



ΤΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ
ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ
ΣΤΙΣ ΛΕΚΑΝΕΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΗΣ
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ
ΕΛΛΑΔΟΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ονοματεπώνυμο: Κωτούλα Ασημίνα

Επιβλέπων: Δ. Πάνιας, Καθηγητής



Πρόλογος

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

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

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

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

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μηχανικούς παραγωγικής διαδικασίας του τμήματος Ηλεκτρόλυσης, Δημήτριο Καραβά και Ειρήνη Μυλωνοπούλου για την καθοριστική συμβολή τους στον σχεδιασμό αλλά και στην υλοποίηση των δοκιμών, την καθημερινή ενασχόλησή τους με την εργασία μου αλλά και την προθυμία τους να με βοηθήσει ανά πάσα στιγμή.

Επίσης, ευχαριστώ τους αρχιεργοληγούς της Ηλεκτρόλυσης κυρίους Γ.Λιάπη, Π.Κατσαντώνη και Ι.Γεωργόπουλο καθώς και τους κυρίους Χ.Μανδάνη, Σ. Τσώνη και Ο. Πούλο για το ενδιαφέρον τους, τις χρήσιμες συμβουλές τους και τις πληροφορίες που μου έδιναν, απαντώντας μου σε κάθε απορία επί της παραγωγικής διαδικασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, τον πατέρα μου κ. Κωτούλα Αριστοτέλη, πρώην εργαζόμενο Ηλεκτρόλυσης, για την πολύτιμη βοήθειά, τις γνώσεις, την πείρα του ακόμα περισσότερο όμως για την απεριόριστη υποστήριξή του.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη του ισοζυγίου του φθοριούχου αργιλίου(AlF_3) (οξύτητας) στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης της Αλουμίνιο της Ελλάδος. Το ισοζύγιο αυτό υπήρξε και είναι ακόμα ένα σπουδαίο και περίπλοκο ζήτημα για την κατανόηση των φαινομένων της ηλεκτρόλυσης. Οι μεταβολές του κατά την διεργασία αναγωγής του αλουμινίου οφείλονται εν μέρει στις εργασίες που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία όπως για παράδειγμα η αλλαγή ανόδου. Ακόμα, μελετήθηκε η επίδραση της ηλικίας της λεκάνης στην οξύτητα.

Κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν καθημερινές μετρήσεις της θερμοκρασίας, ύψους λουτρού, τάσης της λεκάνης καθώς και καθημερινή ανάλυση δείγματος λουτρού με σκοπό την εύρεση της μεταβολής φθοριούχου αργιλίου(οξύτητας) του λουτρού.

Ακόμα, έγινε συσχέτιση της ηλικίας της λεκάνης με την απορρόφηση του φθορίου στα καθοδικά μπλόκα των λεκανών. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μια θεωρητική απεικόνιση των απωλειών φθορίου στα απαέρια των λεκανών.

Abstract

The subject of this diploma thesis is the investigation of the mass balance of excess AlF_3 in the electrolytic cells of the company Aluminum of Greece. This mass balance has been and still is a very important issue which troubles scientists all over the world to understanding the phenomena regarding aluminum electrolysis. The variation of AlF_3 during aluminum reduction are partially due to procedures which take place every day during the production process, for example anode changes. The effect of cell age to the cell acidity was also investigated.

During the diploma thesis, everyday measurements of cell temperature, bath height, cell voltage took place as well as everyday analysis of bath samples in order to find the bath's acidity. Furthermore, the relationship of cell age and fluoride absorption of the cathode blocks was examined. And finally, fluoride emissions during aluminum reduction process were investigated.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	0
Περίληψη	2
Abstract	3
Κατάλογος Σχημάτων	5
Κατάλογος Εικόνων	5
Κατάλογος Πινάκων	6
Κατάλογος Διαγραμμάτων	7
1. Εισαγωγή	8
1.1 Το αλουμίνιο	8
1.2 Βωξίτης: Το μέταλλευμα του αλουμινίου	8
1.3 Μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του αλουμινίου	9
1.4. Εφαρμογές	10
2. Το εργοστάσιο «Αλουμίνιον της Ελλάδος»	11
2.1. Ιστορία του εργοστασίου	11
2.2 Υποδομές του εργοστασιακού συγκροτήματος	12
2.2.1 Λιμάνι	12
2.2.2 Συμπαράγωγη	13
2.3 Προϊόντα	13
2.3.1 Βωξίτης	13
2.3.2 Αλουμίνα	13

2.3.3 Αλουμίνιο	14
2.4 Γραμμή Παραγωγής του Εργοστασίου.....	14
3. Ηλεκτρόλυση του Αλουμινίου με την μέθοδο Hall- Heroult.....	17
3.1. Ιστορική Αναδρομή	17
3.2 Συνοπτική περιγραφή της μεθόδου	17
3.3 Διάταξη της δραστηριότητας Ηλεκτρόλυσης.....	17
3.4 Πρώτες ύλες.....	20
3.4.1. Ηλεκτρολύτης- Σύσταση λουτρού	20
3.4.2 Άνοδοι	22
3.5. Ηλεκτρικό Ρεύμα	22
3.6 Το μέταλλο στην λεκάνη της ηλεκτρόλυσης.....	23
3.7 Τροφοδοσία Λεκάνης	24
3.7.1 Αλουμίνα	24
3.7.2. Φθοριούχο αργίλιο	24
3.8 Χημικές αντιδράσεις του λουτρού	25
3.8.1. Γενική αντίδραση παραγωγής αλουμινίου	25
3.8.2. Αντιδράσεις εντός του λουτρού.....	25
3.8.3. Ανεπιθύμητα φαινόμενα κατά την ηλεκτρόλυση του αλουμινίου	26
4.Ισοζύγιο Φθοριούχου αργιλίου.....	28
Κατανάλωση.....	29
Είσοδος	29
4.1 Κλίμακες ρύθμισης δόσεων(Baremmme) φθοριούχου αργιλίου	30
4.2. Οργανολογία.....	33
4.2.1 Όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας	33
4.2.2. Μηχάνημα XRD.....	34
4.2.3. Καρότσι δειγματοληψίας	37
4.3 Το φθόριο του λουτρού.....	38
4.4. Το φθόριο στις καθόδους	51
4.5. Τα αέρια στις λεκάνες της Ηλεκτρόλυσης	52
Κέντρα Επεξεργασίας Αερίων	53
Φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά αλουμίνας	55
4.6. Φθόριο και άνοδοι.....	57



.....	59
4.7. Χύτευση.....	61
4.8. Σχеше ύπους λουτρού και Δόσεων φθορίου	62
4.9. Δόσεις κρούστας	66
4.10 Μετάγγιση Λουτρού	67
4.11 Συνολικό ισοζύγιο.....	69
Συμπεράσματα- Προτάσεις	69
Παράρτημα 1	72
1. Τρόποι εργασίας ηλεκτρόλυσης.....	72
1.1.Μέτρηση θερμοκρασίας.....	72
1.2.Δειγματοληψία λουτρού.....	72
1.3. Μέτρηση ύπους λουτρού	72
Βιβλιογραφία.....	73

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Σκαρίφημα λεκάνης

Σχήμα 2: Θερμικές απώλειες λεκάνης ηλεκτρόλυσης

Σχήμα 3: Ισοζύγιο φθορίου

Σχήμα 4: Διάταξη οργάνου μέτρησης της θερμοκρασίας

Σχήμα 5: Άνοδοι

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ατομικός αριθμός, χρώμα και ατομικό βάρος αλουμινίου

Εικόνα 2: Βωξίτης

Εικόνα 3: Ανυδρη αλουμίνα

Εικόνα 4: Κολώνες αλουμινίου

Εικόνα 5: Θερμοκρασιόμετρο

Εικόνα 6: Μηχάνημα XRD-D5000 matic

Εικόνα 7: Μεταλλικό κύπελο μεταφοράς λουτρού

Εικόνα 8: Μεταλλικό κύπελο πλήρες σε δείγμα λουτρού

Εικόνα 9: Δίσκος μεταφοράς μεταλλικών κυπέλων

Εικόνα 10: Ταμπλέτες λουτρού ηλεκτρόλυσης

Εικόνα 11: Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού

Εικόνα 12: Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού όπου διακρίνονται η χοάνη και η θέση όπου τοποθετείται το κύπελο

Εικόνα 13: Ελάχιστα καθαρισμένη άνοδος

Εικόνα 14: Μέτρια καθαρισμένη άνοδος

Εικόνα 15: Καλά καθαρισμένη άνοδος

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Βαθμοί καθαρότητας του αλουμινίου και ονομασία τους

Πίνακας 2: Λουτρό ηλεκτρόλυσης και συγκέντρωση των συστατικών του

Πίνακας 3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού

Πίνακας 4: Ζυγίσεις και μετρήσεις δόσεων φθορίου

Πίνακας 5: Λεκάνες και η ηλικία τους

Πίνακας 6: Υπολογισμοί παραμέτρων εξίσωσης Palhiez

Πίνακας 7: Ημερομηνίες χυτεύσεων και υπολογισμός συνολικού μετάλλου

Πίνακας 8: Απώλειες από σημειακές εκπομπές αερίων

Πίνακας 9: Δόσεις αλουμίνιας

Πίνακας 10: Προσθήκες φθορίου στις λεκάνες από τα πράσινα σιλό

Πίνακας 11: Υπολογισμός υπολειπόμενου φθορίου στους κάδους χύτευσης

Πίνακας 12: Δόσεις PRF και φθόριο σε αυτές

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Λεκάνη 241

Διάγραμμα 2: Λεκάνη 242

Διάγραμμα 3: Λεκάνη 243

Διάγραμμα 4: Λεκάνη 244

Διάγραμμα 5: Λεκάνη 245

Διάγραμμα 6: Λεκάνη 241(Θερμοκρασία και AlF_3 λουτρού)

Διάγραμμα 7: Λεκάνη 242(Θερμοκρασία και AlF_3 λουτρού)

Διάγραμμα 8: Λεκάνη 243(Θερμοκρασία και AlF_3 λουτρού)

Διάγραμμα 9: Λεκάνη 244(Θερμοκρασία και AlF_3 λουτρού)

Διάγραμμα 10: Λεκάνη 245(Θερμοκρασία και AlF_3 λουτρού)

Διάγραμμα 11: Λεκάνη 241: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Διάγραμμα 12: Λεκάνη 242: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Διάγραμμα 13: Λεκάνη 243: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Διάγραμμα 14: Λεκάνη 244: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Διάγραμμα 15 Λεκάνη 245: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Διάγραμμα 16: Λεκάνη 241(Δόσεις AlF_3 και αλλαγή ανόδου)

Διάγραμμα 17: Λεκάνη 242(Δόσεις AlF_3 και αλλαγή ανόδου)

Διάγραμμα 18: Λεκάνη 243(Δόσεις AlF_3 και αλλαγή ανόδου)

Διάγραμμα 19: Λεκάνη 244(Δόσεις AlF_3 και αλλαγή ανόδου)

Διάγραμμα 20: Λεκάνη 245(Δόσεις AlF_3 και αλλαγή ανόδου)

Διάγραμμα 21: Σχέση ύψους λουτρού- δόσεων AlF_3

Διάγραμμα 22: Λεκάνη 241(Ύψος λουτρού- Δόσεις φθορίου)

Διάγραμμα 23: Λεκάνη 242(Ύψος λουτρού- Δόσεις φθορίου)

Διάγραμμα 24: Λεκάνη 243(Ύψος λουτρού- Δόσεις φθορίου)

Διάγραμμα 25: Λεκάνη 244(Ύψος λουτρού- Δόσεις φθορίου)

Διάγραμμα 26: Λεκάνη 245(Ύψος λουτρού- Δόσεις φθορίου)

Διάγραμμα 27: Σχέση δόσεων- μετάγγισης λουτρού[28]

1.Εισαγωγή

1.1 Το αλουμίνιο

Το αλουμίνιο ή αργίλιο(Al) είναι ένα μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην 13^η ομάδα και 3^η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα. Το όνομά του στην αγγλική γλώσσα(aluminum) προέρχεται από την λατινική λέξη *alumen* που χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν για να περιγράψει το θειικό αργιλικό κάλιο[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] και μεταφράζεται σαν «πικρό άλας».



Εικόνα 1 Ατομικός αριθμός, χρώμα και ατομικό βάρος αλουμινίου[1]

Στην μεταλλική του μορφή έχει ασημόλευκο χρώμα και είναι ελαφρύ. Είναι το πιο διαδεδομένο μεταλλικό στοιχείο στον φλοιό της γης και το τρίτο πιο κοινό στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς του πολύ σπάνια εμφανίζεται ως αυτοφύες αλουμίνιο και σχηματίζει πληθώρα χημικών ενώσεων και ορυκτών με τα υπόλοιπα στοιχεία. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ ευσταθείς και απαιτούνται για την αναγωγή τους μεγάλα ποσά ενέργειας καθώς και υψηλή θερμοκρασία. Στο γεγονός αυτό οφείλεται και η σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη της μεθόδου παραγωγής μεταλλικού αλουμινίου. Η ιστορία του αλουμινίου ξεκινά το 1808, όταν ο Βρετανός Davy ανακαλύπτει την ύπαρξη του μετάλλου. Το 1845 ο Γάλλος Henry Sainte-Claire Deville παράγει βιομηχανικά αλουμίνιο για πρώτη φορά στην ιστορία. Μία ράβδος αλουμινίου εκτίθεται για πρώτη φορά στην Διεθνή Έκθεση των Παρισίων το 1855 μαζί με άλλα πολύτιμα μέταλλα. Το 1886 εφευρίσκεται ξεχωριστά από τους Hall και Heroult η μέθοδος παραγωγής αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης διαλύματος αλουμίνιας. Η μέθοδος αυτή στην βάση της χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Το 1889 γεννιούνται στην Γαλλία, την Ελβετία και τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής οι πρώτες εταιρίες παραγωγής αλουμινίου.

Το 1889 ο Αυστριακός Friedrich Bayer εφευρίσκει την μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αλουμίνιας από τον βωξίτη.

Κατά το 1900 η ετήσια παραγωγή αλουμινίου σπάει κάθε ρεκόρ φτάνοντας τους 8 τόνους ετησίως.

1.2 Βωξίτης: Το μέταλλευμα του αλουμινίου

Ο βωξίτης είναι το κύριο μέταλλευμα από το οποίο εξάγεται το 99% του αλουμινίου σε παγκόσμια κλίμακα.

Είναι ιζηματογενές πέτρωμα που προκύπτει από την χημική αποσάθρωση σε λατεριτικά εδάφη, αργιλοπυριτικών ορυκτών με υψηλή περιεκτικότητα σε αστρίους . Συναντάται κυρίως σε τροπικές ή υποτροπικές περιοχές.

Είναι ετερογενές μείγμα ορυκτών που η σύνθεσή του αποτελείται από ένα ή περισσότερα ένυδρα οξείδια του αλουμινίου. Τα ορυκτά που μπορεί να περιέχονται είναι:

- Γιββσίτης: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Βαιμίτης: $\gamma\text{-AlOOH}$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Διάσπορο: $\alpha\text{-AlOOH}$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ο ελληνικός βωξίτης είναι διασπορικού τύπου, αποτελείται δηλαδή από 1 μόριο κρυσταλλικού νερού ανά 1 μόριο οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3). Ακόμα μπορεί να περιέχονται οξείδια του σιδήρου(18-25%) και διοξείδιο του πυριτίου(2-4%) και διοξείδιο του τιτανίου(2-4%) και ανθρακικό ασβέστιο. Σε πολύ μικρές ποσότητες(1-3%) περιέχονται χρώμιο, θείο, λίθιο.

Ο βωξίτης βρίσκεται συνήθως κοντά στη επιφάνεια του εδάφους και μπορεί να εξορυχθεί με τη μέθοδο εξόρυξης λωρίδων (εξόρυξη σε λωρίδες). Κατά την αρχή της εξόρυξης το ανώτερο τμήμα του εδάφους απομακρύνεται. Μετά το πέρας της εξόρυξης το στρώμα αυτό χρησιμοποιείται προκειμένου να αποκατασταθεί ο χώρος όπου πραγματοποιήθηκε η εξόρυξη και κατ'επέκταση του περιβάλλον, υπολογίζεται να είναι το 80% της αποκατάστασης.

Έτσι, πάνω από 160εκ. μετρικοί τόνοι βωξίτη εξορύσσονται κάθε χρόνο. Οι κυρίαρχοι παραγωγοί βωξίτη αποτελούνται από την Αυστραλία, την Κίνα, την Βραζιλία, την Ινδία καθώς και την Γουινέα. Τα αποθέματα του βωξίτη υπολογίζονται να είναι 55-75 δις τόνοι.

1.3 Μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του αλουμινίου

Οι ιδιότητες του αλουμινίου συνήθως εξαρτώνται από την καθαρότητά του. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ονομασίες της καθαρότητας του αλουμινίου ανάλογα με την % περιεκτικότητά του:

% περιεκτικότητα σε Al	Όνομασία καθαρότητας
<99,5	Κραματωμένο Al/scrap
99,5-99,9	Εμπορική καθαρότητα
99,9-99,99	Υψηλή καθαρότητα
>99,99	Super purity

Πίνακας 1 Βαθμοί καθαρότητας του αλουμινίου και ονομασία τους

Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και μη ανθεκτικό. Αντίθετα, το αλουμίνιο εμπορικής καθαρότητας που παράγεται με τη μέθοδο Hall-Heroult και περιέχει μικροποσά σιδήρου και πυριτίου ως ακαθαρσίες είναι αρκετά σκληρό και ανθεκτικό. Είναι επίσης ελατό και όλκιμο και μπορεί να μορφοποιηθεί από σύρμα έως και πολύ λεπτό φύλλο.

Είναι όπως ήδη αναφέρθηκε ελαφρύ καθώς και εύπλαστο και ενεργειακά αποδοτικό. Έχει μεγάλη αντοχή στην διάβρωση λόγω του φιλμ οξειδωμένου αλουμινίου (Al_2O_3) που σχηματίζεται στην επιφάνεια και εμποδίζει την οξείδωση(δηλαδή τη διάβρωση) να προχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού.

Όπως τα περισσότερα μέταλλα, έτσι και το αλουμίνιο είναι εξαιρετικός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας. Κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα.

Το αλουμίνιο προσβάλλεται αργά από τα περισσότερα αραιά οξέα και διαλύεται ταχύτατα στο πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl). Αντίθετα, το πυκνό νιτρικό (HNO₃) μπορεί ακόμα και να μεταφερθεί σε δεξαμενές αλουμινίου γιατί στην ουσία καθιστά το μέταλλο ανενεργό. Όμως, ακόμα και το πολύ καθαρό αλουμίνιο προσβάλλεται εύκολα από τα αλκάλια, ιδιαίτερα από τα υδροξείδια του καλίου (KOH) και του νατρίου (NaOH).

Όπως τα περισσότερα μέταλλα έτσι και το αλουμίνιο ενισχύεται με ψυχρή έλαση, ακόμη περισσότερο όταν κραματώνεται με διάφορα στοιχεία. Οι κυριότερες προσθήκες στο αλουμίνιο είναι ο χαλκός, το μαγγάνιο, το πυρίτιο, το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος, ενώ μπορούν να προστεθούν και άλλα στοιχεία σε πολύ μικρές ποσότητες για πολύ ειδικούς σκοπούς (πχ. Εκλέπτυνση κόκκων, μετασχηματισμό).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι επιδράσεις κάποιων από τα κραματικά στοιχεία που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Να σημειωθεί όμως, πως σπάνια τα κράματα αυτά είναι διμερή και συνήθως μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία προστίθενται για να προσδώσουν ειδικές ιδιότητες.

Ο χαλκός αποτελεί ένα από τα πιο σπουδαία στοιχεία για το αλουμίνιο. Έχει σημαντική διαλυτότητα και ενισχύει σημαντικά το αλουμίνιο με θερμική κατεργασία κατακρήμνισης και γήρανσης. Πολλά κράματα περιέχουν χαλκό είτε σαν κύριο κραματικό στοιχείο ή μεταξύ των κύριων κραματικών στοιχείων σε περιεκτικότητες από 1-10%.

Το μαγγάνιο έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο στερεό διάλυμα του αλουμινίου αλλά σε περιεκτικότητα περίπου 1% σχηματίζει μια σειρά από κατεργάσιμα κράματα που δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία. Προστίθεται συνήθως σαν συμπληρωματικό στοιχείο σε κράματα (επιλεκτικά ή μη σε θερμική κατεργασία) και προσδίδει σημαντική ενίσχυση.

Το πυρίτιο μειώνει το σημείο τήξης και αυξάνει την ρευστότητα του αλουμινίου. Αυξάνει επίσης σε μέτριο βαθμό την αντοχή του.

Το μαγνήσιο παρέχει σημαντική ενίσχυση και βελτίωση των χαρακτηριστικών της ψυχρής έλασης. Έχει σχετικά μεγάλη διαλυτότητα στο στερεό αλουμίνιο αλλά τα κράματα Al-Mg που περιέχουν μαγνήσιο κάτω από 7% δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία. Το μαγνήσιο προστίθεται επίσης σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία κυρίως χαλκό και ψευδάργυρο για ακόμη καλύτερη ενίσχυση της αντοχής.

Ο ψευδάργυρος εισάγεται στα χυτευτικά κράματα και σε συνδυασμό με το μαγνήσιο στα κράματα διαμόρφωσης, παράγει κράματα που έχουν τις μεγαλύτερες αντοχές μεταξύ των κραμάτων του αλουμινίου.

1.4. Εφαρμογές

Οι ιδιότητές του αυτές είναι που κάνουν το αλουμίνιο ένα μέταλλο κλειδί στα υλικά που χρησιμοποιούνται στις μηχανολογικές και τεχνολογικές κατασκευές της εποχής μας. Το αλουμίνιο βρίσκεται στα σπίτια, στα αυτοκίνητα, στα τρένα και στα αεροπλάνα. Ακόμα, υπάρχει στα κινητά και τους υπολογιστές.

Χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην οικοδομή και κατασκευή κτηρίων. Η χρήση του στον τομέα αυτό καθιστά τα κτήρια ενεργειακά αποδοτικά αλλά ταυτόχρονα βελτιώνει την αισθητική τους.

Στους κλάδους της αυτοκινητοβιομηχανίας καθώς και στις βιομηχανίες κατασκευής μέσω μεταφοράς (πχ. Τρένα, αεροπλάνα) η χρήση του αλουμινίου συνέβαλε καθοριστικά στην μείωση του βάρους της κατασκευής και κατά συνέπεια στην μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και εκπομπής ρύπων. Μπορεί

ακόμα να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή ποδηλάτων με σκοπό την ελάττωση του βάρους και την αύξηση της αντοχής του ποδηλάτου.

Το αλουμίνιο υψηλής καθαρότητας από την άλλη, χρησιμοποιείται κατά κόρον στην βιομηχανία ηλεκτρονικών, στους πυκνωτές φιλμ, στους σκληρούς δίσκους καθώς και στους ηλεκτρικούς αγωγούς των τσιπ πυριτίου. Επιπροσθέτως, το αλουμίνιο βελτιώνει την εμφάνιση των συσκευών ενώ παράλληλα αυξάνει την ανθεκτικότητά τους και μειώνει το βάρος τους.

Πολύ διαδεδομένη είναι επίσης, η χρήση του αλουμινίου στις κουζίνες. Τα τελευταία χρόνια το αλουμίνιο αντικαθιστά όλο και περισσότερο τα υπόλοιπα υλικά κατασκευής μαγειρικών σκευών, καθώς το αλουμίνιο όπως αναφέρθηκε δεν είναι τοξικό και καθιστά τα σκεύη ανθεκτικά στην φθορά και την σκόνη και εύκολα στον καθαρισμό τους. Ακόμα, ένα πλεονέκτημα που προσφέρει είναι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα των σκευών. Ακόμα, εκτεταμένη είναι η χρήση του σε φύλλα, το γνωστό δηλαδή αλουμινόχαρτο.

Επιπλέον, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως στις συσκευασίες διαφόρων υλικών αγαθών. Τέτοια είναι για παράδειγμα τα αλουμινένια κουτάκια αναψυκτικών καθώς και τα σκεύη αποθήκευσης ή μεταφοράς φαγητού με τα οποία το φαγητό μπορεί να διατηρηθεί ζεστό και αναλλοίωτο.

Πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης των αλουμινένιων συσκευασιών είναι η ευκολία με την οποία μπορούν να ανακυκλωθούν. Διαχωρίζονται εύκολα από τα υπόλοιπα ανακυκλώσιμα υλικά, η διαλογή τους έχει χαμηλό κόστος και το πιο βασικό από όλα: δεν υπάρχει περιορισμός στο πόσες φορές μπορεί να ανακυκλωθεί καθώς η ποιότητα της πρώτης ύλης διατηρείται αναλλοίωτη.

Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η χρήση του αλουμινίου στον κλάδο της φαρμακευτικής βιομηχανίας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στις εξειδικευμένες συσκευασίες φαρμακευτικών και ιατρικών προϊόντων που πρέπει να διατηρηθούν σε αποστειρωμένο περιβάλλον.

2. Το εργοστάσιο «Αλουμίνιον της Ελλάδος»

2.1. Ιστορία του εργοστασίου

- **1960-** Ιδρύεται το εργοστάσιο αλουμίνας-αλουμινίου μεταξύ του Ελληνικού Δημοσίου και των αναδόχων(Pechiney- Compadec- OBA- όμιλος Νιάρχου)
- **1963-** Ξεκινούν οι εργασίες κατασκευής των βιομηχανικών εγκαταστάσεων στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας.
- **1966-** Το εργοστάσιο εγκαινιάζεται και ξεκινά η παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου από ελληνικούς βωξίτες
- **1970-** Ξεκινά η επέκταση των εγκαταστάσεων και μαζί διπλασιάζεται η παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου. Ταυτόχρονα γίνονται τα πρώτα περιβαλλοντικά έργα.
- **1973-** Η μετοχή της εταιρίας εισάγεται στο Χρηματιστήριο Αθηνών.
- **1975-** Ιδρύεται η θυγατρική εταιρία Δελφοί- Δίστομον.
- **1976-** Εγκατάσταση κέντρων επεξεργασίας των αερίων της ηλεκτρόλυσης για την κατακράτηση του φθορίου.
- **1981-** Επενδύσεις για την αύξηση της παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου.

- **1982-** Ιδρύεται το σωματείο «Ένωση Εργαζομένων στην Εταιρία Αλουμίνιον της Ελλάδος»
- **1986-1990-** Επενδύσεις για την αυτοματοποίηση της τροφοδοσίας των λεκανών ηλεκτρόλυσης.
- **2003-** Ο όμιλος Pechiney και μαζί το Αλουμίνιον της Ελλάδος εξαγοράζεται από τον Καναδικό όμιλο αλουμινίου ALCAN.
- **2005-** Ο Όμιλος Μυτιληναίος εξαγοράζει το πλειοψηφικό πακέτο μετοχών της Αλουμίνιον της Ελλάδος από την ALCAN.
- **2006-2011-** Επενδύονται περίπου 12 εκ. ευρώ για την εγκατάσταση μίας πρωτοποριακής τεχνολογίας διαχείρισης καταλοίπων βωξίτη που αποτελείται από 4 φιλτρόπρεσσες διήθησης. Με την εγκατάσταση και της τέταρτης φιλτρόπρεσσας επιτυγχάνεται ο στόχος της απόθεσης του συνόλου των καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά.
- **2007-** Ολοκληρώνεται η συγχώνευση δια απορροφήσεως της Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ από τον Όμιλο Μυτιληναίος και παράλληλα παύει η διαπραγμάτευση της μετοχής στο Χρηματιστήριο Αθηνών. Η Δελφοί-Δίστομον μετατρέπεται σε θυγατρική του Ομίλου.
Ταυτόχρονα ξεκινά η λειτουργία του Σταθμού Συμπααραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης στον χώρο του εργοστασίου. Ο Σταθμός τροφοδοτεί με ατμό τα εργοστάσια αλουμίνιας και αλουμινίου, αντικαθιστώντας με τον τρόπο αυτό την χρήση 150.000 τόνων μαζούτ.
- **2011-** Η Αλουμίνιον της Ελλάδος λαμβάνει το πρώτο βραβείο από την Ευρωπαϊκή Ένωση Αλουμινίου για τον Τομέα Υγείας και Ασφάλειας.
- **2017-** Πραγματοποιείται η συγχώνευση της Μυτιληναίος ΑΕ- Όμιλος Επιχειρήσεων με τις βασικές θυγατρικές της εταιρίες: METKA ΑΕ, PROTERGIA ΑΕ και Αλουμίνιον της Ελλάδος ΒΕΑΕ.

2.2 Υποδομές του εργοστασιακού συγκροτήματος

Το εργοστασιακό συγκρότημα της Μυτιληναίος αποτελεί μία από τις πιο σύγχρονες καθετοποιημένες μονάδες παραγωγής αλουμίνιας και αλουμινίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Τοποθετείται στην παραθαλάσσια περιοχή του Αγίου Νικολάου στον νομό Βοιωτίας. Η θέση του αυτή θεωρείται στρατηγική καθώς βρίσκεται στο κέντρο της ορεινής ζώνης Ελικώνα- Παρνασσού- Γκιώνας, όπου και εκτείνονται τα κοιτάσματα του βωξίτη.

Στις υποδομές συμπεριλαμβάνεται το λιμάνι μέσω του οποίου παρέχεται πρόσβαση σε θαλάσσιες μεταφορές, γεγονός που προσφέρει μεγάλη ευελιξία. Έτσι, συνολικά η βιομηχανική μονάδα καταλαμβάνει έκταση περίπου 750 στρεμμάτων και περιλαμβάνει:

- Τους χώρους απόθεσης και παραλαβής του βωξίτη
- Το εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνιας
- Το εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου
- Τον Σταθμό συμπααραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας
- Τις Λιμενικές εγκαταστάσεις
- Τις εγκαταστάσεις αντιρρύπανσης
- Τους χώρους αποθήκευσης καυσίμων και πρώτων υλών
- Τα συνεργεία κεντρικής και περιφερειακής συντήρησης
- Το πλέγμα των δραστηριοτήτων υποστήριξης(περιβάλλοντος ποιότητας, ασφάλειας, χημείου, πληροφορικής, ιατρείου, διαχείρισης προσωπικού).

2.2.1 Λιμάνι

Οι λιμενικές εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν την προβλήτα, η οποία μπορεί να εξυπηρετήσει πλοία χωρητικότητας έως 50.000 τόνων, δύο ηλεκτρικούς αυτοκινούμενους γερανούς σε σιδηροτροχιές, την

εγκατάσταση φόρτωσης άνυδρης αλουμίνας, τις εγκαταστάσεις υποδοχής υγρών φορτίων και τους αποθηκευτικούς χώρους.

Οι υποδομές συμπληρώνονται από τα απαραίτητα μέσα για την πρόληψη ή και αντιμετώπιση ατυχημάτων ρύπανσης του θαλάσσιου χώρου, όπως μέσα επικοινωνίας, φράγματα, απορρυπαντικά υλικά κλπ.

2.2.2 Συμπαραγωγή

Ο Σταθμός Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης, ισχύος 334MW βρίσκεται στο νότιο τμήμα του συγκροτήματος. Από το 2008, όποτε και τέθηκε σε λειτουργία αποτελεί μία καινοτόμο επένδυση όχι μόνο για την Ελλάδα αλλά και για την ευρύτερη περιοχή της νοτιοανατολικής Ευρώπης. Λειτουργεί με φυσικό αέριο και παράγει θερμότητα για την παραγωγική διαδικασία της αλουμίνας, καθώς και ηλεκτρική ενέργεια η οποία μπορεί να διατεθεί στο εθνικό δίκτυο. Ταυτόχρονα, η λειτουργία του μειώνει σημαντικά την χρήση μαζούτ από το εργοστάσιο και κατ' επέκταση βελτιώνει τις περιβαλλοντικές επιδόσεις της μονάδας.

2.3 Προϊόντα

2.3.1 Βωξίτης

Ο βωξίτης, η εξόρυξη του οποίου γίνεται από τα μεταλλεία της Μυτιληναίος, Δελφοί- Δίστομον, αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας και κατ' επέκταση αλουμινίου. Στον ελλαδικό χώρο, η ζώνη Ελικώνα- Παρνασσού- Γκιώνας διαθέτει τα σημαντικότερα γνωστά κοιτάσματα βωξίτη και εκτιμώνται να είναι περίπου 100 εκατομμύρια τόνοι. Οι ελληνικοί βωξίτες είναι διασπορικού τύπου, δηλαδή η σύνθεσή του αποτελείται από 1 μόριο κρυσταλλικού νερού ανά 1 μόριο οξειδίου του αργιλίου.



Εικόνα 2 Βωξίτης [9]

2.3.2 Αλουμίνα

Η αλουμίνα είναι το βιομηχανικό προϊόν που παράγεται από το μετάλλευμα του βωξίτη και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου αλλά και άλλων μη μεταλλουργικών προϊόντων (λειαντικά και μονωτικά υλικά, πυρίμαχα, απορρυπαντικά φάρμακα αλλά και για την επεξεργασία του νερού). Η αλουμίνα που εξάγεται από τον βωξίτη με την μέθοδο Bayer μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη.



Εικόνα 3 Άνυδρη αλουμίνα [10]

2.3.3 Αλουμίνιο

Στο Αλουμίνιον της Ελλάδος παράγεται πρωτόχυτο αλουμίνιο μέσω της ηλεκτρόλυσης της άνυδρης αλουμίνας. Για τη επεξεργασία του πρωτόχυτου αλουμινίου και την παραγωγή των τελικών προϊόντων(κολόνες, πλάκες ή χελώνες) στο εργοστάσιο παραγωγής της εταιρίας συμπεριλαμβάνονται:

- Η Δραστηριότητα Ανόδων, που παράγει τις απαραίτητες συναρμολογημένες ανόδους για την τροφοδοσία της ηλεκτρόλυσης. Η δυναμικότητα των ανόδων φτάνει τους 90.000 τόνους ψημένων ανόδων ετησίως.
- Η Δραστηριότητα Ηλεκτρόλυσης με δυναμικότητα παραγωγής 164.000 τόνων ρευστού αλουμινίου.
- Η Δραστηριότητα Χυτηρίου, όπου το ρευστό αλουμίνιο που προέρχεται από την Ηλεκτρόλυση χυτεύεται και μορφοποιείται σε κολόνες(124.000) τόνοι και πλάκες(40.000 τόνοι).
- Η Δραστηριότητα Υποστήριξης Παραγωγής από την οποία εξασφαλίζεται η ανακατασκευή της επένδυσης των λεκανών ηλεκτρόλυσης και των κάδων χύτευσης.



Εικόνα 4 Κολώνες αλουμινίου [27]

2.4 Γραμμή Παραγωγής του Εργοστασίου

Η έναξη της παραγωγικής διαδικασίας γίνεται με την προετοιμασία του μεταλλεύματος, δηλαδή του βωξίτη. Η διεργασία που ακολουθεί είναι υδρομεταλλουργική επομένως είναι απαραίτητη η ομοιομορφία στην τροφοδοσία του βωξίτη όσον αφορά στην χημική του σύσταση. Για τον λόγο αυτό αναμειγνύονται βωξίτες από διαφορετικές πηγές. Στο Αλουμίνιον της Ελλάδος οι βωξίτες που συμμετέχουν στο μείγμα αυτοί είναι κατά κύριο λόγο ελληνικοί και χρησιμοποιούνται επίσης βωξίτες με προέλευση την Βραζιλία.

Την ανάμειξη ακολουθεί η θραύση του μεταλλεύματος σε τεμάχια μεγέθους <2cm σε σφυρόμυλους και θραυστήρες σιαγόνων. Στη συνέχεια, λειοτριβείται έως μεγέθη κάτω των 0,15cm αρχικά σε ξηρό

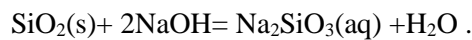
περιβάλλον σε κλειστούς μύλους και μετά πραγματοποιείται υγρή λειοτριβήση σε ραβδόμυλους ή σφαιρόμυλους όπου το μέταλλευμα διαβρέχεται με το λικέρ Bayer(Bayer liquor).

Ακολουθεί έτσι το πρώτο στάδιο της μεθόδου Bayer για την διάλυση όλου του περιεχομένου σε Al_2O_3 του μείγματος βωξιτών. Για την διαδικασία πλήρους διάλυσης χρησιμοποιείται ισχυρό διάλυμα $NaOH$, δηλαδή αλκαλικό διάλυμα και η εκχύλιση πραγματοποιείται υπό πίεση. Στο στάδιο αυτό οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι αυτές της θερμοκρασίας, της πίεσης αλλά και της επιθυμητής συγκέντρωσης του διαλύματος που θα προκύψει. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

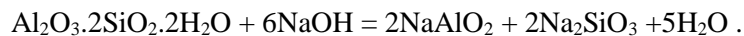
- Γιββσίτης: $Al(OH)_3(s) + NaOH = Al(OH)_4^-(aq) + Na^+(aq)$
- Βαιμίτης/Διάσπορος: $AlOOH(s) + NaOH + H_2O = Al(OH)_4^-(aq)$

Το διάλυμα του εκχυλιστικού έρχεται σε πλήρη επαφή με το μέταλλευμα σε κυλινδρικούς αντιδραστήρες που τοποθετούνται σε σειρά και ο καθένας έχει υψηλότερη θερμοκρασία από τον προηγούμενό του.

Από την υψηλή αυτή θερμοκρασία παράγεται ατμός ο οποίος χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του πολφού εκχύλισης στα αρχικά στάδια. Ακόμα, στο στάδιο αυτό τα οξειδία του σιδήρου και το διοξείδιο του τιτανίου(TiO_2) δεν αντιδρούν. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με το διοξείδιο του πυριτίου(SiO_2) το οποίο τείνει να αντιδράσει με το $NaOH$ σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση του καολινίτη με το $NaOH$:



Τα ευδιάλυτα αυτά προϊόντα αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν μία ένωση με τη δομή ζεολίθου, της οποίας ο χημικός τύπος είναι περίπου: $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2$. Η δομή αυτή είναι ανεπιθύμητη καθώς όχι μόνο δεσμεύει το αντιδραστήριο, δηλαδή το $NaOH$ (άρα υπάρχει απώλεια του εκχυλιστικού στο σύστημα) αλλά ταυτόχρονα καταβυθίζει και τα άτομα του Al που είναι το επιθυμητό προϊόν. Για την δέσμευση των μορίων SiO_2 χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ασβεστίου($Ca(OH)_2$ ή CaO).

Επομένως, στο στάδιο αυτό επιθυμείται η λήψη μιας σταθερής χημικής σύστασης με συγκεκριμένη συγκέντρωση Al (την μέγιστη δυνατή) καθώς και την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση των υπόλοιπων μετάλλων. Ακόμα, με την χρήση του ατμού επιτυγχάνεται η χρήση του ελάχιστου δυνατού ποσού ενέργειας.

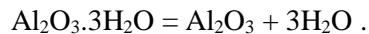
Ακολουθεί το στάδιο διαχωρισμού των στερεών. Τα υπολοιπούμενα στερεά αποτελούνται από σωματίδια με μέγεθος $>100\mu m$ τα οποία καλούνται «άμμος» καθώς και από σωματίδια πολύ μικρότερου μεγέθους, της τάξης $<10\mu m$. Τα πρώτα διαχωρίζονται σε υδροκυκλώνες και στη συνέχεια πλένονται με νερό κατ'αντιρρόη προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα αργλικού διαλύματος και τέλος απορρίπτονται. Τα λεπτομερή σωματίδια οδηγούνται σε παχυντές όπου καθιζάνουν και αποτελούν την λεγόμενη «ερυθρά ιλύ». Η λάσπη αυτή πλένεται με νερό για την απομάκρυνση του αργλικού διαλύματος.

Το τρίτο βήμα στην μέθοδο Bayer αποτελεί η καταβύθιση της ένυδρης αλουμίνας από το υπέρκορο αργλικό διάλυμα. Η συγκέντρωση και η θερμοκρασία καθιστούν το διάλυμα υπέρκορο(αφού ψυχθεί) όμως δεν είναι αρκετό προκειμένου η κρυστάλλωση να είναι αυθόρμητη. Σκοπός της διεργασίας της καταβύθισης είναι η παραγωγή γιββσίτη($Al(OH)_3$) που να πληροί τις προϋποθέσεις παραγωγής μεταλλουργικής αλουμίνας. Όπως αναφέρθηκε, η αυθόρμητη κρυστάλλωση δεν είναι δυνατή, δηλαδή η ομογενής πυρηνοποίηση γίνεται με πολύ αργό ρυθμό, κάτι που δεν είναι συμφέρον για την παραγωγική

διαδικασία. Έτσι, προστίθενται στο διάλυμα φύτρες γιββσίτη στην επιφάνεια των οποίων προσκολλώνται τα αργιλικά ιόντα και το διάλυμα διασπάται.

Οι κόκκοι που δημιουργούνται είναι μεγάλου μεγέθους. Στην πορεία συσσωματώνονται και δημιουργούν ακόμα μεγαλύτερους κόκκους. Ακολουθεί η θραύση των κόκκων για την δημιουργία ψιλών τεμαχιδίων. Τα ψιλά αυτά θα αποθηκευτούν για να χρησιμοποιηθούν ως φύτρες πυρηνοποίησης στο μέλλον, ενώ τα χονδρομερή τεμαχίδια αποτελούν το τελικό προϊόν.

Το τελευταίο στάδιο της μεθόδου είναι η θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας (calcination). Η ένυδρη αλουμίνα θερμαίνεται στους 1100°C όπου και πραγματοποιείται η αντίδραση:



Στην συνέχεια, η άνυδρη αλουμίνα είναι έτοιμη να οδηγηθεί στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης.

3. Ηλεκτρόλυση του Αλουμινίου με την μέθοδο Hall- Heroult

3.1. Ιστορική Αναδρομή

Τα τεχνολογικά στοιχεία που εφαρμόζονται στην μέθοδο Hall-Heroult(πχ. η χρήση τηγμένων αλάτων στην ηλεκτρόλυση για την παραγωγή μετάλλου) ήταν ήδη γνωστή και χρησιμοποιούνταν πριν το 1886.

Η συνολική διεργασία ηλεκτρόλυσης του αλουμινίου ανακαλύφθηκε ξεχωριστά και σχεδόν ταυτόχρονα από δύο διαφορετικούς επιστήμονες το 1886. Ο ένας από αυτούς ήταν ο Charles Martin Hall(Oberlin, Ohio) και ο άλλος ήταν ο Paul L. Heroult(Gentilly, France). Οι δύο αυτοί επιστήμονες είχαν προηγουμένως τριβή με το έργο του Sainte-Claire Deville.

Έτσι, σε διάστημα μικρότερο των τριών χρόνων η εφεύρεση της μεθόδου εφαρμόστηκε βιομηχανικά στην Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη. Τον Νοέμβρη του 1888 παράγεται πρώτη φορά μεταλλικό αλουμίνιο μέσω αναγωγής σε ηλεκτρολυτικό κελί από τον Hall και την εταιρία στην οποία εργαζόταν.

3.2 Συνοπτική περιγραφή της μεθόδου

Η μέθοδος που επινοήθηκε από τους Hall και Heroult συνίσταται στην αναγωγή της αλουμίνας προς μεταλλικό αλουμίνιο λόγω του μεγάλου ποσού ενέργειας που προσφέρεται με την μορφή ηλεκτρικού ρεύματος.

Η αλουμίνα διαλύεται σε λουτρό με βάση τον τηγμένο κρυσθίλιο στους 945°C περίπου. Το συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται μέσα από τα ηλεκτρόδια γραφίτη, τις ανόδους που λειτουργούν ως θετικός πόλος(+) και την κάθοδο που λειτουργεί ως αρνητικός πόλος(-). Το αλουμίνιο λαμβάνεται στον αρνητικό πόλο εξ' αιτίας του ότι είναι βαρύτερο του λουτρού, εναποτίθεται εκεί και σχηματίζει ένα στρώμα υγρού μετάλλου στην κάθοδο.

Από την άλλη, ο άνθρακας στην άνοδο καταναλώνεται από το οξυγόνο που απελευθερώνεται από την διάσπαση της αλουμίνας.

3.3 Διάταξη της δραστηριότητας Ηλεκτρόλυσης

Ο τομέας της ηλεκτρόλυσης στο Αλουμίνιον της Ελλάδος απαρτίζεται από τρεις σειρές ηλεκτρόλυσης, που ονομάζονται Α, Β και Γ. Η εγκατάσταση βιομηχανικού επιπέδου της μεθόδου Hall-Heroult ονομάζεται λεκάνη ηλεκτρόλυσης. Με τον όρο «σειρά» αναφέρονται οι διαδοχικές λεκάνες οι οποίες είναι μεταξύ τους συνδεδεμένες εν σειρά.

Το ρεύμα ξεκινά από τον υποσταθμό και στην συνέχεια διανέμεται στις λεκάνες από την κάθοδο της μίας προς την άνοδο της επόμενης, διαδοχικά, μέσω αγωγών αλουμινίου.

Κάθε σειρά αποτελείται από 260 λεκάνες οι οποίες κατανέμονται σε τέσσερις στίχους με 65 λεκάνες έκαστος. Η κάθε λεκάνη έχει την δική της «ταυτότητα», η οποία καθορίζεται από την σειρά στην οποία ανήκει, τον στίχο της καθώς και τον αριθμό της λεκάνης. Για παράδειγμα, οι λεκάνες του πρώτου στίχου ονομάζονται 101-165 και του δεύτερου 201-265. Οι στίχοι αυτοί, 1 και 2 αποτελούν την αίθουσα 1. Με όμοιο τρόπο ο τρίτος στίχος αποτελείται από τις λεκάνες 301-365 και μαζί με τον τέταρτο στίχο συντελούν την αίθουσα 2.

Κάθε λεκάνη διαθέτει έναν πίνακα στον οποίο αναφέρονται κάποιες βασικές πληροφορίες και καταγράφονται αποτελέσματα μετρήσεων και καθημερινές οδηγίες για εργασίες που λαμβάνουν χώρα 24 ώρες το 24ωρο και 365 ημέρες τον χρόνο.

Κάθε σειρά διαθέτει επίσης 10 γερανογέφυρες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των λεκανών με αλουμίνα, την αλλαγή ανόδων κλπ.

Περιγραφή ενός ηλεκτρολυτικού κελιού

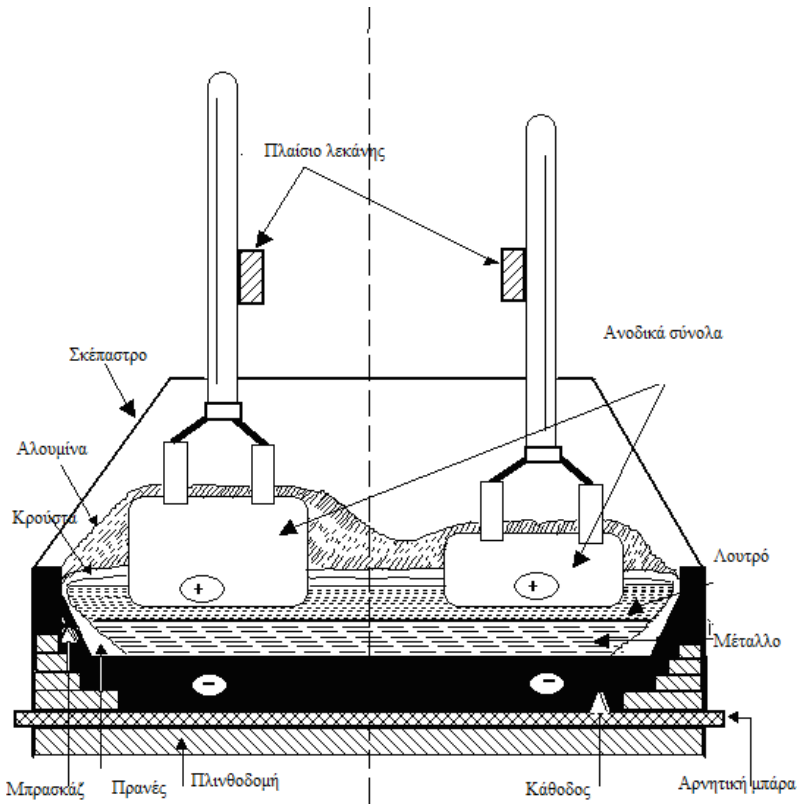
Μία λεκάνη ηλεκτρόλυσης, αποτελείται στον πυθμένα της από το μεταλλικό της περίβλημα, μια ζώνη πυριτικού τσιμέντου, μονωτικά και πυρίμαχα τούβλα και μπλόκα των καθόδων όπου αποτίθεται το τηγμένο μέταλλο.

Συνεχίζοντας προς τα πάνω, συναντάμε το λουτρό, μέσα στο οποίο βρίσκονται βυθισμένα τα ανθράκινα μέρη των ανόδων. Στα πλευρικά μέρη της λεκάνης αλλά και στο ανώτερο μέρος του λουτρού, βρίσκεται η κρούστα, δηλαδή στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης. Πρόσθετα στοιχεία της κρούστας του ανώτερου τμήματος λουτρού είναι τεμάχια κρούστας που προέρχεται από τον καθαρισμό των χρησιμοποιημένων ανόδων καθώς και αλουμίνα που καλύπτει ολόκληρο το ανθράκινο τμήμα των ανόδων. Με την δομή αυτή η λεκάνη στεγανοποιείται κατά κάποιο τρόπο, έτσι ώστε να μην υπάρχει επαφή με τον αέρα καθώς και να μην υπάρχει απώλεια θερμοκρασίας και αερίων.

Το ανοδικό σύνολο ή άνοδος όπως καλείται συνήθως αποτελείται από δύο ανθράκινα τμήματα.

Στις λεκάνες της Α και Β(70kA) σειράς υπάρχουν δώδεκα(12) άνοδοι ή ανοδικά σύνολα, δηλαδή συνολικά 24 ανθράκινα μπλόκα.

Ενώ, στην σειρά Γ(90kA) υπάρχουν 16 άνοδοι, δηλαδή συνολικά 32 μπλόκα.



Σχήμα 1 Σκαρίφημα λεκάνης[9]

3.4 Πρώτες ύλες

3.4.1. Ηλεκτρολύτης- Σύσταση λουτρού

Το αλουμίνιο είναι ένα στοιχείο πιο ηλεκτροθετικό από το υδρογόνο. Με δεδομένο αυτό είναι αδύνατο να αναχθεί μέσω κάποιας υδατικής ηλεκτρολυτικής διαδικασίας. Το λουτρό που χρησιμοποιείται στην αναγωγή του αλουμινίου διαθέτει μία σειρά από συγκεκριμένες ιδιότητες που το καθιστούν το μοναδικό κατάλληλο υλικό για αυτή την διεργασία. Η σύσταση του λουτρού φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Συστατικό	Ποσοστό συγκέντρωσης στο λουτρό(%)
3NaFAIF ₃	>75
AlF ₃	5 έως 15
CaF ₂	4 έως 8
Al ₂ O ₃	1 έως 6
LiF	0 έως 5
MgF ₂	0 έως 5

Πίνακας 2 Λουτρό ηλεκτρόλυσης και συγκέντρωση των συστατικών του

Τα άλατα αυτά διασπώνται σε ιόντα θετικά ή αρνητικά φορτισμένα. Το λουτρό της ηλεκτρόλυσης, λοιπόν, συντίθεται σύμφωνα με τις εξής προδιαγραφές:

- Να είναι ρευστό(τηγμένο) σε υψηλές θερμοκρασίες που όμως μπορούν να επιτευχθούν εύκολα
- Να έχει χαμηλότερη πυκνότητα από το ρευστό μέταλλο έτσι ώστε να επιπλέει πάνω από αυτό και να εμποδίζει την επανοξείδωσή του.
- Να χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την αλουμίνα.
- Να διασπάται σε ιόντα ώστε να ευνοείται η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος.
- Να έχει χαμηλή πτητικότητα ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες όσο το δυνατόν περισσότερο.

Οξείδιο του Αργιλίου- Αλουμίνα(Al₂O₃)

Το κύριο συστατικό για την παραγωγή του μεταλλικού αργιλίου είναι το οξείδιο του αργιλίου, δηλαδή η άνυδρη αλουμίνα που παράγεται από την μέθοδο Bayer. Ανάλογα με την καθαρότητα του προϊόντος αυτού αλλά και υπολογίζοντας πιθανές απώλειες, θεωρείται ότι απαιτούνται περίπου 1,90-1,95kg αλουμίνας προκειμένου να παραχθεί 1kg αλουμινίου.

Κρυόλιθος(3NaF·AlF₃)

Ο κρυόλιθος είναι ένα μεικτό φθοριούχο άλας νατρίου και αργιλίου με συνήθη σύσταση 3NaF·AlF₃. Ο ορυκτός κρυόλιθος έχει την εξής σύσταση: Na₃AlF₆ με σημείο τήξης στους 1010°C. Ακόμα, παράγεται συνθετικός κρυόλιθος σύμφωνα με την αντίδραση:

$6HF + 2NaOH + NaAlO_2 \rightarrow Na_3AlF_6 + 4H_2O$, ενώ το υδροφθόριο (HF) παράγεται από ορυκτό φθορίτη(CaF₂).

Είναι μία λευκή κρυσταλλική σκόνη και καταλαμβάνει περισσότερο από το 75% του λουτρού.

Όπως αναφέρθηκε η κυκλοφορία του ηλεκτρικού ρεύματος είναι απαραίτητη για την λειτουργία της λεκάνης. Όμως, η αλουμίνα μέχρι τους 2072°C βρίσκεται σε στερεά μορφή και επιπλέον συμπεριφέρεται ως μονωτής.

Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται τηγμένος κρυσθλίθος, ο οποίος συμβάλλει στην μείωση της θερμοκρασίας στους 950°C. Επιπροσθέτως, ο κρυσθλίθος είναι και ο μόνος γνωστός διαλύτης για την αλουμίνα.

Φθοριούχο Αργίλιο(AlF_3)

Το φθοριούχο αργίλιο αποτελεί μία προσθήκη στο κρυσθλιθικό λουτρό της ηλεκτρόλυσης με χημικό τύπο AlF_3 . Η χημική αυτή ένωση δεν εμφανίζεται στην φύση αλλά παράγεται από τον φθορίτη με τρόπο όμοιο με εκείνο του τεχνητού κρυσθλίθου. Είναι και αυτό σκόνη λευκού χρώματος με διάφορες αποχρώσεις που αποδίδονται σε πιθανές προσμείξεις.

Φθοριούχο Ασβέστιο(CaF_2)

Το φθοριούχο ασβέστιο υπάρχει πάντα στον ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει διότι το οξείδιο του ασβεστίου εμφανίζεται ως ακαθαρσία στην αλουμίνα της μεθόδου Bayer, αντιδρά με το φθοριούχο αργίλιο και παράγει το φθοριούχο ασβέστιο (CaF_2). Η τελική του συγκέντρωση στο λουτρό αποτελεί το 3-7% της μάζας του.

Επιπλέον προσθήκες αποτελούν το ανθρακικό νάτριο, φθοριούχο λίθιο και φθοριούχο μαγνήσιο.

Ανθρακικό Νάτριο(Na_2CO_3)

Προστίθεται ως πηγή νατρίου καθώς είναι πολύ φθηνότερο από το φθοριούχο νάτριο (NaF). Ο τρόπος προσθήκης του αποτελεί ένα επιπλέον ζήτημα καθώς απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω της μεγάλης ποσότητας παραγόμενων αερίων (CO_2).

Φθοριούχο Λίθιο(LiF)

Το φθοριούχο λίθιο από την άποψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων είναι ανώτερο των υπόλοιπων στοιχείων. Προστίθεται με την μορφή του ανθρακικού λιθίου (Li_2CO_3) και αντιδρά στην συνέχεια με το φθοριούχο αργίλιο σχηματίζοντας φθοριούχο λίθιο (LiF), με μέση περιεκτικότητα 1,5-3,0% της μάζας. Χρειάζονται περίπου 2-3 κιλά ανθρακικού λιθίου ανά 1 τόνο παραγόμενου αλουμινίου για να διατηρηθεί η περιεκτικότητα σταθερή.

Φθοριούχο Μαγνήσιο(MgF)

Το φθοριούχο μαγνήσιο (MgF) δεν είναι παρόν σε όλα τα ηλεκτρολυτικά κελιά, παρά μόνο σε αυτά που υπάρχει συνήθως και το φθοριούχο λίθιο. Η προσθήκη γίνεται ξανά στην μορφή του ανθρακικού

μαγνησίου($MgCO_3$) ή ως MgO . Καταναλώνεται περίπου 1 κιλό MgO ανά τόνο παραγόμενου αλουμινίου για να διατηρηθεί η περιεκτικότητα στο 2-4% της μάζας του λουτρού.

Παρατηρείται ότι τα κύρια συστατικά του λουτρού είναι ισχυρότερα αναγωγικά από το αλουμίνιο σύμφωνα με την σειρά δραστηριότητας των μετάλλων. Έτσι, επιτυγχάνεται η αναγωγή του αλουμινίου και ταυτόχρονα η παραμονή των υπόλοιπων συστατικών στο λουτρό. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί η περιεκτικότητα των προσθηκών αυτών σε προσμίξεις που μπορεί να περιέχουν μεταλλικά και μη στοιχεία που ηλεκτρολύονται ευκολότερα από το αλουμίνιο με αποτέλεσμα να «μολύνουν» το τελικό προϊόν.

Κατά την διάλυση της αλουμίνας στο λουτρό, σχηματίζονται τα εξής ιόντα: $AlOF_5^{4-}$, $AlOF_3^{2-}$, $AlOF_6^{2-}$, $Al_2O_2F_4^{2-}$ καθώς και ιόντα οξυγόνου. Με την παρουσία των ιόντων αυτών εξασφαλίζεται πρωτίστως η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος στην μάζα του λουτρού καθώς και η πραγματοποίηση των απαιτούμενων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στον θετικό και αρνητικό πόλο του ηλεκτρολυτικού κελιού.

3.4.2 Άνοδοι

Κατά την παραγωγή αλουμινίου μέσω ηλεκτρόλυσης, εκτός της αλουμίνας, καταναλώνεται και άνθρακας. Ο άνθρακας υπάρχει στις ανόδους του κελιού της ηλεκτρόλυσης και καταναλώνεται από το οξυγόνο που απελευθερώνεται από την διάσπαση της αλουμίνας.

Οι άνοδοι μπορεί να είναι προ-οπτημένες είτε να ψήνονται εντός του κελιού. Στο Αλουμίνιον της Ελλάδος χρησιμοποιούνται προ-οπτημένες άνοδοι. Είναι απαραίτητο ο άνθρακας που θα χρησιμοποιηθεί να είναι υψηλής ποιότητας διότι επηρεάζει άμεσα την παραγωγική διαδικασία. Γι' αυτό χρησιμοποιείται άνθρακας με όσο το δυνατόν λιγότερες προσμίξεις.

Οι άνοδοι αυτές λοιπόν, κατασκευάζονται με σκόνη κόκ πετρελαίου με ανθρακόπισσα ή άσφαλτο ως συνδετικό υλικό. Το μείγμα αποτελείται από λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο κόκ όπου στην συνέχεια προστίθεται η πίσσα και αναμειγνύονται σε θερμοκρασία 160-180° C. Στην θερμοκρασία αυτή η πίσσα ρευστοποιείται. Το μείγμα μετά αφήνεται να ψυχθεί πριν προστεθούν στις ράβδους(rods) οι οποίες ανακυκλώνονται κατά κάποιο τρόπο. Προέρχονται από τις ανόδους που έχουν καταναλωθεί, καθαρίζονται και επαναχρησιμοποιούνται.

3.5. Ηλεκτρικό Ρεύμα

Η διάλυση της αλουμίνας, καθώς και όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρολυτικό κελί πραγματοποιούνται χάρη στο ηλεκτρικό ρεύμα που το διαρρέει.

Η ένταση του ρεύματος στο Αλουμίνιον της Ελλάδος κυμαίνεται από 77,5 kA για τις σειρές Α και Β και έως 107,7 kA για την σειρά Γ. Η τάση στο κάθε ηλεκτρολυτικό κελί επιδιώκεται να διατηρείται στα 4V.

Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday η ποσότητα του παραγόμενου μετάλλου εξαρτάται από την ποσότητα του ρεύματος που διαπερνά την λεκάνη. Κάνοντας μια απλοϊκή προσέγγιση, το γεγονός αυτό οφείλεται στο κατιόν του αλουμινίου(Al^{3+}), το οποίο απαιτεί τρία(3) ηλεκτρόνια προκειμένου να γίνει ουδέτερο και να αποτεθεί ως μεταλλικό αλουμίνιο στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού σύμφωνα με την

ημιαντίδραση: $Al^{3+} + e^- \rightarrow Al^0$. Συμπεραίνει κανείς πως η ποσότητα του αλουμινίου που θα αποτεθεί εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα προσφερθούν στο κύκλωμα, δηλαδή από την ένταση του ρεύματος.

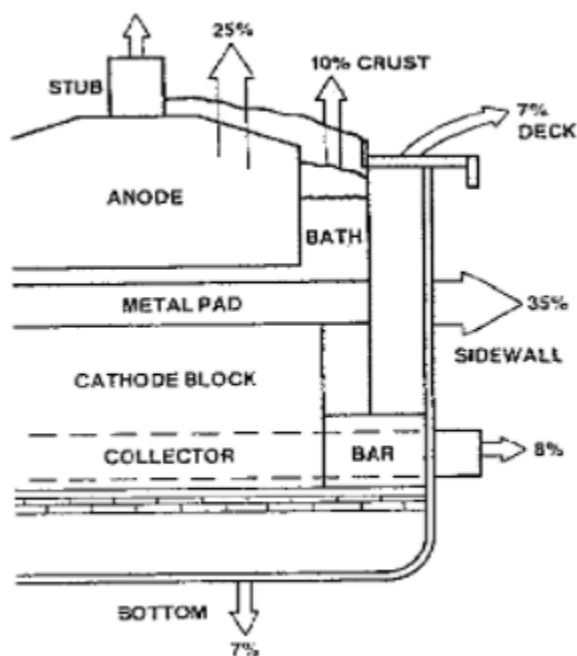
Η απόδοση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι συνήθως μικρότερη από την θεωρητικά προβλεπόμενη. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των υπόλοιπων συστατικών του συστήματος που συμβαίνουν παράλληλα καθώς και με την επανοξειδωση του αλουμινίου και την ηλεκτρόλυση των ακαθαρσιών που προέρχονται από τις πρώτες ύλες πχ. σίδηρος και πυρίτιο. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί όταν η θερμοκρασία διατηρείται σχετικά χαμηλή, γι'αυτο και γίνονται οι προσθήκες στο λουτρό.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του λουτρού οφείλεται στα οξυφοριούχα ιόντα του αργιλίου, τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση διάλυσης της αλουμίνιας στο λουτρό. Τα ιόντα αυτά συμμετέχουν επίσης στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον αρνητικό και θετικό πόλο του κελιού.

Γενικά, η διαφορά δυναμικού(τάση) μεταξύ του αρνητικού και του θετικού πόλου είναι περίπου 3,5V, για ολική τάση λεκάνης στα 4,5V. Αυτό υποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος των ηλεκτρικών φαινομένων που συμβαίνουν στην λεκάνη, λαμβάνουν χώρα στο λεπτό στρώμα λουτρού πάχους 5 εκ. μεταξύ των ανόδων και του στρώματος.

3.6 Το μέταλλο στην λεκάνη της ηλεκτρόλυσης

Το αλουμίνιο είναι άριστος αγωγός της θερμότητας και το ύψος του επηρεάζει πολύ την θερμική ισορροπία της λεκάνης. Μέσα στη λεκάνη κατά την λειτουργία υπάρχει μονίμως μία ποσότητα ρευστού μετάλλου πάνω από την κάθοδο.



Σχήμα 2 Θερμικές απώλειες λεκάνης ηλεκτρόλυσης

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

Για τη σωστή λειτουργία της λεκάνης απαιτείται να παραμείνει απόθεμα μετάλλου μετά από την χύτευση περίπου 2.500 κιλών για τις λεκάνες των σειρών Α-Β και 3.700 κιλών για τις λεκάνες της σειράς Γ. Το μέταλλο αυτό αντιστοιχεί σε ύψος περίπου 18 εκατοστών από τον πυθμένα της.

Οι λεκάνες υπό κανονικές συνθήκες παράγουν κάθε 24 ώρες περίπου 580 κιλά(των σειρών Α και Β) και περίπου 800 κιλά(της σειράς Γ). Για να διατηρηθεί μεταξύ κάποιων ορίων το ύψος του αποθέματος μετάλλου μέσα στην λεκάνη γίνεται απομετάλλωση κάποιας ποσότητας του μετάλλου που παράγεται. Η ποσότητα του μετάλλου που αφαιρείται, καθορίζεται με την μέτρηση του ύψους του μετάλλου που υπάρχει στην λεκάνη. Το ύψος αυτό μπορεί να συσχετιστεί με το βάρος του με βάση συγκεκριμένο πίνακα. Το μέταλλο που χυτεύεται στην ουσία είναι το μέρος του παραγόμενου μετάλλου που υπερβαίνει τα 18 εκατοστά. Το ύψος αυτό είναι απαραίτητο να διατηρείται καθώς σημαίνει πως υπάρχει στην λεκάνη η απαιτούμενη ποσότητα μετάλλου που συντελεί στην μαγνητική αλλά και στην θερμική ισορροπία. Πιο συγκεκριμένα, αν υπάρξει λιγότερη ποσότητα μετάλλου από την προβλεπόμενη, η θερμοκρασία της λεκάνης αυξάνεται διαταράσσοντας την θερμική ισορροπία. Ακόμα, η κίνηση του μετάλλου γίνεται εντονότερη λόγω της διαταραχής των μαγνητικών πεδίων. Το γεγονός αυτό είναι επικίνδυνο για την λειτουργία της κάθε λεκάνης καθώς την καθιστά ασταθή και επίσης υπάρχει πιθανότητα επανοξείδωσης του μετάλλου.

3.7 Τροφοδοσία Λεκάνης

Η τροφοδοσία της λεκάνης αφορά στην προσθήκη αλουμίνας(Al_2O_3) είτε στην προσθήκη φθοριούχου αργιλίου(AlF_3).

3.7.1 Αλουμίνα

Η τροφοδοσία της αλουμίνας γίνεται μέσω πνευματικού συστήματος μεταφοράς από ένα δοχείο(σιλό) που είναι ξεχωριστό για κάθε λεκάνη, εγκατεστημένο στην εσωτερική της κεφαλή. Το δοχείο αλουμίνας της κάθε λεκάνης μπορεί να της παρέχει αυτονομία περίπου μίας ημέρας.

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

Όταν η ποσότητα της αλουμίνας στο λουτρό μειώνεται γίνεται προσθήκη προκειμένου το σύστημα να βρίσκεται στην ζώνη ομαλούς λειτουργίας.

3.7.2. Φθοριούχο αργίλιο

Η τροφοδοσία του φθοριούχου αργιλίου γίνεται με την βοήθεια δοσιμέτρων. Το φθοριούχο αργίλιο παρέχεται με ένα πνευματικό σύστημα μεταφοράς, στο δοχείο(σιλό) που βρίσκεται δίπλα σε αυτό της αλουμίνας.

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

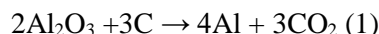
Οι προσθήκες αυτές, στοχεύουν στην διατήρηση της ισορροπίας(χημικής και ισορροπίας μαζών) εντός της λεκάνης με σκοπό την μέγιστη απόδοση Faraday. Έτσι, ρυθμίζονται διάφοροι παράγοντες όπως η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα(επιδιώκεται να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα για την καλύτερη διαλυτοποίησή διαλυτοποίησή της), η απόσταση ανόδων καθόδου(πολική απόσταση ή απόσταση DAM), η σύνθεση του λουτρού, το ύψος του κλπ.

Όμως, στο λουτρό της λεκάνης ως γνωστόν υπάρχουν και άλλες ενώσεις εκτός του κρυολίθου. Οι ενώσεις αυτές είναι επίσης φθοριούχες και είναι το φθοριούχο ασβέστιο(CaF₂) και φθοριούχο λίθιο(LiF). Η προέλευσή τους είναι οι πρώτες ύλες με τις οποίες τροφοδοτείται το σύστημα, επηρεάζουν και αυτές την θερμοκρασία λειτουργίας καθώς επίσης και την διαλυτότητα της αλουμίνας. Οι περιεκτικότητες του λουτρού σε φθοριούχο ασβέστιο και φθοριούχο λίθιο είναι απαραίτητο να διατηρούνται στο 6% και 1,5% αντίστοιχα προκειμένου να διατηρείται η ομαλή λειτουργία της λεκάνης

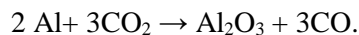
3.8 Χημικές αντιδράσεις του λουτρού

3.8.1. Γενική αντίδραση παραγωγής αλουμινίου

Για να διαχωριστεί το αλουμίνιο(Al) από το μόριο της αλουμίνας και να αποτεθεί ακολούθως στην κάθοδο πρέπει να πραγματοποιηθεί η εξής αντίδραση:



Στο συνολικό ισοζύγιο της αντίδρασης αυτής τοποθετούνται 1900 κιλά αλουμίνας, καταναλώνονται 400 κιλά άνθρακα που προέρχεται από τις ανόδους και παρέχεται ηλεκτρική ενέργεια της τάξης των 13500kWh προκειμένου να παραχθούν 1000 κιλά αλουμινίου και παράλληλα περίπου 650N/m³ ανθρακούχο αέριο. Το ανθρακούχο αέριο μπορεί να είναι όπως φαίνεται παραπάνω το διοξείδιο του άνθρακα(CO₂), όμως υπάρχει η πιθανότητα παραγωγής μονοξειδίου(CO) , σύμφωνα με την αντίδραση:

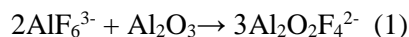


Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται κατά την επανοξειδωση του παραγόμενου αλουμινίου σε συνθήκες έντονης ανάδευσης , όπου το μέταλλο έρχεται σε επαφή με τον άνθρακα των ανόδων.

3.8.2. Αντιδράσεις εντός του λουτρού

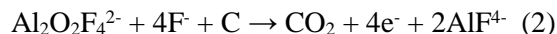
Αρχικά, να αναφερθεί ότι το λουτρό, δηλαδή ο κρυόλιθος αλλά και η περίσσεια φθοριούχου αργιλίου έχουν διασπαστεί στα ιόντα: AlF₆³⁻, AlF₅²⁻, AlF⁴⁻, Na⁺, F⁻.

Στην συνέχεια, εισάγεται στο λουτρό η αλουμίνα και τα μόριά της διασπώνται σε ιόντα σύμφωνα με τον εξής μηχανισμό:



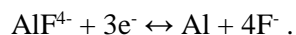
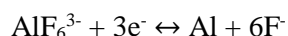
Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς επιτρέπει στα δημιουργούμενα ιόντα να αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που προσφέρονται στο σύστημα μέσω των ηλεκτροδίων. Η παραπάνω αντίδραση [(1)] δεν έχει αποκλειστικό προϊόν το ιόν που φαίνεται ($\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) αλλά ταυτόχρονα προκύπτουν $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ και $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$, τα ιόντα αυτά όλα μαζί ονομάζονται οξυφθοριούχα.

Ακολουθεί η αντίδραση των ιόντων που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο με την συμβολή του άνθρακα των ανόδων με ιόντα φθορίου που προέκυψαν από την διάσπαση του λουτρού, σύμφωνα με την αντίδραση:



Λόγω της παραπάνω αντίδρασης είναι φανερό πως η συγκέντρωση των οξυφθοριούχων ιόντων μειώνεται κοντά στην άνοδο.

Τέλος, τα προϊόντα των προηγούμενων αντιδράσεων, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της καθόδου:



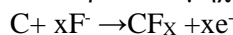
Από τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζεται καθαρό αλουμίνιο, το οποίο ακ ολούθως εναποτίθεται στην κάθοδο όπου και δημιουργεί στρώμα ρευστού μετάλλου. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του στρώματος υγρού αλουμινίου.

Όπως έγινε γνωστό παραπάνω, κατά την διάσπαση των μορίων της αλουμίνας σχηματίζονται τα οξυφθοριούχα ιόντα, τα οποία είναι απαραίτητα για την εύρυθμη λειτουργία της λεκάνης. Επομένως, απαιτείται η πλήρης επάρκεια της αλουμίνας στο ηλεκτρολυτικό κελί με αντιστάθμιση της κατανάλωσής της με ελεγχόμενες προσθήκες. Αν η περιεκτικότητα του λουτρού σε αλουμίνα μειωθεί κάτω του 1,5%, η ποσότητα αυτή δεν επαρκεί για τον σχηματισμό των ιόντων αυτών.

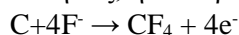
3.8.3. *Ανεπιθύμητα φαινόμενα κατά την ηλεκτρόλυση του αλουμινίου*

- **Ανοδικό φαινόμενο**

Όταν η συγκέντρωση της αλουμίνας στο λουτρό κατέβει κάτω του ορίου του 1,5% τότε λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξείδωσης που απαιτεί περισσότερη ενέργεια. Τα φθοριούχα ιόντα που βρίσκονται εντός του λουτρού σε ελεύθερη ή σύνθετη μορφή (F^- , AlF_4^- , AlF_6^{3-} κλπ) σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



Συνήθως, η αντίδραση που πραγματοποιείται έχει ως προϊόν της τετραφθοράνθρακα (CF_4):



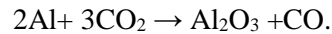
Οι ανεπιθύμητες αυτές αντιδράσεις οδηγούν σε ένα άλλο φαινόμενο, γνωστό ως «ανοδικό φαινόμενο» ή αλλιώς «καύση».

Κατά το ανοδικό φαινόμενο οι φυσαλίδες των αερίων αυτών έχουν διαφορετική επιφανειακή τάση σε σχέση με εκείνες του διοξειδίου του άνθρακα που δημιουργείται από την κατανάλωση των ανόδων. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται ένα στρώμα αερίων κάτω από την επιφάνεια των ανόδων που δυσχεραίνει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Προκειμένου να διαπεραστεί το στρώμα αυτό η τάση της λεκάνης μπορεί να αυξηθεί απότομα ακόμα και πάνω από 10V.

- **Οξείδωση του αλουμινίου**

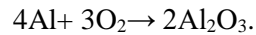
Η οξείδωση του αλουμινίου γίνεται με δύο τρόπους:

1. Ο πρώτος τρόπος πραγματοποιείται στην λεκάνη ηλεκτρόλυσης όταν η εύρυθμη λειτουργία της έχει διαταραχθεί. Συμβαίνει εκ νέου οξείδωση του διαλελυμένου στο λουτρό αλουμινίου από το διοξείδιο που είναι επίσης διαλελυμένο. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα δηλαδή είναι η παρακάτω:



Εξαιτίας της αντίδρασης αυτής μειώνεται η απόδοση Faraday και η παραγωγή.

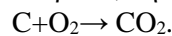
2. Ο δεύτερος τρόπος επανοξείδωσης του αλουμινίου συμβαίνει όταν αυτό έρθει σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα:



- **Παρασιτική οξείδωση του άνθρακα**

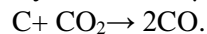
Εκτός της απαραίτητης ηλεκτροχημικής αντίδρασης του άνθρακα με την αλουμίνα όπου και οξειδώνεται, συμβαίνει και η παρασιτική οξείδωσή του με τους δύο ακόλουθους τρόπους:

1. Ο πρώτος τρόπος είναι να έρθει σε επαφή ο άνθρακας με το οξυγόνο του αέρα στο πάνω μέρος και στις πλευρές των ανόδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καύση του άνθρακα, δηλαδή την οξείδωσή του:



Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξαιρεθεί επιτυγχάνοντας την τέλεια κάλυψη της ανόδου.

2. Ο δεύτερος τρόπος οξείδωσης του άνθρακα λαμβάνει χώρα κάτω από τις ανόδους, όπου ο άνθρακας ερχόμενος σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά και οξειδώνεται σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard:



4.Ισοζύγιο Φθοριούχου αργιλίου

Η σύνθεση του λουτρού επηρεάζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού. Επηρεάζονται η ειδική αντίσταση, η θερμοκρασία liquidus, η πυκνότητα οι οποίες παίζουν σημαντικό ρολο στην λειτουργία της λεκάνης.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με την μεταβολή φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του λουτρού, σε σχέση με συγκεκριμένα συστατικά.

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού	Προσθήκη		
	Al ₂ O ₃	AlF ₃	CaF ₂
Θερμοκρασία liquidus	↓	↓	↓
Πυκνότητα	↓	↓	↑
Ιξώδες	↓	↓	↑
Ειδική αντίσταση	↑	↑	↗
Διαλυτότητα Al ₂ O ₃	↓	↓	↓
Εξάτμιση	↑	↓	↓
Διαλυτότητα Al	↓	↓	-

Πίνακας 3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του λουτρού

Η συγκέντρωση αλουμίνας στο λουτρο διατηρείται σταθερή, περίπου 2% λόγω της ρύθμισης της τροφοδοσίας.

Η περίσσεια AlF₃ όμως, δεν είναι σταθερή.

Το ρευστό λουτρό σε συνθήκες κανονικής λειτουργίας πρέπει να έχει θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας liquidus. Ο ρόλος αυτής της υπερθέρμανσης είναι πολύ σημαντικός. Επιτρέπει την διάλυση της αλουμίνας χωρίς την επαναστερεοποίησή της. Σε περίπτωση μη επαρκούς υπερθέρμανσης, η αλουμίνα τυλίγεται από μεμβράνη λουτρού που εμποδίζει την διάλυσή της.

Η σταθερή υπερθέρμανση επιβάλλει την μετακίνηση του ζεύγους θερμοκρασία- περίσσεια AlF₃ σε μία καμπύλη παράλληλη προς την καμπύλη liquidus. Στην ζώνη κανονικής λειτουργίας, δηλαδή μεταξύ 10-13% περίσσειας AlF₃, η θερμοκρασία liquidus του λουτρού μειώνεται γραμμικά κατά 5% ανά μονάδα % αύξησης της περίσσειας AlF₃.

Για να επιτευχθούν συνθήκες κανονικής λειτουργίας είναι απαραίτητο να ελέγχεται τακτικά η σύνθεση του λουτρού προκειμένου να τροποποιείται κατάλληλα ανάλογα την περίσταση. Για παράδειγμα, υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας είναι αναγκαία η προσθήκη AlF₃ ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Αντίθετα, κατά το ξεκίνημα μιας λεκάνης πρέπει να προστίθεται Na₂CO₃ για να περιοριστεί η περίσσεια AlF₃.

Κατανάλωση

- Εξάτμιση και απομάκρυνση με τα απαέρια
Κατά το ανοδικό φαινόμενο δημιουργούνται φθορινθρακούχα αέρια, τα οποία συμπαράσφουρουν το φθοριούχο αργίλιο.
- Υδρόλυση, πραγματοποιείται ανάμεσα στο φθοριούχο αργίλιο και στην περιεχόμενη στην αλουμίνα υγρασία, σύμφωνα με την αντίδραση: $2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}$
- Αντίδρασή του με το Na_2O που υπάρχει στην αλουμίνα, με αποτέλεσμα την παραγωγή κρυολίθου: $4\text{AlF}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}) + \text{Al}_2\text{O}_3$
- Διείσδυση στην ανθρακούχο επένδυση της λεκάνης (εμποτισμός του μπρασκάζ), συνήθως κατά το ξεκίνημα μιας νέας λεκάνης ή κατά το τέλος της ζωής της. Έχει διαπιστωθεί ότι για κάθε 5-6 χρόνια λειτουργίας της λεκάνης, αυτή καταναλώνει επιπρόσθετα 7-8 κιλά φθορίου ανά τόνο παραγόμενου αλουμινίου.

Οι δύο πρώτες αντιδράσεις οδηγούν στην εκπομπή επιζήμιων αερίων. Τα αέρια αυτά είναι αναγκαίο να δεσμευτούν. Ενώ όταν συμβαίνει η Τρίτη αντίδραση, πρέπει να προστεθεί AlF_3 έτσι ώστε ο παραγόμενος κρυόλιθος να μην αλλάξει την σύνθεση του λουτρού.

Είσοδος

Το AlF_3 στο λουτρό με τους εξής τρόπους:

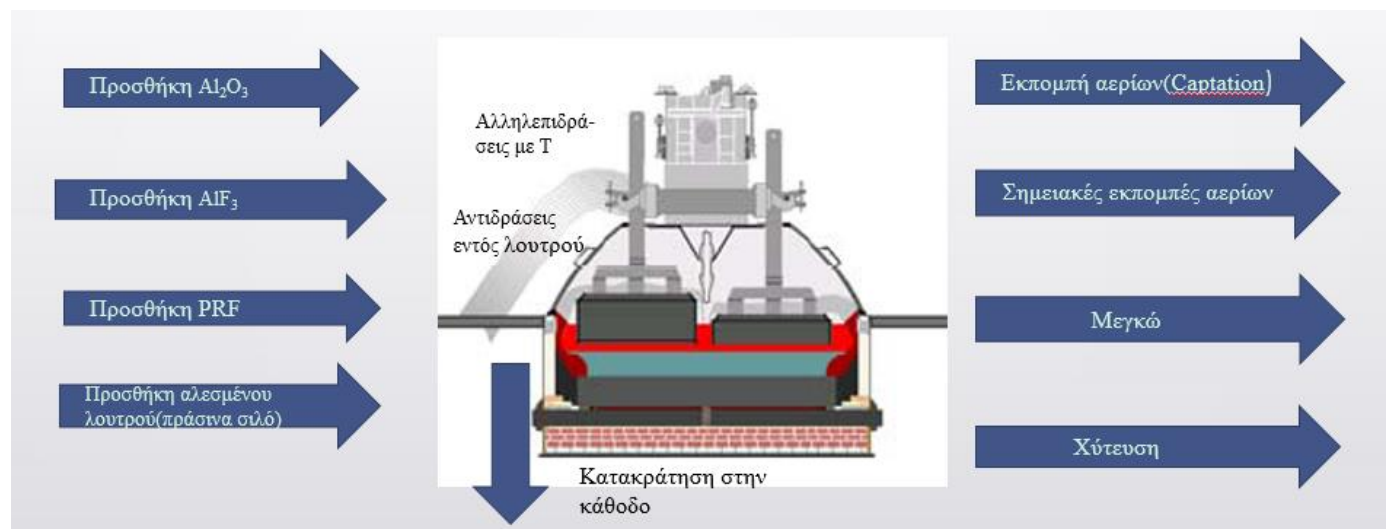
- Με την φθοριωμένη αλουμίνα.
Τα αέρια που εξέρχονται από την λεκάνη είναι ιδιαίτερα επιβλαβή, όπως αναφέρθηκε. Κατά την έξοδο τους δεσμεύονται και φιλτράρονται. Το σύστημα δέσμευσης αποτελείται από σκέπαστρα που υπάρχουν στην λεκάνη και στη συνέχεια, μεταφέρονται για το φιλτράρισμά τους στα κέντρα επεξεργασίας αερίων (CGT).
Εκεί τα αέρια αυτά έρχονται σε επαφή με την «φρέσκια» αλουμίνα που προορίζεται για την τροφοδοσία των λεκανών. Τα αέρια αυτά είναι πλούσια σε φθόριο, το οποίο δεσμεύεται στην επιφάνεια των κόκκων της αλουμίνης.
Συμπερασματικά, το AlF_3 που προστίθεται στην λεκάνη αντιστοιχεί στις απώλειες που προέρχονται από τις αντιδράσεις που δεν οδηγούν στην δημιουργία αερίων που θα δεσμευτούν. Η προσθήκη του AlF_3 αντικαθιστά εκείνο που καταναλώνεται κατά την αντίδρασή του με το Na_2O (σόδα) της αλουμίνης καθώς και εκείνου που εμποτίζει την ανθρακούχο επένδυση της λεκάνης.
Αξίζει να αναφερθεί πως ταυτόχρονα με το φθόριο, ανακυκλώνονται και οι προσμίξεις των αερίων, επομένως στην ανακυκλωμένη αλουμίνα περιέχονται αλουμίνα, φθόριο αλλά και προσμίξεις. Οι προσμίξεις αυτές καθορίζουν την ποιότητα του παραγόμενου μετάλλου.
- Με θερμική ρύθμιση
Η ποσότητα του AlF_3 που προστίθεται μπορεί να ελεγχθεί μέσω θερμικής ρύθμισης. Σημαντικοί παράγοντες είναι η θερμική κατάσταση της λεκάνης, η περιεκτικότητα του λουτρού σε AlF_3 καθώς και το ιστορικό και η «ηλικία» της λεκάνης.

Οι ποσότητες φθορίου που εισέρχονται στην λεκάνη μέσω φθοριωμένης αλουμίνας είναι περίπου 3 φορές πιο σημαντικές από την προσθήκη του υπό την μορφή καθαρού AlF_3 .

Η τιμή της οξύτητας δεν δύναται να διατηρηθεί εντελώς σταθερή, επιτρέπεται δε να αποκλίνει περίπου κατά $\pm 2\%$. Το ποσοστό αυτό απόκλισης δεν διαταράσσει την θερμική ισορροπία της λεκάνης.

Στην πραγματικότητα η μελέτη του ισοζυγίου του AlF_3 είναι μία ιδιαίτερα επίπονη και περίπλοκη διαδικασία, καθώς οι μεταβολές της οξύτητας στην λεκάνη ηλεκτρόλυσης δεν είναι πάντα τόσο ξεκάθαρες όσο δηλώθηκε παραπάνω. Οι μεταβολές της οξύτητας οφείλονται σε διάφορους παράγοντες οι οποίοι θα αναλυθούν και θα εξεταστούν στο ερευνητικό κομμάτι. Στην εργασία αυτή θα μελετηθεί η μεταβολή του φθορίου με σκοπό να τονισθεί η μεταβολή της περισσειας του AlF_3 .

Πιο συγκεκριμένα στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι συνολικές προσθήκες και απώλειες φθορίου στις λεκάνες ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 3 Ισοζύγιο φθορίου

Ακολουθεί μία ανάλυση του τρόπου που συμμετέχουν όλα τα παραπάνω στις λεκάνες και στο ισοζύγιο του φθορίου των λεκανών καθώς επίσης και η μέτρηση της ποσότητας καθενός από τους παράγοντες που απεικονίζονται στο σχήμα.

4.1 Κλίμακες ρύθμισης δόσεων(Baremmе) φθοριούχου αργιλίου

Προκειμένου η λεκάνη ηλεκτρόλυσης να λειτουργεί με την μέγιστη αποδοτικότητα απαιτείται ένα στενό εύρος θερμοκρασιών. Παράλληλα, αυτό οδηγεί στον αυστηρό έλεγχο της χημικής σύστασης του λουτρού του κελιού.

Σε αντίθεση με την αλουμίνα που ελέγχεται συνεχώς μέσω της αντίστασης του λουτρού, η περίσσεια συγκέντρωσης AlF_3 που έχει και πολύ μεγάλη επιρροή στην τελική θερμοκρασία λειτουργίας, ελέγχεται μόνο περιοδικά μέσω κάποιων κλιμάκων οι οποίες αναφέρονται παρακάτω. Η εισαγωγή του φθοριούχου αργιλίου γίνεται επίσης μέσω αυτών των τριών ελέγχων οι οποίοι δίνουν εντολή για την προσθήκη ή μη δόσεων του. Οι κλίμακες αυτές είναι οι ακόλουθες τρεις:

1. Αναλύσεις του λουτρού οι οποίες γίνονται μετά από δειγματοληψία αυτού από το χημείο και δίνουν την τιμή της οξύτητας(μία φορά την εβδομάδα για κάθε λεκάνη). Να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος λουτρού μπορούν να δώσουν πληροφορίες μετά από ένα σημαντικό χρονικό διάστημα. Δηλαδή παρ'όλο που οι μεταβολές στην περίσσεια φθοριούχου αργιλίου είναι σχετικά αργές, το αποτέλεσμα της ανάλυσης δεν είναι αντιπροσωπευτικό παρά μόνο για την συγκεκριμένη στιγμή την οποία έγινε η δειγματοληψία. Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα η ανάλυση αυτή να μην είναι επαρκής ώστε να επιτρέπει την άμεση επέμβαση και διόρθωση σε τυχόν αποκλίσεις.
2. Αναλύσεις της θερμοκρασίας οι οποίες λαμβάνουν οι ελεγκτές μία φορά την εβδομάδα για κάθε λεκάνη. Από τις παραπάνω αναλύσεις, ο υπολογιστής αντιστοιχίζει με βάση κλίμακες, την εκάστοτε τιμή της οξύτητας ή θερμοκρασίας σε κάποιο αριθμό δόσεων, με τις οποίες θα τροφοδοτηθεί η λεκάνη. Η προσθήκη δόσεων λόγω των αποκλίσεων θερμοκρασίας και οξύτητας, συνιστά την χειροκίνητη τροφοδοσία της λεκάνης.
3. Οι τιμές των TEST. Με τον όρο TEST καλείται μια διαδικασία η οποία είναι αυτόματη, πραγματοποιείται από τον μικροϋπολογιστή της λεκάνης και δίνει εικόνα για την θερμική της κατάσταση. Βασίζεται σε μέτρηση μεταβολών της αντίστασης της λεκάνης, εκτιμώντας ουσιαστικά την ειδική αντίστασή της. Αν η τιμή του TEST είναι μικρότερη από 170 $\mu\Omega$ τότε προστίθεται ο μέγιστος αριθμός δόσεων, δηλαδή 15/14/18 αντίστοιχα για τις σειρές Α/Β/Γ. Αντίθετα, αν η τιμή του TEST είναι μεγαλύτερη του 2, τότε δεν προστίθεται δόση AlF_3 . Αυτός ο τρόπος προσθήκης δόσεων συνιστά την αυτόματη τροφοδοσία.

Τέλος, υπολογίζεται ο μέσος όρος δόσεων φθορίου που έπεσαν στις λεκάνες δοκιμής και κατ'επέκταση το συνολικό φθόριο με βάση το βάρος που ζυγίστηκε:

Λεκάνη	Βάρος δόσης Φθορίου (Kg)	Αριθμός δόσεων φθορίου	Φθόριο
A241	1.40	15	20.97
A242	1.55	19	29.45
A243	0.5	14.5	7.25
A244	1.356	12.2	16.54
A245	1.436	18.1	25.99
			100.20

Πίνακας 4 Ζυγίσεις και μετρήσεις δόσεων φθορίου

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας οι αναλύσεις του δείγματος λουτρού πραγματοποιήθηκαν καθημερινά με σκοπό την λήψη άμεσων αποτελεσμάτων. Καθημερινή ήταν επίσης, η μέτρηση και καταγραφή της θερμοκρασίας.

Οι μετρήσεις αυτές έλαβαν χώρα σε πέντε(5) λεκάνες της σειράς Α του τομέα της Ηλεκτρόλυσης της Αλουμίνιον της Ελλάδος, οι λεκάνες αυτές ήταν οι εξής: 241, 242, 243, 244, 245, σε διάστημα δύο εβδομάδων.

4.2. Οργανολογία

Τα όργανα μέτρησης, επεξεργασίας και μεταφοράς των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για το ερευνητικό κομμάτι της εργασίας, αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω

4.2.1 Όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας

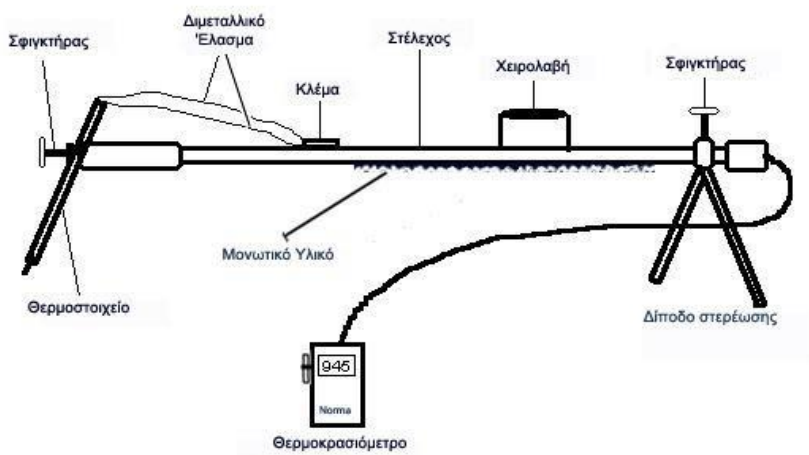


Εικόνα 5
Θερμοκρασιόμετρο

Η συνδεσμολογία η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση της θερμοκρασίας αποτελείται από όργανο θερμοκρασίας τύπου "FLUKE" 51 II το οποίο μετρά σε θερμοκρασιακό εύρος από -200°C έως και $+1372^{\circ}\text{C}$ και από ένα θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο είναι τύπου K και έχει την δυνατότητα να μετρά θερμοκρασίες από -40°C έως 1000°C η δε διάρκεια ζωής του είναι 100 - 200 μετρήσεις περίπου.

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

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



Σχήμα 4 Διάταξη οργάνου μέτρησης της θερμοκρασίας

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

4.2.2. Μηχάνημα XRD

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

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

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



Εικόνα 6 Μηχάνημα XRD-D5000 matic

Το δείγμα, φτάνει στο χημείο εντός μεταλλικών κυπέλων (εικόνες 4,5), τα οποία μεταφέρονται σε δίσκο και στην συνέχεια μορφοποιούνται σε ταμπλέτες λουτρού (εικόνα 7) και έπειτα αναλύονται στο μηχάνημα.



Εικόνα 8 Μεταλλικό κύπελο πλήρες σε δείγμα λουτρού



Εικόνα 7 Μεταλλικό κύπελο μεταφοράς δείγματος λουτρού



Εικόνα 9 Δίσκος μεταφοράς μεταλλικών κυπέλων



Εικόνα 10 Τάμπλετες λουτρού ηλεκτρόλυσης

4.2.3. Καρότσι δειγματοληψίας

Με το καρότσι δειγματοληψίας (εικόνες 11,12), λαμβάνεται δείγμα λουτρού από τις λεκάνες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα με την μπαγκέτα δειγματοληψίας λουτρού, λαμβάνεται δείγμα από την λεκάνη, το οποίο τοποθετείται εντός του κυπέλου μετά από κρούση της μπαγκέτας στην χοάνη του καροτσιού, προκειμένου να αποκολληθεί το στρώμα λουτρού από το εργαλείο.



Εικόνα 11 Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού



Εικόνα 12 Καρότσι δειγματοληψίας λουτρού όπου διακρίνονται η χοάνη και η θέση όπου τοποθετείται το κύπελο

Τέλος, προκειμένου να μετρηθεί το ύψος του λουτρού χρησιμοποιείται μπαγκέτα(διαφορετική από εκείνη της δειγματοληψίας) και μέτρο. Η μπαγκέτα τοποθετείται κάθετα μέσα στο λουτρό με σκοπό να είναι ακριβής η μέτρηση και στην συνέχεια, αφού εξέλθει από το λουτρό χρησιμοποιείται το μέτρο για να μετρηθούν τα εκατοστά του ύψους του λουτρού.

4.3 Το φθόριο του λουτρού

Το λουτρό των λεκανών είναι ένα μείγμα δύο φθοριούχων αλάτων:

- Του φθοριούχου αργιλίου- AlF_3
- Του φθοριούχου νατρίου NaF .

Τα άλατα αυτά βρίσκονται εντός του λουτρού σε αναλογία περίπου ίδια με αυτή του κρυολίθου($AlF_3 \cdot 3NaF$). Όταν η σύσταση του λουτρού αντιστοιχεί ακριβώς στην σύσταση αυτή του κρυολίθου, τότε το λουτρό χαρακτηρίζεται ως «ουδέτερο». Από την άλλη, το λουτρό χαρακτηρίζεται ως:

- Βασικό, όταν υπάρχει περίσσεια NaF σε σχέση με την σύσταση του κρυολίθου.
- Οξινο, όταν υπάρχει περίσσεια AlF_3 σε σχη με την σύσταση του κρυολίθου.

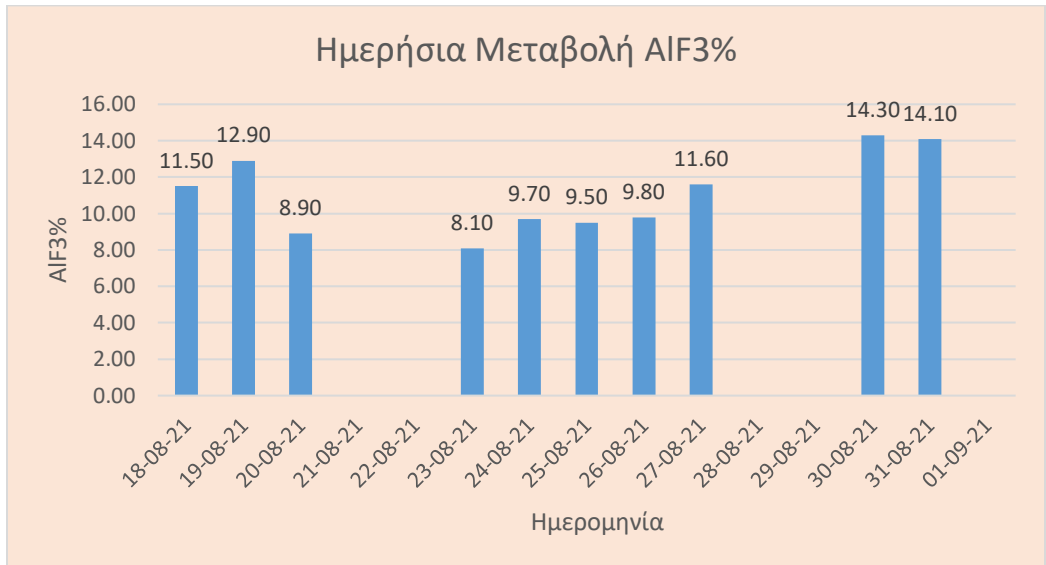
Η περίσσεια του φθοριούχου αργιλίου αν εκφραστεί επί τοις εκατό κατά βάρος καλείται «οξύτητα» του λουτρού:

$$\text{Οξύτητα}\% = \frac{\text{βάρος περίσσειας } AlF_3}{\text{συνολικό βάρος λουτρού}}.$$

Η οξύτητα του λουτρού είναι πολύ σημαντική για την ομαλή λειτουργία της λεκάνης και επηρεάζει άμεσα την απόδοση Faraday αλλά και την θερμοκρασία λειτουργίας.

Η επιθυμητή οξύτητα των λεκανών, προκειμένου να διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες λειτουργίας είναι 12%.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι ημερήσιες μεταβολές της περισσειας φθοριούχου αργιλίου στο διάστημα 18/8/2021-1/9/2021 στις λεκάνες 241-245.



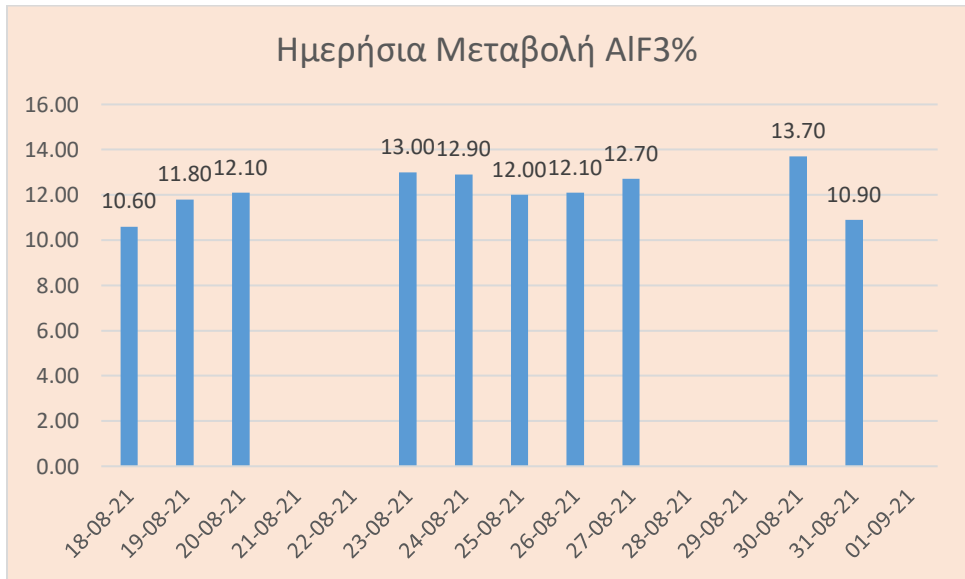
Διάγραμμα 1 Λεκάνη 241



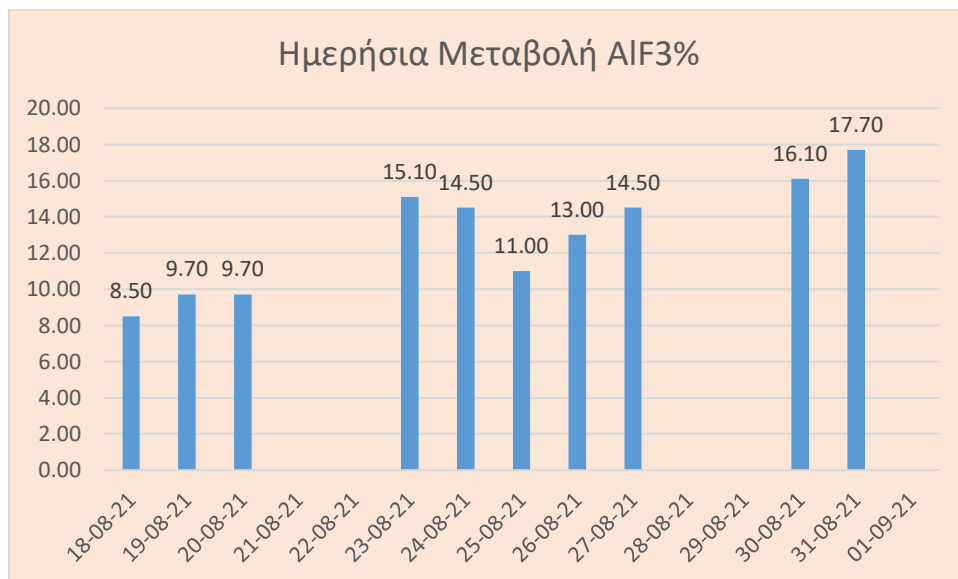
Διάγραμμα 2 Λεκάνη 242



Διάγραμμα 3 Λεκάνη 243



Διάγραμμα 4 Λεκάνη 244



Διάγραμμα 5 Λεκάνη 245

Οι έντονες διακυμάνσεις που παρατηρούνται είναι λόγω των εργασιών στις λεκάνες. Οι ακραίες τιμές που παρατηρούνται(πχ 5.3%) αποτελούν απλά απόκλιση στις συνήθεις τιμές της οξύτητας, δηλαδή δεν επηρεάζουν το σύνολο των μετρήσεων. Άλλωστε τις επόμενες μέρες το πρόβλημα αυτό διορθώνεται μέσω προσθήκης δόσεων. Ακόμα, στην μεταβολή της ποσότητας της περισσειας του φθοριούχου αργιλίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η ηλικία της λεκάνης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι λεκάνες που μελετήθηκαν, η ημερομηνία ξεκινήματός τους καθώς και η ηλικία τους σε μήνες.

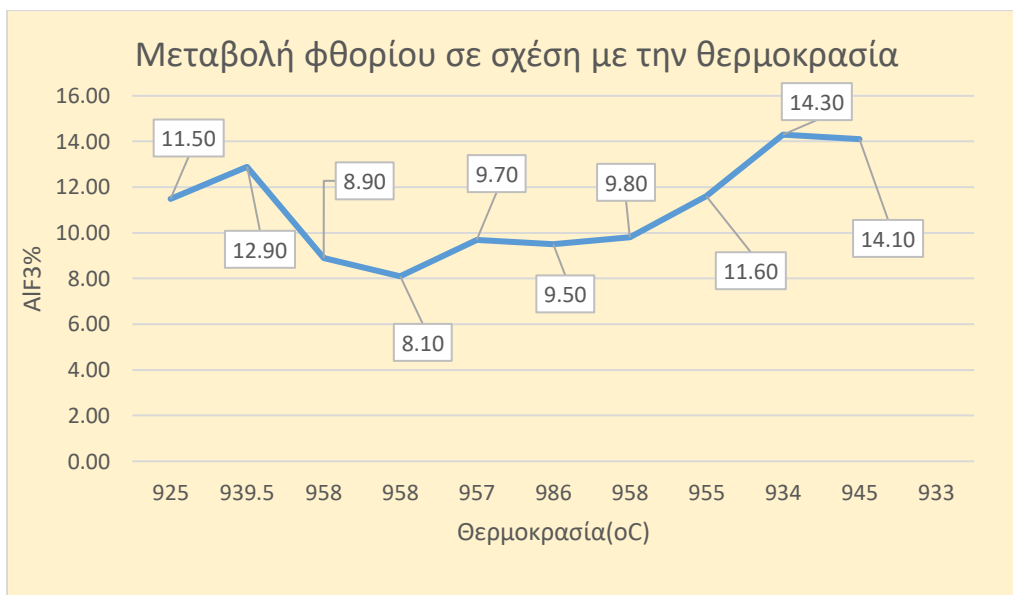
Λεκάνη	Ημερομηνία ξεκινήματος	Ηλικία(μήνες)
241	Oct-15	70
242	Jun-16	62
243	Feb-20	18
244	Jan-16	67
245	May-20	15

Πίνακας 5 Λεκάνες και η ηλικία τους

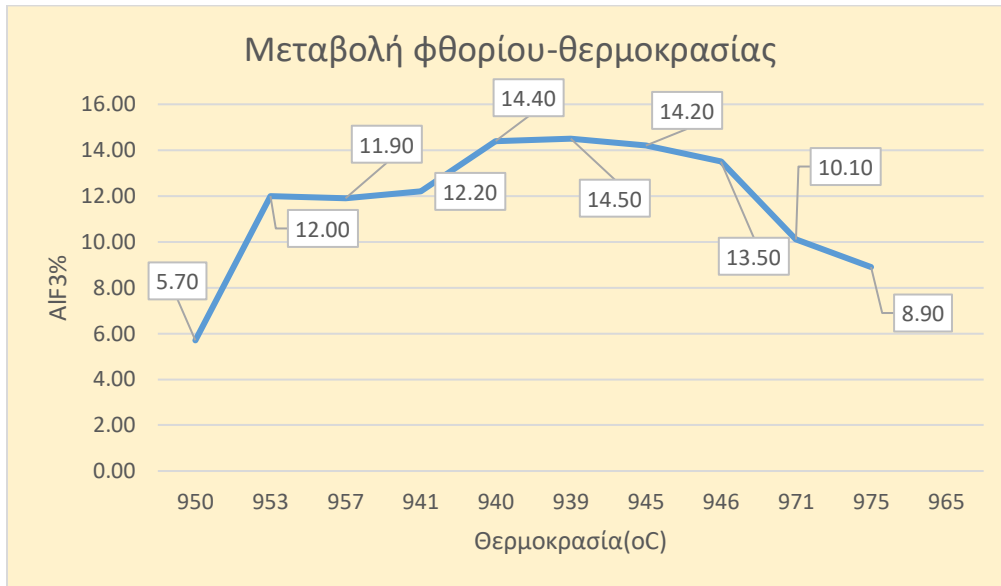
Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, οι λεκάνες 243 και 245 χαρακτηρίζονται ως νέες λεκάνες, καθώς έχουν ξεκινήσει αρκετά πρόσφατα, στις λεκάνες αυτές όμως δεν υπάρχει απαγόρευση δόσεων εξαιτίας του εμποτισμού της καθόδου λόγω μικρής ηλικίας. Τα ποσοστά του φθορίου εμφανίζονται χαμηλά, επομένως χρειάζεται ο έλεγχος της ποσότητας αλλά και της θερμοκρασίας. Τα ζητήματα της κατανάλωσης φθορίου στις καθόδους αλλά και η προσθήκη του φθορίου στις λεκάνες θα αναλυθούν παρακάτω.

Παράλληλα, οι λεκάνες 241, 242,244 μπορούν να χαρακτηριστούν ως μέσης ηλικίας. Το στάδιο της επιπλέον κατανάλωσης του φθορίου από τις καθόδους έχει επίσης, παρέλθει και τοποθετούνται σε μία χρονική περίοδο ομαλής λειτουργίας. Έτσι, στα παραπάνω διαγράμματα η μεταβολή της περισσειας φθοριούχου αργιλίου απεικονίζεται ως σχετικά σταθερή.

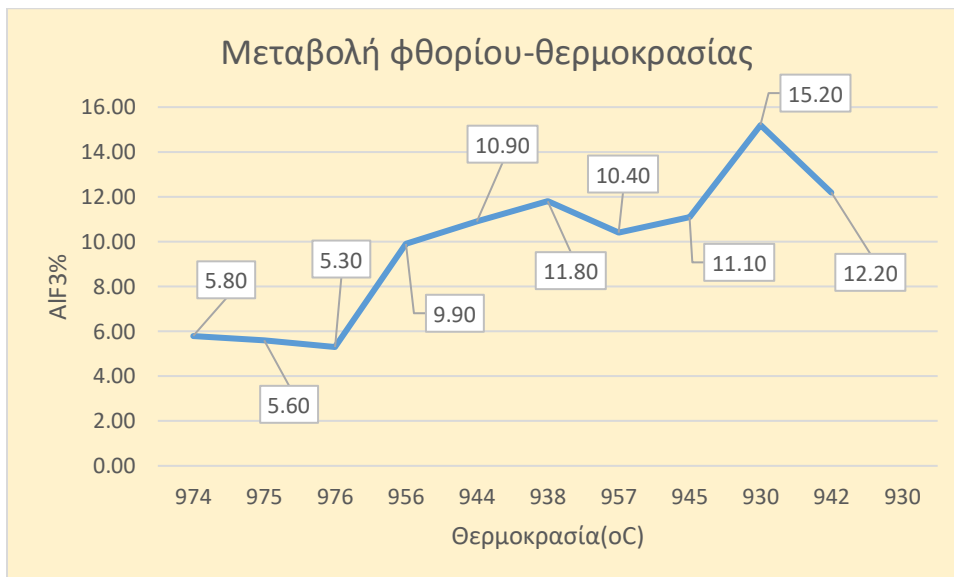
Ένας ακόμη πολύ σημαντικός παράγοντας που επιδρά στο ποσοστό της περισσειας των λεκανών της ηλεκτρόλυσης του αλουμινίου είναι η θερμοκρασία. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων λειτουργίας αποτελεί αντικείμενο πλήθους ερευνών, ακόμα όμως δεν έχει βγει κάποια εξίσωση να συνδέει τις παραμέτρους μεταξύ τους. Το συμπέρασμα που έχει προκύψει σύμφωνα με τους Huang, Qi και Zhou[15], παρά τις δυσκολίες είναι ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, η περισσεια του φθοριούχου αργιλίου μειώνεται και αντίθετα όταν η θερμοκρασία της λεκάνης μειωθεί, η περισσεια AIF₃% τείνει να αυξάνεται. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω φαίνονται οι διακυμάνσεις της περισσειας του φθοριούχου αργιλίου σε σχέση με την θερμοκρασία, στο διάστημα των δύο αυτών εβδομάδων.



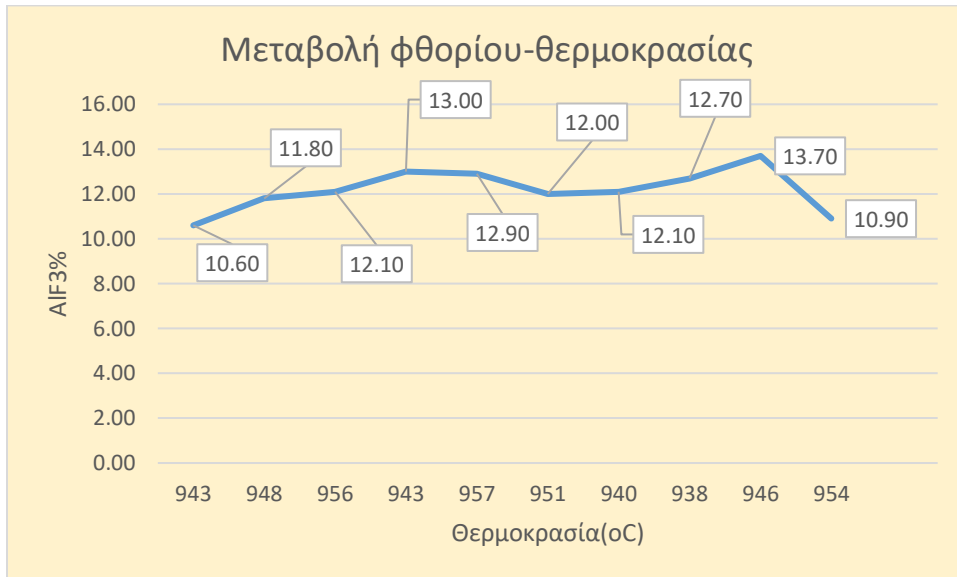
Διάγραμμα 6 Λεκάνη 241(Θερμοκρασία και Φθοριούχο αργίλιο)



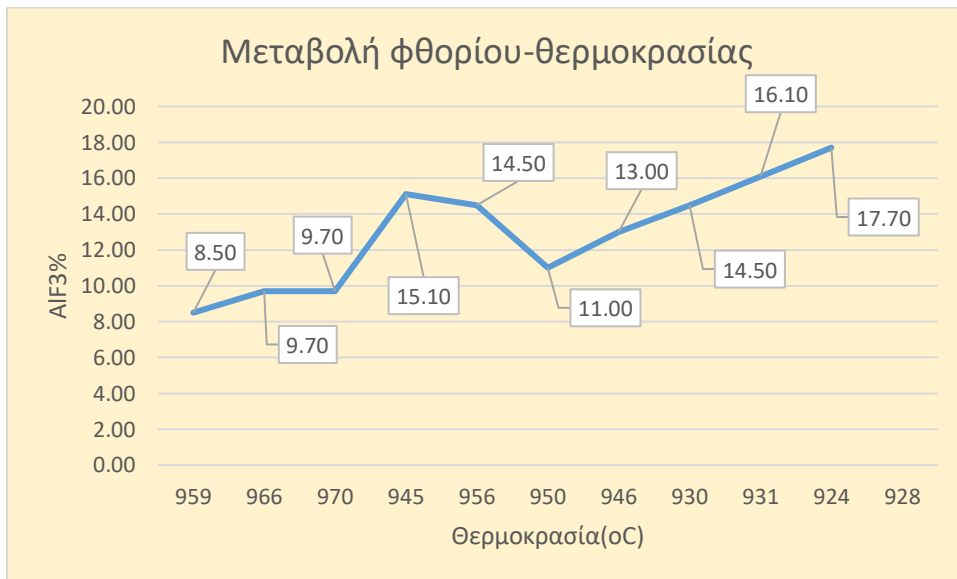
Διάγραμμα 7 Λεκάνη 242(Θερμοκρασία και Φθοριούχο αργίλιο)



Διάγραμμα 8 Λεκάνη 243(Θερμοκρασία και Φθοριούχο αργίλιο)



Διάγραμμα 9 Λεκάνη 244(Θερμοκρασία και Φθοριούχο αργίλιο)



Διάγραμμα 10 Λεκάνη 245(Θερμοκρασία και φθοριούχο αργίλιο)

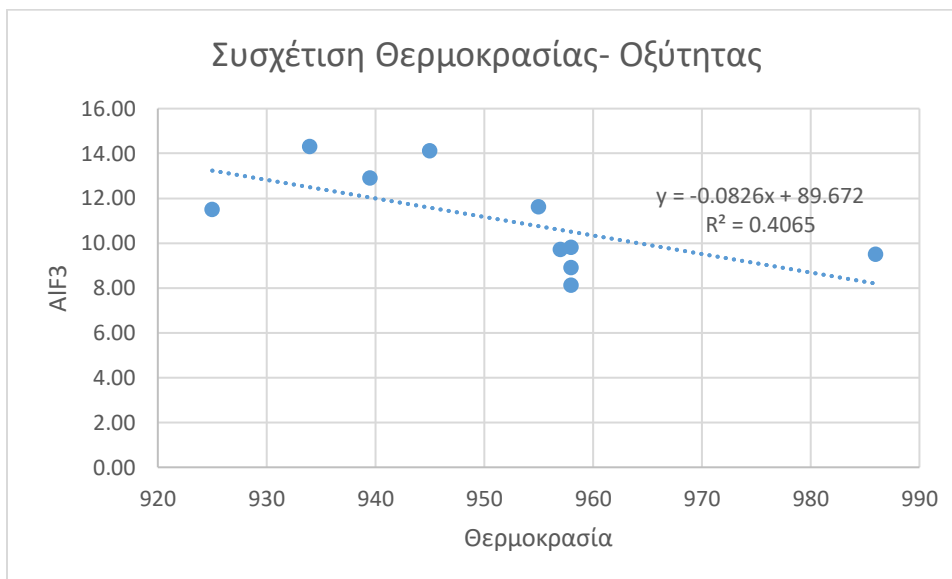
Στα ανωτέρω διαγράμματα παρατηρούνται οι διακυμάνσεις του AIF₃ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία της κάθε λεκάνης. Διακρίνεται εύκολα ότι στα σημεία που απεικονίζεται η περίσσεια να είναι σχετικά χαμηλή, η θερμοκρασία να έχει έντονα αυξητική τάση. Αντίθετα, στα σημεία όπου η περίσσεια AIF₃ είναι σε υψηλά ποσοστά, η θερμοκρασία εμφανίζεται χαμηλότερη. Για παράδειγμα, στην λεκάνη 245 φαίνεται πως όταν η περίσσεια του φθοριούχου αργιλίου έφτασε στο 16.60%(δηλαδή περίπου 4% πάνω από το 12% που είναι το φυσιολογικό), η θερμοκρασία πέφτει στους 924°C. Ένα άλλο παράδειγμα είναι στην λεκάνη

243, όταν η περιόσεια φθοριούχου αργιλίου βρίσκεται στο 5.70% με πτωτική τάση έως και δύο μέρες μετά όπου φτάνει στο 5.3%, η θερμοκρασία παρουσιάζει αυξητική τάση και φτάνει στην τιμή των 976°C.

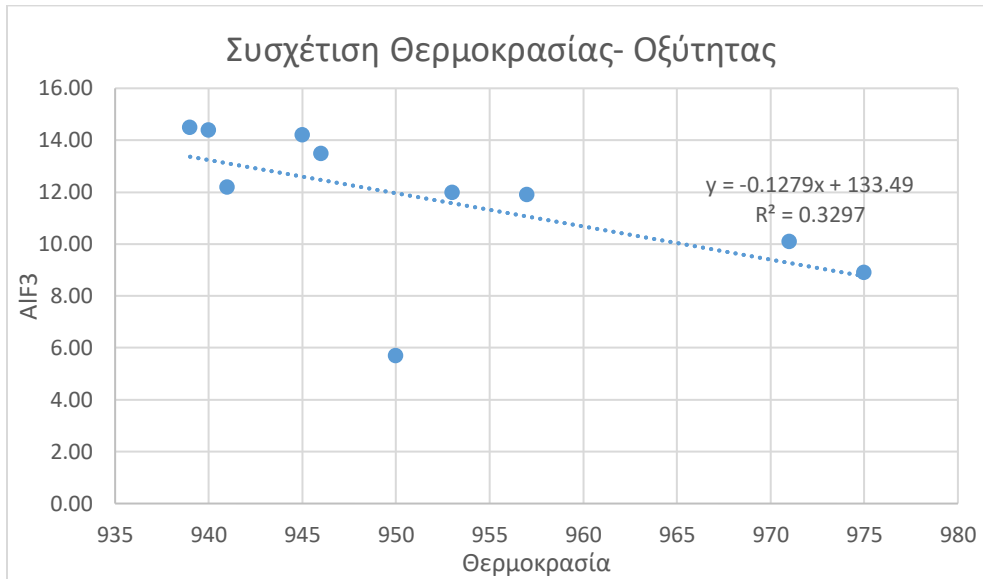
Παράλληλα, στα σημεία όπου η θερμοκρασία βρίσκεται κοντά στο βέλτιστο των 945 °C , το φθοριούχο αργίλιο κινείται κι αυτό στα φυσιολογικά του επίπεδα~12%. Στο διάγραμμα επίσης, παρατηρούνται κάποιες «ανωμαλίες» όπως για παράδειγμα να παρουσιάζουν ταυτόχρονα και οι δύο παράμετροι αυξητική τάση. Στις περιπτώσεις αυτές υποδεικνύεται κάποια λανθασμένη μέτρηση ή μη άμεση αποκριση στην μεταβολή κάποιας παραμέτρου(συνήθως του φθοριούχου αργιλίου), όπου οι αλλαγές που έγιναν στην θερμοκρασία δεν έχουν προλάβει να μεταβάλλουν την περιόσεια του φθοριούχου αργιλίου, λόγω της τάσης του να μεταβάλλεται αργά.

Με δεδομένες τις παραπάνω πληροφορίες οδηγείται κανείς στο συμπέρασμα πως η θερμοκρασία δεν μπορεί να μεταβληθεί με κάποιον τρόπο από κάποιον χειριστή. Υπάρχει η δυνατότητα έμμεσης μεταβολής της μέσω του φθοριούχου αργιλίου.

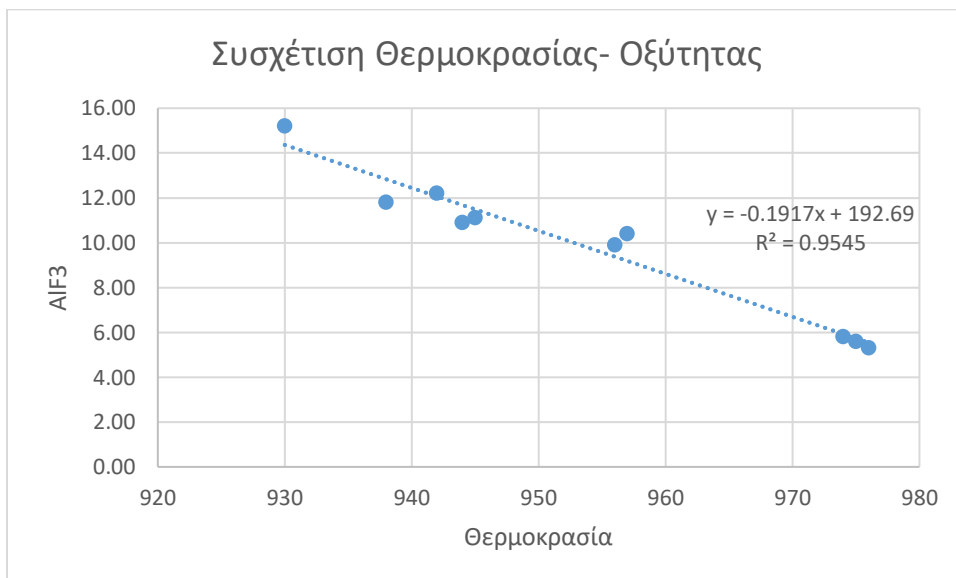
Ακολουθεί η γραφική συσχέτιση της θερμοκρασίας κάθε λεκάνης με την οξύτητά της.



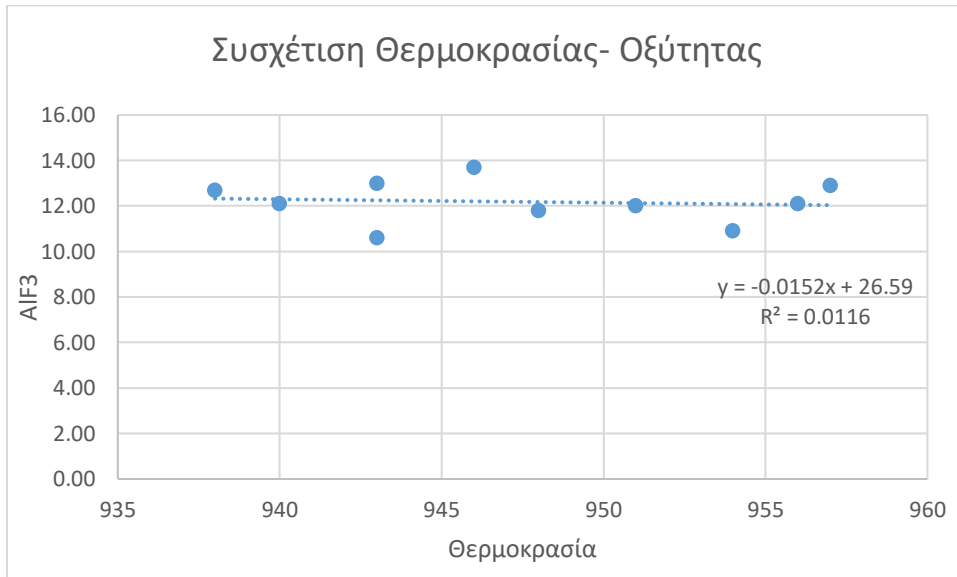
Διάγραμμα 11 Λεκάνη 241: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας



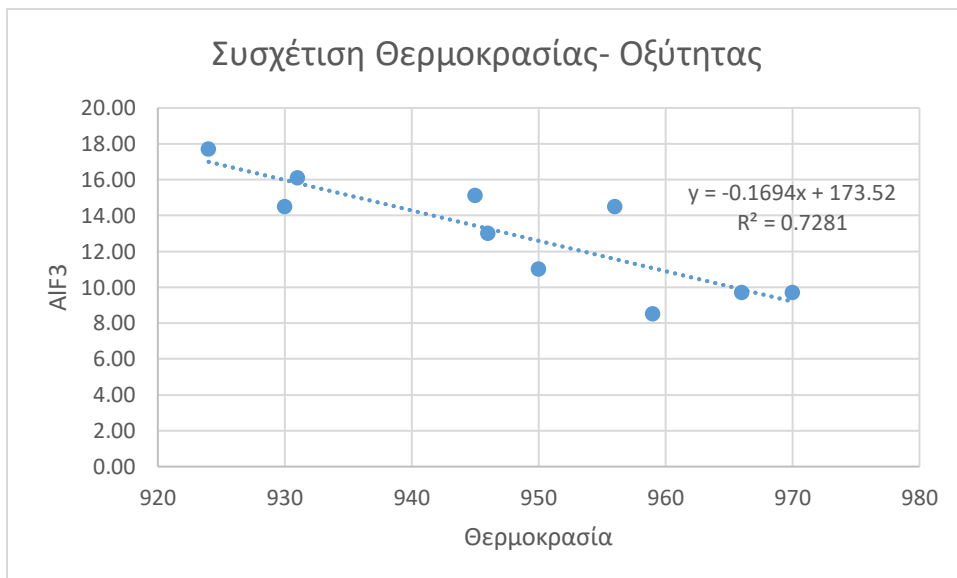
Διάγραμμα 12 Λεκάνη 242: Συσχέτιση οξύτητας-θερμοκρασίας



Διάγραμμα 13 Λεκάνη 243: Συσχέτιση οξύτητας-θερμοκρασίας



Διάγραμμα 14 Λεκάνη 244: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας



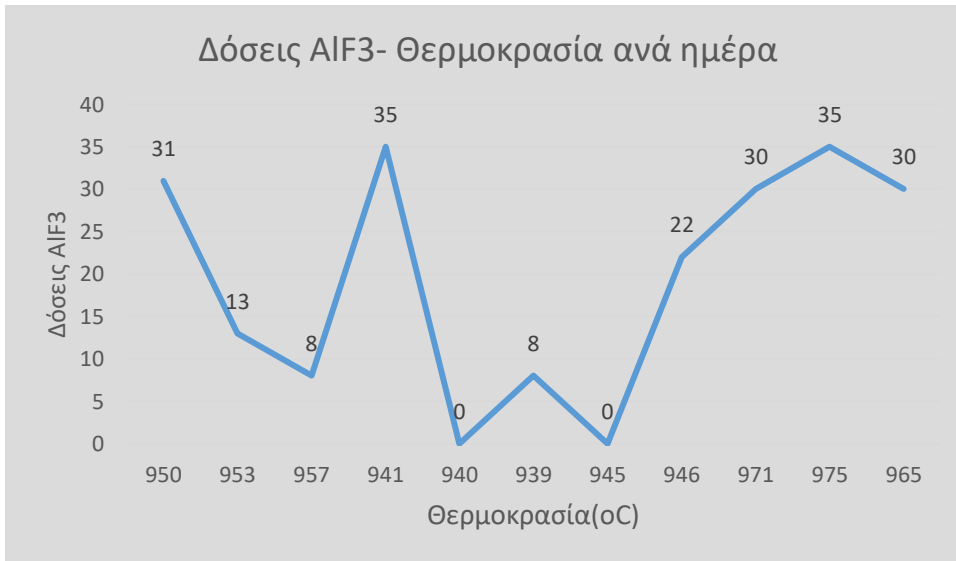
Διάγραμμα 15 Λεκάνη 245: Συσχέτιση οξύτητας- θερμοκρασίας

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, η μεγαλύτερη συσχέτιση μεταξύ θερμοκρασίας και οξύτητας φαίνεται να ισχύει στην Λεκάνη 243, $R^2 = 0.95$. Ακόμα, η αμέσως επόμενη καλύτερη συσχέτιση των δύο μεταβλητών εντοπίζεται στην λεκάνη 245. Οι δύο λεκάνες αυτές είναι οι «νεαρότερες» σε ηλικία από τις λεκάνες δοκιμών. Όμως απαιτούνται περισσότερες μετρήσεις και μελέτες όλων των υπολοίπων παραγόντων προκειμένου να υποστηριχθεί η συσχέτιση που βρέθηκε να υπάρχει.

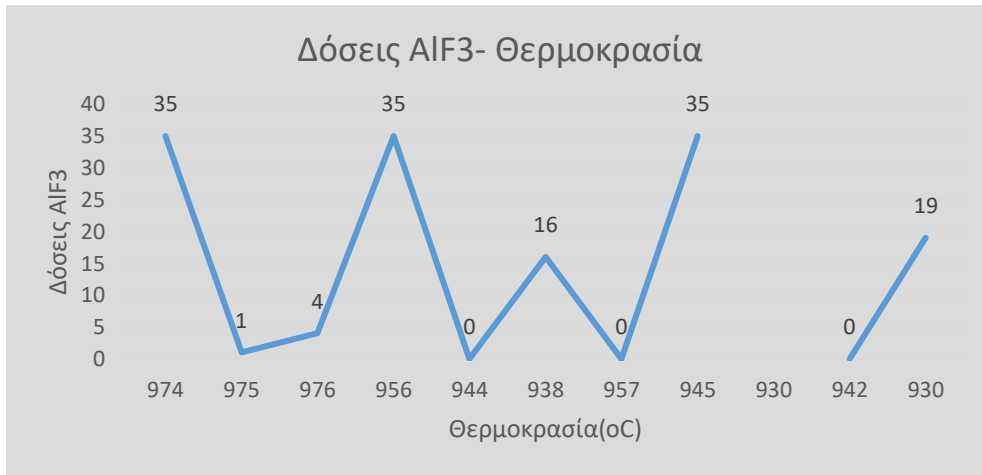
Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι δόσεις του φθοριούχου αργιλίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία της λεκάνης.



Διάγραμμα 16 Λεκάνη 241(Δόσεις AIF3 και Θερμοκρασία)



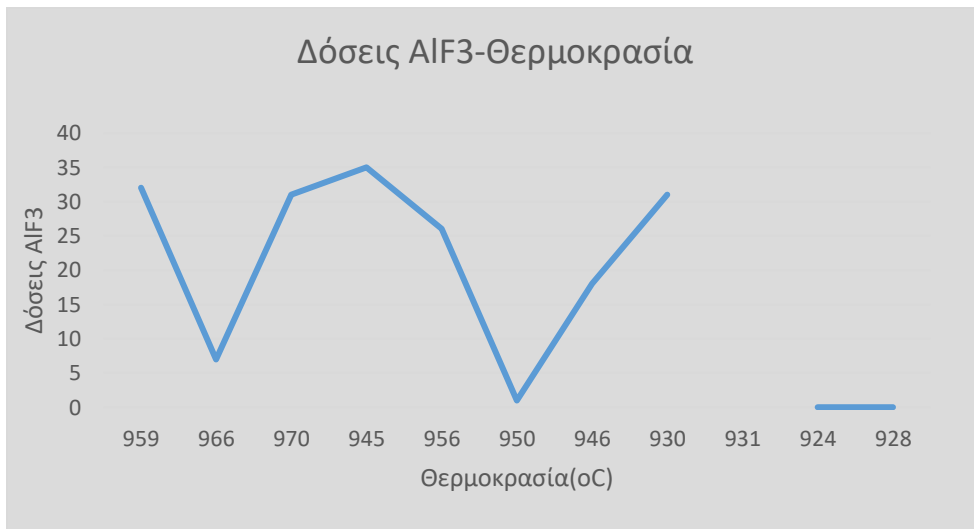
Διάγραμμα 17 Λεκάνη 242(Δόσεις AIF3 και θερμοκρασία)



Διάγραμμα 18 Λεκάνη 243(Δόσεις AIF3 και Θερμοκρασία)



Διάγραμμα 194 Λεκάνη 244(Δόσεις AIF3 και Θερμοκρασία)



Διάγραμμα 20 Λεκάνη 245(Δόσεις AIF3 και Θερμοκρασία)

Τέλος, κατά την εκτέλεση εργασιών στις λεκάνες είναι φανερό πως η θερμική ισορροπία τους, καθώς και η σύσταση του λουτρού τους θα μεταβάλλεται. Οι εργασίες και οι αλληλεπιδράσεις τους με το AIF₃ θα αναλυθούν σε επόμενα κεφάλαια.

4.4. Το φθόριο στις καθόδους

Μία από τις αιτίες σταματήματος μιας λεκάνης είναι η διάβρωση του καθοδικού συστήματος. Έτσι, ο χρόνος ζωής μιας λεκάνης εξαρτάται άμεσα από το πόσο διαβρώθηκε καθώς και από τον χρόνο στον οποίο διαβρώθηκε, τα οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την πυκνότητα του ρεύματος.

Κάθε λεκάνη αποτελείται από μεταλλικό περίβλημα(σιδερένιο), το οποίο τοποθετείται σε βάση από άοπλο σκυρόδεμα. Μέσα στο περίβλημα αυτό υπάρχουν στρώσεις πυρίμαχων και μονωτικών τούβλων. Πάνω στα τούβλα αυτά βρίσκονται τοποθετημένα τα καθοδικά στοιχεία(μπλόκα) από άνθρακα, όπου στην κάτω τους πλευρά φέρουν σιδερένιες ράβδους για την απαγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος από την λεκάνη. Στο πλάι το περίβλημα αυτό καλύπτεται από πλάκες άνθρακα. Τέλος, τα κενά μεταξύ των καθοδικών στοιχείων(μπλόκων) και πλευρικών πλακών καλύπτονται με ανθρακοπολτό(μείγμα άνθρακα και πίσσας), το λεγόμενο μπρασκάζ(brasquage). Ο μανδύας αυτός από άνθρακα είναι η κάθοδος.

Στην πραγματικότητα, την κάθοδο του κελιού αποτελεί το στρώμα του ρευστού μετάλλου, όμως στην βιβλιογραφία και την καθημερινότητα, ως κάθοδος αναφέρεται η ανθρακούχος επένδυση στον πυθμένα της λεκάνης. Η διάβρωση λοιπόν, της επένδυσης αυτής, δηλαδή του μπρασκάζ, οφείλεται αρχικά σε μηχανικά αίτια, δηλαδή στην κίνηση του ρευστού μετάλλου που βρίσκεται άνωθεν της. Ο κύριος παράγοντας διάβρωσης των καθόδων είναι η σύνθεση ενός καρβιδίου του αλουμινίου, του Al_4C_3 .

Ο μηχανισμός δημιουργίας του καρβιδίου αυτού αποτελεί αντικείμενο χρόνιων ερευνών, στην πραγματικότητα όμως δεν έχει επιτευχθεί η πλήρης κατανόησή του. Όπως ήδη αναφέρθηκε κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας των λεκανών οι δόσεις του AlF_3 σταματούν και προστίθεται περισσότερη σόδα(Na_2CO_3) προκειμένου να αποφευχθεί η απορρόφηση του φθορίου στην ανθρακούχο επένδυση.

Παρ'όλ'αυτά το φθόριο εμποτίζει την επένδυση αυτή κατά τις πρώτες μέρες λειτουργίας της λεκάνης καθώς και κατά τις τελευταίες μέρες της. Κατά τον τρόπο αυτόν, δημιουργούνται πόροι στην επιφάνεια της καθόδου. Οι πόροι αυτοί συμβάλλουν στην δημιουργία του καρβιδίου του αλουμινίου, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

- $4Na_3AlF_6(l) + 12Na_{(in\ C)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_3 + 24NaF$ (4.1)
- $3C + 4AlF_3(diss) + 12e^- \rightarrow 3Al_4C_3(s) + 12F^-(diss)$ (4.2)

Κατά την διάρκεια των αντιδράσεων αυτών καταναλώνεται και το φθόριο. Ο τρόπος με τον οποίο συμβαίνει αυτό δεν είναι σαφής, όμως μέσω χημικών αναλύσεων των καθόδων έχει αποδειχθεί η παρουσία του AlF_3 στην ανθρακούχο επένδυση. Όμως, το ποσοστό του φθορίου που εναποτίθεται στην κάθοδο είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί. Έτσι, έχει αναπτυχθεί μία εξίσωση μέσω της οποίας το φθόριο που έχει καταναλωθεί συσχετίζεται με την ηλικία της λεκάνης.

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως «εξίσωση του Pailhiez». Σύμφωνα, με τον Pailhiez, η ποσότητα του φθορίου που απορροφάται στην λεκάνη υπολογίζεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$C_i = \frac{1}{6} \int_{mi-1+0.5}^{mi+0.5} \frac{7.452}{x+11.7} dx \quad (4.3), \text{ από όπου προκύπτει :}$$

$$C_i = 1.242 \ln \frac{mi+12.2}{mi-1+12.2} \quad (4.4)$$

Όπου c_i : το ποσοστό φθορίου

Και m_i : οι μήνες λειτουργίας της λεκάνης

Με βάση το c_i που προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση, μπορεί να υπολογιστεί η συνολική απώλεια στις καθόδους:

$$F = \sum c_i n_i \quad (4.5), \text{ όπου } n_i: \text{ ο αριθμός των λεκανών ηλικίας } m_i \text{ έως } m_{i-1} \text{ μηνών.}$$

Ταυτόχρονα, προκύπτει διορθωτικός συντελεστής, όπου

$$\text{διορθωτικός συντελεστής} = \frac{\text{μέσος αριθμός λεκανών}}{\text{αριθμός λεκανών ιστογράμματος}}.$$

Στον παρακάτω πίνακα υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση του Palhiez οι καταναλώσεις του φθόριου στις λεκάνες 241-245. Οι κλάσεις δημιουργήθηκαν με βάση τις προτεινόμενες κλάσεις της εξίσωσης με στρογγυλοποίηση στην κοντινότερη κλάση μηνών.

Κλάσεις	12	18	54	60	66	70
Αρ.Λεκανών	0	2	0	1	1	1
ln		0.221489		0.08676	0.07983	0.049886
c_i		0.27509		0.107755	0.099148	0.061958
Φθόριο		0.550179		0.107755	0.099148	0.061958

Πίνακας 6 Υπολογισμοί παραμέτρων της εξίσωσης Palhiez

Επομένως, το συνολικό φθόριο που έχει καταναλωθεί από τις λεκάνες αυτές με βάση την εξίσωση του Palhiez, στην ηλικία που βρίσκονται είναι $F=0.82$.

Το φθόριο αυτό δεν θα συμπεριληφθεί στο συνολικό ισοζύγιο καθώς δεν μπορεί να αποδειχθεί ότι καταναλώθηκε την περίοδο δοκιμής.

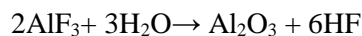
4.5. Τα αέρια στις λεκάνες της Ηλεκτρόλυσης

Τα καυσαέρια που παράγονται κατά την αναγωγή του αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης μπορούν να χαρακτηριστούν ως ένα μείγμα σωματιδιακής ύλης και αερίων. Το μείγμα αυτό εκπέμπεται καθ'όλη την διάρκεια της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης, δηλαδή συνεχώς.

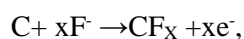
Μετά από έρευνα έχει διαπιστωθεί ότι μόνο ένα 5% των συνολικών καυσαερίων των λεκανών διαφεύγει τελικά στην ατμόσφαιρα. Το υπόλοιπο 95% οδηγείται στα Κέντρα Επεξεργασίας των Αερίων, όπου το φθόριο κατακρατείται και στην συνέχεια το 99.9% των αερίων αυτών επιστρέφουν στις εγκαταστάσεις.

Τα αέρια που αποτελούν τις εκπομπές των λεκανών εκτός της σκόνης η οποία εμπεριέχεται είναι το υδροφθόριο(HF) καθώς και ενώσεις C_xF_x .

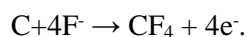
Το υδροφθόριο παράγεται με την εξής αντίδραση:



Και τα φθοροανθρακούχα αέρια παράγονται όταν η λεκάνη βρίσκεται σε καύση όπως αναλύθηκε παραπάνω σύμφωνα με τον μηχανισμό:



Ενώ η συνηθέστερη από αυτές αντίδραση είναι:



Κέντρα Επεξεργασίας Αερίων

Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί ο τρόπος τροφοδοσίας των λεκανών. Η τροφοδοσία λοιπόν, γίνεται μέσω πνευματικής μεταφοράς(με αερογλισιέρα) της αλουμίνας. Ο αγωγός μήκους 200m ξεκινά από την έξοδο των φούρνων διαπύρωσης και καταλήγει σε σιλό(το Νο0) στον τομέα της Ηλεκτρόλυσης με χωρητικότητα 600 τόνους , που βρίσκεται μεταξύ των αιθουσών Γ1-Γ2. Η αλουμίνα αυτή είναι καθαρή, δηλαδή μη φθοριωμένη.

Από το σιλό αυτό η αλουμίνα μεταφέρεται στα Κέντρα Επεξεργασίας Αερίων εκπομπών Ηλεκτρόλυσης(Captation). Εκεί υπάρχουν τα φίλτρα. Στα κέντρα αυτά η αλουμίνα φθοριώνεται και στην συνέχεια αφού μεταφερθεί με αγωγούς αποθηκεύεται σε έξι(6) σιλό(2/σειρά) με χωρητικότητα 325 τόνων το καθένα. Οι εγκαταστάσεις των φίλτρων αποτελούνται από τέσσερα(4) συγκροτήματα(κέντρα) φίλτρων, δύο για τις σειρές Α και Β και για δύο για την σειρά Γ.

1.Περιγραφή των φίλτρων

Κάθε φίλτρο αποτελείται από έξι(6) διαμερίσματα με δώδεκα(12) φιλτρόπανα με επιφάνεια 15.4m² το καθένα. Στο κάτω μέρος κάθε φίλτρου βρίσκεται η χοάνη(«τρεμί») όπου συγκεντρώνεται η αλουμίνα που περνά από το φίλτρο. Στο κάτω μέρος του τρεμί υπάρχει δίκυο ρευστοποίησης, που εξασφαλίζει την ροή της φθοριωμένης αλουμίνας είτε προς την ανακύκλωση είτε προς το σιλό της Ηλεκτρόλυσης.

2.Αρχή λειτουργίας των φίλτρων

Τα παραγόμενα αέρια από τις λεκάνες ηλεκτρόλυσης αναρροφώνται με κύκλωμα αγωγών και καταλήγουν στην είσοδο κάθε φίλτρου, όπου εισάγεται καθαρή αλουμίνα καθώς και αλουμίνα ανακύκλωσης.

Η καθαρή αλουμίνα «προσροφά»(συγκρατεί) το φθόριο και αφού φθοριωθεί συλλέγεται σε τρεμί χωρητικότητας 10m³. Η επιπλέον αλουμίνα με υπερχειλίση, δια μέσου αγωγού τροφοδοτεί την αερογλισιέρα με φθοριωμένη αλουμίνα που στην συνέχεια τροφοδοτεί τα σιλό των σειρών, περνώντας από κόσκινα για την συγκράτηση των ξένων σωμάτων.

Με τον τρόπο αυτόν, το φθόριο που εκλύεται από τις λεκάνες της ηλεκτρόλυσης επιστρέφει στην λεκάνη αφού έχει προσροφηθεί στην αλουμίνα.

Στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν θα βρεθεί το φθόριο που εκπέμφθηκε από τις λεκάνες κατά τις 2 εβδομάδες που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ανά τόνο παραγόμενου αλουμινίου.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι χυτεύσεις που πραγματοποιήθηκαν στις λεκάνες αυτές(241,242,243,244,245). Ακόμα, γνωρίζουμε από τα δεδομένα που ελήφθησαν από τα Κέντρα Επεξεργασίας Αερίων πως οι εκπομπές των λεκανών για τον μήνα Αύγουστο ήταν 1,164kg AlF₃/tn Al.

Χυτεύσεις	Λεκάνες	Column1	Column2	Column3	Column4
Ημερομηνίες	241	242	243	244	245
18-08-21				1160	440
19-08-21	440	1170	0		
20-08-21				440	1170
21-08-21	1140	1140	1140		
22-08-21				1150	860
23-08-21	1360	1200	1200		
24-08-21				1170	1160
25-08-21	880	1190	1380		
26-08-21				1170	1190
27-08-21	1160	1160	1330		
28-08-21				1340	1170
29-08-21	1170	1170	1340		
30-08-21				1350	1340
31-08-21	1360	880	1360		
01-09-21					
Total	7510	7910	7750	7780	7330

Πίνακας 7 Ημερομηνίες χυτεύσεων και υπολογισμός συνολικού μετάλλου

Επομένως από τα παραπάνω προκύπτει ότι η συνολική ποσότητα αλουμινίου που παράχθηκε από τις λεκάνες δοκιμής είναι 38280kg (αλουμινίου). Άρα 38.28~38.3 τόνοι.

Γνωρίζοντας ότι οι συνολικές απώλειες φθορίου για τον Αύγουστο ήταν 1.164kg AlF_3 /tn Al , υπολογίζουμε πως: $38.3 * 1.164 = 44.58$ kg AlF_3 .

Στην συνέχεια, θα αναλυθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητο να έχει η αλουμίνα, προκειμένου να αποτελεί την βέλτιστη τροφοδοσία.

Φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά αλουμίνας

• **Ειδική επιφάνεια**

Ένας κόκκος αλουμίνας δεν είναι μια σφαίρα, αλλά είναι μια συνένωση κρυστάλλων συγκολλημένων ακανόνιστα, με αποτέλεσμα ο κόκκος να μοιάζει με σφουγγάρι και να έχει μεγάλη επιφάνεια. Η επιφάνεια, σε m^2 , 1 g αλουμίνας ονομάζεται **ειδική επιφάνεια** και μετριέται με την μέθοδο B.E.T. (Brunauer - Emmett - Teller).

Η επιφάνεια αυτή έχει σημασία για :

- την διαλυτότητα της αλουμίνας στο λουτρό,
- το φιλτράρισμα (την προσρόφιση και συγκράτηση) των αερίων που εξέρχονται από την λεκάνη και ειδικότερα του φθορίου και του SO_2 και
- τη σκληρότητα των κρουστών.

• **Κοκκομετρική κατανομή**

Είναι μια ταξινόμηση των κόκκων της αλουμίνας ανάλογα με το μέγεθός τους, που γίνεται με διαδοχικό πέρασμα μέσα από διάφορα κόσκινα.

Έτσι προκύπτει στο τέλος ένα ποσοστό "**ψιλών**" (λεπτόκοκκης αλουμίνας), σε σχέση με την αρχική μάζα. Τα "ψιλά" είναι "πηκτικά" και επιβαρύνουν τις συνθήκες εργασίας.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν κυρίως τα "ψιλά" που περνούν από το κόσκινο ανοίγματος 45 μm

• **Ποσοστό α -αλουμίνας**

Η αλουμίνα συναντάται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, ανάλογα με τις συνθήκες διαπύρωσης. Μία απ' αυτές, η $\alpha-Al_2O_3$, είναι δυσδιάλυτη στο λουτρό.

Επιθυμητό είναι το ποσοστό $\alpha-Al_2O_3$ να βρίσκεται μέσα σε μια συγκεκριμένη ζώνη, διότι και η παντελής έλλειψή της προκαλεί άλλα προβλήματα (σκληρές κρούστες, κώνους στις τρύπες τροφοδοσίας).

Η διεργασία που προσδίδει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αυτά είναι η φάση θερμικής διάσπασης της ένυδρης αλουμίνας (calcination) στους φούρνους πύρωσης του τομέα Αλουμίνας. Έχει υπολογιστεί ότι όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πύρωσης τόσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες της παραγόμενης άνυδρης αλουμίνας, άρα τόσο λιγότερη και η περιεχόμενη υγρασία που συμβάλλει στην υδρόλυση του φθοριούχου αργιλίου που παράγουν το HF των αερίων της ηλεκτρόλυσης.

Σημειακές εκπομπές αερίων

Παράλληλα, το 5% που υπολογίζεται ότι χάνεται στην ατμόσφαιρα είναι εκείνο που δεν αναρροφάται από τις λεκάνες και αποτελεί σημειακές εκπομπές. Αιτία των εκπομπών αυτών είναι οι εργασίες που πραγματοποιούνται κατά την διάρκεια της ημέρας. Οι εργασίες αυτές προκειμένου να γίνουν με επιτυχία απαιτούν άνοιγμα του σκεπάστρου της λεκάνης(πχ αλλαγή ανόδου) ή άνοιγμα της θυρίδας στο πλάι της λεκάνης(πχ δειγματοληψία λουτρού). Ενώ γύρω από τις ανόδους η λεκάνη μονώνεται μέσω του στερεοποιημένου λουτρού το οποίο ανακυκλώνεται από τον καθαρισμό των χρησιμοποιημένων ανόδων, η μόνωση αυτή δεν είναι πλήρης. Επιπλέον, κατά τις εργασίες συνήθως κρατείται ανοιχτή η τρύπα χύτευσης η οποία προσφέρει επιπλέον εκπομπές φθορίου στο περιβάλλον. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο μπορεί να προκύπτουν επιπλέον εκπομπές φθορίου είναι πιθανά σημεία όπου η μόνωση(nomex) της λεκάνης να έχει φθαρεί.

Αντίστοιχα, λοιπόν με τον υπολογισμό που έγινε παραπάνω, υπολογίζεται το φθόριο των σημειακών εκπομπών:

Λεκάνη	Απώλειες λεκανών
A241	0.5
A242	0.7
A243	0.5
A244	0.7
A245	0.5
	2.9

Πίνακας 8 Απώλειες από σημειακές εκπομπές αερίων

Ακόμα, όπως ήδη αναφέρθηκε προστίθενται δόσεις φθοριωμένης αλουμίνας. Η αλουμίνα φθοριώνεται μέσω των διερχόμενων αερίων, πλούσιων σε φθόριο. Μετρήθηκαν οι δόσεις αλουμίνας που έπεσαν στις λεκάνες και από τις μετρήσεις αυτές προέκυψε ο μέσος όρος των δόσεων. Ακόμα, ζυγίστηκε η δόση κάθε λεκάνης. Με δεδομένο ότι το ποσοστό φθορίωσης είναι 0.7 προκύπτει η συνολική προσθήκη φθορίου από τις δόσεις αλουμίνας.

Λεκάνη	Βάρος δόσης αλουμίνας (Kg)	Αριθμός δόσεων Al ₂ O ₃	Αλουμίνα
A241	1.028	879	633
A242	0.998	897	627
A243	1.092	823	629
A244	1.124	797	627
A245	0.968	892	604
			3120

Πίνακας 9 Δόσεις αλουμίνας

4.6. Φθόριο και άνοδοι

Για την ηλεκτρολυτική αναγωγή του αλουμινίου, που πραγματοποιείται μεταξύ ανόδου και καθόδου, μία απαραίτητη πρώτη ύλη είναι ο άνθρακας, ο οποίος είναι το κύριο συστατικό των ανόδων. Οι ανθρακούχες αυτές άνοδοι όπως έχει ειπωθεί παραπάνω καταναλώνονται κατά την ηλεκτρόλυση και για τον λόγο αυτόν πρέπει να αλλάζονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (25-30 ημέρες περίπου).

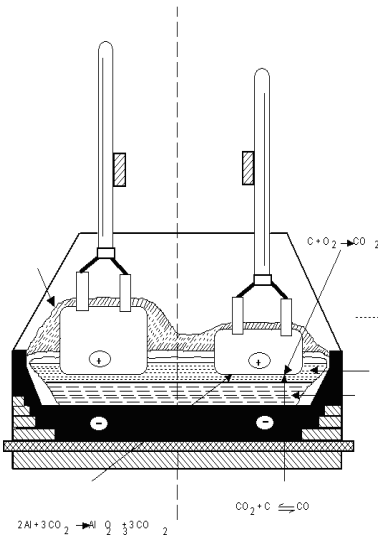
Η αλλαγή των ανόδων αποσταθεροποιεί θερμικά και ηλεκτρικά την λεκάνη ηλεκτρόλυσης. Επομένως, τα φαινόμενα αυτά είναι απαραίτητο να ελαχιστοποιηθούν, για να μην επηρεαστεί και η απόδοση Faraday. Με βάση τα παραπάνω ακολουθείται συγκεκριμένο πρόγραμμα για τις αντικαταστάσεις των ανόδων. Παρ' όλα αυτά η διαταραχή της ισορροπίας της λεκάνης είναι αναπόφευκτη, συμβαίνει όμως σε πολύ μικρότερο βαθμό. Η αλλαγή ανόδου διαταράσσει την θερμική ισορροπία της λεκάνης λόγω:

- Της ψύξης του λουτρού που εκτίθεται στον αέρα μετά την αφαίρεση της παλαιάς ανόδου.
- Της ψύξης που οφείλεται στην τοποθέτηση της καινούριας ανόδου που βρίσκεται σε εμφανώς χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του λουτρού.

Ως επακόλουθο της αλλαγής ανόδου, είναι η πτώση της θερμοκρασίας της λεκάνης και κατ'επέκταση ο σχηματισμός πρανών. Τα πρανά αυτά μπορούν με την σειρά τους να προκαλέσουν, περαιτέρω προβλήματα, ένα εκ των οποίων είναι το talonpage (ταλονάζ), το οποίο προκύπτει από την παρεμπόδιση της καθόδου του ανοδικού επιπέδου κατά την διάρκεια της χύτευσης (Σημ: η κάθοδος του ανοδικού επιπέδου είναι απαραίτητη καθώς το συνολικό ύψος του περιεχόμενου της λεκάνης μειώνεται αφού ελαττώνεται το ύψος του ρευστού μετάλλου και πρέπει η πολική απόσταση να διατηρείται σταθερή). Η πτώση της θερμοκρασίας υποδεικνύει την παύση τροφοδοσίας της λεκάνης με δόσεις AlF_3 με σκοπό την μη περαιτέρω πτώση της.

Στα ακόλουθα διαγράμματα αποτυπώνονται οι δόσεις του φθοριούχου αργιλίου που προστέθηκαν στην λεκάνη κατά τις αλλαγές κάποιων από τις ανόδους τους. Οι ημερομηνίες στις οποίες αλλάχθηκαν οι άνοδοι των λεκανών υποδεικνύονται από το κόκκινο χρώμα των τιμών του διαγράμματος.

Σημείωση: Για την ημερομηνία 30/8/2021 δεν υπάρχουν δεδομένα από τον μικροϋπολογιστή της λεκάνης.



Σχήμα 5 Άνοδοι

Κατά την αντικατάσταση μιας ανόδου λαμβάνουν χώρα δύο φαινόμενα. Το πρώτο αφορά στην θερμοκρασία και την τάση της να μειώνεται κατά την αλλαγή της ανόδου για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζεται σε κάποιες από τις λεκάνες και τις αντικαταστάσεις των ανόδων που έλαβαν χώρα σε αυτές. Αναμένεται παύση των δόσεων φθοριούχου αργιλίου, δεδομένης της πτώσης της θερμοκρασίας.

Πολλές φορές όμως, κατά την αφαίρεση της ανόδου παρατηρείται ότι μέρος του λουτρού έχει αφαιρεθεί λόγω της ψύξης του από την επαφή με τον αέρα. Αυτό είναι το δεύτερο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά την εργασία αυτή στις λεκάνες. Με δεδομένο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ότι κάποιες επιπλέον δόσεις φθοριούχου αργιλίου έχουν προστεθεί. Παρόλο που αφαιρείται από το λουτρό της εκάστοτε λεκάνης, η άνοδος μαζί με το στερεοποιημένο λουτρό οδηγούνται στις εγκαταστάσεις καθαρισμού των ανόδων, από όπου η κρούστα λουτρού λειοτριβείται και στην συνέχεια τροφοδοτεί τα πράσινα σιλό. Το περιεχόμενο των πράσινων σιλό χρησιμοποιείται για την περιφερειακή κάλυψη των νέων ανόδων που τοποθετούνται στην λεκάνη.

Το στερεοποιημένο λουτρό που προσκολλάται στην άνοδο έχει μελετηθεί στο παρελθόν μέσω του προγράμματος Greenbelt. Κατά την διάρκεια της διερεύνησης των ανόδων με στερεοποιημένο λουτρό ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες:

- Καλά καθαρισμένη
- Μέτρια καθαρισμένη και
- Ελάχιστα καθαρισμένη.

Οι κατηγορίες αυτές προκύπτουν από την ποιότητα των εργασιών κατά την αφαίρεσή τους από την λεκάνη. Δηλαδή από το πόσο καθαρίστηκε από τον κάθε εργάτη ή αφαιρούμενη άνοδος. Είναι εύλογο να αναμένεται ο καλός καθαρισμός των ανόδων.



Εικόνα 13 Ελάχιστα καθαρισμένη άνοδος



Εικόνα 14 Μέτρια καθαρισμένη άνοδος



Εικόνα 15 Καλά καθαρισμένη άνοδος

Σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση αυτή των ανόδων περιέχονται:

- 160kg κρούστας στην **καλά καθαρισμένη** άνοδο
- 230kg κρούστας στην **μέτρια καθαρισμένη** άνοδο
- 410kg κρούστας στην **ελάχιστα καθαρισμένη** άνοδο.

Μετά τη αφαίρεση μιας ανόδου, ακολουθεί ο καθαρισμός της από τα υπολείμματα λουτρού. Τα υπολείμματα αυτά τροφοδοτούν τα πράσινα σιλό.

Σύμφωνα με τα ζυγίσματα των σιλό, που τροφοδοτήθηκαν από τις λεκάνες αυτές προκύπτουν οι εξής απώλειες φθορίου:

Λεκάνη	Πράσινα σιλό
A241	180
A242	180
A243	180
A244	180
A245	180
	900

Πίνακας 10 Προσθήκες φθορίου στις λεκάνες από τα πράσινα σιλό

4.7. Χύτευση

Η διαδικασία της χύτευσης περιλαμβάνει την αναρρόφηση του ρευστού μετάλλου μέσα από την λεκάνη. Το ύψος του μετάλλου μέσα στην λεκάνη μετά την χύτευση πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο σταθερό προκειμένου να διατηρηθεί η θερμική και η ηλεκτρική ισορροπία της λεκάνης. Για να διατηρηθεί το ύψος αυτό είναι απαραίτητο να γίνει μια κλίμακα χύτευσης(υπολογισμός του βάρους του προς χύτευση ρευστού μετάλλου συναρτήσει του μετρούμενου ύψους του) υπολογιζόμενο με βάση την ένταση και την απόδοση Faraday της σειράς.

Ο μηχανισμός της χύτευσης αποτελείται από τζιφάρι πεπιεσμένου αέρα το οποίο προσαρμόζεται στον κάδο χύτευσης καθώς και σε συγκεκριμένη θέση το δικτύου πεπιεσμένου αέρα της γερανογέφυρας. Ο μηχανισμός αυτός χρησιμοποιείται για την δημιουργία κενού(υποπίεσης) στον κάδο χύτευσης. Με τον τρόπο αυτόν αναρροφάται το ρευστό μέταλλο από τις λεκάνες. Η διαδικασία της αναρρόφησης όμως δεν δύναται να είναι επιλεκτική. Ενώ το χυτεύσιμο μέταλλο υπολογίζεται σε κιλά και ο στόχος είναι προκαθορισμένος, πολλές φορές τυχαίνει να αναρροφηθεί και κάποια ποσότητα λουτρού.

Η ποσότητα αυτή του λουτρού που απομακρύνεται από την λεκάνη, αφού μεταφερθεί μέσω του κάδου μεταφοράς, ζυγίζεται μαζί με το μέταλλο(μεικτό βάρος) και στην συνέχεια οδηγούνται στο Χυτήριο. Εκεί το μέταλλο αδειάζεται στους φούρνους με ανατροπή του κάδου. Κατά την διαδικασία αυτή το λουτρό που έχει χυτευτεί με το μέταλλο βρίσκεται στον πυθμένα του κάδου λόγω μεγαλύτερου ειδικού βάρους κι έτσι μετά το πέρας του αδειάσματος του μετάλλου στον φούρνο, παραμένει εκεί.

Τέλος, ζυγίζεται το απόβαρο του κάδου και με τον τρόπο αυτόν καθορίζεται το αν χυτεύθηκε ποσότητα λουτρού καθώς και ποια είναι η ποσότητα αυτή.

Η διαδικασία της χύτευσης, σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες δεν επηρεάζει την σύσταση του λουτρού, όσο την θερμοκρασία της λεκάνης, η οποία τείνει να αυξάνεται λόγω αύξησης της πολικής απόστασης ανόδου-καθόδου. Όμως, η θερμική αυτή μεταβολή τείνει, όπως έχει αποδειχθεί, να αποσβένεται μετά το πέρας κάποιων ωρών. Σε αυτό συμβάλλει η προσθήκη δόσεων φθορίου.

Κατά τα ζυγίσματα του απόβαρου του κάδου χύτευσης από τις χυτεύσεις των δύο αυτών εβδομάδων προέκυψαν:

Λεκάνη	Κάδος μεταφοράς (kg)
A241	15
A242	15
A243	15
A244	15
A245	15
	75

Πίνακας 11 Υπολογισμός υπολειπόμενου φθορίου στους κάδους χύτευσης

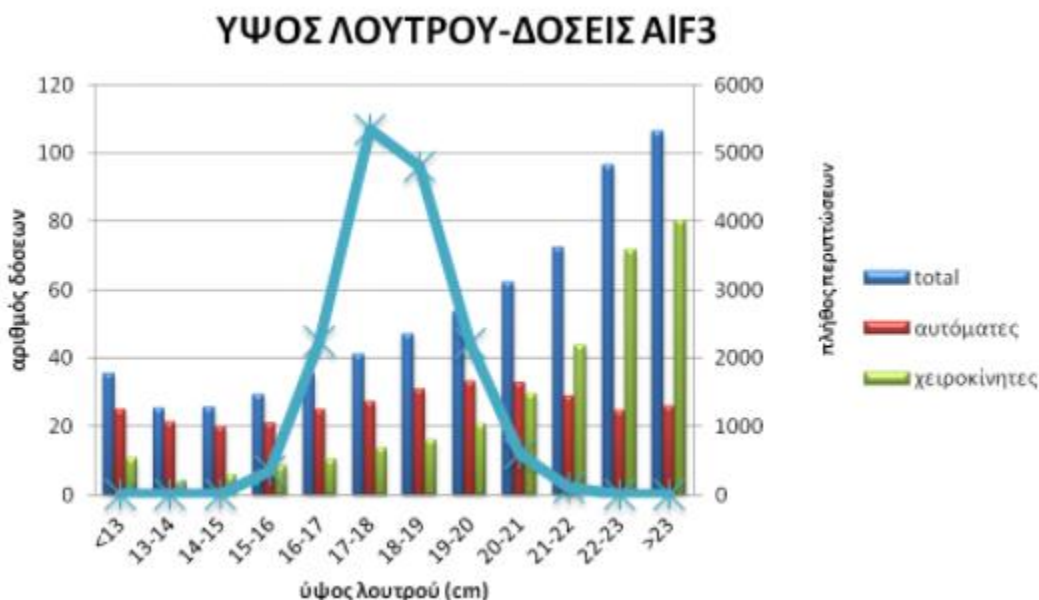
Συνολικά, 75kg φθορίου.

4.8. Σχέση ύψους λουτρού και Δόσεων φθορίου

Όπως έχει αναφερθεί, το επιθυμητό ύψος λουτρού είναι 18cm. Επομένως, είναι απαραίτητο να διατηρηθεί στο ύψος αυτό ακόμα και αν πραγματοποιούνται εργασίες στην λεκάνη. Ακόμα, άμεση σχέση με το ύψος του λουτρού έχει η τάση της λεκάνης. Η επιθυμητή τάση μιας λεκάνης είναι 4.2V. Έχει αποδειχθεί ότι το πραγματικό ύψος του λουτρού είναι :

- Το μετρούμενο με την μπαγκέτα ύψος από το οποίο αφαιρείται 1cm για κάθε 0.1V κάτω από τα 4.2. Για παράδειγμα για μετρούμενο ύψος λουτρού 20cm με τάση 4V, το πραγματικό ύψος είναι $20-2=18\text{cm}$.
- Το μετρούμενο με την μπαγκέτα ύψος στο οποίο προστίθεται 1cm για κάθε 0.1V πάνω από τα 4.2V. Για παράδειγμα, για μετρούμενο ύψος λουτρού 20cm με τάση 4.3V, το πραγματικό ύψος είναι $20+1=21\text{cm}$.

Με βάση την παραπάνω παρατήρηση έγιναν οι διορθώσεις στο μετρούμενο ύψος λουτρού.

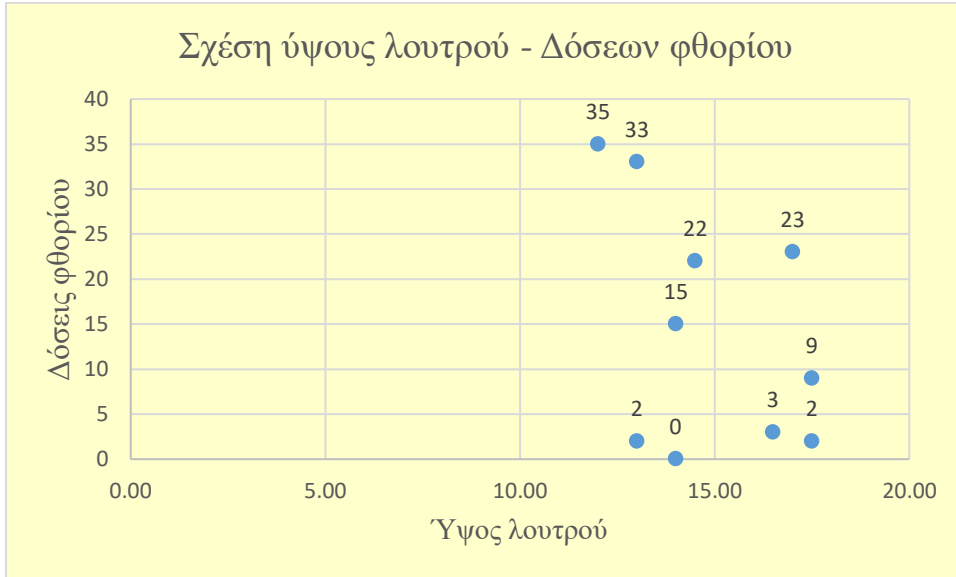


Διάγραμμα 21 Σχέση ύψους λουτρού- δόσεων ΑΙF3

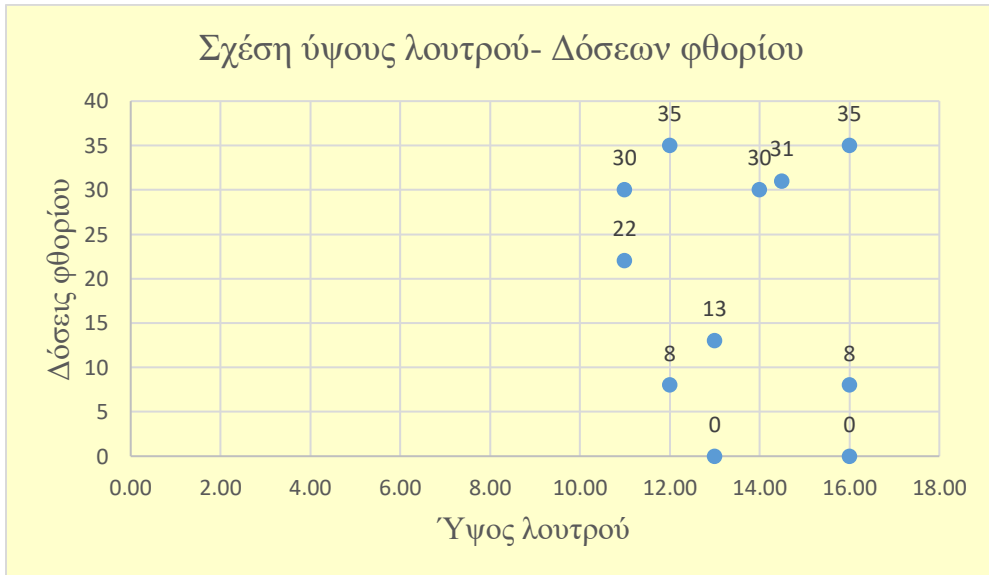
Το παραπάνω διάγραμμα έχει προκύψει από μελέτες που έγιναν στο παρελθόν για την συσχέτιση δόσεων φθοριούχου αργιλίου και ύψους λουτρού.[28]

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

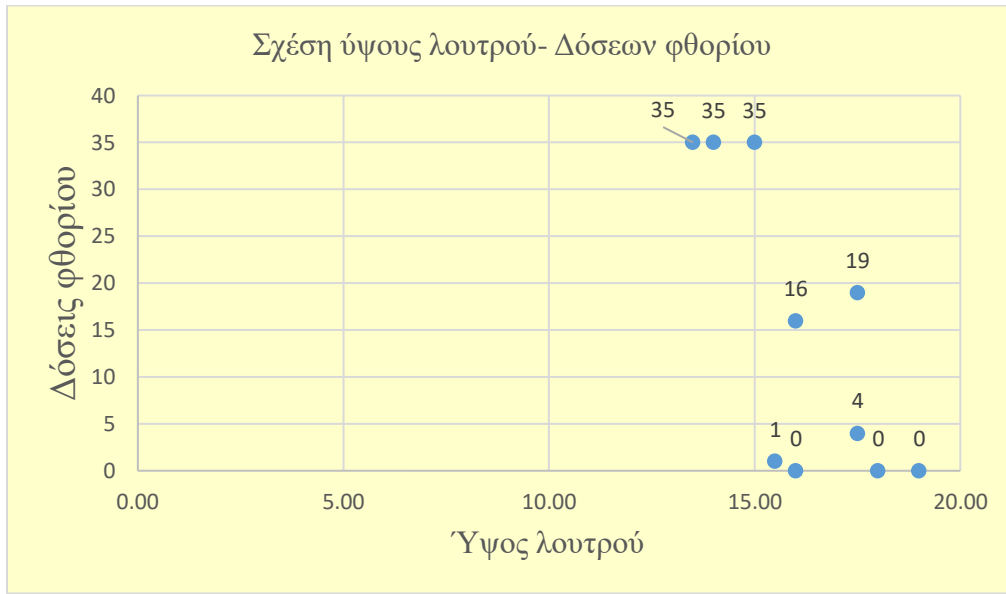
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι δόσεις φθορίου που έπεσαν σε κάθε λεκάνη δοκιμής σε σχέση με το ύψος του λουτρού.



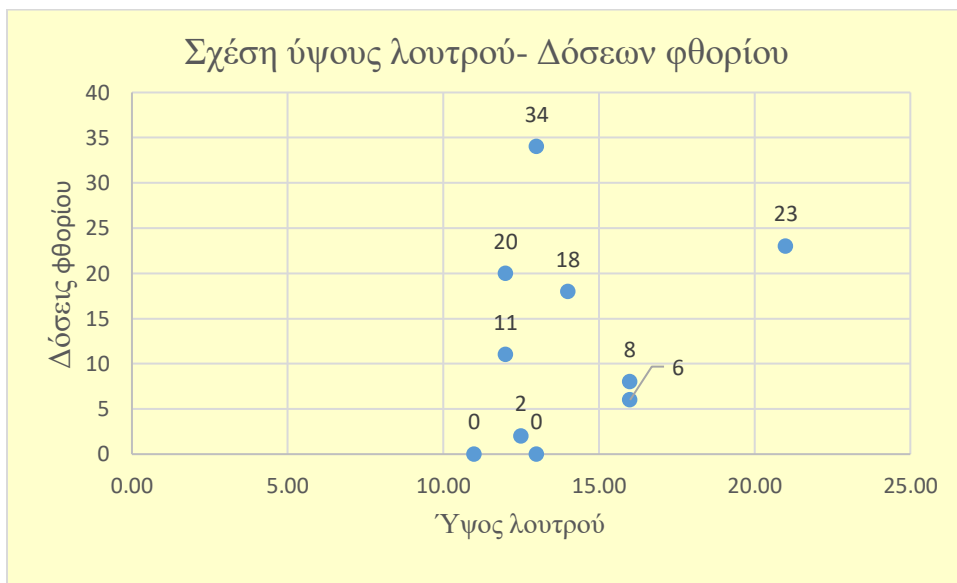
Διάγραμμα 22 Λεκάνη 241: Ύψος λουτρού-Δόσεις φθορίου



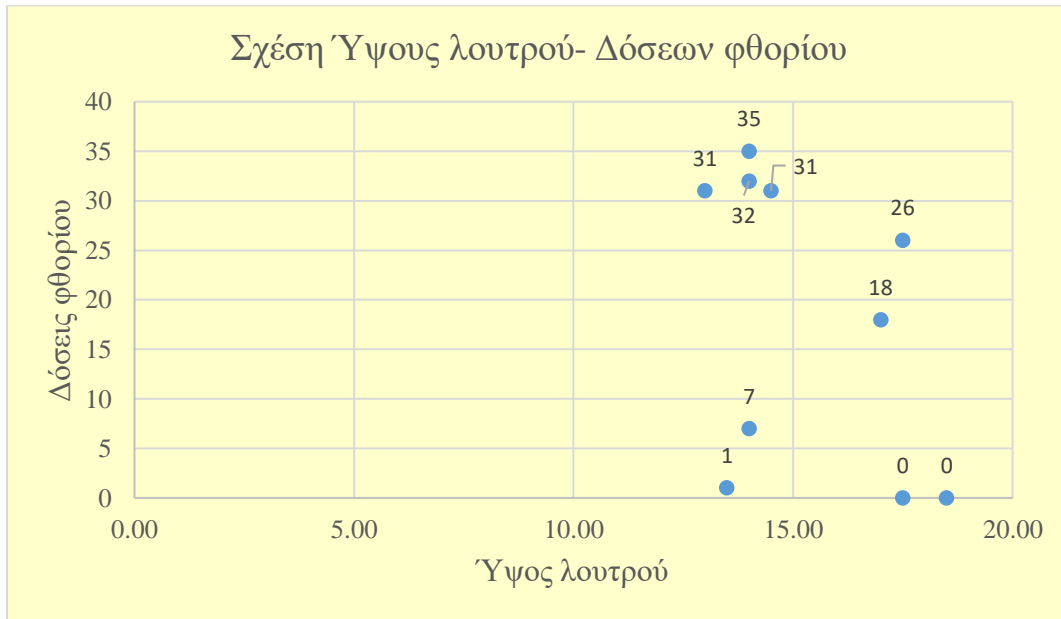
Διάγραμμα 23 Λεκάνη 242: Ύψος λουτρού-Δόσεις φθορίου



Διάγραμμα 24 Λεκάνη 243: Υψος λουτρού- Δόσεις φθορίου



Διάγραμμα 21 Λεκάνη 244: Υψος λουτρού-Δόσεις φθορίου



Διάγραμμα 26 Λεκάνη 245: Ύψος λουτρού-Δόσεις φθορίου

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως όσο το ύψος του λουτρού αυξάνεται, τόσο αυξάνονται και οι δόσεις φθοριούχου αργιλίου που προστίθενται στις λεκάνες. Επομένως, οι δοκιμές για την σχέση ύψους λουτρού και δόσεων φθορίου επαληθεύουν την υπόθεση.

4.9. Δόσεις κρούστας

Οι δόσεις κρούστας αυτές είναι προσθήκες αλεσμένου στερεοποιημένου λουτρού που προέρχεται από λεκάνες που έχουν σταματήσει.

Συνολικά υπολογίστηκε το περιεχόμενο σε αυτές φθόριο στον παρακάτω πίνακα.

Λεκάνη	Δόση Κρούστας(kg)	Αριθμός δόσεων κρούστας	Κρούστα
A241	2.128	17.2	11.0
A242	1.432	20.3	8.7
A243	2.042	20.5	12.6
A244	1.854	19.7	11.0
A245	0	21.1	0.0
			43.3

Πίνακας 12 Δόσεις PRF και φθόριο σε αυτές

4.10 Μετάγγιση Λουτρού

Η μετάγγιση του λουτρού πραγματοποιείται με δύο τρόπους: α. Προσθήκη λουτρού που προέρχεται από άλλη λεκάνη, β. Αφαίρεση λουτρού από μία λεκάνη και μεταφορά του σε μία άλλη.

Με γνώμονα το γεγονός ότι όλες οι λεκάνες μεταξύ τους έχουν διαφορετική σύσταση λουτρού είναι δεδομένο ότι η ισορροπία μιας λεκάνης θα διαταραχθεί όταν της προστεθεί λουτρό προερχόμενο από άλλη λεκάνη. Επομένως, ανάλογα με την σύσταση του προστιθέμενου λουτρού είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες προσθήκες ή άλλες εργασίες προκειμένου να επανέλθει η θερμική και ηλεκτρική ισορροπία της λεκάνης.

Αντίστοιχα, όταν αφαιρείται λουτρό από μία λεκάνη είναι φυσικό επακόλουθο να διαταραχθούν οι συνθήκες φυσιολογικής λειτουργίας της λεκάνης. Κατά την αφαίρεση λουτρού, μειώνεται αρχικά το ύψος του λουτρού καθώς επίσης και η ποσότητα του ηλεκτρολύτη αλλά και των προσθηκών του.

Επομένως, η προσθήκη ή αφαίρεση λουτρού αναμένεται να έχει άμεση σύνδεση με το ύψος του λουτρού που αναλύθηκε παραπάνω.

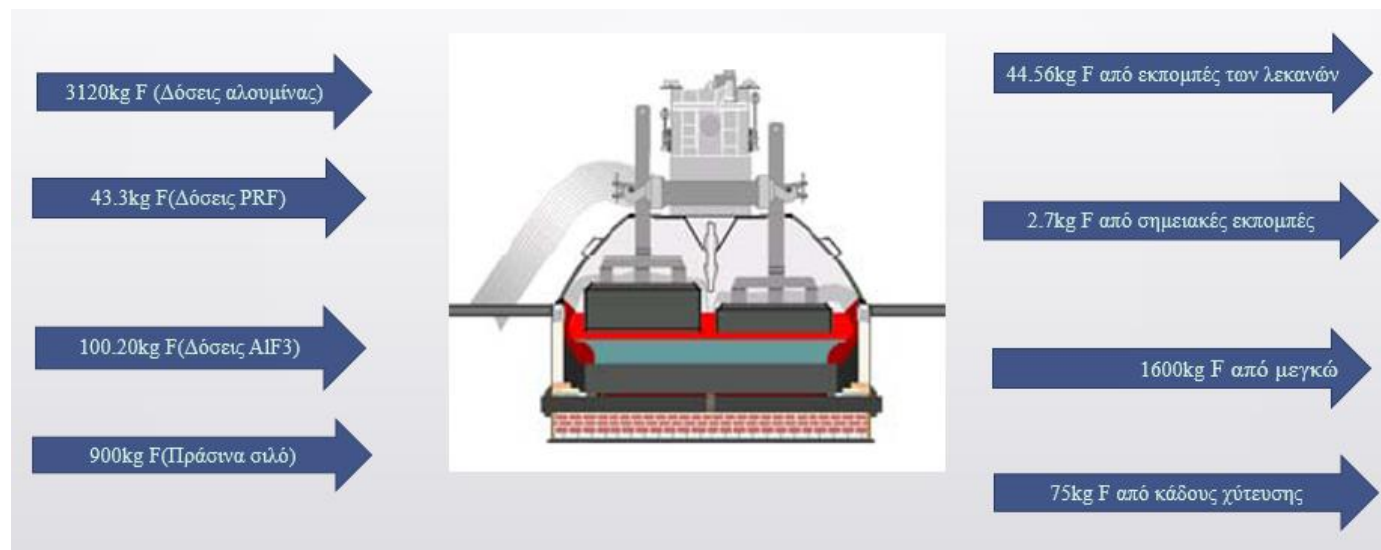


Διάγραμμα 27 Σχέση δόσεων- μετάγγισης λουτρού[28]

Συμπερασματικά, κατά την προσθήκη ή αφαίρεση λουτρού σε ή από μία λεκάνη διαταράσσεται η ισορροπία της θερμικά και ηλεκτρικά. Μέσω του μικροϋπολογιστή της λεκάνης υπολογίζονται οι απαραίτητες δόσεις φθορίου που πρέπει να προστεθούν στην λεκάνη προκειμένου να επανέλθει στις συνθήκες φυσιολογικής λειτουργίας της. Πολλές φορές απεικονίζονται παράδοξοι αριθμοί με βάση το θεωρητικό μοντέλο. Αυτό συμβαίνει διότι οι μεταβολές στην ισορροπία της λεκάνης δεν είναι άμεσες επομένως ο μικροϋπολογιστής της λεκάνης δεν μπορεί να δώσει εντολή για τις απαραίτητες δόσεις φθοριούχου αργιλίου. Ακόμα, πολύ σημαντικό ρόλο στην απεικόνιση αυτή παίζει η βάρδια στην οποία έγινε η εργασία της μετάγγισης.

Στο συνολικό ισοζύγιο δεν θα αναφερθούμε στις μεταγγίσεις λουτρού καθώς στην συγκεκριμένη περίοδο ήταν μικρής σημασίας.

4.11 Συνολικό ισοζύγιο



Σχήμα 6 Συνολικό ισοζύγιο φθορίου

Επομένως, υπολογίζεται :

$$4163.5\text{kg} - 1722.2\text{kg} = 2441.3\text{kg}$$

Συμπεράσματα- Προτάσεις

Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από τις δοκιμές και τις παρατηρήσεις αλλά και από τις θεωρητικές προσεγγίσεις παρουσιάζονται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίστηκαν οι δόσεις φθοριούχου αργιλίου που προστέθηκαν στις λεκάνες και παρουσιάστηκαν οι διακυμάνσεις της οξύτητας του λουτρού σε διάστημα δύο εβδομάδων. Η μεταβολή της περισσειας AlF_3 φάνηκε να είναι πιο εντονη στις πιο μικρές ηλικιακά λεκάνες, τις 243 και 245. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς, στο διάστημα το οποίο μεσολάβησε από το ξεκίνημα κάθε μιας από τις λεκάνες αυτές λαμβάνει χώρα μία ανεπιθύμητη μα μη αποτρέψιμη αντίδραση, ο εμποτισμός της ανθρακούχου επένδυσης της λεκάνης με σόδα (Na_2CO_3), στην οποί αντίδραση συμμετέχει και το φθοριούχο αργίλιο. Το ζήτημα αυτό αναλύθηκε περαιτέρω σε άλλο κεφάλαιο.

Στην συνέχεια, έγινε αναφορά στην αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με την οξύτητα αλλά και στην σχέση της με τον αριθμό των δόσεων φθοριούχου αργιλίου που προστίθενται στην λεκάνη. Όπως είναι γνωστό απο παλαιότερες ερευνητικές δράσεις, οι δύο αυτές παράμετροι θερμοκρασία-οξύτητα φαίνεται να κινούνται αντιδιαμετρικά μεταξύ τους. Για τον λόγο αυτό στον πορεία αποδείχθηκε ότι όταν η θερμοκρασία της λεκάνης κινείται σε υψηλά επίπεδα, προστίθενται δόσεις φθορίου προκειμένου να καταστείλουν την περαιτέρω αύξησή της. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα ισχύει απαγόρευση δόσης AlF_3 . Η θερμοκρασία είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όχι μόνο για την

διασφάλιση της ομαλής λειτουργίας της λεκάνης αλλά και για την ασφάλεια της εγκατάστασης και των εργαζόμενων.

Ακολούθησε η διερεύνηση της διάβρωσης του καθοδικού μπλόκου. Μελετήθηκε η εξίσωση Palhiez και υπολογίστηκε το φθόριο που έχει καταναλωθεί στις λεκάνες αυτές, όσο διάστημα βρίσκονται σε λειτουργία.

Στην επόμενη ενότητα, έγινε αναφορά στα απαέρια των λεκανών που εκλύονται κατά την παραγωγική διαδικασία. Έγινε μελέτη των αερίων που προκύπτουν καθώς και του τρόπου με τον οποίο εξέρχονται από την λεκάνη. Κατά την διερεύνηση των τρόπων εξόδου των αερίων προκύπτει ότι μεγάλο ποσοστό προέρχεται από το άνοιγμα των σκεπάστρων αλλά και των θυρίδων των λεκανών κατά την διάρκεια των εργασιών της ημέρας. Με την βοήθεια των παρατηρήσεων αυτών έγινε ο υπολογισμός της ποσότητας των αερίων που διαφεύγουν από τις λεκάνες και είτε καταλήγουν στα Κέντρα Επεξεργασίας των Αερίων είτε διαφεύγουν σημειακά. Ακόμα, παρατηρήθηκαν σημεία όπου υπήρχε πρόβλημα στην μόνωση της λεκάνης από τα οποία διέφευγαν ποσότητες αερίων, σε κρίσιμες ποσότητες. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η τροφοδοσία της αλουμίνας, τα απαραίτητα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά και πραγματοποιήθηκαν ζυγίσεις των δόσεων αλουμίνας και υπολογισμός του ποσοστού φθορίου που απορροφήθηκε από την αλουμίνα και προστέθηκε εκ νέου στις λεκάνες.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής ανόδου στην θερμοκρασία καθώς και τις προστιθέμενες δόσεις φθορίου. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία μειώνεται μετά την αντικατάσταση της ανόδου, επομένως περιορίζονται και οι δόσεις φθορίου που προστίθενται στην λεκάνη. Ακόμα, εξετάστηκε η ποσότητα του λουτρού που παραμένει στην άνοδο κατά την αφαίρεσή της από την λεκάνη, με βάση παλαιότερες έρευνες. Υπολογίστηκαν τα ποσοστά φθορίου που αποτέλεσαν την απώλεια αυτή κατά την αλλαγή των ανόδων της κάθε λεκάνης και στην συνέχεια μετρήθηκε και η ποσότητα που προστέθηκε στις λεκάνες από τον καθαρισμό των χρησιμοποιημένων ανόδων.

Επιπρόσθετα, υπολογίστηκε το ποσό φθορίου που εισήλθε στις λεκάνες με την προσθήκη PRF.

Τέλος, αναλύθηκε η επίδραση της χύτευσης και της μετάγγισης λουτρού στην ποσότητα των δόσεων φθορίου. Κατά την χύτευση, δεν επηρεάζεται τόσο η συγκέντρωση των συστατικών του λουτρού όσο η θερμοκρασία της λεκάνης. Το φαινόμενο αυτό τείνει να εξαλειφθεί μερικές ώρες μετά. Οι μεταγίσεις λουτρού είναι μια διαδικασία η οποία επηρεάζει την συγκέντρωση του AlF_3 στην λεκάνη, ιδιαίτερα η προσθήκη λουτρού ενώ κατά την αφαίρεση, συνήθως επηρεάζεται η θερμοκρασία της, επομένως αναμένεται να προστεθούν δόσεις φθορίου. Ακόμα, κατά την συσχέτιση του ύψους λουτρού και δόσεων AlF_3 αποδείχθηκε κάτι που ήταν αναμενόμενο: όσο μεγαλύτερο το ύψος του λουτρού, τόσες περισσότερες δόσεις φθοριούχου αργιλίου αναμένεται να προστεθούν για να εξισορροπήσουν την περιεκτικότητα του λουτρού σε AlF_3 εντός των προδιαγραφών.

Στον υπολογισμό του συνολικού ισοζυγίου παρατηρήθηκε αρκετά μεγάλη απόκλιση της ποσότητας των προσθηκών από εκείνη των απωλειών. Αυτό να μεν μπορεί να αιτιολογηθεί λόγω της αυξητικής τάσης που παρουσιάζει η οξύτητα στις λεκάνες αυτές, όμως η μεγάλη αυτή απόκλιση είναι απαραίτητο να μελετηθεί περαιτέρω προκειμένου να προσδιοριστούν κάποια μελανά σημεία όπου υπήρξε σφάλμα κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων του ισοζυγίου.

Κάποιες προτάσεις βελτίωσης:

- Προτείνονται συχνότερες μετρήσεις οξύτητας (ισχύουσα μέτρηση: μία φορά την εβδομάδα), δηλαδή τουλάχιστον 3-4 φορές την εβδομάδα προκειμένου οι μεταβολές της οξύτητας εντός της εβδομάδος να είναι καλύτερα αντιληπτές. Επίσης, για τα βέλτιστα αποτελέσματα και την

καλύτερη αποτύπωση της αλληλεπίδρασης προτείνεται η λήψη του δείγματος λουτρού να συμπίπτει χρονικά με την μέτρηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα πριν και μετά το πέρας εργασιών στην λεκάνη.

- Επιπλέον, μετρήσεις για να βρεθεί η συσχέτιση μεταξύ θερμοκρασίας και οξύτητας.
- Επιπλέον, προτείνεται μελέτη του πορώδους των ανθρακούχων μπλόκων της λεκάνης καθώς και βελτιστοποίηση της σύστασης της πίσσας με σκοπό την ελαχιστοποίηση του εμποτισμού και της διάβρωσης της επένδυσης.
- Περαιτέρω διερεύνηση του πορώδους της άνυδρης αλουμίνας, καλύτερη απόδοση στην πύρωση των φούρνων με σκοπό την δημιουργία καλύτερου πορώδους και ελαχιστοποίηση της περιεχόμενης υγρασίας. Ακόμα, όσο το δυνατόν καλύτερη στεγανοποίηση των σιλό της αλουμίνας προκειμένου να μην απορροφάται εντός του κόκκου υγρασία προερχόμενη από το περιβάλλον.
- Καλύτερος καθαρισμός των ανόδων κατά την αφαίρεσή τους από την λεκάνη προκειμένου το στερεοποιημένο λουτρό να παραμένει στην λεκάνη και να μην χρειάζεται η ανακατανομή του λουτρού σε σιλό και κατ'επέκταση στις λεκάνες.
- Γενικά, καλύτερη ποιότητα εργασιών προκειμένου να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες αλλά και για να καταγράφονται καλύτερα τυχόν διαφορές στα πρωτόκολα που ακολουθούνται.
- Τέλος, προτείνεται καλύτερη στεγανοποίηση των λεκανών με σκοπό να αποφεύγεται η διαφυγή αερίων. Ακόμα, παρατήρηση των σημείων μόνωσης των λεκανών και άμεση αλλαγή των προβληματικών μονωτικών υλικών. Επιπλέον, να περιορίζεται ο χρόνος ανοίγματος των σκεπαστρών και της θυρίδας στο ελάχιστο δυνατό.

Παράρτημα 1

1. Τρόποι εργασίας ηλεκτρόλυσης

1.1.Μέτρηση θερμοκρασίας

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

1.2.Δειγματοληψία λουτρού

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

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

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

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

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

1.3. Μέτρηση ύψους λουτρού

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

Βιβλιογραφία

- [1] [https://www.aluminiumleader.com/about aluminium/what is aluminum/](https://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum/)
- [2] <https://www.britannica.com/science/aluminum>
- [3] <https://www.essentialchemicalindustry.org/metals/aluminium.html>
- [4] <https://aluminum.org/industries/production/bauxite>
- [5] <https://www.atem-oe.gr/alouminio-plirofories/idiotites-alouminiou/idiotites-paragogi-alouminiou.html>
- [6] <https://www.metalsupermarkets.com/common-uses-aluminum/>
- [7] http://users.uoi.gr/mgeorgat/down/2a_aluminum_alloys.pdf
- [8] http://users.sch.gr/marbagana/eKef03/page03_3.html
- [9] Ορισμοί και Μεγάλες Ισορροπίες, 2016, Ν. Ζερβός-Ι. Καρναχωρίτης
- [10] Ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου, 2006, Μώκος Δ.- Κοσμετάτος Δ.
- [11] Encyclopedia of electrochemistry, A.J. Bard and M. Stratmann
- [12] ALUMINA.pdf
- [13] ALUMINIUM.pdf
- [14] Aluminium_Production_Technology.pdf
- [15] Coupled heat/mass-balance model for analyzing correlation between excess AlF_3 concentration and aluminum electrolyte temperature, HUANG Yong-bo, QU Xiang-dong, ZHOU Jie-min, 2008
- [16] Fluorine Compounds, Inorganic, Fluoroaluminates(cryolite).pdf
- [17] Δειγματοληψία, Δ. Μώκος- Π.Καστρίτης, 1992
- [18] Ισοζύγιο φθορίου λεκανών ηλεκτρόλυσης_1992].pdf, Δ.Στεφανίδης- Π.Καστρίτης
- [19] Λουτρά λεκανών, Ν.Ζερβός- Ι.Καρναχωρίτης, 2014
- [20] Τροφοδοσία λεκανών με αλουμίνα, Χ.Ευθυμιου-Ι.Κυπαρισσάς, 2016
- [21] Bath Chemistry Control System, David J. Salt
- [22] Formation of Aluminum Carbide in Hall-Heroult Electrolysis Cell Environments, 2018
- [23] Measurement of Cathode Surface, 2011
- [24] Investigation of the cathode wear mechanism in a lab test cell, 2012
- [25] Modelling HF Generation: The Role of Ambient Humidity, 2014

[26] https://www.africaintelligence.com/mining-sector_courts-and-advisory/2021/03/24/bauxite-producer-alufer-hit-by-unsold-stock-lower-prices-and-customers-turned-producers,109652589-art

[27] <https://sciencestruck.com/aluminum-uses-of-aluminum>

[28]