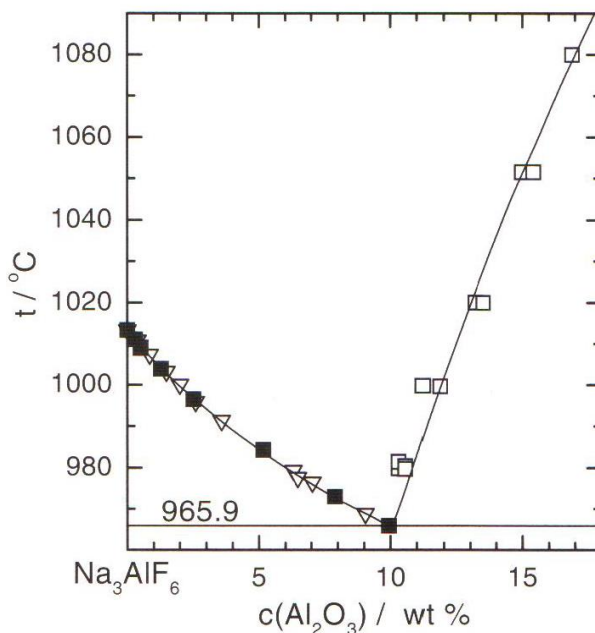


Το υποσύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$  παρουσιάζει ένα ευτηκτικό σημείο σε περιεκτικότητα 45 mol%  $\text{AlF}_3$  και θερμοκρασία  $698^\circ\text{C}$ .

*Η περίσσεια του  $\text{AlF}_3$  που προστίθεται στα βιομηχανικά λουτρά έχει αυτόν ακριβώς το σκοπό, τη μείωση του σημείου τήξης του λουτρού.*

### 1.6.2 Το διμερές σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Το διμερές σύστημα κρυόλιθου - αλουμίνας είναι ένα από τα πιο σημαντικά συστήματα που ενδιαφέρουν την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου και γι' αυτό το λόγο έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης πολλών ερευνητών (Skybakmoen E. et al 1997, Grjotheim K. et al. 1982, Solheim A. 1996, Foster P.A. 1975). Αποτελείται μόνο από δύο καθαρές φάσεις, τον κρυόλιθο και την αλουμίνα, και είναι ευτηκτικού τύπου. Κατά τη στερεοποίηση δημιουργούνται μόνο δυο καθαρές φάσεις, ο κρυόλιθος και η αλουμίνα (**Εικόνα 1.20**).



**Εικόνα 1.20** Διμερές σύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Thonstad, J. et al, 2001)

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων, κατά τη ψύξη ενός λουτρού με 5% αλουμίνα εμφανίζεται ο πρώτος κρύσταλλος κρυσολίθου στους 983°C, ενώ η θερμοκρασία και η σύσταση του λουτρού ακολουθούν τη liquidus μέχρι το ευτηκτικό σημείο που αντιστοιχεί σε 10.07 wt% αλουμίνα και 965.9°C, όπου το τήγμα στερεοποιείται πλήρως. Αν η περιεκτικότητα σε αλουμίνα είναι πάνω από 10.07 % τότε κρυσταλλώνεται πρώτα α-αλουμίνα.

Με βάση τα πειραματικά στοιχεία από διάφορους ερευνητές (Solheim A. et al. 1996, Sterten A. 1985) και χρησιμοποιώντας ένα σύνολο 19 πειραματικών σημείων κατασκευάστηκε από τους (Solheim et al. 1996) η ακόλουθη εξίσωση που προβλέπει τη θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης του κρυσολίθου στο σύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , η οποία έχει σημαντική πρακτική σημασία:

$$t = 1011 - 7.93 [\text{Al}_2\text{O}_3] / (1 + 0.0936 [\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.0017 [\text{Al}_2\text{O}_3]^2) \quad 1.36$$

όπου η θερμοκρασία,  $t$ , εκφράζεται σε βαθμούς Κελσίου και η αλουμίνα σε wt % αλουμίνα.

Οι Skybakmoen E. et al (1996) κατασκεύασε την ακόλουθη εξίσωση υπολογισμού της διαλυτότητας της αλουμίνας στο κρυσολιθικό λουτρό:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{sat}} = 11.9 (t / 1000)^{4.8}$$

όπου επίσης η θερμοκρασία,  $t$ , εκφράζεται σε βαθμούς Κελσίου και η αλουμίνα σε wt % αλουμίνα.

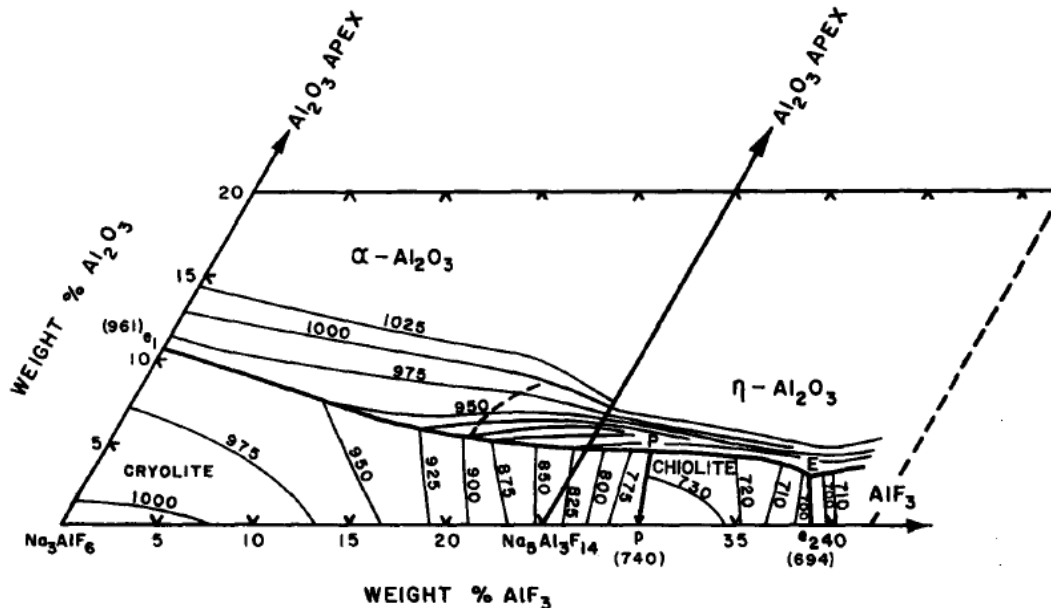
Τα βασικά χαρακτηριστικά του διαγράμματος φάσεων κρυσολίθου – αλουμίνας είναι ότι: α) η περιεκτικότητα σε αλουμίνα του ευτηκτικού σημείου είναι 10.07% και η μέγιστη διαλυτότητα αυξάνει ελάχιστα με τη θερμοκρασία, β) όσο πιο πλούσιο σε αλουμίνα είναι το υποευτηκτικό τμήμα (βιομηχανική λειτουργία) τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία έναρξης της στερεοποίησης, γ) η ψύξη ενός υπερευτηκτικού διαλύματος προκαλεί την κρυστάλλωση της αλουμίνας, δ) δε σχηματίζεται στερεό διάλυμα της αλουμίνας με τον κρυσολίθου και ε) σε περιεκτικότητες αλουμίνας μεγαλύτερες από 10.07% το σημείο τήξης του μίγματος αυξάνει ραγδαία.

### 1.6.3 Το σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Το σύστημα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον γιατί συσχετίζει την επίδραση που έχει η προσθήκη  $\text{AlF}_3$  στο σύστημα κρυσολίθου - αλουμίνας. Το σύστημα έχει μελετηθεί διεξοδικά από τον Foster P.A. (1975). Το διάγραμμα φάσεων παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.21**. Στο διάγραμμα αυτό παρατηρεί κανείς ότι από το περιτηκτικό σημείο του  $\text{NaF-AlF}_3$  ξεκινά μια περιτηκτική γραμμή διαχωρίζοντας τα πεδία κρυστάλλωσης του κρυσολίθου και του χιολίθου, ενώ από το ευτηκτικό σημείο ξεκινά μια γραμμή που διαχωρίζει τα πεδία κρυστάλλωσης του χιολίθου και του  $\text{AlF}_3$ . Σχηματίζονται έτσι ένα τριμερές ευτηκτικό και ένα τριμερές περιευτηκτικό σημείο στις ακόλουθες συνθήκες:

Περιτηκτικό:  $\text{AlF}_3$  28.3 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.4 %,  $T = 723^\circ\text{C}$

Ευτηκτικό:  $\text{AlF}_3$  37.3 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.2 %,  $T = 684^\circ\text{C}$



Εικόνα 1.21 Διάγραμμα φάσεων  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Foster P.A. 1975)

#### 1.6.4 Το σύστημα $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$

Στην παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult, το σύστημα αυτό ονομάζεται και 'τυπικός ηλεκτρολύτης' και γι' αυτό έχει πολύ μεγάλη πρακτική και βιομηχανική σημασία. Η γνώση του συστήματος αυτού παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη διαλυτότητα της αλουμίνης στον κρυόλιθο παρουσία  $\text{AlF}_3$  και  $\text{CaF}_2$ . Η παρουσία των δύο αυτών ενώσεων μειώνει τη διαλυτότητα του λουτρού σε αλουμίνα. Επίσης, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός, με βάση τα όρια της διαλυτότητας της αλουμίνης, των γραμμών liquidus του διαγράμματος φάσεων.

Σε αυτή την κατεύθυνση ο Rolin M. (1961) μελέτησε τις ευτηκτικές γραμμές κρυολίθου - αλουμίνης στο τριμερές διάγραμμα  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2$  για περιεκτικότητες 5-20 %  $\text{AlF}_3$  και 0-10 %  $\text{CaF}_2$  και κατέληξε ότι η διαλυτότητα της αλουμίνης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = 11 - 0.2 [\text{AlF}_3] - 0.4 [\text{CaF}_2] + 0.15 [\text{AlF}_3] [\text{CaF}_2] \quad 1.37$$

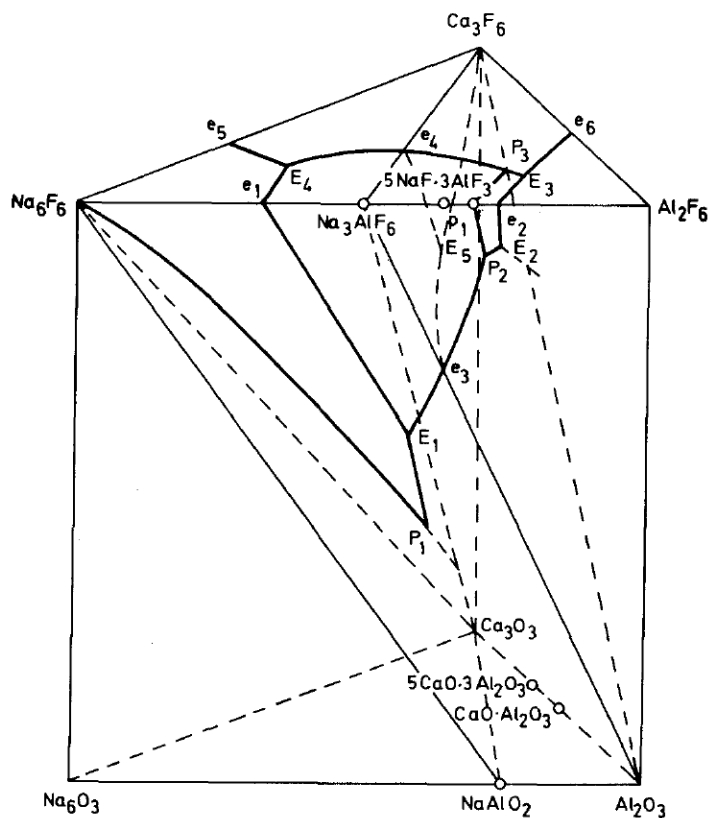
όπου  $[\text{AlF}_3] = 0 - 20\%$  και  $[\text{CaF}_2] = 0 - 10\%$ .

Σε ανάλογη ερευνητική εργασία ο Skybakmoen E. (1997) παρουσίασε ένα πιο ολοκληρωμένο μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού της διαλυτότητας της αλουμίνης στο κρυολιθικό λουτρό συμπεριλαμβάνοντας σε αυτό και την περιεκτικότητα του λουτρού σε  $\text{LiF}$  και  $\text{MgF}_2$ .

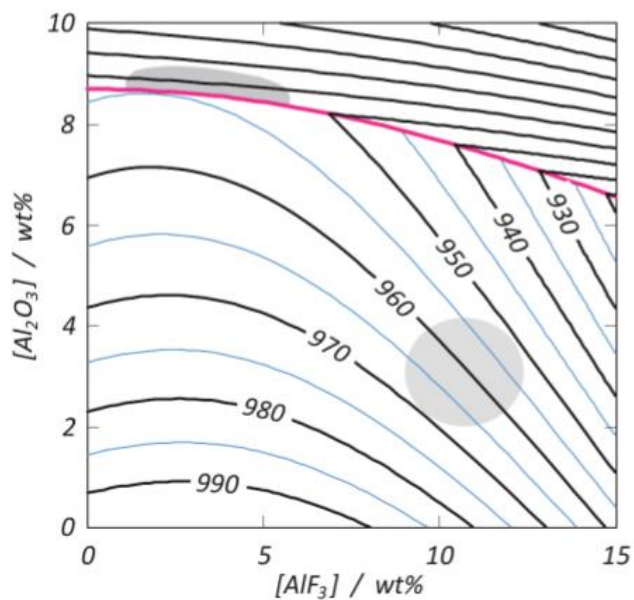
$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{sat}} = A (t/1000) B \quad 1.38$$

όπου:  $A = 11.9 - 0.062 [\text{AlF}_3] - 0.0031 [\text{AlF}_3]^2 - 0.50 [\text{LiF}] - 0.20 [\text{CaF}_2] - 0.30 [\text{MgF}_2] + 42 [\text{LiF}] [\text{AlF}_3] / (2000 + [\text{LiF}] [\text{AlF}_3])$

και  $B = 4.8 - 0.048 [\text{AlF}_3] + 2.2 [\text{LiF}]^{1.5} [\text{AlF}_3] / (10 + [\text{LiF}] + 0.001 [\text{AlF}_3]^3)$ .



Εικόνα 1.22 Το τετραμερές σύστημα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  και  $\text{O}^-$  (Grjotheim K. et al. 1982)



Εικόνα 1.23 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - 5\% \text{CaF}_2$  (Solheim A. et al. 2016)



---

## 1.7 Επίδραση προσθηκών στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού

### 1.7.1 Εισαγωγή

Ο βασικός σκοπός της χρήσης προσθετικών ουσιών είναι η τροποποίηση της σύστασης του ηλεκτρολύτη, ώστε να αλλάξουν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του με στόχο να ελαττωθεί η κατανάλωση ενέργειας κατά την ηλεκτρόλυση.

Οι ουσίες οι οποίες προστίθενται στο λουτρό πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις, ώστε να επηρεάζουν θετικά τη λειτουργία του. Καμιά προσθετική ουσία δεν πληροί όλες τις προϋποθέσεις, ώστε να την καθιστούν *ιδανικό προσθετικό* στο τήγμα του κρυολίθου. Στην πράξη χρησιμοποιούνται μίγματα των κατάλληλων ουσιών για να επιτευχθεί κάθε φορά το επιθυμητό αποτέλεσμα. Οι απαραίτητες προϋποθέσεις που πρέπει να έχει μια ουσία για να θεωρηθεί *ιδανική* προσθετική ουσία είναι:

- Δεν πρέπει να επηρεάζει την ποιότητα του παραγομένου αλουμινίου.
- Δεν πρέπει να περιέχει κατίον ηλεκτροθετικότερο του αλουμινίου.
- Δεν πρέπει να είναι υγροσκοπική.
- Δεν πρέπει να είναι πτητική.
- Να μη στερεοποιεί το πρανές της λεκάνης ηλεκτρόλυσης.
- Να μην αντιδρά με το λουτρό και να σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις.
- Να μειώνει το σημείο πήξης του λουτρού.
- Να μειώνει την πυκνότητα του λουτρού.
- Να αυξάνει τη διεπιφανειακή τάση αλουμινίου – λουτρού.
- Να μειώνει τη διαλυτότητα του αλουμινίου στο λουτρό.
- Να αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού.

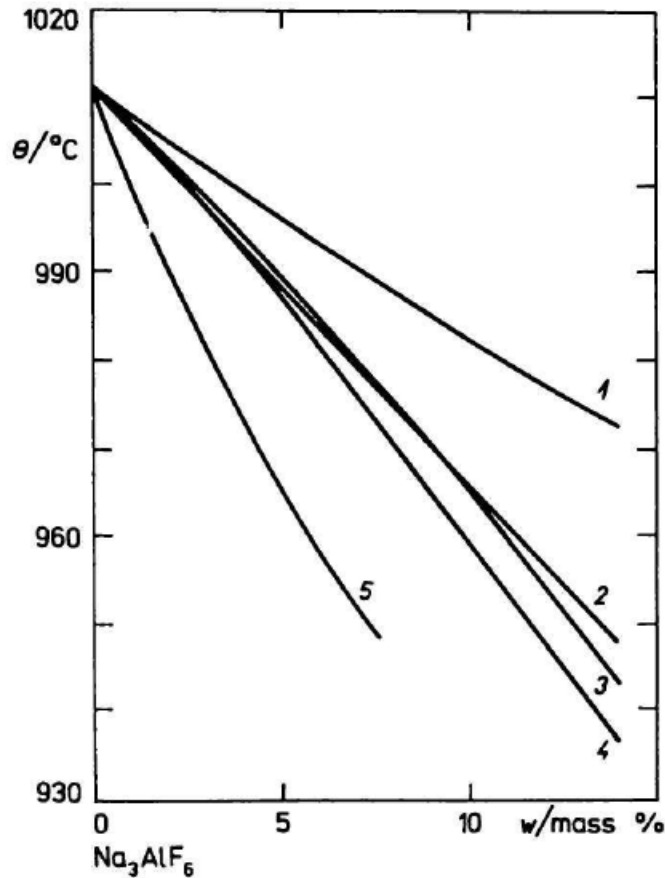
Οι ενώσεις που έχει αποδειχθεί ότι τελικά πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις είναι το  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  και  $\text{CaF}_2$ . Ακολούθως θα εξεταστεί η επίδραση που έχουν αυτές οι χημικές ενώσεις στις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού οι οποίες είναι: (i) η θερμοκρασία τήξης (*liquidus*) του λουτρού, (ii) η πυκνότητα, (iii) η αγωγιμότητα, (iv) το ιξώδες, και η (v) διεπιφανειακή τάση.

### 1.7.2 Επίδραση προσθηκών στη *liquidus*

Όλες οι προαναφερθείσες ενώσεις,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$  και  $\text{MgF}_2$ , μειώνουν τη θερμοκρασία *liquidus* του κρυολιθικού λουτρού. Η επίδραση της προσθήκης 5%  $\text{AlF}_3$  ή 5%  $\text{CaF}_2$  παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.24**.

Παρατηρείται ότι η προσθήκη όλων των παραπάνω προσθετικών μειώνει τη θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού. Η μείωση της θερμοκρασίας στερεοποίησης επιδρά ευεργετικά στη λειτουργία της λεκάνης ηλεκτρόλυσης γιατί μειώνει την κατανάλωση ενέργειας.

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας στερεοποίησης του λουτρού συναρτήσε της περιεκτικότητας του σε διάφορα προσθετικά έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις (Dewing E.W. 1970, Lee S.S. et al. 1984, Peterson R.D. and Tabereaux A.T. 1967, Røstum A. et al. 1990).



**Εικόνα 1.24** Επίδραση προσθετικών στη θερμοκρασία στερεοποίησης του κρυσθιτικού λουτρού 1: CaF<sub>2</sub>; 2. NaCl; 3. Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; 4. MgF<sub>2</sub>; 5. LiF (Grjotheim K. et al. 1983)

Από την επεξεργασία των διαγραμμάτων φάσεων του συστήματος AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προέκυψαν τρεις εμπειρικές εξισώσεις, με βάση τις οποίες μπορεί να προσδιοριστεί η θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού.

Για τα φθοριούχα μίγματα που περιέχουν κρυσθίλιο, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> το σημείο τήξης δίνεται από την εξίσωση (Lee S.S. 1984):

$$t_{liq} = 1009.4 + 4.059 [CaF_2]^2 - 1.167 [CaF_2] [AlF_3] - 0.105 [CaF_2] [AlF_3]^2 + 0.073 [CaF_2]^2 [AlF_3] + 0.002 [CaF_2]^2 [AlF_3]^2 - 4.165 [AlF_3] - 0.054 [AlF_3]^2 - 5.33 [Al_2O_3] \quad 1.39$$

η οποία δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα για συγκεντρώσεις: CaF<sub>2</sub> 3.8 - 11.25%, AlF<sub>3</sub> 5 -20% και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από μηδέν μέχρι τον κορεσμό.

Η εμπειρική εξίσωση που έχει προταθεί από τους Rostum A. et al (1990) για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας liquidus συμπεριλαμβάνοντας και το LiF είναι η ακόλουθη:

$$t = 1011 + 0.14 [\text{mass\% AlF}_3] - 0.072 [\text{mass\% AlF}_3]^2 + 0.0051 [\text{mass\% AlF}_3]^3 - 10 [\text{mass\% LiF}] + 0.736 [\text{mass\% LiF}]^{1.3} + 0.063 [[\text{mass\% AlF}_3] \cdot [\text{mass\% LiF}]^{1.1} - 3.19 [\text{mass\% CaF}_2] + 0.03 [\text{mass\% CaF}_2]^2 + 0.27 [[\text{mass\% AlF}_3] \cdot [\text{mass\% CaF}_2]^{0.7} - 12.2 [\text{mass\% Al}_2\text{O}_3] + 4.75 [\text{mass\% Al}_2\text{O}_3]^{1.2}$$

---

Η εξίσωση αυτή καλύπτει πρακτικά όλες τις συγκεντρώσεις  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  των βιομηχανικών λουτρών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θερμοκρασίες μέχρι και  $800^\circ\text{C}$ . Ο όρος ( $\text{mass AlF}_3$ ) δηλώνει την περίσσεια στην οποία υπάρχει το  $\text{AlF}_3$  στο κρυσταλλικό λουτρό σε σχέση με την περιεκτικότητα που έχει στον καθαρό κρυσταλλικό. Για τυπικές συγκεντρώσεις  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CaF}_2$  (3 και 5%, αντίστοιχα) η εξίσωση δίνει αποτελέσματα σε καλή συμφωνία με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

### 1.7.3 Επίδραση των προσθηκών στην πυκνότητα

Η πυκνότητα του μεταλλικού αλουμινίου, του τηγμένου κρυσταλλικού και των μιγμάτων του έχει μεγάλη σημασία τόσο από θεωρητική όσο και από πρακτική άποψη. Στη βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου η πυκνότητα επιδρά άμεσα στο διαχωρισμό του μετάλλου από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει μικρότερη πυκνότητα από το μέταλλο. Η διαφορά πυκνότητας μεταξύ ηλεκτρολύτη και μετάλλου καθορίζεται κυρίως από την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη και στη βιομηχανική πρακτική προτιμάται να είναι της τάξης του  $0.2 \text{ g/cm}^3$  για την επίτευξη καλύτερου διαχωρισμού. Ένας από τους πλέον ενδεδειγμένους τρόπους για την αύξηση της απόδοσης του ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, είναι η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού. Αυτό πραγματοποιείται με την προσθήκη διαφόρων προσθετικών, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο. Ένας όμως σημαντικός περιορισμός στην εφαρμογή αυτής της τεχνικής είναι το γεγονός ότι η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της πυκνότητας του ηλεκτρολύτη. Επειδή όμως η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται εντονότερα σε σχέση με την πυκνότητα του τηγμένου αλουμινίου, προτιμάται η χρήση προσθετικών για τη μείωση της πυκνότητας του λουτρού.

Η πυκνότητα του τηγμένου αλουμινίου είναι  $2.3 \text{ g/cm}^3$  σε θερμοκρασία  $940^\circ\text{C}$ . Η πυκνότητα του βιομηχανικά παραγόμενου αλουμινίου (99.75% Al) σε σχέση με τη θερμοκρασία υπολογίζεται από την εξίσωση των Edwards J.D. και Moormann T.A. (1921):

$$\rho_{\text{Al}} = 2.382 - 0.000272 (T - 658) \text{ g/cm}^3$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία σε  $^\circ\text{C}$ .

Αντίστοιχα, οι πυκνότητες του κρυσταλλικού (Edwards J.D. et al. 1953), του  $\text{NaF}$  (Edwards J.D. et al. 1953) και των διαφόρων συνήθων προσθετικών όπως  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgF}_2$  και  $\text{CaF}_2$  (Janz G. 1968), συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\rho_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 3.032 - 0.937 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

Η τιμή της πυκνότητας που χρησιμοποιείται στη βιομηχανική πρακτική για τον κρυσταλλικό στους  $1000^\circ\text{C}$  είναι  $2.110 \text{ g/cm}^3$ .

$$\rho_{\text{NaF}} = 2.567 - 0.610 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{LiF}} = 2.3581 - 0.4902 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.1393 - 0.5430 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

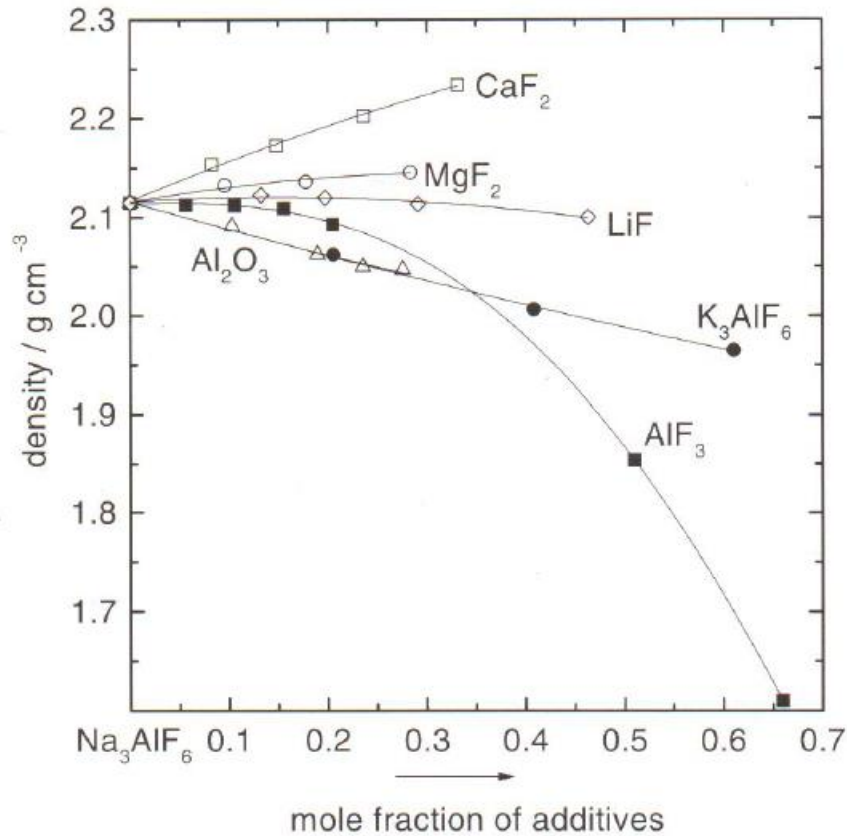
$$\rho_{\text{MgF}_2} = 3.235 - 0.524 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{CaF}_2} = 3.179 - 0.391 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,632 - 1.127 \times 10^{-3} T \text{ g/cm}^3$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα του καθαρού φθοριούχου αλουμίνιου δεν μπορεί να μετρηθεί κάτω από κανονική πίεση, γιατί αυτό εξατμίζεται λόγω της χαμηλής τάσης ατμών.

Μεγάλη σημασία στην ηλεκτρόλυση παρουσιάζει και η μεταβολή της πυκνότητας των διαφόρων συστημάτων όπως  $\text{NaF-AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$ , καθώς και των διαφόρων προσθηκών σε αυτά.



Εικόνα 1.25 Πυκνότητα τηγμάτων  $\text{NaF-AlF}_3$  σε θερμοκρασίες 1000 °C (Edwards J.D. et al. 1953)

Με βάση την επίδραση τους στην πυκνότητα του ηλεκτρολύτη τα διάφορα προσθετικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Σε εκείνα που η προσθήκη τους μειώνει την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη και αυτά είναι το  $\text{NaCl}$ , το  $\text{AlF}_3$ , το  $\text{LiF}$  και το  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Τη μεγαλύτερη επίδραση στη μείωση της πυκνότητας έχει το  $\text{NaCl}$  και ακολουθεί το  $\text{AlF}_3$ .
- Η επίδραση των  $\text{NaF}$  και  $\text{MgF}_2$  είναι πολύ μικρή.
- Η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνεται ραγδαία με την προσθήκη του  $\text{CaF}_2$ .
- Η πυκνότητα του τήγματος μειώνεται με την προσθήκη αλουμίνας παρά τη μεγάλη πυκνότητα που έχει αυτή ( $4.505 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ).

Για τον εύκολο προσδιορισμό της πυκνότητας των τηγμένων μισγμάτων συναρτήσεως της σύστασης και της θερμοκρασίας τους έχει αναπτυχθεί η ακόλουθη εμπειρική εξίσωση (Kvande H. 1985), με την οποία

προσδιορίζεται ικανοποιητικά η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα:

$$\rho = 2.64 - 0.0008 T + 0.18 WR - 0.008 [Al_2O_3] + 0.005 [CaF_2] + 0.008 [MgF_2] - 0.004 [LiF]$$

όπου: WR η αναλογία βαρών NaF/AlF<sub>3</sub> του λουτρού.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι κάτω από ισοθερμοκρασιακές συνθήκες η πυκνότητα μειώνεται με την προσθήκη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> και LiF, ενώ τα CaF<sub>2</sub> και MgF<sub>2</sub> έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα.

Σημειώνεται ότι, στα βιομηχανικά λουτρά ηλεκτρόλυσης η πυκνότητα του τήγματος επηρεάζεται σημαντικά από τις υπάρχουσες ακαθαρσίες με αποτέλεσμα να διαφέρει από αυτή των καθαρών μιγμάτων. Επιπλέον, σημαντική είναι η επίδραση που έχει στην πυκνότητα η ύπαρξη τεμαχιδίων άνθρακα που προέρχονται από την αποσύνθεση της ανόδου ή τη διάβρωση της καθόδου του κελιού.

#### 1.7.4 Επίδραση προσθετικών ουσιών στο ιξώδες

Το ιξώδες είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που καθορίζουν τη ρευστοδυναμική του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη και του μετάλλου στο κελί, ο ρυθμός ανάμιξης της αλουμίνας με τον ηλεκτρολύτη, η απελευθέρωση αερίων φυσαλίδων από την άνοδο, η μεταφορά σταγονιδίων αλουμινίου αλλά και τεμαχιδίων άνθρακα είναι φαινόμενα που καθορίζονται από τη ρευστοδυναμική του ηλεκτρολυτικού κελιού. Ορισμένες από αυτές τις παραμέτρους ευνοούνται από το χαμηλό ιξώδες, ενώ άλλες από το υψηλό ιξώδες. Γι' αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα σημαντικός ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής του ιξώδους στην οποία πρέπει να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση. Το ιξώδες επιδρά επίσης στις ηλεκτρικές ιδιότητες του τήγματος και αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ηλεκτρόλυση. Για όλους τους παραπάνω λόγους έχει μεγάλη σημασία η γνώση της εξάρτησης του ιξώδους των επί μέρους συστατικών του λουτρού καθώς και των διαφόρων συστημάτων από τη θερμοκρασία.

Το ιξώδες του τηγμένου αλουμινίου συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει προσδιοριστεί από τον (Koronenko V.I. et al. 1969):

$$\eta_{Al} = 12.32 \times 10^{-4} \exp(1228/T) \text{ Ns/m}^{-2} \quad 1.40$$

Το ιξώδες του κρυσταλλικού στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 1000-1200°C προσδιορίζεται ικανοποιητικά από την εξίσωση:

$$\eta_{Na_3AlF_6} = (28.88 - 42.09 \times 10^{-3} T + 15.99 \times 10^{-6} T^2) \text{ Ns/m}^{-2} \quad 1.41$$

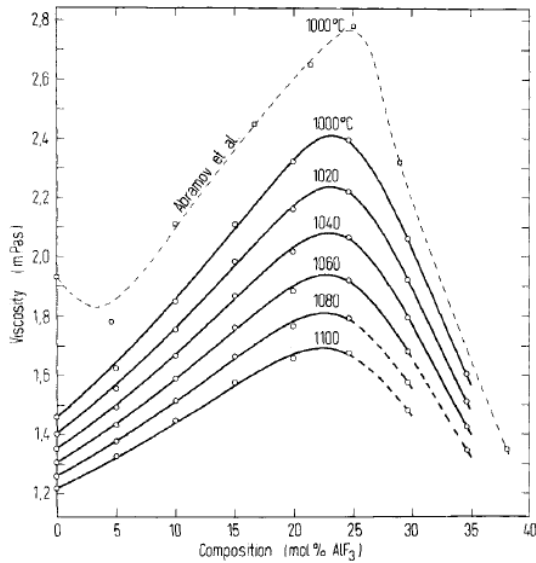
Το ιξώδες του NaF στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 1273-1373 K προσδιορίζεται ικανοποιητικά από την εξίσωση (Brockner W. et al. 1979):

$$\eta_{NaF} = 1.33 \exp\{26.47 \times 10^{-3} (1/T - 1/T(m))\} R \quad 1.42$$

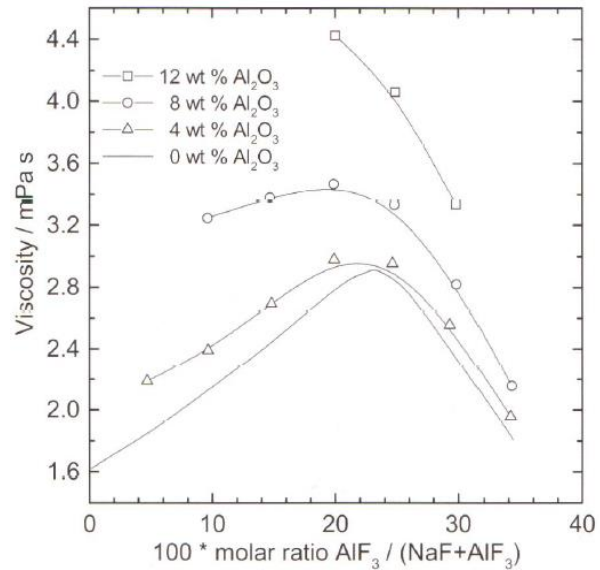
Το ιξώδες των συστημάτων Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - AlF<sub>3</sub> (Votana I. et al. 1973) και Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Toklep K. et al. 1979) και η επίδραση των διαφόρων προσθετικών (Brockner W. et al. 1979) παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.26** και **Εικόνα 1.27**.

Παρατηρείται ότι το ιξώδες του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε AlF<sub>3</sub> και παρουσιάζει ένα μέγιστο για περιεκτικότητα AlF<sub>3</sub> περίπου 25 mol%. Το μέγιστο αυτό μειώνεται με

την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε αλουμίνα πάνω από 10 % οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους. Σε περιεκτικότητες κάτω του 10% η αύξηση της συγκέντρωσης της αλουμίνας έχει μικρή επίδραση στη μεταβολή του ιξώδους.

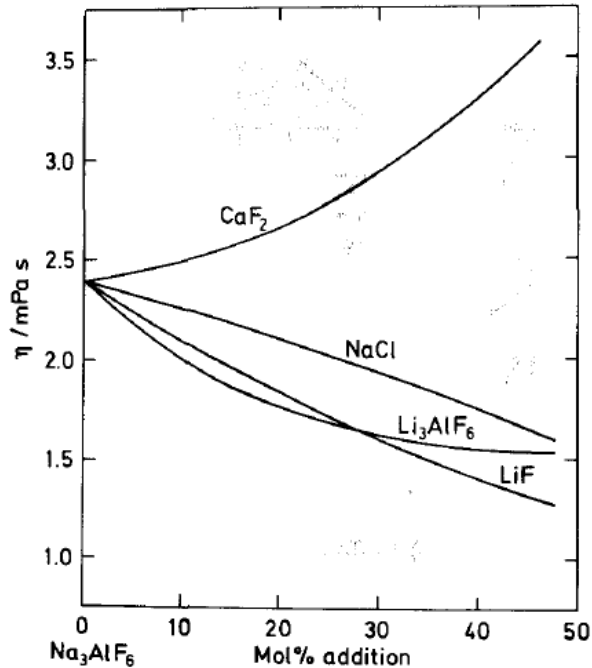


**Εικόνα 1.26** Μεταβολή του ιξώδους του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub>



**Εικόνα 1.27** Μεταβολή του ιξώδους του συστήματος Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 1000 °C

Στην **Εικόνα 1.28** παρουσιάζεται επίσης η επίδραση που έχει στο ιξώδες του κρυολίθου η προσθήκη CaF<sub>2</sub>, NaCl και LiF, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τους Votava I. και Matiasovskyy K. (1973). Παρατηρείται η μεγάλη αύξηση που προκαλεί η προσθήκη CaF<sub>2</sub> στο ιξώδες του κρυολίθου. Αντίθετα, η προσθήκη NaCl μειώνει το ιξώδες, ενώ η προσθήκη Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> και LiF προκαλεί μείωση μέχρι μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα.



Εικόνα 1.28 Επίδραση  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  και  $\text{LiF}$  στο ιξώδες του κρυολίθου στους  $1000^\circ\text{C}$

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους των διαφόρων ηλεκτρολυτικών τηγμάτων συναρτήσε της σύστασης και της θερμοκρασίας, έχει αναπτυχθεί η ακόλουθη εμπειρική εξίσωση, με την οποία προσδιορίζεται ικανοποιητικά το ιξώδες του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα. Η εξίσωση προσδιορίζει το ιξώδες με ακρίβεια της τάξης του 1-1.5 % και ισχύει για συγκεντρώσεις  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μέχρι 12 wt% και για θερμοκρασία μεταξύ  $950 - 1050^\circ\text{C}$ .

$$\eta = 11.557 - 0.009158 T - 0.001587 [\text{AlF}_3] + \{- 0.002049 + 0.1853 \times 10^{-5} (T - 1000)\} [\text{AlF}_3]^2 - 0.002168 [\text{Al}_2\text{O}_3] + \{ 0.005925 - 0.1938 \times 10^{-4} (T - 1000)\} [\text{Al}_2\text{O}_3]^2 \quad 1.43$$

### 1.7.5 Επίδραση προσθηκών στη διεπιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση,  $\gamma$ ,  $\text{mJ/m}^2$ , των διαφόρων συστατικών του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει διάφορες κρίσιμες παραμέτρους της λειτουργίας του κελιού. Ως διεπιφανειακή τάση, ορίζεται η διαφορά των επιφανειακών τάσεων του μεταλλικού αλουμινίου και του ηλεκτρολύτη ή αντίστοιχα του ηλεκτρολύτη και του άνθρακα των ανόδων. Η τελευταία επηρεάζει σημαντικά τη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στους πόρους του άνθρακα και στο διαχωρισμό των τεμαχιδίων άνθρακα από τον ηλεκτρολύτη. Στην καθοδική διεπιφάνεια, η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του αλουμινίου και του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την ταχύτητα διάλυσης του μετάλλου σε αυτόν, με αποτέλεσμα να έχει επίπτωση στην απόδοση ρεύματος. Η διαβροχή των ανόδων από τον ηλεκτρολύτη είναι συνάρτηση της διεπιφανειακής τάσης άνθρακα – ηλεκτρολύτη και είναι παράγοντας κεφαλαιώδους σημασίας, γιατί καθορίζει την έναρξη του ανοδικού φαινομένου.

Η διεπιφανειακή τάση μετάλλου - ηλεκτρολύτη προσδιορίζεται από τη διαφορά των επιφανειακών τους τάσεων, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\gamma(\text{EI}/\text{Al}) = \gamma(\text{EI}) - \gamma(\text{Al}) \quad 1.44$$

---

η οποία όμως δίνει προσεγγιστικές τιμές, ενώ για ακριβή αποτελέσματα επιβάλλεται η διεξαγωγή πειραμάτων.

Γενικά, προτιμάται η διεπιφανειακή τάση μεταξύ ηλεκτρολύτη και αλουμινίου να έχει υψηλή τιμή για να είναι δυνατός ο καλός διαχωρισμός των δυο φάσεων και να ελαττώνεται η μεταφορά μετάλλου στο λουτρό.

Η επιφανειακή τάση του αλουμινίου έχει προσδιοριστεί από τους Baimakov Y. και Vetyukov M.M. (1966) και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση, όπου η θερμοκρασία εκφράζεται σε °C:

$$\gamma_{Al} = 500 - 0.135 (T - 660) \text{ mJ/m}^2 \quad 1.45$$

Αντίστοιχα, η επιφανειακή τάση του κρυσταλλικού και του NaF προσδιορίστηκε από τους Bloom H. και Burrows B.W. (1963) και υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις όπου η θερμοκρασία εκφράζεται σε °C:

$$\gamma_{Na_3AlF_6} = 262 - 0.128 T \text{ mJ/m}^2 \quad 1.46$$

$$\gamma_{NaF} = 267.2 - 0.082 T \text{ mJ/m}^2 \quad 1.47$$

Επίσης, η επιφανειακή τάση του LiF και του NaCl προσδιορίστηκε από τους Janz G.J. et al (1969) και υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις, όπου η θερμοκρασία είναι μεταξύ 868-1260°C:

$$\gamma_{LiF} = 262 - 0.128 T \text{ mJ/m}^2 \quad 1.48$$

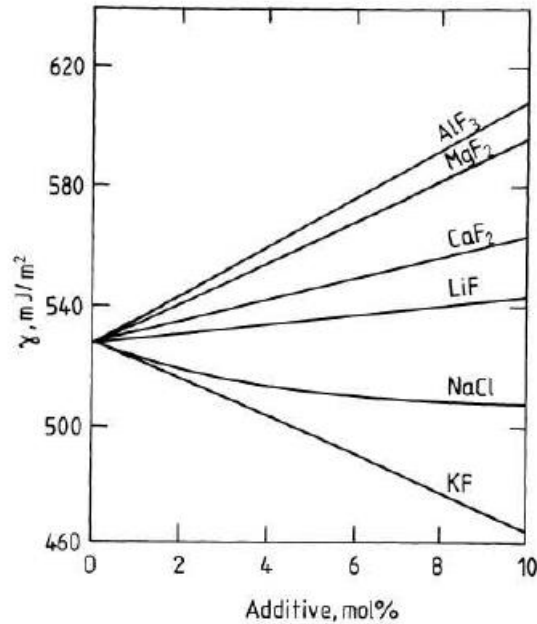
$$\gamma_{NaCl} = 267.2 - 0.082 T \text{ mJ/m}^2 \quad 1.49$$

Η επιφανειακή τάση του συστήματος NaF-AlF<sub>3</sub> έχει προσδιοριστεί από τον Zhinov V.G. (1936), ο οποίος και παρουσίασε την ακόλουθη εξίσωση υπολογισμού της σε θερμοκρασία 1000°C:

$$\gamma_{NaF-AlF_3} = 203 - 2.3 \text{ AlF}_3 (\text{mol}\%) \text{ mJ/m}^2 \quad 1.50$$

Η επίδραση διαφόρων προσθηκών στην επιφανειακή τάση του κρυσταλλικού και στη διεπιφανειακή τάση ηλεκτρολύτη/αλουμινίου, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.29** (Belyaev A.I. 1961).





**Εικόνα 1.29** Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του κρυσταλλικού με προσθήκη NaF, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> και NaCl στους 1000°C

### 1.7.6 Επίδραση προσθετικών στην ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μια βασική φυσικοχημική παράμετρος του ηλεκτρολύτη, τόσο από θεωρητική όσο και από τεχνολογική σκοπιά. Από θεωρητική σκοπιά γιατί ο συνδυασμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τους αντίστοιχους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων, βοηθά στον προσδιορισμό της κινητικότητας τους και, κατ' επέκταση, στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού μεταφοράς των διαφόρων ιόντων. Αντίστοιχα, τεχνικά είναι απαραίτητη για την ελαχιστοποίηση της ωμικής πτώσης τάσης στο λουτρό ώστε να βελτιωθεί η απόδοση ρεύματος και η ενεργειακή κατανάλωση της ηλεκτρόλυσης.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυσταλλικού έχει μετρηθεί στο παρελθόν από πολλούς ερευνητές (Grjotheim K. et al. 1982), οι οποίοι κατέληξαν στα ακόλουθα αποτελέσματα, τα οποία βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ τους:

$$\kappa = 2.8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ στους } 1000^{\circ}\text{C}$$

$$\kappa = 2.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ στους } 1040^{\circ}\text{C}$$

$$\kappa = 3.0 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ στους } 1080^{\circ}\text{C}$$

Οι Matiasovny K. et al (1972) και Janz G.J. et al. (1968) κατέληξαν στις ακόλουθες εξισώσεις υπολογισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας των LiF, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, NaCl και MgCl<sub>2</sub>.

$$\kappa_{\text{LiF}} = -2.487 + 17.22 \cdot 10^{-3} T - 5.547 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad 1.51$$

$$\kappa_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = -0.784 + 8.400 \cdot 10^{-3} T - 3.466 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad 1.52$$

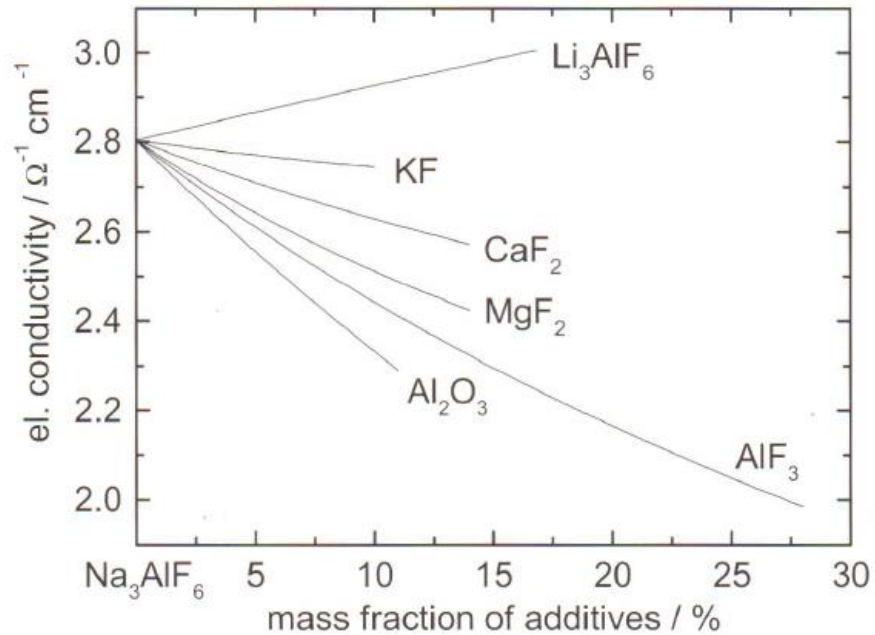
$$\kappa_{\text{NaCl}} = -2.497 + 8.043 \cdot 10^{-3} T - 2.222 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad 1.53$$

$$\kappa_{\text{MgCl}_2} = -0.604 + 1.352 \cdot 10^{-3} T - 0.291 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

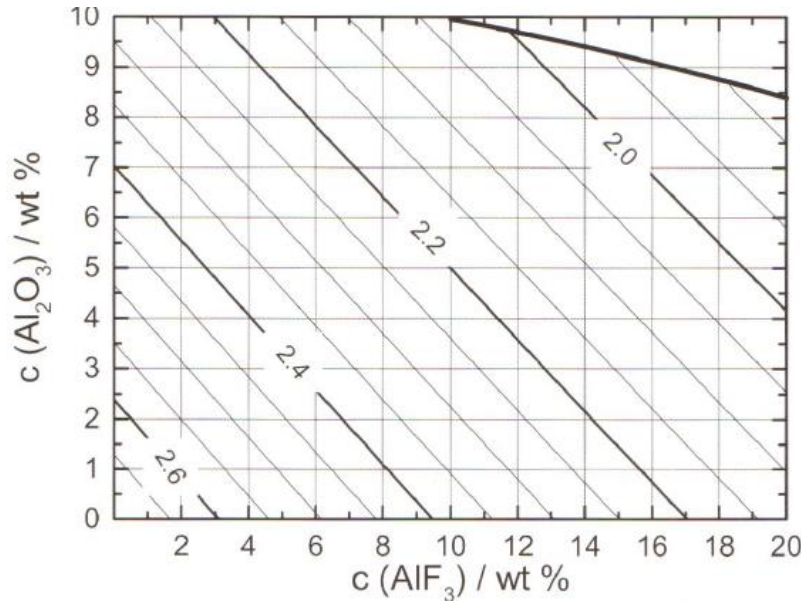
1.54

όπου  $T$  η θερμοκρασία σε Κ.

Η επίδραση διαφόρων προσθετικών στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυόλιθου (Hives J. et al. 1994), και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Hives J. et al. 1996), παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.30** και **Εικόνα 1.31**, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι με εξαίρεση του  $\text{LiF}$ , όλα τα άλλα προσθετικά μειώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MA}_x$ .



**Εικόνα 1.30** Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του κρυολίθου με προσθήκη  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  και  $\text{MgCl}_2$  στους  $1000^\circ\text{C}$  (Belyaev A.I. 1961, Matiasovsky K. et al 1972)



**Εικόνα 1.31** Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συστήματος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{MA}_x$  με προσθήκη  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  και  $\text{MgCl}_2$  στους  $1000^\circ\text{C}$  (Belyaev A.I. 1961, Matiasovky K. et al 1972)

Οι σημαντικότερες εξισώσεις υπολογισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης συναρτήσει της σύστασης του και της θερμοκρασίας είναι οι ακόλουθες:

Choudhary G. (1973):

$$\ln \kappa_{bath} = 2.0156 + 0.4349 WR_{bath} - 0.0050 C_{\text{CaF}_2 bath} - 0.0207 C_{\text{Al}_2\text{O}_3 bath} + 0.0178 C_{\text{LiF bath}} + 0.0178 C_{\text{Li}_3\text{AlF}_6 bath} - 0.0166 C_{\text{MgF}_2 bath} - \frac{2068.4}{T_K} \quad 1.55$$

Wang X. (1993):

$$\ln \kappa_{bath} = 1.9105 + 0.1620 CR - 3.955 \cdot 10^{-3} C_{\text{CaF}_2 bath} - 1.738 \cdot 10^{-2} C_{\text{Al}_2\text{O}_3 bath} + 2.155 \cdot 10^{-2} C_{\text{LiF bath}} - 9.227 \cdot 10^{-3} C_{\text{MgF}_2 bath} - \frac{1.7457 \cdot 10^3}{T_K} \quad 1.56$$

Híveš J. (1994):

$$\ln \kappa_{bath} = 1.977 - 0.0131 C_{x\text{SAlF}_3 bath} - 0.0060 C_{\text{CaF}_2 bath} - 0.020 C_{\text{Al}_2\text{O}_3 bath} + 0.0121 C_{\text{LiF bath}} - 0.0106 C_{\text{MgF}_2 bath} - 0.0019 C_{\text{KF bath}} - \frac{1204.3}{T_K} \quad 1.57$$

Στη περίπτωση των βιομηχανικών λουτρών για τον σωστό υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η διαρκής αλλαγή της θερμοκρασίας και της σύστασης του ηλεκτρολύτη. Αυτή μπορεί να αλλάξει κατά τη διάρκεια ενός κύκλου τροφοδοσίας αλουμίνας κατά 15 έως 20 %. Εκτός από αυτό το γεγονός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του βιομηχανικού ηλεκτρολύτη διαφέρει από αυτή του καθαρού μίγματος κυρίως λόγω των διαφόρων ακαθαρσιών που υπάρχουν στο λουτρό και αυτές συνήθως είναι τεμαχίδια άνθρακα και μεταλλικού αλουμινίου. Τα τεμαχίδια άνθρακα που βρίσκονται εν αιωρήσει στον ηλεκτρολύτη μειώνουν την αγωγιμότητα του τήγματος και δρουν σαν μονωτές. Η παρουσία τους στο ηλεκτρολύτη είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της ανόδου και της φθοράς της καθόδου από το λουτρό. Όσο μικρότερα είναι τα τεμαχίδια του άνθρακα τόσο πιο μεγάλο είναι το

---

χρονικό διάστημα που βρίσκονται στο λουτρό αυξάνοντας έτσι το χρονικό διάστημα που είναι μειωμένη η αγωγιμότητα.

Για να περάσει το ρεύμα διαμέσου των τεμαχιδίων αυτών πρέπει να αναπτυχθεί μια διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια τήγματος-άνθρακα. Η διαφορά αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από την οποιαδήποτε ωμική πτώση τάσης που δημιουργείται από το πέρασμα του ρεύματος μέσα από τον ηλεκτρολύτη, με άμεση συνέπεια τη μείωση της αγωγιμότητας.

Εκτός από τα τεμαχίδια άνθρακα, ο βιομηχανικός ηλεκτρολύτης περιέχει και αδιάλυτη αλουμίνα, ειδικά αμέσως μετά την τροφοδοσία του κελιού, και σε μικρότερο βαθμό καρβίδια του αλουμινίου. Αυτά προκαλούν μια μεγαλύτερη μείωση της αγωγιμότητας του λουτρού με παρόμοιο μηχανισμό με τον προηγούμενο. Επιπλέον, η συγκέντρωση ακαθαρσιών όπως οξειδία και φθορίδια, μπορεί να φτάσει σε σημαντικές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και επομένως να επηρεάσουν αρνητικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Επίσης, επειδή κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ο ηλεκτρολύτης είναι σε διαρκή επαφή με το μεταλλικό αλουμίνιο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος του μετάλλου να διαλύεται στον ηλεκτρολύτη με μορφή σταγονιδίων. Η παρουσία των μεταλλικών σταγονιδίων αυξάνει την αγωγιμότητα του λουτρού.

### 1.7.7 Βιομηχανικά λουτρά και επίδραση προσθηκών σε αυτά

Λόγω των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν τα διάφορα προσθετικά δεν είναι εφικτή η σύνθεση ενός ιδανικού ηλεκτρολύτη. Η κατάλληλη σύσταση του ηλεκτρολύτη καθορίζεται από το σχεδιασμό του κάθε ηλεκτρολυτικού κελιού και των συνθηκών λειτουργίας του. Η σύσταση του ηλεκτρολύτη σε βιομηχανική κλίμακα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις, οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από την παράδοση του εργοστασίου και τη νοοτροπία των μηχανικών που ασχολούνται με τη λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών. Οι αλλαγές στη σύσταση των βιομηχανικών ηλεκτρολυτών είναι σχετικά αργές. Η γενική όμως τάση είναι η χρησιμοποίηση λουτρών με αναλογίες και προσθήκες που να επιτρέπουν τη λειτουργία του σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος.

Γενικά, διακρίνονται τρεις ομάδες βιομηχανικών ηλεκτρολυτών:

1. Παραδοσιακούς ή κλασσικούς ηλεκτρολύτες με 3-7 % περίσσεια  $\text{AlF}_3$
2. Τροποποιημένους ηλεκτρολύτες με 2-4 %  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{LiF}$  και  $\text{MgF}_2$
3. Χαμηλής αναλογίας ηλεκτρολύτες με 8-14 %  $\text{AlF}_3$ .

Οι τυπικές συστάσεις τους φαίνονται στον **Πίνακας 1.3**.

**Πίνακας 1.3** Ιδιότητες και συνθήκες λειτουργίας διαφόρων τύπων βιομηχανικών κελιών ηλεκτρόλυσης

Ιδιότητα	Μονάδες	Λουτρό Ηλεκτρόλυσης		
		Τυπικό	Τροποποιημένο	Χαμηλής Αναλογίας
<b>WR</b>				
Τυπική	%	1.38	1.40	1.15
Περιοχή	%	1.4 - 1.35	1.45 - 1.30	1.25 - 1.05
<b>CaF<sub>2</sub></b>				
Τυπική	%	6.0	5.0	5.0
Περιοχή	%	5.0 - 8.0	4.0 - 6.0	4.0 - 8.0
<b>LiF</b>				
Τυπική	%	0	2.5	
Περιοχή	%	0.0 - 2.0	0.0 - 4.0	
<b>MgF<sub>2</sub></b>				
Τυπική	%	0	3.0	
Περιοχή	%	0.0 - 2.0	0.0 - 4.0	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				
Τυπική	%	3.5	3.0	3.0
Περιοχή	%	1.5 - 7.0	1.5 - 6.0	1.5 - 4.0
Μέγιστη	%	8.0	7.0	6.0
<b>Θερμοκρασία</b>				
Τυπική	°C	970	960	940
Περιοχή	°C	965 - 975	950 - 965	935 - 945
Ελάχιστη	°C	955	926	935

#### 1.7.7.1 Κλασσικά λουτρά

Κατά τη διάρκεια των ετών παρατηρήθηκε μια σταθερή αλλά σημαντική ελάττωση στην αναλογία των προσθετικών και κατά συνέπεια στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Ο τύπος αυτών των ηλεκτρολυτών βασίζεται στην ευνοϊκή επίδραση που έχει το AlF<sub>3</sub> και το CaF<sub>2</sub> στη μείωση της θερμοκρασίας liquidus του ηλεκτρολύτη και στη διαλυτότητα του μετάλλου σε αυτόν. Η ανεπιθύμητη αύξηση της πυκνότητας του ηλεκτρολύτη με την προσθήκη του CaF<sub>2</sub> αντισταθμίζεται από τη μείωση της πυκνότητας που επιφέρει το AlF<sub>3</sub> σε αυτόν. Τα όρια των προσθηκών τελικά καθορίζονται από την επίδραση τους στη διαλυτότητα της αλουμίνας και την αύξηση της πίεσης των ατμών. Αυτή η σύσταση ηλεκτρολύτη εφαρμόζεται σε λεκάνες παλαιού τύπου, στις οποίες δεν γίνεται συχνή τροφοδοσία αλουμίνας, ενώ παράλληλα μπορούν να λειτουργήσουν με μεγάλες συγκεντρώσεις αλουμίνας.

Συγκεκριμένα τα προσθετικά έχουν τις ακόλουθες επιδράσεις:

##### Για κάθε 1 % αύξηση του CaF<sub>2</sub>:

- Μειώνεται η θερμοκρασία στερεοποίησης κατά 3°C.
- Αυξάνεται η αντίσταση του λουτρού κατά 0.4%.
- Ελαττώνεται η διαλυτότητα της αλουμίνας κατά 0.25%.
- Αυξάνεται η πυκνότητα κατά 0.3%.

**Μειώνοντας κατά 0.02 την αναλογία βαρών (WR = NaF/AlF<sub>3</sub>) στο λουτρό:**

- 
- Αυξάνεται η περισσεια του  $\text{AlF}_3$  κατά 0.6-0.8 %.
  - Μειώνεται η θερμοκρασία στερεοποίησης κατά 2°C.
  - Αυξάνεται η ωμική αντίσταση του λουτρού κατά 0.4 %.
  - Ελαττώνεται η διαλυτότητα της αλουμίνας κατά 0.25%.
  - Μειώνεται η πυκνότητα κατά 0.14 %.

#### 1.7.7.2 Τροποποιημένα λουτρά

Οι πιο συνηθισμένες νεότερες προσθήκες στους βιομηχανικούς ηλεκτρολύτες είναι το φθοριούχο λίθιο και φθοριούχο μαγνήσιο. Το φθοριούχο λίθιο έχει το βασικό πλεονέκτημα ότι, εκτός από τη μείωση της διαλυτότητας του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη και του σημείου τήξης του ηλεκτρολύτη, αυξάνει και την ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Με βάση αυτή την παρατήρηση καθιερώθηκαν στη βιομηχανία δυο βασικές τεχνικές για την αύξηση της απόδοσης του ρεύματος, η αύξηση της πολικής απόστασης ή η αύξηση της τάσης του κελιού ή και συνδυασμός των δύο. Σε κελιά παλαιάς τεχνολογίας εφαρμόστηκε ως εναλλακτική λύση η χρησιμοποίηση μεγάλης περισσειας  $\text{AlF}_3$ .

Με την προσθήκη ίσων ποσοτήτων φθοριούχου λιθίου και φθοριούχου μαγνησίου εμφανίζονται τα κάτωθι αποτελέσματα:

- Επιπρόσθετη μείωση του σημείου τήξης.
- Επιπρόσθετη μείωση της πίεσης των ατμών.
- Επιπρόσθετη μείωση της διαλυτότητας του μετάλλου.
- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.
- Μείωση του ιξώδους του ηλεκτρολύτη.

Η ταυτόχρονη χρήση του  $\text{LiF}$  μαζί με το  $\text{MgF}_2$  έχει πραγματοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα, αλλά το  $\text{MgF}_2$  θεωρείται ως εναλλακτικό προσθετικό του  $\text{CaF}_2$  παρά του  $\text{LiF}$ . Η αντικατάσταση του  $\text{MgF}_2$  από το  $\text{CaF}_2$  είναι συνήθως προτιμότερη, λόγω της μεγαλύτερης μείωσης του σημείου τήξης που προκαλεί το τελευταίο στον ηλεκτρολύτη. Η προσθήκη  $\text{LiF}$  επιτρέπει περαιτέρω αλλαγές στις συνθήκες λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών κελιών, ενώ μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης ρεύματος των παλαιότερων λεκανών. Το  $\text{LiF}$  μπορεί να υποκαταστήσει μέρος του  $\text{AlF}_3$  λόγω της μεγάλης μείωσης της διαλυτότητας του μετάλλου που επιτυγχάνεται με τη προσθήκη του  $\text{LiF}$ .

#### 1.7.7.3 Λουτρά χαμηλής αναλογίας

Ένα βασικό μειονέκτημα των λουτρών χαμηλής αναλογίας είναι η μείωση της συγκέντρωσης της αλουμίνας στον ηλεκτρολύτη. Η χρησιμοποίηση αυτού του είδους του ηλεκτρολύτη καθιστά απαραίτητη την τροφοδοσία της αλουμίνας σε μικρές ποσότητες, ώστε να μην υπάρχουν έντονες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τη σημειακή τροφοδοσία. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτών λουτρών είναι:

- ελάττωση της καθοδικής πόλωσης,
- ελάττωση της διαλυτότητας του αλουμινίου,
- ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας.

Οι διακυμάνσεις στη σύσταση είναι περιορισμένες. Σε βιομηχανική κλίμακα, η μείωση του κρυολιθικού λόγου  $WR$  κατά 0.02 μειώνει το σημείο τήξης κατά 4 °C και τη διαλυτότητα της αλουμίνας κατά 0.25 % κατά βάρος.

### 1.7.8 Επίδραση των ακαθαρσιών

Εκτός από τα συνηθισμένα προσθετικά ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ) και άλλα υποκατάστατα ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ) που είτε υπάρχουν στον ηλεκτρολύτη είτε προστίθενται για να βελτιώσουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες, υπάρχουν και κάποια άλλα στοιχεία που χαρακτηρίζονται ως ακαθαρσίες. Αυτά τα στοιχεία που εισάγονται στο λουτρό μπορεί να προέρχονται είτε από την αλουμίνα είτε από άλλες προσθήκες στο λουτρό. Οι ακαθαρσίες αυτές είναι κυρίως οξείδια, φωσφίδια και σουλφίδια. Επίσης, στη βιομηχανική αλουμίνα υπάρχουν και μικρές ποσότητες άλλων χημικών στοιχείων για ορισμένα από τα οποία υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί στην περιεκτικότητά τους στο λουτρό.

Όλες οι ακαθαρσίες είναι επιβλαβείς στην πορεία της ηλεκτρόλυσης. Μπορούν να αποκτήσουν ενεργό ρόλο στην ηλεκτροχημική διαδικασία και ανάλογα με το χαρακτήρα τους μπορούν να την επηρεάσουν με τους ακόλουθους τρόπους:

- Μπορούν να αντιδράσουν με κάποιο συστατικό του λουτρού σχηματίζοντας κάποια επιβλαβή χημική ένωση.
- Μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με τον άνθρακα της ανόδου, το λουτρό ή τους καθοδικούς αγωγούς.
- Αν έχουν χαμηλότερο δυναμικό διάσπασης από αυτό της αλουμίνας, αποτίθενται στην κάθοδο μαζί με το αλουμίνιο, μολύνοντας το.

#### 1.7.8.1 Άνθρακας – φωσφόρος

Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού, τα τεμαχίδια άνθρακα διαβρέχονται από τον ηλεκτρολύτη, μεταφέρονται από τα ανοδικά αέρια στην επιφάνεια του τήγματος και σχηματίζουν ένα στρώμα αφρού άνθρακα τη λεγόμενη 'άνθρακιά' στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Η περιεκτικότητα του λουτρού σε άνθρακα είναι γενικά μικρότερη από 1%. Το τελικό αποτέλεσμα της παρουσίας του άνθρακα στο λουτρό είναι η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του λουτρού. Η εμφάνιση των τεμαχιδίων του άνθρακα στο λουτρό μάλλον οφείλεται στη διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών συστατικών της ανόδου (πίσσας και κωκ πετρελαίου), που επηρεάζει τις μηχανικές της ιδιότητες και την αντίδραση οξείδωσης. Ο έλεγχος της ποιότητας των ανόδων, όταν αυτές αφαιρεθούν από το κελί, είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για την εξαγωγή κατάλληλων συμπερασμάτων. Η συστηματική παρακολούθηση της περιεκτικότητας του λουτρού σε άνθρακα δίνει μια αξιολογή πληροφορία (ιδιαίτερα στην περίπτωση δειγματοληψίας, μιας και ο άνθρακας δεν είναι ομοιόμορφα διανεμημένος μέσα στο λουτρό) όσον αφορά το βάρος της 'άνθρακιάς' που πρέπει να εξαγεται από το λουτρό.

Ο φώσφορος είναι η πιο διαδεδομένη από τις συνήθεις ακαθαρσίες και του οποίου ο ρόλος είναι λιγότερο κατανοητός. Η περιεκτικότητα του φωσφόρου στο λουτρό είναι της τάξης των 25-35 ppm στη περίπτωση των "καλών λεκανών" και των 100 ppm στη περίπτωση των "επιμολυσμένων". Η πηγή του φωσφόρου είναι διπλή, η αλουμίνα και τα υλικά συγκόλλησης - χύτευσης των ανόδων.

Η επιβλαβής παρουσία των τεμαχιδίων του άνθρακα στο λουτρό και η πιθανή συνέργεια αυτών με τον φώσφορο, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη.

#### 1.7.8.2 Ασβέστιο

Εισέρχεται σχεδόν με όλες τις πρώτες ύλες, αλλά κυρίως με την αλουμίνα, και βρίσκεται στο λουτρό με τη μορφή του  $\text{CaF}_2$ . Το ασβέστιο δεν ηλεκτρολύεται και δε φεύγει από τη λεκάνη παρά μόνο μηχανικά, όταν αφαιρείται από το λουτρό η 'άνθρακιά' ή λόγω της τάσης ατμών, με εξάτμιση, με τα αέρια που εξέρχονται από τη λεκάνη ηλεκτρόλυσης.



### 1.7.8.3 Σίδηρος

Ένα ποσοστό του περιεχόμενου σιδήρου στο λουτρό ηλεκτρολύεται και εμφανίζεται στο μέταλλο ή απομακρύνεται με τα αέρια με τη μορφή φθοριδίων ή καρβονιλίων τα οποία ανακυκλώνονται στη λεκάνη.

### 1.7.8.4 Φθοριούχο νάτριο

Λόγω της ύπαρξης του ως βασικό συστατικό του κρυσταλλικού είναι φανερό ότι υπάρχει μια συγκέντρωση ισορροπίας για το NaF στον ηλεκτρολύτη. Η αύξηση του NaF μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της τάσης του και συναπόθεση στην κάθοδο. Το NaF ικανοποιεί τα κριτήρια που αφορούν την πυκνότητα και την πτητικότητα.

### 1.7.8.5 Φθοριούχο αργίλιο

Είναι η μόνη τρισθενή ένωση φθορίου. Βρίσκεται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκου και κατά τη διάλυση του αντιδρά με τα ελεύθερα φθορίδια σχηματίζοντας ανιονικά σύμπλοκα. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του  $AlF_3$  είναι η μετατόπιση της ισορροπίας των φθοροαργιλίωντων, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του τήγματος σε όξινο. Η αντίδραση της διάλυσης μειώνει επίσης τη συγκέντρωση των φθοριόντων. Γενικά, οποιαδήποτε προσθήκη  $AlF_3$  μεταβάλλει το λόγο του NaF προς το  $AlF_3$ . Στη βιομηχανία γίνεται χρήση τριών συστημάτων για την έκφραση της σχέσης NaF με το  $AlF_3$  τα οποία είναι:

- περίσσεια  $AlF_3$  (%)
- κρυσταλλικός λόγος CR (μοριακός λόγος NaF /  $AlF_3$ )
- κρυσταλλικός λόγος βαρών WR (λόγος των βαρών NaF /  $AlF_3$ )

Η αναλογία των δυο κρυσταλλικών λόγων είναι  $CR = 3$  τότε  $WR = 1.5$ , δηλαδή 2:1.

Το πλεονέκτημα της προσθήκης  $AlF_3$  συνίσταται στο ότι μειώνει την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη όπως και την τάση της συναπόθεσης, ενώ το μειονέκτημα είναι ότι αυξάνει την τάση ατμών και μειώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επηρεάζει τη θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού όταν προστίθεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ μπορεί επίσης να ελαττώσει την πόλωση στην κάθοδο.

### 1.7.8.6 Φθοριούχο ασβέστιο

Είναι η πιο συνηθισμένη προσθήκη στη βιομηχανία. Πληροί σχεδόν όλες τις προϋποθέσεις ενός καλού προσθετικού, παρουσιάζει όμως το μειονέκτημα της αύξησης της πυκνότητας του ηλεκτρολύτη, γεγονός που επιβάλλει την προσθήκη του σε περιορισμένο ποσοστό. Μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικό συστατικό του ηλεκτρολύτη, καθώς εισάγεται σε αυτόν ως ακαθαρσία που περιέχεται στην τροφοδοτούμενη αλουμίνα. Η περιεκτικότητά του στον ηλεκτρολύτη ανέρχεται σε 3-7 %, ανάλογα με τον τύπο και την ποιότητα της τροφοδοτούμενης αλουμίνας. Αυτό οδηγεί στην εγκαθίδρυση μιας σταθερής κατάστασης φυσικής ισορροπίας της συγκέντρωσης του στη λεκάνη ηλεκτρόλυσης, ενώ παράλληλα το κόστος της προσθήκης του παραμένει χαμηλό. Η συγκέντρωση του στη λεκάνη παραμένει σταθερή, γιατί εξισορροπείται η εισαγωγή του με την αλουμίνα στη λεκάνη από την απώλεια του ασβεστίου στο μέταλλο και στα αέρια της ανόδου. Σε μερικές περιπτώσεις γίνεται και προσθήκη επιπλέον  $CaF_2$ .

### 1.7.8.7 Φθοριούχο λίθιο

Το  $LiF$  ικανοποιεί όλα τα φυσικοχημικά κριτήρια που έχουν αναφερθεί. Η προσθήκη  $LiF$  έχει τη μεγαλύτερη σημασία από όλες τις άλλες προσθήκες όσον αναφορά τη θετική του επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, με δεδομένο τη χαμηλή πυκνότητα και την καλή ηλεκτρική



---

αγωγιμότητα που έχει. Είναι ένα σταθερό στοιχείο και γι' αυτό η συναπόθεση του είναι περιορισμένη. Προστίθεται στη λεκάνη στη μορφή του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , το οποίο αντιδρά με το  $\text{AlF}_3$  του ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας  $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CO}_2$ . Η κατανάλωση του στο κελί είναι της τάξης των 2-3 kg/t παραγομένου αλουμινίου. Η περιεκτικότητα του είναι στο επίπεδο του 1.5 - 3 %. Η βασική απώλεια του λιθίου είναι με τα αέρια της ανόδου και στους καθοδικούς αγωγούς. Μικρές ποσότητες μεταλλικού λιθίου σχηματίζονται στην κάθοδο και έχουν επίδραση στην ποιότητα του παραγόμενου μετάλλου. Δομικά, είναι αποδεκτή η παρουσία των ιόντων λιθίου στον ηλεκτρολύτη, τα οποία αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του και τη μεταφορά του ρεύματος.

Στη βιομηχανική πρακτική η περιεκτικότητα του στο λουτρό πρέπει να είναι μικρότερη από 5%, εκτός αν είναι επιθυμητή η παρουσία του στο μέταλλο. Το βασικό πλεονέκτημα του είναι η ταπείνωση του σημείου τήξης του λουτρού, καθώς η λειτουργία της λεκάνης σε χαμηλή θερμοκρασία έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη κατανάλωση ενέργειας.

#### 1.7.8.8 Φθοριούχο μαγνήσιο

Το  $\text{MgF}_2$  προστίθεται στον ηλεκτρολύτη σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές όταν το κρυσταλλικό λουτρό περιέχει λίθιο. Προστίθεται σαν  $\text{MgO}$  και έχει μια κατανάλωση της τάξης του 1 kg/t παραγομένου αλουμινίου. Η περιεκτικότητα του στο λουτρό είναι 2-4 %.

#### 1.7.8.9 Χλωριούχο νάτριο

Είναι το μόνο χλωρίδιο το οποίο είναι σημαντικό για την ηλεκτρόλυση. Είναι αρκετά σταθερό και δε συμμετέχει σε ιδιαίτερες αντιδράσεις με τα υπόλοιπα συστατικά του λουτρού. Η παρουσία του στον ηλεκτρολύτη είναι ευεργετική γιατί επηρεάζει θετικά την πυκνότητα, το σημείο τήξης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού. Υπάρχει όμως το ενδεχόμενο να αυξάνει έντονα τη σκληρότητα του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη. Η υδρόλυση είναι το βασικό πρόβλημα στην περίπτωση της προσθήκης του. Η υγρασία της αλουμίνης δημιουργεί  $\text{HCl}$  που, αντίθετα με το  $\text{HF}$ , διαβρώνει την υπερδομή της λεκάνης. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος περιορισμού αυτής, της κατά τα άλλα μικρού κόστους, προσθήκης.

## 1.8 Η αλουμίνα

Η ποιότητα της αλουμίνης που προστίθεται στο λουτρό παίζει μεγάλο ρόλο στην ομαλή λειτουργία του κελιού ηλεκτρόλυσης και στην ενεργειακή του απόδοση. Οι τύποι της αλουμίνης που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία είναι δύο (**Πίνακας 1.4**).

Η αμμώδης αλουμίνα (sandy) η οποία, όπως υποδηλώνει το όνομα της, είναι μια κοκκώδης αλουμίνα που μπορεί να μεταφερθεί εύκολα με μεταφορική ταινία. Έχει προέλθει από ηπιότερη πύρωση της ένυδρης αλουμίνης και αποτελείται από πιο χονδρόκοκκα τεμαχίδια τα οποία έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Έχει χαμηλό ποσοστό σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  και μικρό ποσοστό ψιλομερών τεμαχιδίων – 42  $\mu\text{m}$ .

Η ψιλομερής αλουμίνα (floury) είναι μια δύσκολα μεταφερόμενη αλουμίνα, η οποία έχει πυρωθεί σε υψηλή θερμοκρασία και αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Έχει μεγαλύτερο ποσοστό ψιλομερών και μικρή ειδική επιφάνεια.

**Πίνακας 1.4** Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες των τύπων αλουμίνας που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία

Ιδιότητα	Μονάδες	Τύπος Αλουμίνας	
		Sandy	Floury
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	%	5 - 25	75-90
BET	$\text{m}^2/\text{g}$	30-80	<5
Γωνία Πρανούς	( $^\circ$ )	30-34	>40
Υγρασία	%	0.8-3	0.2
PSD	$\mu\text{m}$	4 - 20	20-50
Πυκνότητα	$\text{g}/\text{cm}^3$	0.9-1.1	0.8-1.1

### 1.8.1 Ποιότητα της αλουμίνας

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την ποιότητα της αλουμίνας που θα οδηγηθεί στην ηλεκτρόλυση αφορούν:

- (i) Τη χημική καθαρότητα της, η οποία αφορά την περιεκτικότητα της σε οξειδία μετάλλων, και είναι σημαντική για την απόδοση του κελιού και την καθαρότητα του παραγόμενου μετάλλου. Η πιο σημαντική ακαθαρσία που περιέχει είναι το  $\text{Na}_2\text{O}$ , το οποίο βρίσκεται σε περιεκτικότητα 0.5 - 0.6 wt%. Αυτό αντιδρά με το προστιθέμενο  $\text{AlF}_3$  και σχηματίζει κρυσταλλίνο αυξάνοντας έτσι την κατανάλωσή του. Το  $\text{CaO}$  που περιέχει, όπως έχει ήδη αναφερθεί, δρα ευεργετικά γιατί σχηματίζει  $\text{CaF}_2$  μέσα στο λουτρό. Άλλα ανεπιθύμητα συστατικά που μεταφέρει η αλουμίνα είναι οξείδια του πυριτίου, του τιτανίου και του σιδήρου τα οποία μαζί με τα οξείδια του φωσφόρου και του βαναδίου έχουν αρνητική επίδραση στην απόδοση ρεύματος του κελιού.
- (ii) Την περιεκτικότητα σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , η οποία συνδέεται με το σχηματισμό κρούστας στο κελί ηλεκτρόλυσης, τη σκληρότητα, την πυκνότητα και τη θερμική αγωγιμότητα της κρούστας. Επιθυμητές είναι περιεκτικότητες μικρότερες του 30% για το σχηματισμό μιας σταθερής κρούστας με κατάλληλη αντοχή, ενώ περιεκτικότητες μεταξύ 8 και 15% είναι προτιμητέες για να σχηματιστεί η καλύτερης δυνατής ποιότητας κρούστα.
- (iii) Τη γωνία πρανούς, η οποία ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζει ένας κωνικός σωρός αλουμίνας με το οριζόντιο επίπεδο. Η φυσική σημασία της γωνίας πρανούς δηλώνει πόσο δύσκολα ή εύκολα ένας κόκκος αλουμίνας μπορεί να ολισθήσει πάνω από έναν άλλο. Αυτή η ιδιότητα δεν είναι τόσο σημαντική για κελιά με σημειακή τροφοδοσία, αλλά παραμένει σημαντική για κελιά πλευρικής τροφοδοσίας.
- (iv) Την ειδική επιφάνεια, BET, που κυμαίνεται από 5  $\text{m}^2/\text{g}$  για την floury αλουμίνα μέχρι έως 80 -100  $\text{m}^2/\text{g}$  για την sandy αλουμίνα. Ο βαθμός ανάπτυξης του πορώδους εξαρτάται από τον τρόπο διεξαγωγής της πύρωσης, όσο και από την τελική θερμοκρασία. Η ειδική επιφάνεια παίζει εξέχοντα ρόλο στην ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό. Επίσης, η ικανότητα της αλουμίνας να προσροφά τους αέριους ρύπους που εκπέμπονται από το κελί ηλεκτρόλυσης είναι συνάρτηση της ειδικής της επιφάνειας.
- (v) Την πυκνότητα της αλουμίνας, που χαρακτηρίζεται από δύο μεγέθη: την πραγματική πυκνότητα που προσδιορίζεται με πλήρωση των κενών που υπάρχουν μεταξύ των κόκκων με υγρά και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 3.45-3.60  $\text{g}/\text{cm}^3$  και τη φαινόμενη πυκνότητα, που προσδιορίζεται

γεμίζοντας απλά έναν ογκομετρικό κύλινδρο με αλουμίνα και μετρώντας το βάρος και τον όγκο της. Η φαινόμενη πυκνότητα της αλουμίνας κυμαίνεται μεταξύ 0.90 – 1.15 g/cm<sup>3</sup>. Η φαινόμενη πυκνότητα είναι σημαντική ιδιότητα γιατί η μεταβολή της οδηγεί σε προσθήκη λάθος ποσότητας αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η συγκέντρωση της αλουμίνας σε αυτό και επομένως, να μην είναι σταθερή η λειτουργία του κελιού ηλεκτρόλυσης.

- (vi) Την απώλεια πύρωσης, που είναι η απώλεια μάζας που παρατηρείται όταν πυρωθεί η αλουμίνα μέχρι τη θερμοκρασία των 1200°C. Συνήθως, οι προδιαγραφές που τίθενται για την απώλεια πύρωσης αφορούν το θερμοκρασιακό διάστημα από 300 έως 1000°C, και είναι 0.5% - 0.9%. Η απώλεια πύρωσης είναι πολύ σημαντική παράμετρος γιατί συνδέεται έμμεσα με το ποσοστό α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, την ειδική επιφάνεια και τη φαινόμενη πυκνότητα.
- (vii) Την κοκκομετρική κατανομή των τεμαχιδίων της αλουμίνας, που περιλαμβάνει συνήθως μεγέθη που βρίσκονται στο διάστημα μεταξύ 20 και 150 μm. Οι προδιαγραφές που τίθενται τείνουν να περιορίσουν το ποσοστό των χονδρότερων τεμαχιδίων, επειδή η παρουσία τους μειώνει την ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό. Το υπερβολικό ποσοστό των ψιλομερών δημιουργεί επίσης πρόβλημα λόγω της δημιουργίας σκόνης και δυσκολίας στη μεταφορά. Οι συνήθεις προδιαγραφές που τίθενται αφορούν τρία μεγέθη, το χονδρόκοκκο +100 μm που πρέπει να είναι μικρότερο από 15%, το λεπτό -45 μm που πρέπει να είναι μικρότερο από 20%.

### 1.8.2 Διαλυτότητα της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό

Η διαλυτότητα της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό εξαρτάται από τη σύσταση και τη θερμοκρασία του λουτρού. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο δεν σχετίζονται με τη διαλυτότητα της αλουμίνας στην ισορροπία, αλλά επηρεάζουν την ταχύτητα διάλυσης της στο κρυσταλλικό λουτρό. Η χρησιμοποίηση όλο και πιο όξινων κρυσταλλικών τηγμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη λειτουργία ηλεκτρολυτικών κελιών με λουτρά που έχουν χαμηλότερη διαλυτότητα σε αλουμίνα και αυστηρές προδιαγραφές τροφοδοσίας του κελιού με αλουμίνα. Η διαλυτότητα της αλουμίνας στην ισορροπία σε διαφορετικής σύστασης κρυσταλλικά λουτρά υπολογίζεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων.

Όπως έχει αναφερθεί στο αντίστοιχο κεφάλαιο, έχουν αναπτυχθεί διάφορα εμπειρικά μοντέλα για τον υπολογισμό της διαλυτότητας της αλουμίνας στα κρυσταλλικά λουτρά. Ένα από τα απλούστερα και με ικανοποιητικό βαθμό ακρίβειας είναι αυτό που έχει προταθεί από τον Dewing 1989:

$$[Al_2O_3]_{sat} = 10.5 - 0.065 (T - 960) - 0.18 [\text{excess AlF}_3] - 0.4 [CaF_2] + 0.34 [MgF_2] + 0.3 [LiF] \quad 1.58$$

όπου η θερμοκρασία εκφράζεται σε °C και οι συγκεντρώσεις σε wt%.

### 1.8.3 Ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό

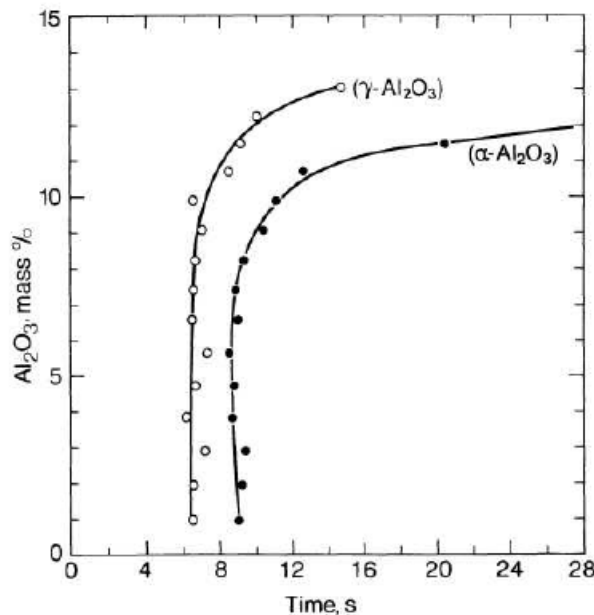
Η ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό είναι ιδιαίτερα σημαντική, γιατί αν δεν υπάρχει επαρκής διάλυση της αλουμίνας μπορεί να προκύψουν σοβαρά προβλήματα στη λειτουργία του κελιού. Η ταχύτητα διάλυσης εξαρτάται από τον τρόπο τροφοδοσίας της αλουμίνας στο κελί και από την ποιότητα της αλουμίνας, δηλαδή τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της. Όταν η αλουμίνα έρχεται σε επαφή με το κρυσταλλικό λουτρό υπάρχουν τρία ενδεχόμενα:

- (i) Να διασκορπιστεί επαρκώς και έτσι να διαλυθεί γρήγορα,
- (ii) Να σχηματίσει συσσωματώματα και να στερεοποιηθεί γύρω και πάνω από το λουτρό, με αποτέλεσμα τα συσσωματώματα να επιπλέουν στην επιφάνεια του λουτρού ή να καταβυθιστούν πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου,
- (iii) Να καταβυθιστεί χωρίς να διασπαρθεί.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάλυσης της αλουμίνας είναι:

- (i) Οι λειτουργικές παράμετροι του κελιού ηλεκτρόλυσης, όπως η ταχύτητα ανάδευσης, η οξύτητα του κρυσλλίθου, η υπερθέρμανση της λεκάνης, η αρχική συγκέντρωση της αλουμίνας στο λουτρό,
- (ii) Η ποιότητα της τροφοδοτούμενης αλουμίνας, η οποία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χαρακτηρίζεται από την κοκκομετρική κατανομή, την απώλεια πύρωσης, την ειδική επιφάνεια και το ποσοστό  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  που περιέχει.

Ο χρόνος διάλυσης της διεσπαρμένης αλουμίνας, όπως μετρήθηκε από τον Thonstand J. (2001) φαίνεται στην **Εικόνα 1.32**.



**Εικόνα 1.32** Χρόνος διάλυσης της διεσπαρμένης  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  αλουμίνας

## 1.9 Απόδοση ρεύματος

### 1.9.1 Εισαγωγή

Με τον όρο *απόδοση ρεύματος (CE)* εννοούμε την ποσότητα του μετάλλου που πραγματικά παράγεται στο κελί ηλεκτρόλυσης προς την ποσότητα του μετάλλου που θα μπορούσε να παραχθεί θεωρητικά. Η τελευταία υπολογίζεται από το νόμο του Faraday και είναι ίση με 0.3354 g Al/Ah. Η μέση απόδοση ρεύματος των βιομηχανικών κελιών κυμαίνεται μεταξύ 85 και 96% (Grjotheim K. et al. 1982). Ο υπολογισμός της απόδοσης ρεύματος γίνεται με βάση την εξίσωση:

$$CE = \frac{m_{Al}}{m_{th Al}} \times 100\% \quad 1.59$$

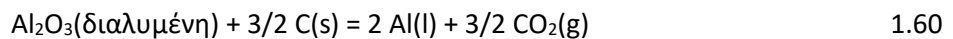
όπου:  $CE$  είναι η απόδοση ρεύματος (%),  $m_{Al}$  η μετρούμενη παραγωγή αλουμινίου (kg/h) και  $m_{thAl}$  η θεωρητική παραγωγή αλουμινίου (kg/h).

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές μέθοδοι για τη μελέτη των διαφόρων παραγόντων που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος, αλλά η πιο άμεση τεχνική είναι η απευθείας μέτρηση της απώλειας βάρους ενός τεμαχίου αλουμινίου σε απευθείας επαφή με τον κρουόλιθο, πριν και μετά το πείραμα. Η μέτρηση αυτή μπορεί να γίνει σε εργαστηριακά και σε βιομηχανικά κελιά.

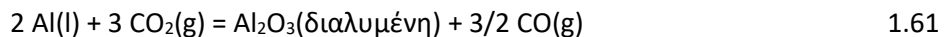
### 1.9.2 Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος

Οι παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση του ρεύματος έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας από πολλούς ερευνητές εδώ και πολλά χρόνια. Εκτεταμένη παρουσίαση αυτών των ερευνητικών προσπαθειών γίνεται από τους (Grjotheim και K. Kvande H. 1993, Grjotheim K. και Welch B.J. 1988, Grjotheim K. et al. 1982). Στο κεφάλαιο αυτό επικαιροποιούνται και συνοψίζονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα που αφορούν τους παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος, όπως έχουν μελετηθεί σε εργαστηριακά και βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η βασική συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση από την οποία παράγεται το αλουμίνιο είναι:



Και η βασική αντίστροφη αντίδραση, που προκαλεί απώλειες σε μεταλλικό αλουμίνιο, είναι:



Με βάση τις παραπάνω χημικές αντιδράσεις οι κύριες αιτίες πρόκλησης απώλειας ρεύματος είναι:

1. Η διαλυτοποίηση του αλουμινίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη και η μεταφορά του στην κύρια μάζα του κρουολιθικού λουτρού,
2. Η μεταφορά του διαλυμένου μετάλλου στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη και η επαφή του με το ανοδικό αέριο που σχηματίζεται,
3. Η οξείδωση του αλουμινίου από το  $CO_2(g)$  και ο σχηματισμός  $CO(g)$ .

Με την προϋπόθεση ότι τα μόνα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι το  $CO_2(g)$ , που παράγεται στην άνοδο, και το  $CO(g)$ , που παράγεται από την αντίστροφη αντίδραση, η απώλεια ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Pearson and Waddington (1947):

$$CE (\%) = 100\% - 0.5[CO(g)] = 50\% + 0.5[CO_2(g)] \quad 1.62$$

Σύμφωνα με την οποία η απευθείας μέτρηση της αναλογίας του διοξειδίου του άνθρακα προς το μονοξείδιο στο ηλεκτρολυτικό κελί επιτρέπει τον άμεσο υπολογισμό της απόδοσης ρεύματος.

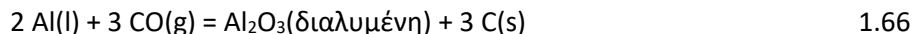
Στην πραγματικότητα, η ακρίβεια της παραπάνω εξίσωσης είναι καλή ως ένα βαθμό, γιατί εντός του κελιού συμβαίνουν και άλλες παράπλευρες χημικές αντιδράσεις, όπως η αντίδραση Boudouard αναγωγής του  $CO_2(g)$  στην άνοδο, από την οποία παράγεται επιπλέον  $CO(g)$  από εκείνο της αντίστροφης χημικής αντίδρασης:



καθώς και οι αντιδράσεις καύσης του άνθρακα με το οξυγόνο:



και η αντίδραση αναγωγής του CO(g) από το αλουμινίου:



Άλλοι παράγοντες που μπορεί να επιδρούν στην απόδοση ρεύματος είναι:

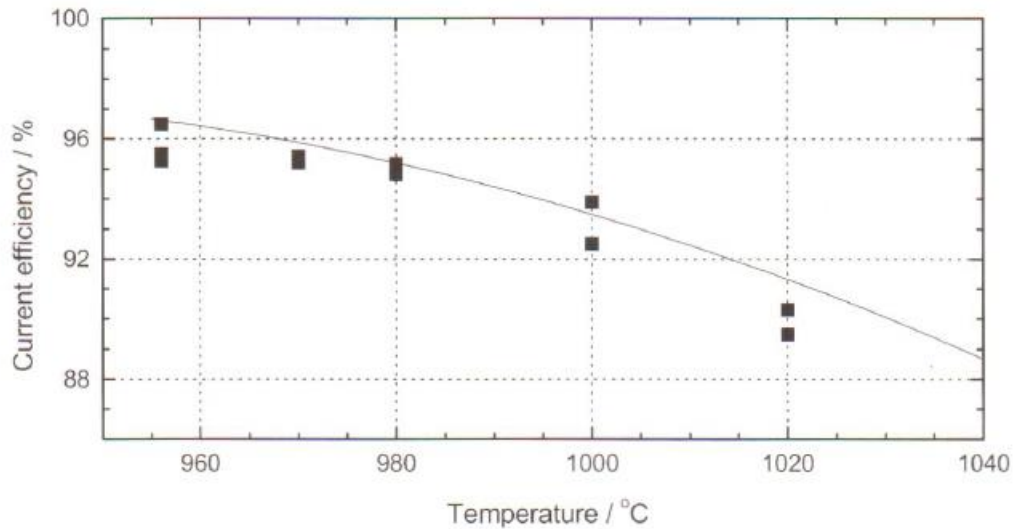
- Ο σχηματισμός καρβιδίων του αλουμινίου,
- Η οξείδωση του μεταλλικού αλουμινίου στην άνοδο,
- Οι μεταλλικές ακαθαρσίες (Na, Ca, Fe, Si, Li, Mg κλπ.) που μπορεί να περιέχονται στον ηλεκτρολύτη,
- Οι απώλειες μετάλλου στα τοιχώματα της λεκάνης,
- Απώλειες μετάλλου κατά τη διάρκεια της συλλογής του μετάλλου από τη λεκάνη.

Οι κύριες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαλυτοποίηση του αλουμινίου στον ηλεκτρολύτη και την πορεία της αντίστροφης χημικής αντίδρασης είναι η σύσταση του ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία.

### 1.9.3 Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση ρεύματος σε εργαστηριακά κελιά

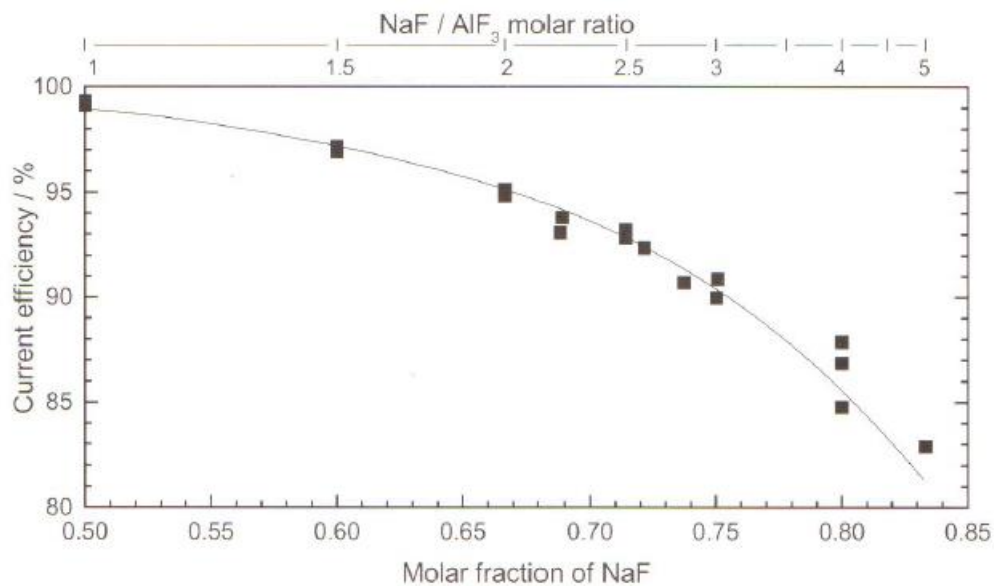
Οι σημαντικότεροι παράγοντες που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία και έχει διαπιστωθεί ότι επηρεάζουν την απόδοση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση σε εργαστηριακά κελιά είναι: η θερμοκρασία, ο κρυσταλλικός λόγος, η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνια και η περιεκτικότητα του τήγματος στα διάφορα προσθετικά.

**Θερμοκρασία:** Ο Zhurin I.A. (1937) έδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει σημαντικά τις απώλειες σε αλουμίνιο. Ο σημαντικότερος λόγος γι' αυτό είναι το γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η διαλυτότητα του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από νεότερες έρευνες (Sollit P.A. et al. 1994, 1996, 1997, Sterten A. et al. 1998) και αποτυπώνεται στην **Εικόνα 1.33**.



**Εικόνα 1.33** Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm<sup>2</sup> (Solli P.A. et al. 1994, 1996, 1997)

*Κρυολιθικός λόγος:* Αύξηση του κρυολιθικού λόγου NaF/AlF<sub>3</sub>, η οποία προκύπτει αντίστοιχη αύξηση της περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στον κρυόλιθο, έχει ως συνέπεια την αύξηση της απόδοσης ρεύματος (Solli P.A. et al. 1994, 1996, 1997). Η τάση αυτή συνεχίζεται ακόμα και μέχρι πολύ υψηλές τιμές (40%) περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στον κρυόλιθο (**Εικόνα 1.34**). Τα αποτελέσματα συνδέονται με τη μειωμένη διαλυτότητα του μετάλλου στον κρυόλιθο.

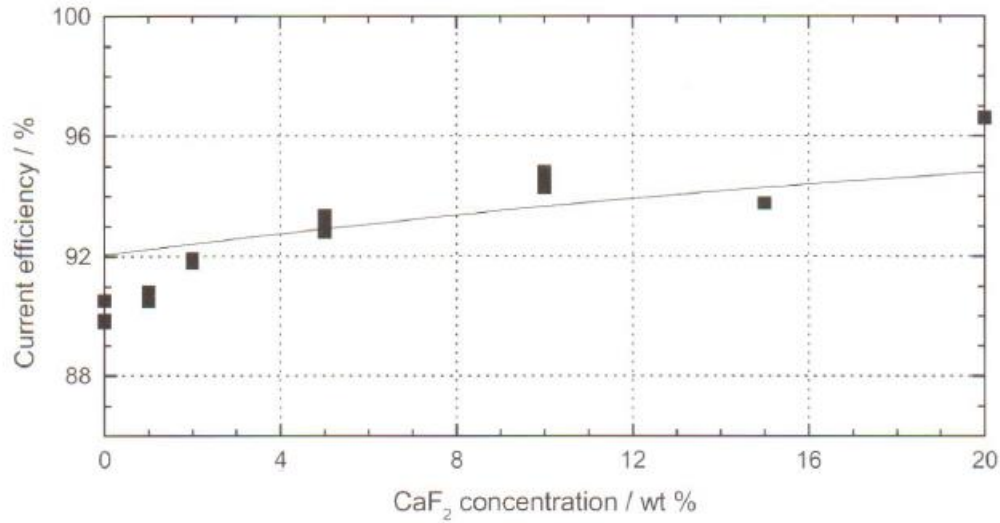


**Εικόνα 1.34** Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε συνάρτηση με τον κρυολιθικό γραμμομοριακό λόγο NaF/AlF<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 980°C και σε πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm<sup>2</sup> (Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997)

*Προσθετικά:* Η μελέτη της επίδρασης των προσθετικών CaF<sub>2</sub> και MgF<sub>2</sub> (Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997) έχει δείξει ότι η προσθήκη τους, σε όλες τις περιπτώσεις μειώνει τις απώλειες του μετάλλου. Το CaF<sub>2</sub>

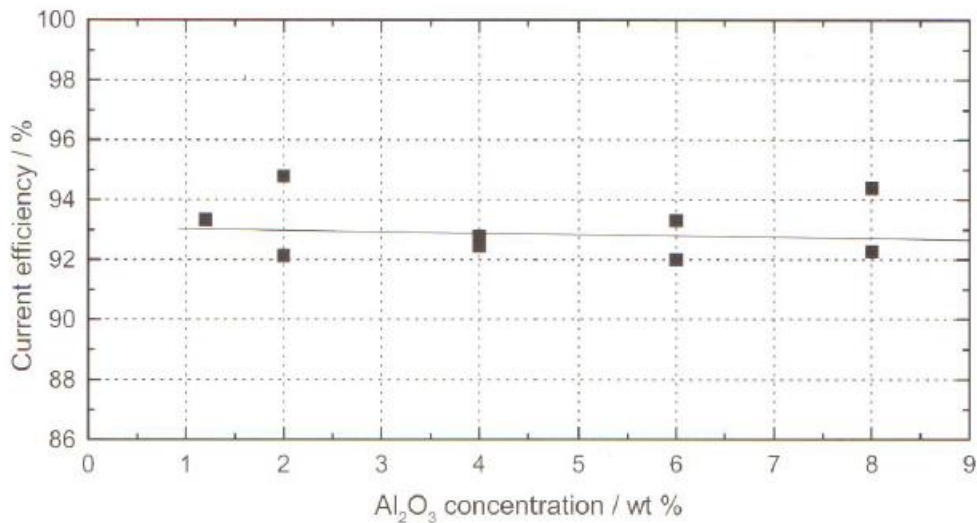


αυξάνει την απόδοση ρεύματος μέχρι και 10% για 20% προσθήκη στο κρυσταλλικό λουτρό. Η επίδραση του στην απόδοση ρεύματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.35**.



**Εικόνα 1.35** Επίδραση του CaF<sub>2</sub> στην απόδοση ρεύματος σε τήγμα κρυσταλλικού λουτρού θερμοκρασίας 980°C και πυκνότητας ρεύματος 0.85 A/cm<sup>2</sup> (Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997) (Sterten A. 1988, 1991)

*Περιεκτικότητα σε αλουμίνα:* Η προσθήκη αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την απόδοση ρεύματος (Zhurin I.A. 1937, Solli P.A. et al, 1994, 1996, 1997, Sterten A. 1988). Η επίδραση της προσθήκης αλουμίνας στην απόδοση ρεύματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.36**.



**Εικόνα 1.36** Επίδραση της προσθήκης αλουμίνας στην απόδοση ρεύματος σε τήγμα κρυσταλλικού λουτρού θερμοκρασίας 980°C και πυκνότητας ρεύματος 0.85 A/cm<sup>2</sup> (Solli P.A. et al. 1994, 1996, 1997, Sterten A.1988)

#### 1.9.4 Απόδοση ρεύματος σε βιομηχανικά κελιά

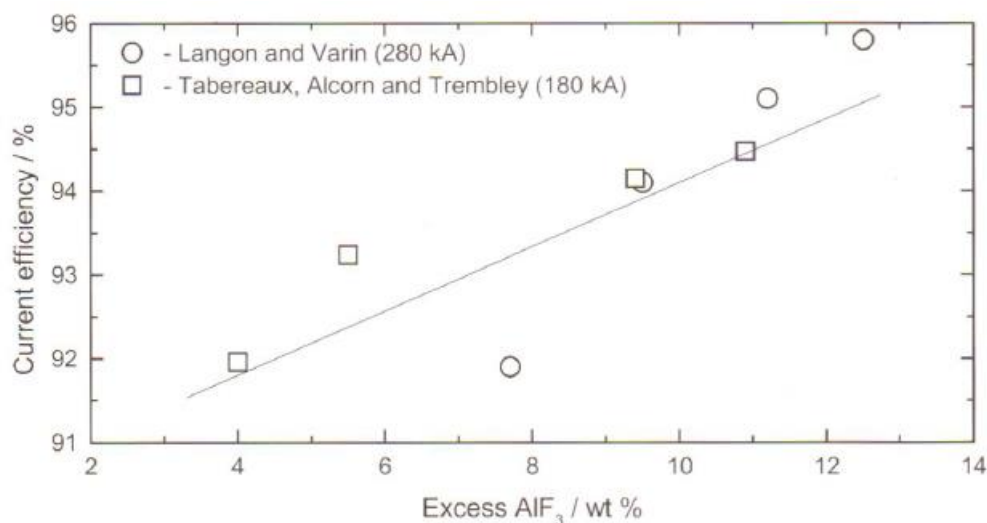
Η απόδοση ρεύματος των κελιών ηλεκτρόλυσης έχει βελτιωθεί θεαματικά από το 1940 και μετά (US Department of Energy 2007, Kvannd H. 1989). Από 85% που ήταν η απόδοση ρεύματος το 1940 με κελιά



που λειτουργούσαν στα 50 kA έφθασε το 1952 σε απόδοση ρεύματος 90% με λειτουργία στα 100 kA. Το 1974, η απόδοση αυξήθηκε περαιτέρω στο 93.9% με ρεύμα 109 kA (Wittner H. et al. 1977). Το 1982 η Pechiney ανακοίνωσε τη λειτουργία ενός κελιού 182 kA με απόδοση ρεύματος 94.2%. Σε επισκόπηση εν λειτουργία βιομηχανικών κελιών από το 1980 μέχρι το 1990, αναφέρεται η λειτουργία κελιών έντασης ρεύματος που κυμαίνεται από 180 έως 350 kA με αποδόσεις μεταξύ 93-96%. Τα κελιά ηλεκτρόλυσης σήμερα λειτουργούν σε εντάσεις ρεύματος από 300 έως 600 kA και με αποδόσεις ρεύματος που κυμαίνονται από 90 έως 96%.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση στα βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης είναι: η σύσταση του κρυσταλλικού λουτρού, οι ακαθαρσίες που περιέχονται σε αυτό, η θερμοκρασία, ο βαθμός υπερθέρμανσης του λουτρού καθώς και ο σχεδιασμός του κελιού και ο τρόπος λειτουργίας του.

*Προσθήκη  $AlF_3$* : Η επίδραση της προσθήκης φθοριούχου αλουμινίου στο λουτρό έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές (Lewis R.A. 1967, Dewing E.W. 1991, Langon B. 1986, Taberaux A.T. et al. 1993). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.37**, όπου φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  έχει ως συνέπεια την αύξηση της απόδοσης ρεύματος του κελιού.



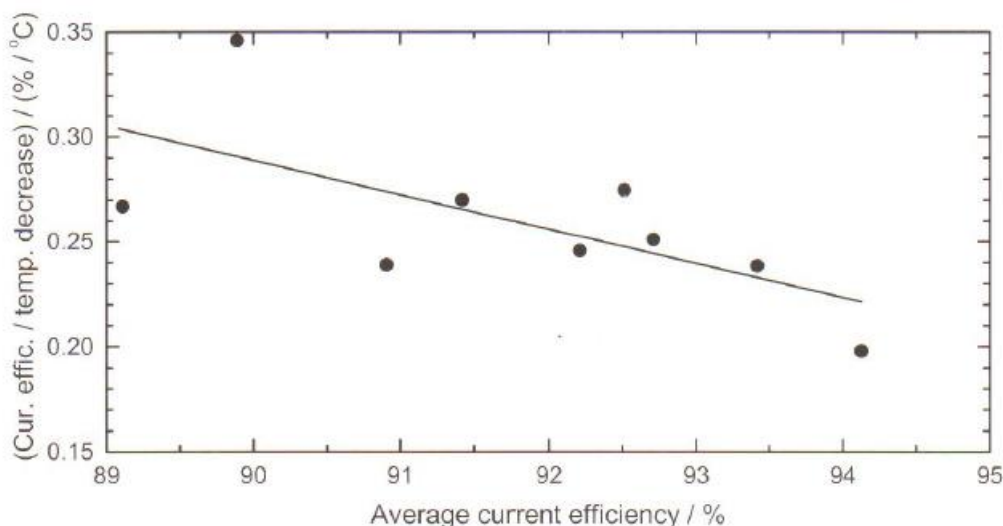
**Εικόνα 1.37** Επίδραση της προσθήκης φθοριούχου αλουμινίου σε βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης στην απόδοση ρεύματος

*Προσθήκη  $MgF_2$  και  $CaF_2$* : Η προσθήκη φθοριούχου μαγνησίου έχει αναφερθεί ότι έχει θετική επίδραση σε πειράματα που έγιναν σε εργαστηριακά κελιά (Grjotheim K. et al. 1982). Οι αναφορές στο θέμα αυτό δεν είναι πάντα σε συμφωνία μεταξύ τους. Θετική επίδραση στην απόδοση ρεύματος της τάξης του 4.8% αναφέρεται για προσθήκη 1%  $MgF_2$  (Stevens F.J. et al. 2016), ενώ πολύ μικρή ή καθόλου επίδραση αναφέρεται για προσθήκη ακόμα και 5%  $MgF_2$  (Bersimenko O.P. 1988) στο κρυσταλλικό λουτρό.

Αντίστοιχες διαφορές παρατηρούνται και στην συμπεριφορά του  $CaF_2$  σε εργαστηριακά και σε βιομηχανικά πειράματα. Η προσθήκη του  $CaF_2$  δεν έχει καμιά πρακτική επίπτωση στην απόδοση του ρεύματος, είναι σημαντική μόνο γιατί μειώνει τη θερμοκρασία τήξης του ηλεκτρολύτη και, συνεπώς, τη θερμοκρασία λειτουργίας της λεκάνης ηλεκτρόλυσης.

*Θερμοκρασία*: Η μείωση της θερμοκρασίας φαίνεται ότι αυξάνει την απόδοση του ρεύματος στα βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλει τη σύσταση του ηλεκτρολύτη, επιδρά αρνητικά στην εξέλιξη της αντίστροφης στην ηλεκτρόλυση

αντίδρασης μεταξύ του αλουμινίου και του διοξειδίου του άνθρακα και επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο του κελιού. Στην **Εικόνα 1.38** παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη μείωση της θερμοκρασίας (Tarcy G.P. 1995).



**Εικόνα 1.38** Μεταβολή της απόδοσης ρεύματος σε σχέση με τη μείωση της θερμοκρασίας (Tarcy G.P. 1995)

Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι αποτελέσματα που αναφέρουν διάφοροι ερευνητές (Langon B. 2016, Taberaux A.T. et al. 2016) δεν είναι σε απόλυτη συμφωνία με αυτό το συμπέρασμα. Αν και τα αποτελέσματα που αναφέρονται από κάθε ερευνητική εργασία ξεχωριστά φαίνεται να είναι σε συμφωνία μεταξύ τους, τα αποτελέσματα διαφορετικών εργασιών διαφορετικών ερευνητών παρουσιάζουν συγκεχυμένη εικόνα η οποία είναι πολύ πιθανό ότι οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της μελέτης οι συνθήκες του κελιού στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις δεν παρέμεναν σταθερές. Το συμπέρασμα όμως που είναι γενικά παραδεκτό είναι ότι η μείωση της θερμοκρασίας βελτιώνει την απόδοση ρεύματος.

# Κεφάλαιο 2

## 2 Θερμοδυναμική ανάλυση του κελιού ηλεκτρόλυσης

### 2.1 Γαλβανικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελιά

Οι ηλεκτροχημικές δράσεις είτε πραγματοποιούνται με κατανάλωση εξωτερικής ενέργειας είτε αποτελούν οι ίδιες πηγή αυτής της ενέργειας. Ένα σύστημα στο οποίο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια ως αποτέλεσμα αυθόρμητων χημικών ή φυσικών δράσεων αποτελεί ένα *γαλβανικό στοιχείο*, ενώ ένα σύστημα στο οποίο οι χημικές ή φυσικές μεταβολές πραγματοποιούνται με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί ένα *ηλεκτρολυτικό κελί*. Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία είναι βυθισμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί ονομάζεται *άνοδος*, ενώ το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο *κάθοδος*. Αντίθετα, σε ότι αφορά τα γαλβανικά στοιχεία, ο αρνητικός πόλος όπου γίνονται οι αντιδράσεις οξειδωσης ονομάζεται *άνοδος* και ο θετικός όπου γίνονται οι αντιδράσεις αναγωγής ονομάζεται *κάθοδος*. Το σύστημα κάθε ηλεκτροδίου με το λουτρό που το περιβάλλει ονομάζεται *ημιστοιχείο*.

Το *Δυναμικό* ενός γαλβανικού στοιχείου,  $E$ , είναι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του υπό την προϋπόθεση ότι το στοιχείο δεν διαρρέεται από ρεύμα. Η μονάδα μέτρησης του δυναμικού είναι το *Volt*. Όταν η δράση που συμβαίνει σε ένα γαλβανικό κελί είναι αυθόρμητη τότε το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου είναι θετικό.

Το *πρότυπο δυναμικό*,  $E^\circ$ , εκφράζει την τιμή του δυναμικού του κελιού σε *πρότυπες συνθήκες* δηλαδή, όταν οι ενεργότητες των συστατικών που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική δράση είναι ίσες με τη μονάδα (συγκέντρωση 1 mol/L), η θερμοκρασία 298.15 K (25°C) και η πίεση 104.325 kPa (1 atm).

Αν το πρότυπο δυναμικό μιας χημικής αντίδρασης είναι *αρνητικό* τότε η αυθόρμητη τάση της αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες είναι να κινηθεί προς τα αριστερά, αντίθετα αν το πρότυπο δυναμικό είναι *θετικό* τότε η αυθόρμητη κίνηση της αντίδρασης είναι προς τα δεξιά.

Το πρότυπο δυναμικό των αντιδράσεων:



$$E^\circ = -2.069 \text{ V} \quad 2.2$$



$$E^\circ = -1.662 \text{ V} \quad 2.4$$

είναι αρνητικό, πράγμα που σημαίνει ότι για να πραγματοποιηθεί η απόθεση μεταλλικού αλουμινίου σε ένα λουτρό που περιέχει ιόντα  $\text{Al}^{3+}$  ή ιόντα  $\text{AlF}_6^{3-}$ , σε πρότυπες συνθήκες, απαιτείται η εφαρμογή τάσης +2.069 V και +1.622 V, αντίστοιχα.

Το πρότυπο δυναμικό μιας χημικής αντίδρασης συνδέεται με την πρότυπη *ελεύθερη ενέργεια* της αντίδρασης μέσω της εξίσωσης:

$$E_{cell}^\circ = \frac{\Delta G^\circ(R)}{-nF} \quad 2.5$$

---

όπου  $E^\circ$  είναι το πρότυπο δυναμικό του κελιού,  $\Delta G^\circ/R$  η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης  $R$ ,  $n$  ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και  $F$  η σταθερά Faraday ίση με 96485 s.A/mol.

Η γνώση του δυναμικού πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης είναι πολύ σημαντική, γιατί από αυτή συμπεραίνεται πόση είναι η ελάχιστη τάση που πρέπει να εφαρμοστεί σε ένα κελί για να πραγματοποιηθεί ηλεκτρολυτική παραγωγή ενός μετάλλου. Θεωρητικά, το δυναμικό σε οποιοδήποτε συνθήκες μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή της ελεύθερης ενέργειας.

Στη συνέχεια θα γίνει παρουσίαση του θεωρητικού τρόπου υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας, του υπολογισμού του πρότυπου δυναμικού και του δυναμικού σε μη πρότυπες συνθήκες στην περίπτωση της παραγωγής αλουμινίου με ηλεκτρόλυση αλουμίνης.

## 2.2 Ελεύθερη ενέργεια, ενθαλπία, εντροπία & ηλεκτρικό έργο στο κελί ηλεκτρόλυσης

Το θερμοδυναμικό μέγεθος που αποτελεί τη βάση για την ενεργειακή ανάλυση των φαινομένων που συμβαίνουν σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης και το οποίο δίνει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση, είναι η *ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G)*.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα “ωφέλιμης ενέργειας” που μπορεί να προσφερθεί από ένα σύστημα στο περιβάλλον (*εξώθερμη αντίδραση*) ή που πρέπει να προσφερθεί από το περιβάλλον σε ένα σύστημα για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση (*ενδόθερμη αντίδραση*), όταν η διεργασία που συμβαίνει σε αυτό είναι αντιστρεπτή και συντελείται σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Με τον όρο “ωφέλιμη ενέργεια” εννοείται κάθε μορφής ενέργεια που παράγεται ή καταναλώνεται από το σύστημα εκτός από την ενέργεια που συνδέεται με τη μεταβολή του όγκου ή/και της πίεσης του συστήματος. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως τα κελιά ηλεκτρόλυσης που ενδιαφέρουν την παρούσα εργασία, η ωφέλιμη ενέργεια προσφέρεται από το περιβάλλον στο σύστημα (κατανάλωση ενέργειας) με τη μορφή ηλεκτρικού ρεύματος.

Η ενέργεια που προσφέρεται στο κελί ηλεκτρόλυσης με την παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος καταναλώνεται για την αύξηση της *εσωτερικής ενέργειας (U)* του συστήματος, ενώ το ποσοστό της εσωτερικής ενέργειας που δεν χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης μετατρέπεται και καταναλώνεται από το σύστημα με τη μορφή θερμότητας. Όπως φαίνεται παρακάτω, αυτό το ποσό της θερμότητας είναι ίσο με  $T\Delta S$ , όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία του συστήματος και  $\Delta S$  η μεταβολή της εντροπίας του.

Η ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος σε κάποιες συνθήκες πίεσης ( $P$ ) και θερμοκρασίας ( $T$ ) μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστές η *ενθαλπία (H)* και η *εντροπία (S)* του συστήματος στις συνθήκες αυτές.

Η *ενθαλπία (H)* είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που αντιπροσωπεύει την *ολική ενέργεια* που κατέχει ένα θερμοδυναμικό σύστημα και περιλαμβάνει την *εσωτερική ενέργεια (U)* που έχει το σύστημα, δηλαδή την ενέργεια που έχει καταναλωθεί για τη δημιουργία του συστήματος καθώς και την ποσότητα της *ενέργειας (PV)* που καταναλώθηκε για να καταλάβει το σύστημα το χώρο τον οποίο κατέχει. Δηλαδή:

$$H = U + PV \quad 2.6$$

όπου  $P$  είναι η πίεση του συστήματος και  $V$  ο όγκος του.

Όταν μεταβάλλεται η κατάσταση ενός καθορισμένου συστήματος από μια αρχική κατάσταση (1) σε μια άλλη τελική κατάσταση (2), η μεταβολή της *ενθαλπίας (ΔH)* του δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \quad 2.7$$

Αν η πίεση κάτω από την οποία γίνεται η μεταβολή της κατάστασης του συστήματος **είναι** σταθερή ( $V\Delta P = 0$ ), τότε η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ίση με:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad P = ct \quad 2.8$$

Σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος είναι ίση με τη θερμότητα που προσφέρεται στο σύστημα συν το έργο που προσφέρεται από το περιβάλλον, δηλαδή η ενέργεια που καταναλώνεται από αυτό. Το έργο αυτό μπορεί να αφορά είτε το έργο μεταβολής της κατάστασης του συστήματος,  $W_{expansion}$ , είτε έργο που αφορά την παραγωγή ή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας,  $W_{el}$ . Στην περίπτωση ενός κελιού ηλεκτρόλυσης η ηλεκτρική ενέργεια καταναλώνεται.

$$\Delta U = -Q - W_{expansion} + W_{electric} = Q - P\Delta V + W_{el} \quad 2.9$$

Από το συνδυασμό των δύο εξισώσεων με δεδομένο ότι  $W_{expansion} = P\Delta V$  και  $P = ct$  προκύπτει ότι:

$$\Delta H = -Q + W_{el} \quad 2.10$$

Με βάση την εξίσωση η οποία συνδέει τη μεταβολή της εντροπίας ( $\Delta S$ ) ενός συστήματος με τη θερμότητα ( $Q_{rev}$ ) που αυτό ανταλλάσσει **αντιστρεπτά** με το περιβάλλον σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία  $T$ :

$$\Delta S = -\frac{Q_{rev}}{T} \quad 2.11$$

Η εξίσωση 2.11 γράφεται:

$$\Delta H - T\Delta S = W_{el} \quad 2.12$$

Σημειώνεται ότι η εντροπία είναι ένα μέτρο της αταξίας ενός συστήματος και επίσης είναι ένα μέτρο του ποσού της ενέργειας του συστήματος που δεν είναι διαθέσιμο για την παραγωγή έργου.

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι δε μετατρέπεται το σύνολο της ηλεκτρικής ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης (ωφέλιμη ενέργεια) και την παραγωγή εξωτερικού έργου, η οποία στην προκειμένη περίπτωση θα ήταν ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, αλλά η ωφέλιμη ενέργεια που μπορεί να καταναλωθεί είναι μικρότερη από τη συνολική ενέργεια που προσφέρεται κατά την ποσότητα  $T\Delta S$ , η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας.

Η ποσότητα  $\Delta H - T\Delta S$  αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G$ ) ενός καθορισμένου συστήματος όταν μεταβάλλεται η κατάσταση του από μια αρχική κατάσταση (1) σε μια άλλη τελική κατάσταση (2) υπό σταθερή πίεση και, στην περίπτωση του κελιού ηλεκτρόλυσης, είναι ίση με την ηλεκτρική ενέργεια που προσφέρεται από το περιβάλλον στο ηλεκτροχημικό σύστημα.

Δηλαδή ισχύει:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = W_{el} \quad 2.13$$

Σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης που λειτουργεί υπό σταθερή πίεση, η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται είναι ίση με το εσωτερικό έργο που απαιτείται για να μεταφερθούν τα ηλεκτρόνια διά μέσου του

---

ηλεκτρολύτη και να πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση. Επομένως, σε ένα κελί καυσίμου, η γνώση της μεταβολής του ποσού της ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από τη χημική αντίδραση που συμβαίνει σε αυτό, επιτρέπει τον προσδιορισμό της μεγίστης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας που θα καταναλωθεί για να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη δράση.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας *Gibbs* μιας χημικής αντίδρασης *R* δείχνει επίσης και την κατεύθυνση προς την οποία θα κινηθεί αυθόρμητα η αντίδραση. Δηλαδή, σε μια χημική αντίδραση στην οποία αντιδρούν τα συστατικά *A* και *B* σχηματίζοντας τα προϊόντα *C* και *D*:



ισχύει ότι:

αν  $\Delta G (R) > 0$  τότε η αντίδραση κινείται προς αριστερά,

αν  $\Delta G (R) < 0$  τότε η αντίδραση κινείται προς δεξιά,

αν  $\Delta G (R) = 0$  τότε η αντίδραση είναι σε ισορροπία,

όπου  $\Delta G (R)$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης *R*.

Η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G^\circ(R)$  μιας χημικής αντίδρασης *R*, όταν δηλαδή τα προϊόντα και τα αντιδρώντα είναι σε πρότυπες συνθήκες (standard states, αέρια σε μερική πίεση  $p_c = 1$  atm, υγρά και στερεά σε ολική πίεση  $P = 1$  atm, διαλυμένα συστατικά σε συγκέντρωση 1 mol/L) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από την πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H^\circ(R)$  και της εντροπίας  $\Delta S^\circ(R)$  της από τη σχέση:

$$\Delta G^\circ(R) = \Delta H^\circ(R) - T \Delta S^\circ(R) \quad 2.15$$

όπου *T* είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Κ.

Επομένως, για να υπολογιστεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης *R* πρέπει να υπολογιστούν προηγουμένως οι πρότυπες μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας της χημικής αντίδρασης.

Επειδή απόλυτη τιμή της ελεύθερης ενέργειας όπως και απόλυτη τιμή της ενθαλπίας και της εσωτερικής ενέργειας δεν υπάρχει, υπολογίζονται πάντα μόνο μεταβολές των παραπάνω θερμοδυναμικών μεγεθών ως προς κάποιες συνθήκες αναφοράς. Αφετηρία συνήθως των υπολογισμών είναι οι κανονικές πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Standard Conditions of Temperature and Pressure, STP) ( $T = 298.15$  K,  $P = 1$  atm) στις οποίες είναι γνωστές από πίνακες ή βάσεις δεδομένων, οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών *H*, *S* και *G*.

### 2.3 Υπολογισμός της πρότυπης ενθαλπίας, εντροπίας και ελεύθερης ενέργειας

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας χημικής αντίδρασης *R*:



σε πρότυπες συνθήκες αναφοράς είναι ίση με:

$$\Delta H^\circ(R) = \sum \Delta H^\circ(\text{προϊόντων}) - \sum \Delta H^\circ(\text{αντιδρώντων}) \quad 2.17$$

όπου  $\Delta H^{\circ}(R)$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της χημικής αντίδρασης  $R$  σε πρότυπες συνθήκες αναφοράς ( $T = 298.15\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ) και  $\Delta H^{\circ}$  (προϊόντων, αντιδρώντων) είναι η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας των προϊόντων και των αντιδρώντων, αντίστοιχα.

Η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας των προϊόντων της αντίδρασης είναι:

$$\sum \Delta H^{\circ}(\text{προϊόντων}) = [c \Delta H^{\circ}(C) + d \Delta H^{\circ}(D)] \quad 2.18$$

και των αντιδρώντων:

$$\sum \Delta H^{\circ}(\text{αντιδρώντων}) = [a \Delta H^{\circ}(A) + b \Delta H^{\circ}(B)] \quad 2.19$$

Επομένως, η συνολική μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης είναι:

$$\Delta H^{\circ}(R) = [c \Delta H^{\circ}(C) + d \Delta H^{\circ}(D)] - [a \Delta H^{\circ}(A) + b \Delta H^{\circ}(B)] \quad 2.20$$

## 2.4 Υπολογισμός της ενθαλπίας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες

Η ενθαλπία μιας χημικής αντίδρασης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Επομένως, για να υπολογιστεί η τιμή της σε συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες, πρέπει να συνυπολογιστεί η μεταβολή αυτή, καθώς και η μεταβολή που προέρχεται από τις ενδεχόμενες αλλαγές φάσεων των συστατικών που συμμετέχουν στην χημική αντίδραση.

Η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης από μια θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  σε θερμοκρασία  $T$ , είναι ίση με:

$$\Delta H_{T_{ref}}^T(R) = \Delta H_{T_{ref}}^{\circ}(R) + \sum \Delta H_{T_{ref}}^T(\text{προϊόντων}) - \sum \Delta H_{T_{ref}}^T(\text{αντιδρώντων}) \quad 2.21$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας των προϊόντων της αντίδρασης είναι:

$$\sum \Delta H_{T_{ref}}^T(\text{προϊόντων}) = [c \Delta H_{T_{ref}}^T(C) + d \Delta H_{T_{ref}}^T(D)] \quad 2.22$$

και των αντιδρώντων:

$$\sum \Delta H_{T_{ref}}^T(\text{αντιδρώντων}) = [a \Delta H_{T_{ref}}^T(A) + b \Delta H_{T_{ref}}^T(B)] \quad 2.23$$

Επομένως, η συνολική μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης είναι:

$$\Delta H_{T_{ref}}^T(R) = \Delta H_{T_{ref}}^{\circ}(R) + [c \Delta H_{T_{ref}}^T(C) + d \Delta H_{T_{ref}}^T(D)] - [a \Delta H_{T_{ref}}^T(A) + b \Delta H_{T_{ref}}^T(B)] \quad 2.24$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας ενός συστατικού  $C_i$  ( $i = A, B, C, D$ ) όταν μεταβληθεί η θερμοκρασία του από μια θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$ , σε θερμοκρασία  $T$ , υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα:

$$\Delta H_{T_{ref}}^T(C_i) = \int_{T_{ref}}^T c_p(C_i) dT \quad 2.25$$

όπου  $c_p(C_i)$  είναι η ειδική θερμότητα του συστατικού  $C_i$  η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από πολυώνυμο της μορφής:

$$c_p(C_i) = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} + \delta T^2 \quad 2.26$$

Οι συντελεστές  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  για κάθε συστατικό βρίσκονται από αντίστοιχους θερμοδυναμικούς πίνακες.

Αντίστοιχα, η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H_m(C_i)$ , λόγω μεταβολής της φάσης ενός συστατικού βρίσκεται από αντίστοιχους θερμοδυναμικούς πίνακες και συμπεριλαμβάνεται στην εξίσωση υπολογισμού της μεταβολής της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία.

## 2.5 Υπολογισμός της πρότυπης εντροπίας και της εντροπίας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες

Η πρότυπη εντροπία της αντίδρασης  $R$  υπολογίζεται επίσης από μια ομάδα αντίστοιχων εξισώσεων:

$$\Delta S^o(R) = \Delta S_{ref}^o(R) + \Delta S^o(\text{προϊόντων}) - \Delta S^o(\text{αντιδρώντων}) \quad 2.27$$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας της αντίδρασης  $R$  από μια θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  σε θερμοκρασία  $T$ , είναι ίση με:

$$\Delta S_{T_{ref}}^T = \Delta S_{ref}^o(R) + [c \Delta S_{T_{ref}}^T(C) + d \Delta S_{T_{ref}}^T(D)] - [a \Delta S_{T_{ref}}^T(A) + b \Delta S_{T_{ref}}^T(B)] \quad 2.28$$

Η εντροπία των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστατικού  $C_i$  ( $i = A, B, C, D$ ) όταν μεταβληθεί η θερμοκρασία του από τη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  στη θερμοκρασία  $T$ , υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα:

$$\Delta S_{ref}^T(C_i) = \int_{T_o}^T \frac{c_p(C_i)}{T} dT \quad 2.29$$

## 2.6 Υπολογισμός της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες

Από την αντικατάσταση των υπολογιζόμενων τιμών των  $\Delta H^o(R)$  και  $\Delta S^o(R)$  στην εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = W_{el} \quad 2.30$$

υπολογίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε πρότυπες συνθήκες:

$$\Delta G^o(R) = \Delta H^o(R) + T \Delta S^o(R) \quad 2.31$$

και με την αντικατάσταση των τιμών των  $\Delta H_{ref}^T(R)$  και  $\Delta S_{ref}^T(R)$ , υπολογίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε διαφορετικές από τις πρότυπες συνθήκες:

$$\Delta G_{T_{ref}}^T(R) = \Delta H_{T_{ref}}^T(R) + T \Delta S_{T_{ref}}^T(R) \quad 2.32$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη θερμοκρασία για  $P=1$  atm μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\Delta G_T(R) = \Delta H^o(R) + T \Delta S^o(R) \quad 2.33$$



## 2.7 Εύρεση του δυναμικού λειτουργίας ενός κελιού ηλεκτρόλυσης

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ενέργεια που θα καταναλωθεί για την παραγωγή του μετάλλου που θα παραχθεί στο κελί ηλεκτρόλυσης, είναι ίση με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας,  $\Delta G$ , της χημικής αντίδρασης που συμβαίνει σε αυτό. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ισούται με το ηλεκτρικό έργο που παράγεται από τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων κατά μήκος του εσωτερικού κυκλώματος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή είναι ίση με την ποσότητα του μετακινούμενου φορτίου επί τη διαφορά δυναμικού του κελιού.

Επομένως, ισχύει η εξίσωση:

$$\Delta G (R) = W_{el} = Q \times E_{cell} \quad 2.34$$

όπου  $W_{el}$  είναι το μέγιστο παραγόμενο ηλεκτρικό έργο,  $Q$  είναι το μετακινούμενο φορτίο και  $E_{cell}$  είναι η τάση του κελιού ηλεκτρόλυσης.

Για κάθε γραμμομόριο αποτιθέμενου μετάλλου στην κάθοδο διέρχονται από τον ηλεκτρολύτη  $n \times N_A$  ηλεκτρόνια και επομένως φορτίο ίσο με:

$$Q = n N_A (-e) = -n F \quad 2.35$$

όπου  $n$  είναι τα γραμμομόρια των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται,  $N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro και  $-e$  είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου και:

$$F = N_A e = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C mol}^{-1} \quad 2.36$$

$F = 96485$  Coulombs είναι η σταθερά του Faraday ή αλλιώς το φορτίο που περιέχεται σε ένα mol ηλεκτρονίων.

Επομένως, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της χημικής αντίδρασης συνδέεται με την τάση του κελιού ηλεκτρόλυσης  $E_{cell}$  μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\Delta G (R) = Q \times E_{cell} = -n F E_{cell} \quad 2.37$$

Η τάση  $E_{cell}$  είναι το *ιδανικό δυναμικό του κελιού* και αντιστοιχεί στο ελάχιστο δυναμικό που πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό κελί στις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση. Υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$E_{cell} = \frac{\Delta G (R)}{-n F} \quad 2.38$$

Σε πρότυπες συνθήκες η εξίσωση 2.38 γράφεται:

$$E_{cell}^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}(R)}{-n F} \quad 2.39$$

όπου  $E^{\circ}$  είναι το πρότυπο δυναμικό του κελιού και  $\Delta G^{\circ}(R)$  η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης.

## 2.8 Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά χημικής ισορροπίας

Στην ισορροπία η σταθερά χημικής ισορροπίας  $K$ , της αντίδρασης  $R$ , είναι:



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad 2.41$$

όπου  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  και  $[D]$  είναι αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις των συστατικών  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , και  $D$  και  $a$ ,  $b$ ,  $c$  και  $d$  οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές τους στην αντίδραση  $R$ .

Ο συντελεστής ισορροπίας της αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος εντός του οποίου αυτή πραγματοποιείται.

Στην περίπτωση που η χημική αντίδραση δεν είναι στην ισορροπία και επομένως οι συγκεντρώσεις των συστατικών δεν αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις που θα είχαν αν η αντίδραση ήταν σε ισορροπία, τότε ο λόγος:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad 2.42$$

ονομάζεται πηλίκο της χημικής αντίδρασης και δείχνει προς τα πού θα κινηθεί η αντίδραση στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που βρίσκονται τα συστατικά της. Η σταθερά ισορροπίας  $K$ , είναι μια ειδική περίπτωση του  $Q$ , όταν η αντίδραση είναι σε ισορροπία. Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις: (i)  $Q > K$  η αντίδραση κινείται προς τα αριστερά, (ii)  $Q = K$  η αντίδραση είναι σε ισορροπία και (iii)  $Q < K$  η αντίδραση κινείται προς τα δεξιά.

Σε πρότυπες συνθήκες ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  και  $C = 1 \text{ mol/L}$ ) η ελεύθερη ενέργεια συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας αντίδρασης  $R$ , με την εξίσωση:

$$\Delta G^\circ(R) = -R_g T \ln k \quad 2.43$$

όπου  $R_g = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία σε βαθμούς  $K$ .

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$E_{cell}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ(R)}{nF} = \frac{R_g T \ln k}{nF} \quad 2.44$$

Όταν η αντίδραση δεν πραγματοποιείται σε πρότυπες συνθήκες, τότε η ελεύθερη ενέργεια υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta G_{ref}^T(R) = \Delta G_{ref}^\circ(R) + R_g T \ln Q \quad 2.45$$

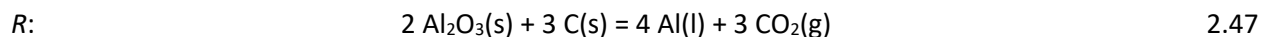
Οπότε το δυναμικό του κελιού σε αυτές τις συνθήκες είναι:

$$E_{cell} = -\frac{\Delta G^\circ(R)}{nF} + \frac{R_g T}{nF} \ln Q = E_{cell}^\circ + \frac{R_g T}{nF} \ln Q \quad 2.46$$

Η εξίσωση αυτή επιτρέπει τον υπολογισμό της ιδανικής τάσης του κυκλώματος του κελιού ηλεκτρόλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις συστατικών όταν τα συστατικά που συμμετέχουν στην αντίδραση ηλεκτρόλυσης δεν βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες.

## 2.9 Ενθαλπία, Εντροπία και Ελεύθερη ενέργεια της χημικής αντίδρασης αναγωγής αλουμίνιας για την παραγωγή αλουμινίου

Η συνολική χημική αντίδραση που συμβαίνει σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης παραγωγής αλουμινίου, είναι η ακόλουθη:



Για τον υπολογισμό του **πρότυπου** δυναμικού του κελιού ηλεκτρόλυσης εντός του οποίου πραγματοποιείται η αντίδραση  $R$ , είναι απαραίτητο να υπολογιστεί πρώτα η τιμή της ελεύθερης ενέργειας της παραπάνω χημικής αντίδρασης σε **πρότυπες** συνθήκες και επομένως, πρέπει να είναι γνωστά τα ακόλουθα θερμοδυναμικά μεγέθη:

- Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των συστατικών  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{C}(\text{s})$ ,  $\text{Al}(\text{l})$  και  $\text{CO}_2(\text{g})$  που συμμετέχουν στην αντίδραση  $R$ ,
- Οι πρότυπες εντροπίες σχηματισμού των παραπάνω συστατικών,
- Η πρότυπη ενθαλπία και εντροπία της χημικής αντίδρασης  $R$ .

Η πρότυπη ενθαλπία  $\Delta H^\circ(C_i)$  και η εντροπία  $\Delta S^\circ(C_i)$  σχηματισμού των  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{C}(\text{s})$ ,  $\text{Al}(\text{l})$  και  $\text{CO}_2(\text{g})$ , όπως προκύπτει από θερμοδυναμικούς πίνακες του προγράμματος θερμοδυναμικών υπολογισμών HSC, είναι αντίστοιχα:

	Μονάδες	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{Al}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H^\circ$	kJ / mole	-1675.70	0.00	0.00	-393.51
$\Delta S^\circ$	J / K	50.91	5.74	28.26	213.75
$\Delta G^\circ$	kJ / mole	-1690.87	-1.71	-8.43	-457.21

Η πρότυπη ενθαλπία και εντροπία της χημικής αντίδρασης  $R$  είναι:

$$\Delta H^\circ(R) = 4 \Delta H^\circ(\text{Al}) + 3 \Delta H^\circ(\text{CO}_2) - 2 \Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H^\circ(\text{C}) \quad 2.48$$

Επιλύοντας, προκύπτει:

$$\Delta H^\circ(R) = 4 \times 0 \text{ kJ/mol} + (3 \times -393.5 \text{ kJ/mol}) - (2 \times -1675.7 \text{ kJ/mol}) - (3 \times 0 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ(R) = 2170.86 \text{ kJ/mol}$$

Ομοίως, η πρότυπη εντροπία της αντίδρασης είναι:

$$\Delta S^\circ(R) = 4 \Delta S^\circ(\text{Al}) + 3 \Delta S^\circ(\text{CO}_2) - 2 \Delta S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta S^\circ(\text{C}) \quad 2.49$$

Και επιλύοντας, έχουμε:

$$\Delta S^\circ(R) = 4 \times 50.91 \text{ J/mol} + (3 \times 5.74 \text{ J/mol}) - (2 \times 28.26 \text{ J/mol}) - (3 \times 213.7 \text{ J/mol})$$

$$\Delta S^\circ(R) = 635.28 \text{ J/mol} = 0.635 \text{ kJ/mol}$$

Επομένως, η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες αναφοράς είναι:

$$\Delta G^{\circ}(R) = \Delta H^{\circ}(R) - T\Delta S^{\circ}(R) \quad 2.50$$

$$\Delta G^{\circ}(R) = 2170.86 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} (-0.635 \text{ kJ/mol}) = 1981.55 \text{ kJ/mol}$$

και το πρότυπο δυναμικό του κελιού σε θερμοκρασία 298 K είναι:

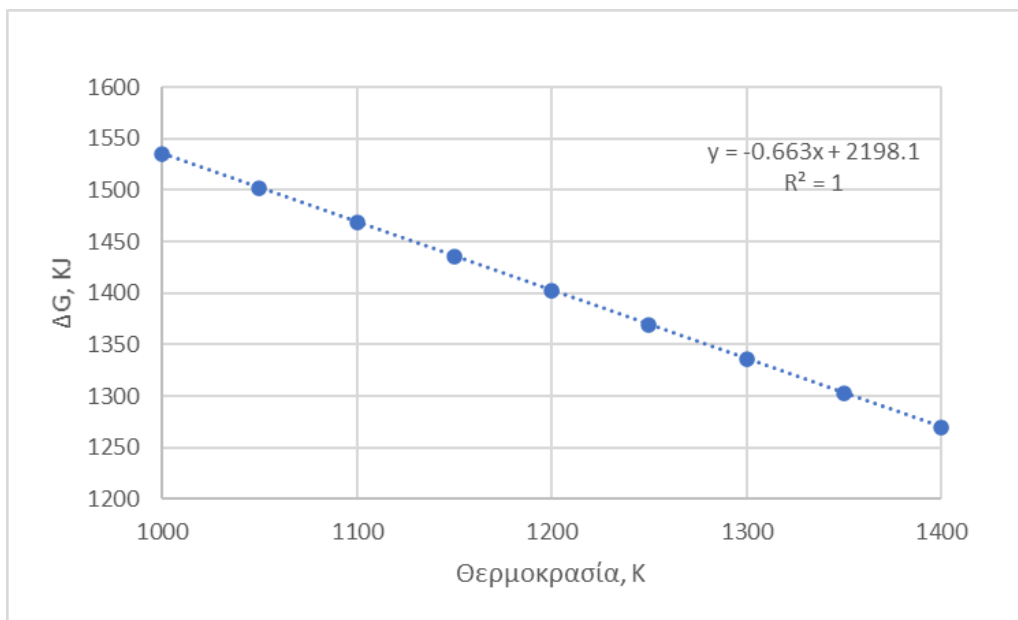
$$E_{cell}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}(R)}{2F} = \frac{1981.76 \text{ kJ/mol}}{4 \text{ mol Al} \cdot 3 \cdot 96.485 \text{ A s/mol}} = 1.711 \text{ V} \quad 2.51$$

Η δυνητική θερμοκρασιακή περιοχή ενός κελιού ηλεκτρόλυσης αλουμινίου είναι μεταξύ 1000 K – 1400 K. Η πρότυπη ενθαλπία, εντροπία και ελεύθερη ενέργεια της χημικής αντίδρασης *R* σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, όπως αυτή υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό πακέτο HSC 10, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.1**.

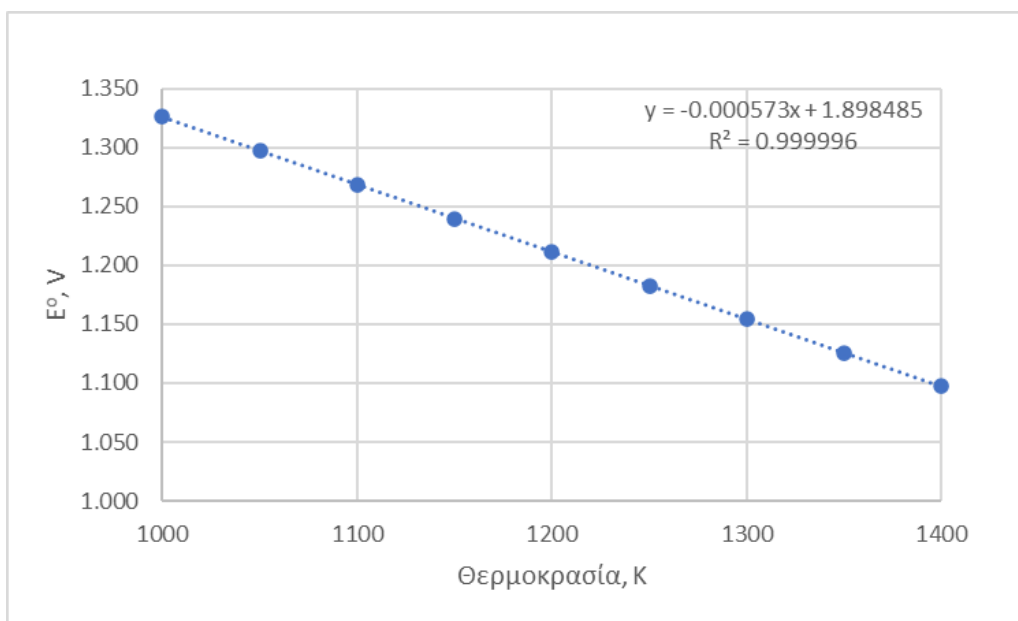
**Πίνακας 2.1** Πρότυπη ενθαλπία, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια δυναμικό χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης αλουμίνιας με άνθρακα

Reaction Equation				
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} = 4 \text{ Al(l)} + 3 \text{ CO}_2(\text{g})$				
T	ΔH	ΔS	ΔG	E°
K	kJ	J/K	kJ	V
1000	2203.14	667.74	1535.39	1.326
1050	2201.89	666.53	1502.04	1.297
1100	2200.61	665.33	1468.74	1.269
1150	2199.28	664.15	1435.50	1.240
1200	2197.91	662.99	1402.32	1.211
1250	2196.48	661.82	1369.20	1.183
1300	2194.99	660.65	1336.14	1.154
1350	2193.44	659.48	1303.14	1.126
1400	2191.83	658.31	1270.19	1.097

Με γραμμική παρεμβολή στα δεδομένα του **Πίνακα 2.1**, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια και το δυναμικό χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης αλουμίνιας με άνθρακα, παρουσιάζονται γραφικά, με πολύ καλή ακρίβεια, στην **Εικόνα 2.1** και **Εικόνα 2.2** και μπορούν να υπολογιστούν από τις παρακάτω γραμμικές εξισώσεις, στο θερμοκρασιακό εύρος από  $T_{Ref} = 1000 \text{ K}$  έως  $T = 1400 \text{ K}$ .



**Εικόνα 2.1** Μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας με την θερμοκρασία



**Εικόνα 2.2** Μεταβολή του πρότυπου δυναμικού με την θερμοκρασία

$$\Delta G^{\circ}(R) = 2198.1 \text{ kJ} - T 0.663 \text{ kJ}$$

$$E^{\circ}(R) = 1.898 \text{ V} - T 0.000573 \text{ V}$$

Σύμφωνα με τις συμβάσεις συμβολισμού που έχουν ακολουθηθεί το δυναμικό της αντίδρασης αναγωγής της αλουμίνας στους 1000 K είναι -1.326 V. Επειδή στη βιομηχανική πρακτική έχει καθιερωθεί η τάση ηλεκτρόλυσης να αναπαρίσταται πάντα με θετικό δυναμικό στην κατασκευή των διαφόρων

διαγραμμάτων που παρουσιάζουν το δυναμικό συναρτήσει κάποιας άλλης μεταβλητής, το δυναμικό αναπαρίσταται πάντα με θετικό πρόσημο.

Στην τάση λειτουργίας του κελιού επιδρά όμως και η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα, η επίδραση της οποίας μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση της εξίσωσης Nernst, η οποία θεωρώντας ότι τα δυναμικά έχουν θετικό πρόσημο, εφόσον πρόκειται για αντιδράσεις ηλεκτρόλυσης, γράφεται ως ακολούθως:

$$E_{cell} = \frac{\Delta G^o(R)}{nF} + \frac{R_g T}{nF} \ln Q = E^o(R) + \frac{R_g T}{nF} \ln \left[ \frac{a_{Al}^4 a_{CO_2}^3}{a_{Al_2O_3}^2 a_C^3} \right] \quad 2.52$$

Υποθέτοντας ότι  $\alpha_{Al} = 1$ ,  $\alpha_C = 1$  και  $p_{CO_2} = 1$ , η εξίσωση 2.52 γράφεται:

$$E_{cell}^T = E_{ref}^o - \frac{2 R_g T}{nF} \ln a_{Al_2O_3} \quad 2.53$$

η οποία συνδέει την ενεργότητα της διαλυμένης στο λουτρό αλουμίνας με τη θερμοκρασία.

Η ενεργότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά από την εξίσωση:

$$a_{Al_2O_3} = \frac{[Al_2O_3]}{[Al_2O_3]_{sat}} \quad 2.54$$

όπου,  $[Al_2O_3]$  είναι η συγκέντρωση της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό και  $[Al_2O_3]_{sat}$  η συγκέντρωση κορεσμού της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό,

ή με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εξίσωση (Haurin, 2000):

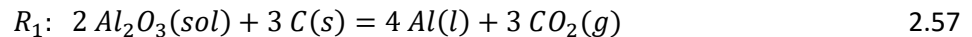
$$a_{Al_2O_3} = a ROS + b ROS^2 + c ROS^3 + d ROS^4 \quad 2.55$$

$$ROS = \frac{[Al_2O_3]}{Al_2O_3_{sat}} \quad 2.56$$

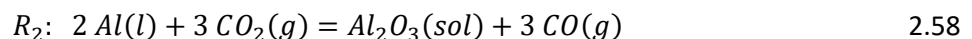
όπου  $a = -0.03791$ ,  $b = 2.364$ ,  $c = -2.194$  και  $d = 0.868$ .

## 2.10 Η αντίστροφη αντίδραση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου με ανόδους άνθρακα, εκτός από την κύρια αντίδραση παραγωγής του αλουμινίου:



συμβαίνει και η αντίστροφη αντίδραση αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από το αλουμίνιο που είναι διαλυμένο στον κρυόλιθο:



Η αντίδραση αυτή καταναλώνει μέρος του αλουμινίου μειώνοντας έτσι τη συνολική ποσότητα του μετάλλου που παράγεται στο κελί ηλεκτρόλυσης και, με αυτόν τον τρόπο, την απόδοση ρεύματος, CE, όπως αυτή υπολογίζεται από την εξίσωση:

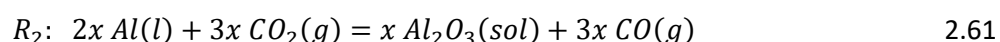
$$CE = \frac{Al_{\text{actually produced}}}{Al_{\text{theoretical production}}} \quad 2.59$$

Κατά την αντίδραση επανοξειδωσης του αλουμινίου παράγεται επίσης και μονοξείδιο του άνθρακα.

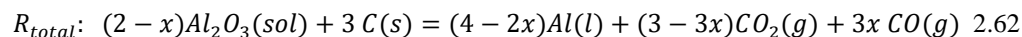
Η θεωρητική ποσότητα του αλουμινίου που μπορεί να παραχθεί υπολογίζεται από την αντίδραση  $R_1$ . Η αντίδραση  $R_2$  καταναλώνει ένα ποσοστό του παραγόμενου αλουμινίου της τάξης του 5 - 10%. Αν συμβολίσουμε με  $x$  το ποσοστό της συνολικής ποσότητας του αλουμινίου που καταναλώνεται σύμφωνα με την αντίδραση  $R_2$ , τότε:

$$CE = \frac{Al_{\text{actually produced}}}{Al_{\text{theoretical production}}} = \frac{Al_{th} - Al_{cons}}{Al_{th}} = 1 - \frac{Al_{cons}}{Al_{th}} = 1 - x \quad 2.60$$

Και η αντίδραση  $R_2$  γράφεται:



Προσθέτοντας τις δύο αντιδράσεις  $R_1$  και  $R_2$  προκύπτει η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί:



Από το λόγο  $P_{CO}/P_{CO_2}$  στα απαέρια της λεκάνης ηλεκτρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση ρεύματος ως εξής:

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{3x}{3-3x} = \frac{x}{1-x} = \lambda \quad 2.63$$

Επομένως:

$$CE = 1 - x = 1 - \frac{\lambda}{1+\lambda} \quad 2.64$$

Η τελευταία εξίσωση δηλώνει ότι η απόδοση ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί από την περιεκτικότητα σε  $CO_2(g)$  και  $CO(g)$  των απαερίων του κελιού ηλεκτρόλυσης.

---

# Κεφάλαιο 3

## 3 Υπολογιστικό μοντέλο προσδιορισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη

### 3.1 Εισαγωγή

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη εξαρτώνται από τη σύσταση του και τη θερμοκρασία του λουτρού ηλεκτρόλυσης και έχουν σημαντική επίδραση στη λειτουργία και την ενεργειακή απόδοση του κελιού ηλεκτρόλυσης. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι εξισώσεις για τον υπολογισμό αυτών των ιδιοτήτων και αναπτύσσεται ένα ενιαίο μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού τους. Έμφαση δίνεται στη μελέτη και την κατανόηση της επίδρασης του φθοριούχου αλουμινίου στις ιδιότητες αυτές, πράγμα που αποτελεί και το ειδικότερο αντικείμενο της διατριβής αυτής.

Η σύσταση του ηλεκτρολύτη χαρακτηρίζεται χημικά στη βιομηχανική πρακτική κυρίως από τις ακόλουθες παραμέτρους: τη σύστασή του σε  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $KF$  και  $LiF$ , την περίσσεια σε  $AlF_3$  που έχει σε σχέση με την αναλογία που περιέχεται αυτό στον κρυσταλλικό και το γραμμομοριακό λόγο και το λόγο βαρών του  $NaF$  σε σχέση με το  $AlF_3$ .

Οι εξισώσεις, και κατ' αντιστοιχία, το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε επιτρέπουν τον υπολογισμό των ακόλουθων ιδιοτήτων του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε συνάρτηση με τους διάφορους παράγοντες που επιδρούν σε αυτές:

Περιεκτικότητα κορεσμού του κρυσταλλικού λουτρού σε αλουμίνα, ενεργότητα της αλουμίνας και του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυσταλλικό λουτρό, πυκνότητα, ιξώδες, επιφανειακή τάση, τάση ατμών, ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμοκρασία Liquidus του λουτρού. Επίσης, δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού της μέγιστης διαλυτότητας του αλουμινίου στο λουτρό, της πυκνότητας και του ιξώδους του.

### 3.2 Μεταβλητές εισόδου του μαθηματικού μοντέλου προσδιορισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Οι μεταβλητές εισόδου του μαθηματικού μοντέλου υπολογισμού των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λουτρού περιλαμβάνουν χαρακτηριστικές παραμέτρους του περιβάλλοντος που βρίσκεται το κελί και βασικές λειτουργικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές, με ορισμένες χαρακτηριστικές τιμές, παρουσιάζονται στον **Πίνακας 3.1**. Επίσης περιλαμβάνουν παραμέτρους που αφορούν τη χημική σύσταση του λουτρού, όπως αυτές φαίνονται στον **Πίνακας 3.2**.



**Πίνακας 3.1** Λειτουργικές παράμετροι του λουτρού και χαρακτηριστικές τιμές τους

Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
<b>Λειτουργικές Παράμετροι Κελιού</b>			
Θερμοκρασία Περιβάλλοντος	$T_{c\ enc}$	25	°C
	$T_{K\ env}$	298.15	K
Θερμοκρασία εντός του χώρου ηλεκτρόλυσης	$T_{c\ pot\ room}$	50	°C
	$T_{K\ pot\ room}$	323.15	K
Θερμοκρασία Λουτρού	$T_{c\ bath}$	970	°C
	$T_{K\ bath}$	1243.15	K
Ατμοσφαιρική Πίεση	$P_{env\ atm}$	1.00	atm
	$P_{env\ Pa}$	101325	Pa
Superheat	$\Delta T_{C\ bath}$	8.83	°C
	$\Delta T_{K\ bath}$	8.83	K
Ένταση Ρεύματος	$I_{cell\ A}$	170848	A
	$I_{cell\ kA}$	170.848	kA
Απόδοση Ρεύματος	$CE_{cell}$	93.00%	A
Πολική Απόσταση	ACD	4.3	cm

**Πίνακας 3.2** Χημική σύσταση του λουτρού

Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
<b>Σύσταση Ηλεκτρολυτικού Λουτρού</b>		<b>100</b>	
Περιεκτικότητα Λουτρού $Al_2O_3$	$C_{bathAl_2O_3}$	<b>3.00</b>	wt%
Περίσσεια Λουτρού σε $AlF_3$	$C_{xs\ bath\ AlF_3}$	<b>10.00</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού $CaF_2$	$C_{bath\ CaF_2}$	<b>4.50</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού $MgF_2$	$C_{bath\ MgF_2}$	<b>0.30</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού KF	$C_{bath\ KF}$	<b>0.50</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού LiF	$C_{bath\ LiF}$	<b>0.10</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού $Na_3AlF_6$	$C_{bath\ Na_3AlF_6}$	<b>81.60</b>	wt%
Περιεκτικότητα Κρυολίθου Λουτρού σε NaF	$C_{cryolite\ NaF}$	48.96	wt%
Περιεκτικότητα Κρυολίθου Λουτρού σε $AlF_3$	$C_{cryolite\ AlF_3}$	32.64	wt%
Συντελεστής Υπολογισμού Περίσσειας $AlF_3$	$F_{AlF_3}$	2.50	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού σε NaF	$C_{bath\ NaF}$	<b>48.96</b>	wt%
Περιεκτικότητα Λουτρού $AlF_3$	$C_{bath\ AlF_3}$	<b>42.64</b>	wt%
<b>Χαρακτηριστικές Παράμετροι Λουτρού</b>			
Μοριακός Λόγος NaF/ $AlF_3$	$CR_{bath}$	<b>2.296</b>	
Αναλογία Βαρών NaF/ $AlF_3$	$WR_{bath}$	<b>1.148</b>	
<b>Σύσταση Καθαρού Κρυολίθου</b>			
Περιεκτικότητα Κρυολίθου σε NaF (kmols)	$C_{NaF}$	3	kmols
Περιεκτικότητα Κρυολίθου σε $AlF_3$ (kmols)	$C_{AlF_3}$	1	kmols
Γραμμομοριακός Λόγος	CR	3	
Περιεκτικότητα Κρυολίθου σε NaF (kg)	$W_{CR\ NaF}$	125.96	kg
Περιεκτικότητα Κρυολίθου σε $AlF_3$ (kg)	$W_{CR\ AlF_3}$	83.98	kg
Λόγος Βαρών	$WR_{CR}$	1.50	

Ο γραμμομοριακός λόγος  $CR_{bath}$  ορίζεται ως ο λόγος των γραμμομορίων του NaF και του  $AlF_3$  στο κρυολιθικό λουτρό:

$$CR_{bath} = \frac{f_{NaF\ bath}}{f_{AlF_3\ bath}} \quad 3.1$$

Ο λόγος  $WR_{bath}$  ορίζεται ως ο λόγος βαρών του NaF και του  $AlF_3$  στο κρυολιθικό λουτρό:

$$WR_{bath} = \frac{m_{NaF\ bath}}{m_{AlF_3\ bath}} \quad 3.2$$

Ο γραμμομοριακός λόγος και ο λόγος βαρών του ηλεκτρολύτη συνδέονται με τη σχέση:

$$WR_{bath} = \frac{CR_{bath}}{2} \quad 3.3$$

Η επί τοις εκατό περίσσεια του  $AlF_3$  στο λουτρό ηλεκτρόλυσης,  $C_{xsAlF_3}$ , είναι μία λειτουργική παράμετρος που καθορίζει ο χρήστης ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες που επιθυμεί να έχει ο ηλεκτρολύτης, ώστε να εξασφαλίζεται η βέλτιστη λειτουργία του κελιού.

Η συνολική ποσότητα του NaF και του  $AlF_3$  που περιέχεται στο λουτρό ηλεκτρόλυσης υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

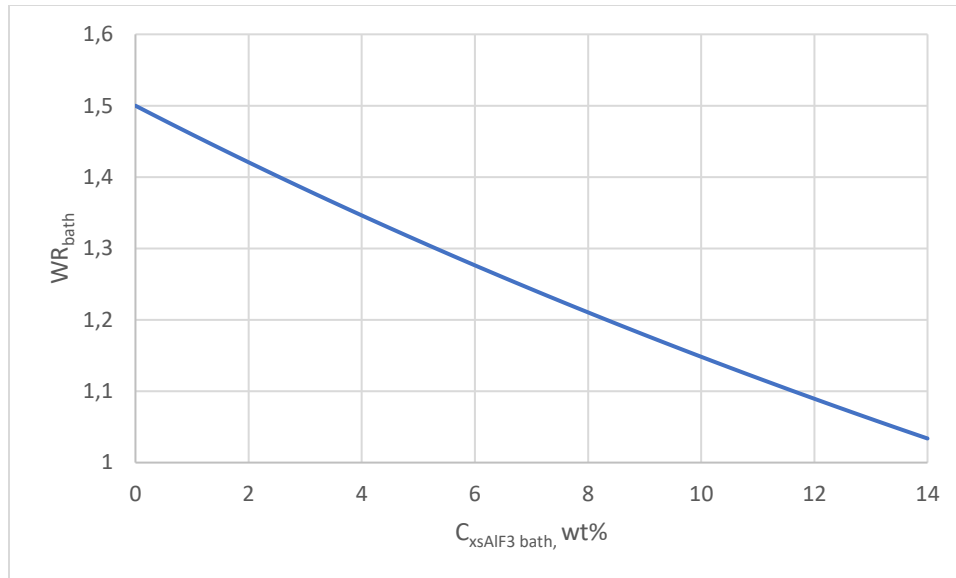
$$f_{NaF\ bath} = f_{Na_3AlF_6\ bath} \quad 3.4$$

$$C_{AlF_3\ bath} = \frac{WR_{Na_3AlF_6\ bath} C_{xsAlF_3\ bath} - C_{NaF\ bath}}{WR_{Na_3AlF_6\ bath}} \quad 3.5$$

Ο λόγος βαρών του κρυολιθικού λουτρού συναρτήσει της περισσειας του λουτρού σε  $AlF_3$  δίνεται από την εξίσωση:

$$WR_{bath} = \frac{WR_{CR} C_{NaF\ bath}}{C_{NaF\ bath} + WR_{CR} C_{xsAlF_3\ bath}} \quad 3.6$$

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στο λόγο βαρών του κρυολιθικού λουτρού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.1**.



**Εικόνα 3.1** Επίδραση της περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στον λόγο βαρών του κρυολιθικού λουτρού

Η αύξηση της περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στο κρυολιθικό λουτρό επιφέρει μείωση του λόγου βαρών. Σε βιομηχανικά λουτρά η περίσσεια του AlF<sub>3</sub> επιδιώκεται να βρίσκεται μεταξύ 8 - 14% και επομένως ο λόγος βαρών κυμαίνεται μεταξύ 1.2 και 1.03, με συνηθέστερη τιμή της τάξης του 1.15.

### 3.3 Περιεκτικότητα κορεσμού αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με τον υπολογισμό της διαλυτότητας κορεσμού της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό. Στην παρούσα διατριβή θα χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν από τους E. Skybakmoen et al. (1997), οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

$$C_{Al_2O_3}^{sat} = A_{sat} \left( \frac{T_K}{1000} \right)^{B_{sat}} \quad 3.7$$

όπου:

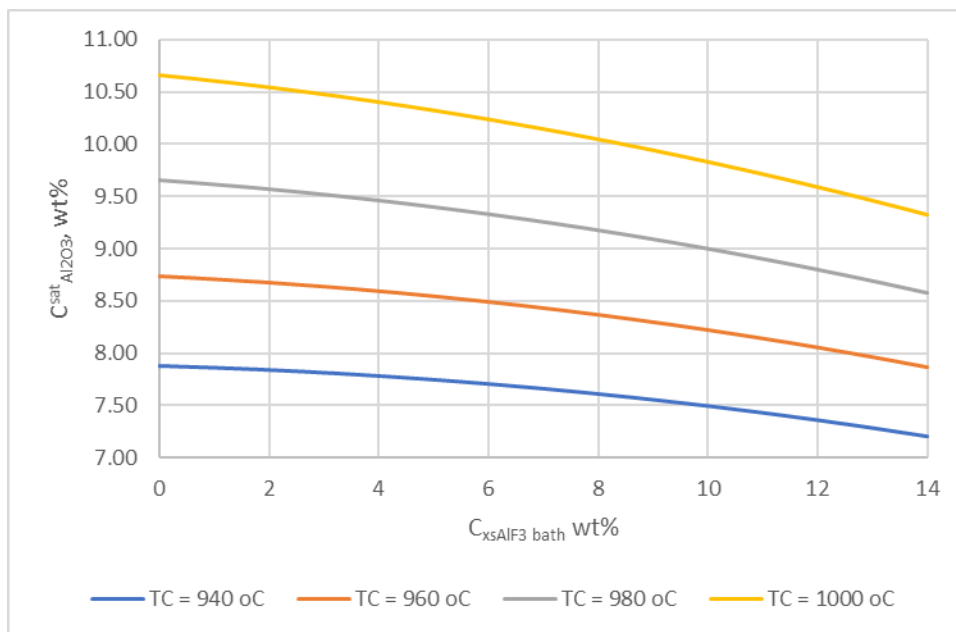
$$A_{sat} = A_{sat 1} + A_{sat 2}$$

$$A_{sat 1} = 119 - 0.062 C_{xsAlF_3 bath} - 0.0031 C_{xsAlF_3 bath}^2 - 0.20 C_{CaF_2 bath} - 0.50 C_{LiF bath} - 0.3 C_{MgF_2 bath}$$

$$A_{sat 2} = \frac{42 C_{xsAlF_3 bath} C_{LiF bath}}{2000 + C_{xsAlF_3 bath} C_{LiF bath}}$$

$$B_{sat} = 4.8 - 0.048 C_{xsAlF_3 bath} + \frac{2.2 C_{LiF bath}^{1.5}}{10 + C_{LiF bath} + 0.001 C_{xsAlF_3 bath}^3}$$

Η επίδραση της περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στον κορεσμό σε αλουμίνα του κρυολιθικού λουτρού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.2**.



**Εικόνα 3.2** Επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στον κορεσμό σε αλουμίνα του κρυολιθικού λουτρού

Η αύξηση της περισσειας του  $AlF_3$  στο κρυολιθικό λουτρό μειώνει τη μέγιστη ποσότητα αλουμίνας που μπορεί να διαλυθεί σε αυτό, αντίθετα με την αύξηση της θερμοκρασίας που έχει ευνοϊκή επίδραση. Σε ένα τυπικό βιομηχανικό λουτρό με 10% περισσεια  $AlF_3$  και περιεκτικότητα σε αλουμίνα 3%, η μέγιστη ποσότητα αλουμίνας που μπορεί να διαλυθεί σε αυτές τις συνθήκες και στους 960 °C είναι της τάξης του 8.22%.

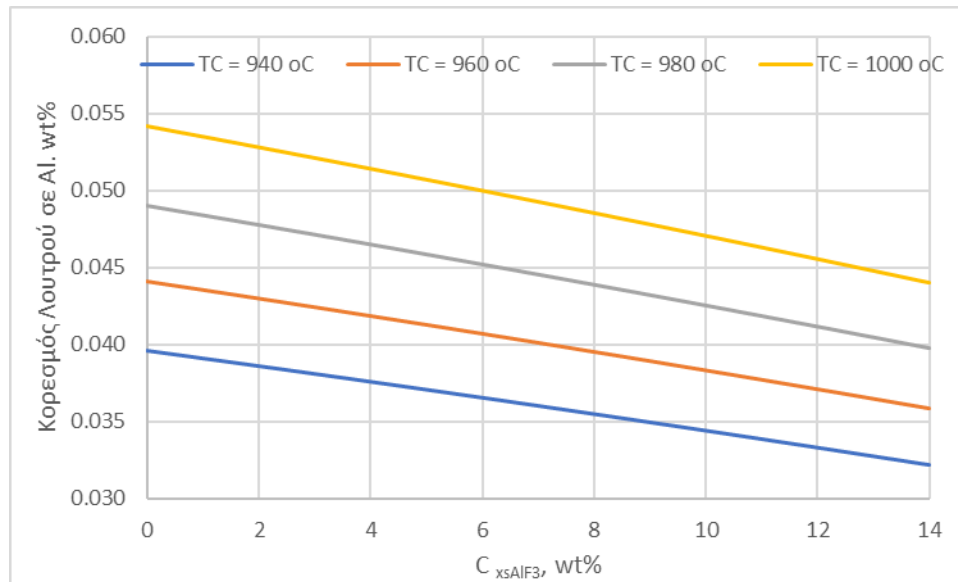
### 3.4 Περιεκτικότητα κορεσμού αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό

Η τάση του μετάλλου να διαλύεται στον ηλεκτρολύτη είναι η κύρια αιτία για τη μείωση της απόδοσης του ρεύματος του κελιού. Όσο χαμηλότερη είναι η διαλυτότητα του αλουμινίου, τόσο υψηλότερη είναι η απόδοση ρεύματος. Η διαλυτότητα του αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό έχει αποτελέσει αντικείμενο αρκετών ερευνητικών εργασιών (Haurin W. 1991, Wang X. et al. 1991, Ødegård R. et al. 1987, Yoshida K. et al. 1972). Στην παρούσα διατριβή, η διαλυτότητα του αλουμινίου υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση (Grjotheim K. et al. 1988):

$$\log C_{Al}^{sat} = 1.8251 - \frac{0.2959}{WR_{bath}} - \frac{3429}{TK} - \frac{0.0339 C_{Al_2O_3}}{C_{Al_2O_3}^{sat}} - 0.0249 C_{LiF} - 0.0241 C_{MgF_2} - 0.0381 C_{CaF_2} \quad 3.8$$

Από την παραπάνω εξίσωση και για τυπικές τιμές σύστασης του λουτρού, η θεωρητική μέγιστη διαλυτότητα αλουμινίου του ηλεκτρολύτη στους 960°C βρίσκεται ότι είναι περίπου 0.038 wt%.

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στον κορεσμό σε αλουμίνιο του κρυολιθικού λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.3**.



**Εικόνα 3.3** Επίδραση της περισσειας του  $\text{AlF}_3$  στον κορεσμό σε αλουμίνιο του κρυολιθικού λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Από το διάγραμμα αυτό (**Εικόνα 3.3**) γίνεται φανερό ότι η αύξηση της περισσειας του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  μειώνει τη μέγιστη διαλυτότητα του αλουμίνιο σε αυτό με συνέπεια την καλύτερη απόδοση ρεύματος και, κατ' επέκταση, την καλύτερη απόδοση ενέργειας του κελιού.

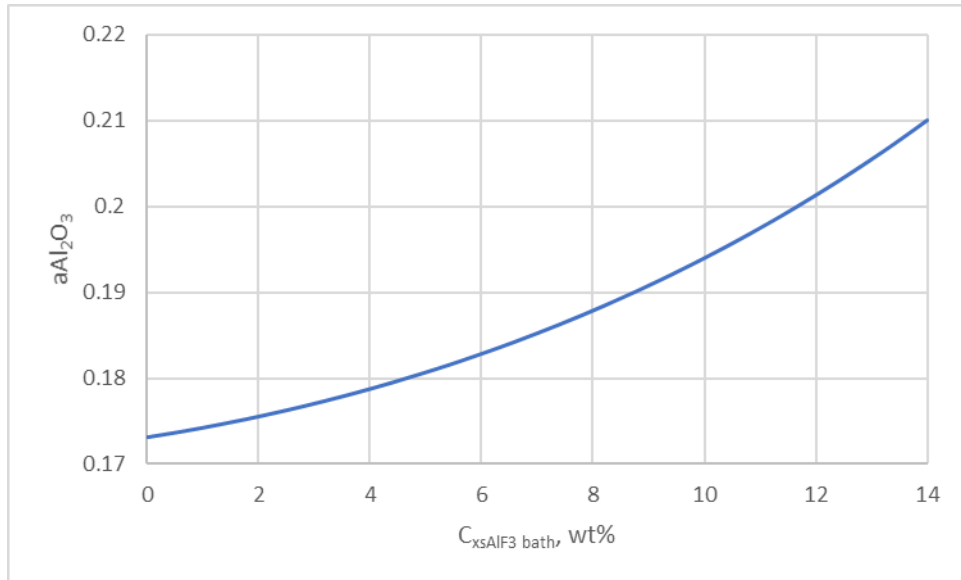
### 3.5 Ενεργότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό

Η γνώση της ενεργότητας της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό του αντιστρεπτού δυναμικού της ηλεκτρόλυσης σύμφωνα με την εξίσωση του Nerst. Η ενεργότητα της αλουμίνας έχει προσδιοριστεί στις εργασίες αρκετών ερευνητών (Haurin W. και Kvande H. 2016, Dewing E.W. και Thonstad J. 1997, Solheim A. και Sterten A. 1999). Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιείται η εξίσωση που έχει προταθεί από τους Haurin W. και Kvande H. (2016) και είναι η ακόλουθη:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -0.03791 \text{ ROS} + 2.364 \text{ ROS}^2 - 2.194 \text{ ROS}^3 + 0.8686 \text{ ROS}^4 \quad 3.9$$

$$\text{ROS} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{sat}}}$$

Η επίδραση της περισσειας του  $\text{AlF}_3$  στην ενεργότητα της  $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.4**.



**Εικόνα 3.4** Επίδραση της περίσσειας του  $\text{AlF}_3$  στην ενεργότητα της αλουμίνας στο κρυολιθικό λουτρό

### 3.6 Ενεργότητα του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό

Η ενεργότητα του  $\text{AlF}_3$  στο κρυολιθικό λουτρό χρειάζεται για τον προσδιορισμό της ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων οι οποίες παράγουν πτητικές φθοριούχες ενώσεις. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση (Haurin W. και Kvande H. 2016):

$$a_{\text{AlF}_3} = \exp(A_{\text{AlF}_3 1} A_{\text{AlF}_3 2}) \quad 3.10$$

$$A_{\text{AlF}_3 1} = (1.96564 - 4.7237 WR_{\text{bath}} + 0.51281 WR_{\text{bath}}^2)$$

$$A_{\text{AlF}_3 2} = \left(1 - \left(\frac{C_{\text{CaF}_2 \text{ bath}}}{100} - \frac{C_{\text{MgF}_2 \text{ bath}}}{100}\right)\right) (1 - 0.375 a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$$

### 3.7 Θερμοκρασία liquidus του κρυολιθικού λουτρού

Η θερμοκρασία liquidus είναι η θερμοκρασία στην οποία κάποια ουσία κατακρημνίζεται ως στερεά φάση όταν ψύχεται το υγρό εντός του οποίου βρίσκεται διαλυμένη. Η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του λουτρού και της θερμοκρασίας liquidus ονομάζεται Superheat (υπερθέρμανση):

$$\Delta T = T_{\text{bath}} - T_{\text{liquidus}} \quad 3.11$$

Η λειτουργία ενός κελιού ηλεκτρόλυσης σε όσο χαμηλότερη θερμοκρασία επιτρέπεται εξασφαλίζει καλύτερη ενεργειακή απόδοση. Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός κελιού ηλεκτρόλυσης δε μπορεί να είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας liquidus, διαφορετικά θα κατακρημνίζονται στερεές φάσεις εντός του λουτρού.

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας liquidus ενός λουτρού ηλεκτρόλυσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες εξισώσεις από αρκετούς ερευνητές (Yuezhong D. et al. 2013, Kolås S. 2007, Solheim, S. Et al. 1995, Røstum A. 1990, Peterson R.D. και Tabereaux A.T. 1987). Οι Solheim, S. Et al. (1995) ανέπτυξαν την παρακάτω εξίσωση:

$$T_L = T_{L1} + T_{L2} + T_{L3} + T_{L4} \quad 3.12$$

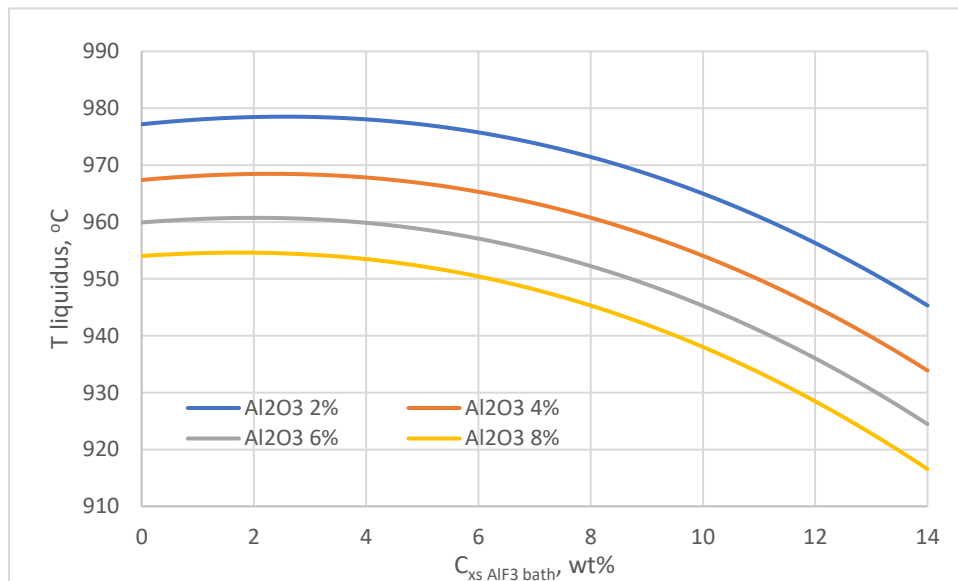
$$T_{L1} = 1011 + 0.5 C_{xsAlF_3} - 0.13 C_{xsAlF_3}^{2.2}$$

$$T_{L2} = -\frac{3.45 C_{CaF_2}}{1 + 0.0173 C_{CaF_2}} + 0.124 C_{xsAlF_3} C_{CaF_2} - 0.00542 (C_{xsAlF_3} C_{CaF_2})^{1.5}$$

$$T_{L3} = -\frac{7.93 C_{Al_2O_3}}{1 + 0.0936 C_{Al_2O_3} - 0.017 C_{Al_2O_3}^{1.25} - 0.0023 C_{Al_2O_3} C_{xsAlF_3}}$$

$$T_{L4} = -\frac{8.90 C_{LiF}}{1 + 0.0047 C_{LiF} + 0.0010 C_{LiF}^{bath}} - 3.95 C_{MgF_2}^{bath} - 3.95 C_{KF}$$

Η επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στη θερμοκρασία liquidus του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες  $Al_2O_3$  παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.5**.



**Εικόνα 3.5** Επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην θερμοκρασία liquidus του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες  $Al_2O_3$

Από το διάγραμμα αυτό (**Εικόνα 3.5**) φαίνεται ότι η αύξηση της περίσσειας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε  $AlF_3$  σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 4 wt% μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία liquidus του λουτρού. Η αύξηση της περιεκτικότητας της αλουμίνας μειώνει επίσης τη θερμοκρασία liquidus, αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό. Η αύξηση της περίσσειας του  $AlF_3$  από 6% σε 10% μειώνει τη θερμοκρασία liquidus του λουτρού κατά περίπου 10 °C.

### 3.8 Πυκνότητα του κρυολιθικού λουτρού

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου η πυκνότητα που έχει ο ηλεκτρολύτης, και πιο συγκεκριμένα η διαφορά πυκνότητας μεταξύ αλουμινίου και ηλεκτρολύτη, επηρεάζει το βαθμό διαχωρισμού του παραγόμενου μετάλλου αλουμινίου από το λουτρό. Για να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός, η διαφορά αυτή πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0.2 kg/m<sup>3</sup>, ώστε να αποφεύγεται η ανάμειξη και να διατηρείται ο καλός διαχωρισμός μεταξύ της επιφάνειας του ρευστού μετάλλου και του

υπερκείμενου στρώματος του ηλεκτρολύτη. Από την άλλη πλευρά, η πυκνότητα του λουτρού πρέπει να είναι ικανοποιητικά υψηλή, ώστε τα σωματίδια του άνθρακα που αποσπώνται από την άνοδο να μην παραμένουν αιωρούμενα εντός του λουτρού, αλλά να ανέρχονται και να επιπλέουν στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να μπορούν να αφαιρεθούν.

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας του ηλεκτρολύτη έχουν αναπτυχθεί αρκετές εξισώσεις (Solheim A. 2000, Silný A. 1995, Grjotheim K. και Welch B.J. 1988). Για τις ανάγκες τις παρούσας διατριβής χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τον W. Haurin (1987), η οποία είναι η ακόλουθη:

$$\rho_{bath} = \frac{100}{A_{bath}} \quad 3.13$$

$$A_{bath} = A_{bath 1} + A_{bath 2} + A_{bath 3} + A_{bath 4} + A_{bath 5} + A_{bath 6}$$

όπου:

$$A_{bath 1} = \frac{C_{xSAlF_3 bath}}{1.987 - 0.000319 T_K + 0.094 C_{xSAlF_3 bath}}$$

$$A_{bath 2} = \frac{C_{CaF_2 bath}}{3.177 - 0.000319 T_K + 0.094 C_{CaF_2 bath}}$$

$$A_{bath 3} = \frac{C_{Al_2O_3 bath}}{1.449 + 0.0128 C_{Al_2O_3 bath}}$$

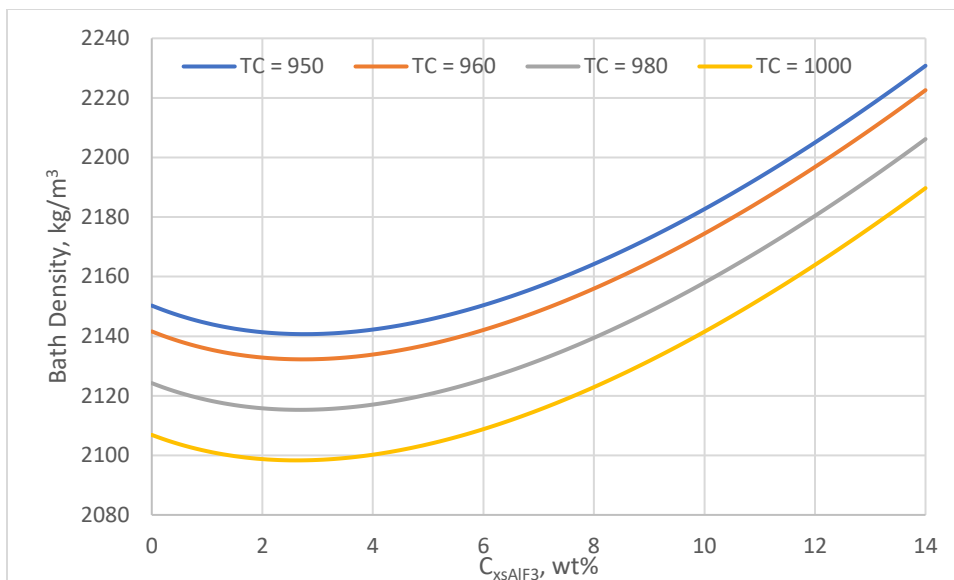
$$A_{bath 4} = \frac{C_{LiF bath}}{2.358 - 0.00049 T_K}$$

$$A_{bath 5} = \frac{C_{MgF_2 bath}}{3.392 - 0.000524 T_K - 0.01407 C_{MgF_2 bath}}$$

$$A_{bath 6} = \frac{C_{Na_3AlF_6 bath}}{3.305 - 0.000319 T_K + 0.094 C_{xSAlF_3 bath}}$$

Η επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην πυκνότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.6**.





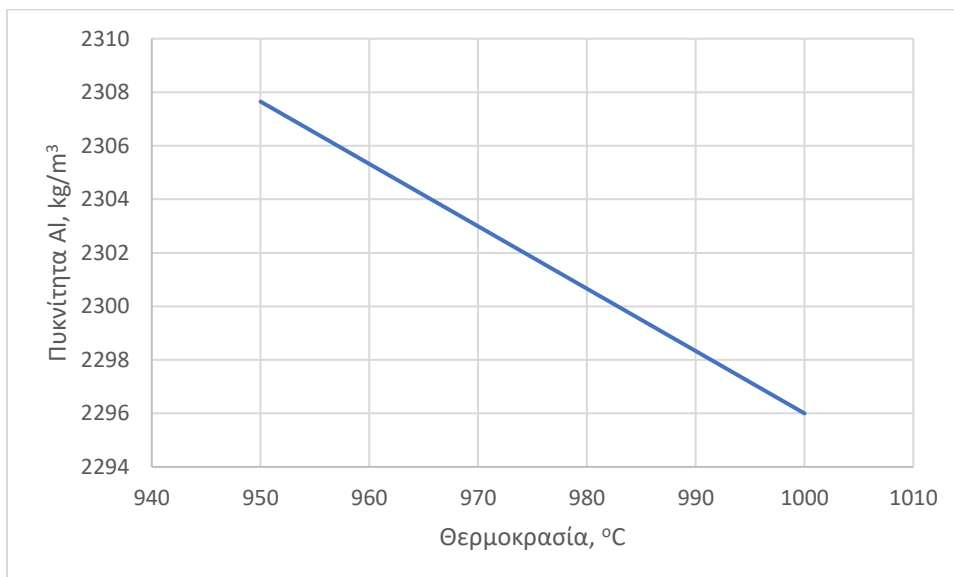
**Εικόνα 3.6** Επίδραση της περισσειας του AlF<sub>3</sub> στην πυκνότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

### 3.9 Πυκνότητα του ρευστού αλουμινίου

Η εξίσωση υπολογισμού της πυκνότητας του αλουμινίου συναρτήσεϊ της θερμοκρασίας υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση (Burkin A.R. 1987):

$$\rho_{Al} = 2.529 - 0.000233 T_C \quad 3.14$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα του λουτρού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.7**.



**Εικόνα 3.7** Επίδραση της θερμοκρασίας στην πυκνότητα του λουτρού

### 3.10 Ιξώδες του κρυολιθικού λουτρού

Το ιξώδες του ηλεκτρολύτη επηρεάζει αρκετές υδροδυναμικές διεργασίες που συμβαίνουν εντός ενός κελιού ηλεκτρόλυσης, όπως η κίνηση των σταγονιδίων του μεταλλικού αλουμινίου εντός του ηλεκτρολύτη, η διαλυτοποίηση και καθίζηση των σωματιδίων της αλουμίνιας και η απελευθέρωση φυσαλίδων των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης από την επιφάνεια της ανόδου. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ιξώδους του ηλεκτρολύτη (Grjotheim K. και Welch B.J. 1988), είναι η ακόλουθη:

$$\mu_{bath} = A_{visc\ 1} + A_{visc\ 2} + A_{visc\ 3} \quad 3.15$$

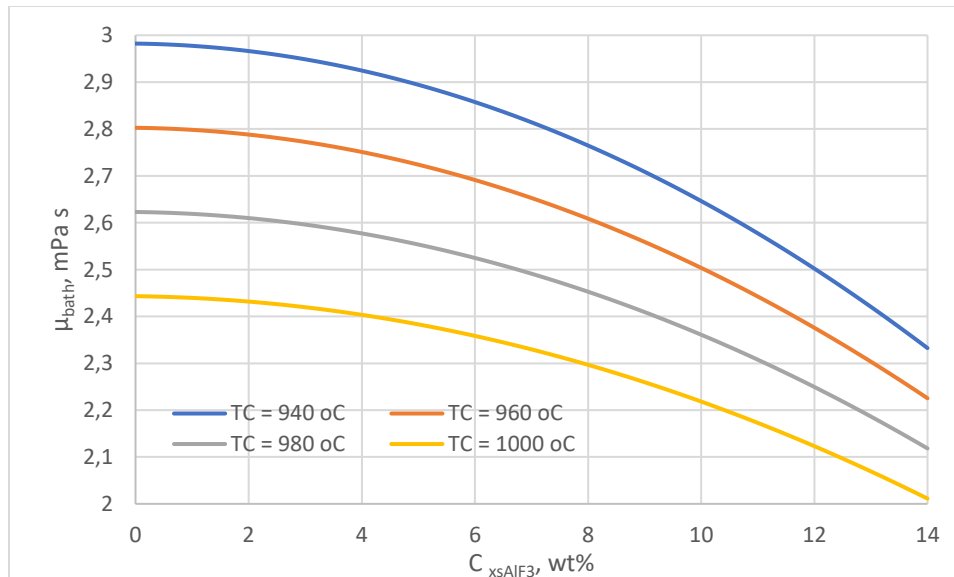
όπου:

$$A_{visc\ 1} = 11.557 - 9.158 \cdot 10^{-3} T_C$$

$$A_{visc\ 2} = -1.587 \cdot 10^{-3} C_{xsAlF_3\ bath} + (-1.587 \cdot 10^{-3} + 1.853 \cdot 10^{-5} (T_C - 1000)) C_{xsAlF_3\ bath}^2$$

$$A_{visc\ 3} = -2.168 \cdot 10^{-3} C_{Al_2O_3\ bath} + (5.925 \cdot 10^{-3} - 1.938 \cdot 10^{-5} (T_C - 1000)) C_{Al_2O_3\ bath}^2$$

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στο ιξώδες του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.8**. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση της περισσειας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε  $AlF_3$  μειώνει σημαντικά το ιξώδες του λουτρού. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



**Εικόνα 3.8** Επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στο ιξώδες του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

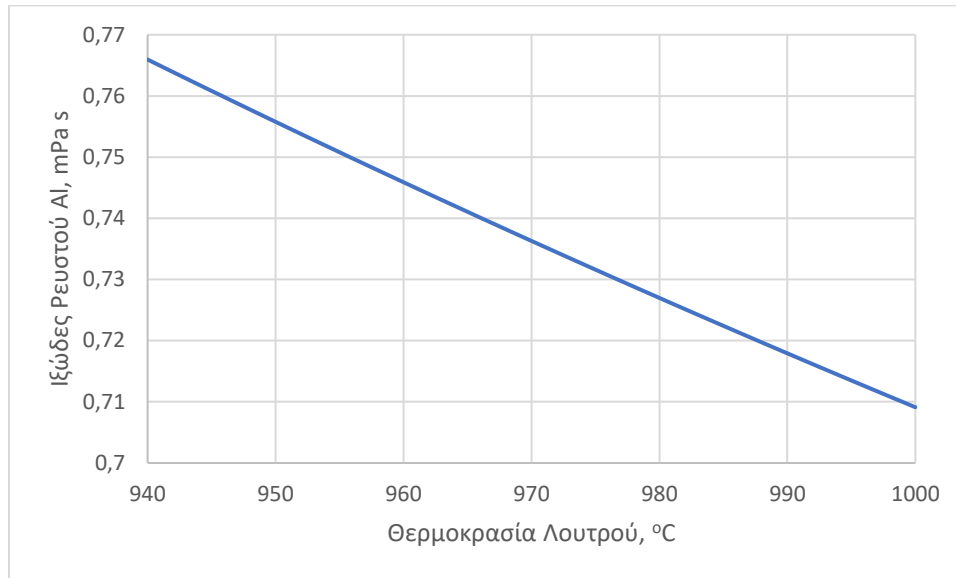
### 3.11 Ιξώδες του ρευστού αλουμινίου

Η εξίσωση υπολογισμού του ιξώδους του ρευστού αλουμινίου συναρτήσε της θερμοκρασίας υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση (Burkin A.R. 1987):

$$\mu_{Al} = 0.149 \exp\left(\frac{1984.5}{T_K}\right) \quad 3.16$$

Το ιζώδες του ρευστού αλουμινίου στους 1000°C αντιστοιχεί στο ιζώδες του νερού και το ιζώδες του ηλεκτρολυτικού λουτρού μπορεί να συγκριθεί με το ιζώδες του ρευστού μολύβδου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιζώδες του ρευστού αλουμινίου παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.9**.



**Εικόνα 3.9** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιζώδες του ρευστού αλουμινίου

### 3.12 Ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επιδρά άμεσα στην τάση λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης και, ως εκ τούτου, στην ενεργειακή του απόδοση. Έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό από διάφορους ερευνητές (Chrenková M. et al. 1996, Híveš J. et al. 1994, Wang L. et al. 1994, Choudhary G. 1973) και έχουν αναπτυχθεί αρκετά μαθηματικά μοντέλα για τον υπολογισμό της. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί το μαθηματικό μοντέλο που προτάθηκε από τους Híveš J. et al. (1994):

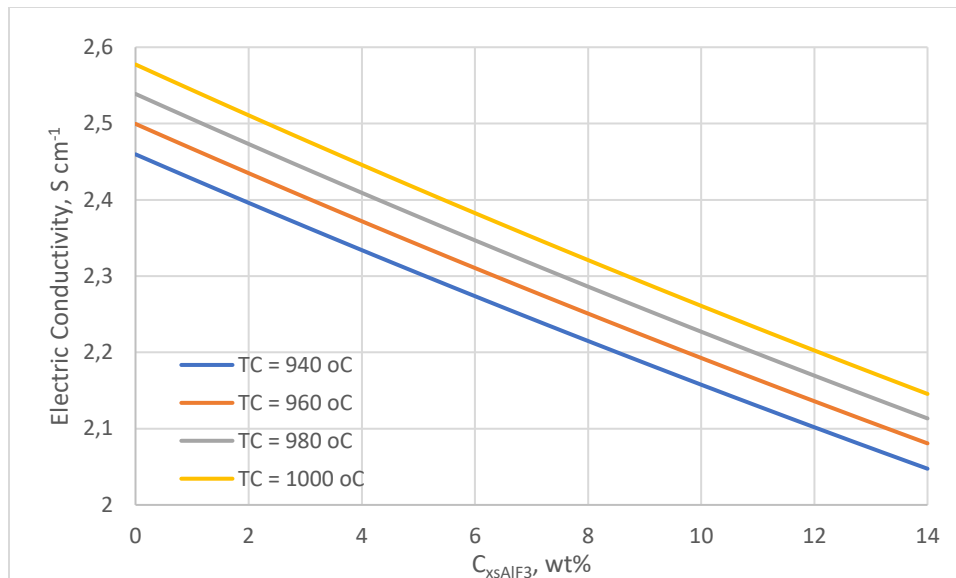
$$\ln \kappa_{bath} = A_{cond 1} + A_{cond 2} + A_{cond 3} \quad 3.17$$

$$A_{cond 1} = 1.977 - 0.0131 C_{xSAlF_3 bath} - 0.0060 C_{CaF_2 bath} - 0.020 C_{Al_2O_3 bath}$$

$$A_{cond 2} = 0.0121 C_{LiF bath} - 0.0106 C_{MgF_2 bath} - 0.0019 C_{KF bath}$$

$$A_{cond 3} = -\frac{1204.3}{T_K}$$

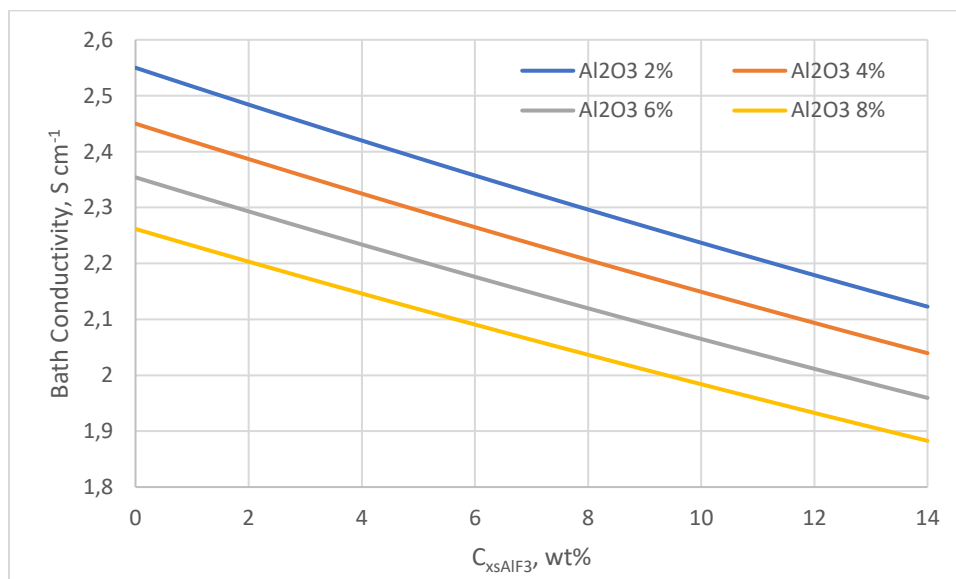
Η επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.10**.



**Εικόνα 3.10** Επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Από το διάγραμμα αυτό (**Εικόνα 3.10**) φαίνεται ότι η αύξηση της περίσσειας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε  $AlF_3$  μειώνει σημαντικά την αγωγιμότητα του λουτρού. Η επίδραση αυτή φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερη από την ευνοϊκή επίδραση που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.11**.



**Εικόνα 3.11** Επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας

Από το διάγραμμα αυτό (**Εικόνα 3.11**) φαίνεται ότι και η αύξηση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα μειώνει την αγωγιμότητα του λουτρού. Μολονότι η επίδραση αυτή φαίνεται ότι είναι σημαντική, η περιεκτικότητα σε αλουμίνα του λουτρού κατά τη διάρκεια λειτουργίας του επιδιώκεται να

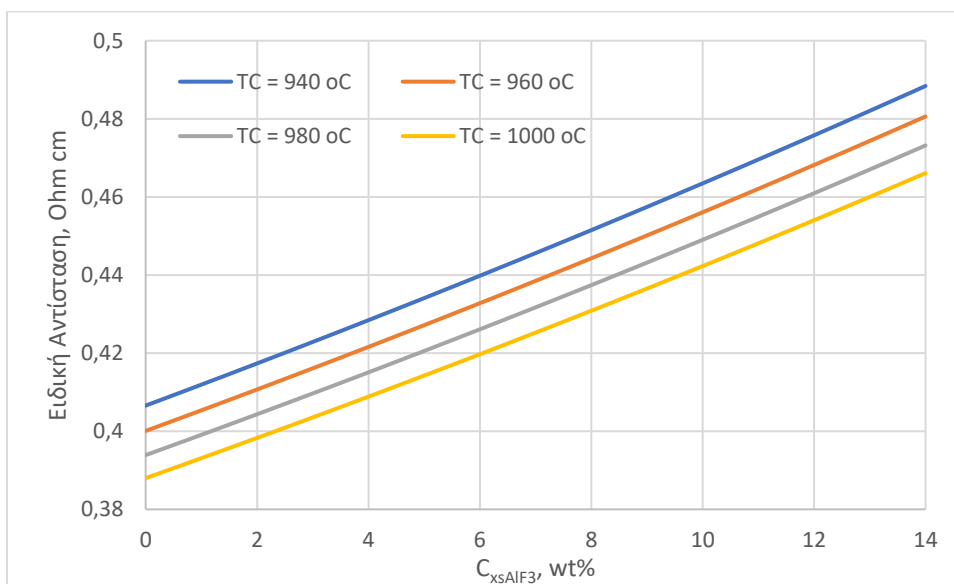
παραμένει σταθερή στην περιοχή του 3%. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατά τακτά διαστήματα σημειακή τροφοδοσία του κελιού.

### 3.13 Ειδική ηλεκτρική αντίσταση του λουτρού

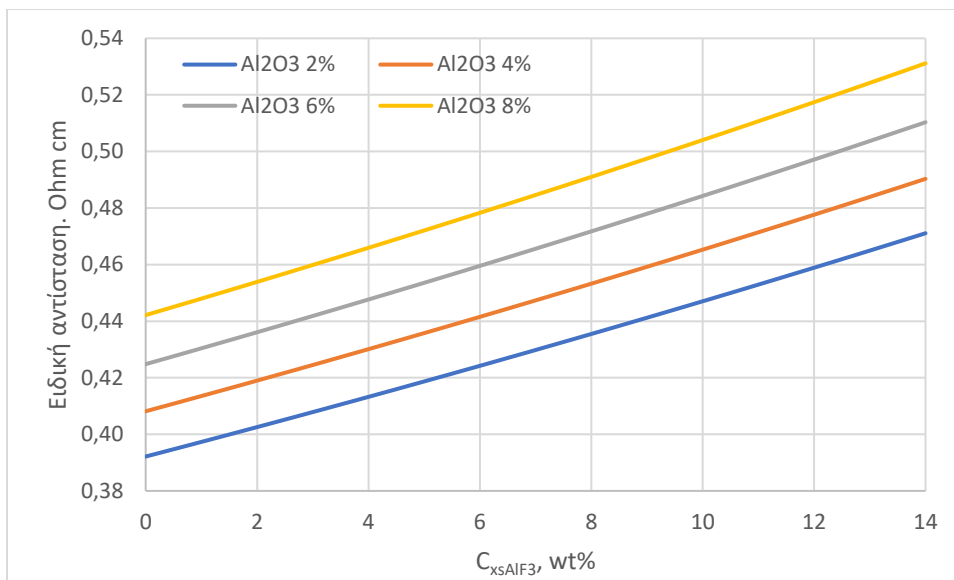
Η σχέση της αγωγιμότητας με την ειδική αντίσταση του λουτρού διατυπώνεται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\rho_{bath} = \frac{1}{\kappa_{bath}} \quad 3.18$$

Η επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ειδική αντίσταση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.12**, και σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.13**.



**Εικόνα 3.12** Επίδραση της περίσσειας του  $AlF_3$  στην ειδική αντίσταση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες



**Εικόνα 3.13** Επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στην ειδική αντίσταση του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας

### 3.14 Επιφανειακή τάση του λουτρού

Η επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη έχει πολύ σημαντική επίδραση στην όλη πορεία της ηλεκτρόλυσης. Η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της ανόδου άνθρακα επηρεάζει τη διείσδυση του λουτρού στους πόρους των ανόδων άνθρακα, στην επένδυση άνθρακα του κελιού και στο διαχωρισμό των σωματιδίων άνθρακα από τον ηλεκτρολύτη. Επίσης, επιδρά στο βαθμό απόσπασης σταγονιδίων ηλεκτρολύτη από το ρεύμα του διερχόμενου αέρα και, συνεπώς, στην ποσότητα των εκπομπών φθοριούχων ενώσεων από το κελί ηλεκτρόλυσης.

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης (Bratland D. et al. 1983) είναι η ακόλουθη:

$$\sigma_{bath} = A_{\sigma 1} + A_{\sigma 2} + A_{\sigma 3} \quad 3.19$$

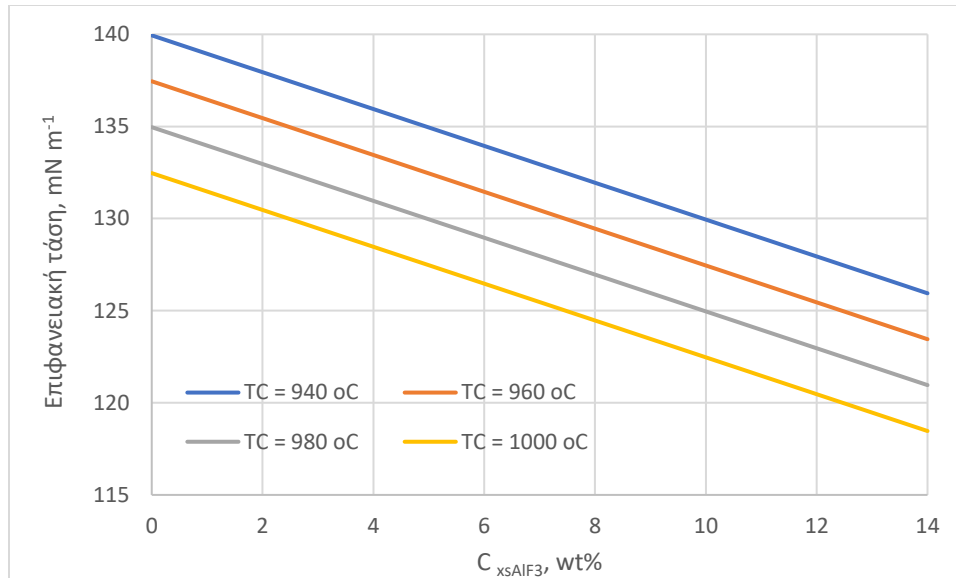
όπου:

$$A_{\sigma 1} = 270 - 0.137 T_C - 0.19 C_{CaF_2 bath} - 3.29 C_{Al_2O_3 bath}$$

$$A_{\sigma 2} = -2 \ln C_{Al_2O_3 bath}$$

$$A_{\sigma 3} = 0.00329 T_C C_{Al_2O_3 bath} + 0.00056 T_C C_{CaF_2 bath} - C_{xsAlF_3 bath}$$

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στην επιφανειακή τάση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.14**.



**Εικόνα 3.14** Επίδραση της περίσσειας του AlF<sub>3</sub> στην επιφανειακή τάση του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

### 3.15 Τάση ατμών του λουτρού

Η τάση ατμών του ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικό μέγεθος γιατί επιδρά άμεσα στην ποσότητα των αέριων φθοριούχων ενώσεων που παράγονται σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης. Για τον υπολογισμό της έχουν αναπτυχθεί διάφορες εξισώσεις (Haurin W. και Kvande H. 2002, Haurin W. και Kvande H. 1993, Haurin W.E. 1984). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τους Haurin W. και Kvande H. (1993):

$$\ln(P_T) = B - \frac{A}{T_b} \quad 3.20$$

όπου:

$$A = A_{P1} + A_{P2}$$

$$B = B_{P1} + B_{P2} + B_{P3}$$

και:

$$A_{P1} = 21011 - 12235 WR_{bath} + 18862 WR_{bath}^2 - 6310.5 WR_{bath}^3$$

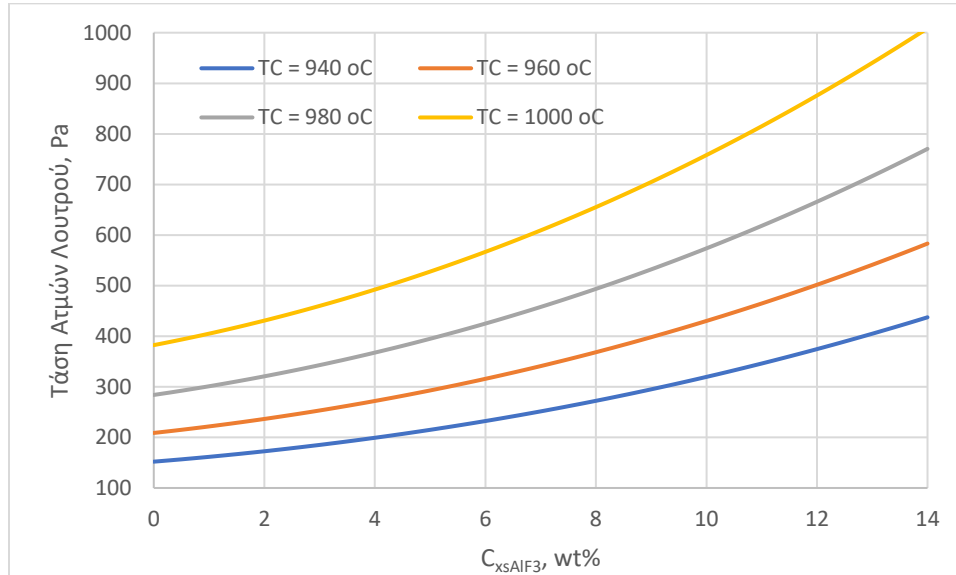
$$A_{P2} = 116.7 C_{LiF bath} - 55 C_{LiF bath} WR_{bath} - 151 C_{MgF_2 bath} + 1.466 C_{MgF_2 bath}^2 - 6.7 WR_{bath} C_{Al_2O_3 bath}$$

$$B_{P1} = 25.612 - 9.681 WR_{bath} + 11.854 WR_{bath}^2 - 3.8315 WR_{bath}^3$$

$$B_{P2} = 0.025 C_{LiF bath} - 0.013 C_{LiF bath} WR_{bath} - 0.0008 C_{CaF_2 bath} - 0.08696 C_{MgF_2 bath} + 0.001112 C_{MgF_2 bath}^2$$

$$B_{P3} = - \frac{0.11 C_{Al_2O_3}}{1 + 0.193 C_{Al_2O_3}}$$

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.15**.

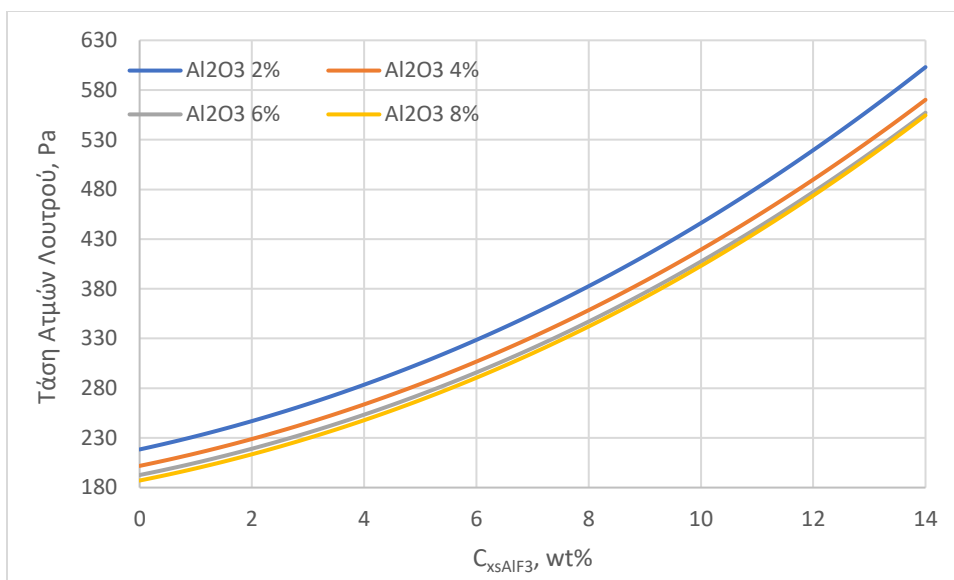


**Εικόνα 3.15** Επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  της τάσης ατμών του λουτρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

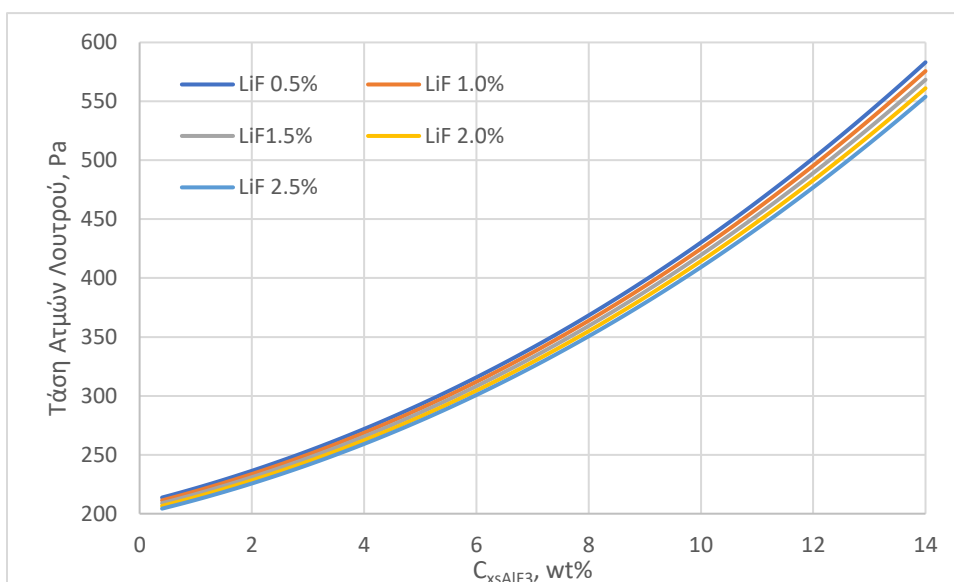
Από το διάγραμμα (**Εικόνα 3.15**) φαίνεται ότι η αύξηση της περισσειας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε  $AlF_3$  αυξάνει σημαντικά την τάση ατμών του. Το φαινόμενο αυτό γίνεται σημαντικότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση της περισσειας του  $AlF_3$  στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.16** και σε διαφορετικές περιεκτικότητες  $LiF$  παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.17**. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης τόσο σε αλουμίνα όσο και σε  $LiF$  δεν έχει σημαντική επίδραση στην τάση ατμών του λουτρού.





**Εικόνα 3.16** Επίδραση της περιέσεως του  $AlF_3$  στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες αλουμίνας



**Εικόνα 3.17** Επίδραση της περιέσεως του  $AlF_3$  στην τάση ατμών του λουτρού σε διαφορετικές περιεκτικότητες LiF

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού για τη δεδομένη σύσταση και τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας που έχουν επιλεγεί (**Πίνακας 3.1** και **Πίνακας 3.2**), όπως υπολογίζονται από το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε για αυτό το σκοπό, αποτυπώνονται συνοπτικά στον **Πίνακας 3.3**.

**Πίνακας 3.3** Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού ηλεκτρόλυσης, όπως υπολογίστηκαν από το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε

Φυσικοχημικές Ιδιότητες Λουτρού Ηλεκτρόλυσης			
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Πυκνότητα Κρυσταλλικού Λουτρού	$\rho_{\text{bath}}$	<b>2166</b>	kg/m <sup>3</sup>
Πυκνότητα Αλουμινίου	$\rho_{\text{Al}}$	<b>2.303</b>	kg/m <sup>3</sup>
Μέγιστη Περιεκτικότητα Λουτρού σε Αλουμίνιο	$C_{\text{Alsat}}$	<b>0.043</b>	wt%
Superheat	$\Delta T_{\text{C bath}}$	<b>10.80</b>	°C
Θερμοκρασία Liquidus Λουτρού	$T_{\text{liquidus}}$	<b>959.20</b>	°C
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα Λουτρού	$K_{\text{bathHives}}$	<b>2.2099</b>	S/cm
Ηλεκτρική Αντίσταση Λουτρού	$R_{\text{bathHives}}$	<b>0.4525</b>	$\Omega\text{m/cm}$
Ιξώδες Λουτρού	$\mu_{\text{bath}}$	<b>2.432</b>	mPa s
Ιξώδες Ρευστού Αλουμινίου	$\mu_{\text{Al}}$	<b>0.7363</b>	mPa s
Τάση Ατμών Κρυσταλλικού Λουτρού	$P_{\text{bath}}$	<b>497.12</b>	Pa

### 3.16 Συμπεράσματα

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε δίνει τη δυνατότητα αναλυτικού υπολογισμού των σημαντικότερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του κρυσταλλικού λουτρού ενός κελιού ηλεκτρόλυσης. Παράλληλα, επιτρέπει τη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στο λουτρό, καθώς και σημαντικών λειτουργικών παραμέτρων του κελιού, όπως η θερμοκρασία, στις φυσικοχημικές ιδιότητες του. Το ενδιαφέρον της παρούσας διδακτορικής διατριβής εστιάζεται στην επίδραση του φθοριούχου αλουμινίου, καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα που συμβάλει στη σταθερή και αποδοτική λειτουργία του. Οι μαθηματικές εξισώσεις, συνδυασμένες με το αντίστοιχο υπολογιστικό πρόγραμμα, επιτρέπουν την εκτίμηση του μεγέθους των φυσικοχημικών παραμέτρων του λουτρού με μεγάλη ακρίβεια.

Η αύξηση της περισσειας του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυσταλλικό λουτρό:

- μειώνει τη μέγιστη ποσότητα αλουμίνιας που μπορεί να διαλυθεί σε αυτό.
- μειώνει τη μέγιστη διαλυτότητα του λουτρού σε αλουμίνιο.
- μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία liquidus του λουτρού, για περιεκτικότητες σε  $\text{AlF}_3$  μεγαλύτερες από 4 wt%. Η περίσσεια μέχρι ποσοστού 4% δε φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση.
- αυξάνει σημαντικά την πυκνότητα του λουτρού, για περιεκτικότητες σε  $\text{AlF}_3$  μεγαλύτερες από 4 wt%.
- μειώνει σημαντικά το ιξώδες του λουτρού. Η μείωση αυτή είναι σημαντικότερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- μειώνει σημαντικά την αγωγιμότητα του λουτρού.
- μειώνει την επιφανειακή τάση του λουτρού.
- αυξάνει σημαντικά την τάση ατμών του. Το φαινόμενο αυτό γίνεται σημαντικότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω συμπεράσματα, οι σημαντικότερες ευνοϊκές επιδράσεις που έχει η προσθήκη του φθοριούχου αλουμινίου στο λουτρό αφορούν τη μείωση της θερμοκρασίας liquidus του

---

λουτρού και την αύξηση της πυκνότητας του. Σημαντικότερες δυσμενείς επιδράσεις είναι η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του λουτρού και η αύξηση της τάσης ατμών.

Το υπολογιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε επιτρέπει το σχεδιασμό των συνθηκών λειτουργίας του λουτρού, παρέχοντας μια συνολική εικόνα των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων, ώστε να επιτυγχάνονται οι καταλληλότερες κάθε φορά συνθήκες λειτουργίας σε σχέση με τη σύσταση του λουτρού και τη θερμοκρασία του.

Παράλληλα, οι πληροφορίες που παρέχει είναι απαραίτητες για την εκτέλεση των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας και προσδιορισμού της κατανομής του ηλεκτρικού δυναμικού εντός του λουτρού, που θα αναπτυχθούν στα επόμενα κεφάλαια.

# Κεφάλαιο 4

## 4 Ισοζύγιο μάζας στο κελί ηλεκτρόλυσης

### 4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο για να μελετηθεί το ισοζύγιο μάζας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης των διαφόρων συστατικών και κυρίως του  $\text{AlF}_3$ , που εισέρχονται στο κελί και επίσης του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό. Το μαθηματικό μοντέλο στηρίζεται στη γενική διατύπωση του ισοζυγίου μάζας των συστατικών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις της ηλεκτρόλυσης και, σε ορισμένες περιπτώσεις, σε κατάλληλες ημι-εμπειρικές εξισώσεις που έχουν επιβεβαιωθεί από τη βιβλιογραφία. Οι γενικές εξισώσεις που διέπουν τα ισοζύγια μάζας των συστατικών που συμμετέχουν σε ένα σύστημα στο οποίο συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες.

Το ισοζύγιο μάζας για ένα συστατικό  $A_j$  που συμμετέχει σε ένα σύστημα διατυπώνεται ως εξής:

$$A_j: \sum_k f_{k A_j} + \sum_i f_{gen R_i A_j} = \sum_m f_{m A_j} + \sum_i f_{cons R_i A_j} \quad 4.1$$

$$A_j: \sum_m f_{m A_j} = \sum_k f_{k A_j} + \sum_i f_{gen R_i A_j} - \sum_i f_{cons R_i A_j} \quad 4.2$$

όπου:  $f_{k A_j}$  είναι η γραμμομοριακή παροχή του συστατικού  $A_j$  στο εισερχόμενο ρεύμα  $k$ ,  $f_{m A_j}$  είναι η γραμμομοριακή παροχή του συστατικού  $A_j$  στο εξερχόμενο ρεύμα  $m$ ,  $f_{gen R_i A_j}$  είναι η παραγωγή του συστατικού  $A_j$  από τη χημική αντίδραση  $R_i$ ,  $f_{cons R_i A_j}$  είναι η κατανάλωση του συστατικού  $A_j$  από τη χημική αντίδραση  $R_i$ ,

η οποία λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση της στοιχειομετρίας των χημικών αντιδράσεων:

$$\frac{f_{cons R_i A}}{a_i} = \frac{f_{cons R_i B}}{b_i} = \frac{f_{gen R_i C}}{c_i} = \frac{f_{gen R_i D}}{d_i} = \xi_{R_i} \quad 4.3$$

όπου:  $\xi_i$  είναι ο βαθμός προόδου της χημικής αντίδρασης  $R_i$ ,  $a_{ij}$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $A_j$  στη χημική αντίδραση  $R_i$ , ο οποίος έχει αρνητικό πρόσημο εάν το συστατικό είναι αντιδρών και θετικό αν αυτό είναι προϊόν,

λαμβάνει τη μορφή:

$$A_j: \sum_m f_{m A_j} = \sum_k f_{k A_j} + \sum_i a_{ij} \xi_i \quad 4.4$$

όταν η μαζική παροχή των συστατικών είναι εκφρασμένη σε moles/h, ή τη μορφή:

$$A_j: \sum_m m_{m A_j} = \sum_k m_{k A_j} + MB_{A_j} \sum_i a_{ij} \xi_i \quad 4.5$$

όταν η μαζική παροχή των συστατικών είναι εκφρασμένη σε kg/h.

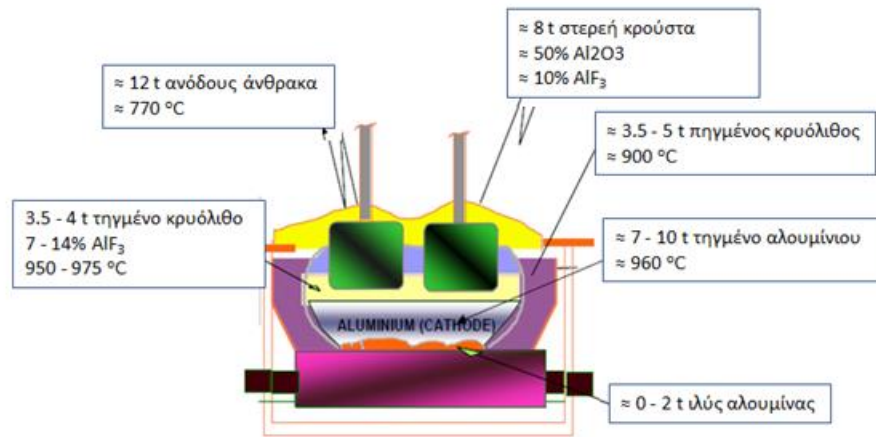
Σημειώνεται επίσης ότι ο βαθμός προόδου μιας χημικής αντίδρασης  $R_i$  συνδέεται με το βαθμό μετατροπής ενός αντιδρώντος  $A_i$ , με την εξίσωση:

$$x_{A_i} = -\frac{\alpha_i \xi_{R_i}}{f_{A_i}} \quad \xi_{R_i} = -\frac{x_{A_i} f_{A_i}}{\alpha_i} \quad 4.6$$

Η προσπάθεια που έγινε στην ανάπτυξη του ισοζυγίου μάζας του κελιού ηλεκτρόλυσης εστιάστηκε στο να συμπεριληφθεί το μεγαλύτερο δυνατό πλήθος εμπλεκόμενων συστατικών και χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο σύστημα με μεθοδικό τρόπο, ώστε να μπορούν να εξαχθούν γρήγορα συμπεράσματα για τις ποσότητες των υλικών που εμπλέκονται στη διεργασία, καθώς και τη συμπεριφορά του συστήματος όταν μεταβάλλεται η σύσταση των υλικών τροφοδοσίας του κελιού.

## 4.2 Συστατικά σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης

Μια τυπική κατανομή των διαφόρων υλικών που περιέχονται εντός ενός εν λειτουργία κελιού ηλεκτρόλυσης παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.1**.



**Εικόνα 4.1** Τυπική κατανομή ποσοτήτων υλικών που περιέχονται σ' ένα κελί ηλεκτρόλυσης (Welch, B.J. 1998)

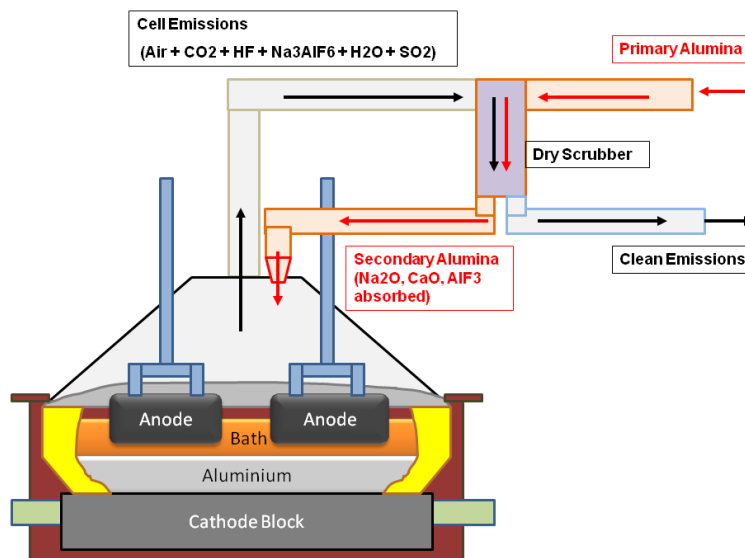
Για την πραγματοποίηση του ισοζυγίου μάζας είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν όλα τα συστατικά που εισέρχονται και εξέρχονται από το υπό μελέτη σύστημα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το σύστημα που έχει επιλεγεί είναι το κελί ηλεκτρόλυσης και το σύστημα επεξεργασίας των αερίων που παράγονται από αυτό.

Τα συστατικά που τροφοδοτούνται στο κελί είναι: (i) η δευτερογενής αλουμίνα η οποία ονομάζεται έτσι γιατί προέρχεται από την ανάμιξη της πρωτογενούς αλουμίνας που παράγεται στο εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνας μετά την είσοδο της στο σύστημα καθαρισμού των αερίων του κελιού και την κατακράτηση από αυτήν των φθοριούχων ενώσεων που περιέχονται στα εξερχόμενα αέρια, (ii) οι άνοδοι άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αναγωγής της αλουμίνας, (iii) η περίσσεια φθοριούχου αλουμινίου για να εξασφαλιστούν οι καλές φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού πρωτογενής, (iv) κατά καιρούς διάφορα προσθετικά συστατικά π.χ.  $Na_2CO_3$ , για να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη σύσταση του λουτρού, (v) οι άνοδοι άνθρακα που εισέρχονται στο κελί για να καταστεί δυνατή η αναγωγή της αλουμίνας και οι οποίες περιέχουν διάφορες ακαθαρσίες όπως το θείο, και (vi) αέρας για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων καύσης.

### 4.3 Τροφοδοσία αλουμίνιας

Η κύρια τροφοδοσία του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η άνυδρη αλουμίνα, η οποία στο μεγαλύτερο ποσοστό αποτελείται από  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  και σε ένα μικρότερο, της τάξης του 2%, από  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η θεωρητική κατανάλωση αλουμίνιας για την παραγωγή 1 t αλουμινίου, όπως υπολογίζεται από τη στοιχειομετρία της εξίσωσης αναγωγής της αλουμίνιας με άνθρακα, είναι 1899 kg/t Al. Στην πραγματικότητα, το ρεύμα της αλουμίνιας που τροφοδοτείται στο κελί δεν αποτελείται από καθαρή αλουμίνα, αλλά περιέχει περίπου 95 - 96 wt% καθαρή αλουμίνα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό είναι ενώσεις όπως  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και άλλες ενώσεις σε πολύ μικρότερες ποσότητες. Το σημαντικότερο πρόβλημα που συνδέεται με την παρουσία αυτών των ενώσεων οφείλεται στο γεγονός ότι δεν είναι αδρανείς αλλά συμμετέχουν σε διάφορες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες αλλοιώνουν τη χημική σύσταση του λουτρού. Αυτό δημιουργεί την ανάγκη διορθωτικών κινήσεων, όπως η προσθήκη  $\text{AlF}_3$ , που αποκαθιστούν την επιδιωκόμενη σύσταση του. Ένας από τους στόχους της δημιουργίας του υπολογιστικού μοντέλου ισοζυγίου μάζας είναι και ο προσδιορισμός της ποσότητας  $\text{AlF}_3$ , με βάση τη χημική σύσταση της τροφοδοσίας, που πρέπει να προστεθεί, ώστε να αποκατασταθεί η ομαλή λειτουργία σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης.

Στα σύγχρονα κελιά ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, εφαρμόζεται ξηρός καθαρισμός των αέριων εκπομπών με κύριο σκοπό την κατακράτηση του αερίου υδροφθορίου που παράγεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το στερεό υλικό που παράγεται επανατροφοδοτείται στο κελί ηλεκτρόλυσης (δευτερογενής αλουμίνα). Στην **Εικόνα 4.2** φαίνεται το σύστημα συλλογής και επεξεργασίας των αέριων εκπομπών καθώς και το σύστημα επανατροφοδότησης του παραγόμενου υλικού στο κελί ηλεκτρόλυσης.



**Εικόνα 4.2** Κελί ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου και επεξεργασίας αερίων προϊόντων (Gusberti V. 2014)

Τα φθοριόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης συγκρατούνται σχεδόν καθ' ολοκληρία στο σύστημα καθαρισμού των αερίων και ανακυκλώνονται στο κελί.

Η σύσταση, τόσο της πρωτογενούς αλουμίνιας όσο και της δευτερογενούς που τροφοδοτούνται στο κελί διαφέρουν ανάλογα με το εργοστάσιο παραγωγής. Μια τυπική σύσταση σε περιεχόμενες ακαθαρσίες της πρωτογενούς και της δευτερογενούς αλουμίνιας, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.1**.

**Πίνακας 4.1** Τυπική περιεκτικότητα σε δευτερεύοντα συστατικά της πρωτογενούς και της δευτερογενούς αλουμίνας (Gusberti V. 2014)

Αλουμίνα		
	Πρωτογενής	Δευτερογενής
Συστατικό	wt%	wt%
Na <sub>2</sub> O	0.25-0.55	0.50-0.85
CaO	0.01-0.1	0.02-0.15
SiO <sub>2</sub>	0.013-0.02	0.0058-0.011
TiO <sub>2</sub>	0.002-0.006	0.0013-0.0034
AlF <sub>3</sub>	0.00	1.5-3.0
H <sub>2</sub> O	1.0-2.5	
LOI	0.5-1.0	

Τα ισοζύγια μάζας των συστατικών που εμπλέκονται στην ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου πραγματοποιούνται με βάση την **Εικόνα 4.3**.



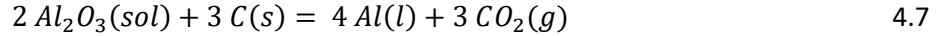
**Εικόνα 4.3** Απεικόνιση των ρευμάτων και των όγκων ελέγχου που εμπλέκονται στο ισοζύγιο μάζας

Για τις ανάγκες του ισοζυγίου μάζας δεν λαμβάνονται υπόψη τα συστατικά που υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες, όπως πυρίτιο, τιτάνιο, σίδηρος φωσφόρος, αλλά εκείνα που επηρεάζουν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του λουτρού, όπως τα Na<sub>2</sub>O, CaO, AlF<sub>3</sub> και το περιεχόμενο νερό σε μορφή υγρασίας ή κρυσταλλικού νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας.

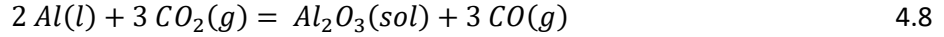
Η ποσότητα της αλουμίνας που καταναλώνεται στο κελί ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή του αλουμινίου δεν προέρχεται όλη από τη δευτερογενή αλουμίνα που τροφοδοτείται στο κελί. Ένα ποσοστό, της τάξης του 10%, προέρχεται από το προστατευτικό στρώμα αλουμίνας που περιβάλλει το κρυσταλλικό λουτρό (Iffert M. 2007).

### 4.3.1 Παραγωγή Αλουμινίου και κατανάλωση αλουμίνας

Η εισερχόμενη στο ηλεκτρολυτικό κελί αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) διασπάται στην άνοδο, παράγοντας μέταλλο αλουμίνιο και οξυγόνο (O<sub>2</sub>) που αντιδρά αμέσως με την άνοδο του άνθρακα (C) σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), σύμφωνα με την χημική αντίδραση:

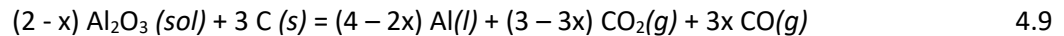


Ταυτόχρονα όμως με την παραγωγή που αλουμινίου, συμβαίνει και η αντίδραση επανοξειδωσης του αλουμινίου:



η οποία έχει ως συνέπεια την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και μείωση της απόδοσης ρεύματος του κελιού.

Η αντίδραση 4.8 καταναλώνει περίπου 5-10% του παραγόμενου αλουμινίου. Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις 4.7 και 4.8, και συμβολίζοντας με  $x$  το ποσοστό της συνολικής ποσότητας του αλουμινίου που καταναλώνεται, η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί είναι:



Λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση ρεύματος,  $CE_{cell}$  της ηλεκτρόλυσης και με βάση το νόμο του Faraday, η μάζα του παραγόμενου αλουμινίου είναι:

$$m_{Al\ gen} = \frac{M_{BAl}}{n_a F} I_{cell} t CE_{cell} = 0.3356 \cdot 10^{-3} I_{cell} t CE_{cell} \quad 4.10$$

όπου:  $I_{cell}$  είναι η ένταση του ρεύματος που διέρχεται από το κελί σε *Ampere*,  $n_a$  ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων που είναι στη συγκεκριμένη περίπτωση 3,  $F$  είναι η σταθερά Faraday που είναι  $26.801 A h mol^{-1}$  και  $t$  ο χρόνος σε *h*.

Η απόδοση ρεύματος στα σημερινά ηλεκτρολυτικά κελιά κυμαίνεται μεταξύ 90 και 95%.

Με βάση το νόμο του Faraday η μάζα της καταναλισκόμενης αλουμίνιας στο κελί ηλεκτρόλυσης είναι:

$$m_{Al_2O_3\ cons} = \frac{M_{BAl_2O_3}}{n_a F} I_{cell} t CE_{cell} = 0.6341 \cdot 10^{-3} I_{cell} t CE \quad 4.11$$

### 4.3.2 Η κατανάλωση του άνθρακα των ανόδων

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, το αλουμίνιο παράγεται ηλεκτροχημικά με τη χρήση ανόδων από άνθρακα. Η καύση του άνθρακα των ανόδων παράγει ενέργεια με αποτέλεσμα να μειώνεται κατά περίπου 50% η ενεργειακή κατανάλωση του κελιού, καθιστώντας δυνατή την παραγωγή του αλουμινίου σε θερμοκρασία της τάξης των 960°C.

Στα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούνται συνήθως δύο παράλληλα ανοδικά μπλοκ που περιέχουν 16-40 ανόδους άνθρακα το κάθε ένα. Οι άνοδοι καταναλώνονται σταδιακά κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και αντικαθίστανται κάθε 30 ώρες η κάθε μία. Σημειώνεται ότι οι άνοδοι δεν καταναλώνονται πλήρως κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης αλλά υπάρχει μια υπολειπόμενη ποσότητα, της τάξης του 20% του αρχικού βάρους της ανόδου, που δεν αφήνεται να αντιδράσει, αφαιρείται από το κελί και ανακυκλώνεται στο τμήμα παραγωγής ανόδων.



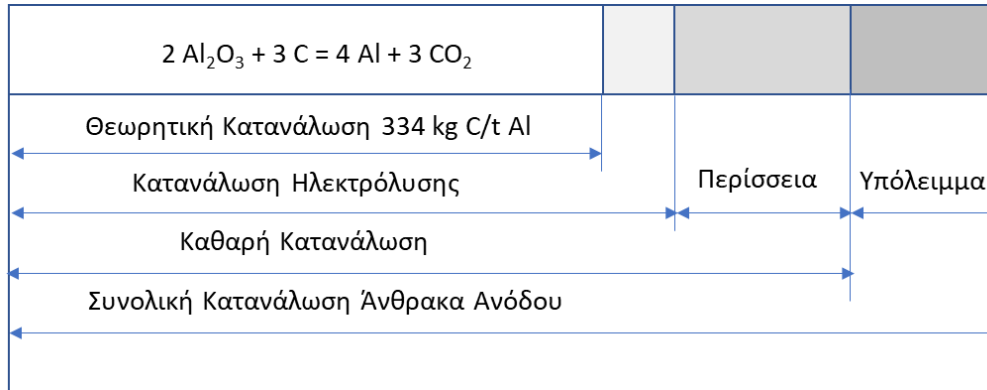


**Εικόνα 4.4** Αλλαγή ανόδου σε κελί ηλεκτρόλυσης και υπολειπόμενο τμήμα της ανόδου που αποσύρεται από το κελί (Iffert M. 2007)

Η ελάχιστη ποσότητα άνθρακα που καταναλώνεται για την παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου, όπως προβλέπεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης αναγωγής, είναι 333.9 kg/t Al. Στην πραγματικότητα όμως, η συνολική κατανάλωση των ανόδων (gross carbon consumption) μπορεί να ανέλθει μέχρι και στα 550 kg/t Al. Οι λόγοι στους οποίους οφείλεται αυτή η διαφορά στην κατανάλωση είναι οι ακόλουθοι (Khaji K. και Al Qassem M. 2016, Gusberti V. 2014, Fisher, W.K. et al. 1991, Rhedey P.A. 1971):

- Μέρος του άνθρακα που βρίσκεται στην άκρη των ανόδων δεν καταναλώνεται κατά την ηλεκτρόλυση και ανακυκλώνεται. Εξ αιτίας αυτού, η καθαρή κατανάλωση του άνθρακα των ανόδων είναι μεγαλύτερη και είναι της τάξης των 450 kg/ton Al.
- Μέρος του άνθρακα καταναλώνεται από την αντίδραση Boudouard.
- Μέρος του άνθρακα οξειδώνεται όταν ο ζεστός άνθρακας έρθει σε επαφή με τον αέρα.
- Μέρος του άνθρακα χάνεται με τη μορφή σκόνης άνθρακα.
- Μέρος της μάζας ανόδου, περίπου 2%, αποτελείται από ακαθαρσίες.
- Μέρος του άνθρακα καταναλώνεται εξ αιτίας της αντίδρασης επανοξείδωσης του αλουμινίου.

Η κατανάλωση του άνθρακα των ανόδων από τις διάφορες διεργασίες που συμβαίνουν στο κελί παρουσιάζεται παραστατικά στην **Εικόνα 4.5**



**Εικόνα 4.5** Επί μέρους κατανάλωσεις άνθρακα ανόδων (Khaji K. και Al Qassem M., 2016)

Η ποσότητα του άνθρακα που καταναλώνεται από τις παραπάνω διεργασίες εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κάθε κελιού ηλεκτρόλυσης, με συνέπεια να είναι δύσκολη μια ακριβής εκτίμηση της κατανάλωσης του. Ωστόσο, η συνολική κατανάλωση άνθρακα όπως και οι επιμέρους καταναλώσεις του μπορούν να εκτιμηθούν με βάση τη συνολική μάζα της ανόδου και τη χρήση εμπειρικών παραμέτρων που προκύπτουν από την παρακολούθηση της κατανάλωσης του σε κάθε κελί.

Με βάση το νόμο του Faraday, η ποσότητα του άνθρακα που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι:

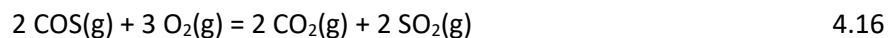
$$m_{C \text{ cons}} = \frac{MB_C}{n_a F} I_{cell} t CE_{cell} = 0.1220 \cdot 10^{-3} I_{cell} t CE_{cell} \quad 4.12$$

Αντίστοιχα, με βάση το νόμο του Faraday, η ποσότητα του διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι:

$$m_{CO_2 \text{ gen}} = \frac{MB_{CO_2}}{n_a F} I_{cell} t (2 CE_{cell} - 1) = 0.4105 \cdot 10^{-3} I_{cell} t (2 CE_{cell} - 1) \quad 4.13$$

$$m_{CO \text{ gen}} = \frac{MB_{CO}}{n_a F} I_{cell} t (1 - CE_{cell}) = 0.5226 \cdot 10^{-3} I_{cell} t (1 - CE_{cell}) \quad 4.14$$

Η σημαντικότερη πρόσμειξη των ανόδων άνθρακα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας είναι η περιεκτικότητα τους σε θείο (συνήθως 1.5 - 3.0%), γιατί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης καύσης σχηματίζει τις ενώσεις  $\text{COS}(\text{g})$  και  $\text{SO}_2(\text{g})$ , μεταβάλλοντας τη σύσταση των αέριων εκπομπών των κελιών, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις:



Επίδραση επίσης στη λειτουργία του κελιού έχει η περιεκτικότητα των ανόδων σε υδρογόνο (0.03 - 0.1% του βάρους των ανόδων), γιατί αντιδρά με το περιεχόμενο  $\text{AlF}_3$  του λουτρού σχηματίζοντας  $\text{HF}(\text{g})$  (Khaji K. και Al Qassem M. 2016, Patterson E.C. et al. 2016), σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



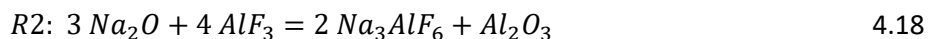
Η επίδραση του περιεχόμενου  $H_2(g)$  στην κατανάλωση του  $AlF_3$  του λουτρού και στην παραγωγή  $HF(g)$  έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνητών (Patterson E.C. et al. 2016, Hyland M.M. et al. 2000, Patterson E.C. et al. 1999, Haurin W.E. και Kvande H. 1993, Wahnsiedler W.E. et al. 1978, Henry J.L. 1963) κυρίως σε σχέση με τον προσδιορισμό του ποσοστού του συνολικού υδρογόνου των ανόδων που αντιδρά για το σχηματισμό  $AlF_3$ . Αν και η έρευνα στο θέμα αυτό συνεχίζει να είναι σε εξέλιξη, το ποσοστό του υδρογόνου που περιέχεται στην άνοδο και αντιδρά προς σχηματισμό  $HF$  αναφέρεται ότι είναι της τάξης του 10% (Patterson E.C. et al. 2016).

#### 4.3.3 Προσθήκη και κατανάλωση φθοριούχου αλουμινίου στο κελί ηλεκτρόλυσης

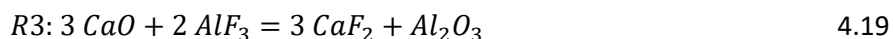
Το φθοριούχο αλουμίνιο ( $AlF_3$ ) προστίθεται στα κελιά ηλεκτρόλυσης ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία και απόδοση των κελιών. Σε κάθε κελί υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση προσθήκης  $AlF_3$  στο λουτρό του κελιού. Η διατήρηση της βέλτιστης περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  επιτυγχάνεται με την περιοδική προσθήκη στο λουτρό της ποσότητας που καταναλώνεται εξ αιτίας των διαφόρων χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό.

Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που συμβάλλουν στην κατανάλωση του προστιθέμενου φθοριούχου αλουμινίου στα κελιά είναι:

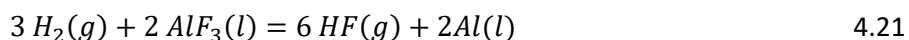
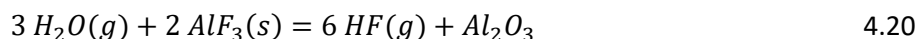
Η χημική αντίδραση του οξειδίου του νατρίου ( $Na_2O$ ) που περιέχεται στην τροφοδοτούμενη αλουμίνα το, οποίο συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.25 και 0.5 wt%.



Η χημική αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου ( $CaO$ ) που περιέχεται στην τροφοδοτούμενη αλουμίνα, το οποίο συνήθως κυμαίνεται από 0.015 έως 0.04 wt%.



Κατανάλωση φθοριούχου αλουμινίου επίσης συμβαίνει λόγω της εξάτμισης του πτητικού  $NaAlF_4(g)$  που περιέχεται στον ηλεκτρολύτη και λόγω της ηλεκτροχημικής οξειδωσης του  $AlF_3$  από το υδρογόνο που περιέχεται στην άνοδο του κελιού, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις:



Η περιεκτικότητα του υδρογόνου στην άνοδο του κελιού είναι συνήθως της τάξης του 0.05 wt%. Η τελευταία αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου υδροφθορίου.

Η ποσότητα του  $AlF_3$  που καταναλώνεται στο κελί είναι το άθροισμα των καταναλώσεων των αντιδράσεων R2 και R3 και της ποσότητας του  $AlF_3$  που πρέπει να προστεθεί για να διατηρηθεί η επιθυμητή περίσσεια του στο λουτρό, λόγω της κατανάλωσης του για το σχηματισμό του κρουλίθου στην αντίδραση R2. Συνήθως προστίθεται και ένα μικρό ποσοστό απωλειών, της τάξης του 1 με 2%, για τη συμπλήρωση των απωλειών του  $AlF_3$  που διαφεύγει στο περιβάλλον, γιατί δεν κατακρατείται από το σύστημα καθαρισμού των αερίων.

Η συνολική κατανάλωση  $AlF_3$  στα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης είναι μεταξύ 15-30 kg/t Al (Hyland M. 2000), ενώ το εύρος των καταναλώσεων του από τις επιμέρους αντιδράσεις παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.2**.

**Πίνακας 4.2** Πηγές και εκτιμώμενο εύρος κατανάλωσης  $AlF_3$  στα κελιά ηλεκτρόλυσης (Hyland M. 2000)

Κατανάλωση $AlF_3$ σε kg/t Al		
Πηγή	Ελάχιστη	Μέγιστη
$Na_2O$	10.00	20.00
CaO	0.30	1.00
H (Άνοδο)	3.00	9.00
$H_2O$ (υγρασία)	0.20	2.00
$H_2O$ LOI	3.00	6.00
Εξάτμιση Κρυσολίθου	5.00	10.00

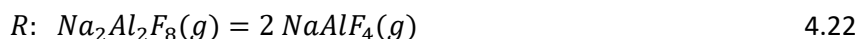
#### 4.3.4 Οι εκπομπές φθοριούχων ενώσεων από το κελί ηλεκτρόλυσης

Οι μηχανισμοί με βάση τους οποίους παράγονται και εκλύονται φθοριούχες ενώσεις από το κελί ηλεκτρόλυσης είναι κατά κύριο λόγο τέσσερις (Haurin W. και Kvande H. 2002, Patterson E.C. et al. 2016, Hyland M.M. et al. 2000, Haurin W.E. και Kvande H. 1993): (i) λόγω της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη, (ii) λόγω της υδρόλυσης του  $AlF_3$  από το κρυσταλλικό νερό που περιέχεται στην εισερχόμενη αλουμίνη και λόγω της αντίδρασης του  $AlF_3$  με το υδρογόνο που περιέχεται στην άνοδο του κελιού, (iii) λόγω της υδρόλυσης του  $NaAlF_4$  που είναι αποτέλεσμα της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη από την υγρασία του αέρα, και (iv) λόγω του συμπαρασυρμού σταγονιδίων και σωματιδίων του ηλεκτρολύτη από τα αέρια που κυκλοφορούν εντός του κελιού.

##### 4.3.4.1 Έκλυση φθορίου λόγω της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη

Τα αέρια που σχηματίζονται στο κελί ηλεκτρόλυσης αποτελούνται κατά κύριο λόγο από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και από τα αέρια που παράγονται από την εξάτμιση του κρυσταλλικού λουτρού, τα οποία αποτελούνται κυρίως από  $NaAlF_4(g)$ , το  $Na_2Al_2F_8(g)$  και το  $NaF(g)$ .

Το τετραφθοριούχο αλουμίνιο ( $NaAlF_4(g)$ ) που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αντίδρασης R11 (παράγραφος 4.4.1, **Πίνακας 4.3**) είναι ένα από τα πιο πτητικά συστατικά που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα του κελιού ηλεκτρόλυσης. Το σχηματιζόμενο εντός του λουτρού  $NaAlF_4(g)$  περιέχεται στα αέρια του λουτρού και στη μορφή του  $NaAlF_4(g)$  αλλά και στη μορφή του  $Na_2Al_2F_8(g)$ , το οποίο είναι προϊόν της ακόλουθης αντιστρεπτής αντίδρασης διμερισμού του  $NaAlF_4(g)$ :



Δεχόμενοι ότι, τα αέρια που σχηματίζονται στο κελί ηλεκτρόλυσης αποτελούνται κατά κύριο λόγο από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και από τα αέρια που παράγονται από την εξάτμιση του κρυσταλλικού λουτρού, τα οποία είναι το  $NaAlF_4(g)$ , το  $Na_2Al_2F_8(g)$  και το  $NaF(g)$ , οι ποσότητες των ενώσεων αυτών και, συνακόλουθα, η ποσότητα του φθορίου που απομακρύνεται από το λουτρό κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης μπορούν να υπολογιστούν από τις μερικές πιέσεις που έχουν στην ατμόσφαιρα του λουτρού.

Η συνολική μερική πίεση των αερίων  $NaAlF_4(g)$ ,  $Na_2Al_2F_8(g)$  και  $NaF(g)$ , που σχηματίζονται λόγω της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη,  $P_T$ , είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των επιμέρους αερίων που απαρτίζουν το αέριο μίγμα.

Στο κεφάλαιο 3, που αφορά τον υπολογισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λουτρού ηλεκτρόλυσης, για τον υπολογισμό της συνολικής μερικής πίεσης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση που προτάθηκε από τους

Haurin W.E. και Kvande H. (1993). Η ίδια εξίσωση θα χρησιμοποιηθεί και εδώ αλλά παρατίθεται εκ νέου για λόγους συνέχειας του κειμένου:

$$\ln(P_T) = B - \frac{A}{T_b} \quad 4.23$$

όπου:

$$A = A_{P1} + A_{P2}$$

$$B = B_{P1} + B_{P2} + B_{P3}$$

και:

$$A_{P1} = 21011 - 12235 WR_{bath} + 18862 WR_{bath}^2 - 6310.5 WR_{bath}^3$$

$$A_{P2} = 116.7 C_{LiF bath} - 55 C_{LiF bath} WR_{bath} - 151 C_{MgF_2 bath} + 1.466 C_{MgF_2 bath}^2 - 6.7 WR_{bath} C_{Al_2O_3 bath}$$

$$B_{P1} = 25.612 - 9.681 WR_{bath} + 11.854 WR_{bath}^2 - 3.8315 WR_{bath}^3$$

$$B_{P2} = 0.025 C_{LiF bath} - 0.013 C_{LiF bath} WR_{bath} - 0.0008 C_{CaF_2 bath} - 0.08696 C_{MgF_2 bath} + 0.001112 C_{MgF_2 bath}^2$$

$$B_{P3} = - \frac{0.11 C_{Al_2O_3}}{1 + 0.193 C_{Al_2O_3}}$$

Η σταθερά ισορροπίας,  $k_p$ , της αντίδρασης διμερισμού του  $NaAlF_4(g)$  και του  $Na_2Al_2F_8(g)$ , υπολογίζεται από την εξίσωση (Haurin W.E. και Kvande H., 1993):

$$k_p = \frac{P_M^2}{P_D} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{R_g T_K}\right) = \exp\left(\frac{-21085}{T_b} + 15.45\right) \quad 4.24$$

Από την επίλυσή της, υπολογίζεται η μερική πίεση του  $NaAlF_4(g)$ ,  $P_m$ , και η μερική πίεση του  $Na_2Al_2F_8(g)$ ,  $P_d$ , σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$P_m = \frac{-k_p + \sqrt{k_p^2 + 4 k_p (P_T - P_{NaF})}}{2} \quad 4.25$$

$$P_d = P_T - P_m - P_{NaF} \quad 4.26$$

Τα συνολικά γραμμομόρια των αερίων διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα που παράγονται εντός του κελιού ανά τόνο παραγομένου αλουμινίου είναι ίσα με:

$$f_{CO_2+CO} = \frac{1}{MB_{Al} CE_{cell}} \left[ \frac{3}{4} (2CE_{cell} - 1) + \frac{3}{2} (1 - CE_{cell}) \right]$$

Με βάση την εξίσωση των τέλειων αερίων:

$$P_T V = f_{CO_2+CO} R_g T_b$$

$$P_M V = f_M R_g T_b$$

$$P_D V = f_D R_g T_b$$

$$P_{NaF} V = f_{NaF} R_g T_b$$

τα γραμμομόρια των εκλυμένων  $NaAlF_4(g)$ ,  $Na_2Al_2F_8(g)$  και  $NaF(g)$  είναι:

$$f_M = f_{CO_2+CO} \frac{P_M}{P_T}$$

$$f_D = f_{CO_2+CO} \frac{P_D}{P_T}$$

$$f_{MNaF} = f_{CO_2+CO} \frac{P_{NaF}}{P_T}$$

Και επομένως η μάζα των εκλυμένων  $NaAlF_4(g)$ ,  $Na_2Al_2F_8(g)$  και  $NaF(g)$  είναι:

$$m_M = f_M MB_{NaAlF_4}$$

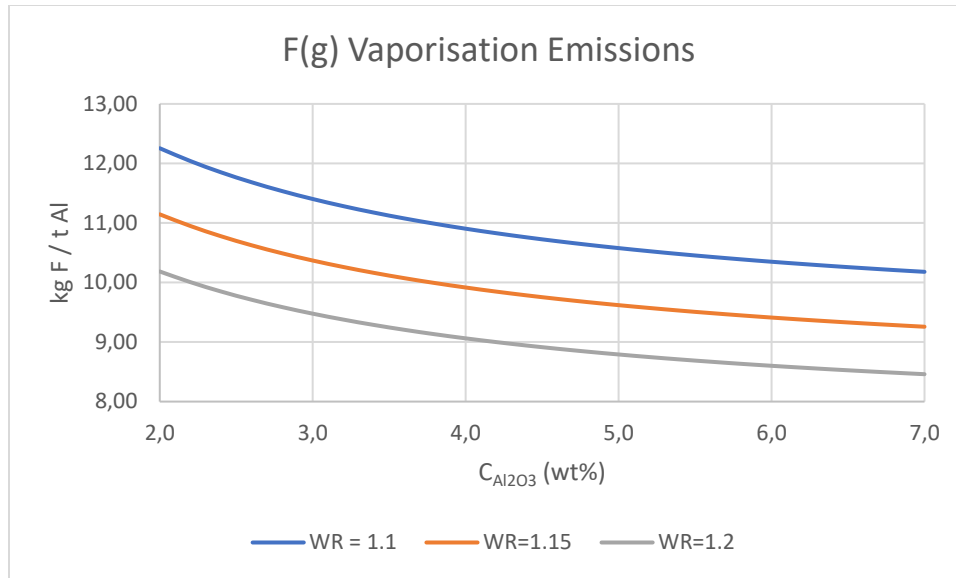
$$m_D = f_D MB_{Na_2Al_2F_8}$$

$$m_{NaF} = f_M MB_{NaF}$$

Με βάση τις μερικές πιέσεις, η συνολική μάζα του εκλυόμενου φθορίου που περιέχεται στις παραπάνω χημικές ενώσεις ανά τόνο παραγομένου αλουμινίου είναι:

$$F_{VP} = f_{CO_2+CO} MB_F \frac{(4P_M + 8P_D + P_{NaF})}{P_T} \quad 4.27$$

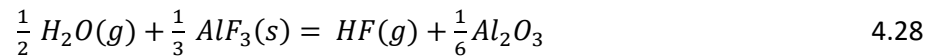
Με βάση την εξίσωση 4.27 μπορεί να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως π.χ. του κρυολιθικού λόγου, WR, του λουτρού, στην ποσότητα του εκλυόμενου  $HF(g)$  από την αντίδραση εξάτμισης του κρυολίθου, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.6**.



Εικόνα 4.6 Επίδραση του κρυολιθικού λόγου, WR, του λουτρού, στην ποσότητα του εκλυόμενου HF(g)

#### 4.3.4.2 Έκλυση φθορίου λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης του $AlF_3$ με το νερό που περιέχει η αλουμίνα και το υδρογόνο των ανόδων

Η υδρόλυση του  $AlF_3$  λόγω του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια της αλουμίνας που έχει συσσωρευθεί κατά την αποθήκευση της αλουμίνας ή και του κρυσταλλικού νερού που δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως κατά τη διάρκεια της πύρωσης, γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση (Patterson E.C. et al. 2016, Hyland M.M. et al. 2000, Haurin W.E. και Kvande H. 1993):



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι ίση με:

$$k_{R4} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K}\right) = \frac{P_{HF} a_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}}{P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} a_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}} = \exp\left(7.494 - \frac{8401}{T_K}\right) \quad 4.29$$

Η επίλυση της εξίσωσης ως προς τη μερική πίεση του υδροφθορίου δίνει ότι:

$$P_{HF} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K}\right) \frac{P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} a_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}}{a_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}} \quad 4.30$$

Η μερική πίεση του νερού σύμφωνα με τους Haurin W. και Kvande H. (1993) υπολογίζεται από την περιεκτικότητα της αλουμίνας σε νερό και την περιεκτικότητα των ανόδων σε υδρογόνο, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$P_{H_2O} = \frac{C_{H_2O}}{25.96 + C_{H_2O}} + \frac{C_{H_2}}{17.67 + C_{H_2}} \quad 4.31$$

Η ενεργότητα του  $AlF_3$  υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\alpha_{AlF_3} = \exp(1.96564 - 4.7137 CR_{bath} + 0.51281 CR_{bath}^2) (1 - x_{CaF_2} - x_{MgF_2}) (1 - 0.375 \alpha_{Al_2O_3}) \quad 4.32$$

και η ενεργότητα της αλουμίνας από την εξίσωση:

$$\alpha_{Al_2O_3} = \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{Al_2O_3 sat}} \quad 4.33$$

Επειδή πειραματικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται πλήρως σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές προβλέψεις αλλά σε ένα ποσοστό της τάξης του 26.8%, το οποίο εξαρτάται από το γραμμομοριακό κρυσταλλικό λόγο του λουτρού, η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην επίδραση κινητικών παραγόντων και, για τον ακριβέστερο υπολογισμό, εισήχθη στην εξίσωση ο διορθωτικός πολλαπλασιαστικός παράγοντας:

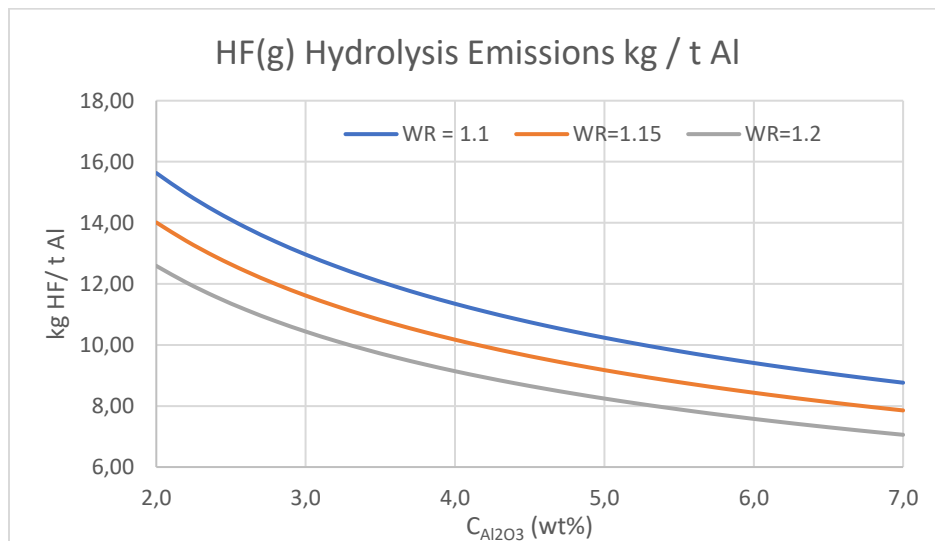
$$k_{GB} = \frac{2914000 - 1364000 WR_{bath}}{CE_{cell} P_{env}} \quad 4.34$$

Με βάση τα παραπάνω, η ποσότητα του φθορίου που εκλύεται λόγω της υδρόλυσης του  $AlF_3$ , εκφρασμένη σε kg/t Al, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$F_{GP} = k_{GB} \exp\left(7.494 - \frac{8401}{T_K}\right) \left[\frac{C_{H_2O}}{25.96 + C_{H_2O}} + \frac{C_{H_2}}{17.72 + C_{H_2}}\right]^{0.5} \frac{\alpha_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}}{\alpha_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}} \quad 4.35$$

όπου  $WR_{bath}$  είναι ο λόγος βαρών  $C_{NaF}/C_{AlF_3}$  του λουτρού,  $P_b$  η ατμοσφαιρική πίεση σε kPa,  $CE_{cell}$  η % απόδοση ρεύματος του κελιού,  $C_{H_2O}$  η % υγρασία που περιέχεται στην τροφοδοσία αλουμίνας και  $C_H$  η % περιεκτικότητα σε υδρογόνο της ανόδου.

Με βάση την εξίσωση 4.35 μπορεί να μελετηθεί η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως π.χ. του κρυσταλλικού λόγου, WR, του λουτρού στην ποσότητα του εκλυόμενου HF(g) από τις αντιδράσεις R4 και R10 (παράγραφος 4.4.1, Πίνακας 4.3), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.7**.

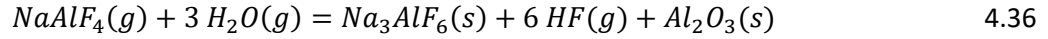


**Εικόνα 4.7** Επίδραση του κρυσταλλικού λόγου, WR, του λουτρού στην ποσότητα του εκλυόμενου HF(g)



#### 4.3.4.3 Υδρόλυση των ατμών του $NaAlF_4$ από την υγρασία του αέρα

Η υδρόλυση του  $NaAlF_4$  με νερό που εισάγεται στο κελί μέσω του υγρού αέρα που κυκλοφορεί πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Ακολουθώντας τον ίδιο τρόπο ανάλυσης όπως και προηγουμένως, η μερική πίεση του υδροφθορίου στην αντίδραση αυτή δίνεται από την εξίσωση:

$$P_{HF} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K}\right) P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} a_{NaAlF_4}^{\frac{1}{2}} \quad 4.37$$

όπου  $P_{H_2O}$  είναι η μερική πίεση του νερού στα αέρια του κελιού και:

$$\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K} = 13.764 - \frac{14370}{T_K}$$

Ο εισερχόμενος αέρας παρέχει νερό στην αντίδραση λόγω της υγρασίας που περιέχει αλλά, ταυτόχρονα, περιορίζει και το βαθμό προόδου της αντίδρασης γιατί ψύχει τα αέρια που παράγονται στο κελί.

Η εξίσωση υπολογισμού της ποσότητας του φθορίου που σχηματίζεται από την αντίδραση υδρόλυσης προσαρμοσμένη σε έναν κινητικό παράγοντα, που αντιστοιχεί σε ογκομετρική ροή στην έξοδο του κελιού των παραγόμενων αερίων,  $0.5 \text{ m}^3/\text{min}$ , διαμορφώνεται ως εξής:

$$F_{GP} = \frac{380000}{CE_{cell} P_{env}} \exp\left(13.764 - \frac{14370}{T_K}\right) \left(\frac{P_{moist}^2}{102.9}\right)^{\frac{1}{2}} a_{NaAlF_4}^{\frac{1}{2}} \quad 4.38$$

Η ποσότητα του φθορίου που σχηματίζεται από την υδρόλυση του  $NaAlF_4(g)$  δεν επηρεάζει το μέγεθος της συνολικής ποσότητας του φθορίου που εκλύεται από το σύνολο των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο κελί.

#### 4.3.4.4 Έκλυση φθορίου λόγω συμπαρασυρμού σταγόνων ή σωματιδίων ηλεκτρολύτη

Τα αέρια που παράγονται εντός του κελιού συμπαρασύρουν μαζί τους υγρές σταγόνες ηλεκτρολύτη, οι οποίες ψύχονται στην ατμόσφαιρα του κελιού και σχηματίζουν στερεά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά παρασύρονται από τα αέρια δια μέσου της κρούστας αλουμίνας κρυολίθου που περιβάλλει το λουτρό και οδεύουν προς το σύστημα καθαρισμού των αερίων. Η κρούστα λειτουργεί σαν φίλτρο και κατακρατεί, ανάλογα με τη συνεκτικότητα της, ένα μέρος των συμπαρασυρόμενων σωματιδίων.

Οι Haurin και Kvande H. (1993, 2002) παρουσίασαν την ακόλουθη εμπειρική εξίσωση με την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι εκπομπές του φθορίου με αυτόν το μηχανισμό:

$$F_{EP} = \frac{1}{100 CE_{cell}} (-17030 + 29800 R_b - 13000 R_b^2 + 67 C_{Al_2O_3} - 173 \tau - 0.3896 \tau^2 + 141.6 R_b \tau) \quad 4.39$$

όπου:

$$\tau = T_b - 1243$$

Στη συνέχεια, εισήγαγαν και χρησιμοποίησαν την έννοια του συντελεστή κατακράτησης σωματιδίων στην κρούστα που περιβάλλει το λουτρό (catch factor), για να προτείνουν την ακόλουθη εξίσωση υπολογισμού των εκπομπών φθοριούχων ενώσεων από το κελί ηλεκτρόλυσης με αυτόν το μηχανισμό:

$$F_{EP} = \frac{76000 \cdot (1 - f_{catch})}{\sigma C E_{cell}} \quad 4.40$$

όπου  $F_{EP}$  είναι οι εκπομπές φθορίου λόγω συμπαρασυρμού σε kg F/kg Al,  $f_{catch}$  είναι ο συντελεστής κατακράτησης των σωματιδίων που παραμένουν στην κρούστα αλουμίνιας,  $C E_{cell}$  η απόδοση ρεύματος και  $\sigma$  η επιφανειακή τάση του λουτρού σε mN/m.

Η επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\sigma = 270 - 0.137 T_{bath} - 3.29 C_{Al_2O_3} - 0.19 C_{CaF_2} - 2 \ln C_{Al_2O_3} + 0.00329 T_{bath} C_{Al_2O_3} + 0.00056 T_{bath} C_{CaF_2} - C_{xsAlF_3} \quad 4.41$$

Με αυτή την παρατήρηση, η συνολική ποσότητα του φθορίου που εκλύεται σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης λαμβάνοντας υπόψη όλους τους μηχανισμούς παραγωγής είναι:

$$F_T = F_{VP} + F_{EP} + F_{GB} \quad 4.42$$

#### 4.3.4.5 Ποσότητα αέρα και υγρασίας που εισέρχονται στο κελί ηλεκτρόλυσης

Περισσότερο από το 95% των αερίων που εξέρχονται από το κελί προέρχονται από τον αέρα ο οποίος εισέρχεται στο κελί λόγω της υποπίεσης που διατηρείται κάτω από το κάλυμμα του κελιού. Το υπόλοιπο 5% προέρχεται από τα αέρια που παράγονται εντός του κελιού, ως αποτέλεσμα των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό.

Η γνώση της ποσότητας του εισερχόμενου αέρα στο κελί ηλεκτρόλυσης είναι σημαντική γιατί επηρεάζει το θερμικό ισοζύγιο του κελιού και μεταφέρει υγρασία η οποία αντιδρά με τους ατμούς του λουτρού και σχηματίζει φθοριούχες ενώσεις.

Με δεδομένο ότι είναι γνωστή η ποσότητα του εξερχόμενου αέρα, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του εισερχόμενου αέρα ως η διαφορά της ποσότητας του αέρα που εξέρχεται από το κελί και της ποσότητας του αέρα που παράγεται εντός του κελιού.

Η ποσότητα της υγρασίας που περιέχεται στον εισερχόμενο αέρα υπολογίζεται με βάση τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία του αέρα<sup>\*,†</sup>.

Η μερική πίεση κορεσμού της περιεχόμενης υγρασίας στον αέρα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$P_{H_2O sat} = \frac{\exp\left(77.345 + 0.0057 T_K - \frac{7235}{T_K}\right)}{T^{8.2}} \quad 4.43$$

\* <https://www.engineeringtoolbox.com/>

† <https://www.conservationsphysics.org/atmcalc/atmoclc2.pdf>

όπου  $P_{H_2O\ sat}$  είναι η μερική πίεση κορεσμού της υγρασίας στον αέρα σε  $P_a$  και  $T_K$  η θερμοκρασία του αέρα σε βαθμούς Κ.

Η σχετική υγρασία του αέρα ορίζεται ως:

$$RH_{air}(\%) = \frac{m_{H_2O\ air}}{m_{H_2O\ air\ sat}} 100\% = \frac{P_{H_2O\ air}}{P_{H_2O\ air\ sat}} 100\%$$

όπου  $RH_{air}$  είναι η σχετική υγρασία του αέρα,  $m_{H_2O}$  η μάζα της υγρασίας στον αέρα και  $m_{H_2O\ sat}$  η μάζα της υγρασίας σε κατάσταση κορεσμού του αέρα,  $P_{H_2O}$  η μερική πίεση της υγρασίας και  $P_{H_2O\ sat}$  η μερική πίεση της υγρασίας στον κορεσμένο αέρα.

Η απόλυτη υγρασία του αέρα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$HR_{air\ dry}(kg/kg\ air\ dry) = \left( \frac{R_{wair}}{R_{wH_2O}} \right) \left( \frac{P_{H_2O\ sat}}{P_b - P_{H_2O\ sat}} \right) \quad 4.44$$

όπου  $HR_{air}$  είναι η απόλυτη υγρασία εκφρασμένη σε kg/kg air dry,  $P_b$  η ατμοσφαιρική πίεση σε Pa, και:

$$R_{wH_2O} = \frac{R_g}{MB_{H_2O}}$$

$$R_{wair} = \frac{R_g}{MB_{air}}$$

Το ποσοστό κατά βάρος της υγρασίας στον υγρό αέρα είναι:

$$x_{wt\% H_2O\ air\ wet} = \frac{HR_{air\ dry}}{1 + HR_{air\ dry}} \quad 4.45$$

Η πυκνότητα του ξηρού και του υγρού αέρα υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$\rho_{air\ dry} = \frac{P_{air\ dry}}{R_{wair} T_K} \quad 4.46$$

$$\rho_{air\ wet} = \rho_{air\ dry} \frac{1 + HR_{air\ dry}}{\left(1 + \frac{R_{wH_2O}}{R_{wair}} HR_{air\ dry}\right)} \quad 4.47$$

όπου  $\rho_{air\ dry}$  είναι η πυκνότητα του ξηρού αέρα σε kg/m<sup>3</sup> ξηρού αέρα, και  $\rho_{air\ wet}$  είναι η πυκνότητα του υγρού αέρα σε kg/m<sup>3</sup> υγρού αέρα.

#### 4.4 Μαθηματικό μοντέλο ισοζυγίου μάζας του κελιού ηλεκτρόλυσης

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στηρίζεται στα μοντέλα των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο κελί ηλεκτρόλυσης, σύμφωνα με τις γενικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας που παρουσιάστηκαν στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, στην εξίσωση Faraday για τον υπολογισμό του παραγόμενου αλουμινίου, σε εμπειρικές εξισώσεις κατανάλωσης των ανόδων και στις εξισώσεις υπολογισμού των παραγόμενων φθοριόντων στο λουτρό.

Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα κελί ηλεκτρόλυσης και σύστημα καθαρισμού αερίων παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

#### 4.4.1 Αντιδράσεις εντός του κελιού ηλεκτρόλυσης

Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν εντός του κελιού ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.3**, ενώ η επεξήγηση του ρόλου της κάθε χημικής αντίδρασης παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.4**.

**Πίνακας 4.3** Χημικές αντιδράσεις στο κελί ηλεκτρόλυσης

<b>R1:</b>	$0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + (3/4 \text{ CE}) \text{ C} = \text{Al} + 3 ((2 \text{ CE} - 1) / (4 \text{ CE})) \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 ((1 - \text{CE}) / (4 \text{ CE})) \text{ CO}(\text{g})$
<b>R2:</b>	$3 \text{ Na}_2\text{O} + 4 \text{ AlF}_3 = 2 \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>R3:</b>	$3 \text{ CaO} + 2 \text{ AlF}_3 = 3 \text{ CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>R4:</b>	$3 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{ AlF}_3(\text{s}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{ HF}(\text{g})$
<b>R5:</b>	$1 \text{ C}_{\text{air burn}} + 1 \text{ O}_2(\text{g}) = 1 \text{ CO}_2(\text{g})$
<b>R6:</b>	$1 \text{ C}_{\text{boudouard}} + 1 \text{ CO}_2(\text{g}) = 2 \text{ CO}(\text{g})$
<b>R7:</b>	$1 \text{ CO}(\text{g}) + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = 1 \text{ CO}_2(\text{g})$
<b>R8:</b>	$3 \text{ C} + 3 \text{ S} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{ Al} + 3 \text{ COS}(\text{g})$
<b>R9:</b>	$2 \text{ COS}(\text{g}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) = 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ SO}_2(\text{g})$
<b>R10:</b>	$3 \text{ H}_2(\text{g}) + 2 \text{ AlF}_3(\text{l}) = 2 \text{ Al}(\text{l}) + 6 \text{ HF}(\text{g})$
<b>R11:</b>	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{l}) + 2 \text{ AlF}_3(\text{l}) = 3 \text{ NaAlF}_4(\text{g})$
<b>RD<sub>i</sub>:</b>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_8(\text{g}) = 2 \text{ NaAlF}_4(\text{g})$

**Πίνακας 4.4** Επεξήγηση του ρόλου των χημικών αντιδράσεων στο κελί ηλεκτρόλυσης

<b>R1:</b>	Είναι η βασική αντίδραση αναγωγής της αλουμίνας προς παραγωγή αλουμινίου
<b>R2:</b>	Κατανάλωση $\text{AlF}_3$ από το εισερχόμενο με την αλουμίνα $\text{Na}_2\text{O}$
<b>R3:</b>	Κατανάλωση $\text{AlF}_3$ από το εισερχόμενο με την αλουμίνα $\text{CaO}$
<b>R4:</b>	Κατανάλωση $\text{AlF}_3$ από το εισερχόμενο με την αλουμίνα $\text{H}_2\text{O}$ με παραγωγή $\text{HF}(\text{g})$ το οποίο ανακυκλώνεται στο κελί
<b>R5:</b>	Κατανάλωση $\text{C}_{\text{anode}}$ λόγω αντίδρασης με το $\text{O}_2(\text{g})$ του αέρα
<b>R6:</b>	Κατανάλωση $\text{C}_{\text{anode}}$ λόγω αντίδρασης Boudouard με παραγωγή $\text{CO}(\text{g})$
<b>R7:</b>	Κατανάλωση $\text{CO}(\text{g})$ λόγω αντίδρασης με το $\text{O}_2(\text{g})$ του αέρα
<b>R8:</b>	Κατανάλωση $\text{S}_{\text{anode}}$ λόγω αντίδρασης με το $\text{C}_{\text{anode}}$ σχηματισμό $\text{COS}(\text{g})$
<b>R9:</b>	Αντίδραση $\text{COS}(\text{g})$ με $\text{O}_2(\text{g})$ παραγωγή $\text{SO}_2(\text{g})$
<b>R10:</b>	Αντίδραση $\text{H}_2(\text{g})$ ανόδων με σχηματισμό $\text{HF}(\text{g})$

**R11:** Αντίδραση κρυολίθου με  $\text{AlF}_3(\text{l})$  σχηματισμός αερίου  $\text{NaAlF}_4(\text{g})$

**RDi:** Αντίδραση διμερισμού  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_8(\text{g})$

#### 4.4.2 Αντιδράσεις εντός του συστήματος καθαρισμού των αερίων του κελιού ηλεκτρόλυσης

Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα καθαρισμού αερίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5, ενώ ο ρόλος της κάθε χημικής αντίδρασης αναλύεται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.5 Χημικές αντιδράσεις στο σύστημα καθαρισμού αερίων

**R12:**  $6 \text{HF}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{AlF}_3(\text{s})$

**R13:**  $3 \text{NaAlF}_4(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6 \text{HF}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3$

**R14:**  $2 \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \text{AlF}_3(\text{s}) + 3 \text{Na}_2\text{O}(\text{g})$

Πίνακας 4.6 Επεξήγηση του ρόλου των χημικών αντιδράσεων στο σύστημα καθαρισμού αερίων

**R12:** Προσρόφηση  $\text{HF}(\text{g})$  σε  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  με σχηματισμό  $\text{AlF}_3(\text{s})$

**R13:** Αντίδραση αερίου  $\text{NaAlF}_4(\text{g})$  με  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  σχηματισμός  $\text{HF}(\text{g})$  και κρυολίθου

**R14:** Αντίδραση κρυολίθου από R13 με αλουμίνα σχηματισμός  $\text{AlF}_3$  και  $\text{Na}_2\text{O}$

Ακολούθως παρουσιάζονται οι εξισώσεις που απαρτίζουν το μαθηματικό μοντέλο του ισοζυγίου μάζας του συστήματος που περιλαμβάνει το κελί ηλεκτρόλυσης και το σύστημα καθαρισμού των απαερίων του κελιού.

#### 4.4.3 Εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας των εμπλεκόμενων συστατικών στο κελί ηλεκτρόλυσης

##### 4.4.3.1 Ποσότητες συστατικών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου

##### Δευτερογενής Αλουμίνα

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ sec}} = x_{\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ sec}} m_{\text{alumina secondary}}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{O} \text{ sec}} = x_{\text{wt}\% \text{ Na}_2\text{O} \text{ sec}} m_{\text{alumina secondary}}$$

$$m_{\text{CaO} \text{ sec}} = x_{\text{wt}\% \text{ CaO} \text{ sec}} m_{\text{alumina secondary}}$$

$$m_{\text{AlF}_3 \text{ sec}} = x_{\text{wt}\% \text{ AlF}_3 \text{ sec}} m_{\text{alumina secondary}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O} \text{ sec}} = x_{\text{wt}\% \text{ H}_2\text{O} \text{ sec}} m_{\text{alumina secondary}}$$

$$x_{\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ sec}} + x_{\text{wt}\% \text{ Na}_2\text{O} \text{ sec}} + x_{\text{wt}\% \text{ CaO} \text{ sec}} + x_{\text{wt}\% \text{ H}_2\text{O} \text{ sec}} + x_{\text{wt}\% \text{ AlF}_3 \text{ sec}} = 1$$

---

### Πρωτογενής αλουμίνα

$$m_{Al_2O_3 \text{ sec}} = x_{wt\% Al_2O_3 \text{ prim}} m_{alumina \text{ primary}}$$

$$m_{Na_2O \text{ prim}} = x_{wt\% Na_2O \text{ prim}} m_{alumina \text{ primary}}$$

$$m_{CaO \text{ prim}} = x_{wt\% CaO \text{ prim}} m_{alumina \text{ primary}}$$

$$m_{H_2O \text{ prim}} = x_{wt\% H_2O \text{ prim}} m_{alumina \text{ primary}}$$

$$x_{wt\% Al_2O_3 \text{ prim}} + x_{wt\% Na_2O \text{ prim}} + x_{wt\% CaO \text{ prim}} + x_{wt\% H_2O \text{ prim}} = 1$$

### Εισερχόμενος αέρας

$$m_{O_2 \text{ air in}} = x_{wt\% O_2 \text{ air in}} m_{air \text{ in}}$$

$$m_{N_2 \text{ air in}} = x_{wt\% N_2 \text{ air in}} m_{air \text{ in}}$$

$$m_{Ar \text{ air in}} = x_{wt\% Ar \text{ air in}} m_{air \text{ in}}$$

$$m_{CO_2 \text{ air in}} = x_{wt\% CO_2 \text{ air in}} m_{air \text{ in}}$$

$$m_{H_2O \text{ air in}} = x_{wt\% H_2O \text{ air in}} m_{air \text{ in}}$$

$$x_{wt\% O_2 \text{ air in}} + x_{wt\% N_2 \text{ air in}} + x_{wt\% CO_2 \text{ air in}} + x_{wt\% H_2O \text{ air in}} = 1$$

### Απαέρια κελιού ηλεκτρόλυσης (Ανακύκλωση)

$$m_{O_2 \text{ offgases}} = x_{wt\% O_2 \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{N_2 \text{ offgases}} = x_{wt\% N_2 \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{CO_2 \text{ offgases}} = x_{wt\% CO_2 \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{H_2O \text{ offgases}} = x_{wt\% H_2O \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{SO_2 \text{ offgases}} = x_{wt\% SO_2 \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{HF \text{ offgases}} = x_{wt\% HF \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{COS \text{ offgases}} = x_{wt\% COS \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{NaAlF_4 \text{ offgases}} = x_{wt\% NaAlF_4 \text{ offgases}} m_{offgases}$$

$$m_{Na_3AlF_6 \text{ offgases}} = x_{wt\% Na_3AlF_6 \text{ offgases}} m_{\text{offgases}}$$

$$\sum x_{wt\% A_i \text{ offgases}} = 1$$

### Άνοδος άνθρακα

$$m_{S \text{ anode}} = x_{wt\% S \text{ anode}} m_{\text{anode gross}}$$

$$m_{H \text{ anode}} = x_{wt\% H \text{ anode}} m_{\text{anode gross}}$$

### Υπόλοιπο ανόδου

$$m_{S \text{ anode butt}} = x_{wt\% S \text{ anode}} m_{\text{anode gross butt}}$$

$$m_{H \text{ anode butt}} = x_{wt\% H \text{ anode}} m_{\text{anode gross butt}}$$

### Απαέρια συσκευής αποφθορίωσης

$$m_{O_2 \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% O_2 \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{N_2 \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% N_2 \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{CO_2 \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% CO_2 \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{H_2O \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% H_2O \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{SO_2 \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% SO_2 \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{HF \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% HF \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$m_{COS \text{ scrubbergases}} = x_{wt\% COS \text{ scrubbergases}} m_{\text{scrubber gases}}$$

$$\sum x_{wt\% A_i \text{ scrubber gases}} = 1$$

#### 4.4.3.2 Εξισώσεις νόμου Faraday αντίδρασης ηλεκτρόλυσης $R_1$

$$Al : \quad m_{Al \text{ gen } R_1} = \frac{MB_{Al}}{n_a F} I_{\text{cell}} t CE \quad 4.48$$

$$Al_2O_3(s) : \quad m_{Al_2O_3 \text{ cons } R_1} = \frac{MB_{Al_2O_3}}{n_a F} I_{\text{cell}} t CE_{\text{cell}} \quad 4.49$$

$$C(s) : \quad m_{C \text{ cons } R_1} = \frac{MB_C}{n_a F} I_{\text{cell}} t CE_{\text{cell}} \quad 4.50$$

$$CO_2(g) : \quad m_{CO_2 \text{ gen } R_1} = \frac{MB_{CO_2}}{n_a F} I_{cell} t (2 CE_{cell} - 1) \quad 4.51$$

$$CO(g) : \quad m_{CO \text{ gen } R_1} = \frac{MB_{CO}}{n_a F} I_{cell} t (1 - CE_{cell}) \quad 4.52$$

#### 4.4.3.3 Ισοζύγια εμπλεκόμενων συστατικών στο κελί ηλεκτρόλυσης

$$Al_2O_3(s) : \quad f_{out Al_2O_3} = f_{in Al_2O_3} + a_{R_1 Al_2O_3} \xi_{R_1} + a_{R_2 Al_2O_3} \xi_{R_2} + a_{R_3 Al_2O_3} \xi_{R_3} + a_{R_4 Al_2O_3} \xi_{R_4} + a_{R_8 Al_2O_3} \xi_{R_8}$$

$$C(s) : \quad f_{out C} = f_{in C} + a_{R_1 C} \xi_{R_1} + a_{R_5 C} \xi_{R_5} + a_{R_6 C} \xi_{R_6} + a_{R_7 C} \xi_{R_7} + a_{R_8 C} \xi_{R_8}$$

$$CO_2(g) : \quad f_{out CO_2} = f_{in CO_2} + a_{R_1 CO_2} \xi_{R_1} + a_{R_5 CO_2} \xi_{R_5} + a_{R_6 CO_2} \xi_{R_6} + a_{R_7 CO_2} \xi_{R_7} + a_{R_8 CO_2} \xi_{R_8} + a_{R_9 CO_2} \xi_{R_9}$$

$$CO(g) : \quad f_{out CO} = f_{in CO} + a_{R_1 CO} \xi_{R_1} + a_{R_6 CO} \xi_{R_6} + a_{R_7 CO} \xi_{R_7}$$

$$Na_2O : \quad f_{out Na_2O} = f_{in Na_2O} + a_{R_2 Na_2O} \xi_{R_2}$$

$$CaO : \quad f_{out CaO} = f_{in CaO} + a_{R_2 CaO} \xi_{R_2}$$

$$H_2O : \quad f_{out H_2O} = f_{in H_2O} + a_{R_4 H_2O} \xi_{R_4}$$

$$AlF_3 : \quad f_{out AlF_3} = f_{in AlF_3} + a_{R_2 AlF_3} \xi_{R_2} + a_{R_3 AlF_3} \xi_{R_3} + a_{R_4 AlF_3} \xi_{R_4} + a_{R_{10} AlF_3} \xi_{R_{10}}$$

$$Na_3AlF_6 : \quad f_{out Na_3AlF_6} = f_{in Na_3AlF_6} + a_{R_2 Na_3AlF_6} \xi_{R_2}$$

$$CaF_2 : \quad f_{out CaF_2} = f_{in CaF_2} + a_{R_2 CaF_2} \xi_{R_2}$$

$$HF(g) : \quad f_{out HF} = f_{in HF} + a_{R_4 HF} \xi_{R_4} + a_{R_{10} HF} \xi_{R_{10}}$$

$$COS(g) : \quad f_{out COS} = f_{in COS} + a_{R_8 COS} \xi_{R_8}$$

$$SO_2(g) : \quad f_{out SO_2} = f_{in SO_2} + a_{R_8 SO_2} \xi_{R_8}$$

$$H(g) : \quad f_{out H_2} = f_{in H_2} + a_{R_{10} H_2} \xi_{R_{10}}$$

$$N\alpha AlF_4 : \quad f_{out N\alpha AlF_4} = f_{in N\alpha AlF_4} + a_{R_{11} N\alpha AlF_4} \xi_{R_{11}}$$

$$O_2(g) : \quad f_{out O_2} = f_{in O_2} + a_{R_5 O_2} \xi_{R_5} + a_{R_7 CO_2} \xi_{R_7} + a_{R_9 CO_2} \xi_{R_9}$$

$$N_2(g) : \quad f_{out N_2} = f_{in N_2}$$

$$Ar(g) : \quad f_{out Ar} = f_{in Ar}$$



#### 4.4.3.4 Εξισώσεις υπολογισμού της προόδου των χημικών αντιδράσεων στο κελί ηλεκτρόλυσης

$$R_1 : \quad \xi_{R_1} = \frac{f_{Al\ gen\ R_1}}{a_{R_1\ Al}}$$

$$R_2 : \quad \xi_{R_2} = -\frac{x_{Na_2O\ R_2} f_{Na_2O\ in}}{a_{R_2\ Na_2O}}$$

$$R_3 : \quad \xi_{R_3} = -\frac{x_{CaO\ R_3} f_{CaO\ in}}{a_{R_3\ CaO}}$$

$$R_4 : \quad \xi_{R_4} = \frac{f_{HF\ gen\ R_4}}{a_{R_4\ H_2O}}$$

$$R_5 : \quad \xi_{R_5} = \frac{f_{C\ airburn\ cons}}{a_{R_5\ C}}$$

$$R_6 : \quad \xi_{R_6} = \frac{f_{C\ boudouard\ cons}}{a_{R_6\ C}}$$

$$R_7 : \quad \xi_{R_7} = -\frac{x_{CO\ R_7} f_{CO\ R_1+R_6}}{a_{R_7\ CO}}$$

$$R_8 : \quad \xi_{R_8} = -\frac{x_{S\ R_8} f_{S\ in}}{a_{R_8\ S}}$$

$$R_9 : \quad \xi_{R_9} = -\frac{x_{COS\ R_9} f_{COS\ gen\ R_8}}{a_{R_9\ COS}}$$

$$R_{10} : \quad \xi_{R_{10}} = -\frac{x_{H_2\ R_{10}} f_{H_2\ in}}{a_{R_{10}\ H_2}}$$

$$R_{11} : \quad \xi_{R_{11}} = \frac{f_{NaAlF_4\ gen\ R_{11}}}{a_{NaAlF_4\ R_{11}}}$$

#### 4.4.3.5 Εξισώσεις προσδιορισμού παραγωγής και κατανάλωσης του άνθρακα των ανόδων

$$C : \quad f_{C\ th\ cons} = \frac{3}{4} f_{Al\ gen}$$

$$C : \quad f_{C\ an\ gros\ cons} = k_{an\ gross} f_{C\ th}$$

$$C : \quad f_{C\ an\ net\ cons} = x_{C\ an\ gross} f_{C\ an\ gros\ cons}$$

$$C : \quad f_{C\ an\ butt} = (1 - x_{C\ an\ gross}) f_{C\ an\ gros\ cons}$$

$$C : f_{C_{electrolytic\ cons}} = a_{R_1 C} \xi_{R_1}$$

$$C : f_{C_{an\ xs\ cons}} = f_{C_{an\ net\ cons}} - f_{C_{electrolytic\ cons}}$$

$$C : f_{C_{airburn}} = k_{airburn} f_{C_{an\ xs\ cons}}$$

$$C : f_{C_{boudouard}} = k_{boudouard} f_{C_{an\ xs\ cons}}$$

#### 4.4.3.6 Προσθήκη φθοριούχου αλουμινίου για διατήρηση της οξύτητας του λουτρού (αντίδραση R2)

$$AlF_3 : m_{xsAlF_3} = m_{cryolite} \frac{x_{\%wt\ xsAlF_3}}{100 - x_{\%wt\ xsAlF_3}}$$

#### 4.4.3.7 Έκλυση φθορίου λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης του $AlF_3$ με το νερό που περιέχει η αλουμίνα και το υδρογόνο των ανόδων

$$P_{HF} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K}\right) \frac{P_{H_2O}^2 a_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}}{a_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}} = \exp\left(7.494 - \frac{8401}{T_K}\right) \frac{P_{H_2O}^2 a_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}}{a_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}}$$

$$P_{H_2O} = \frac{C_{H_2O}}{25.96 + C_{H_2O}} + \frac{C_{H_2}}{17.67 + C_{H_2}}$$

$$\alpha_{AlF_3} = \exp(1.96564 - 4.7137 CR_{bath} + 0.51281 CR_{bath}^2) (1 - x_{CaF_2} - x_{MgF_2})(1 - 0.375 \alpha_{Al_2O_3})$$

$$\alpha_{Al_2O_3} = \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{Al_2O_3\ sat}}$$

$$C_{Al_2O_3}^{sat} = A_{sat} \left(\frac{T_K}{1000}\right)^{B_{sat}}$$

$$A_{sat} = A_{sat\ 1} + A_{sat\ 2}$$

$$A_{sat\ 1} = 119 - 0.062 C_{xsAlF_3\ bath} - 0.0031 C_{xsAlF_3\ bath}^2 - 0.20 C_{CaF_2\ bath} - 0.50 C_{LiF\ bath} - 0.3 C_{MgF_2\ bath}$$

$$A_{sat\ 2} = \frac{42 C_{xsAlF_3\ bath} C_{LiF\ bath}}{2000 + C_{xsAlF_3\ bath} C_{LiF\ bath}}$$

$$B_{sat} = 4.8 - 0.048 C_{xsAlF_3\ bath} + \frac{2.2 C_{LiF\ bath}^{1.5}}{10 + C_{LiF\ bath} + 0.001 C_{xsAlF_3\ bath}^3}$$

$$k_{GB} = \frac{2914000 - 1364000 WR_{bath}}{CE_{cell} P_{env}}$$

$$F_{GP} = k_{GB} \exp\left(7.494 - \frac{8401}{T_K}\right) \left[ \frac{C_{H_2O}}{25.96 + C_{H_2O}} + \frac{C_{H_2}}{17.72 + C_{H_2}} \right]^{0.5} \frac{a_{AlF_3}^{\frac{1}{3}}}{a_{Al_2O_3}^{\frac{1}{6}}}$$

#### 4.4.3.8 Έκλυση φθορίου λόγω της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη

$$\ln(P_T) = B - \frac{A}{T_b}$$

$$A = A_{P1} + A_{P2}$$

$$B = B_{P1} + B_{P2} + B_{P3}$$

$$A_{P1} = 21011 - 12235 WR_{bath} + 18862 WR_{bath}^2 - 6310.5 WR_{bath}^3$$

$$A_{P2} = 116.7 C_{LiF bath} - 55 C_{LiF bath} WR_{bath} - 151 C_{MgF_2 bath} + 1.466 C_{MgF_2 bath}^2 - 6.7 WR_{bath} C_{Al_2O_3 bath}$$

$$B_{P1} = 25.612 - 9.681 WR_{bath} + 11.854 WR_{bath}^2 - 3.8315 WR_{bath}^3$$

$$B_{P2} = 0.025 C_{LiF bath} - 0.013 C_{LiF bath} WR_{bath} - 0.0008 C_{CaF_2 bath} - 0.08696 C_{MgF_2 bath} + 0.001112 C_{MgF_2 bath}^2$$

$$B_{P3} = - \frac{0.11 C_{Al_2O_3}}{1 + 0.193 C_{Al_2O_3}}$$

$$k_p = \frac{P_M^2}{P_D} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{R_g T_K}\right) = \exp\left(\frac{-21085}{T_b} + 15.45\right)$$

$$P_m = \frac{-k_p + \sqrt{k_p^2 + 4 k_p (P_T - P_{NaF})}}{2}$$

$$P_d = P_T - P_m - P_{NaF}$$

$$f_{CO_2+CO} = \frac{1}{MB_{Al} CE_{cell}} \left[ \frac{3}{4} (2CE_{cell} - 1) + \frac{3}{2} (1 - CE_{cell}) \right]$$

$$P_T V = f_{CO_2+CO} R_g T_b$$

$$P_M V = f_M R_g T_b$$

$$P_D V = f_D R_g T_b$$

$$P_{NaF} V = f_{NaF} R_g T_b$$

$$f_M = f_{CO_2+CO} \frac{P_M}{P_T}$$

$$f_D = f_{CO_2+CO} \frac{P_D}{P_T}$$

$$f_{MNaF} = f_{CO_2+CO} \frac{P_{NaF}}{P_T}$$

$$m_M = f_M MB_{NaAlF_4}$$

$$m_D = f_D MB_{Na_2Al_2F_8}$$

$$m_{NaF} = f_M MB_{NaF}$$

$$F_{VP} = f_{CO_2+CO} MB_F \frac{(4 P_M + 8 P_D + P_{NaF})}{P_T}$$

#### 4.4.3.9 Έκλυση φθορίου λόγω υδρόλυσης του $NaAlF_4$ (g) από την υγρασία του αέρα

$$P_{HF} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R4}}{R_g T_K}\right) P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} a_{NaAlF_4}^{\frac{1}{2}} = \exp\left(13.764 - \frac{14370}{T_K}\right) P_{H_2O}^{\frac{1}{2}} a_{NaAlF_4}^{\frac{1}{2}}$$

$$F_{GP} = \frac{380000}{CE_{cell} P_{env}} \exp\left(13.764 - \frac{14370}{T_K}\right) \left(\frac{P_{moist}}{102.9}\right)^{\frac{1}{2}} a_{NaAlF_4}^{\frac{1}{2}}$$

#### 4.4.3.10 Έκλυση λόγω συμπαρασυρμού σταγόνων ή σωματιδίων ηλεκτρολύτη

$$F_{EP} = \frac{1}{100 CE_{cell}} (-17030 + 29800 R_b - 13000 R_b^2 + 67 c_{Al_2O_3} - 173 \tau - 0.3896 \tau^2 + 141.6 R_b \tau)$$

$$\tau = T_b - 1243$$

$$F_{EP} = \frac{76000 (1 - f_{catch})}{\sigma CE_{cell}}$$

$$\sigma = 270 - 0.137 T_{bath} - 3.29 C_{Al_2O_3} - 0.19 C_{CaF_2} - 2 \ln C_{Al_2O_3} + 0.00329 T_{bath} C_{Al_2O_3} + 0.00056 T_{bath} C_{CaF_2} - C_{xsAlF_3}$$

#### 4.4.3.11 Υπολογισμός υγρασίας, πυκνότητας και σύστασης του υγρού αέρα

$$P_{H_2O sat} = \frac{\exp\left(77.345 + 0.0057 T_K - \frac{7235}{T_K}\right)}{T^{8.2}}$$

$$RH_{air}(\%) = \frac{m_{H_2O air}}{m_{H_2O air sat}} 100\% = \frac{P_{H_2O air}}{P_{H_2O air sat}} 100\%$$

$$HR_{air\ dry}(kg/kg\ air\ dry) = \left( \frac{R_{wair}}{R_{wH_2O}} \right) \left( \frac{P_{H_2O\ sat}}{P_b - P_{H_2O\ sat}} \right)$$

$$R_{wH_2O} = \frac{R_g}{MB_{H_2O}}$$

$$R_{wair} = \frac{R_g}{MB_{air}}$$

$$x_{wt\% H_2O\ air\ wet} = \frac{HR_{air\ dry}}{1 + HR_{air\ dry}}$$

$$\rho_{air\ dry} = \frac{P_{air\ dry}}{R_{wair} T_K}$$

$$\rho_{air\ wet} = \rho_{air\ dry} \frac{1 + HR_{air\ dry}}{\left(1 + \frac{R_{wH_2O}}{R_{wair}} HR_{air\ dry}\right)}$$

#### 4.4.3.12 Ισοζύγιο συστατικών στη συσκευή αποφθορίωσης των αέριων (scrubber)

$$HF(g) : \quad f_{out\ HF\ scrubber} = f_{in\ HF} + a_{R_{12}HF} \xi_{R_{12}} + a_{R_{13}HF} \xi_{R_{13}}$$

$$Al_2O_3(s) : \quad f_{out\ Al_2O_3\ scrubber} = f_{in\ Al_2O_3} + a_{R_{12}Al_2O_3} \xi_{R_{12}} + a_{R_{13}Al_2O_3} \xi_{R_{13}} + a_{R_{14}Al_2O_3} \xi_{R_{14}}$$

$$NaAlF_4 : \quad f_{out\ NaAlF_4\ scrubber} = f_{in\ NaAlF_4} + a_{R_{13}NaAlF_4} \xi_{R_{13}}$$

$$Na_3AlF_6 : \quad f_{out\ Na_3AlF_6\ scrubber} = f_{in\ Na_3AlF_6} + a_{R_{13}Na_3AlF_6} \xi_{R_{13}} + a_{R_{14}Na_3AlF_6} \xi_{R_{14}}$$

$$H_2O : \quad f_{out\ H_2O\ scrubber} = f_{in\ H_2O} + a_{R_{12}H_2O} \xi_{R_{12}} + a_{R_{14}H_2O} \xi_{R_{14}}$$

$$Na_2O : \quad f_{out\ Na_2O\ scrubber} = f_{in\ Na_2O} + a_{R_{14}Na_2O} \xi_{R_{14}}$$

#### 4.4.3.13 Εξισώσεις υπολογισμού της προόδου των χημικών αντιδράσεων (scrubber)

$$R_{12} : \quad \xi_{R_{12}} = - \frac{x_{HF\ R_{12}} f_{HF\ in\ scrubber}}{a_{R_{12}HF}}$$

$$R_{13} : \quad \xi_{R_{13}} = - \frac{x_{NaAlF_4\ R_{13}} f_{NaAlF_4\ R_{13}\ in\ scrubber}}{a_{NaAlF_4\ R_{13}}}$$

$$R_{14} : \quad \xi_{R_{14}} = - \frac{x_{Na_3AlF_6\ R_{14}} f_{Na_3AlF_6\ R_{14}\ in}}{a_{Na_3AlF_6\ R_{14}}}$$

#### 4.4.3.14 Άλλες εξισώσεις σύνδεσης συστατικών των ρευμάτων του συστήματος

$$C(s)(cell) : \quad f_{out\ C} = f_{C\ butt}$$

---


$$CO_2(g)(cell) : f_{out CO_2} = f_{CO_2 Recycle}$$

$$CO(g)(cell) : f_{out CO} = f_{CO_2 Recycle}$$

$$H_2O(cell) : f_{out H_2O} = f_{H_2O Recycle}$$

$$HF(g)(cell) : f_{out HF} = f_{HF Recycle}$$

$$COS(g)(cell) : f_{out COS} = f_{HF Recycle}$$

$$SO_2(g)(cell) : f_{out SO_2} = f_{SO_2 Recycle}$$

$$NaAlF_4(cell) : f_{out NaAlF_4} = f_{NaAlF_4 Recycle}$$

$$O_2(g)(cell) : f_{out O_2} = f_{O_2 Recycle}$$

$$N_2(g)(cell) : f_{out N_2} = f_{in N_2} = f_{N_2 Recycle}$$

$$Ar(g) : f_{out Ar} = f_{Ar Recycle}$$

$$Al_2O_3(scrubber) : f_{Al_2O_3 secondary} = f_{Al_2O_3 R1 cons}$$

$$Na_2O(scrubber) : f_{Na_2O primary} + f_{Na_2O R14 gen} = f_{Na_2O secondary}$$

$$CaO(scrubber) : f_{CaO primary} = f_{CaO secondary}$$

$$AlF_3(scrubber) : f_{AlF_3 out scrubber} = f_{AlF_3 secondary}$$

$$HF(scrubber) : f_{HF scrubber gases} = R_{HF scrubber efficiency} * f_{HF recycle}$$

$$CO_2(g)(scrubber) : f_{CO_2 scrubber gas} = f_{CO_2 recycle}$$

$$CO(g)(scrubber) : f_{CO scrubber gas} = f_{CO recycle}$$

$$O_2(g)(scrubber) : f_{O_2 scrubber gas} = f_{O_2 recycle}$$

$$N_2(g)(scrubber) : f_{N_2 scrubber gas} = f_{N_2 recycle}$$

$$Ar(g)(scrubber) : f_{Ar scrubber gas} = f_{Ar recycle}$$

$$COS(g)(scrubber) : f_{COS scrubber gas} = R_{COS scrubber efficiency} f_{COS recycle}$$

$$SO_2(g)(scrubber) : f_{SO_2 scrubber gas} = R_{SO_2 scrubber efficiency} f_{SO_2 recycle}$$

---

## 4.5 Επίλυση και αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου

Η σύσταση και οι ποσότητες των ρευμάτων εισόδου και εξόδου στο κελί ηλεκτρόλυσης και στο σύστημα αποφθορίωσης των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακας 4.7** και **Πίνακας 4.8**.

Οι μεταβλητές εισόδου του μοντέλου αφορούν τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους του κελιού ηλεκτρόλυσης, τη χημική σύσταση της τροφοδοσίας, την ποσότητα και τη σύσταση του ξηρού αέρα και την σχετική υγρασία του καθώς και διάφορες παραμέτρους επιμέρους διεργασιών οι οποίες έχουν σχέση με τις εργοστασιακές συνθήκες και πρακτικές που ακολουθεί μια εγκατάσταση ηλεκτρόλυσης. Όπως π.χ. οι συντελεστές κατανάλωσης άνθρακα που έχουν σχέση με τον τρόπο κατασκευής, τη σύσταση των ανόδων και τη συχνότητα αφαίρεσης τους από το κελί ηλεκτρόλυσης. Όλες οι παράμετροι παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες και το πρόγραμμα που αναπτύχθηκε δίνει τη δυνατότητα προσαρμογής τους στις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας ενός εργοστασίου και της μελέτης της επίδρασης που αυτές έχουν στην παραγωγή και την κατανάλωση των υλικών που εισέρχονται και εξέρχονται στο κελί ηλεκτρόλυσης.

Το πρόγραμμα που αναπτύχθηκε πραγματοποιεί ταυτόχρονα το ισοζύγιο μάζας και στο κελί ηλεκτρόλυσης και στο σύστημα επεξεργασίας των αερίων προϊόντων του κελιού.

Τα αποτελέσματα της επίλυσης του μαθηματικού μοντέλου των ισοζυγίων μάζας παρουσιάζονται στον **Πίνακας 4.8** και περιλαμβάνουν αναλυτικά τις συστάσεις των ρευμάτων και τις καταναλώσεις των διαφόρων υλικών.

Πίνακας 4.7 Μεταβλητές εισόδου του μαθηματικού μοντέλου

Μεταβλητές Εισόδου Μαθηματικού Μοντέλου Ισοζυγίου Μάζας			
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
<b>Λειτουργικές Παράμετροι Κελιού</b>			
Ένταση Ρεύματος Κελιού	$I_{cell\ MB}$	180700	A
Απόδοση Ρεύματος Κελιού	$CE_{cell\ MB}$	92.09%	%
Χρόνος Λειτουργίας Κελιού	$t_{cell}$	17.91	h
Θερμοκρασία	$T_{cell\ MB}$	970.00	°C
	$T_{kcell\ MB}$	1243.00	K
Βαρομετρική Πίεση	$P_{atmospheric\ MB}$	101325.00	Pa
<b>Πρωτογενής Αλουμίνα</b>		100.00%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt% στην Πρωτογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% Al_2O_3\ primary}$	98.18%	wt%
Na <sub>2</sub> O wt% στην Πρωτογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% Na_2O\ primary}$	0.42%	wt%
CaO wt% στην Πρωτογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% CaO\ primary}$	0.01%	wt%
H <sub>2</sub> O wt% στην Πρωτογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% H_2O\ primary}$	1.09%	wt%
LOI wt% στην Πρωτογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% LOI\ primary}$	0.30%	wt%
<b>Δευτερογενής Αλουμίνα</b>		100.00%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt% στην Δευτερογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% Al_2O_3\ sec}$	96.32%	wt%
Na <sub>2</sub> O wt% στην Δευτερογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% Na_2O\ sec}$	0.75%	wt%
CaO wt% στην Δευτερογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% CaO\ sec}$	0.01%	wt%
AlF <sub>3</sub> wt% στην Δευτερογενή Αλουμίνα	$X_{wt\% AlF_3\ sec}$	1.65%	wt%
H <sub>2</sub> O wt% στην Δευτ. Αλουμίνα (συνολικό)	$X_{wt\% H_2O\ sec}$	1.27%	wt%
<b>Είσοδος Αέρα Έξοδος Απαερίων Κελιού</b>			
Βαρομετρική Πίεση	$P_{pot\ room}$	101325.00	Pa
Θερμοκρασία Αέρα του χώρου ηλεκτρόλυσης	$T_{air\ pot\ room}$	50.00	°C
	$T_{kair\ pot\ room}$	323.00	K
Θερμοκρασία Απαερίων στην έξοδο του Κελιού	$T_{cell\ off\ gases}$	148.00	°C
	$T_{kcell\ off\ gases}$	421.00	K
Σχετική Υγρασία Εισερχόμενου Υγρού αέρα	$X_{RH\ H_2O\ air\ in}$	30%	%
Ογκομετρική Ροή Απαερίων στην έξοδο του κελιού	$Q_{cell\ off\ gases\ out}$	5900.00	Nm <sup>3</sup> /h
<b>Χημική Σύσταση κατά βάρος ξηρού Αέρα</b>		29.06	
O <sub>2</sub> (g) υγρού αέρα στην είσοδο του κελιού	$X_{wt\% O_2\ air\ dry}$	23.07%	wt%
N <sub>2</sub> (g) υγρού αέρα στην είσοδο του κελιού	$X_{wt\% N_2\ air\ dry}$	75.59%	wt%
Ar(g) υγρού αέρα στην είσοδο του κελιού	$X_{wt\% Ar\ air\ dry}$	1.28%	wt%
CO <sub>2</sub> (g) υγρού αέρα στην είσοδο του κελιού	$X_{wt\% CO_2\ air\ dry}$	0.06%	wt%
<b>Κατανάλωση Ανόδων</b>			
Θεωρητική (Ειδική) Κατανάλωση άνθρακα στην ηλεκτρόλυση	$m_{C\ an\ specific\ stoich}$	333.87	kg C/t Al
Συντελεστής Ειδικής Συνολικής Περίσσειας άνθρακα	$k_{C\ an\ gross\ xs\ specific}$	159%	%
Συντελεστής Ειδικής Καθαρής Περίσσειας άνθρακα	$k_{C\ an\ net\ xs\ specific}$	138%	%
Ποσοστό Απωλειών της περίσσειας C λόγω Καύσης	$k_{C\ an\ airburn}$	30%	%
Ποσοστό Απωλειών της περίσσειας C λόγω αντ. Boudouard	$k_{C\ an\ boudouard}$	15%	%
Περιεκτικότητα Θείου στην άνοδο	$X_{wt\% S\ an}$	2.11%	%
Περιεκτικότητα Υδρογόνου στην άνοδο	$X_{wt\% H\ an}$	0.08%	%

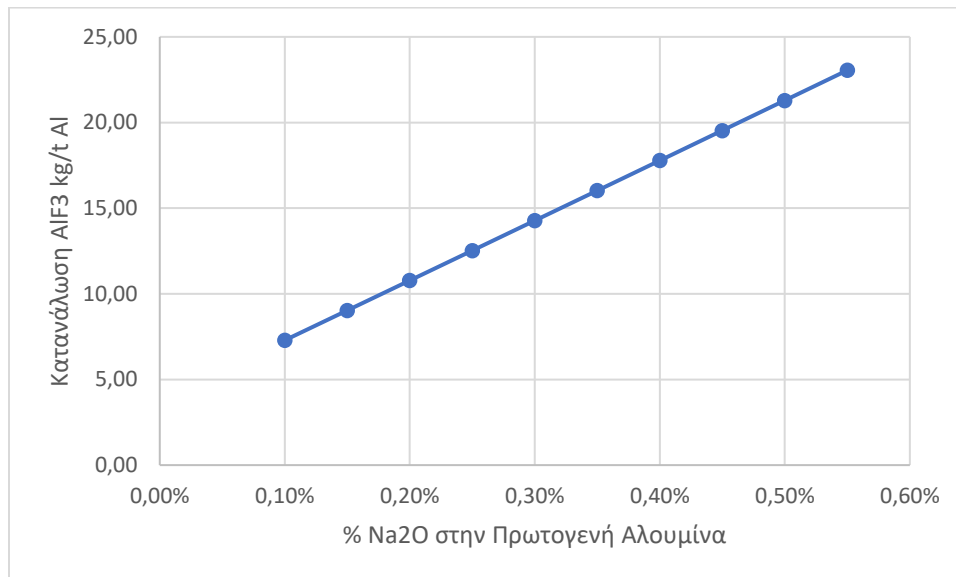


**Πίνακας 4.8 Υπολογιζόμενες μεταβλητές μαθηματικού μοντέλου**

Υπολογιζόμενες Μεταβλητές Μαθηματικού Μοντέλου Ισοζυγίου Μάζας		
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή
<b>Παραγόμενο Αλουμίνιο</b>	$m_{Al\ product}$	1000.00
<b>Θεωρητικά Παραγόμενο Αλουμίνιο</b>	$m_{Al\ R1\ th}$	1085.89
<b>Απαιτούμενη <math>Al_2O_3</math></b>	$m_{Al_2O_3\ R1\ Required}$	1889.5
<b>Θεωρητικά Απαιτούμενη <math>Al_2O_4</math></b>	$m_{Al_2O_3\ R1\ th}$	2051.8
<b>Κατανάλωση Πρωτογενούς Αλουμίνιας</b>	$m_{alumina\ primary}$	<b>1934.12</b>
$Al_2O_3$ στην Πρωτ. Αλουμίνια	$m_{Al_2O_3\ prim}$	1899.00
$Na_2O$ στην Πρωτ. Αλουμίνια	$m_{Na_2O\ prim}$	8.12
$CaO$ στην Πρωτ. Αλουμίνια	$m_{CaO\ prim}$	0.12
$H_2O$ στην Πρωτ. Αλουμίνια (συνολικό)	$m_{H_2O\ prim}$	26.88
<b>Κατανάλωση Δευτερογενούς Αλουμίνιας</b>	$m_{alumina\ secondary}$	<b>1961.19</b>
$Al_2O_3$ στην Δευτ. Αλουμίνια	$m_{Al_2O_3\ sec}$	1889.00
$Na_2O$ στην Δευτ. Αλουμίνια	$m_{Na_2O\ sec}$	14.71
$CaO$ στην Δευτ. Αλουμίνια	$m_{CaO\ sec}$	0.22
$AlF_3$ στην Δευτ. Αλουμίνια	$m_{AlF_3\ sec}$	32.36
$H_2O$ στην Δευτ. Αλουμίνια (συνολικό)	$m_{H_2O\ sec}$	24.91
<b>Φυσικές Ιδιότητες Εισερχόμενου Αέρας Κελιού</b>		
Πίεση κορεσμένων υδρατμών εισερχόμενου αέρα	$P_{H_2O\ sat}$	12209.51
Πίεση υδρατμών εισερχόμενου αέρα	$P_{H_2O\ pot\ room\ air}$	3662.85
Πίεση ξηρού εισερχόμενου αέρα	$P_{air\ dry\ pot\ room}$	97662.15
Απόλυτη Υγρασία κορεσμού Εισερχ. Αέρα	$X_{air\ H_2O\ sat\ pot\ room}$	0.0852
Απόλυτη Υγρασία Εισερχόμενου αέρα	$X_{air\ H_2O\ pot\ room}$	0.0233
Πυκνότητα <b>Ξηρού</b> αέρα Είσοδο του Κελιού	$\rho_{air\ dry\ cell\ in}$	1.053
Πυκνότητα <b>Υγρού</b> αέρα Είσοδο του Κελιού	$\rho_{air\ wet\ cell\ in}$	1.039
<b>Κατά Βάρος Σύσταση Εισερχόμενου Υγρού Αέρα Κελιού</b>		
$O_2(g)$	$X_{wt\%}\ O_2\ air\ wet$	22.54%
$N_2(g)$	$X_{wt\%}\ N_2\ air\ wet$	73.87%
$Ar(g)$	$X_{wt\%}\ Ar\ air\ wet$	1.25%
$CO_2(g)$	$X_{wt\%}\ CO_2\ air\ wet$	0.06%
$H_2O(g)$	$X_{wt\%}\ H_2O\ air\ wet$	2.28%
$H_2O(g)$ κορεσμού	$X_{wt\%}\ H_2O\ air\ wet\ sat$	7.85%
<b>Μάζα Εισερχόμενου Υγρού Αέρα Κελιού και Συστατικών</b>	$m_{air\ wet\ in}$	<b>135100</b>
$O_2(g)$	$m_{O_2\ air\ wet}$	30454.83
$N_2(g)$	$m_{N_2\ air\ wet}$	99797.71
$Ar(g)$	$m_{Ar\ air\ wet}$	1687.82
$CO_2(g)$	$m_{CO_2\ air\ wet}$	79.98
$H_2O(g)$	$m_{H_2O\ air\ wet}$	3079.67
<b>Εξερχόμενα Απαέρια Κελιού</b>		
Πυκνότητα Υγρών Απαερίων ( $T=25\ ^\circ C$ )	$\rho_{off\ gases\ cell\ out}$	1.290
Μάζα Εξερχομένων Απαερίων Κελιού	$m_{off\ gases\ cell\ out}$	136299.14
<b>Κατανάλωση Ανόδων</b>		
Υπολογιζόμενη Κατανάλωση άνθρακα στην ηλεκτρόλυση	$m_{C\ an\ electrolytic\ cons}$	<b>362.54</b>
Συνολική Κατανάλωση άνθρακα	$m_{C\ an\ gross\ cons}$	530.85
Καθαρή Κατανάλωση άνθρακα	$m_{C\ an\ net\ cons}$	460.73
Υπόλοιπος άνθρακας στην άνοδο	$m_{C\ an\ butt}$	70.11
Περίσσεια καταναλισκόμενου άνθρακα	$m_{C\ an\ xs\ net}$	98.19
Ειδική Απώλεια άνθρακα λόγω Καύσης	$m_{C\ an\ airburn}$	29.46
Απωλειές άνθρακα λόγω αντ. Boudouard	$m_{C\ an\ boudouard}$	14.73
Απωλειές άνθρακα λόγω σχηματισμού COS	$m_{C\ an\ COS}$	3.64
Μάζα θείου στην άνοδο	$m_{S\ an\ gross}$	11.20
Μάζα υδρογόνου στην άνοδο	$m_{H\ an\ gross}$	0.42
Μάζα θείου στην butt	$m_{S\ an\ butt}$	1.48
Μάζα υδρογόνου στην butt	$m_{H\ an\ butt}$	0.06

Πίνακας 4.8 Υπολογιζόμενες μεταβλητές μαθηματικού μοντέλου (συνέχεια)

Υπολογιζόμενες Μεταβλητές Μαθηματικού Μοντέλου Ισοζυγίου Μάζας			
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
<b>Κατά Βάρος Σύσταση Εξερχόμενων Απαέριων Κελιού</b>			
CO <sub>2</sub> (g)	X <sub>wt%</sub> CO <sub>2</sub> off gases	1.07%	wt%
CO(g)	X <sub>wt%</sub> CO off gases	0.06%	wt%
O <sub>2</sub> (g)	X <sub>wt%</sub> O <sub>2</sub> off gases	22.21%	wt%
N <sub>2</sub> (g)	X <sub>wt%</sub> N <sub>2</sub> off gases	73.15%	wt%
Ar(g)	X <sub>wt%</sub> Ar off gases	1.24%	wt%
HF(g)	X <sub>wt%</sub> HF off gases	0.00%	wt%
COS(g)	X <sub>wt%</sub> COS off gases	0.00%	wt%
SO <sub>2</sub> (g)	X <sub>wt%</sub> SO <sub>2</sub> off gases	0.01%	wt%
H <sub>2</sub> O(g)	X <sub>wt%</sub> H <sub>2</sub> O off gases	2.25%	wt%
<b>Μαζική Ροή Εξερχόμενων Απαέριων Κελιού</b>		<b>m<sub>scrubber off gases</sub></b>	<b>136420.20</b>
CO <sub>2</sub> (g)	m <sub>CO<sub>2</sub> off gases</sub>	1455.08	kg
CO(g)	m <sub>CO off gases</sub>	80.98	kg
O <sub>2</sub> (g)	m <sub>O<sub>2</sub> off gases</sub>	30293.87	kg
N <sub>2</sub> (g)	m <sub>N<sub>2</sub> off gases</sub>	99797.71	kg
Ar(g)	m <sub>Ar off gases</sub>	1697.82	kg
HF(g)	m <sub>HF off gases</sub>	0.05	kg
COS(g)	m <sub>COS off gases</sub>	1.55	kg
SO <sub>2</sub> (g)	m <sub>SO<sub>2</sub> off gases</sub>	18.14	kg
H <sub>2</sub> O(g)	m <sub>H<sub>2</sub>O off gases</sub>	3075.00	kg
<b>Προσθήκη AlF<sub>3</sub> στο Κελί</b>		<b>m<sub>AlF<sub>3</sub> cell added</sub></b>	<b>18.48</b>
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξουδετέρωση Na <sub>2</sub> O	m <sub>AlF<sub>3</sub> cons R2</sub>	14.68	kg
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξουδετέρωση CaO	m <sub>AlF<sub>3</sub> cons R3</sub>	0.12	kg
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξισορρόπηση Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> αντ. R2	m <sub>AlF<sub>3</sub> balance</sub>	3.69	kg



Εικόνα 4.8 Επίδραση της περιεκτικότητας του Na<sub>2</sub>O στην πρωτογενή αλουμίνα στην κατανάλωση AlF<sub>3</sub>

---

## 4.6 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου είναι τα ακόλουθα:

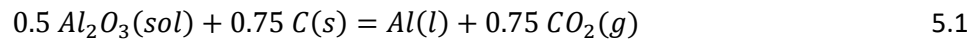
- Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο σχεδόν των παραμέτρων που επηρεάζουν το ισοζύγιο μάζας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης αποτελεί ένα εύκαμπτο και εύχρηστο εργαλείο υπολογισμού των ποσοτήτων των καταναλισκόμενων και των παραγόμενων συστατικών που υπεισέρχονται στη λειτουργία του κελιού ηλεκτρόλυσης.
- Το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα μελέτης της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η ένταση και η απόδοση του ρεύματος, η σύσταση της τροφοδοσίας και η σύσταση του λουτρού, στην κατανάλωση  $\text{AlF}_3$  και στην εκπομπή διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου.
- Η κατανάλωση και, συνακόλουθα, η ποσότητα του  $\text{AlF}_3$  που πρέπει να προστεθεί στο κελί για να διασφαλιστεί η λειτουργία του με την επιθυμητή περίσσεια του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  υπολογίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια σε σύγκριση με αποτελέσματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών και δεδομένων της βιομηχανίας.
- Το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού και επιμερισμού της ποσότητας των φθοριόντων που παράγονται από τους διάφορους μηχανισμούς που συντελούν στην παραγωγή τους, όπως οι αντιδράσεις υδρόλυσης με το νερό που περιέχεται στην αλουμίνα και στον αέρα, η αντίδραση αναγωγής του  $\text{AlF}_3$  με το υδρογόνο των ανόδων, η εξάτμιση του κρυολίθου και ο συμπαρασυρμός σταγονιδίων η στερεών σωματιδίων του ηλεκτρολύτη με το ρεύμα του εισερχόμενου αέρα.
- Επίσης το μοντέλο υπολογίζει την ποσότητα και τη σύσταση του διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα και των άλλων αέριων ρύπων στα απαέρια της εγκατάστασης ηλεκτρόλυσης.

# Κεφάλαιο 5

## 5 Ισοζύγιο Ενέργειας με βάση την μεταβολή της ενθαλπίας των συστατικών

### 5.1 Θεωρητική κατανάλωση ενέργειας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης

Η ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας καθώς και το ελάχιστο δυναμικό για να πραγματοποιηθεί μόνο η κύρια αντίδραση αναγωγής της αλουμίνας με άνθρακα:



υπολογίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs από τις εξισώσεις:

$$E_{cell}^o = \frac{\Delta G_{ref}^o}{n F} = \frac{W_{el min}}{n F} \quad 5.2$$

όπου  $W_{el min}$  είναι η ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας.

Σε θερμοκρασία 1250 K και σε πρότυπες συνθήκες, το πρότυπο δυναμικό του κελιού είναι 1.183 V και η ελάχιστη ενέργεια που μπορεί να καταναλωθεί είναι ίση με:

$$W_{el min} = \Delta G_{ref}^o = \frac{342.3 \frac{kJ}{mol Al} \cdot 1000 \frac{mol}{kmol}}{3600 \frac{kJ}{kWh} \cdot 26.981 \frac{kg}{kmol}} = 3.524 \frac{kWh}{kg Al} \quad 5.3$$

Στη βιβλιογραφία (Grjotheim, K. και Kvande, H. 1993, Drengstig, T. 1997), η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να καταναλωθεί για την παραγωγή ενός κιλού αλουμινίου, υπολογίζεται με βάση τη μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης και όχι με βάση τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό συνίσταται στο γεγονός, ότι η ενέργεια που υπολογίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι η ελάχιστη ωφέλιμη ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί στο κελί για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση χωρίς να λαμβάνεται υπόψη και η θερμότητα που πρέπει να προσφερθεί στο κελί για να διατηρηθεί η θερμική ισορροπία του. Στην περίπτωση αυτή θα συνέβαινε μείωση της θερμοκρασίας του κελιού και το κελί θα ψύχονταν, εκτός και αν υπήρχε προσφορά θερμότητας από εξωτερική πηγή.

Για το λόγο αυτό, στη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται η έννοια του *ισοθερμοκρασιακού δυναμικού* ( $E_{iso}^o$ ) πραγματοποίησης της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης, το οποίο υπολογίζεται από τη μεταβολή της ενθαλπίας της με βάση την εξίσωση:

$$E_{cell iso}^o = \frac{\Delta H_{ref}^o}{n F} = \frac{W_{el iso}}{n F} \quad 5.4$$

Από την οποία, για θερμοκρασία 1250 K υπολογίζεται ότι το ισοθερμοκρασιακό δυναμικό είναι:

$$E_{cell iso}^T = \frac{\Delta H_{Ref}^o(R)}{n F} = \frac{342.3 \frac{kJ}{mol Al} \cdot 1000 J}{3 \cdot 96485 \frac{J}{V mol Al}} = 1.897 V \quad 5.5$$

Δηλαδή είναι κατά 0.715 V μεγαλύτερο από το δυναμικό που υπολογίστηκε με βάση την ενέργεια Gibbs. Αντίστοιχα, μη λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες ενέργειας και άλλες ενεργειακές απαιτήσεις, η ελάχιστη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ηλεκτρόλυσης σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, είναι ίση με:

$$W_{el\ iso} = \Delta H_{Ref}^o(R) = W_{el\ iso} = \frac{549.1 \frac{kJ}{mol\ Al} \cdot 1000 \frac{mol}{kmol}}{3600 \frac{kJ}{kWh} \cdot 26.981 \frac{kg}{kmol}} = 5.653 \frac{kWh}{kg\ Al} \quad 5.6$$

Λαμβάνοντας υπόψη, ότι η συνολική κατανάλωση ενέργειας στα σύγχρονα κελιά ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 12.0 – 14.0 kWh/kg Al, η ενεργειακή απόδοση ενός βιομηχανικού κελιού ηλεκτρόλυσης με βάση την ελάχιστη ενέργεια πραγματοποίησης της αντίδρασης ηλεκτρόλυσης σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες κυμαίνεται μεταξύ:

$$EC_{eff\ min} = \frac{E_{cell\ theoretical}}{E_{cell\ actual}} = \frac{5.653\ kWh/kg\ Al}{14.0\ kWh/kg\ Al} = 40\% \quad 5.7$$

$$EC_{eff\ max} = \frac{E_{cell\ theoretical}}{E_{cell\ actual}} = \frac{5.653\ kWh/kg\ Al}{12.0\ kWh/kg\ Al} = 47\% \quad 5.8$$

Στους παραπάνω υπολογισμούς δεν έχει ληφθεί υπόψη η ενθαλπία που απαιτείται για τη θέρμανση των αντιδρώντων από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

Αυτή η μεταβολή της ενθαλπίας όταν μεταβληθεί η θερμοκρασία ενός συστατικού από μια θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  σε θερμοκρασία  $T$ , υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα:

$$\Delta H_{ref}^T(C_i) = \Delta H_{ref}^o(R) + \int_{T_{ref}}^T c_p(C_i) dT \quad 5.9$$

όπου  $\Delta H_{ref}^o(R)$  είναι η ενθαλπία της χημικής αντίδρασης σχηματισμού του και  $c_p(C_i)$  είναι η ειδική θερμότητα του συστατικού  $C_i$ , η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από πολυώνυμα της μορφής:

$$c_p(C_i) = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} + \delta T^2 \quad 5.10$$

Αν θεωρήσουμε ως θερμοκρασία αναφοράς την θερμοκρασία των 298 K, τότε η ενθαλπία των αντιδρώντων είναι μηδέν και των προϊόντων της αντίδρασης, για παράδειγμα στους 1250 K, όπως υπολογίζεται με τη βοήθεια του προγράμματος HSC 10, είναι 0.766 kWh/kg Al. Οπότε, η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του αλουμινίου, λαμβάνοντας υπόψη και την ενέργεια που απαιτείται για τη θέρμανση των υλικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ηλεκτρόλυσης, είναι 6.419 kWh/ kg Al.

Η συνολική κατανάλωση ενέργειας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης περιλαμβάνει τρεις παράγοντες:

1. Τη θερμοδυναμικά αναπόφευκτη κατανάλωση ενέργειας, που αντιστοιχεί στην ενθαλπία πραγματοποίησης της αντίδρασης αναγωγής της αλουμίνης και στην ενθαλπία για τη θέρμανση των αντιδρώντων από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τη θερμοκρασία αντίδρασης.
2. Την κατανάλωση ενέργειας από τις άλλες αντιδράσεις που συμβαίνουν εντός του λουτρού (αντιδράσεις φθοριούχων ενώσεων, επανοξείδωση του αλουμινίου, κ.λπ.) και τη θέρμανση άλλων υλικών που τροφοδοτούνται στο κελί όπως το  $AlF_3$ , οι άνοδοι άνθρακα, ο αέρας, κ.λπ.

3. Ενεργειακές απώλειες λόγω της θερμότητας που μεταφέρεται στο περιβάλλον από το τοιχώματα και το κάλυμμα του κελιού.

## 5.2 Γενική εξίσωση ισοζυγίου ενέργειας

Η μεταβολή της ενέργειας σε ένα σύστημα περιγράφεται από τη γενική εξίσωση:

$$\left[ \sum_{S_{in}} (f_{S_{in}} h_{S_{in}}) + Q_{in} + W_{in} \right] - \left[ \sum_{S_{out}} (f_{S_{out}} h_{S_{out}}) + Q_{out} + W_{out} \right] = \sum_i \xi_i \Delta H(R_i) \quad 5.11$$

όπου  $h_{S_{in}}$  είναι η ενθαλπία που έχουν τα συστατικά που εισέρχονται σε ένα σύστημα  $S$ ,  $f_{S_{in}}$  είναι η γραμμομοριακή παροχή των συστατικών που εισέρχονται σε ένα σύστημα  $S$ ,  $h_{S_{out}}$  είναι η ενθαλπία που έχουν τα συστατικά που εξέρχονται από ένα σύστημα  $S$ ,  $f_{S_{out}}$  είναι η γραμμομοριακή παροχή των συστατικών που εξέρχονται από ένα σύστημα  $S$ ,  $Q_{in}$  είναι η θερμότητα που προσφέρεται από εξωτερική πηγή στο σύστημα,  $Q_{out}$  είναι η θερμότητα που προσφέρεται από το σύστημα στο περιβάλλον,  $W_{in}$  είναι η ενέργεια που προσφέρεται από εξωτερική πηγή στο σύστημα,  $W_{out}$  είναι η ενέργεια που προσφέρεται από το σύστημα στο περιβάλλον,  $\xi_i$  είναι ο βαθμός προόδου των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν εντός του συστήματος και  $\Delta H(R_i)$  η ενθαλπία τους.

Αναδιαμορφώνοντας την εξίσωση 5.11, το ισοζύγιο ενέργειας σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\left[ \sum_{S_{in}} (f_{S_{in}} \Delta H_{ref}^{T_A}(C_{i in})) + Q_{in} + W_{in} \right] - \left[ \sum_{S_{out}} (f_{S_{out}} \Delta H_{ref}^{T_B}(C_{i out})) + Q_{out} + W_{out} \right] = 0 \quad 5.12$$

όπου  $C_{i in}$  είναι τα εισερχόμενα συστατικά και  $C_{i out}$  είναι τα εξερχόμενα συστατικά.

Με την προϋπόθεση ότι δεν προσφέρεται θερμότητα στο κελί ηλεκτρόλυσης ( $Q_{in}=0$ ) ούτε παράγεται κάποιο έργο από αυτό ( $W_{out}=0$ ), η εξίσωση 5.12 διατυπώνεται ως ακολούθως:

$$\left[ \sum_{S_{in}} (f_{S_{in}} \Delta H_{ref}^o(R)_{S_{in}}) + W_{in} \right] - \left[ \sum_{S_{out}} (f_{S_{out}} \Delta H_{ref}^o(R)_{S_{out}}) + Q_{out} \right] = 0 \quad 5.13$$

Η ενέργεια που παρέχεται στο κελί δίνεται με τη μορφή ηλεκτρικού έργου, το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$W_{in} = V_{cell} I_{cell} \quad 5.14$$

όπου  $V_{cell}$  είναι η τάση λειτουργίας του κελιού,  $I_{cell}$  το ρεύμα που το διαρρέει και  $t_{cell}$  ο χρόνος λειτουργίας του.

Το κελί έχει επίσης θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον από τα τοιχώματα και από την οροφή του, οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση:

$$Q_{out} = Q_{losses} = \frac{(T_{cell} - T_{env})}{R_{cell}} \quad 5.15$$

όπου  $T_{cell}$  είναι η θερμοκρασία στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του κελιού,  $T_{env}$  η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και  $R_{cell}$  η συνολική θερμική αντίσταση των απωλειών θερμότητας του κελιού, η οποία περιλαμβάνει τις απώλειες από την οροφή, τον πυθμένα του κελιού και από την παράπλευρη επιφάνεια.

---

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, η εξίσωση του ισοζυγίου ενέργειας του κελιού ηλεκτρόλυσης γράφεται!

$$V_{cell} I_{cell} + \sum_{S_{in}} (f_{S_{in}} \Delta H_{ref}^o (R)_{S_{in}}) - \sum_{S_{out}} (f_{S_{out}} \Delta H_{ref}^o (R)_{S_{out}}) = Q_{losses} \quad 5.16$$

Η εξίσωση 5.16, σε συνδυασμό με τις εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει το ισοζύγιο ενέργειας στο κελί ηλεκτρόλυσης και να εκτιμηθούν οι επί μέρους ενεργειακές καταναλώσεις.

### 5.3 Ισοζύγιο ενέργειας συστατικών

Για τον υπολογισμό του ισοζυγίου ενέργειας των συστατικών του κελιού χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις που προκύπτουν από τις εξισώσεις της μεταβολής της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς και οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στο σύστημα, όπως αυτές αναφέρονται στη θερμοδυναμική βάση δεδομένων του HSC 10. Οι ποσότητες των συστατικών ελήφθησαν από τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας.

Στον **Πίνακα 5.1** και **Πίνακα 5.2** παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα του ισοζυγίου ενέργειας των εισερχομένων και εξερχομένων συστατικών του συστήματος.

Πίνακας 5.1 Ενθαλπία Εισερχομένων Υλικών

Ισοζύγιο Ενέργειας Κελιού Ηλεκτρόλυσης			
Είσοδος Υλικών			
Υλικό	Μαζική Ροή	Θερμοκρασία	Ισχύς
	kg/t Al	K	kW/t Al
<b>Συνολική Μάζα και Ενθαλπία Εισερχόμενων Υλικών</b>	<b>137871.10</b>		<b>- 1826.20</b>
<b>Πρωτογενής Αλουμίνα</b>	<b>1936.69</b>	323.00	<b>-491.21</b>
Περιεχόμενη Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1899.00	323.00	-483.51
Περιεχόμενο Na <sub>2</sub> O	10.65	323.00	-1.10
Περιεχόμενο CaO	0.12	323.00	-0.02
Περιεχόμενο H <sub>2</sub> O	26.92	323.00	-6.58
<b>Επιπλέον Υλικά από Ρεύμα Ανακύκλωσης</b>	<b>36.52</b>		<b>-9.45</b>
Περιεχόμενο Na <sub>2</sub> O	4.06	323.00	-0.42
Περιεχόμενο CaO	0.10	323.00	-0.02
Περιεχόμενο AlF <sub>3</sub>	32.36	323.00	-9.02
<b>Επιπλέον Προσθήκη AlF<sub>3</sub></b>	<b>23.05</b>		<b>-6.42</b>
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξουδετέρωση Na <sub>2</sub> O	19.24	323.00	-5.36
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξουδετέρωση CaO	0.12	323.00	-0.03
Κατανάλωση AlF <sub>3</sub> για εξισορρόπηση Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> αντ. R2	3.69	323.00	-1.03
<b>Άνοδοι άνθρακα</b>	<b>530.85</b>		<b>0.16</b>
Συνολικός άνθρακας ανόδων	530.85	323.00	0.15
Συνολικό Θείο στην άνοδο	9.56	323.00	0.00
<b>Είσοδος Υγρού Αέρα στο Κελί</b>	<b>135100.00</b>		<b>- 1258.36</b>
Περιεχόμενο O <sub>2</sub> (g)	29821.39	323.00	10.57
Περιεχόμενο N <sub>2</sub> (g)	97301.71	323.00	39.01
Περιεχόμενο Ar(g)	1652.72	323.00	0.33
Περιεχόμενο CO <sub>2</sub> (g)	78.31	323.00	-10.84
Περιεχόμενο H <sub>2</sub> O(l)	6245.87	323.00	- 1297.43
<b>Στρώμα Μόνωσης και Προστασίας κελιού</b>	<b>244.00</b>		<b>-60.91</b>
Κάλυμα Αλουμίνας	122.00	323.00	-31.06
Κάλυμα Κρυολίθου	122.00	323.00	-29.90



Πίνακας 5.2 Ενθαλπία Εξερχομένων Υλικών

Ισοζύγιο Ενέργειας Κελιού Ηλεκτρόλυσης			
Έξοδος Υλικών			
Υλικό	Μαζική Ροή	Θερμοκρασία	Ενθαλπία
	kg/t Al	K	kW/t Al
<b>Συνολική Μάζα και Ενθαλπία Εξερχόμενων Υλικών</b>	<b>137728.70</b>		<b>-1265.71</b>
<b>Ρευστό Αλουμίνιο</b>	<b>1000.00</b>		<b>22.09</b>
Περιεχόμενο Ρευστό Αλουμίνιο	1000.00	1235.00	22.09
<b>Παραγόμενα Υλικά στο Λουτρό</b>	<b>21.52</b>		<b>-4.94</b>
Παραγόμενη Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08	1235.00	-0.50
Παραγόμενο CaF <sub>2</sub>	0.30	1235.00	-0.07
Παραγόμενο AlF <sub>3</sub>	1.00	1235.00	-0.28
Παραγόμενος Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	18.14	1235.00	-4.10
<b>Υπόλειμμα Ανόδου</b>	<b>71.37</b>		<b>1.35</b>
Περιεχόμενος άνθρακας	70.11	1143.00	1.35
Περιεχόμενο θείο	1.26	1143.00	0.00
<b>Κάλυμα Ανόδου</b>	<b>88.00</b>		<b>-14.96</b>
Κάλυμα Αλουμίνας	44.00	863.00	-4.66
Κάλυμα Κρυσλίθου	44.00	863.00	-10.30
<b>Στρώμα Μόνωσης και Προστασίας κελιού</b>	<b>110.00</b>		<b>-25.73</b>
Κάλυμα Αλουμίνας	55.00	1143.00	-13.19
Κάλυμα Κρυσλίθου	55.00	1143.00	-12.54
<b>Έκπομπές Καπναερίων</b>	<b>136437.81</b>		<b>-1243.53</b>
Περιεχόμενο CO <sub>2</sub> (g)	1451.65	420.00	-198.85
Περιεχόμενο CO(g)	80.98	420.00	-4.80
Περιεχόμενο O <sub>2</sub> (g)	29662.36	420.00	52.18
Περιεχόμενο N <sub>2</sub> (g)	97301.71	420.00	191.63
Περιεχόμενο Ar(g)	1652.72	420.00	1.63
Περιεχόμενο HF(g)	12.00	420.00	-2.76
Περιεχόμενο NaAlF <sub>4</sub> (g)	18.14	420.00	-4.07
Περιεχόμενο SO <sub>2</sub> (g)	14.91	420.00	-1.05
Περιεχόμενο COS(g)	1.55	420.00	-0.05
Περιεχόμενο H <sub>2</sub> O(g)	6241.79	420.00	-1277.38

Τα αποτελέσματα του ενεργειακού ισοζυγίου του κελιού ηλεκτρόλυσης συνοπτικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

**Πίνακας 5.3** Κατανάλωση ενέργειας του κελιού ηλεκτρόλυσης

Κατανάλωση ενέργειας			
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Ένταση ρεύματος κελιού	$I_{cell}$	180700	A
Απόδοση ρεύματος	$CE_{cell}$	0.9200	
Χρόνος λειτουργίας	$t_{cell}$	17.92	h
Τάση κελιού	$U_{cell}$	4.354	V
Παραγωγή Αλουμινίου	$m_{Al\ actual}$	1000.0	kg/t
Κατανάλωση Ισχύος κελιού	$P_{cell}$	786.8	kW
Συνολική κατανάλωση ενέργειας	$W_{cell}$	14.102	kWh/kg Al
Κατανάλωση θέρμανσης και αντιδράσεων	$Q_{cell}$	562.26	kW
Ενθαλπία θέρμανσης και αντιδράσεων	$\Delta H_{cell}$	10.078	kWh/kg Al
Απώλειες ενέργειας στο περιβάλλον	$Q_{losses}$	4.024	kWh/kg Al
Κατανομή ενεργειακής κατανάλωσης			
Συνολική κατανάλωση ενέργειας	$W_{cell}$	100%	%
Ενθαλπία θέρμανσης και αντιδράσεων	$\Delta H_{cell}$	71%	%
Απώλειες ενέργειας στο περιβάλλον	$Q_{losses}$	29%	%

Η ενέργεια που καταναλώνεται για τη θέρμανση των υλικών και για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων για την παραγωγή ενός κιλού ρευστού αλουμινίου είναι 9.28 kWh/kg Al. Η συνολική ενέργεια που καταναλώνεται με βάση την τάση λειτουργίας και την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελί είναι 14.10 kWh/kg Al. Η διαφορά, που αντιστοιχεί σε 4.82 kWh/kg Al, οφείλεται στις απώλειες θερμότητας από τα τοιχώματα του κελιού.

## 5.4 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου του ισοζυγίου ενέργειας στο κελί ηλεκτρόλυσης είναι τα ακόλουθα:

- Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε λαμβάνει υπόψη το σύνολο των υλικών που εισέρχονται και εξέρχονται από το κελί ηλεκτρόλυσης. Οι ποσότητες τους λαμβάνονται από τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου του ισοζυγίου μάζας.
- Υπολογίζει επίσης αναλυτικά την ενέργεια που εκλύεται από την κύρια αντίδραση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνης και τις δευτερεύουσες αντιδράσεις των συστατικών που εμπλέκονται σε αυτές, στηριζόμενο στις ποσότητες των υλικών που παράγονται ή καταναλώνονται κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κελιού, όπως αυτές υπολογίζονται από το ισοζύγιο μάζας.
- Το μοντέλο που αναπτύχθηκε, μαζί με το αντίστοιχο λογισμικό, αποτελούν ένα εύχρηστο εργαλείο αναλυτικού υπολογισμού της συνεισφοράς όλων των παραγόντων που επηρεάζουν το θερμικό

---

ισοζύγιο του κελιού. Είναι επίσης εύκολα προσαρμόσιμο στις εκάστοτε συνθήκες που επικρατούν στα βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης, με την εισαγωγή των αντίστοιχων βιομηχανικών παραμέτρων λειτουργίας.

- Η ενεργειακή ανάλυση δείχνει ότι ένα ποσοστό της ενέργειας, της τάξης του 71%, καταναλώνεται για την πραγματοποίηση της κύριας αντίδρασης ηλεκτρόλυσης και τη θέρμανση των συστατικών, ενώ το 29% του συνόλου της ενέργειας είναι οι θερμικές απώλειες του κελιού.

# Κεφάλαιο 6

## 6 Πτώση Τάσης του κελιού ηλεκτρόλυσης

### 6.1 Εισαγωγή

Η συνολική πτώση τάσης ενός κελιού ηλεκτρόλυσης είναι η τάση που μετριέται μεταξύ των ράβδων του κελιού που συνδέουν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Είναι μια από τις σημαντικότερες λειτουργικές παραμέτρους στα κελιά ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, και συχνά η μόνη παράμετρος που μετράτε σε πραγματικό χρόνο. Η τάση των κελιών εξαρτάται από τη συγκέντρωση αλουμίνιας στον ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία του λουτρού και, αναλύεται στους εξής επιμέρους παράγοντες:

- την τάση ηλεκτρόλυσης που αντιστοιχεί στο θεωρητικό ελάχιστο δυναμικό που απαιτείται για τη διάσπαση της αλουμίνιας σε αλουμίνιο και οξυγόνο,
- την υπέρταση της χημικής αντίδρασης και της συγκέντρωσης, η οποία είναι η επιπλέον τάση που πρέπει να εφαρμοστεί λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων και
- την ωμική πτώση τάσης που οφείλεται στην ωμική αντίσταση των διαφόρων μηχανικών στοιχείων που αποτελούν το κελί.

Η τάση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας είναι περίπου 1.1 - 1.2 V, αλλά λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων και της ηλεκτρικής αντίστασης των διάφορων τμημάτων του κελιού, η συνολική τάση του ηλεκτρολυτικού κελιού κυμαίνεται μεταξύ 4.1 – 4.5 V. Ο σημαντικότερος παράγοντας χαμηλής ενεργειακής απόδοσης στα κελιά παραγωγής αλουμινίου προέρχεται από την υψηλή τάση λειτουργίας τους. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η τάση αυτή δεν μπορεί να μειωθεί ανεξέλεγκτα χωρίς προηγουμένως να έχει ληφθεί υπόψη η παροχή της απαραίτητης ενέργειας για να διατηρηθεί η θερμική ισορροπία του κελιού.

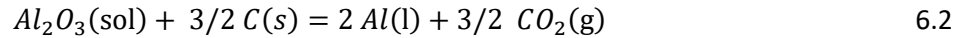
Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού των υπερτάσεων και της ωμικής αντίστασης του κελιού και θα μελετηθεί η επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν τις υπερτάσεις και τη συνολική τάση λειτουργίας του.

### 6.2 Τάση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τάση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας εξαρτάται από τη θερμοκρασία του λουτρού ηλεκτρόλυσης και την ενεργότητα της διαλυμένης αλουμίνιας σε αυτό. Η θεωρητική τάση ηλεκτρόλυσης του κελιού στην ισορροπία, υπολογίζεται από την εξίσωση του Nerst (Haurin 1998):

$$E_{cell}^{rev} = E^o + \frac{R_g T}{n F} \ln Q = \frac{\Delta G^o}{n F} + \frac{R_g T}{n F} \ln \left[ \frac{a_{Al}^2 a_{CO_2}^{\frac{3}{2}}}{a_{Al_2O_3} a_C^{\frac{3}{2}}} \right] \quad 6.1$$

όπου οι ενεργότητες των συστατικών των χημικών συστατικών είναι  $\alpha_{Al} = 1$ ,  $\alpha_C = 1$ ,  $p_{CO_2} = 1$  και ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων της χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης:



είναι  $n = 6$

$$E_{cell}^{rev} = E^o + \frac{R_g T}{n F} \ln \left[ \frac{1}{a_{Al_2O_3}} \right] = \frac{\Delta G^o}{n F} - \frac{R_g T}{n F} \ln a_{Al_2O_3} \quad 6.3$$

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση τις τιμές των φυσικοχημικών σταθερών και την ελεύθερη ενέργεια, όπως αυτή υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta G^o (kJ/mol) = 1099.1 - 0.3315 T \quad 6.4$$

η οποία προήλθε από γραμμική παρεμβολή στα θερμοφυσικά δεδομένα του προγράμματος HSC 10, το πρότυπο δυναμικό  $E^o$  είναι ίσο με:

$$E^o = \frac{\Delta G^o(R)}{n F} = 1.898 - 5.726 \cdot 10^{-4} T \quad 6.5$$

και η εξίσωση υπολογισμού του αντιστρεπτού δυναμικού γράφεται:

$$E_{cell}^{rev} = 1.898 - (5.726 + 0.1436 \ln a_{Al_2O_3}) 10^{-4} T \quad 6.6$$

όπου η ενεργότητα της αλουμίνιας υπολογίζεται από την εξίσωση (Haurin 1998):

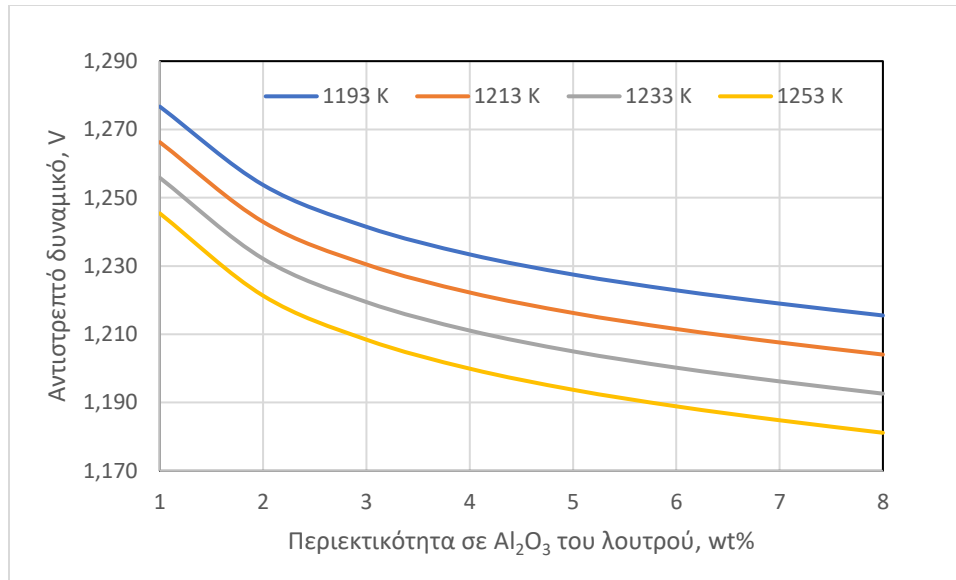
$$a_{Al_2O_3} = a ROS + b ROS + c ROS + d ROS \quad 6.7$$

Όπου:

$$ROS = [Al_2O_3] / [Al_2O_3]_{sat}$$

και  $\alpha = -0.03791$ ,  $b = 2.364$ ,  $c = -2.194$  και  $d = 0.868$ .

Η μεταβολή της τάσης ηλεκτρόλυσης συναρτήσει της συγκέντρωσης της αλουμίνιας στο κρυολιθικό λουτρό και της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6.1**. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η τάση ηλεκτρόλυσης αυξάνει με τη μείωση της συγκέντρωσης της αλουμίνιας στο κρυολιθικό λουτρό και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού.



**Εικόνα 6.1** Μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με τη συγκέντρωση της αλουμίνας στο κρυσταλλικό λουτρό και τη θερμοκρασία

### 6.3 Υπέρταση

Η τάση ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας που υπολογίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο περιλαμβάνει μόνο το αντιστρεπτό θεωρητικό δυναμικό που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση. Στην πραγματικότητα, η τάση αυτή είναι μεγαλύτερη γιατί προστίθενται διάφορες υπερτάσεις που πρέπει να αντισταθμιστούν για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση. Οι υπερτάσεις αυτές αφορούν την υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του λουτρού,  $\eta_{ac}$ , την υπέρταση της χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης στην επιφάνεια της ανόδου,  $\eta_{aa}$ , την υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο του λουτρού,  $\eta_{ca}$ , την υπέρταση σχηματισμού φυσαλίδων στον πυθμένα της ανόδου,  $U_{bubble}$ , την ωμική πτώση τάσης εντός του ηλεκτρολύτη,  $U_{Rbath}$  και τη συνολική ωμική πτώση τάσης στην κάθοδο και στην άνοδο του κελιού,  $U_{ext}$ , που περιλαμβάνει και την πτώση τάσης στα αλλιά σημεία της συνδεσμολογίας του κελιού.

Επομένως, η συνολική τάση που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση (Grjotheim K. and Welch B.J. 1988) είναι:

$$U_{cell} = E_{cell} + \eta_{ac} + \eta_{aa} + \eta_{ca} + U_{bubble} + U_{Rbath} + U_{ext} \quad 6.8$$

όπου  $E_{cell}$  είναι το αντιστρεπτό δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού.

#### 6.3.1 Οι συντελεστές Fanning

Για τον υπολογισμό των υπερτάσεων συγκέντρωσης στην άνοδο και την κάθοδο του κελιού είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η πυκνότητα ρεύματος της ανόδου και της καθόδου του κελιού. Αλλά, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το αρχικό σχήμα της ανόδου αλλάζει λόγω της φθοράς που υφίστανται οι πλευρικές ακμές της, με αποτέλεσμα να αλλάζει και η διατομή της ανόδου μέσω της οποίας διέρχεται το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από την άνοδο. Ο υπολογισμός της μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος στην άνοδο και την κάθοδο

γίνεται με την εισαγωγή ενός συντελεστή διόρθωσης, ο οποίος ονομάζεται ανοδικός ( $f_{an}$ ) και καθοδικός ( $f_{cath}$ ) συντελεστής *Fanning*. Με βάση τους συντελεστές αυτούς η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο ( $i_A$ ) και στην κάθοδο ( $i_C$ ) υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

$$i_A = \frac{I_{cell}}{f_{an} A_{an}} \quad 6.9$$

$$i_C = \frac{I_{cell}}{f_{cath} A_{cath}} \quad 6.10$$

όπου  $A_{an}$  είναι η συνολική επίπεδη επιφάνεια της ανόδου και  $A_{cath}$  η επίπεδη επιφάνεια της καθόδου του κελιού.

Ο συντελεστής *Fanning* είναι ίσος με το λόγο της ενεργής επιφάνειας της ανόδου ( $A_{eff}$ ) προς τη γεωμετρική επίπεδη επιφάνεια της ( $A_{an}$ ):

$$f_{an} = \frac{A_{an\,eff}}{A_{an}} \quad 6.11$$

Η ενεργή επιφάνεια των ανόδων ενός κελιού ηλεκτρόλυσης υπολογίζεται από τις εξισώσεις (Haurin W. 1998):

$$A_{an\,eff} = 10^{-6} \sum n_{an} (L_A + F_1 + F_2) (W_A + F_3 + F_4) \quad 6.12$$

όπου:

$$F_i = (0.1656 ACD - 0.0043 ACD^3 + 0.1270 d_i - 0.0034 d_i^2 + 0.0394 ACD d_i) - (0.3844 - 0.06166 \delta_A + 0.001822 (L_A + W_A) - 0.000178 \delta_A (L_A + W_A))$$

$$d_{SLS} = 2 (l_{SLS} + \Delta l)$$

$$d_{AAC} = 2 (l_{AAC} + \Delta l)$$

$$d_{SLL} = 2 (l_{SLL} + \Delta w)$$

$$d_{AA} = 2 (l_{SLS} + \Delta w)$$

$$\Delta l = \frac{l_A - l_B}{2}$$

$$L_A = \frac{l_A + l_B}{2}$$

$$\Delta w = \frac{w_A - w_B}{2}$$

$$W_A = \frac{w_A + w_B}{2}$$

όπου:  $F_i$  ο συντελεστής διόρθωσης των διαστάσεων της ανόδου,  $ACD$  η πολική απόσταση,  $d_i$  η απόσταση της επιφάνειας της ανόδου,  $L_A$  το μέσο μήκος της ανόδου,  $W_A$  το μέσο πλάτος της ανόδου,  $\delta_A$  η βύθιση της ανόδου,  $d_{SLS}$  η μέση απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μικρότερης πλευράς,  $l_{SLS}$  η απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μικρότερης πλευράς,  $d_{AAC}$  η μέση απόσταση του κέντρου των ανόδων από άνοδο σε άνοδο,  $l_{AAC}$  η απόσταση του κέντρου των

ανόδων από άνοδο σε άνοδο,  $d_{SLL}$  η μέση απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μεγαλύτερης πλευράς,  $l_{SLL}$  η απόσταση της ανόδου από τα τοιχώματα του κελιού κατά μήκος της μεγαλύτερης πλευράς,  $d_{AA}$  η μέση απόσταση μεταξύ των ανόδων,  $l_{SLS}$  η απόσταση μεταξύ των ανόδων,  $\Delta l$  συντελεστής διόρθωσης του μήκους των ανόδων,  $\Delta w$  συντελεστής διόρθωσης του πλάτους των ανόδων,  $l_A$  το μήκος της νέας ανόδου,  $l_B$  το μήκος της υπολειπόμενης ανόδου (anode butt),  $w_A$  το πλάτος της νέας ανόδου και  $w_B$  το πλάτος της υπολειπόμενης ανόδου (anode butt).

### 6.3.2 Υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του κελιού

Η υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του λουτρού υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Nernst, όπως αυτή διαμορφώθηκε από τους Haurin W. et al. (1998):

$$\eta_{aa} = \frac{RgT}{n_a F} \ln \left[ \frac{i_{cc}}{i_{cc} - i_a} \right] \quad 6.13$$

όπου  $i_a$  είναι η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο,  $i_{cc}$  η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος που είναι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που παρατηρείται πριν από την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου και  $n_a$  είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 2.

Η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$i_{cc} = \frac{(C_a C_{Al_2O_3} + C_b C_{Al_2O_3}^2)}{(C_a C_{Al_2O_3}^{AE} + C_b (C_{Al_2O_3}^{AE})^2)} i_a \quad 6.14$$

όπου:

$$C_a = 1.443 - 1.985 R_b + 1.131 R_b^2$$

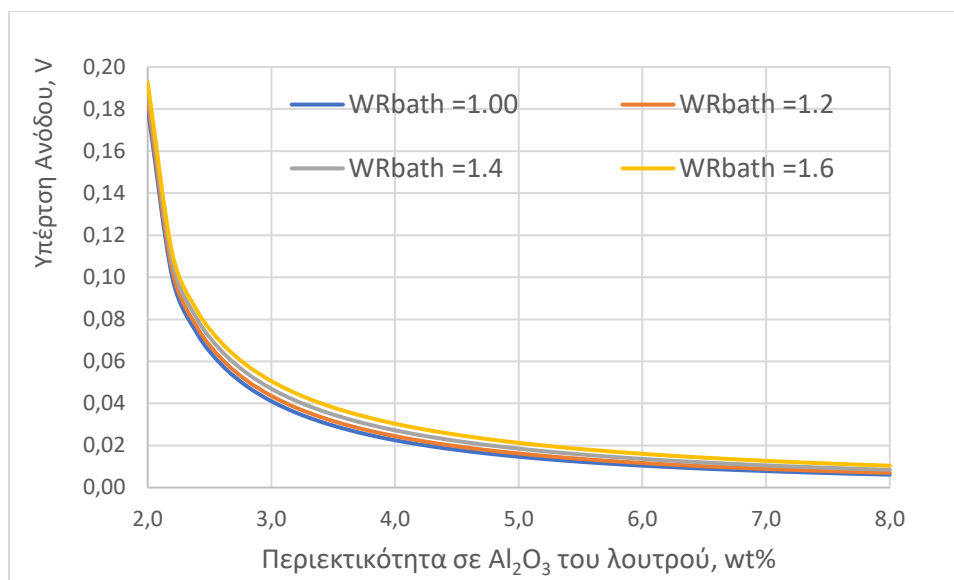
$$C_b = 0.4122 - 0.2037 R_b$$

$$R_b = \frac{W_{NaF}}{W_{AlF_3}}$$

Με  $C_{Al_2O_3}^{AE}$  συμβολίζεται η συγκέντρωση της αλουμίνας μόλις εμφανιστεί το ανοδικό φαινόμενο, η οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρείται ότι είναι ίση με 2%.

Η επίδραση του λόγου βαρών NaF/AlF<sub>3</sub> του λουτρού στην υπέρταση τάσης παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6.2**.





**Εικόνα 6.2** Επίδραση του λόγου βαρών NaF/AlF<sub>3</sub> του λουτρού στην υπέρταση τάση ανόδου συναρτήσει της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα (**Εικόνα 6.2**), η υπέρταση συγκέντρωσης ανόδου είναι αρκετά μικρή όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης αλουμίνας είναι μεγαλύτερη από 4%, αλλά αυξάνεται ραγδαία και τείνει προς το άπειρο όταν η συγκέντρωση αλουμίνας πλησιάζει την τιμή που συμβαίνει το ανοδικό φαινόμενο. Η μεταβολή της αναλογίας NaF/AlF<sub>3</sub> στο κρυολιθικό λουτρό δεν έχει σημαντική επίδραση στην υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του κελιού.

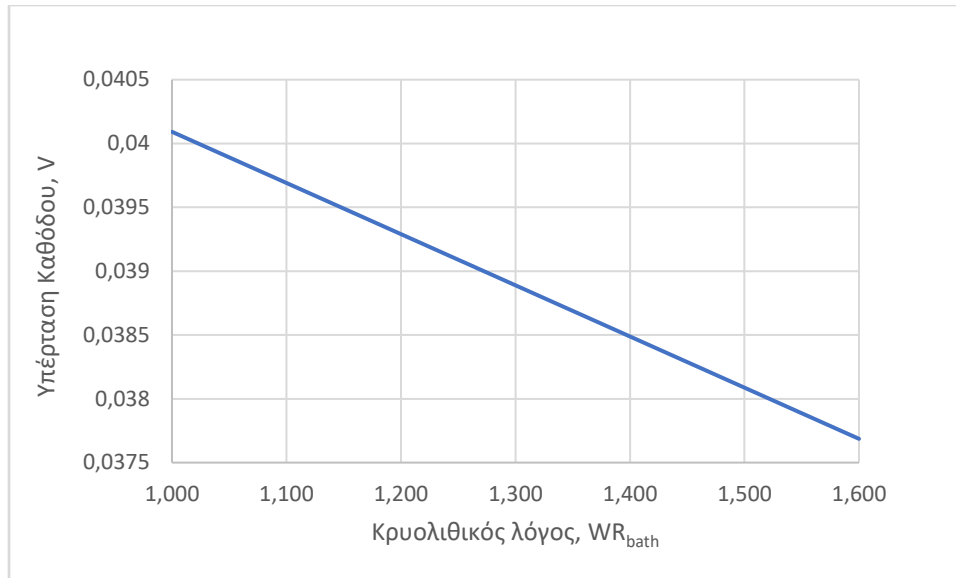
### 6.3.3 Υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο του κελιού

Η υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο του λουτρού υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (Haurin W. et al. 1998):

$$\eta_{aa} = \frac{R_g T}{n_a F} \left[ \frac{1.375 - 0.125 R_b}{1.5} \right] \ln \left[ \frac{i_c}{0.283} \right] \quad 6.15$$

όπου  $i_c$  είναι η πυκνότητα ρεύματος στην κάθοδο του κελιού και  $n_a$  είναι ο αριθμός των ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 2.

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6.3**, η διακύμανση της τιμής της υπέρτασης συγκέντρωσης στην κάθοδο του κελιού είναι μικρή και μεταβάλλεται γραμμικά με τη μεταβολή της αναλογίας NaF/AlF<sub>3</sub> στο κρυολιθικό λουτρό.



**Εικόνα 6.3** Υπέρταση καθόδου συναρτήσει του λόγου βαρών NaF/AlF<sub>3</sub> του λουτρού

#### 6.3.4 Υπέρταση αντίδρασης στην άνοδο του κελιού

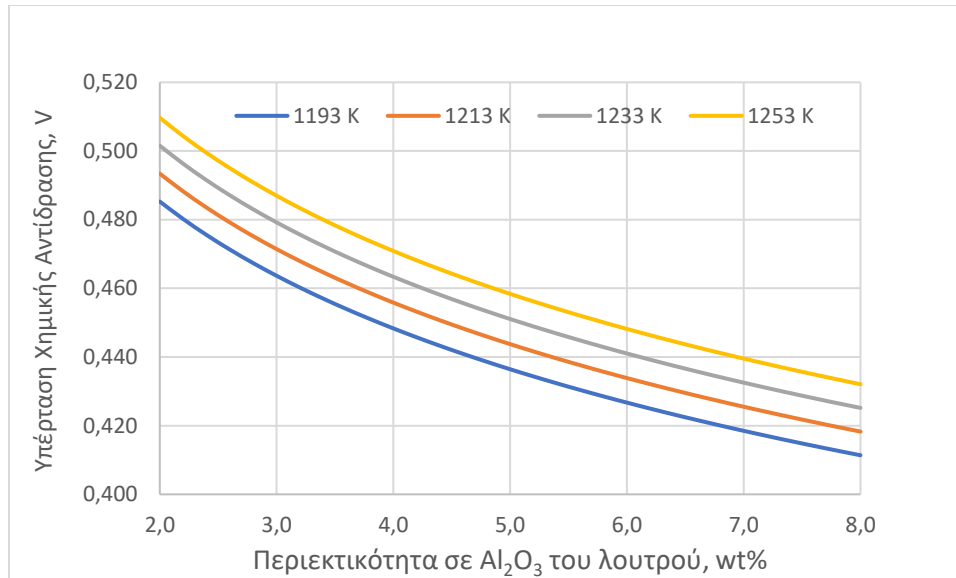
Το βραδύτερο στάδιο για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της παραγωγής του αλουμινίου έχει αποδειχθεί ότι είναι η μεταφορά μάζας των ιόντων του οξυγόνου που υπάρχουν εντός του λουτρού στην επιφάνεια της ανόδου του κελιού. Αυτό έχει ως συνέπεια τη δημιουργία της ανάλογης υπέρτασης, ώστε να μπορούν να μεταφερθούν τα ιόντα του οξυγόνου και να προσφέρουν τα απαραίτητα ηλεκτρόνια για την πραγματοποίηση της αναγωγής. Η υπέρταση που απαιτείται για αυτό το σκοπό υπολογίζεται από την εξίσωση (Haurin W. et al.1998):

$$\eta_{aa} = \frac{R_g T}{n_a F} \ln \left[ \frac{i_a}{i_o} \right] \quad 6.16$$

όπου:

$$i_o = 0.0029 C_{Al_2O_3}^{0.56}$$

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6.4**, η υπέρταση αντίδρασης είναι συνήθως υψηλή (0.44 – 0.55 V) και οι μεταβολές στην τιμή της οφείλονται σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης αλουμίνιας. Η τιμή της υπέρτασης αντίδρασης μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αλουμίνα του λουτρού και τη μείωση της θερμοκρασίας.



**Εικόνα 6.4** Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα και της θερμοκρασίας στην υπέρταση της χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης

## 6.4 Ωμικές πτώσεις τάσης

Οι ωμικές πτώσεις τάσης οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν τα διάφορα στοιχεία του κελιού ηλεκτρόλυσης. Τα διάφορα στοιχεία του κελιού παρουσιάζουν σταθερή ωμική αντίσταση εκτός από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από τη σύστασή του και την πολική απόσταση. Η αντίσταση των υπολοίπων στοιχείων του κελιού εξαρτάται μόνο από τον τρόπο κατασκευής τους. Τα κύρια στοιχεία του κελιού που παρουσιάζουν πτώση τάσης είναι η άνοδος, ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος.

### 6.4.1 Πτώση τάσης στο λουτρό ηλεκτρόλυσης

Η πτώση τάσης του ηλεκτρολύτη υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, και οφείλεται στην ηλεκτρική αντίσταση που έχει το λουτρό. Υποθέτοντας ότι υπάρχει ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος εντός του λουτρού, η ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη ακολουθεί το νόμο του Ohm, και έτσι γράφεται:

$$R_{bath} = \rho_{bath} \frac{ACD}{A_{anode}} = \frac{1}{\kappa_{bath}} \frac{ACD}{A_{anode}} \quad 6.17$$

όπου  $\rho_{bath}$  είναι η ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη,  $\kappa_{bath}$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ACD η πολική απόσταση και  $A_{anode}$  η συνολική επιφάνεια της ανόδου.

Η πτώση τάσης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$U_{bath} = I R_{bath} \quad 6.18$$

#### 6.4.2 Πτώση τάσης λόγω σχηματισμού φυσαλίδων στην άνοδο

Οι οριζόντιες επιφάνειες των ανόδων σε ένα κελί προκαλούν συσσώρευση του παραγόμενου αερίου διοξειδίου του άνθρακα κάτω από την επιφάνεια των ανόδων. Το παραγόμενο αέριο σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα φυσαλίδων εμποδίζοντας τη διέλευση του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της ειδικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη στην περιοχή αυτή, με αποτέλεσμα την εμφάνιση πτώσης τάσης, η οποία ονομάζεται πτώση τάσης λόγω σχηματισμού φυσαλίδων. Η πτώση τάσης σχηματισμού φυσαλίδων υπολογίζεται από την εξίσωση (Hyde T.M. και Welch B.J., 1997):

$$U_b = \frac{\delta i_a}{\kappa_{bath}} \frac{\varphi}{1-\varphi} \quad 6.19$$

Όπου  $\delta$  είναι το πάχος στρώματος φυσαλίδων και  $\varphi$  το ποσοστό κάλυψης της ανόδου, που υπολογίζονται από τις εξισώσεις (Haurin W.E. et al. 1998):

$$\delta = \frac{0.5517+i_a}{1+2.167 i_a} \quad 6.20$$

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$$

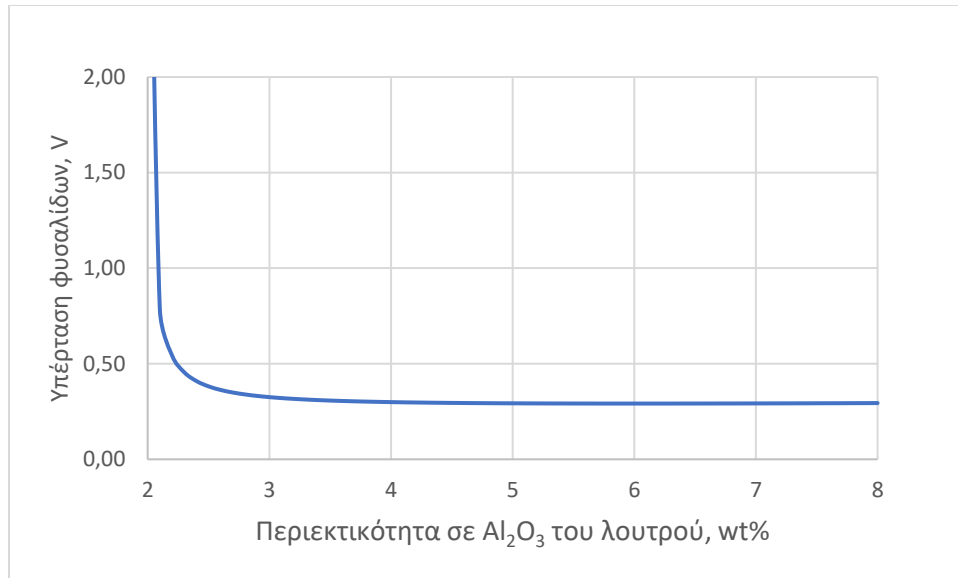
όπου:

$$\varphi_1 = 0.5090 + 0.1823 i_a - 0.1723 i_a^2 + 0.05504 i_a^3$$

$$\varphi_2 = \frac{0.4322-0.3781 R_b}{1+1.637 R_b} + \frac{0.431-0.1437 (C_{Al_2O_3}-C_{Al_2O_3 AE})}{1+7.353 (C_{Al_2O_3}-C_{Al_2O_3 AE})}$$

Η τιμή της υπέρτασης φυσαλίδων εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση της αλουμίνης. Η μεταβολή της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα προκαλεί μεταβολή του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται το μέγεθος των φυσαλίδων και ο όγκος του αερίου που συσσωρεύεται κάτω από την άνοδο. Όταν η συγκέντρωση αλουμίνης στο λουτρό πλησιάζει στην κρίσιμη συγκέντρωση που συμβαίνει το ανοδικό φαινόμενο, οι άνοδοι διαβρέχονται πλήρως από τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να υπάρχει σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του στρώματος φυσαλίδων. Αυτή είναι μια από τις σημαντικότερες αιτίες αύξησης της τάσης όταν εμφανίζεται το ανοδικό φαινόμενο.

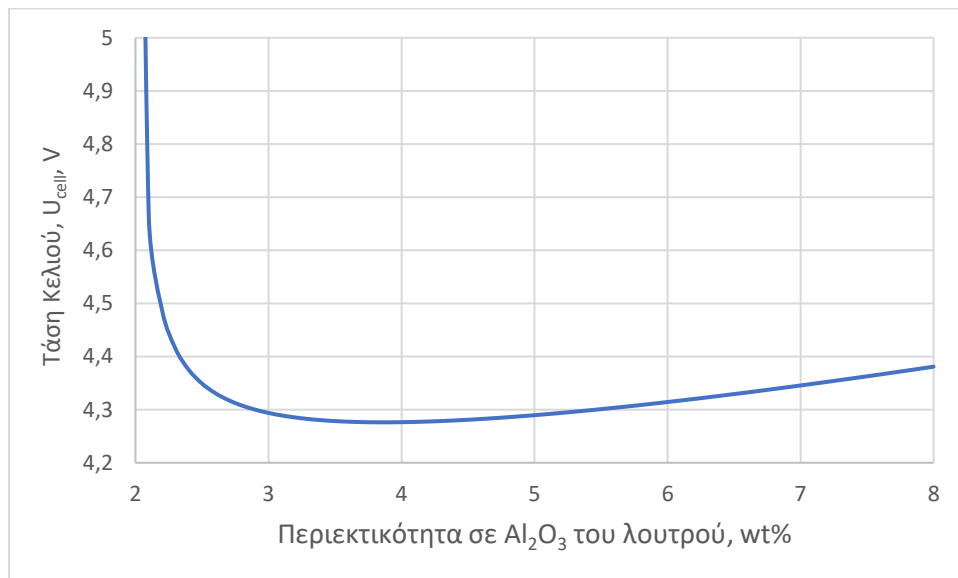
Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 6.5**, η τιμή της πτώσης τάσης λόγω σχηματισμού φυσαλίδων είναι σχεδόν σταθερή σε περιεκτικότητες αλουμίνης μεγαλύτερες από 3%, ενώ τείνει προς το άπειρο όταν η συγκέντρωση αλουμίνης πλησιάζει την κρίσιμη περιεκτικότητα στην οποία συμβαίνει το ανοδικό φαινόμενο.



**Εικόνα 6.5** Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα λόγω σχηματισμού φυσαλίδων στην άνοδο του λουτρού ηλεκτρόλυσης

## 6.5 Συνολική πτώση τάσης στο λουτρό ηλεκτρόλυσης

Η μεταβολή της συνολικής πτώσης τάσης του κελιού συναρτήσκει της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6.6**.



**Εικόνα 6.6** Επίδραση της περιεκτικότητας του λουτρού σε αλουμίνα στη συνολική πτώση τάσης του κελιού

Παρατηρείται ότι η συνολική πτώση τάσης του κελιού είναι ελάχιστη σε περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα της τάξης του 4%. Σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 4% η τάση σταδιακά αυξάνει μέχρι 4.39 V για περιεκτικότητα αλουμίνας 8%. Όσο η περιεκτικότητα της αλουμίνας πλησιάζει την τάση που συμβαίνει το ανοδικό φαινόμενο η τάση του λουτρού αυξάνει ραγδαία και τείνει στο άπειρο.

## 6.6 Προσομοίωση και υπολογισμός πτώσεων τάσης κελιού ηλεκτρόλυσης

Με βάση αυτά που αναπτύχθηκαν παραπάνω κατασκευάστηκε ένα ενιαίο μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο το οποίο δίνει τη δυνατότητα μελέτης της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας του κελιού στην κατανομή των πτώσεων τάσης εντός του λουτρού και επίσης στην κατανομή της κατανάλωσης ενέργειας που οφείλεται στην κάθε επί μέρους δράση που συμβαίνει εντός αυτού.

Οι παράμετροι λειτουργίας του κελιού που μπορούν να μεταβληθούν στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι επί μέρους τάσεις στο κελί, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.1**.

**Πίνακας 6.1** Λειτουργικές παράμετροι του κελιού ηλεκτρόλυσης

Λειτουργικές Παράμετροι του Κελιού Ηλεκτρόλυσης			
Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
<b>Θερμοκρασία - Βαρομετρική Πίεση</b>			
Θερμοκρασία Λουτρού	$T_K$	<b>1243.000</b>	K
	$T_C$	970.000	°C
Βαρομετρική Πίεση	$P_{b \text{ atm}}$	1.000	atm
	$P_b \text{ kPa}$	101.325	kPa
Υπερθέρμανση Λουτρού	$\Delta T_{Ks}$	<b>20.000</b>	K
	$\Delta T_{Cs}$	20.000	°C
<b>Παράμετροι Λειτουργίας</b>			
Ένταση Ρεύματος	$I_{\text{cell}}$	180700	A
Απόδοση Ρεύματος	$CE_{\text{cell}}$	0.9200	
Ανοδική Πυκνότητα Ρεύματος	$i_a$	0.700	A / cm <sup>2</sup>
Καθοδική Πυκνότητα Ρεύματος	$i_c$	0.700	A / cm <sup>2</sup>
<b>Απόσταση Ανόδου Καθόδου</b>			
	ACD	4.5	cm
<b>Σύσταση Λουτρού Ηλεκτρόλυσης</b>			
Αλουμίνα	$C_{\text{bathAl}_2\text{O}_3}$	<b>3</b>	wt%
Περίσσεια Φθοριούχου Αργιλίου	$C_{\text{xs bathAlF}_3}$	<b>10</b>	wt%
Φθοριούχο Ασβέστιο	$C_{\text{bathCaF}_2}$	<b>4.5</b>	wt%
Φθοριούχο Μαγνήσιο	$C_{\text{bathMgF}_2}$	<b>0.3</b>	wt%
Φθοριούχο Κάλιο	$C_{\text{bathKF}}$	<b>0.1</b>	wt%
Φθοριούχο Λίθιο	$C_{\text{bathLiF}}$	<b>0.5</b>	wt%
Φθοριούχο Νάτριο	$C_{\text{bathNaF}}$	48.96	wt%
Φθοριούχου Αργιλίου	$C_{\text{bathAlF}_3}$	42.64	wt%
Κρυόλιθος	$C_{\text{bathNa}_3\text{AlF}_6}$	81.6	wt%
<b>Ανοδικό Φαινόμενο (ΑΦ)</b>			
Συγκέντρωση Αλουμίνας στο ΑΦ	$C_{\text{bathAl}_2\text{O}_3 \text{ AE}}$	<b>1.98</b>	wt%

Η κατανομή των τάσεων στο λουτρό παρουσιάζεται στον **Πίνακας 6.2**. Οι εκτιμώμενες επί μέρους καταναλώσεις, καθώς και η συνολική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας παρουσιάζονται στον **Πίνακας 6.3**.

**Πίνακας 6.2** Κατανομή των τάσεων στο λουτρό του ηλεκτρολυτικού κελιού

<b>Κατανομή Τάσης Ηλεκτρολυτικού Κελιού</b>			
<b>Παράμετρος</b>	<b>Σύμβολο</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μονάδες</b>
<b>Συνολική Τάση Κελιού</b>	$U_{cell}$	<b>4.122</b>	V
Πρότυπο Δυναμικό	$E^{\circ}_T$	<b>1.187</b>	V
Αντιστρεπτό Δυναμικό	$E_{cell}$	<b>1.202</b>	V
Υπέρταση Ανόδου	$\eta_{aa}$	<b>0.483</b>	V
Υπέρταση Συγκέντρωσης Ανόδου	$\eta_{ac}$	<b>0.0448</b>	V
Πτώση Τάσης Φυσαλίδων	$U_{bubble}$	<b>0.210</b>	V
Ωμική Πτώση Τάσης Λουτρού	$U_{ohmic}$	<b>1.268</b>	V
Υπέρταση Συγκέντρωσης Καθόδου	$\eta_{cc}$	<b>0.040</b>	V
Εξωτερικές Πτώσεις Τάσεις	$U_{ext}$	<b>0.741</b>	V

**Πίνακας 6.3** Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στο ηλεκτρολυτικό κελί

<b>Κατανομή Κατανάλωσης Ισχύος Ηλεκτρολυτικού Κελιού</b>			
<b>Παράμετρος</b>	<b>Σύμβολο</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μονάδες</b>
<b>Συνολική Τάση Κελιού</b>	$P_{E_{cell}}$	<b>745</b>	kW
Πρότυπο Δυναμικό	$PE^{\circ}_T$	<b>214</b>	kW
Αντιστρεπτό Δυναμικό	$PE_{cell}$	<b>220</b>	kW
Υπέρταση Ανόδου	$P_{aa}$	<b>87</b>	kW
Υπέρταση Συγκέντρωσης Ανόδου	$P_{ac}$	<b>8</b>	kW
Πτώση Τάσης Φυσαλίδων	$P_{bubble}$	<b>38</b>	kW
Ωμική Πτώση Τάσης Λουτρού	$P_{ohmic}$	<b>229</b>	kW
Υπέρταση Συγκέντρωσης Καθόδου	$P_{cc}$	<b>7</b>	kW
Εξωτερικές Πτώσεις Τάσεις	$P_{ext}$	<b>155</b>	kW
<b>Κατανομή Κατανάλωσης Ισχύος Ηλεκτρολυτικού Κελιού</b>			
<b>Συνολική Τάση Κελιού</b>	$P_{E_{cell}}$	<b>100%</b>	
Πρότυπο Δυναμικό	$PE^{\circ}_T$	29%	
Αντιστρεπτό Δυναμικό	$PE_{cell}$	30%	
Υπέρταση Ανόδου	$P_{aa}$	12%	
Υπέρταση Συγκέντρωσης Ανόδου	$P_{ac}$	1%	
Πτώση Τάσης Φυσαλίδων	$P_{bubble}$	5%	

Ωμική Πτώση Τάσης Λουτρού	$P_{ohmic}$	31%	
Υπέρταση Συγκέντρωσης Καθόδου	$P_{cc}$	1%	
Εξωτερικές Πτώσεις Τάσεις	$P_{ext}$	21%	

## 6.7 Συμπεράσματα

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε δίνει τη δυνατότητα εκτίμησης της συνολικής τάσης που αναπτύσσεται σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης αλουμινίου, καθώς και των επιμέρους τάσεων που τη συνιστούν. Δίνει επίσης τη δυνατότητα μελέτης της επίδραση που έχει η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα στο μέγεθος της τάσης του κελιού και στο μέγεθος των υπερτάσεων στην επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου. Από τα αποτελέσματα φαίνεται, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας καταναλώνεται για την πραγματοποίηση της κύριας αντίδρασης ηλεκτρόλυσης (30%), της πτώσης τάσης του λουτρού (31%) και των εξωτερικών πτώσεων τάσης (21%). Ακολουθούν σε μέγεθος, η υπέρταση ανόδου (12%) και η πτώση τάση φυσαλίδων (5%).



---

# Κεφάλαιο 7

## 7 Προσδιορισμός και έλεγχος της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης σε φθοριούχο αλουμίνιο

### 7.1 Εισαγωγή

#### 7.1.1 Ο έλεγχος του $AlF_3$ στην λεκάνη ηλεκτρόλυσης

Ένας από τους πλέον σημαντικούς στόχους στην παραγωγή αλουμινίου με ηλεκτρόλυση είναι η εξασφάλιση σταθερών συνθηκών και, κατ' επέκταση, σταθερής λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης, γιατί έτσι επιτυγχάνεται η μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, η μακροβιότερη λειτουργία του κελιού και η ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ακριβών αντιδραστηρίων, όπως το φθοριούχο αλουμίνιο. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην εξασφάλιση της σταθερής λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι:

- (i) ο έλεγχος της συγκέντρωσης της αλουμίνιας στο κρυολιθικό λουτρό
- (ii) ο έλεγχος της πολικής απόστασης, ώστε να διατηρείται η αντίσταση του λουτρού στη βέλτιστη τιμή και
- (iii) ο έλεγχος της περιόσεως του  $AlF_3$  στο κελί ηλεκτρόλυσης, ώστε να εξασφαλίζονται ικανοποιητικές φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη και ικανοποιητικό θερμικό ισοζύγιο στο κελί.

Το  $AlF_3$  όπως έχει ήδη αναφερθεί, προστίθεται στο λουτρό για να βελτιώσει ορισμένες από τις φυσικές του ιδιότητες. Ειδικότερα, η προσθήκη του αποσκοπεί: στη μείωση του σημείου τήξης και της πυκνότητας του λουτρού, στη μείωση της διαλυτότητας του αλουμινίου στο κρυολιθικό λουτρό και στην αύξηση της απόδοσης ρεύματος. Παράλληλα όμως, έχει και δυσμενή επίδραση καθώς αυξάνει την ωμική αντίσταση του λουτρού και την πτητικότητα των φθοριούχων ενώσεων, ενώ μειώνει και τη διαλυτότητα της αλουμίνιας.

Η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$  είναι μια από τις βασικότερες παραμέτρους λειτουργίας του, γιατί επηρεάζει άμεσα σημαντικές λειτουργικές παραμέτρους, όπως η απόδοση του ρεύματος, η θερμική ισορροπία κ.α. Κατά τη λειτουργία του κελιού, η συγκέντρωση του  $AlF_3$  παρουσιάζει σημαντική διακύμανση γεγονός που οφείλεται στη χρονική καθυστέρηση που παρατηρείται μεταξύ του χρόνου προσθήκης του  $AlF_3$  στο λουτρό και του χρόνου που παρατηρείται η μεταβολή των αντίστοιχων λειτουργικών παραμέτρων του, δηλαδή της απόκρισης του κελιού στη μεταβολή της συγκέντρωσης του  $AlF_3$ . Η μεταβολή της συγκέντρωσης του  $AlF_3$  στο λουτρό συνοδεύεται με αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας και του ύψους του λουτρού.

Στη συνήθη βιομηχανική πρακτική ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του  $AlF_3$  γίνεται με περιοδική δειγματοληψία και χημική ανάλυση και, τέλος, προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας στο λουτρό. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα, καθώς η πραγματοποίηση καθενός από τα παραπάνω στάδια αυξάνει το συνολικό χρόνο επέμβασης και διόρθωσης της λειτουργίας του κελιού. Αυτή η χρονική καθυστέρηση έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των συνθηκών που επικρατούν στο λουτρό από τη στιγμή που γίνεται η δειγματοληψία μέχρι τη στιγμή που γίνεται η διορθωτική προσθήκη και ρύθμιση. Στα βιομηχανικά κελιά του εργοστασίου "Αλουμίνιον της Ελλάδος" ο έλεγχος της περιεκτικότητας του

---

λουτρού σε  $AlF_3$  γίνεται με περιοδική δειγματοληψία, η οποία εφαρμόζεται μια φορά την εβδομάδα σε κάθε κελί.

Σχετικά με την αντιπροσωπευτικότητα των λαμβανομένων μετρήσεων, πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η δειγματοληψία διεξάγεται κάθε φορά σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και σε ένα συγκεκριμένο σημείο του κελιού, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να ληφθεί υπόψη η μεταβολή της συγκέντρωσης των συστατικών του λουτρού σε σχέση με το χρόνο, καθώς και η διαφορά θερμοκρασίας λόγω ατελούς ανάμιξης στις διάφορες περιοχές του κελιού.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η ύπαρξη μιας μεθόδου άμεσου προσδιορισμού της συγκέντρωσης και ενός συστήματος ελέγχου και ρύθμισης, το οποίο θα περιορίζει τη χρονική διακύμανση της περιεκτικότητας  $AlF_3$  σε όσο το δυνατόν μικρότερο εύρος τιμών θα επιτρέψει στο κελί να λειτουργεί με τις βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες συνεπάγονται υψηλή απόδοση ρεύματος και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

## 7.2 Επίπτωση της περιεκτικότητας του $AlF_3$ του λουτρού στη διαλυτότητα της αλουμίνης και στο πάχος του μονωτικού στρώματος και περιορισμοί των συνθηκών λειτουργίας του

Η παρουσία των ιόντων του  $AlF_6^{3-}$  που δημιουργούνται στο λουτρό από την τήξη του κρυολίθου ( $Na_3AlF_6$ ) είναι απαραίτητη για τη διάλυση της αλουμίνης στον κρυόλιθο και, επομένως, για την ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου. Στην πράξη, η κρυόλιθος κατά την τήξη του δίσταται σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



για να δώσει μια συγκέντρωση ισορροπίας μεταξύ του κρυολίθου, του φθοριούχου νατρίου και του τετραφθοριούχου αλουμινίου.

Έχει αποδειχθεί επίσης ότι η προσθήκη του  $AlF_3$  στο λουτρό συνεισφέρει στην παραγωγή  $NaAlF_4$  λόγω της αντίδρασης:

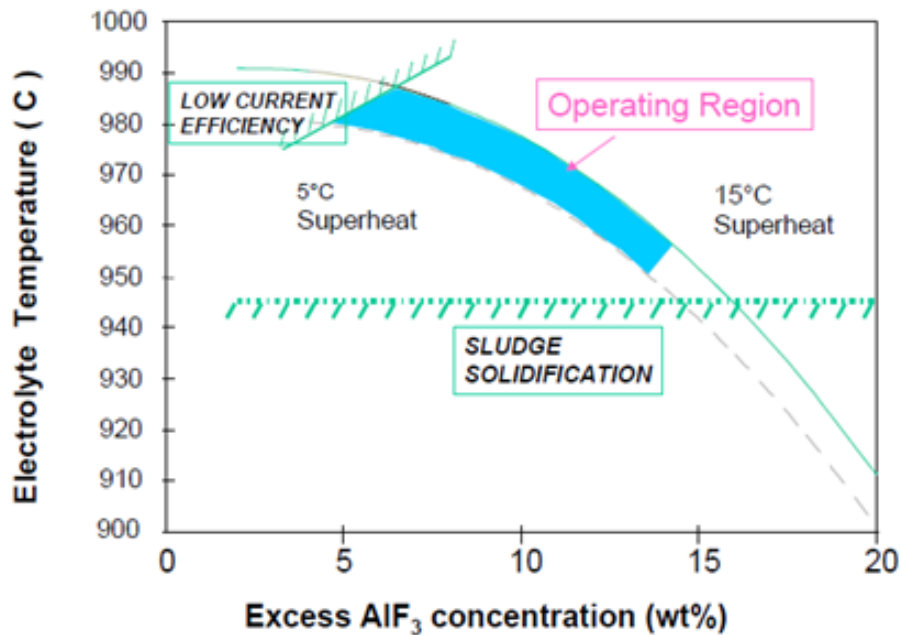


η οποία οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξης του λουτρού. Επίσης, η προσθήκη  $CaF_2$  στο λουτρό οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξης του λουτρού.

Εκτός όμως από τη θετική συνεισφορά στη μείωση του σημείου τήξης του λουτρού, η προσθήκη  $AlF_3$  στο λουτρό έχει ως συνέπεια τη μείωση της διαλυτότητας της αλουμίνης στο λουτρό καθώς και τη μείωση της ταχύτητας διαλυτοποίησης της. Αυτά τα δύο φαινόμενα συνοδεύονται από την ανεπιθύμητη καθίζηση αδιάλυτης αλουμίνης στο λουτρό και τη δημιουργία ενός στρώματος στον πυθμένα του κελιού που έχει διαφορετική σύσταση και σημείο τήξης από τον υπόλοιπο ηλεκτρολύτη. Η επίπτωση του φαινομένου αυτού ελαχιστοποιείται με την εξασφάλιση ενός αποτελεσματικού συστήματος ρύθμισης της τροφοδοσίας της αλουμίνης στο κελί.

Στην πράξη, προβλήματα προερχόμενα από τη διαλυτότητα της αλουμίνης παρατηρούνται σε όλα τα συστήματα τροφοδοσίας όταν ο βαθμός υπερθέρμανσης του λουτρού, δηλαδή η διαφορά θερμοκρασίας του λουτρού από το σημείο τήξης του, δεν βρίσκεται εντός συγκεκριμένων ορίων. Τα προβλήματα τα οποία δημιουργούνται στη λειτουργία του κελιού, όταν η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$  βρίσκεται εκτός της ενδεικνυόμενης περιοχής λειτουργίας του κελιού, φαίνονται στην **Εικόνα 7.1**. Αν η υπερθέρμανση του λουτρού είναι μικρότερη των  $5^\circ C$ , τότε μειώνεται σε μη αποδεκτά επίπεδα η

απόδοση ρεύματος του κελιού, ενώ αν είναι μεγαλύτερη των 15°C παρατηρείται σχηματισμός λάσπης (αδιάλυτης αλουμίνας στον πυθμένα του κελιού). Σε κάθε περίπτωση, υπάρχει μια βέλτιστη περιοχή λειτουργίας που καθορίζεται από την περιεκτικότητα του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  και τη θερμοκρασία του.



**Εικόνα 7.1** Περιορισμοί λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης σε σχέση με την περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε  $\text{AlF}_3$  και τη θερμοκρασία του, για περιεκτικότητα αλουμίνας 3 wt%. (Taylor M.P. 1997)

Η βέλτιστη περίσσεια του  $\text{AlF}_3$  σε ένα βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 6 και 14% κατά βάρος της συνολικής ποσότητας του λουτρού.

Εάν η προσθήκη  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό δεν είναι επαρκής, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περίσσειας του στο λουτρό, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας πήξης/στερεοποίησης (liquidus) του λουτρού και στη μείωση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας του λουτρού και του σημείου πήξης του (υπερθέρμανση). Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της ροής θερμότητας από το λουτρό προς το στερεοποιημένο πλευρικό τοίχωμα και την έναρξη της πήξης του λουτρού και της αύξησης του πάχους του προστατευτικού πλευρικού τοιχώματος της λεκάνης.

Αντίθετα, η υπερβολική προσθήκη  $\text{AlF}_3$  οδηγεί στη μεγάλη αύξηση της περίσσειας του στο λουτρό, οπότε μειώνεται απότομα το σημείο πήξης του και μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας του λουτρού και του σημείου πήξης του (υπερθέρμανση), με αποτέλεσμα την αύξηση της ροής θερμότητας από το λουτρό προς το μονωτικό προστατευτικό στρώμα και τη μείωση του πάχους του λόγω της τήξης του.

Γενικά, αύξηση της υπερθέρμανσης του λουτρού οδηγεί σε τήξη και μείωση του πάχους του μονωτικού πλευρικού τοιχώματος και η μείωση σε αύξηση του πάχους του προστατευτικού πλευρικού τοιχώματος λόγω στερεοποίησης.

Η μεταβολή της περίσσειας  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό μεταβάλλει το πάχος και, επομένως, τη μονωτική ικανότητα του πλευρικού μονωτικού στρώματος του κελιού, με αποτέλεσμα την αύξηση των απωλειών ενέργειας από τα πλευρικά τοιχώματα του.

### 7.2.1 Λόγοι της μεταβολής της θερμοκρασίας του λουτρού ηλεκτρόλυσης

Η θερμοκρασία του λουτρού είναι ίση με τη θερμοκρασία liquidus του συν την υπερθέρμανση του λουτρού, δηλαδή τη διαφορά της θερμοκρασίας του με τη θερμοκρασία liquidus. Μεταβολές είτε στη θερμοκρασία liquidus του λουτρού είτε στην υπερθέρμανση του μεταβάλλουν απευθείας τη θερμοκρασία του. Η θερμοκρασία στερεοποίησης του λουτρού εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα του σε αλουμίνα και φθοριούχο αλουμίνιο. Η μεταβολή της υπερθέρμανσης του λουτρού εξαρτάται από τη μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου του κελιού ή από τη μεταβολή της λειτουργικής του κατάστασης. Ειδικότερα, η αλλαγή ανόδων, η διαλυτοποίηση της αλουμίνας, η χύτευση του μετάλλου και το ανοδικό φαινόμενο επηρεάζουν τις θερμικές απώλειες του κελιού και προκαλούν την πήξη του κρουλιθικού περιβλήματος. Η αλλαγή των ανόδων παραδείγματος χάριν αυξάνει όχι μόνο τις θερμικές απαιτήσεις της λεκάνης αλλά και τη μεταβολή της κατανομής του ρεύματος εντός αυτής, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζωνών με υψηλότερη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια του ανοδικού φαινομένου συμβαίνει απότομη παραγωγή θερμότητας στη λεκάνη, με αποτέλεσμα τη μερική τήξη του κρουλιθικού περιβλήματος. Επίσης, η δημιουργία βραχυκυκλώματος μεταξύ των ανόδων και του μεταλλικού υποστρώματος του κελιού αυξάνει την ένταση του ρεύματος με αποτέλεσμα την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας.

Με δεδομένο ότι η μάζα του κρουλιθικού προστατευτικού περιβλήματος του λουτρού είναι περίπου ίση με τη μάζα του λουτρού και μεγαλύτερη σε μερικές περιπτώσεις, ο βαθμός της τήξης ή της στερεοποίησης μέρους της μάζας του κρουλιθικού προστατευτικού περιβλήματος προξενεί την ίδια, ίσως και μεγαλύτερη, μεταβολή στη μάζα του ίδιου του λουτρού. Μεταβολή της τάξης του  $\pm 20\%$  στη μάζα του λουτρού αντιστοιχεί σε μεταβολή  $\pm 2\%$  στην περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$ , η οποία με τη σειρά της μπορεί να μεταβάλλει τη θερμοκρασία liquidus του λουτρού κατά  $\pm 15^\circ C$  από τη μία ημέρα λειτουργίας στην άλλη. Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν ότι η μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου του κελιού που σχετίζεται με τη μεταβολή της μάζας του είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που επιδρούν στη μεταβολή των απαιτήσεων του λουτρού σε  $AlF_3$ , η οποία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μαζί με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, την οποία χρησιμοποιούν τα υπάρχοντα μοντέλα προσδιορισμού της ποσότητας του  $AlF_3$  του πρέπει να προστεθεί στο λουτρό, για να διατηρηθεί η θερμική ισορροπία του (Hyland M. et al. 2000).

### 7.3 Κατανάλωση του $AlF_3$ και έλεγχος της περιεκτικότητας του στο λουτρό

Η βιομηχανική εμπειρία έχει δείξει ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης υπάρχει μια κατανάλωση σε  $AlF_3$  της τάξης των 15 - 30 kg/t αλουμινίου. Το μαθηματικό μοντέλο του ισοζυγίου μάζας που αναπτύχθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή υπολογίζει την ποσότητα του  $AlF_3$  που καταναλώνεται σε ένα συγκεκριμένο κελί ηλεκτρόλυσης με βάση τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτό. Για να διατηρηθεί η περίσσεια του  $AlF_3$  σταθερή στο λουτρό, η ποσότητα που αντιστοιχεί στις απώλειες του λουτρού σε  $AlF_3$  πρέπει να αντικαθίσταται με την προσθήκη νέου  $AlF_3$  στο λουτρό σε τακτικά χρονικά διαστήματα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η κατανάλωση  $AlF_3$  στο κελί ηλεκτρόλυσης είναι αποτέλεσμα των ακόλουθων διεργασιών και χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό:

- Στην αντίδραση του με το οξείδιο του νατρίου ( $Na_2O$ ) που περιέχεται στην αλουμίνα που τροφοδοτείται στο κελί η περιεκτικότητα του οποίου στην αλουμίνα κυμαίνεται μεταξύ 0.25 - 0.5%.

- Στην αντίδραση του με το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) που περιέχεται στην αλουμίνα που τροφοδοτείται στο κελί, η περιεκτικότητα του οποίου στην αλουμίνα κυμαίνεται μεταξύ 0.015 - 0.04%.
- Στις απώλειες, λόγω εξάτμισης, της πτητικής ένωσης NaAlF<sub>4</sub>.
- Στην ηλεκτροχημική του οξειδωση με το υδρογόνο, που παράγεται στην άνοδο, και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίου υδροφθορίου (HF).
- Στην αντίδραση του με την υγρασία που περιέχει η τροφοδοτούμενη αλουμίνα.
- Στην αντίδραση του με το υπολειπόμενο κρυσταλλικό νερό που μπορεί να περιέχει η αλουμίνα.
- Στην αντίδρασή του με την υγρασία που περιέχει ο αέρας που βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.

Η κατανάλωση του AlF<sub>3</sub> στο ηλεκτρολυτικό κελί ανάλογα με την κάθε πηγή κατανάλωσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7.1**.

**Πίνακας 7.1** Απώλειες AlF<sub>3</sub> ανά τόνο παραγομένου αλουμινίου (Hyland M. et al. 2000)

Πηγή Απωλειών	Μονάδες	Απώλειες	
		Ελάχιστη	Μέγιστη
Na <sub>2</sub> O	kg/t <sub>Al</sub>	12	20
CaO	kg/t <sub>Al</sub>	0.3	1
H (Άνοδο)	kg/t <sub>Al</sub>	3	9
H <sub>2</sub> O (κρυσταλλικό)	kg/t <sub>Al</sub>	3	6
H <sub>2</sub> O (υγρασία)	kg/t <sub>Al</sub>	0.2	2
Πτητικές ενώσεις	kg/t <sub>Al</sub>	5	10
<b>Σύνολο</b>	kg/t <sub>Al</sub>	<b>23.5</b>	<b>48</b>

Η διακύμανση της περισσειας του AlF<sub>3</sub> σε ένα βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης για να εξασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία του διατηρείται μεταξύ 6 και 14% κατά βάρος της συνολικής ποσότητας του λουτρού.

*Επειδή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεν υπάρχει μέθοδος συνεχούς μέτρησης της περισσειας του AlF<sub>3</sub> στη λεκάνη ηλεκτρόλυσης, αλλά αυτή για να γίνει απαιτείται κάθε φορά δειγματοληψία από το λουτρό και χημική ανάλυση του δείγματος, με αποτέλεσμα σοβαρή καθυστέρηση μεταξύ της πραγματικής μέτρησης και της λήψης της απόφασης εάν και πόση ποσότητα AlF<sub>3</sub> πρέπει να προστεθεί, η πραγματική περισσεια του AlF<sub>3</sub> έχει μεγάλη διακύμανση (7 – 14%) στα βιομηχανικά κελιά. Αυτό έχει ως συνέπεια την ασταθή λειτουργία της λεκάνης με σημαντικές λειτουργικές και οικονομικές συνέπειες.*

Επομένως, η γνώση της περισσειας του AlF<sub>3</sub> σε πραγματικό χρόνο στο κρυσταλλικό λουτρό, είναι καθοριστικής σημασίας για να ληφθεί η απόφαση της ποσότητας του που πρέπει να προστεθεί στο λουτρό τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο έλεγχος της περισσειας του AlF<sub>3</sub> στο λουτρό είναι ιδιαίτερα δύσκολος, γιατί δεν υπάρχει απευθείας μέτρηση της περιεκτικότητας του στη λεκάνη ηλεκτρόλυσης. Η ποσότητα της προσθήκης του βασίζεται στην τελευταία χημική ανάλυση που έχει γίνει στο κελί ηλεκτρόλυσης, στη θερμοκρασία του κελιού και την τάση που έχει η αύξηση της οξύτητας του λουτρού. Στο παρελθόν (Wilson M.J. 1992, Salt D.J. 1990, Desclaux P. 1987, Vassiliadou V. et al. 1993) έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες συσχέτισης της θερμοκρασίας του λουτρού με την περισσεια του σε AlF<sub>3</sub>.

---

Όμως, η περιεκτικότητα σε  $AlF_3$  του λουτρού δεν εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του αλλά και από άλλους παράγοντες, όπως η περιεκτικότητα του σε αλουμίνα, η θερμοκρασία *liquidus* και η οξύτητα του, ο βαθμός υπερθέρμανσης του, καθώς και η επιπλέον ενέργεια που καταναλώνεται για να διατηρηθεί το κελί στην επιλεγμένη θερμοκρασία λειτουργίας.

Συνεπώς, δεν επαρκεί μόνο η μέτρηση της θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  και απαιτείται για τον καλό έλεγχο του μια πιο άμεση μέθοδος μέτρησης της περιεκτικότητας του.

Για τον αποτελεσματικό έλεγχο της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  προτάθηκαν κατά καιρούς διάφορες μέθοδοι (Meghlaoui A. et al. 2002, Entner P.M. και Gudmundsson G.A. 1996, Entner P.M. 1995, Wilson M.J. 1992, Desclaux P. 1987). Οι περισσότερες από αυτές προσδιορίζουν την απαραίτητη ποσότητα του  $AlF_3$  που πρέπει να προστεθεί στο λουτρό μέσω ενός προγράμματος ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι συνήθως η σύνθεση θεωρητικών υπολογισμών και συσσωρευμένης πείρας από τη βιομηχανική λειτουργία των κελιών.

Όλες οι μέθοδοι που εφαρμόζονται και αναφέρονται στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούν ως μέθοδο προσδιορισμού της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  συνδυαστικά τη χημική ανάλυση του δείγματος και τη θερμοκρασία του λουτρού.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος προσδιορισμού της ποσότητας του  $AlF_3$  που ενδείκνυται να προστεθεί στο λουτρό είναι η μέθοδος που προτάθηκε από τον Desclaux P. (1987), σύμφωνα με την οποία ο υπολογισμός της ημερήσιας ποσότητας  $AlF_3$  που προστίθεται στο κελί γίνεται σύμφωνα από την εξίσωση:

$$m_{AlF_3} = A + 5 (T_{bath\ actual} - T_{bath\ target}) + 2 (T_{bath\ actual} - T_{bath\ previous\ day}) \quad 7.3$$

όπου: A η καθημερινή προσθήκη  $AlF_3$  που εξαρτάται από την ηλικία του κελιού,  $T_{bath\ actual}$  η πραγματική θερμοκρασία του λουτρού,  $T_{bath\ target}$  η επιθυμητή θερμοκρασία του λουτρού,  $T_{bath\ previous\ day}$  η πραγματική θερμοκρασία του λουτρού την προηγούμενη ημέρα.

Η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται και στην πληρέστερη μορφή της:

$$m_{AlF_3} = A + B (T_{bath\ actual} - T_{bath\ target}) + C (X_{AlF_3\ actual} - X_{AlF_3\ target}) \quad 7.4$$

όπου: A η καθημερινή προσθήκη  $AlF_3$  που εξαρτάται από την ηλικία του κελιού,  $T_{bath\ actual}$  η πραγματική θερμοκρασία του λουτρού,  $T_{bath\ target}$  η επιθυμητή θερμοκρασία του λουτρού,  $X_{AlF_3\ actual}$  η πραγματική περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$  και  $X_{AlF_3\ target}$  η επιθυμητή περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$ .

Η εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα, καθώς και οι δύο στηρίζονται στην υπόθεση ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας του λουτρού είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα της μεταβολής της συγκέντρωσης του  $AlF_3$ , ενώ στη δεύτερη εξίσωση είναι απαραίτητη και η γνώση της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  σε πραγματικό χρόνο, πράγμα το οποίο όμως δεν είναι εφικτό, όπως έχει εξηγηθεί παραπάνω.

Η υπόθεση της άμεσης σύνδεσης της θερμοκρασίας του λουτρού με την περιεκτικότητα του έχει ορισμένους περιορισμούς που συνδέονται με τη μεταβολή της θερμικής ισορροπίας της λεκάνης ηλεκτρόλυσης και τις λειτουργικές της συνθήκες. Η μεταβολή της θερμοκρασίας του λουτρού εν γένει οφείλεται κατά ένα μέρος στην προσθήκη του, ενώ άλλοι σημαντικοί παράγοντες που μπορεί να την επηρεάζουν είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης της αλουμίνας, η οποία επηρεάζει τη θερμοκρασία *liquidus* του λουτρού και η μεταβολή της υπερθέρμανσης του λουτρού. Επιπρόσθετα, η μεταβολή της

συγκέντρωσης του  $AlF_3$  μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή της συνολικής μάζας του λουτρού παρά στην αλλαγή της ποσότητας του  $AlF_3$  εντός αυτού.

## 7.4 Μέθοδος μεταβολής της αντίστασης $\Delta R$

Όπως τονίστηκε και προηγουμένως, το σημαντικό μειονέκτημα όλων των μεθόδων είναι ότι απαιτούν αρκετό χρόνο για την εφαρμογή τους. Με αποτέλεσμα η σύσταση του λουτρού να έχει μεταβληθεί από το χρόνο που έγινε η δειγματοληψία μέχρι το χρόνο που γίνεται η προσθήκη του  $AlF_3$ . Όλες οι παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω δείχνουν την αναγκαιότητα ύπαρξης μιας μεθόδου άμεσης μέτρησης της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  στο κρυσταλλικό λουτρό, ώστε να μπορέσει να προβλεφθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί στο λουτρό για να διατηρηθεί η θερμική ισορροπία του.

### 7.4.1 Προτεινόμενη μέθοδος

Η μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  στο κρυσταλλικό λουτρό που προτείνεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, στηρίζεται στη δυνατότητα που υπάρχει σε κάθε κελί ηλεκτρόλυσης να μπορεί να μετρηθεί σε πραγματικό χρόνο η αντίσταση του κελιού. Και συγκεκριμένα βασίζεται στη σχέση που συνδέει την ηλεκτρική με την ειδική αντίσταση του λουτρού δηλαδή:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad 7.5$$

όπου  $\rho$  η ειδική αντίσταση του λουτρού σε Ohm.cm,  $l$  η πολική απόσταση (ACD) σε cm και  $S$  η ανοδική επιφάνεια σε  $cm^2$ .

Επειδή στα βιομηχανικά κελιά η ανοδική επιφάνεια είναι μικρότερη από την καθοδική χρησιμοποιείται ένας συντελεστής " $\eta$ " στη σχέση 7.5, ο οποίος ονομάζεται *συντελεστής ανάπτυξης του ρεύματος* με βάση τον οποίο υπολογίζεται η "πραγματική" ανοδική επιφάνεια.

Η ειδική αντίσταση του λουτρού εξαρτάται από τη σύσταση και τη θερμοκρασία του λουτρού και η τιμή της προσδιορίζεται μέσω μιας σχέσης με γενική μορφή :

$$\rho = f(\%Al_2O_3, AlF_3, CaF_2, T) \quad 7.6$$

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί με δεδομένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, αν θεωρήσουμε ότι βρίσκεται σε μια αρχική κατάσταση λουτρού (1), για την οποία ισχύει ότι:

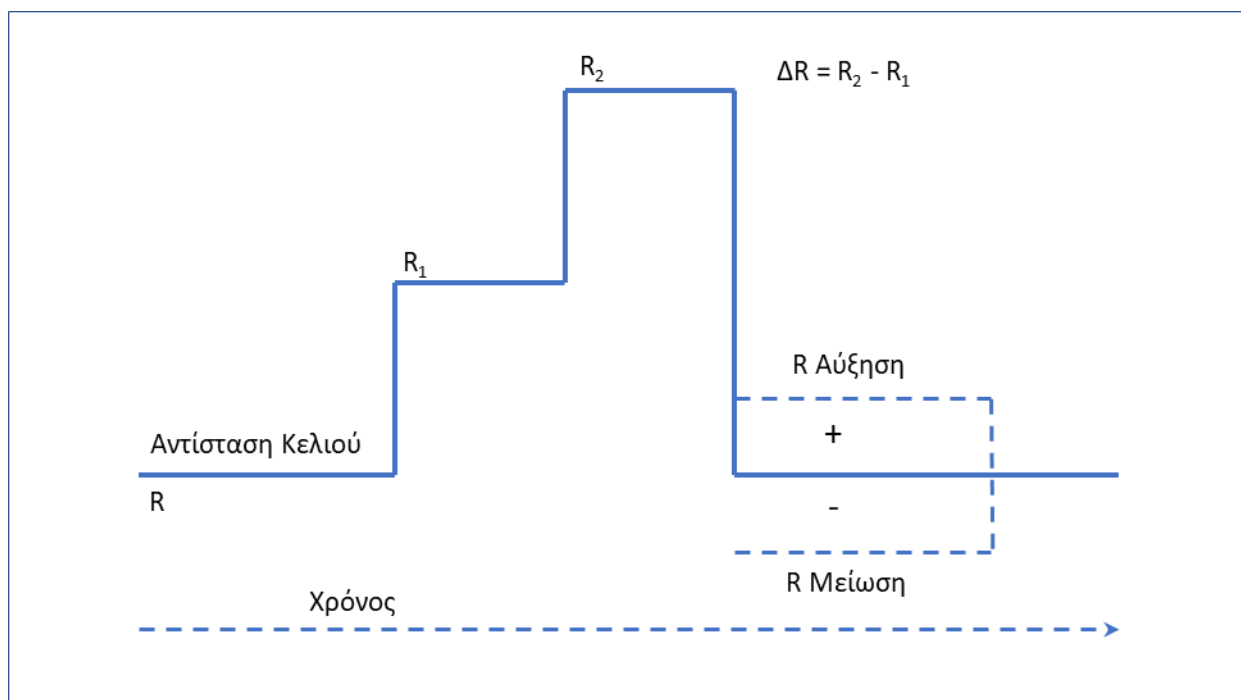
$$R_1 = \rho \frac{l_1}{S} \quad 7.7$$

και στη συνέχεια, αν μεταβληθεί η πολική απόσταση από  $l_1$  σε  $l_2$ , τότε το κελί έρχεται σε μια νέα κατάσταση (2), για την οποία ισχύει:

$$R_2 = \rho \frac{l_2}{S} \quad 7.8$$

Με δεδομένο ότι ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ των δύο μετρήσεων της αντίστασης του λουτρού, δηλαδή των αντιστάσεων  $R_1$  και  $R_2$ , είναι πολύ μικρός και με δεδομένο ότι η ανοδική επιφάνεια  $S$  και η ειδική αντίσταση  $\rho$  του λουτρού παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ισχύει ότι:

$$\Delta R_1^2 = R_2 - R_1 = \rho \frac{l_2 - l_1}{S} = \rho \frac{\Delta l}{S} \quad 7.9$$



**Εικόνα 7.2** Σχηματική απεικόνιση της εφαρμογής της μεθόδου της μεταβολής της πολικής απόστασης

Επειδή η μεταβολή της συνολικής αντίστασης του κελιού ηλεκτρόλυσης κατά τη διάρκεια της μέτρησης πρακτικά είναι ίση με την μεταβολή της αντίστασης του λουτρού ισχύει ότι:

$$\Delta R_{\lambda\omicron\upsilon\tau\rho\omicron\upsilon} = \Delta R_{\kappa\epsilon\lambda\iota\omicron\upsilon} \quad 7.10$$

Από το συνδυασμό των δύο εξισώσεων προκύπτει ότι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του κελιού η οποία μετράται σε συνεχή βάση από τις μετρήσεις της έντασης του ρεύματος και της τάσης λειτουργίας του κελιού, εξαρτάται μόνο από την ειδική αντίσταση του λουτρού, τη μεταβολή της πολικής απόστασης και της επιφάνειας των ανόδων.

Αν επομένως επιβληθεί μια συγκεκριμένη μεταβολή στην πολική απόσταση με κατάλληλη μετακίνηση των ανόδων και με δεδομένο ότι η επιφάνεια των ανόδων δεν μεταβάλλεται και είναι γνωστή σε κάθε κελί ηλεκτρόλυσης, η μετρούμενη μεταβολή της αντίστασης του λουτρού είναι συνάρτηση μόνο της σύστασης και της θερμοκρασίας του, δηλαδή ισχύει ότι:

$$\Delta R_{\kappa\epsilon\lambda\iota\omicron\upsilon} = f(\%Al_2O_3, \%AlF_3, \%CaF_2, T_{bath}) \quad 7.11$$

Από την εξίσωση 7.11 προκύπτει ότι εάν είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις της  $Al_2O_3$  και του  $CaF_2$  και η θερμοκρασία  $T$  ( $^{\circ}C$ ) από την τιμή της μεταβολής της αντίστασης μπορεί να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$ .

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης είναι σχεδιασμένη ώστε η περιεκτικότητά τους σε αλουμίνα να είναι πρακτικά σταθερή στην τάξη του 3%. Μακροχρόνιες



---

μετρήσεις της περιεκτικότητας του  $\text{CaF}_2$  του λουτρού έχουν δείξει ότι και αυτού η περιεκτικότητα παραμένει σταθερή εντός του λουτρού. Επομένως, το πρόβλημα ανάγεται στη γνώση της θερμοκρασίας του λουτρού χωρίς να χρειάζεται κάθε φορά η μέτρηση της σε πραγματικό χρόνο.

Με βάση πραγματικές μακροχρόνιες μετρήσεις που έχουν ληφθεί από διάφορα κελιά ηλεκτρόλυσης, έχει αποδειχθεί από διάφορους ερευνητές (Vassiliadou V. et al. 1993, Desclaux P.1987) ότι υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$ , της μορφής:

$$\% \text{AlF}_3 = A + B T_{bath} \quad 7.12$$

Επιλύοντας την εξίσωση αυτή ως προς τη θερμοκρασία του λουτρού και αντικαθιστώντας την στην εξίσωση 7.11 προκύπτει:

$$\Delta R_{\text{κελιού}} = f(\% \text{Al}_2\text{O}_3, \% \text{AlF}_3, \% \text{CaF}_2, \frac{\% \text{AlF}_3 - A}{B}) \quad 7.13$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  μπορεί να υπολογιστεί από τη μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης του λουτρού, η οποία γίνεται σε πραγματικό χρόνο και με το δεδομένη ότι είναι γνωστή η σχέση που υπάρχει μεταξύ της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  και της θερμοκρασίας και με την προϋπόθεση ότι η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα και φθοριούχο ασβέστιο είναι γνωστή.

---

# Κεφάλαιο 8

## 8 Πειραματικό Μέρος

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο της ορθότητας των υποθέσεων που γίνονται για την εφαρμογή του μοντέλου πρόβλεψης της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  στο κελί ηλεκτρόλυσης.

Τα πειράματα έγιναν σε μια σειρά βιομηχανικών κελιών ηλεκτρόλυσης του εργοστασίου Αλουμίνιον της Ελλάδας της Μυτιληναίος.

### 8.1 Πειραματική διαδικασία

#### 8.1.1 Δειγματοληψία

Από τα πρώτα πειράματα που έγιναν στα βιομηχανικά κελιά της Αλουμίνιον της Ελλάδας παρατηρήθηκε μια διακύμανση των τιμών της αλουμίνιας, τόσο από κελί σε κελί όσο και στο ίδιο κελί κατά τον ίδιο ή διαφορετικό τύπο τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζουν την συγκέντρωση της αλουμίνιας (%  $Al_2O_3$ ) συνήθως σε υψηλότερο επίπεδο από το αναμενόμενο αποτέλεσμα.

Τα αίτια αυτής της συστηματικής απόκλισης οφείλονται κυρίως στον **τρόπο δειγματοληψίας** του λουτρού, αλλά και στις ενδεχόμενες αποκλίσεις της μεθόδου της **χημικής ανάλυσης**. Για τη μελέτη των πηγών διακύμανσης της συγκέντρωσης της αλουμίνιας πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παρατηρούμενη απόκλιση και να οριστικοποιηθεί ο τρόπος δειγματοληψίας του λουτρού.

#### 8.1.2 Δειγματοληψία του λουτρού

Η μέθοδος δειγματοληψίας που εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα συνίσταται στη χρήση μιας σιδερένιας ράβδου, η οποία εισάγεται στο ρευστό λουτρό και αποσύρεται γρήγορα ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος λουτρού. Το λουτρό, λόγω του μικρού του πάχους, ψύχεται γρήγορα με αποτέλεσμα να δημιουργείται η κατάλληλη φάση για τον προσδιορισμό της οξύτητας του λουτρού.

Για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων σημαντικό ρόλο παίζει η καθαρότητα της οπής δειγματοληψίας, ώστε να μην μολύνεται το δείγμα από την αλουμίνια που καλύπτει την άνοδο και πιθανά να πέφτει στο λουτρό.

Στη βιομηχανία, η τεχνική της δειγματοληψίας με ράβδο είναι η πλέον διαδεδομένη, αλλά χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές, όπως: δείγμα υπό μορφή λεπτού στρώματος, το οποίο λαμβάνεται μετά τη ψύξη λουτρού σε λεία μεταλλική επιφάνεια και δείγμα σε μορφή κυλίνδρου, το οποίο λαμβάνεται μετά από τη χύτευση υγρού λουτρού.

Στη παρούσα μελέτη κρίθηκαν καταλληλότερες δυο διαφορετικές τεχνικές δειγματοληψίας.

Η πρώτη αφορά την τοποθέτηση σε μόνιμη βάση σε συγκεκριμένη θέση του κελιού ενός σωλήνα, στο επάνω μέρος του οποίου έχει προσαρμοστεί μια "φλάντζα" που επιτρέπει την εύκολη λήψη δειγμάτων με τη ράβδο και αποσκοπεί στην αποφυγή της μόλυνσης του δείγματος με αλουμίνια. Η δεύτερη τεχνική αφορά τη χρήση μιας συσκευής που επιτρέπει τη λήψη δείγματος καθ' όλο το ύψος του λουτρού. Η

---

συσκευή αυτή είναι ένας δειγματολήπτης που αποτελείται από μια σιδερένια ράβδο με οδηγούς μέσα από τους οποίους περνά ένα σωλήνας διαμέτρου 48/41 mm και ύψους 50 cm. Ο δειγματολήπτης, μετά από σημαντική προθέρμανση, εισάγεται στο λουτρό μέχρι το ύψος του μετάλλου όπου αφήνεται μέχρι να εισέλθει εντός αυτού η απαραίτητη ποσότητα λουτρού. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί στον αέρα, αποκολλάται υπό τη μορφή κυλίνδρου και κόβεται σε ροδέλες με ειδικό πριόνι.

Μετά την ψύξη τα δείγματα λειοτριβούνται, ομογενοποιούνται και οδηγούνται για χημική ανάλυση για το προσδιορισμό του φθοριούχου αλουμινίου και της αλουμίνας. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του  $AlF_3$  στο λουτρό γίνεται με ακτίνες X φθορισμού.

## 8.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων σε διαφορετικές κλίμακες εφαρμογής σε σχέση με τον αριθμό των υπό μελέτη κελιών και του στόχους που είχε η κάθε πειραματική σειρά.

Στόχος της πρώτης πειραματικής σειράς ήταν ο προσδιορισμός της δυνατότητας και τα όρια εφαρμογής της προτεινόμενης μεθοδολογίας που βασίζεται στη μέθοδο της μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης του λουτρού.

Η δεύτερη πειραματική σειρά είχε ως στόχο τον έλεγχο της συσχέτισης της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης με τη θερμοκρασία του.

Ο κύριος σκοπός της τρίτης πειραματικής σειράς ήταν η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας, που βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του σε  $AlF_3$  σε πραγματικό χρόνο χωρίς να προϋποθέτει τη μέτρηση της θερμοκρασίας ή την χημική ανάλυση δείγματος. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού έγινε συνεχής παρακολούθηση ενός κελιού για διάστημα 2 μηνών

Ο αναλυτικός πίνακας των δεδομένων και των αποτελεσμάτων της δεύτερης και τρίτης πειραματικής σειράς παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α της διατριβής.

### 8.2.1 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία και οι συνακόλουθες μετρήσεις γενικά περιλάμβαναν:

1. Δειγματοληψία του λουτρού πάντα στην ίδια θέση και εξαιρετικά προσεκτικά για να αποφευχθεί η μόλυνση από την κρούστα της υπερκείμενης του λουτρού αλουμίνας.
2. Μέτρηση της θερμοκρασίας του λουτρού με θερμοστοιχείο που βυθιζόταν εντός του λουτρού από την ίδια οπή με αυτή της δειγματοληψίας.
3. Μέτρηση του ύψους του λουτρού ταυτόχρονα με τη δειγματοληψία.
4. Μέτρηση του ύψους του μετάλλου ταυτόχρονα με τη δειγματοληψία.
5. Χημική ανάλυση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  και  $KF$ .
6. Μεταβολή της πολικής απόστασης διαδοχικά σε τρεις διαφορετικές θέσεις κατά ένα συγκεκριμένο μήκος  $\Delta l$ .
7. Μέτρηση και καταγραφή της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού  $\Delta R$ .

Η διαδικασία αυτή και οι μετρήσεις προσαρμόζονταν κατάλληλα, ανάλογα με τον σκοπό και τις ανάγκες της κάθε πειραματικής σειράς.

## 8.2.2 Πρώτη σειρά πειραμάτων

Βασικός σκοπός της πρώτης σειράς πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου για την άμεση βραχυχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης των κελιών ηλεκτρόλυσης.

Στο πλαίσιο αυτό η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε τέσσερα στάδια:

1. Μέτρηση της αντίστασης  $R_0$  του κελιού που αντιστοιχεί στην αρχική πολική απόσταση  $L_0$ .
2. Πρώτη μεταβολή (αύξηση) της πολικής απόστασης κατά  $\Delta L_1$  και μέτρηση της αντίστασης  $R_1$  που αντιστοιχεί στη νέα πολική απόσταση  $L_1 = L_0 + \Delta L_1$ .
3. Δεύτερη μεταβολή της πολικής απόστασης κατά  $\Delta L_2 = \Delta L_1$  και μέτρηση της αντίστασης  $R_2$  που αντιστοιχεί στη νέα πολική απόσταση  $L_2 = L_1 + \Delta L_2$ .
4. Επαναφορά του κελιού στην αρχική κατάσταση με την ελάττωση της πολικής απόστασης κατά  $\Delta L_1 + \Delta L_2 = 2 \Delta L$

Με το τέλος και του τέταρτου σταδίου γίνεται ο υπολογισμός της μεταβολής της αντίστασης του κελιού  $\Delta R$  που αντιστοιχεί στη μεταβολή της πολικής απόστασης  $\Delta L$  ως ακολούθως:

$$\Delta R = R_2 - R_1 \quad 8.1$$

Αρχικά, η μέθοδος μεταβολής της αντίστασης περιλάμβανε την εφαρμογή της παραπάνω μεθοδολογίας μια μόνο φορά, αλλά για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα που προκύπτουν από τη μέτρηση της μεταβολής της πολικής απόστασης αποφασίστηκε η τριπλή εφαρμογή της μεθόδου με σκοπό την επίτευξη ακριβέστερων αποτελεσμάτων.

Σημαντική παρατήρηση στην εφαρμογή της μεθόδου είναι, ότι δεν είναι όλες οι μετρήσεις που λαμβάνονται αποδεκτές αλλά ορισμένες από αυτές πρέπει να θεωρηθούν μη αποδεκτές εξ αιτίας της πραγματοποίησης τους από το αυτόματο σύστημα ελέγχου σε περιόδους που το κελί δεν βρίσκεται σε κατάσταση ομαλής λειτουργίας.

Οι λόγοι απόρριψης μιας μέτρησης είναι οι ακόλουθοι: (i) η διεξαγωγή εργασιών κατά τη διάρκεια της μέτρησης, όπως χύτευση του μετάλλου, αλλαγή ανόδου, ρύθμιση της αντίστασης του κελιού, κανονική ή ενισχυμένη τροφοδοσία του λουτρού, (ii) οι λαμβανόμενες τιμές της μεταβολής της αντίστασης να είναι εκτός αποδεκτών ορίων, όπως αυτά προβλέπονται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού και (iii) να υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των τριών τιμών της αντίστασης του λουτρού που λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της μεθόδου.

Το αποδεκτό εύρος τιμών της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού κυμαίνεται μεταξύ 1.5 -2.5  $\mu\text{Ohm}$ .

Ακολούθως, οι έγκυρες τιμές της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού συγκρίνονται με τη μέγιστη  $\Delta R_{\max}$  και την ελάχιστη  $\Delta R_{\min}$  των ορίων που τίθενται για τη λειτουργία του κελιού εντός των αποδεκτών συνθηκών που αφορούν τη θερμική του κατάσταση και με βάση αυτό, πραγματοποιούνται οι ακόλουθες ρυθμίσεις:

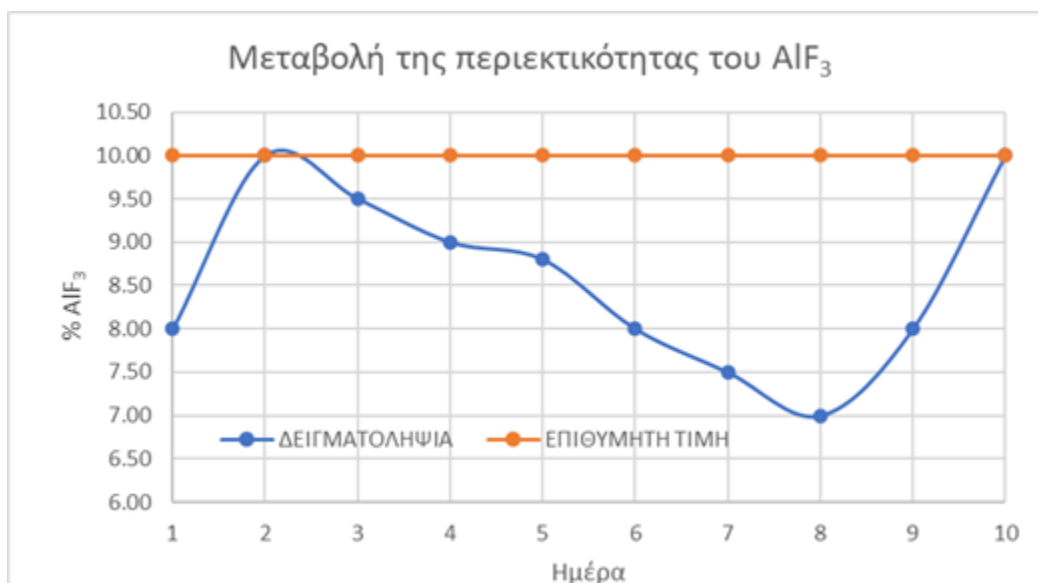
- Εάν  $\Delta R > \Delta R_{\max}$ : η λειτουργία του κελιού χαρακτηρίζεται ως "**κρύα**", οπότε επιβάλλεται μια προσωρινή αύξηση της πολικής απόστασης, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης του κελιού και, επομένως, τη μεγαλύτερη παραγωγή θερμότητας με συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας του.
- Εάν  $\Delta R < \Delta R_{\min}$ : η λειτουργία του κελιού χαρακτηρίζεται ως "**ζεστή**", οπότε επιβάλλεται μια προσωρινή μείωση της πολικής απόστασης, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης

του κελιού και, επομένως, την ελάττωση της παραγωγής θερμότητας, με συνέπεια τη μείωση της θερμοκρασίας του.

- Εάν  $\Delta R_{\max} < \Delta R < \Delta R_{\min}$ : η λειτουργία του κελιού χαρακτηρίζεται ως "**κανονική**", οπότε δε γίνεται καμία διορθωτική επέμβαση στο κελί.

Με την προσωρινή μεταβολή της πολικής απόστασης επιτυγχάνεται η βραχυπρόθεσμη ρύθμιση της θερμικής ισορροπίας του κελιού. Αυτό όμως δεν εξασφαλίζει την μακροπρόθεσμα ομαλή λειτουργία του σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Για να επιτευχθεί μακροπρόθεσμα η διατήρηση της καλής θερμικής κατάστασης του κελιού είναι απαραίτητο να προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα  $AlF_3$  στο λουτρό. Αυτό προϋποθέτει όμως ότι πρέπει να είναι γνωστή η ακριβής περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$ , πράγμα το οποίο μπορεί να γίνει μόνο με την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό του  $AlF_3$  στο λουτρό.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η δυνατότητα ρύθμισης της ποσότητας του  $AlF_3$  που πρέπει να προστεθεί σε ένα βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$  με βάση μόνο τη μέτρηση της αντίστασης του λουτρού σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **Εικόνα 8.1**.



**Εικόνα 8.1** Μεταβολή της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  με βάση την τιμή της μεταβολής της αντίστασης σε σχέση με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 8.1**, παρατηρείται ότι η ρύθμιση της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  με βάση τον υπολογισμό της προστιθέμενης ποσότητας του από τη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του σύμφωνα με την προτεινόμενη μεθοδολογία παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από την περιεκτικότητα του  $AlF_3$  στο λουτρό, όπως αυτή υπολογίζεται από τις χημικές αναλύσεις.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στον υπολογισμό της ποσότητας του  $AlF_3$  που προστίθεται, δεν λαμβάνεται υπόψη η πραγματική περιεκτικότητα που έχει τη στιγμή διεξαγωγής της μέτρησης. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της προσθήκης στο λουτρό της υπολογιζόμενης ποσότητας  $AlF_3$  με βάση τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του στο λουτρό με δειγματοληψία και χημική ανάλυση, είναι πολύ

μεγάλος με αποτέλεσμα να έχει μεταβληθεί σημαντικά η συγκέντρωση του από τη στιγμή της μέτρησης μέχρι τη στιγμή της προσθήκης.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθείται στη βιομηχανία, την πρώτη ημέρα γίνεται το πρωί η δειγματοληψία, ακολουθεί η χημική ανάλυση και τέλος γίνεται η διορθωτική προσθήκη (εάν είναι απαραίτητη). Από τη δεδομένη χρονική στιγμή και μετά, το κελί ελέγχεται ξανά την ίδια ημέρα της επόμενης εβδομάδας, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη διακύμανση των τιμών.

### 8.2.2.1 Συμπεράσματα

- Η μέθοδος μεταβολής της αντίστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βραχυχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης του λουτρού, αλλά δεν λαμβάνει υπόψη την πραγματική περιεκτικότητα του  $AlF_3$  στο λουτρό όπως αυτή προσδιορίζεται από τις χημικές αναλύσεις.
- Μπορεί να εφαρμοστεί πολλές φορές ανεξάρτητα σε καθένα κελί κατά τη διάρκεια ενός 24-ωρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα που προσδιορίζονται από την ίδια τη λειτουργία του κελιού.
- Μακροχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης του κελιού επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$  στη βέλτιστη κάθε φορά περιεκτικότητα, που αντιστοιχεί στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κάθε λεκάνης ηλεκτρόλυσης.
- Η δυνατότητα προσδιορισμού της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  στο λουτρό σε πραγματικό χρόνο θα δώσει τη δυνατότητα καλύτερου ελέγχου λειτουργίας στα επιθυμητά επίπεδα περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$ .

## 8.3 Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Σκοπός της δεύτερης πειραματικής σειράς ήταν ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της συσχέτισης της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης με τη θερμοκρασία του. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και μετρήσεις σε 69 διαφορετικά κελιά ηλεκτρόλυσης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Α.

### 8.3.1 Ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων

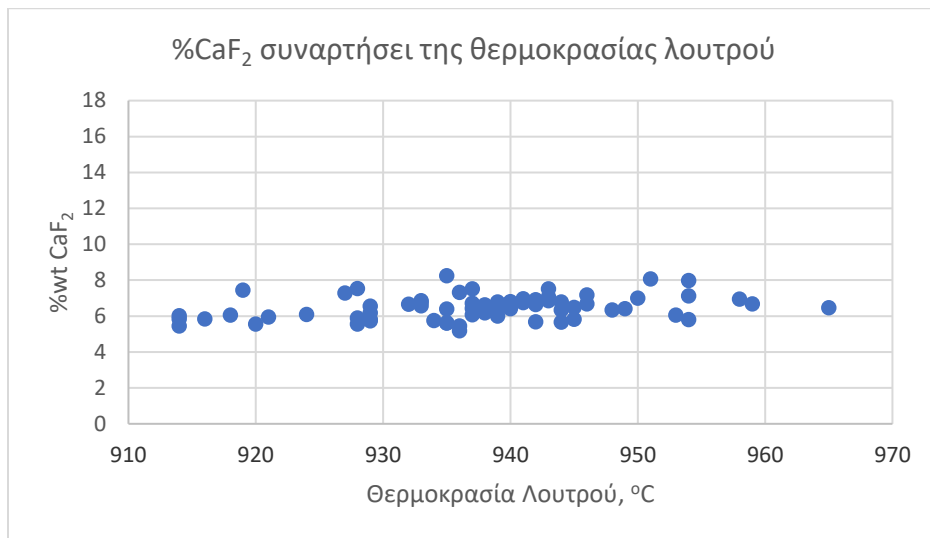
Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων που ελήφθησαν από την παρακολούθηση των κελιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

**Πίνακας 8.1** Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων που ελήφθησαν από την παρακολούθηση των κελιών

Παράμετρος	$T_{bath}$ , °C	wt% $Al_2O_3$	wt% $AlF_3$	wt% $CaF_2$	wt% $LiF$
Μέση τιμή	938	4.240	10.452	6.477	1.501
Τυπική απόκλιση	11	1.136	2.465	0.663	0.232
Ελάχιστη τιμή	914	1.510	3.700	5.170	1.100
Μέγιστη τιμή	965	6.010	16.000	8.240	1.976

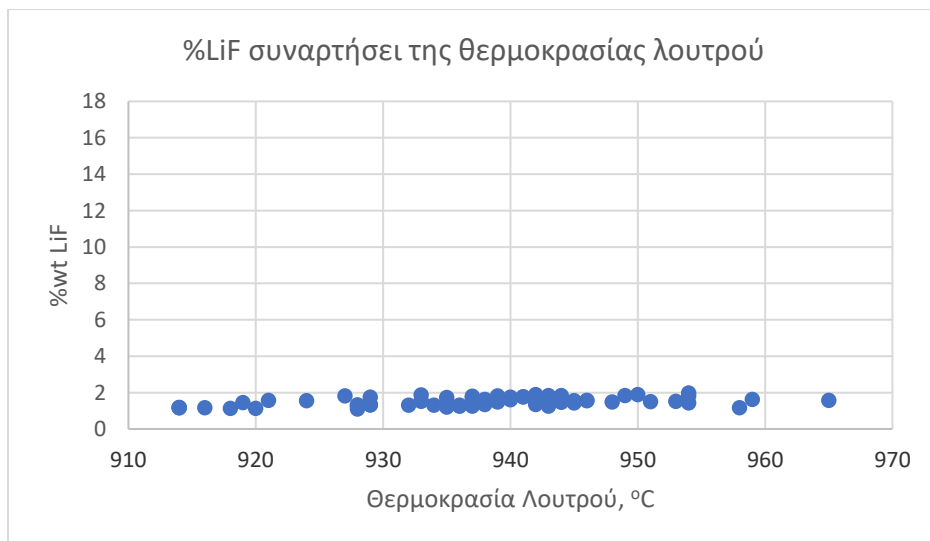
Στην **Εικόνα 8.2** παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας σε  $CaF_2$  του λουτρού των κελιών σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα της αλουμίνας στο λουτρό

των κελιών ηλεκτρόλυσης έχει μέση τιμή 4.24%, με μια σχετική διακύμανση από κελί σε κελί, αλλά η τυπική απόκλιση της είναι μικρή της τάξης του  $\pm 1.14\%$ .



**Εικόνα 8.2** Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε αλουμίνα σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού

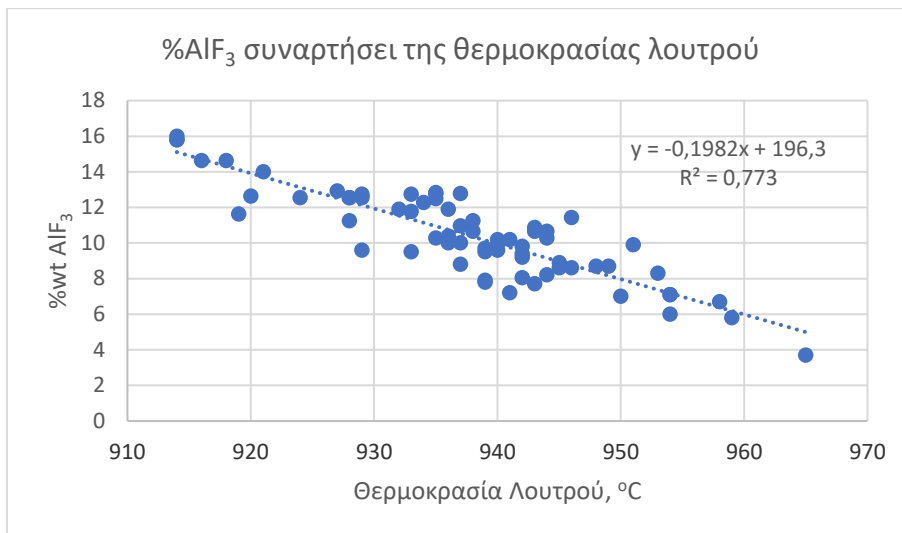
Στην **Εικόνα 8.3** παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας σε LiF του λουτρού των κελιών σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του LiF στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης έχει μια μέση τιμή 1.98% με μια μικρή τυπική απόκλιση της τάξης του  $\pm 0.23\%$ .



**Εικόνα 8.3** Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε LiF σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού

Στην **Εικόνα 8.4** παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας σε AlF<sub>3</sub> του λουτρού των κελιών σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του AlF<sub>3</sub> στο λουτρό των

κελιών ηλεκτρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ του 3.7%, που είναι η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε, και του 16%, που είναι η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε. Η μεγάλη απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης τιμής της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  στο λουτρό των κελιών οφείλεται στην αποτελεσματικότητα της ρύθμισης της προσθήκης του σε κάθε ένα από αυτά.



**Εικόνα 8.4** Περιεκτικότητα των λουτρών των κελιών σε  $AlF_3$  σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού

Τα αποτελέσματα (**Εικόνα 8.4**) δείχνουν ότι η περιεκτικότητα του  $AlF_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης συσχετίζεται με τη θερμοκρασία του λουτρού. Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής εξίσωσης προσαρμογής του  $AlF_3$  με τη θερμοκρασία του λουτρού είναι  $R^2 = 0.773$  και η συσχέτιση δίνεται από την εξίσωση:

$$\%AlF_3 = -0.1982 T_C + 196.3 \quad 8.2$$

### 8.3.1.1 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  και  $KF$ , πρακτικά παραμένει σταθερή εντός του λουτρού με πολύ μικρή διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή.
- Η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $Al_2O_3$ , μολονότι αναμενόταν να είναι και αυτή πρακτικά σταθερή, παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή, πιθανόν λόγω επιμόλυνσης από σκόνη αλουμίνας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και της πτώσης αλουμίνας εντός του λουτρού, λόγω της διάτρησης της κρούστας αλουμίνας που το περιβάλλει κατά τη διάρκεια της σημειακής τροφοδοσίας.
- Λόγω της διαφορετικής θερμικής κατάστασης κάθε κελιού καταγράφηκε μια διακύμανση στη θερμοκρασία μεταξύ 914 – 965°C, στο ύψος του λουτρού από 12-25 cm και στο ύψος του μετάλλου από 17-22 cm.
- Η περιεκτικότητα του λουτρού σε  $AlF_3$  κυμάνθηκε μεταξύ 3.75 – 16%, πράγμα το οποίο οφείλεται στην αποτελεσματικότητα της ρύθμισης της περιεκτικότητας του στο λουτρό.



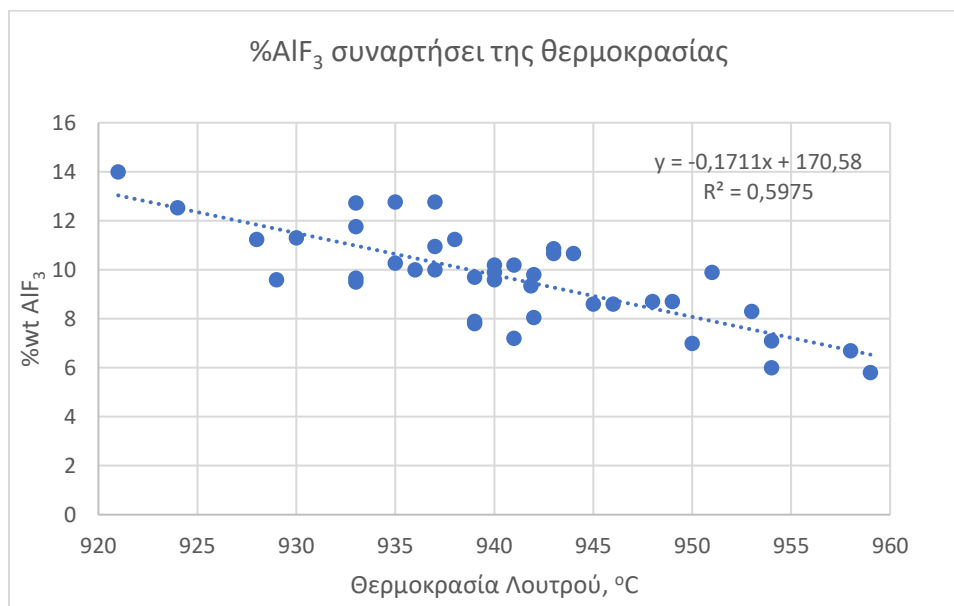
- Η περιεκτικότητα του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση με τη θερμοκρασία του λουτρού. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα ερευνητικά αποτελέσματα άλλων ερευνητών αλλά και από τα αποτελέσματα που έγιναν στις επόμενες σειρές πειραμάτων.

#### 8.4 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Κύριος σκοπός της τρίτης σειράς πειραμάτων ήταν η εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου προσδιορισμού της ειδικής αντίστασης του λουτρού με βάση τη συγκεκριμένη μετατόπιση της απόστασης των ανόδων από την κάθοδο και τη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού με βάση τις τιμές της τάσης και της έντασης του ρεύματος, για τις οποίες υπάρχει συνεχής καταγραφή.

Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού έγινε συνεχής παρακολούθηση ενός κελιού για διάστημα 2 μηνών και ελήφθησαν αντίστοιχα δείγματα από το λουτρό, στα οποία προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα τους σε  $\text{AlF}_3$  και καταγράφηκε η θερμοκρασία του λουτρού τη στιγμή της δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2** του παραρτήματος Α.

Στην **Εικόνα 8.5** παρουσιάζεται η συσχέτιση του  $\text{AlF}_3$  με τη θερμοκρασία του λουτρού του κελιού. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό του κελιού κυμαίνεται μεταξύ του 5.8%, που είναι η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε, και του 14%, που είναι η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε. Η μεγάλη απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης τιμής της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό των κελιών οφείλεται στην αποτελεσματικότητα της ρύθμισης της προσθήκης του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό.



**Εικόνα 8.5** Περιεκτικότητα του λουτρού του κελιού σε  $\text{AlF}_3$  σε σχέση με τη θερμοκρασία του

Τα αποτελέσματα αυτά (**Εικόνα 8.5**) δείχνουν ότι η περιεκτικότητα του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης συσχετίζεται με τη θερμοκρασία του λουτρού. Ο συντελεστής συσχέτισης της γραμμικής εξίσωσης προσαρμογής του  $\text{AlF}_3$  με τη θερμοκρασία του λουτρού είναι  $R^2 = 0.59$  και η συσχέτιση δίνεται από την εξίσωση:

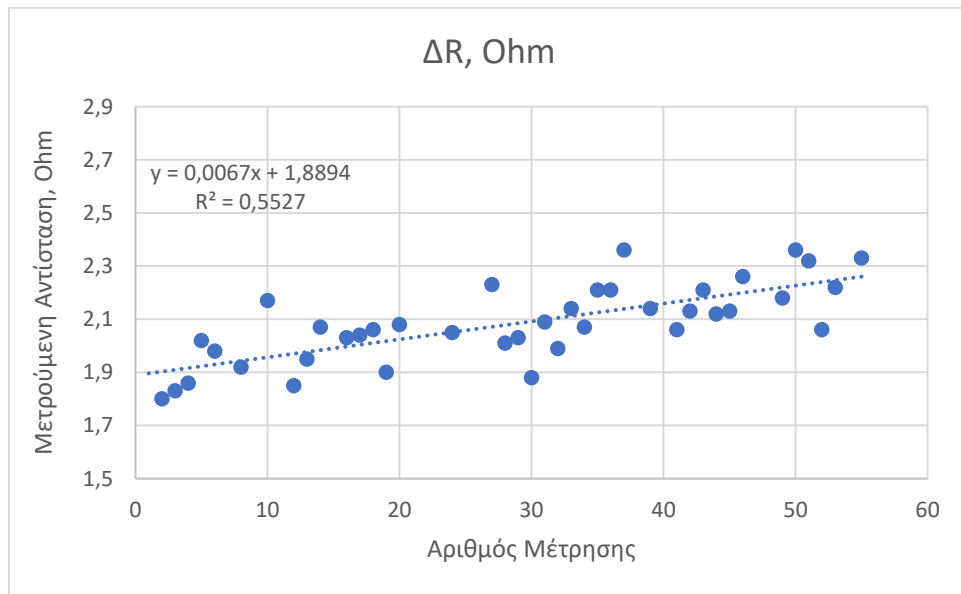
$$\%AlF_3 = -0.1718 T_C + 170.58 \quad 8.3$$

Στην **Εικόνα 8.6** και **Εικόνα 8.7** παρουσιάζεται η μεταβολή της μετρούμενης αντίστασης του λουτρού και της ειδικής αντίστασης, αντίστοιχα, όπως αυτή υπολογίζεται από την εξίσωση:

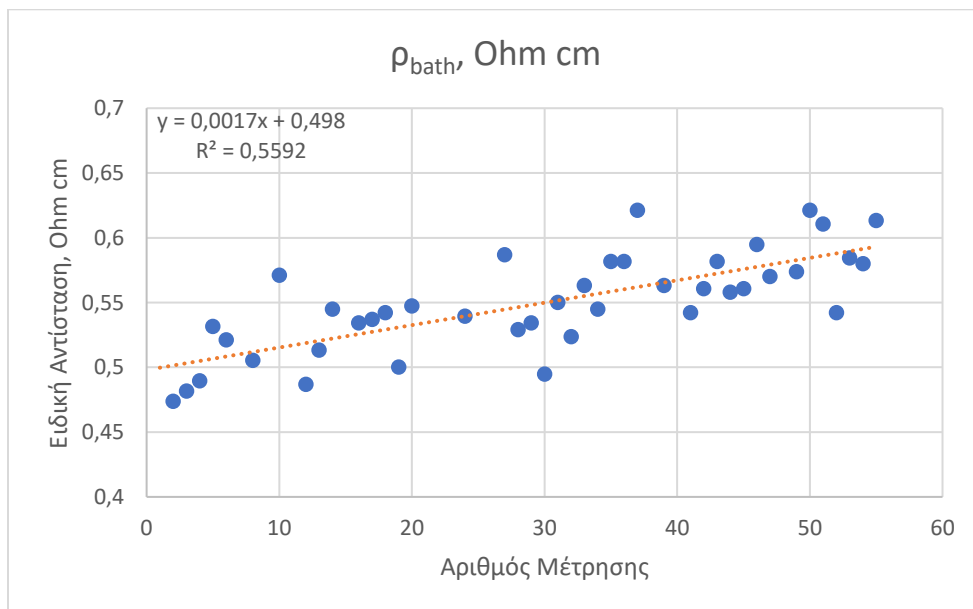
$$\Delta R_1^2 = R_2 - R_1 = \rho \frac{l_2 - l_1}{S} = \rho \frac{\Delta l}{S} \quad 8.4$$

με δεδομένο ότι:

$$\frac{\Delta l}{S} = 3.8$$



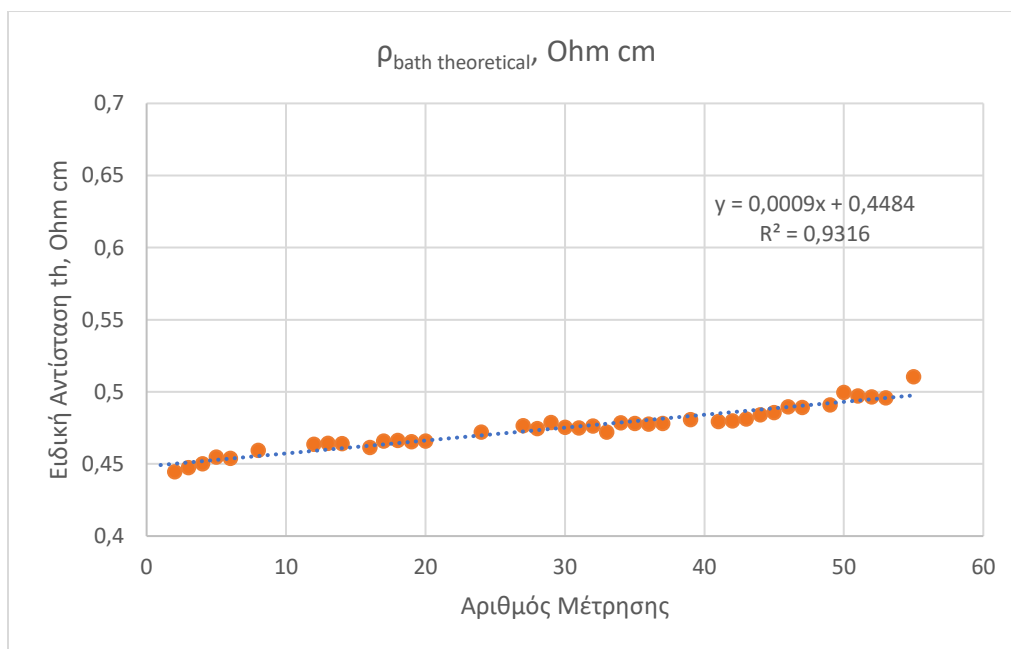
**Εικόνα 8.6** Μεταβολή της μετρούμενης αντίστασης ΔR του λουτρού



**Εικόνα 8.7** Μεταβολή της μετρούμενης ειδικής αντίστασης  $\rho$  του λουτρού

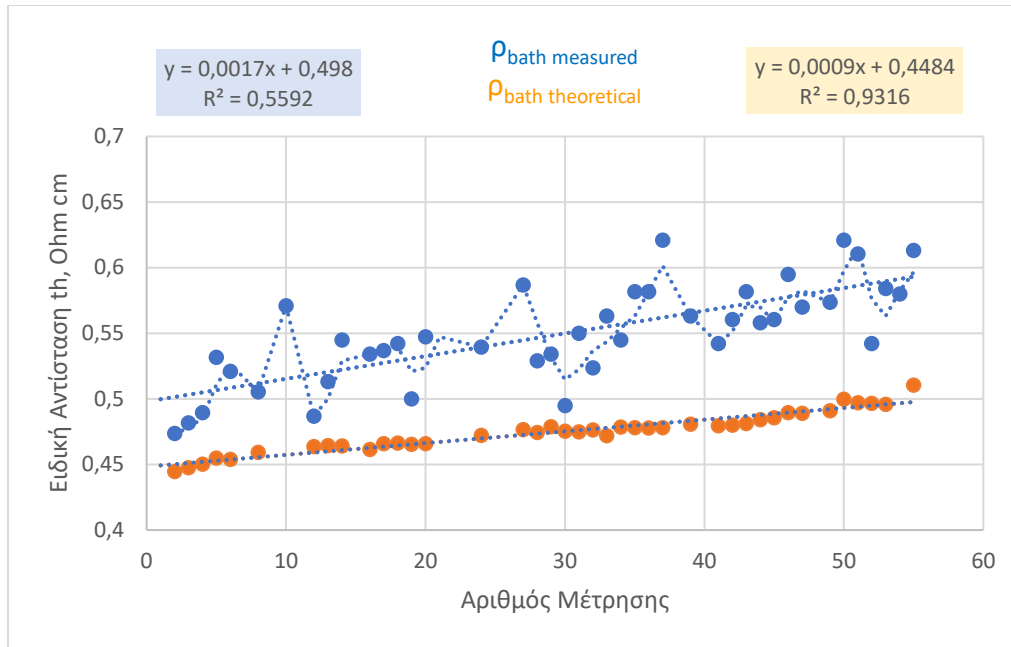
Ακολούθως, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Hives J. (1994) για να υπολογιστεί η ειδική αντίσταση του λουτρού για τις δεδομένες τιμές της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$ , όπως αυτές προσδιορίστηκαν με δειγματοληψία και χημική ανάλυση. Για τους υπολογισμούς, οι τιμές των συγκεντρώσεων της  $Al_2O_3$ , του  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  και  $KF$ , που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούν στις μέσες περιεκτικότητες του λουτρού, όπως αυτές προσδιορίστηκαν στην πρώτη σειρά των πειραματικών μετρήσεων.

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές η μεταβολή της θεωρητικά υπολογιζόμενης ειδικής αντίστασης του λουτρού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.8**.



**Εικόνα 8.8** Μεταβολή της θεωρητικής ειδικής αντίστασης  $\rho$  του λουτρού

Η απεικόνιση της μεταβολής της μετρούμενης και της θεωρητικά υπολογιζόμενης ειδικής αντίστασης του λουτρού σε ένα ενιαίο διάγραμμα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.9**. Παρόλο το χαμηλό γραμμικό συντελεστή συσχέτισης που έχει η μεταβολή της μετρούμενης ειδικής αντίστασης συναρτήσει της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $AlF_3$ , είναι εμφανές ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της μετρούμενης και της θεωρητικής αντίστασης του λουτρού. Οι δύο ευθείες της γραμμικής συσχέτισης είναι σχεδόν παράλληλες, πράγμα που δείχνει ότι η μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί υπολογίζει σε πραγματικές συνθήκες σχεδόν ακέραια πολλαπλάσιες τιμές για την ειδική αντίσταση του λουτρού, υποδεικνύοντας ότι οι δύο τιμές σαφώς συνδέονται ποσοτικά μεταξύ τους.



**Εικόνα 8.9** Μεταβολή της μετρούμενης και της θεωρητικής ειδικής αντίστασης  $\rho$  του λουτρού

Για να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός του  $AlF_3$  στο λουτρό χωρίς απευθείας μέτρηση της θερμοκρασίας του λουτρού πρέπει να αντικατασταθεί η θερμοκρασία στην εξίσωση υπολογισμού της ειδικής αντίστασης του λουτρού από την εξίσωση με την οποία υπολογίζεται συναρτήσε της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού. Η θεωρητική εξίσωση υπολογισμού της ειδικής αντίστασης είναι η ακόλουθη:

$$\ln \kappa_{bath} = A_{cond 1} + A_{cond 2} + A_{cond 3} \quad 8.5$$

όπου:

$$A_{cond 1} = 1.977 - 0.0131 C_{xsAlF_3 bath} - 0.0060 C_{CaF_2 bath} - 0.020 C_{Al_2O_3 bath}$$

$$A_{cond 2} = 0.0121 C_{LiF bath} - 0.0106 C_{MgF_2 bath} - 0.0019 C_{KF bath}$$

$$A_{cond 3} = -\frac{1204.3}{T_K}$$

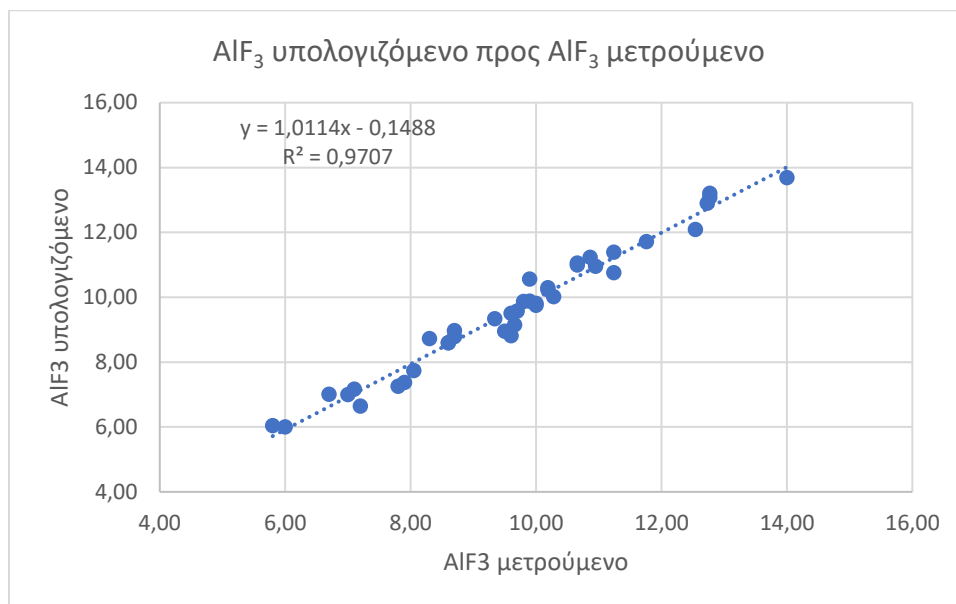
Αντικαθιστώντας τη θερμοκρασία με την εξίσωση συσχέτισης, όπως προέκυψε από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων:

$$T_C = -3.4369 C_{xsAlF_3} + 973.96 \quad 8.6$$

προκύπτει ότι:

$$A_{cond 3} = -\frac{1204.3}{-3.4369 C_{xsAlF_3} + 973.96 + 273} = -\frac{1204.3}{-3.4369 C_{xsAlF_3} + 1246,6}$$

Η επίλυση της εξίσωσης που προκύπτει ως προς την περιεκτικότητα του  $\text{AlF}_3$  δίνει την υπολογιζόμενη από το μοντέλο τιμή της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό. Οι τιμές του  $\text{AlF}_3$  που έχουν υπολογιστεί στη συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 του παραρτήματος Α. Η ακρίβεια υπολογισμού της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό ελέγχεται με τη γραφική απεικόνιση που συσχετίζει την πραγματική με την υπολογιζόμενη τιμή του  $\text{AlF}_3$ , όπως αυτή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.10**. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει πάρα πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της υπολογιζόμενης και της πραγματικής τιμής της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό του κελιού ηλεκτρόλυσης. Η γραμμική προσαρμογή στα αποτελέσματα έχει συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0.97$  και η κλίση της ευθείας είναι σχεδόν 1.



**Εικόνα 8.10** Συσχέτιση της υπολογιζόμενης και της πραγματικής τιμής της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό

#### 8.4.1.1 Συμπεράσματα

Με βάση αυτά που παρουσιάστηκαν παραπάνω εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η τιμή της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό του κελιού ηλεκτρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια εφαρμόζοντας τη μέθοδο της μεταβολής της πολικής απόστασης των ανόδων του κελιού.
- Απαραίτητη προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου, είναι ο προηγούμενος προσδιορισμός της εξίσωσης που συσχετίζει τη θερμοκρασία του λουτρού με την περιεκτικότητα του σε φθοριούχο αλουμίνιο.
- Η εξίσωση αυτή είναι χαρακτηριστική της κάθε λεκάνης ηλεκτρόλυσης και έχει σχέση με τα λειτουργικά της χαρακτηριστικά και την ηλικία της.
- Η εφαρμογή της μεθόδου στηρίζεται στην υπόθεση ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , του  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$  και  $\text{KF}$ , παραμένουν πρακτικά σταθερές σε μία λεκάνη ηλεκτρόλυσης. Όσον αφορά τη συγκέντρωση της αλουμίνιας, λόγω της σημειακής τροφοδοσίας της λεκάνης που εφαρμόζεται, και αυτή παραμένει πρακτικά σταθερή εντός του λουτρού.

---

## 8.5 Τελικά συμπεράσματα

Με βάση αυτά που αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται είναι τα ακόλουθα:

- Η μέθοδος μεταβολής της αντίστασης είναι γρήγορη και εύκαμπτη. Μπορεί να εφαρμοστεί πολλές φορές ανεξάρτητα σε καθένα κελί κατά τη διάρκεια ενός 24-ωρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα, που προσδιορίζονται ανάλογα με τις ανάγκες και τη λειτουργία του κάθε κελιού.
- Η μέθοδος μεταβολής της αντίστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βραχυχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης του λουτρού και σε περιορισμένο βαθμό για τον έλεγχο της περιεκτικότητας του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε  $\text{AlF}_3$ .
- Υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ των προβλεπόμενων τιμών της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό όταν η ρύθμιση γίνεται αποκλειστικά με βάση τη μέθοδο μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης του λουτρού και της περιεκτικότητας, όπως αυτή προσδιορίζεται από τις χημικές αναλύσεις.
- Μακροχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης του κελιού επιτυγχάνεται με την επιθυμητή ρύθμιση της περιεκτικότητας του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$ .
- Η περιεκτικότητα του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει πολύ καλή συσχέτιση με τη θερμοκρασία του λουτρού και μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια σε βιομηχανικά κελιά με τη μέτρηση της θερμοκρασίας του λουτρού.
- Η συνεχής μέτρηση της θερμοκρασίας στα κελιά ηλεκτρόλυσης δεν είναι δυνατή και η μέτρηση της σε καθημερινή βάση είναι αντιοικονομική, λόγω του μεγάλου αριθμού των κελιών και του κόστους των αναλύσεων και των απαιτούμενων ανθρωποωρών.
- Η τιμή της περιεκτικότητας του  $\text{AlF}_3$  στο λουτρό του κελιού ηλεκτρόλυσης σε πραγματικό χρόνο μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια με τη μεθοδολογία που προτείνεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή.
- Απαραίτητη προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου είναι ο προηγούμενος προσδιορισμός της εξίσωσης που συσχετίζει τη θερμοκρασία του λουτρού με την περιεκτικότητα του σε φθοριούχο αλουμίνιο.

---

# Κεφάλαιο 9

## 9 Συμπεράσματα

Τελικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης φθοριούχου αλουμινίου στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού ηλεκτρόλυσης αλουμινίου και η ανάπτυξη μιας μεθόδου άμεσου προσδιορισμού της περιεκτικότητας του στο λουτρό ηλεκτρόλυσης.

Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού, έγινε μια εκτεταμένη επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας που αφορά: (i) τις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού ηλεκτρόλυσης της αλουμίνιας και των παραγόντων που τις επηρεάζουν, (ii) την ανάπτυξη κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων πρόβλεψης αυτών των ιδιοτήτων και αντίστοιχων υπολογιστικών προγραμμάτων εκτίμησης του μεγέθους τους, (iii) την ανάπτυξη μαθηματικών και υπολογιστικών μοντέλων για την πραγματοποίηση ισοζυγίων μάζας και ενέργειας και την εκτίμηση της κατανομής του δυναμικού εντός του κελιού ηλεκτρόλυσης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια εκτεταμένη σειρά πειραμάτων στα βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης του εργοστασίου Αλουμίνιο της Ελλάδος της Μυτιληναίας, ΑτΕ, στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας, η οποία οδήγησε στην ανάπτυξη ενός μοντέλου εκτίμησης σε πραγματικό χρόνο της περιεκτικότητας σε φθοριούχο αλουμίνιο του λουτρού ηλεκτρόλυσης.

Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία είναι τα ακόλουθα:

Με βάση τις υπάρχουσες πληροφορίες στη διεθνή βιβλιογραφία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο, το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη, όπως η περιεκτικότητα κορεσμού του κρυσταλλικού λουτρού σε αλουμίνια, η ενεργότητα της αλουμίνιας και του φθοριούχου αλουμινίου στο κρυσταλλικό λουτρό, η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η τάση ατμών, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμοκρασία Liquidus του λουτρού. Επίσης, το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της μέγιστης διαλυτότητας του αλουμινίου στο λουτρό, της πυκνότητας και του ιξώδους του. Οι παράμετροι αυτές υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης του λουτρού σε  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $KF$  και  $LiF$  και της περίσσειας του λουτρού σε  $AlF_3$ . Οι μαθηματικές εξισώσεις, συνδυασμένες με το αντίστοιχο υπολογιστικό πρόγραμμα, επιτρέπουν την εκτίμηση του μεγέθους των φυσικοχημικών παραμέτρων του λουτρού με μεγάλη ακρίβεια και τη μελέτη της επίδρασης που έχει η προσθήκη του φθοριούχου αλουμινίου στις ιδιότητες αυτές.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου πρόβλεψης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του λουτρού ηλεκτρόλυσης είναι ότι, οι σημαντικότερες ευνοϊκές επιδράσεις που έχει η προσθήκη του φθοριούχου αλουμινίου στο λουτρό αφορούν τη μείωση της θερμοκρασίας liquidus του λουτρού και την αύξηση της πυκνότητας του. Σημαντικότερες δυσμενείς επιδράσεις είναι η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του λουτρού και η αύξηση της τάσης ατμών.

Ακολούθως, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο για να μελετηθεί το ισοζύγιο μάζας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης των διαφόρων συστατικών και κυρίως του  $AlF_3$ , που εισέρχονται στο κελί και επίσης του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν σε αυτό.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου του ισοζυγίου μάζας, είναι τα ακόλουθα:

- Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε, λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο σχεδόν των παραμέτρων που επηρεάζουν το ισοζύγιο μάζας σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης, αποτελεί ένα ευέλικτο

---

και εύχρηστο εργαλείο υπολογισμού των ποσοτήτων των καταναλισκόμενων και των παραγόμενων συστατικών που υπεισέρχονται στη λειτουργία του κελιού ηλεκτρόλυσης.

- Το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα μελέτης της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η ένταση και η απόδοση του ρεύματος, η σύσταση της τροφοδοσίας και η σύσταση του λουτρού, στην κατανάλωση  $\text{AlF}_3$  και στην εκπομπή διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου.
- Η κατανάλωση και, συνακόλουθα, η ποσότητα του  $\text{AlF}_3$  που πρέπει να προστεθεί στο κελί για να διασφαλιστεί η λειτουργία του με την επιθυμητή περίσσεια του λουτρού σε  $\text{AlF}_3$  υπολογίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια σε σύγκριση με αποτελέσματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών και δεδομένων της βιομηχανίας.
- Το μαθηματικό μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού και επιμερισμού της ποσότητας των φθοριόντων που παράγονται από τους διάφορους μηχανισμούς που συντελούν στην παραγωγή τους, όπως οι αντιδράσεις υδρόλυσης με το νερό που περιέχεται στην αλουμίνα και στον αέρα, η αντίδραση αναγωγής του  $\text{AlF}_3$  με το υδρογόνο των ανόδων, η εξάτμιση του κρυσταλλικού και ο συμπαρασυρμός σταγονιδίων ή στερεών σωματιδίων του ηλεκτρολύτη με το ρεύμα του εισερχόμενου αέρα.
- Επίσης το μοντέλο υπολογίζει την ποσότητα και τη σύσταση του διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα και των άλλων αέριων ρύπων στα απαέρια της εγκατάστασης ηλεκτρόλυσης.

Σε συνδυασμό με τις εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας, αναπτύχθηκε και ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο του ισοζυγίου ενέργειας του κελιού ηλεκτρόλυσης, το οποίο επιτρέπει τον αναλυτικό προσδιορισμό της κατανάλωσης/παραγωγής ενέργειας των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο λουτρό και της ενέργειας που καταναλώνεται για τη θέρμανση των υλικών που τροφοδοτούνται στο κελί, όπως το  $\text{AlF}_3$ , οι άνοδοι άνθρακα, ο αέρας, κ.λπ. Επίσης το μοντέλο δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του ποσού της ενέργειας που χάνεται με τη μορφή θερμικών απωλειών στο κελί.

Στα πλαίσια της μαθηματικής και υπολογιστικής μοντελοποίησης της λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό και υπολογιστικό μοντέλο, με το οποίο υπολογίζονται οι επί μέρους τάσεις που αναπτύσσονται σε ένα κελί ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, η συνολική τάση λειτουργίας του, η συνολική αντίσταση και οι επί μέρους αντιστάσεις, καθώς και η συνολική κατανάλωση ενέργειας του κελιού, συναρτήσει θεμελιωδών παραμέτρων λειτουργίας του, σύμφωνα με τη γενική εξίσωση:

$$U_{cell} = E_{cell} + \eta_{ac} + \eta_{aa} + \eta_{ca} + U_{bubble} + U_{Rbath} + U_{ext}$$

όπου:  $E_{cell}$  είναι το αντιστρεπτό δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού,  $\eta_{ac}$  η υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο του λουτρού,  $\eta_{aa}$  η υπέρταση της χημικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης στην επιφάνεια της ανόδου,  $\eta_{ca}$  η υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο του λουτρού,  $U_{bubble}$  η πτώση τάσης λόγω σχηματισμού φυσαλίδων στον πυθμένα της ανόδου,  $U_{Rbath}$  η ωμική πτώση τάσης εντός του ηλεκτρολύτη, και  $U_{ext}$  η συνολική ωμική πτώση τάσης στην κάθοδο και στην άνοδο του κελιού, και η πτώση τάσης στα αλλά σημεία της συνδεσμολογίας του κελιού.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας καταναλώνεται για την πραγματοποίηση της κύριας αντίδρασης ηλεκτρόλυσης (30%), στην πτώση τάσης του λουτρού (31%) και στις εξωτερικές πτώσεις τάσης (21%). Ακολουθούν σε μέγεθος, η υπέρταση ανόδου (12%) και η πτώση τάση φυσαλίδων (5%).



---

Στο πειραματικό μέρος έγινε η συλλογή των απαραίτητων δεδομένων για την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας άμεσου προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού ηλεκτρόλυσης. Για το σκοπό αυτό έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων σε πραγματικές συνθήκες σε βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης του εργοστασίου της Αλουμίνιο της Ελλάδος της Μυτιλιναίος, ΑτΕ, στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας.

Πρώτη σειρά πειραμάτων: Βασικός σκοπός της πρώτης σειράς πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της μεθόδου μεταβολής της αντίστασης του λουτρού για την άμεση βραχυχρόνια ρύθμιση της θερμικής κατάστασης των κελιών ηλεκτρόλυσης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι (i) η μέθοδος πρέπει να εφαρμόζεται τρεις φορές διαδοχικά για να υπάρξει ακριβέστερη εκτίμηση της μεταβολής του μήκους της πολικής απόστασης, (ii) η θερμική ισορροπία της λεκάνης μπορεί να επιτευχθεί βραχυχρόνια με μεταβολή της πολικής απόστασης, και (iii) υπάρχει σημαντική απόκλιση της πραγματικής περιεκτικότητας σε  $AlF_3$  του λουτρού σε σχέση με την επιθυμητή του τιμή, λόγω της χρονοκαθυστερήσης που υπάρχει μεταξύ του χρόνου μέτρησης της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  και του χρόνου εφαρμογής της διορθωτικής επέμβασης.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Σκοπός της δεύτερης πειραματικής σειράς ήταν ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της συσχέτισης της περιεκτικότητας του λουτρού ηλεκτρόλυσης με τη θερμοκρασία του. Τα βασικά συμπεράσματα που εξάγονται από τη δεύτερη σειρά πειραμάτων είναι: (i) η περιεκτικότητα των λουτρών σε  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  και  $KF$  πρακτικά παραμένει σταθερή με πολύ μικρή διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή, (ii) η περιεκτικότητα των λουτρών σε  $Al_2O_3$  παρουσιάζει μια σχετική διακύμανση γύρω από τη μέση τιμή πιθανόν λόγω επιμόλυνσης από σκόνη αλουμίνιας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας ή και της πτώσης αλουμίνιας εντός του λουτρού λόγω της διάτρησης της κρούστας αλουμίνιας που το περιβάλλει κατά τη διάρκεια της σημειακής τροφοδοσίας, (iii) η περιεκτικότητα σε  $AlF_3$  στο λουτρό των κελιών ηλεκτρόλυσης παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμική συσχέτιση με τη θερμοκρασία του λουτρού.

Τρίτη σειρά πειραμάτων: Ο κύριος σκοπός της τρίτης πειραματικής σειράς ήταν, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, να αναπτυχθεί μια μεθοδολογία που θα στηρίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης του λουτρού και από αυτή θα μπορεί να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του σε  $AlF_3$  σε πραγματικό χρόνο χωρίς να προϋποθέτει τη μέτρηση της θερμοκρασίας ή τη χημική ανάλυση δείγματος.

Τα βασικά συμπεράσματα που εξάγονται από αυτήν την πειραματική σειρά είναι ότι (i) η τιμή της περιεκτικότητας του  $AlF_3$  στο λουτρό του κελιού ηλεκτρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια εφαρμόζοντας τη μέθοδο της μεταβολής της πολικής απόστασης των ανόδων του κελιού, (ii) απαραίτητη προϋπόθεση εφαρμογής της μεθόδου, είναι ο προηγούμενος προσδιορισμός της εξίσωσης που συσχετίζει τη θερμοκρασία του λουτρού με την περιεκτικότητα του σε φθοριούχο αλουμίνιο, (iii) η εξίσωση αυτή είναι χαρακτηριστική της κάθε λεκάνης ηλεκτρόλυσης και έχει σχέση με τα λειτουργικά της χαρακτηριστικά και την ηλικία της, και (iv) η εφαρμογή της μεθόδου στηρίζεται στην υπόθεση ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων  $Al_2O_3$ , του  $CaF_2$ ,  $LiF$ ,  $MgF_2$  και  $KF$ , παραμένουν πρακτικά σταθερές σε μία λεκάνη ηλεκτρόλυσης. Όσον αφορά τη συγκέντρωση της αλουμίνιας, λόγω της σημειακής τροφοδοσίας της λεκάνης που εφαρμόζεται, και αυτή εκτιμάται ότι παραμένει πρακτικά σταθερή εντός του λουτρού.

---

# Βιβλιογραφία

Antille J., von Kaenel R., Bugnion L. (2016). "Hall-Héroult Cell Simulator: A Tool for the Operation and Process Control", *Light Metals*, Williams E. (ed).

Arndt, K., and Kalass, W. (1924). *Z. Electrochem.* 30, p. 12.

Baimakov Y.v. and Vetyukov M.M. (1966). "Elektroliz. Rasplavlennykh solei", *Metallurgiya*, Moscow.

Beck T. (2008). Electrochemistry Encyclopedia <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-a01-al-prod.htm>

Beck T.R. (1982). "New Directions in the Aluminum Industry", *Electrochemistry in Industry - New Directions*, (eds) Landau U., Yeager E. and Kortans D. (Plenum Press), pp. 331-350

Belyaev A. I. (1961). "Elektrolit. Alyuminiyevykh vann", *Metalurgizdat*, Moscow.

Bersimenko O.P. et al. (1988). "Results of Plant Tests with High Cryolite Ratio and additives for Aluminium Production", *Tsvetnye Metally*, 29 (4), pp. 50-51.

Bloom H. and Burrows B. W. (1963). *Forst Australian Conf. Electrochem.* Sydney, Pergamon Press, p. 882.

Bratland D., Ferro C.M., Østvold T. (1983). "The Surface Tension of Molten Mixtures Containing Cryolite. The Binary Systems Cryolite - Alumina and Cryolite - Calcium Fluoride", *Acta Chem. Scand. A* 37, pp. 487-491.

Brockner, W. et al. (1979). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, p. 12.

Bullard G.L., Przybycien D.D. (1986). "DTA Determination of Bath Liquidus Temperatures: Effect of LiF", *Light Metals*, pp. 437-443.

Burkin A.R. (editor), (1987). "Production of Aluminum and Alumina", *Critical Reports on Applied Chemistry*, Volume 20, John Wiley & Sons.

Caglioti and Giacomello (1938). *Naturwissenschaften*, 26, p. 317.

Choudhary G. (1973). "Electrical Conductivity for Aluminum Cell Electrolyte between 950°C - 1025°C by Regression Equation", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.120, No.3, pp. 381-383.

Chrenková M., Danek V., Silný A., Utigard T. (1996). "Density, Electrical Conductivity and Viscosity of Low Melting Baths for Aluminium Electrolysis", *Light Metals*, pp. 227-232.

Coursol P., Dufour G., Côté J. et al. (2012). "Application of Thermodynamic Models for Better Understanding and Optimizing the Hall-Héroult Process", *JOM*, 64, pp. 1326-1333.

Desclaux P. (1987). "AlF<sub>3</sub> Additions Based on Bath Temperature Measurements", *Light Metals*, (ed.) Zabreznik R.D. (Warrendale, PA: TMS, 1987), pp. 309-313.

Dewing E.W. and Thonstad J. (1997). "Activities in the system cryoline alumina", *Met. and Mat. Trans.*, 28B (12), pp. 1089-1093.

Dewing, E.W. (1991). "Loss of current efficiency in aluminum electrolysis cells", *Metall Mater Trans*, B 22, pp. 177-182.

Dewing E.W. (1974). "The Chemistry of the Alumina Reduction Cell", *Can. Metallurgical Quarterly*, 13 (No.4), pp. 607-618.

Dewing E.W. (1970). *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, pp. 780-781.

- 
- Dinsdale, A.T., Queded, P.N. (2004). "The viscosity of aluminium and its alloys--A review of data and models", *J Mater Sci*, 39, pp. 7221–7228.
- Drengstig T. (1997). "On process model representation and  $AlF_3$  dynamics of aluminium electrolysis cells", Dr. ing. Thesis, Norwegian University of Science and Technology
- Dupuis M., Haupin W. (2003). "Performing Fast Trend Analysis on Cell Key Design Parameters", *TMS Light Metals*, pp. 255-261.
- Dupuis M., Haupin W. (2003). "Calculating Temperatures Under Hood of a Prebake Anode Cell", *Proceedings of the 42nd Annual Conference of CIM*, Light Metals section, pp. 47-55.
- Edwards, J. D. et al. (1953). *J. Electrochemical Soc.*, 100, p. 508.
- Edwards, J. D. and Moormann, T. A. (1921). *Chem. Met. Eng.*, 24, p. 61
- Entner P.M., Gudmundsson, G.A. (1996). "Further development of the temperature model", *Light Metals*, pp. 445–449.
- Entner P.M. (1995). "Control of bath temperature", *Light Metals*, pp. 369–374.
- Fellner P., Silný A., Chrenková M. (1993). *Proceedings of the VII<sup>th</sup> Aluminium Symposium*, Slovakia, pp. 25-30.
- Fenerty A. and Hollingshead E.A. (1960). *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, pp. 993-97.
- Fisher W.K., Keller F., Perruchoud R.C. (1991). "Interdependence between Anode Net Consumption and Pot Design, Pot Operating Parameters and Anode Properties", *TMS Light Metals* (Warrendale, PA, USA), pp. 681–686.
- Foster P.A. Jr. (1975). *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, pp. 288-91.
- Gilbert B. et al. (1996). "Structure and Thermodynamics of  $NaF-AlF_3$  Melts with Addition of  $CaF_2$  and  $MgF_2$ ", *Inorg. Chem.*, 35, pp. 4198–4210.
- Gilbert, B., Mamantov, G., Begun, G.M. (1975). "Raman spectra of aluminum fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures", *Journal of Chemical Physics*, 62, pp. 950-955.
- Grjotheim, K. and Kvande, H. (1993). *Introduction to Aluminum Electrolysis, Understanding the Hall-Héroult Process*, 2<sup>nd</sup> Edition, Düsseldorf, Aluminium-Verlag.
- Grjotheim K. and Welch B.J. (1988). *Aluminium Smelter Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, ISBN 3-87017-162-6.
- Grjotheim, K. and Matiasovky, K. (1983). "Simultaneous addition of lithium fluoride and magnesium fluoride in the aluminium electrolysis", *Chem. Zvesti*, 37 (3), pp. 409-424.
- Grjotheim K. et al. (1982). *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process*. Dusseldorf, Germany: Aluminium-Verlag, p. 369.
- Gtjotheim K., Welch B.J., Kvande H. and Motzfeldt K. (1972). "The formation and Composition of the fluoride emissions from aluminium cells," *Canadian Metallurgical Quarterly*, (11), pp. 585-599.
- Grjotheim K. (1956). "Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis", *Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter*, nr. 5, Trondheim.
- Gusberty V. (2014). "Modelling the mass and energy balance of aluminium reduction cells". Ph.D. thesis, University of New South Wales.

- 
- Haupin W., Kvande H. (2016). "Thermodynamics of Electrochemical Reduction of Alumina", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).
- Haupin W., Kvande H. (2002). "Mathematical Model of Fluoride Evolution from Hall-Héroult Cells", *Proceedings from the International Jomar Thonstad Symposium*, (ed.) A. Solheim and G.M. Haarberg, Trondheim, Norway, October 16 - 18, pp. 53-65.
- Haupin W. and Kvande H. (2000). "Thermodynamics of Electrochemical Reduction of Alumina" *Light Metals*, (ed.) R.D. Petersen (Warrendale, PA: TMS), pp. 379-384
- Haupin W.E. (1998). "Interpreting the Components of Cell Voltage", *Light Metals*, (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale P.A.), pp. 531-537.
- Haupin W.E. and Kvande H. (1993). "Mathematical model of fluoride evolution from Hall-Heroult cells", *Light Metals*, pp. 257-263.
- Haupin, W. (1991). "The influence of additives on Hall-Héroult bath properties", *JOM* 43, pp. 28-34.
- Haupin W. (1987). "Chemical and Physical Properties of the Hall- Héroult Electrolyte", *Molten Salt Chemistry*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), Mamantov G., Marassi R. (eds), vol 202.
- Haupin W. (1984). "Mathematical model of fluoride evolution from Hall-Heroult cells", *Light Metals*, pp. 1429-1439.
- Henry J.L. (1963). "A study of factors affecting fluoride emissions from 10,000 ampere experimental aluminum reduction cell", *Extractive Metallurgy of Aluminum*, (New York: Interscience), (2), pp. 67- 81
- Hives, J. et al. (1996). *Metall. Materials Trans. B*, 27B, pp. 255-261
- Híveš J., Thonstad J., Sterten Å., Fellner P. (1994). "Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell made of Pyrolytic Boron Nitride", *Light Metals*, pp. 187-194.
- Holm J.L. (1971). "Thermodynamic Properties of Molten Cryolite and Other Fluoride Mixtures", Institute of Inorganic Chemistry, University of Trondheim, NTH, Trondheim, Norway.
- Hyde T.M. and Welch B.J. (1997). "The Gas under Anodes in Aluminium Smelting Cells Part I: Measuring and Modelling Bubble Resistance under Horizontally Oriented Electrodes", *Light Metals* (Warrendale, PA., The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 333-340.
- Hyland M.M., Patterson E.C., Stevens-McFadden F., Welch B.J. (2000). "Aluminium fluoride consumption and control in smelting cells" *6<sup>th</sup> Molten Slags, Fluxes and Salts Conference*, Stockholm, 12-16 June 2000.
- Hyland M.M., Welch B.J., and Metson J.B. (2000). "Changing knowledge and practices towards minimising fluoride and sulphur emissions from aluminium reduction cells" *Light Metals*, pp. 333 - 338.
- Iffert M. (2007). "Aluminium smelting cell control and optimization". PhD Thesis awarded by University of New South Wales, Chemical Sciences & Engineering, Faculty of Engineering.
- Janz, G. J, et al. (1969). *Molten Salts Vol. 2*, US Dept. of Commerce, National Bureaux of Standards, No 15.
- Janz, G.J, et al. (1968). *Molten Salts Vol. 1*, Electrical Conductance, Density and Viscosity Data, National Bureaux of Standards, No 15.
- Khaji K., Mohammed Al Qassemi M. (2016). "The Role of Anode Manufacturing Processes Net Carbon Consumption", *Metals*, 6, pp. 128.

- 
- Kolås S. (2007). "Defining and Verifying the 'Correlation Line' in Aluminum Electrolysis", *JOM*, Vol. 59, No. 5, pp. 55-60.
- Koronenko V.I. et al. (1969). *Teplofiz Vys. Temp.* 7, p. 265.
- Kvande H. (1989). "Current Efficiency of Alumina Reduction Cells", *Light Metals*, pp. 261-268.
- Kvande H. and Rorvik H. (1985). *Light Metals, Proceedings of Sessions 114<sup>th</sup> AIME Annual Meeting*, H.O. Bohner, (ed.), New York, NY, pp. 671-78.
- Langon B., Varin P. (2016), "Aluminium Pechiney 280 kA Pots", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).
- Laparra M. (2012). "The Aluminium False Twins. Charles Martin Hall and Paul Héroult's First Experiments and Technological Options", *Cahiers d' Histoire d' Aluminium*, 1, No 48, p. 84
- Lee S.S., Lei K., Xu P., and Brown J.J. (1984). "Determination of Melting Temperatures and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solubilities for Hall Cell Electrolyte Compositions", *Light Metals*, pp. 841-855.
- Lewis, R.A. (1967). "Evaluating 5% LiF Modified Hall bath in a 10 kA Experimental Reduction Cells", *J. Metals*, 19, pp. 30-36.
- Matiasovsky, K. et al. (1972). *Elektrochim. Acta.*, 17, p. 463
- Meghlaoui A., AlFarsi Y.A., Aljabri N.H. (2002). "Analytical and experimental study of fluoride evolution", *Light Metals*, pp. 283-287
- Ødegård R., Sterten Å. and Thonstad J. (1987). "The Solubility of Aluminium in Cryolitic Melts", *Light Metals*, pp. 389-398.
- Patterson E.C., Hyland M.M., Kielland V., Welch B.J. (2016). "Understanding the Effects of the Hydrogen Content of Anodes on Hydrogen Fluoride Emissions from Aluminium Cells", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).
- Patterson E.C., Hyland M.M., Kielland V. and Welch B.J. (2001). "Understanding the effects of the hydrogen content of anodes on hydrogen fluoride emissions from aluminium cells", *Light Metals*, pp. 924-929.
- Patterson E.C. et al. (1999). "Gaining a realistic view of fluoride generation from aluminium electrolysis cells", Paper presented at the *2nd Australasian environmental research event*, Sydney, Australia, November 1999.
- Pearson T.G., Waddington J. (1947). "Electrode Reaction in the Aluminium Reduction Cell", *Discuss. Faraday Soc.*, 1, pp. 307-320.
- Peterson R.D., Tabereaux A.T. (1987). "Liquidus Curves for the Cryolite-AlF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System in Aluminum Cell Electrolytes", *Light Metals*, pp. 383-388.
- Piontelli, R. (1940). *LaChim. l'ndustr.*, 22, p. 501.
- Prasad S. (2000). "Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 11, No. 3, pp. 245-251.
- Rhede P.A. (1971). "Review of Factors Affecting Carbon Anode Consumption in the Electrolytic Production of Aluminum", *Light Metals* (TMS: Warrendale, PA, USA), pp. 385-408.
- Rolin M. and Bernard M. (1962). *Bull. Soc. Chim. France*, pp. 423-28
- Rolin. M. (1961). *Bull. Soc. Chim. France*, p. 1351.

---

Rolin. M. (1961). *Bull. Soc. Chim. France*, p. 1404.

Røstum A., Solheim A., Sterten A. (1990). "Phase Diagram Data in the System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Part I: Liquidus Temperatures for Primary Cryolite Crystallisation", *Light Metals*, pp. 311-316.

Salt D.J. (1990). "Bath Chemistry Control System," *Light Metals*, ed. C.M. Bickert (Warrendale, PA: TMS), pp. 299-304.

Silný A. (1995). "Physico-Chemical Properties of Aluminum Electrolytes", *Prospectus of Institute of Inorganic Chemistry*, Slovak Academy of Science, 842 36 Bratislava, Slovak Republic.

Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. (1997). "Alumina Solubility in Molten Salt Systems of Interest for Alumina Electrolysis and Related Phase Diagram Data", *Met. Trans. B*, Vol. 28B, pp. 81-86.

Solheim A. (2018). "Inert Anodes—the Blind Alley to Environmental Friendliness?", *Light Metals (TMS - The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham), Martin O. (ed.).

Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E., Støen L., Sterten Å., Støre T. (2016). "Liquidus Temperature and Alumina Solubility in the System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ ", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).

Solheim A. (2000). "The Density of Molten  $\text{NaF-LiF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Aluminium Electrolysis", *Aluminum Transactions*, Vol. 2, No. 1, pp. 161-168.

Solheim A. and Sterten Å. (1999). *Light Metals*, p. 445.

Solheim A. and Sterten A. (1997). *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Symposium on Light Metals Production*, edited by J. Thonstad, NTNU, Trondheim, Norway.

Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E., Støen L., Sterten Å., Støre T. (1996). "Liquidus Temperatures for Primary Crystallisation of Cryolite in Molten Salt Systems of Interest for Aluminum Electrolysis", *Met. Trans. B*, Vol. 27B, pp. 739-744.

Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E., Støen L., Sterten Å., Støre T. (1995). "Liquidus Temperature and Alumina Solubility in the System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ ", *Light Metals*, pp. 451-460.

Solli, P.A. et al. (1997). "Current Efficiency in the Hall-Heroult Process for Aluminium Electrolysis", *J. Appl. Electrochem.*, 27, pp. 939-946.

Solli, P.A. et al. (1996). "Design and Performance of a Laboratory Cell for Determination of Current Efficiency in the electrowinning of Aluminium", *J. Appl. Electrochem.*, 26, pp. 1019-1025

Solli, P.A. et al. (1994). "A Laboratory Study of Current Efficiency in Cryolitic Melts", *Light Metals*, pp. 195-203.

Solomons C., Clarke J.H.R., and Bockris J. O'M. (1968). "Identification of the complex ions in liquid cryolite", *Journal of Chemical Physics*, 49, pp. 446-459.

Sterten, A. et al. (1998). "Influence of Electrolyte Impurities on Current Efficiency in Aluminium Electrolysis Cells", *J. Appl. Electrochem.*, 28, pp. 781-789.

Sterten, A. (1988). "Current Efficiency in Aluminium Reduction Cells", *J. Appl. Electrochem.*, 18, pp. 473-483.

Sterten A. and Mæland I. (1985). *Acta Chem. Scand.*, A39, p. 241.

Sterten A. (1980). "Structural entities in  $\text{NaF-AlF}_3$  melts containing alumina", *Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 1673-1677

- 
- Stevens F.J., Zhang W., Taylor M.P., Chen J.J.J. (2016). "The Interaction between Current Efficiency and Energy Balance in Aluminium Reduction Cells", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).
- Tabereaux A.T., Alcorn T.R., Trembley L. (2016). "Lithium-Modified Low Ratio Electrolyte Chemistry for Improved Performance in Modern Reduction Cells", *Essential Readings in Light Metals*, Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds).
- Tabereaux A., Peterson R. (2014). "Aluminium Production", *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*, p. 839-917
- Tarcy G.P. (1995). *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Australasian Aluminium Smelter Workshop*, p. 139.
- Taylor M.P. (1997). "Challenges in Optimising and Controlling the Electrolyte in Aluminium Smelters", *Proc 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (ISS)* Sydney, January 1997, pp. 659-674.
- Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., and Sterten Å. (2001). *Aluminium Electrolysis, 3<sup>rd</sup> Edition*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf.
- Torklep, K. and Oye, H. A. (1979). *Light Metals*, pp. 373-384
- US Energy Requirements for Aluminum Production. US Department of Energy (2007)
- Vassiliadou V., Paspaliaris I., Stefanidis D., Georgantonis D. (1993). "Energy Savings in Aluminium Electrolysis by Continual Monitoring and Control of the  $AlF_3$  Content of the Cryolitic Melt", *Energy Efficiency in Process Technology*, Pilavachi P.A. (ed.).
- Votana, I. and Matiasovky, K. (1973). *Chem. Zvesti*, 27, p. 582
- Wahnsiedler W. E. et al. (1978). "Factors affecting fluoride evolution from Hall-Heroult smelting cells", *Light Metals*, (2), pp. 407-424.
- Wang L., Tabereaux A.T., Richards N.E. (1994). "The Electrical Conductivity of Cryolite Melts Containing Aluminum Carbide", *Light Metals*, pp. 177-185.
- Wang X., Peterson R.D., Tabereaux A.T. (1993). "A Multiple Regression Equation for the Electrical Conductivity of Cryolite Melts", *Light Metals*, pp. 247-255.
- Wang X., Paterson R.D. and Riddards N.E. (1991). *Light Metals* (Warrendale. PA: TMS), p. 323.
- Welch, B.J. (1998). "Impact of Changes in Cell Heat Balance and Operations on the Electrolyte Composition", *Proc 6<sup>th</sup> Australasian Aluminium Smelting Conference and Workshop*, (Eds M Skyllas-Kazacos & B J Welch) Queenstown, New Zealand, November 1998, pp. 191-204.
- Wilson M.J. (1992), "Practical Considerations Used in the Development of a Method for Calculating Aluminium Fluoride Based on Cell Temperature," *Light Metals*, ed. Euel Cutshall (Warrendale, PA: TMS, 1992), pp. 375-378.
- Wittner H. and Giulini G. (1977). "How to run a Smelter with Current Efficiency higher than 90%-Scientific and Practical Basis", *AIME Light Metals*, pp. 153-161
- Yoshida K. and Dewing E.W. (1972). "The Apparent Solubility of Aluminum in Cryolite Melts", *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, pp. 1817-1821.
- Yuezhong D., Jianping P., Yunbin B., Naixiang F. (2013). "Liquidus Temperatures of  $Na_3AlF_6$ - $AlF_3$ - $CaF_2$ - $KF$ - $LiF$ - $Al_2O_3$  Melts", *Light Metals*, pp. 681-684.
- Zhurin, I.A. (1937). *Legkie Metally*, vol. 6, pp. 27-31.

---

Zhinov, V. G. (1936). *Trudi VAMI*, 13, p. 12



---

## **Παράρτημα Α**

Πίνακας 1 Πειραματικά αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής σειράς

α/α	Ν° Κελιού	wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt% AlF <sub>3</sub>	wt% CaF <sub>2</sub>	LiF	Cryolite	T, °C
1	125	3.226	9.90	8.06	1.506	76.308	951
2	127	4.208	8.80	6.06	1.469	75.463	937
3	128	6.010	9.60	6.40	1.634	76.590	940
4	130	5.116	9.90	6.64	1.754	76.590	940
5	134	3.934	8.70	6.40	1.842	79.124	949
6	221	5.832	14.00	5.94	1.58	72.648	921
7	251	4.792	11.24	7.53	1.256	75.182	928
8	356	4.577	12.77	8.24	1.202	73.211	935
9	357	5.119	7.10	5.79	1.43	78.561	954
10	424	4.029	11.43	6.68	1.553	76.308	946
11	425	4.367	12.54	6.08	1.55	75.463	924
12	448	3.698	7.70	7.06	1.36	75.182	943
13	106	4.318	9.20	5.68	1.339	75.463	942
14	129	3.279	11.76	6.57	1.52	76.871	933
15	143	5.747	9.50	6.85	1.876	76.027	933
16	150	3.531	9.40	6.90	1.89	78.279	942
17	163	1.510	8.90	6.47	1.552	77.153	945
18	237	5.721	3.70	6.45	1.568	78.561	965
19	250	5.840	7.80	6.31	1.489	78.561	939
20	260	5.471	12.73	6.76	1.547	73.492	933
21	305	5.870	8.60	5.82	1.431	78.279	945
22	311	5.554	9.70	6.48	1.676	76.590	939
23	325	3.842	9.60	6.54	1.739	78.279	929
24	326	3.720	8.05	6.83	1.713	79.687	942
25	337	3.548	9.80	6.63	1.461	78.561	942
26	344	5.663	10.19	6.80	1.602	75.745	940
27	356	5.371	10.66	7.50	1.258	73.211	943
28	101	3.075	6.70	6.94	1.161	79.124	958
29	133	3.499	8.20	6.78	1.834	79.687	944
30	149	3.478	10.95	6.43	1.708	77.435	937
31	155	2.086	10.00	6.71	1.798	79.406	937
32	164	4.614	7.90	5.99	1.527	79.969	939
33	214	1.956	11.24	6.62	1.342	78.842	938
34	225	5.571	10.28	6.39	1.732	76.027	935
35	242	3.062	9.50	6.78	1.816	78.842	939
36	249	5.982	10.28	5.66	1.459	74.619	944
37	304	2.695	10.66	6.17	1.633	78.842	938
38	356	3.572	12.77	7.50	1.258	74.900	937
39	357	4.515	10.66	6.34	1.614	76.871	944
40	449	4.288	11.63	7.43	1.441	73.211	919
41	456	2.648	6.10	7.97	1.976	79.406	954
42	338	5.900	8.70	6.33	1.481	80.489	948
43	335	3.660	10.86	6.85	1.839	76.980	943
44	343	4.600	7.20	7.10	1.893	79.600	950

---

45	336	3.140	12.91	7.28	1.812	75.230	927
46	324	3.800	10.00	7.31	1.253	78.277	936
47	339	5.870	8.30	6.05	1.518	77.258	953
48	443	3.030	7.20	6.95	1.771	78.258	941
49	442	2.990	8.60	7.17	1.58	76.867	946
50	326	2.750	7.10	7.12	1.812	79.455	954
51	435	3.720	5.80	6.67	1.629	79.875	959
52	335	2.400	10.19	6.75	1.759	78.965	941
53	119	5.120	12.54	5.54	1.1	68.142	928
54	119	4.154	12.63	5.55	1.13	69.269	920
55	119	4.764	14.63	6.04	1.14	72.366	918
56	119	2.857	14.63	5.83	1.16	73.774	916
57	119	3.302	15.80	5.84	1.16	73.211	914
58	119	2.778	15.80	6.01	1.16	73.492	914
59	119	3.438	16.00	5.45	1.18	73.211	914
60	125	4.390	11.90	5.45	1.3	73.492	936
61	125	5.270	10.38	5.17	1.28	68.987	936
62	125	4.644	12.27	5.75	1.31	76.308	934
63	125	5.035	12.48	5.61	1.31	75.745	935
64	125	5.648	12.82	5.62	1.29	74.619	935
65	125	4.384	12.73	6.18	1.33	75.745	929
66	125	5.433	12.54	5.89	1.33	74.900	928
67	125	4.223	11.90	6.65	1.31	76.308	932
68	125	5.115	12.54	5.73	1.32	75.463	929
69	125	5.203	12.63	5.81	1.35	75.182	929

Πίνακας 2 Πειραματικά αποτελέσματα τρίτης πειραματικής σειράς

a/a	$\Delta R, \mu\Omega m$	$ALF_3, wt\%$	T, °C	$\rho_{calc}, \Omega m cm$	$\rho_{th}, \Omega m cm$	$ALF_3 calc, wt\%$
1	1.80	5.80	959	0.474	0.444	6.05
2	1.83	6.00	954	0.482	0.447	6.00
3	1.86	6.70	958	0.489	0.450	7.01
4	2.02	7.00	950	0.532	0.455	7.00
5	1.98	7.10	954	0.521	0.454	7.17
6	1.92	7.20	941	0.505	0.459	6.65
7	1.85	7.80	939	0.487	0.464	7.25
8	1.95	7.90	939	0.513	0.464	7.38
9	2.07	8.05	942	0.545	0.464	7.74
10	2.03	8.30	953	0.534	0.461	8.73
11	2.04	8.60	946	0.537	0.466	8.60
12	2.06	8.60	945	0.542	0.466	8.60
13	1.90	8.70	949	0.500	0.465	8.97
14	2.08	8.70	948	0.547	0.466	8.79
15	2.05	9.34	942	0.539	0.472	9.34
16	2.23	9.50	933	0.587	0.476	8.95
17	2.01	9.60	940	0.529	0.474	9.50
18	2.03	9.60	929	0.534	0.479	8.81
19	1.88	9.70	939	0.495	0.475	9.57
20	2.09	9.80	942	0.550	0.475	9.87
21	1.99	9.90	940	0.524	0.476	9.88
22	2.14	9.90	951	0.563	0.472	10.56
23	2.07	10.00	936	0.545	0.478	9.75
24	2.21	10.00	937	0.582	0.478	9.81
25	2.21	10.19	941	0.582	0.478	10.30
26	2.36	10.19	940	0.621	0.478	10.23
27	2.14	10.28	935	0.563	0.481	10.02
28	2.06	10.66	944	0.542	0.479	11.06
29	2.13	10.66	943	0.561	0.480	10.99
30	2.21	10.86	943	0.582	0.481	11.24
31	2.12	10.95	937	0.558	0.484	10.96
32	2.13	11.24	938	0.561	0.485	11.39
33	2.26	11.24	928	0.595	0.490	10.76
34	2.18	11.76	933	0.574	0.491	11.71
35	2.36	12.54	924	0.621	0.500	12.09
36	2.32	12.73	933	0.611	0.497	12.90
37	2.06	12.77	935	0.542	0.497	13.08
38	2.22	12.77	937	0.584	0.496	13.20
39	2.33	14.00	921	0.613	0.511	13.69