



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΑΠΟ ΚΡΥΟΛΙΘΙΚΟ
ΛΟΥΤΡΟ

ΠΟΥΛΗΣ ΜΑΡΙΟΣ

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΑΠΟ ΚΡΥΟΛΙΘΙΚΟ
ΛΟΥΤΡΟ

ΠΟΥΛΗΣ ΜΑΡΙΟΣ

Τριμελής Επιτροπή:

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)

Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2022

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	4
Περιεχόμενα Πινάκων-Διαγραμμάτων	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	11
ABSTRACT	12
Ευχαριστίες	13
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ	14
1.1. Ιστορία του Αλουμινίου.....	14
1.2. Ιδιότητες αλουμινίου.....	16
1.3. Χρήσεις Αλουμινίου.....	17
1.3.1. Συσκευασία.....	17
1.3.2. Μέσα Μεταφοράς.....	18
1.3.3. Οικιακή χρήση, επαγγελματική και διασκέδαση.....	19
1.3.4. Κατασκευές Κτιρίων.....	20
1.3.5. Μεταφορά Θερμότητας και Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	21
1.4. Κράματα αλουμινίου.....	21
1.5. Παραγωγή Αλουμινίου.....	22
1.5.1. Ανάλυση Παραγωγής Αλουμινίου.....	23
1.5.2. Ανάλυση Κατανάλωσης Αλουμινίου.....	25
2.ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	27
2.1. Εγκαταστάσεις.....	27
2.2. Παραγωγική διαδικασία.....	28
2.2.1. Παραγωγή Αλουμίνας.....	28
2.2.2. Παραγωγή Αλουμινίου.....	30
2.3. Αλουμίνιο και οι χρήσεις του στο ΑτΕ.....	32
3.ΚΡΥΟΛΙΘΟΣ	36
3.1. Πηγή Κρυολίθου.....	36
3.2. Γεωλογία της περιοχής Iνιτιουτ.....	37
3.3. Ιδιότητες Κρυολίθου.....	38
3.4. Χαρακτηριστικά.....	40

3.5.	Χρήσεις.....	40
3.6.	Χρήση Κρυολίθου για ανάκτηση Αλουμινίου-Μέθοδος Hall – Hérault	42
3.7.	Ηλεκτρόδια	44
3.8.	Καθαρισμός Κρυολίθου	45
3.9.	Κρυολιθικό Λουτρό	45
4.	ΠΥΡΙΜΑΧΑ	47
4.1.	Ιδιότητες Πυριμάχων	47
4.1.1.	Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες	48
4.1.2.	Θερμικές Ιδιότητες.....	50
4.1.3.	Χημικές Ιδιότητες.....	51
4.2.	Κατηγορίες Πυριμάχων.....	52
5.	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ	54
5.1.	Πυρίμαχο-Κρυολίθος	55
6.	ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ FACTSage.....	57
7.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
7.1.	Μέθοδοι και υλικά.....	63
7.1.1.	Δοκιμές προσβολής	63
7.1.2.	Μακροσκοπικός προσδιορισμός του βάθους της προσβολής του πυρότουβλου	66
7.1.3.	Προετοιμασία δειγμάτων για χημική και ορυκτολογική ανάλυση κρυολιθικού λουτρού	66
7.1.4.	Χαρακτηρισμός προϊόντων μετά την προσβολή	67
7.2.	Αποτελέσματα	69
7.2.1.	Χημική ανάλυση.....	69
7.2.2.	Βάθος προσβολής	70
7.2.3.	Ορυκτολογική ανάλυση – XRD και Rietveld	71
7.2.4.	Μορφολογία (SEM).....	74
7.2.5.	Σημειακές αναλύσεις	76
7.2.6.	Πλάτος ενδιάμεσης ζώνης	82
7.2.7.	Πορώδες.....	84
7.2.8.	Χαρτογράφηση-Mapping	87
7.2.9.	Προσομοίωση συστήματος με το θερμοδυναμικό πακέτο FACTSage.	90
8.	Συμπεράσματα.....	94
9.	Βιβλιογραφία	95

Περιεχόμενα Πινάκων-Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1. Εξέλιξη τιμής αλουμινίου την τελευταία 5ετία (Μέγιστη: 3472 \$, Ελάχιστη: 1481 \$).....	24
Διάγραμμα 1.2. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου (statista.com).....	25
Διάγραμμα 1.3. Εξέλιξη της κατά κεφαλήν κατανάλωσης αλουμινίου παγκοσμίως ανά τα χρόνια (2005-2020).....	26
Διάγραμμα 1.4. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου ανά οικονομικούς κλάδους	26
Διάγραμμα 5.1. Ενδιάμεση Ζώνη-Ποσότητα SiO ₂	55
Διάγραμμα 5.2. Ενδιάμεση Ζώνη-Πορώδες Πυριμάχου	56
Διάγραμμα 7.1. Βάθος διάβρωσης πυριμάχων	70
Διάγραμμα 7.2. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 1 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 1 h)	71
Διάγραμμα 7.3. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 2 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 3 h)	71
Διάγραμμα 7.4. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 3 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 5 h)	72
Διάγραμμα 7.5. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 4 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 10 h)	72
Διάγραμμα 7.6. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld (4 δείγματα).....	73
Διάγραμμα 7.7. Βάθος διείδυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (1000 °C) και του χρόνου προσβολής.....	84
Διάγραμμα 7.8 Διάγραμμα φάσεων Na ₃ AlF ₆ - Al ₂ O ₃ - SiO ₂	90
Διάγραμμα 7.9 Διάγραμμα OxyFluoride 1	92
Διάγραμμα 7.10 Διάγραμμα Oxyfluoride 2	93
Πίνακας 1.1 Ιδιότητες αλουμινίου	17
Πίνακας 1.2 Επίδραση των κραματικών προσθηκών στις ιδιότητες του αλουμινίου.	22
Πίνακας 2.1. Χημική Σύσταση Βωξίτη	29
Πίνακας 3.1. Ιδιότητες Κρυολίθου	39
Πίνακας 4.1. Κατηγορίες Πυριμάχων.....	52
Πίνακας 7.1. Συνθήκες δοκιμών προσβολής	64

Πίνακας 7.2. Σύσταση κρυσταλλικού λουτρού	69
Πίνακας 7.3. Σύσταση Πυρότουβλου	69
Εικόνα 1. Διάγραμμα κελιού ηλεκτρονίων Αλουμινίου	14
Εικόνα 2. Χρονοδιάγραμμα της ανακάλυψης του αλουμινίου, τεχνολογικές βελτιώσεις και εφαρμογές τα τελευταία 200 χρόνια (πηγή: link.sprigner.com)	15
Εικόνα 3. Charles Martin Hall και Paul Louis Toussaint Héroult (πηγή: link.sprigner.com)	16
Εικόνα 4. Δοχεία αλουμινίου ποτών.....	18
Εικόνα 5. Παραδείγματα από μέρη αυτοκινήτου κατασκευασμένα από κράματα αλουμινίου ...	19
Εικόνα 6. Εξοπλισμός Κάμπινγκ και τηγάνι αλουμινίου	20
Εικόνα 7. Κουφώματα αλουμινίου σε παράθυρα σπιτιού	21
Εικόνα 8. Ηλεκτρικές γραμμές υψηλής τάσης	21
Εικόνα 9. Παραγωγή αλουμινίου παγκοσμίως το 2016 σε εκατομμύρια τόνους.....	23
Εικόνα 10. Μετάλλευμα Βωξίτη	28
Εικόνα 11. Αποθήκευση Αλουμίνιας.....	29
Εικόνα 12. Διαδικασία Ηλεκτρόλυσης.....	31
Εικόνα 13. Σταθμός Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης.....	32
Εικόνα 14. Κολώνες (μπιγιέτες) αλουμινίου	33
Εικόνα 15 Υπογραφή Πρωτοκόλλου για την ίδρυση του εργοστασίου (έτος 1960).....	34
Εικόνα 16. Ολοκλήρωση Εργοστασίου (έτος 1966).....	34
Εικόνα 17. Φιλτράρεςσα Διήθησης.....	35
Εικόνα 18. Ορυκτό Κρυστάλλου.....	36
Εικόνα 19. Κρυστάλλος με Σιδηρίτη, περιοχή Ivittuut Arsuk Fjord, Sermersoog, Greenland.	37
Εικόνα 20. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Ivittuut (Eclipse Metals LTS - Ivittuut Project).....	38
Εικόνα 21. Μορφές κρυστάλλων κρυστάλλου (mindat.org).....	39
Εικόνα 22. Οριζόντια δομή κελιού Söderberg (πηγή: ResearchGate.net).....	44
Εικόνα 23 Κώνος καθορισμού πυριμαχικότητας.....	49
Εικόνα 24. Εκκίνηση προγράμματος FactSage 7.0	58
Εικόνα 25. Μενού λογισμικού FactSage όπου παρουσιάζονται οι ενότητες (modules)	58
Εικόνα 26 Εισαγωγή χημικών ενώσεων και μαζών του συστήματος.....	59
Εικόνα 27. Επιλογή των βάσεων δεδομένων και συνθηκών της θερμοδυναμικής μελέτης.....	60
Εικόνα 28. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	61

Εικόνα 29. Χωνευτήρια πυρότουβλων	63
Εικόνα 30. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1	64
Εικόνα 31. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1	65
Εικόνα 32. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1	65
Εικόνα 33. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1	65
Εικόνα 34. Εικόνα SEM δείγματος 1 (1 ώρα - 1000 °C).....	74
Εικόνα 35. Λήψη SEM δείγματος 2 (3 ώρες- 1000 °C).....	75
Εικόνα 36. Λήψη SEM δείγματος 3 (5 ώρες - 1000 °C).....	75
Εικόνα 37. Λήψη SEM δείγματος 4 (10 ώρες- 1000 °C).....	76
Εικόνα 38. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που περιέχει κρυόλιθο (Na_3AlF_6) στη ζώνη κρυολίθου στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	77
Εικόνα 39. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που περιέχει κρυόλιθο (Na_3AlF_6) ή χιόλιθο ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) και οξείδια του Si και Al στη ζώνη κρυολίθου στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)	77
Εικόνα 40. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που αντιστοιχεί σε χιόλιθο ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	78
Εικόνα 41. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της σκούρας γκρίζας περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδίων πυριτίου αλουμινίου με περίσσεια πυριτίου σε σχέση με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	78
Εικόνα 42. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της ελαφρά γκρίζας περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδίων πυριτίου αλουμινίου με περίσσεια πυριτίου σε σχέση με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	79
Εικόνα 43. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της μαύρης περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδίων πυριτίου αλουμινίου με αναλογίες όμοιες με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	80
Εικόνα 44. Σημειακή ανάλυση εντός του πυριμάχου σε σημείο κοντά στην ενδιάμεση ζώνη που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδίων πυριτίου αλουμινίου με περιεκτικότητα αλουμινίου ανώτερη της ολικής αναλογίας στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)	80
Εικόνα 45. Σημειακές αναλύσεις εντός του πυριμάχου στην ενδιάμεση ζώνη όπου εμφανίζονται στοιχεία από το κρυολιθικό λουτρό στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	81
Εικόνα 46. Σημειακές αναλύσεις στην ενδιάμεση ζώνη εντός του κρυολιθικού λουτρού όπου εμφανίζονται στοιχεία από το κρυολιθικό λουτρό στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	81
Εικόνα 47 Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	82
Εικόνα 48. Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 2 (3 ώρες – 1000 °C).....	83
Εικόνα 49 Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 3 (5 ώρες – 1000 °C).....	83
Εικόνα 50 Πορώδες Δείγματος 1	85
Εικόνα 51 Πορώδες Δείγματος 2.....	85

Εικόνα 52 Πορώδες Δείγματος 3.....	86
Εικόνα 53 Πορώδες Δείγματος 4.....	86
Εικόνα 54 Mapping δείγματος 1 (1 ώρα – 1000 °C).....	88
Εικόνα 55 Τομή πυριμάχου-κρυολίθου δείγματος 4 (10 ώρες – 1000 °C).....	88
Εικόνα 56 Γραμμικό Mapping δείγματος 4 (10 ώρες – 1000 °C).....	89

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κρυολιθικό λουτρό χρησιμοποιείται ως μέσο διαλυτοποίησης της αλουμίνας στην ηλεκτρόλυση του αλουμινίου, με τη μέθοδο Hall-Héroult, με σκοπό την αναγωγή του οξειδίου του αλουμινίου σε ρευστό αλουμίνιο σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με άλλες μεθόδους. Στα ηλεκτρολυτικά κελιά, γίνεται συνεχής τροφοδοσία από κρυολιθικό λουτρό, φθοριούχο αλουμίνιο και αλουμίνα ενώ το ρευστό αλουμίνιο λαμβάνεται από τον πυθμένα του λουτρού. Συνεπώς, ο κρυόλιθος είναι σε συνεχή επαφή με τα πυρίμαχα του κελιού και σαν αποτέλεσμα λαμβάνει χώρα η διάβρωση των πυριμάχων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της διάβρωσης πυριμάχων από κρυολιθικό λουτρό.

Πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία, με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης των πυριμάχων και μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των πυριμάχων με το κρυολιθικό λουτρό. Συγκεκριμένα, σε δοκίμια πυριμάχων με οπή κυλινδρικού σχήματος στο πάνω μέρος του, προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα κρυολίθου και τα δοκίμια παρέμειναν σε κλίβανο αντιστάσεων για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και θερμοκρασία. Στη συνέχεια, έγιναν τομές, με σκοπό τη μελέτη της διείδυσης του κρυολίθου στη μάζα του πυριμάχου. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξοπλισμένο με μικροαναλυτή, ενώ για τη θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό FactSage 7.0. Επιπλέον, έγινε ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων κρυολίθου μετά τη θέρμανση, μέσω περιθλασιομέτρου ακτινών X και τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με το πρόγραμμα QualX 2.24. Για την εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων που προήλθαν από τα πειραματικά δεδομένα, σε σχέση με τα θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική ανάλυση.

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη είναι, πως ο κρυόλιθος διείδυει στο πυρίμαχο, δημιουργώντας νέες φάσεις. Αναγνωρίστηκαν οι φάσεις που δημιουργούνται κατά τη διάβρωση, το πάχος της ζώνης διείδυσης, η σύσταση των φάσεων και η μορφή τους. Οι παραπάνω αναλύσεις βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης στο FactSage, δηλαδή για τη διείδυση του κρυολίθου, δημιουργώντας χιολίθο και αλβίτη.

ABSTRACT

The cryolite bath is used as a catalyst for the aluminium electrolysis, with the Hall- Héroult method, for the reduction of aluminum oxide into liquid aluminium at a lower temperature than other methods. In the electrolysis cell, there is a continuous supply from the cryolite bath, aluminium fluoride and alumina, while the liquid aluminium is taken from the bottom of the bath. Consequently, the cryolite is in continuous contact with the refractories of the cell and as a result the corrosion of the refractories takes place. This Diploma Thesis focuses on the study of the corrosion mechanism of cryolite bath.

In order to understand the corrosion mechanisms, experiments were conducted to investigate the interaction of the refractories with the cryolite. In particular, cubic-shaped refractory specimens with a cylindrical bore in their upper part, a specific amount of cryolite was introduced and samples remained in a resistance furnace at a specific temperature for a certain period of time. Then, sections of the specimens were produced to study the penetration of the cryolite into the mass of the refractory. The study of these sections was carried out using a Scanning Electron Microscope equipped with a microanalyzer, while for the thermodynamic analysis of the system, FactSage 7.0 software was used. A mineralogical analysis was carried out, using X-Ray Diffraction, and the results were analyzed with the QualX 2.24 program. In order to extract the final conclusions, the results obtained from the experimental data were compared with the theoretical results obtained from the thermodynamic analysis.

The conclusions from this study are, that the cryolite penetrate into the refractory, forming new phases. The phases, that are formed during the corrosion, have been identified, along with the penetration thickness, the composition and form of the phases. The analyses above are in agreement with the results from the thermodynamic analysis from FactSage, namely the penetration of the cryolite, forming chiolite, albite and liquids Oxyfluorides.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, κατά το έτος 2022.

Η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη υποστήριξη του επιβλέποντα Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Άνθιμο Ξενίδη. Θέλω να τον ευχαριστήσω βαθύτατα για όλη τη βοήθεια και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Μπέτση Κωνσταντίνο για την συνεχή και αμείωτη βοήθεια σε όλα τα στάδια της διπλωματικής. Η εξαιρετική μας συνεργασία και η επικοινωνία ήταν σημαντικός παράγοντας για την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς Επιτροπής, την Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. κ. Ηλιάνα Χαλικιά και την Καθηγήτρια κ. Αθηνά Τσετσέκου, για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και τον χρόνο που διέθεσαν για να μελετήσουν και να προτείνουν τρόπους για τη βελτίωση της.

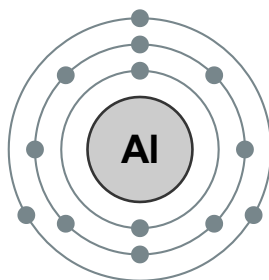
Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, καθώς και όλους τα άτομα για την κατανόηση και την στήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

Το αργίλιο/αλουμίνιο με συμβολισμό Al με ατομικό αριθμό 13, αποτελεί ένα αργυρόλευκο μεταλλικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα IIIA του περιοδικού πίνακα μαζί με το στοιχείο Βόριο και αποτελεί ένα από τα ελαφρύτερα στοιχεία σε ειδικό βάρος (περίπου το 1/3 του χάλυβα). Συναντάται σε αφθονία στο φλοιό της γης και πρωτοπορεί όσον αφορά τα μέταλλα σε περίσσεια και βρίσκεται 3^ο παγκοσμίως, μετά από το οξυγόνο και το πυρίτιο. Επιπλέον, ως ελεύθερο μέταλλο είναι χημικώς πολύ δραστικό, και γι' αυτό το λόγο απαντάται, συχνά, ενωμένο σε περισσότερα από 270 διαφορετικά ορυκτά [xix]

13: Aluminium

2,8,3



Εικόνα 1. Διάγραμμα κελιού ηλεκτρονίων Αλουμινίου

Το μεταλλικό αλουμίνιο όταν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα σχηματίζει ένα λεπτό επιφανειακό, αόρατο στο μάτι, στρώμα οξειδίου εμποδίζοντας τη βαθύτερη διάβρωση του. Τέλος λόγω των παραπάνω, και όχι μόνο, χαρακτηριστικών, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. [xviii-xix]

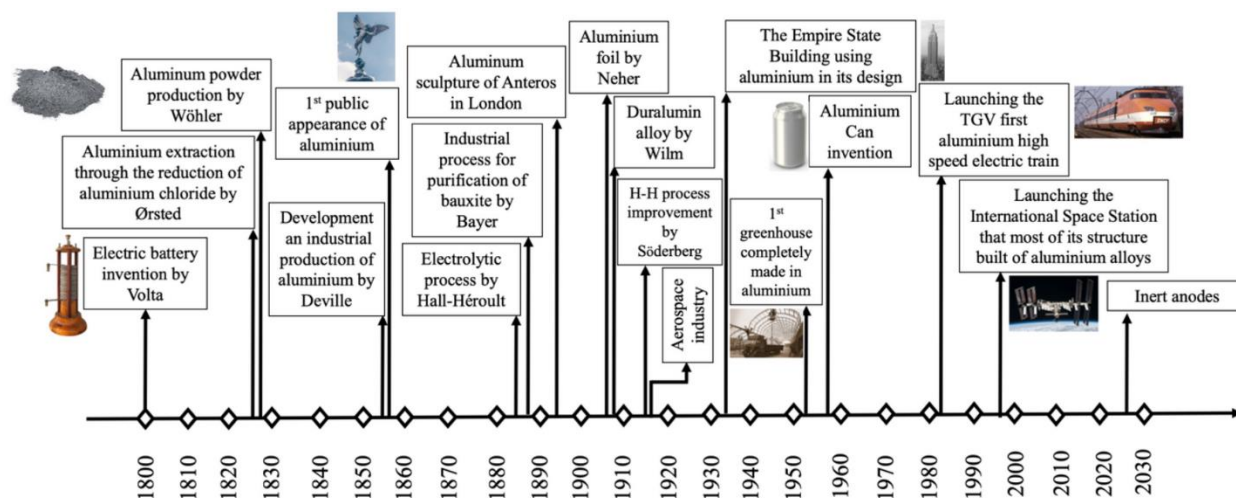
1.1. Ιστορία του Αλουμινίου

Το αλουμίνιο έγινε γνωστό στη βιομηχανία στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Παρ' όλ' αυτά, στην Αρχαία Κίνα, Αίγυπτο, Ελλάδα και Ρώμη χρησιμοποιούσαν την άργιλο σε πολλές εφαρμογές, όπως κατασκευή αγγείων, τα άλατα με αλουμίνιο για βαφές και φαρμακευτικά είδη κ.λπ. Η όλη

χρήση της αργίλου, κατά πάσα πιθανότητα γινόταν με πλήρη άγνοια της ύπαρξης του μετάλλου του αλουμινίου και των πλεονεκτημάτων του. [xix-xviii]

Η πρώτη αναφορά στο αλουμίνιο έγινε από τον Guyton de Morveau το 1761, ο οποίος πρότεινε την ονομασία «αλουμίνα», για το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Το 1808 ο sir Humphrey Davy, ανακάλυψε το αργίλιο και στη συνέχεια ονομάστηκε αλουμίνιο λόγω της προέλευσης του από το οξείδιο του, αλουμίνα. Έπειτα από σχεδόν μία εικοσαετία, το 1825 ο Δανός επιστήμονας Hans Christian Ørsted απομόνωσε για πρώτη φορά το αργίλιο, με την κατεργασία άνυδρου χλωριούχου αργιλίου με αμάλγαμα καλίου και 2 χρόνια μετά ο Friedrich Wöhler περιέγραψε τη μέθοδο παρασκευής του αργιλίου βασισμένος στην μέθοδο του Ørsted. Ο πρώτος έχει κατοχυρώσει την απομόνωση του αργιλίου, παρά την ανακάλυψη του Ørsted. Ο Pierre Berthier ανακάλυψε την ύπαρξη του αλουμινίου στον Βωξίτη.

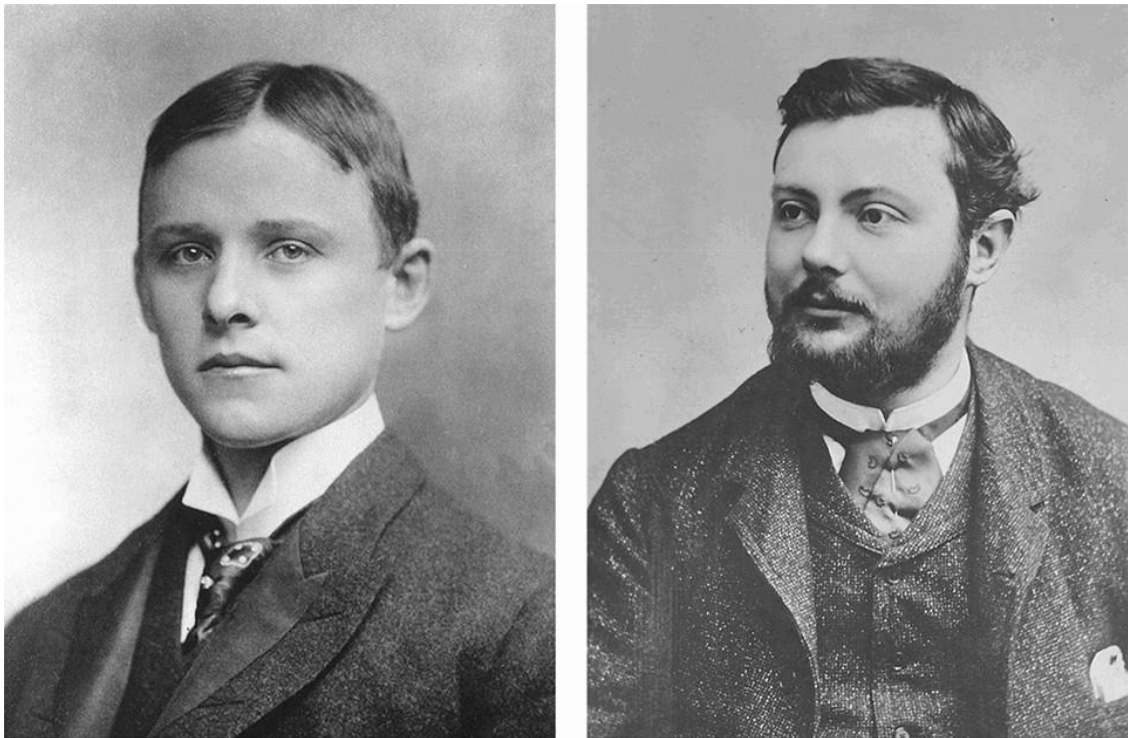
Η εξαγωγή του αλουμινίου ήταν πολύ ακριβή μέθοδος, λόγω του ακριβού καλίου με αποτέλεσμα, το αλουμίνιο να είναι πιο ακριβό σε σχέση με τον χρυσό και τον λευκόχρυσο. Έτσι, το 1854, ο Henri St-Claire Deville και ο Robert Bunsen, παράγουν αλουμίνιο μέσω της ηλεκτρόλυσης σε άλατα που περιείχαν $AlCl_3$ και $NaCl$. Ένα χρόνο μετά το μεταλλικό αλουμίνιο «εμφανίζεται στο κοινό» για πρώτη φορά. [xvii-xviii]



Εικόνα 2. Χρονοδιάγραμμα της ανακάλυψης του αλουμινίου, τεχνολογικές βελτιώσεις και εφαρμογές τα τελευταία 200 χρόνια (πηγή: link.springer.com)

Τον Ιούλιο του 1886, έρχεται η μεγάλη επανάσταση για το αλουμίνιο, καθώς ο Charles Martin Hall και ο Paul Louis Toussaint Héroult ταυτόχρονα και ανεξάρτητα, ανακαλύπτουν πως η

αλουμίνα ανάγεται σε κρυολιθικό λουτρό, όπως ονομάζεται στην βιομηχανία, με τη χρήση ηλεκτροδίων άνθρακα. [xvii]



Εικόνα 3. Charles Martin Hall και Paul Louis Toussaint Hérault (πηγή: link.sprigner.com)

1.2. Ιδιότητες αλουμινίου

Το αλουμίνιο με σχετικό ατομικό βάρος 26.98 είναι ένα ελαφρύ μέταλλο, το οποίο κρυσταλλώνεται σε κυβική εδροκεντρωμένη δομή, με ειδικό βάρος $2,7 \frac{g}{cm^3}$ και σημείο τήξης στους 660 °C.

Αποτελεί εξαιρετικό αγωγό ηλεκτρισμού και της θερμότητας και είναι μη μαγνητικό μη τοξικό και μη αναφλέξιμο. Έχει τη δυνατότητα, επίσης, να ανακυκλωθεί, να μορφοποιηθεί, να χυτευτεί και να κατεργαστεί με σχετική ευκολία.

Η αντοχή με την καθαρότητα είναι δύο ποσά ανάλογα, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το καθαρό αλουμίνιο με ποσοστό 99,996% να έχει αντοχή εφελκυσμού 49 MPa, με μέγιστο αριθμό τα 700 MPa έπειτα από κραμάτωση και κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Το μέτρο

ελαστικότητας του είναι 3 φορές μικρότερο από του σιδήρου και συγκεκριμένα είναι 70.000 MPa. Το συμπέρασμα είναι, πως σε δεδομένη κατάσταση φόρτισης, μία κατασκευή από αλουμίνιο παρουσιάζει 3 φορές μεγαλύτερη ελαστική επιμήκυνση από μία σιδερένια κατασκευή. Τέλος, ένας συγκεκριμένος όγκος αλουμινίου ζυγίζει περίπου το 1/3 της ίδιας μάζας σιδήρου. [xvii-xviii-xx]

Πίνακας 1.1 Ιδιότητες αλουμινίου

Ατομικό Βάρος	26,98
Πυκνότητα	2,7 g/cm ³
Σημείο Τήξης	660 °C
Ηλεκτρική Αντίσταση	2,69 μΩcm
Συντελεστής Poisson	0,34
Μέτρο Στρέψης	25,5 GPa
Μέτρο Ελαστικότητας	68,3 GPa

1.3. Χρήσεις Αλουμινίου

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η χρήση του και η εξοικονόμηση ενέργειας που επιτυγχάνεται καθιστά το αλουμίνιο σημαντικό για τη κατασκευή προϊόντων. Παρακάτω αναλύονται οι κύριες χρήσεις του αλουμινίου:

1.3.1. Συσκευασία

Το αλουμίνιο που χρησιμοποιείται στη συσκευασία προέρχεται από τη βιομηχανία της έλασης που παράγει προϊόντα σε διάφορα μεγέθη και πάχη για ποικίλες χρήσεις. Όντας αδιαπέραστο από μικροοργανισμούς και φως, έχοντας μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, ευκολία στην κατεργασία και δυνατότητα διαμόρφωσης του μεγέθους του, πλήρως ανακυκλώσιμο και υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, δίνει τη δυνατότητα για χρήση σε συσκευασίες. Στη συνέχεια αναφέρονται οι τομείς που χρησιμοποιείται το αλουμίνιο

- Καπνός

- Τροφές Κατοικίδιων
- Φάρμακα-ταμπλέτες κ.λπ.
- Καλλυντικά-σωληνάκια για οδοντόπαστες, αρωματικά μαντήλια κ.λπ.
- Βιομηχανικά αγαθά, μελάνια, χημικά κ.λπ.
- Ποτά-μπύρα, αναψυκτικά, χυμοί κ.λπ.
- Τρόφιμα-προϊόντα γάλακτος, γλυκά, τσάι, καφές, παιδικές τροφές κ.λπ.

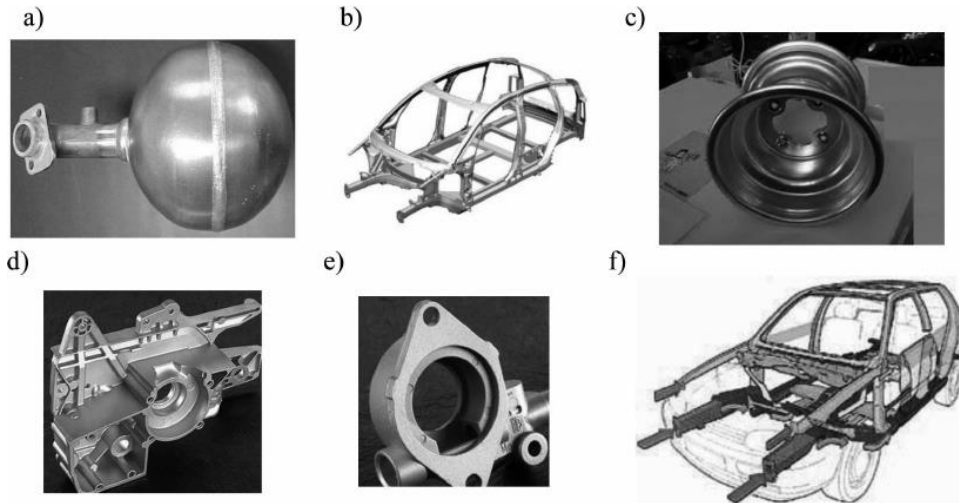


Εικόνα 4. Δοχεία αλουμινίου ποτών

1.3.2. Μέσα Μεταφοράς

Το αλουμίνιο βρίσκει ευρεία εφαρμογή, επίσης, στην αυτοκινητοβιομηχανία, λεωφορεία, πλοία, τρένα, μετρό, αεροσκάφη κ.λπ. Στην πρώτη κατηγορία, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή για την επιλογή ελαφρών υλικών με σκοπό τον βέλτιστο σχεδιασμό εξαρτημάτων. Τα κύρια πλεονεκτήματα είναι η μειωμένη κατανάλωση καυσίμων και στις εκπομπές αερίων καθώς επίσης και η αυξημένη

ασφάλεια των επιβατών. Στην Ευρώπη είναι αξιοσημείωτο, ότι η χρήση λεωφορείων κατασκευασμένα από αλουμίνιο είναι πλέον γεγονός, με βασικό πλεονέκτημα το κατά μισό τόνο και παραπάνω πιο ελαφρύ από τα παραδοσιακά λεωφορεία.



Εικόνα 5. Παραδείγματα από μέρη αυτοκινήτου κατασκευασμένα από κράματα αλουμινίου

1.3.3. Οικιακή χρήση, επαγγελματική και διασκέδαση

Ο σύγχρονος και μοντέρνος σχεδιασμός που προσδίδει, οι μηχανικές ιδιότητες, η θερμική αγωγιμότητα και η υψηλή ανακλαστικότητα είναι μερικά χαρακτηριστικά που ξεχωρίζουν το αλουμίνιο για καθημερινή και εύκολη χρήση. Συγκεκριμένα σε

- Έπιπλα
- Κατσαρόλες
- Μαχαιροπίρουνα
- Εξοπλισμός κάμπινγκ
- Τηγάνια κ.λπ.



Εικόνα 6. Εξοπλισμός Κάμπινγκ και τηγάνι αλουμινίου

1.3.4. Κατασκευές Κτιρίων

Το αλουμίνιο πληροί αρκετές προϋποθέσεις σχετικά με την αρχιτεκτονική λόγω των μηχανικών αντοχών, ηχομόνωσης και θερμομόνωσης. Με την ανοδίωση ή βαφή του, αυξάνονται η αντοχή σε καιρικές συνθήκες για εύλογο χρονικό διάστημα αλλά και διαμόρφωση του σχετικά με την κάθε διακόσμηση που ζητείται. Τέλος, η ανακύκλωση του αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα με 95% εξοικονόμηση ενέργειας και ελάχιστο ποσοστό συντήρησης. Παρακάτω αναγράφονται οι χρήσεις του αλουμινίου στη δόμηση

- Αρχιτεκτονικά συστήματα για πόρτες και παράθυρα
- Γκαραζόπορτες
- Συστήματα υαλοπετασμάτων
- Συστήματα σκίασης, ρολά και περσίδες
- Αίθρια
- Εξαρτήματα
- Κάγκελα
- Εξωτερικές Επικαλύψεις Κτιρίων



Εικόνα 7. Κουφώματα αλουμινίου σε παράθυρα σπιτιού

1.3.5. Μεταφορά Θερμότητας και Ηλεκτρικής Ενέργειας

Η κατασκευή πολλών εναέριων ηλεκτρικών γραμμών υψηλής τάσης και υπόγειων γραμμών αποτελούνται από αλουμίνιο λόγω της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των κραμάτων αλουμινίου των σειρών 1XXX (ηλεκτρική αγωγιμότητα), 3XXX, 5XXX και 6XXX(θερμική αγωγιμότητα)



Εικόνα 8. Ηλεκτρικές γραμμές υψηλής τάσης

1.4. Κράματα αλουμινίου

Τα κράματα αλουμινίου δημιουργούνται με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων του κάθε μετάλλου. Η επιλογή του κατάλληλου κράματος γίνεται ανάλογα

με τη χρήση του τελικού προϊόντος και τις ιδιαίτερες απαιτήσεις, όπως και από την μέθοδο της παραγωγικής επεξεργασίας. Όλα τα παραπάνω επιτυγχάνονται με την ευκολία στην κραμάτωση του αλουμινίου.

Τα κράματα αλουμινίου, όπως και το καθαρό αλουμίνιο, έχουν χαμηλή πυκνότητα, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή σε διάβρωση, όπως επίσης και εξαιρετική ευχυτότητα. Τα σημαντικότερα κράματα που προτίθενται είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, το πυρίτιο και το μαγνήσιο.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι επιδράσεις των μετάλλων στις ιδιότητες του αλουμινίου. [xx]

Πίνακας 1.2 Επίδραση των κραματικών προσθηκών στις ιδιότητες του αλουμινίου.

ΠΡΟΣΘΗΚΗ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
Χαλκός	Σε ποσοστό ως 12%, βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και τη κατεργασιμότητα
Σίδηρος	Βελτιώνει την αντοχή και την σκληρότητα και μειώνει τις πιθανότητες θερμής ρωγμάτωσης κατά την χύτευση.
Μαγγάνιο	Βελτιώνει την ολκιμότητα και, σε συνδυασμό με τον σίδηρο, τη χυτευσιμότητα.
Ψευδάργυρος	Μειώνει την χυτευσιμότητα, όμως σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία προσθήκης, βελτιώνει την μηχανική αντοχή.
Πυρίτιο	Βελτιώνει, σε μεγάλο βαθμό, την χυτευσιμότητα και την αντοχή σε διάβρωση
Μαγνήσιο	Βελτιώνει την μηχανική αντοχή και την αντοχή σε διάβρωση. Σε ποσοστό μεγαλύτερο από 6% προκαλεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση.

1.5. Παραγωγή Αλουμινίου

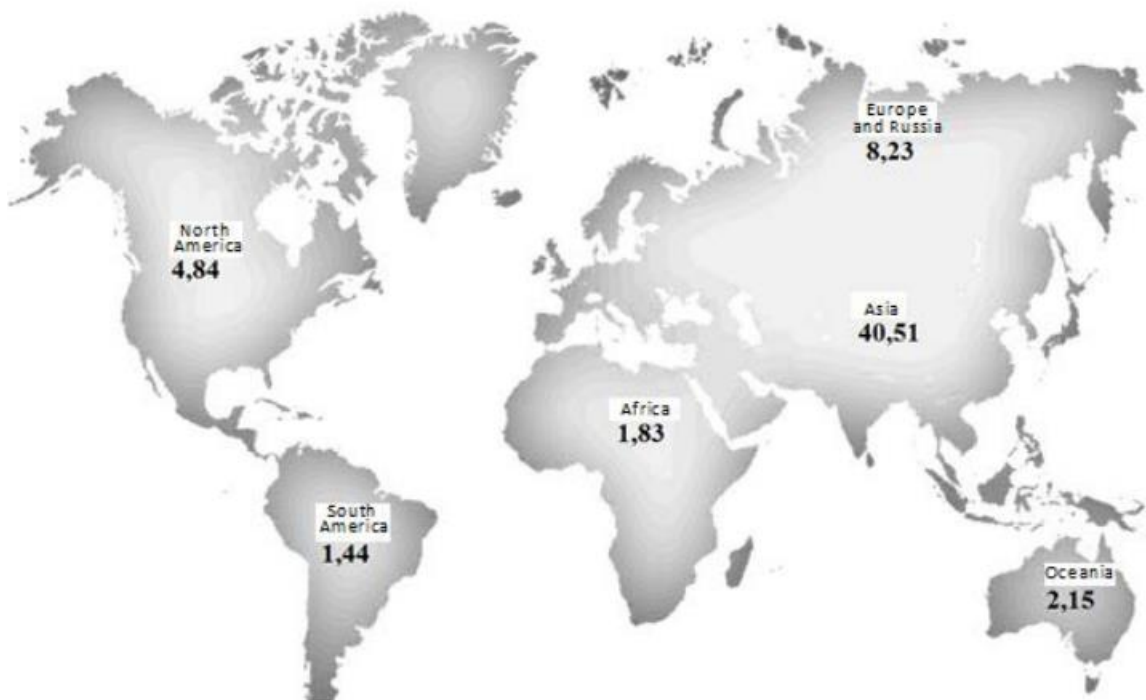
Εξαιτίας του χαμηλού κόστους συγκριτικά με άλλα μη σιδηρούχα μέταλλα και τις φυσικοχημικές ιδιότητες, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών και αντικαθιστά επάξια

άλλα μέταλλα. Τέλος η χρήση του και η παραγωγή του έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια παγκοσμίως. [xxi]

1.5.1. Ανάλυση Παραγωγής Αλουμινίου

Το 2016 η παραγωγή του αλουμινίου αυξήθηκε κατά 3,6% συγκριτικά με το προηγούμενο έτος, με παραγωγή 59 εκατομμυρίων τόνων, όπου τα 37 εκατομμύρια παράχθηκαν από ηλεκτρόλυση και οι 22 εκατομμύρια τόνοι αποτελούν δευτερογενές αλουμίνιο, από κράματα, απόβλητα κ.λπ. Το δευτερογενές αλουμίνιο, εξελίσσεται με γρήγορο ρυθμό στη μη σιδηρούχα μεταλλουργία σε ανεπτυγμένες χώρες του εξωτερικού. Συγκεκριμένα η Ιαπωνία, παράτησε την παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου και αφοσιώθηκε στην παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου, όπως και οι ΗΠΑ που κατέχουν τη μεγαλύτερη παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου.

Η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου, για το έτος 2016, παρουσιάζεται ανά περιοχή στον παρακάτω χάρτη με την Κίνα να ανταγωνίζεται συνολικά όλο τον υπόλοιπο κόσμο.



Εικόνα 9. Παραγωγή αλουμινίου παγκοσμίως το 2016 σε εκατομμύρια τόνους

Την τελευταία δεκαετία, η Κίνα έχει τρομερή οικονομική ανάπτυξη και έγινε η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή αλουμινίου. Σύμφωνα με το Διεθνές Ινστιτούτο Αλουμινίου και την CRU

GROUP η παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου, εξαιρώντας την Κίνα, αυξήθηκε κατά 2,2%, σε 26,7 εκατομμύρια τόνους. Σύμφωνα με την αντιπροσωπεία Aladdiny, η παραγωγή αλουμινίου της κίνας το 2016 ήταν 32,3 εκατομμύρια τόνους, αυξημένο κατά 5,5%, λόγω της έναρξης λειτουργίας καινούριων εγκαταστάσεων.

Οι αμέσως επόμενοι μεγάλοι παραγωγοί αλουμινίου είναι οι ΗΠΑ και οι Ευρωπαϊκές χώρες, εξαιτίας των υψηλών επιπέδου τεχνικών και βιομηχανικών εξελίξεων. Τέλος, σημαντικό πλεονέκτημα στην παραγωγή αλουμινίου έχουν οι χώρες της Νοτιοανατολικής Ασίας, αλλά και της Μέσης Ανατολής, λόγω του χαμηλού κόστους στην ηλεκτρική ενέργεια προς παραγωγή αλουμινίου.

Η τωρινή τιμή αλουμινίου κυμαίνεται στα 2.206 \$, παρατηρώντας πτώση σχεδόν 50% από τον Μάρτιο του 2022. Στο παρακάτω διάγραμμα αναλύεται η δυναμική της τιμής του αλουμινίου από το 2018 έως σήμερα. [xci]

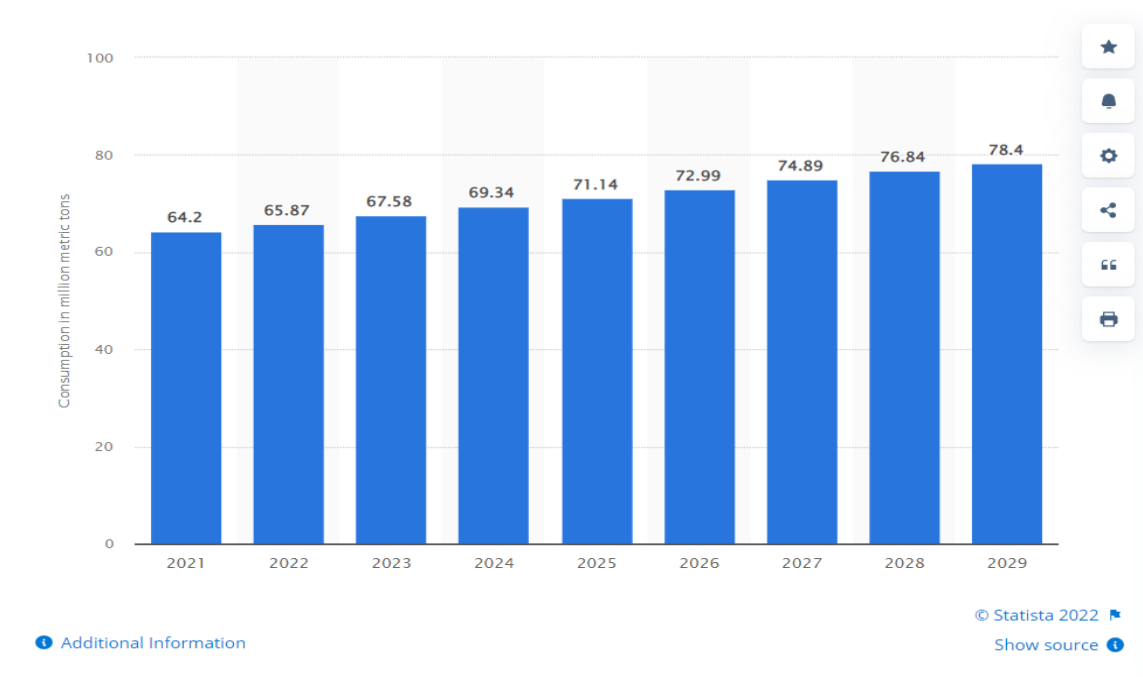


Διάγραμμα 1.1. Εξέλιξη τιμής αλουμινίου την τελευταία 5ετία (Μέγιστη: 3472 \$, Ελάχιστη: 1481 \$)

1.5.2. Ανάλυση Κατανάλωσης Αλουμινίου

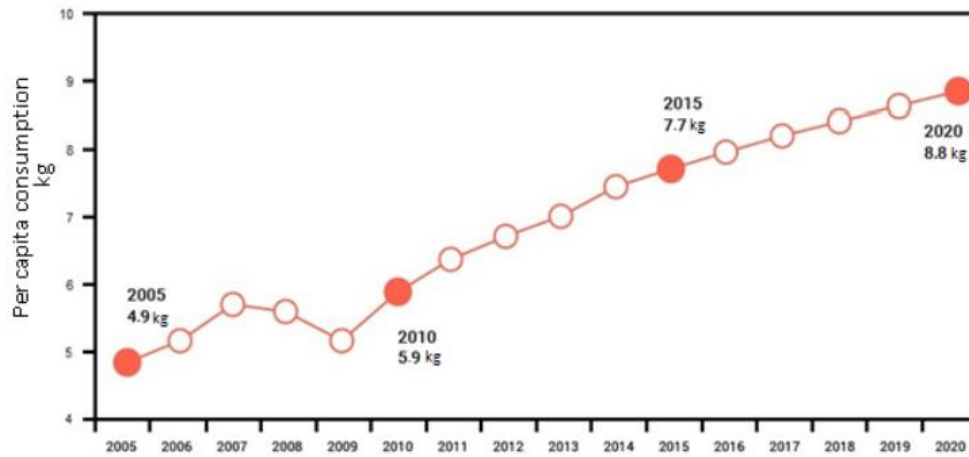
Στο Διάγραμμα 1.2 παρουσιάζεται η ετήσια κατανάλωση παγκοσμίως τη χρονική περίοδο 2020-2022, όπως επίσης και οι προβλέψεις για τα επόμενα 7 έτη.

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις το 2017, η χωρητικότητα στην παγκόσμια αγορά αλουμινίου θα μπορούσε να φτάσει έως και 64 εκατομμύρια τόνους, το 2018 έως 66 εκατομμύρια τόνους και το 2023 έως 78 εκατομμύρια τόνους. Η ζήτηση του αλουμινίου αποτελείται από κατασκευές, μεταφορά, ηλεκτρική ενέργεια, συσκευασίες και βιομηχανίες κατασκευής μηχανημάτων.

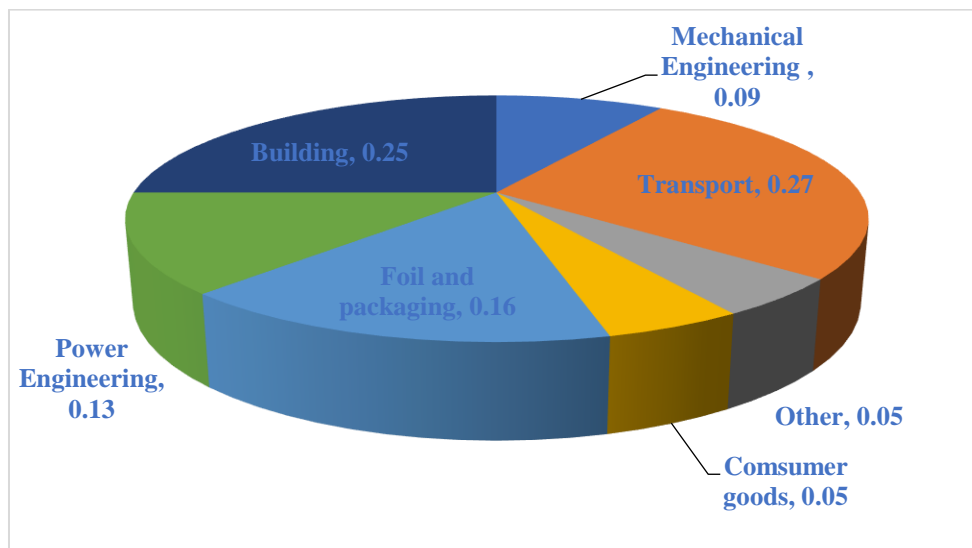


Διάγραμμα 1.2. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου (statista.com)

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου τα τελευταία δύο χρόνια, με κατανάλωση 64,2 και 65,87 μετρικούς τόνους ανά χρόνο, αντιστοίχως. Επίσης, παρουσιάζεται η πρόβλεψη για τα επόμενα 7 χρόνια με ετήσια αύξηση να φτάνει το 2,6% μετρικούς τόνους και συνολική αύξηση 10 μετρικών τόνων ετήσιας κατανάλωσης το 2029.



Διάγραμμα 1.3. Εξέλιξη της κατά κεφαλήν κατανάλωσης αλουμινίου παγκοσμίως ανά τα χρόνια (2005-2020)



Διάγραμμα 1.4. Παγκόσμια κατανάλωση αλουμινίου ανά οικονομικούς κλάδους

2. ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Το εργοστάσιο της Αλουμίνιο της Ελλάδας (ΑτΕ) ανήκει στην εταιρεία MYTILINEOS ΑΕ, που αποτελεί κορυφαία διεθνή βιομηχανική, κατασκευαστική και ενεργειακή εταιρεία με δυναμική παρουσία παγκοσμίως. Το εργοστάσιο του ΑτΕ όπως είναι προφανές είναι από τους ισχυρότερους πυλώνες της ελληνικής βιομηχανίας. Επιπλέον εκπροσωπεί την χώρα στην Ευρωπαϊκή ένωση και διαθέτει ισχυρή θέση, με ετήσια παραγωγή που ξεπερνά τους 190.000 τόνους σε αλουμίνιο και 860.000 τόνους σε αλουμίνα. Το Αλουμίνιο της Ελλάδας εδράζεται στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας σε έκταση περίπου 1000 στρεμμάτων. [xxii]

2.1. Εγκαταστάσεις

Πρόκειται για τον μεγαλύτερο καθετοποιημένο παραγωγό αλουμινίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Για την παραγωγή αλουμινίου χρησιμοποιείται βωξίτης, καθώς αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας και με τη σειρά της αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμινίου.

Στη Βιομηχανική Μονάδα υπάρχουν:

- Τα εργοστάσια παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου
- Ο Σταθμός Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας
- Οι λιμενικές εγκαταστάσεις
- Οι εγκαταστάσεις αντιρρύπανσης
- Οι χώροι αποθήκευσης καυσίμων και πρώτων υλών
- Οι χώροι απόθεσης και παραλαβής βωξίτη
- Τα συνεργεία κεντρικής και περιφερειακής συντήρησης
- Το πλέγμα των δραστηριοτήτων υποστήριξης (Χημείου, Πληροφορικής, Ιατρείου, Διαχείρισης Προσωπικού κ.α.)

Με τις εγκαταστάσεις του ΑτΕ να βρίσκονται μακριά από τις κατοικημένες περιοχές της Βοιωτίας, έπρεπε να παρθεί μια σημαντική πρωτοβουλία για τη διευκόλυνση των εργαζομένων. Με αυτό το σκεπτικό το 1963 η εταιρεία οδηγήθηκε στη δημιουργία μια παρακείμενης, πρότυπης εργατικής

κοινότητας με σκοπό τη φιλοξενία των οικογενειών των εργαζομένων. Έτσι, λοιπόν, δημιουργήθηκαν τα Άσπρα σπίτια, ένας οικισμός χτισμένος κατά τα ευρωπαϊκά πρότυπα, δημιουργία του πολεοδόμου Κωνσταντίνο Δοξιάδη. Στη συνέχεια ο οικισμός επεκτάθηκε, υπό την επίβλεψη των αρχιτεκτόνων Μ. Φωτιάδη, Χ. Λεμπέση και Π. Μασουρίδη, σε μια έκταση που καταλαμβάνει 613 στρέμματα και αποτελείται από 1.072 κατοικίες.

2.2. Παραγωγική διαδικασία

2.2.1. Παραγωγή Αλουμίνας



Εικόνα 10. Μετάλλευμα Βωξίτη

Ο βωξίτης που χρησιμοποιείται στο ΑτΕ είναι διασπορικού τύπου και προέρχεται από τα μεταλλεία της MYTLINEOS μέσω της Δελφοί-Δίστομον Α.Μ.Ε. και άλλων ελληνικών εταιρειών στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας. Σήμερα γίνεται και εισαγωγή τροπικού βωξίτη. Η παραγωγή βωξίτη στη Δελφοί-Δίστομον Α.Μ.Ε. υπερβαίνει τους 570.000 τόνους ετησίως και πρόκειται για τον δεύτερο παραγωγό βωξίτη εγχώρια αλλά και ευρωπαϊκά. Στην ζώνη Γκιώνας-Παρνασσού ο βωξίτης που εξορύσσεται περιέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% αλουμίνα.

Πίνακας 2.1. Χημική Σύσταση Βωξίτη

	Ενώσεις	Ονομασία
	$Al_2O_3(3H_2O)$	Γιββσίτης
	$Al_2O_3(H_2O)$	Βοημίτης
Βωξίτης	$AlO(OH)$	Διάσπορο
	Fe_2O_3	Οξειδίο του σιδήρου
	SiO_2	Οξειδίο του πυριτίου
	TiO_2	Οξειδίο του τιτανίου

Για την παραγωγή αλουμίνας χρησιμοποιείται η μέθοδος Bayer, η οποία βασίζεται στην επιλεκτική διαλυτοποίηση του οξειδίου του αργιλίου που περιέχει ο βωξίτης σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Η διαλυτοποίηση πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία πίεσης (αυτόκλειστα) κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Αναλόγως με το βαθμό επεξεργασίας η αλουμίνα διακρίνεται σε ένυδρη και άνυδρη. Τη δυνατότητα για χρήση ως χημικό επιπρόσθετο σε δομικά προϊόντα αλλά και για καθαρισμό νερού, την αποκτά από τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά (σκληρότητα, χαμηλό σημείο τήξης, χημική αδράνεια).



Εικόνα 11. Αποθήκευση Αλουμίνας

Θραύση: Ο βωξίτης οδηγείται σε σπαστήρες, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων του. Λόγω της σκληρότητας του η θραύση υφίσταται σε δύο στάδια.

Άλεση: Στη συνέχεια ο θραυσμένος βωξίτης οδηγείται σε ραβδόμυλους και σφαιρόμυλους για περαιτέρω μείωση των κόκκων με ταυτόχρονη ανάμειξη ασβέστη και μικρής ποσότητας καυστικής σόδας πριν το στάδιο της προσβολής.

Προσβολή: Αποτελεί το κυριότερο στάδιο της παραγωγής αλουμίνας, αφού αντιδρά με διάλυμα καυστικής σόδας και διαλυτοποιείται. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αυτόκλειστα δοχεία σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στην εταιρεία ΑτΕ χρησιμοποιείται ατμός, που παράγεται στη μονάδα ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας της MYTILINEOS στον Άγιο Νικόλαο.

Καθίζηση: Όλα τα αδιάλυτα στοιχεία του βωξίτη απομακρύνονται με τη μορφή ερυθράς ιλύος, ενώ η αλουμίνα οδηγείται στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας. Τα αδρανή συστατικά οδηγούνται σε φιλτρόπρεσσες για περαιτέρω επεξεργασία σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους απόθεσης. Ο εξοπλισμός της εταιρείας είναι προηγμένος και συνεχώς έχει σκοπό την εύρεση μελλοντικών εφαρμογών για τα υπολείμματα βωξίτη.

Η MYTILINEOS έχει την πρώτη θέση στην τεχνολογία φιλτραρίσματος υψηλής πίεσης, με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος, επιτρέποντας τη μείωση της υγρασίας του παραγόμενου υπολείμματος βωξίτη και εναποθέτοντας με ασφάλεια τον πλακούντα διήθησης στη στεριά.

Διάσπαση: Ακολουθεί το στάδιο της Διάσπασης του αργιλικού διαλύματος (καταβύθιση). Στο συγκεκριμένο στάδιο το διάλυμα της αλουμίνας ψύχεται σταδιακά σε σειρά ανοιχτών δοχείων και καταβυθίζεται στερεή ένυδρη αλουμίνα. Η ένυδρη αλουμίνα πωλείται ξεχωριστά ή διασπάται θερμικά για να παραχθεί άνυδρη μορφή.

Διαπύρωση: Στο στάδιο της διαπύρωσης, η ένυδρη αλουμίνα διασπάται θερμικά σε περιστροφικούς ή στατικούς κλιβάνους στην άνυδρη μορφή της με απομάκρυνση των κρυσταλλικών νερών από το μόριό της. Η κύρια χρήση της άνυδρης αλουμίνας είναι η παραγωγή αλουμινίου μέσω της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας ενώ πωλείται και σαν ξεχωριστό προϊόν.

2.2.2. Παραγωγή Αλουμινίου

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου είναι η Hall-Héroult. Είναι μια αντίδραση αναγωγής, κατά την οποία η αλουμίνα μετατρέπεται σε καθαρό αλουμίνιο με τη βοήθεια σημαντικής ποσότητας ενέργειας που προσφέρεται με τη μορφή ηλεκτρικού ρεύματος.

Με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης παράγεται ρευστό μέταλλο, το οποίο οδηγείται στο χυτήριο, επεξεργάζεται και χυτεύεται με σκοπό την παραγωγή προϊόντων αλουμινίου και κραμάτων.

Ηλεκτρόλυση: Πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες (ηλεκτρολυτικά κελία ή λεκάνες). Κατά τη διαδικασία η αλουμίνα ηλεκτρολύεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης αφού πρώτα διαλυθεί στο κρυολιθικό λουτρό, και στη συνέχεια ανάγεται σε αλουμίνιο με ταυτόχρονη απελευθέρωση οξυγόνου. Το παραγόμενο αλουμίνιο εναποτίθεται ως ρευστό στον πυθμένα και συλλέγεται για να οδηγηθεί προς το χυτήριο.

Άνοδοι: Αποτελεί βασικό στοιχείο της ηλεκτρολυτικής λεκάνης, καθώς κατά τη διάρκεια της διεργασίας το απελευθερωμένο οξυγόνο αντιδρά με τον άνθρακα των ανόδων και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να καταναλώνονται οι άνοδοι. Η αντικατάστασή τους είναι σημαντική για τη συνεχή λειτουργία των λεκάνης.



Εικόνα 12. Διαδικασία Ηλεκτρόλυσης

Για την εξασφάλιση της ηλεκτρικής ενέργειας η μονάδα αλουμινίου έχει κατασκευαστεί δίπλα στον Σταθμό Συμπαραγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης της Protergia. Με αυτό τον τρόπο τροφοδοτείται το εργοστάσιο με υψηλή τάση στο τμήμα της Προσβολής, καθώς και ατμό μέσης και χαμηλής πίεσης για την τροφοδοσία των υπόλοιπων τμημάτων του εργοστασίου. [xiii]



Εικόνα 13. Σταθμός Συμπαγωγής Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης

Χύτευση: Το τελικό στάδιο για την παραγωγή αλουμινίου είναι η χύτευση. Προστίθενται κραματικά στοιχεία, ώστε να παραχθούν κράματα αλουμινίου συγκεκριμένων προδιαγραφών. Με τη βοήθεια του ανακυκλωμένου αλουμινίου, προερχόμενο από την ανακύκλωση scrap μετάλλων, έχει επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της εταιρείας και η αύξηση της παραγωγής κραμάτων αλουμινίου. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομείται πάνω από 90% της ενέργειας που απαιτείται για πρωτογενή παραγωγή και ταυτόχρονα μειώνει τους φυσικούς πόρους που χρειάζονται για την παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου. Το χυτήριο καλύπτει ένα μεγάλο εύρος προϊόντων, όπως πλάκες αλουμινίου σε διάφορες διαστάσεις και κράματα, κολόνες αλουμινίου υψηλής διελασιμότητας κ.α.

2.3. Αλουμίνιο και οι χρήσεις του στο ΑτΕ

Το χαμηλό βάρος, η υψηλή αντοχή του στη διάβρωση, η λειτουργικότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η δυνατότητα ανακύκλωσης του, η πλαστικότητα του και το ότι πρόκειται για ένα ενεργειακά αποδοτικό υλικό είναι μερικά από τα κυριότερα χαρακτηριστικά του που το καθιστούν σημαντικό και με ευρεία χρήση.

Συχνά συναντάται στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, τη ναυπηγική, τη βιομηχανία αθλητικών ειδών, στην οικοδομική δραστηριότητα όπως επίσης και στις συσκευασίες προϊόντων. Στον τομέα της οικοδομικής δραστηριότητας, οι κατασκευές κτηρίων με εκτεταμένη χρήση αλουμινίου τα καθιστά ενεργειακά αποδοτικά, όπως και η σχέση αντοχής και βάρους καθιστά δυνατή την κατασκευών που αφορούν δομές, με εξαιρετική σταθερότητα και μοντέρνα

αρχιτεκτονική. Στον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας το αλουμίνιο συμβάλει στην αντικατάσταση βαριών υλικών και μειώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.

Η χρήση του αλουμινίου στις συσκευασίες είναι πλέον ευρέως διαδεδομένη, καθώς συμβάλλουν στην αποτελεσματική παραγωγή, αποθήκευση, διανομή και χρήση των προϊόντων. Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελεί το αλουμινόχαρτο, αφού είναι ιδανικό για ζέσταμα, διατήρηση του φαγητού ή και για μεταφορά του. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα ανακύκλωσης τους. Ξεχωρίζεται με σχετική ευκολία, με χαμηλό κόστος διαλογής και συνεχώς ανακυκλώσιμο διατηρώντας την ποιότητα της πρώτης ύλης. [xxii]



Εικόνα 14. Κολώνες (μπιγιέτες) αλουμινίου

Το 1960 υπογράφεται το πρωτόκολλο για την ίδρυση του εργοστασίου αλουμίνας-αλουμινίου, μεταξύ του ελληνικού Δημοσίου και των αναδόχων (Pechiney-Compadec-O.B.B-Όμιλος Νιάρχου). Έπειτα από τρία χρόνια, στις 7 Απριλίου του 1963, ο τότε Πρωθυπουργός της Ελλάδας, Κωνσταντίνος Καραμανλής, μαζί με τους υπουργούς Συντονισμού, Βιομηχανίας, Γεωργίας και τον Πρόεδρο της Βουλής, θεμελιώνουν το εργοστάσιο και ξεκινάει η κατασκευή των βιομηχανικών εγκαταστάσεων στον Άγιο Νικόλαο Βοιωτίας.



Εικόνα 15 Υπογραφή Πρωτοκόλλου για την ίδρυση του εργοστασίου (έτος 1960).

Το 1966 ολοκληρώνονται τα έργα και εγκαινιάζεται το εργοστάσιο μαζί με την έναρξη λειτουργίας του με σκοπό την παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου. Στη συνέχεια, το 1970, πραγματοποιείται επέκταση των εγκαταστάσεων με αποτέλεσμα τον διπλασιασμό της παραγωγής. Το 1973 αποτελεί μια σημαντική χρονιά για το Αλουμίνιο της Ελλάδας, καθώς εισάγεται στο Χρηματιστήριο Αθηνών. Επιπλέον, μετά από δύο χρόνια, ιδρύεται η θυγατρική εταιρία ΔΕΛΦΟΙ-ΔΙΣΤΟΜΟΝ, που αποτελεί και το 2^ο μεγαλύτερο παραγωγό βωξίτη πανελλαδικά. Η συγκεκριμένη ίδρυση αποτελεί συγχώνευση των εταιριών ΒΩΞΙΤΑΙ ΔΕΛΦΩΝ και ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΒΩΞΙΤΑΙ ΔΙΣΤΟΜΟΥ.



Εικόνα 16. Ολοκλήρωση Εργοστασίου (έτος 1966).

Το αμέσως επόμενο έτος εγκαθίσταται κέντρα επεξεργασίας αερίων ηλεκτρόλυσης για την κατακράτηση του φθορίου. Το 1981, με κύριο σκοπό την αύξηση παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου πραγματοποιούνται νέες επενδύσεις. Την τετραετία 1986-1990 νέες επενδύσεις υλοποιούνται και επιτυγχάνεται η μετατροπή από περιφερειακή σε σημειακή τροφοδοσία των λεκανών ηλεκτρόλυσης και αυτοματοποίηση τους μέσω Η/Υ.

Στα πρώτα έτη του 2000 και συγκεκριμένα το 2003 ο Όμιλος ALCAN εξαγοράζει τον Όμιλο Pechiney. Στη συνέχεια το έτος 2005 ο όμιλος MYTILINEOS εξαγοράζει το πλειοψηφικό πακέτο μετοχών της ALCAN . Την ερχόμενη πενταετία (2006-2011) λειτουργεί στο εργοστάσιο η πρώτη Φιλτρόπρεσσα Διήθησης Καταλοίπων Βωξίτη με συνολική επένδυση 12 εκατομμυρίων ευρώ. Με αυτή την εγκατάσταση πραγματοποιείται απόθεση του συνόλου Καταλοίπων Βωξίτη στη ξηρά.



Εικόνα 17. Φιλτρόπρεσσα Διήθησης.

Ταυτόχρονα με την παραπάνω εγκατάσταση υλοποιείται συγχώνευση διά απορροφήσεως της Αλουμίνιον της Ελλάδας BEAE από τον Όμιλο MYTILINEOS, με παράλληλη παύση διαπραγμάτευσης της μετοχής στο Χρηματιστήριο Αθηνών. Επιπλέον, ξεκινάει η λειτουργία του ΣΥΘΗΑ και τροφοδοτεί το εργοστάσιο με ατμό αντικαθιστώντας τη χρήση 150.000 τόνων μαζούτ. Το 2011 η συνολική προσπάθεια για την ασφάλεια και την υγεία των εργαζομένων καθ' όλη την λειτουργία του εργοστασίου βραβεύεται με το 1^ο βραβείο από την Ευρωπαϊκή Ένωση Αλουμινίου. Τέλος, το 2017, η ΜΥΤΙΛΥΝΑΙΟΣ Α.Ε.- ΟΜΙΛΟΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ, συγχωνεύεται με τις βασικές θυγατρικές της ΜΕΤΚΑ Α.Ε., PROTERGIA Α.Ε. και ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ Β.Ε.Α.Ε. [xxii]

3. ΚΡΥΟΛΙΘΟΣ

Ο κρυόλιθος, με χημικό τύπο Na_3AlF_6 , (εξαφθοροαργλικό νάτριο) είναι διπλό φθοριούχο άλας του νατρίου και αλουμινίου ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$). Στην τηγμένη του μορφή αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά διαβρωτικά υλικά. Ο κρυόλιθος αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι σε πολλές υποκατηγορίες της χημικής βιομηχανίας, παρόλα αυτά δεν θεωρείται σημαντικό μέταλλευμα από εμπορικής άποψης. [vii]



Εικόνα 18. Ορυκτό Κρυόλιθου.

3.1. Πηγή Κρυολίθου

Η ανακάλυψη του κρυόλιθου πραγματοποιήθηκε από τον Δανό κτηνίατρο Peder Christian Abildgaard, βρισκόμενος στην περιοχή του Ivítuut, νοτιοδυτικά της Γροιλανδίας. Παρόμοιας σύστασης μεταλλεύματα έχουν βρεθεί και στην κορυφή του Pike στο Colo, στην Ισπανία, στο Κολοράντο, στο Μόντρεαλ, στον Καναδά, στην Ρωσία, αλλά οι ποσότητες δεν είναι σημαντικές για εξόρυξη. Η περιοχή του Ivítuut πρόκειται για την διαχρονικότερη γνωστή πηγή άφθονου κρυόλιθου που είχε μεγάλα αποθέματα με τη μορφή μίας ογκώδους μάζας που το μήκος της υπολογίζεται περίπου στα 600 ft παράλληλα στην ακτή και το βάθος της φτάνει περίπου τα 200 ft.

Το απόθεμα, εν τέλει, φυσικού κρυόλιθου εξαντλήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 90'. Πλέον χρησιμοποιείται συνθετικός κρυόλιθος ως ηλεκτρολύτης για την αναγωγή της αλουμίνας σε

αλουμίνιο. Η σύνθεση και οι ιδιότητες του φυσικού και του συνθετικού κρυολίθου παραμένουν ίδιες, αλλά ο συνθετικός είναι συχνά ελλιπής σε φθοριούχο νάτριο. Τέλος, οι πρώτες παρουσίες του κρυόλιθου στον επιστημονικό χώρο πραγματοποιήθηκαν στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. [i]



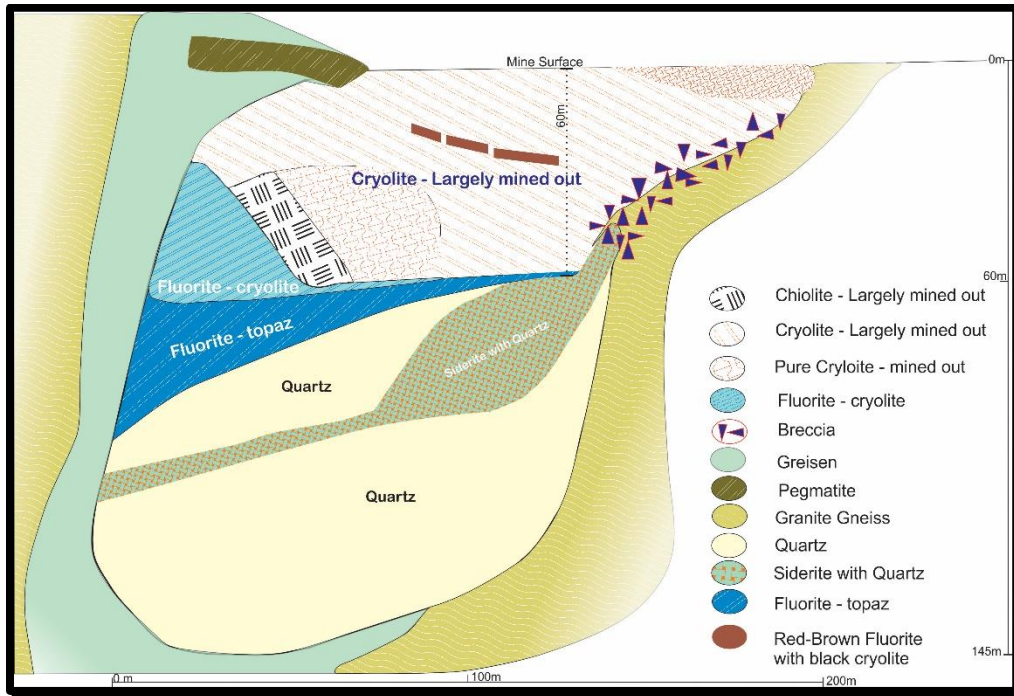
Εικόνα 19. Κρυόλιθος με Σιδηρίτη, περιοχή Ivituut Arsuk Fjord, Sermersoog, Greenland.

3.2. Γεωλογία της περιοχής Ivituut

Στο ίδιο γεωλογικό τμήμα που βρίσκεται ο κρυόλιθος, βρίσκονται επίσης φθορίτης, χαλαζία, σιδηρίτης και άλλες σπάνιες γαίες και βασικά μέταλλα. Όπως εμφανίζεται στον παρακάτω γεωλογικό χάρτη, παρατηρείται μια σχεδόν κυλινδρική ζώνη λευκού γρανίτη, όπου έχει εισχωρήσει το κοίτασμα κρυόλιθου. Επιπλέον σε σημεία της συγκεκριμένης ζώνης εντοπίζονται Breccia (υδροθερμικά / τεκτονικά λατυποπαγή) και δρουν ως επαφή με τον υψηλά μεταμορφωμένο γρανοδιοριτικού γνεύσιου, που αποτελεί επέκταση του αρχαίου μπλοκ όπως βρέθηκε στην δυτική ακτή της Γροιλανδίας.

Μέσα στο κοίτασμα του κρυόλιθου παρατηρούνται διάφορα τμήματα τα οποία χωρίζονται σε σιδηρίτη-κρυόλιθο, φθορίτη-κρυόλιθο, καθαρό κρυόλιθο, φθορίτη-τοπάζιο και τμήματα «πλούσια» σε χαλαζία. Τέλος, υπολειπόμενα αποθέματα κυρίως χαλαζία, σιδηρίτη, φθορίτη,

σφαλερίτη και κρυολίθου, βρίσκονται σε βάθος 40-80 m κάτω από τον πυθμένα του λάκκου εξόρυξης, κάτω από ευρέως εξορυσσόμενη ανώτερη ζώνη κρυολίθου. [vii]



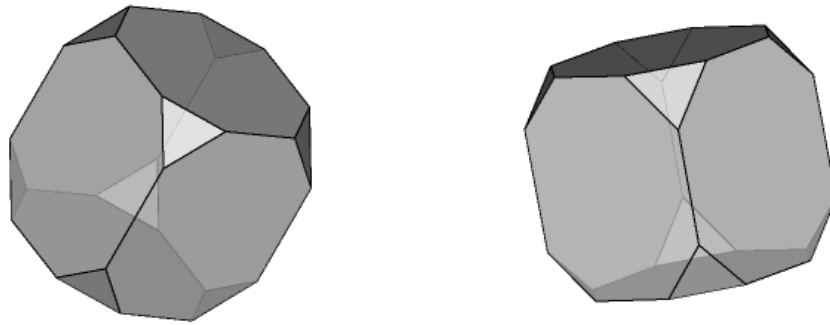
Εικόνα 20. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Ivtuut (Eclipse Metals LTS - Ivittuut Project)

3.3. Ιδιότητες Κρυολίθου

Ο κρυολίθος με ονομασία sodium hexafluoroaluminate και χημικό τύπο που αναφέρθηκε παραπάνω (Na_3AlF_6) ανήκει στην κατηγορία των αλογονούχων ορυκτών, με χρώμα λευκό και μοιάζει με πάγο, παίρνοντας με αυτό τον τρόπο την ονομασία του από τις ελληνικές λέξεις «κρύος» και «λίθος» [ix]. Υπάρχει, παρόλα αυτά μεγάλη ποικιλία χρωμάτων, όπως μαύρο γκρι, ανοιχτό καστανό, ροζ, κίτρινο. Η πυκνότητα του κυμαίνεται στα 2.95-3 με μέσο όρο 2.97 g/cm^3 και πρόκειται για διαφανές έως ημιδιαφανές ορυκτό. [i-vii]

Πίνακας 3.1. Ιδιότητες Κρυολίθου

Λάμψη	Υαλώδης, κηρώδης, μαργαριταρώδης
Χρώμα	Άχρωμο, λευκό, καφέ, μαύρο, κοκκινωπό
Σκληρότητα	2,5-3 κλίμακα Mohs
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Πυκνότητα	2.95-3 gr/cm ²
Γραμμή σκόνης	Λευκή



Εικόνα 21. Μορφές κρυστάλλων κρυολίθου (mindat.org)

Το ειδικό βάρος του κρυολίθου αντιστοιχεί σε 209.94 gm. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλογίες για κάθε στοιχείο: $[x-xi]$

32,85% Na	68,96 gm		44,28% Na ₂ O	92,96 gm
12,85% Al	26,98 gm		24,28% Al ₂ O ₃	50,97 gm
54,30% F	114,00 gm		54,30% F	
100%	209,94 gm		-22,86% -O=F ₂	
			100%	209,94 gm

Source: webmineral.com/Cryolite

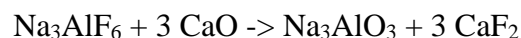
3.4. Χαρακτηριστικά

Η πρώτη κρυσταλλογραφική ανάλυση υλοποιήθηκε από τον πορτογάλο ορυκτολόγο D'Andrade e Silva, ο οποίος παρατήρησε την κρυσταλλική δομή και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι αφορά μία μονόκλινη κρυσταλλική μορφή. Πρόκειται, επίσης, για ένα μέταλλευμα δυσδιάλυτο στο νερό, αλλά εύκολα διαλυτό σε θερμά διαλύματα αλάτων αλουμινίου και ιδιαίτερα τα χλωρίδια αλουμινίου. Στη διαδικασία λειοτρίβησης του κρυόλιθου σε λεπτή σκόνη, η ανάμειξη του με νερό, οδηγεί τη σκόνη στην διάλυση του.[viii]

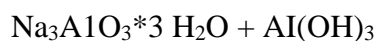
Στην φυσική του κατάσταση ο κρυόλιθος είναι αναμειγμένος, σε μεγάλες ή μικρές ποσότητες, με διάφορα άλλα μέταλλα, όπως σιδερίτης, μείγματα ψευδαργύρου, γαληνίτη, χαλκοπυρίτη και χαγεμαννίτη. Το κύριο χρώμα του είναι καθαρό λευκό, όμως παρατηρούνται περιοχές με πιο σκουρόχρωμες περιοχές, οι οποίες προέρχονται από ανεπτυγμένους κρυστάλλους από κόκκινο αργυραδάμαντα. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος για ραδιενέργεια στους παραπάνω κόκκους και τα αποτελέσματα έδειξαν πως περιέχει μια μικρή ποσότητα ραδιενέργειας. Τέλος, το σκούρο χρώμα στα περιχώρα του κρυόλιθο προκλήθηκε από το αποτέλεσμα των υπόλοιπων ορυκτών. Παρόλα αυτά, η ραδιενέργεια και τα ξεχωριστά χρώματα εξαφανίζονται με τη θέρμανση σε χαμηλή φωτιά. [viii-ix-x]

3.5. Χρήσεις

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον Julius Thomsen με σκοπό να ανακτήσει σόδα και άλατα αλουμινίου, τα όποια θεωρούνταν ακριβά για την περίοδο εκείνη, σε αντίθεση με τα τωρινά δεδομένα. Με τη βράση ενός εναιωρήματος κρυολίθου σε νερό baryta (υδάτινο διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου), αντί για αποσύνθεση του κρυόλιθου με θειικό οξύ, αποφεύγοντας την παραγωγή του βλαβερούς φθοριούχου οξέος. Στη συνέχεια ο έβρασε τον κρυόλιθο με άσβεστο και παρατήρησε πως λαμβάνει χώρα μία αντίδραση, και παρέμενε ένα εναιώρημα αλουμίνης (αργιλώδης ακαθαρσία) και ίζημα φθορίτη. Η αντίδραση που συμβαίνει είναι η εξής:



Η αργιλώδης ακαθαρσία χαρακτηρίζεται από την εξής αντίδραση:



Επιπλέον, παρατήρησε ότι με την απουσία θειικού οξέος στην παραγωγή σόδας, το διάλυμα δεν μολύνεται με σουλφίδια. Γνωρίζοντας πως το κύριο πρόβλημα στην διαδικασία Leblanc, ήταν οι μεγάλες ποσότητες θειικού καλίου που παραγόntonταν με τη σόδα. [xxiii]

Η κύρια μέθοδος χρήσης του κρυολίθου είναι η αναγωγή αλουμίνας σε αλουμίνιο με τη μέθοδο Hall- Héroult. Η αλουμίνα έχει σημείο τήξης 2.072 °C και αποτελεί κακό αγωγό του ηλεκτρισμού και γι' αυτό είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί αναγωγή σε αυτές τις θερμοκρασίες. Οπότε, η αλουμίνα διαλύεται σε τηγμένο κρυόλιθο μειώνοντας, με αυτό τον τρόπο, το σημείο τήξης της αλουμίνας.[vi]. Η αναλογία κρυόλιθου προς παραγόμενο αλουμίνιο είναι περίπου 1/10 kg και ο κρυόλιθος πρέπει να είναι απαλλαγμένος από χαλαζία.

Επιπλέον, με την προσθήκη υλικών, όπως φθοριούχου αλουμινίου, του φθοριούχου ασβεστίου, του φθοριούχου νατρίου κ.α., εκτός από τη μείωση του σημείου τήξης, βελτιώνονται και οι φυσικές και χημικές ιδιότητες. Παρ' όλα αυτά, η προστιθέμενη ποσότητα πρέπει να περιορίζεται, επειδή προκαλεί μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Το φθοριούχο ασβέστιο, το οποίο πιάζει το σημείο τήξεως χωρίς να επηρεάζει την αγωγιμότητα. Η μεγάλη προσθήκη οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας της τήγματος σε παρόμοιο νούμερο με την πυκνότητα του υγρού αλουμινίου, έτσι εμποδίζει τον διαχωρισμό του ηλεκτρολύτη από το μέταλλο. Το φθοριούχο νάτριο, όντας υποκατάστατο, βελτιώνει την πυκνότητα και την αγωγιμότητα. Ο συνδυασμός των παραπάνω παραγόντων οδήγησε στην δημιουργία του λουτρού με την παρακάτω σύσταση

- 80-85% κρυόλιθος
- 5-7% AlF_3
- 5-7% CaF_2
- 0-7% LiF
- 2-8% Al_2O_3

Το λουτρό του ηλεκτρολύτη τείνει να εξαντλεί την περιεκτικότητα AlF_3 του κρυολίθου. Ως εκ τούτου, η σύσταση του ηλεκτρολύτη πρέπει να προσαρμόζεται με συχνή προσθήκη AlF_3 .

Στην διαλυτοποίηση του αλουμινίου, είναι απαραίτητος υψηλής πυκνότητας ηλεκτρολύτης ώστε το αλουμίνιο να είναι ικανό να επιπλέει. Γι' αυτό το λόγο, φθοριούχο βάριο χρησιμοποιείται για την αύξηση της πυκνότητας, ώστε ο ηλεκτρολύτης να έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το ρευστό μέταλλο με σκοπό τον βέλτιστο διαχωρισμό μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, το φθοριούχο αλουμίνιο χρησιμοποιείται για βελτιστοποίηση της απόδοσης του κρυολιθικού λουτρού.

Άλλες χρήσεις του κρυολίθου είναι στη αλουμίνωση του χάλυβα, στη σύνθεση της συγκόλλησης ράβδων και ως τήγματα.

3.6. Χρήση Κρυολίθου για ανάκτηση Αλουμινίου-Μέθοδος Hall – Héroult

Η μέθοδος Hall-Héroult χρησιμοποιείται παγκοσμίως για την ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου από αλουμίνα. Η ονομασία της ως προς το πρώτο συνθετικό προήλθε από τον χημικό Charles Martin Hall που συνεργαζόταν με τον Frank M. Jewett Marker, τον καθηγητή του Oberlin College,. Αρχικά, έπειτα από μια σειρά ανεπιτυχών προσπαθειών με χημικές μεθόδους, ο Jewett και ο Hall στράφηκαν στο ηλεκτρικό ρεύμα, ώστε να τους παρέχει τις συνθήκες αναγωγής που χρειαζόντουσαν. Για την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια χρειαζόντουσαν μπαταρίες, έτσι λοιπόν χρησιμοποίησαν τα κελιά Bunsen Grove. Η συγκέντρωση αρκετών κελιών για ικανοποιητική ηλεκτρική ενέργεια για παραγωγή αλουμινίου, ήταν μεγάλο επίτευγμα εκείνη την εποχή.*[xii-xi]*

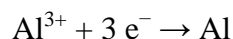
Οι πρώτες απόπειρες με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιήθηκαν στα πρώτα χρόνια του Hall στη σχολή. Δυστυχώς, για εκείνον, οι προσπάθειες χρησιμοποιώντας για διαλυτικό μέσο τηγμένα φθοριούχα άλατα σε διάφορες θερμοκρασίες κατέληξαν ανεπιτυχώς. Στη συνέχεια οδηγήθηκε στη χρήση του κρυολίθου ως διαλυτικού μέσου και διαπίστωσε πως διαλύει παραπάνω από 25% κατά βάρος οξειδία αλουμινίου. Ο Hall, ύστερα, προσπάθησε να παράγει μεταλλικό αλουμίνιο διοχετεύοντας ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από διάλυμα οξειδίων αλουμινίου σε τηγμένο κρυόλιθο. Χρησιμοποίησε γραφίτη ως ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να παραχθεί ένα γκρι ίζημα χωρίς τη χαρακτηριστική μεταλλική εμφάνιση του αλουμινίου. Όμως, συνειδητοποίησε πως πρόκειται για πυρίτιο που διαλυτοποιήθηκε από το πυριτικό χωνευτήριο. *[xi]*

Την ίδια περίοδο με τον Hall, ο Paul L.T. Héroult πραγματοποιούσε παρόμοιες τεχνικές για την παραγωγή αλουμινίου, αντιμετωπίζοντας και αυτός δυσκολίες με την ηλεκτρική ενέργεια και την κάλυψη της. Το κύριο ερώτημα είναι, πως ήταν δυνατό δύο ερευνητές, να δημιουργήσουν ξεχωριστά, αλλά ταυτόχρονα, παρόμοιες τεχνικές για ανάκτηση αλουμινίου. Η ανάκτηση

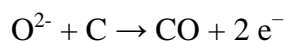
αλουμινίου με οικονομική μέθοδο, ήταν ζωτικής σημασίας εκείνη την περίοδο, όπως επίσης η ηλεκτροχημεία ωρίμαζε και αναπτυσσόταν ως εφαρμοσμένη επιστήμη. Όντας και οι δύο τους, ο Hall και ο Héroult, πολυμήχανοι πειραματιστές, δεν δημιούργησαν μόνο τη μέθοδο για ανάκτηση αλουμινίου, αλλά κατασκεύασαν και οργάνωσαν όλη τη διαδικασία από το «μηδέν». Με την επιθυμία τους να γίνουν επιτυχημένοι, κατάφεραν να ανακαλύψουν την παγκόσμια, πλέον, μέθοδο Hall- Héroult. [xi]

Η μέθοδος Hall- Héroult πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασίας από 940-980°C και αυτό επιτυγχάνεται με την αναλογία κρυολίθου, δηλαδή αναλογία NaF/AlF₃, η οποία σε εργοστασιακό βαθμό κυμαίνεται από 2 έως 3 για να μειωθεί η θερμοκρασία τήξης. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η αλούμινα (Al₂O₃), διαλυτοποιείται σε τηγμένο συνθετικό κρυόλιθο, με σκοπό τη μείωση του σημείου τήξης για τη διευκόλυνση της ηλεκτρόλυσης. Η ανάκτηση καθαρού αλουμινίου που προκύπτει κυμαίνεται από 99.5-99.8%. η πυκνότητα της αλούμινας είναι 2.3 g/ml σε θερμοκρασίες από 950-1000 °C. Το μείγμα ηλεκτρολύεται από χαμηλής έντασης τάση, συνήθως κάτω από 5 V. Το αποτέλεσμα είναι πως το υγρό αλουμίνιο παραμένει ως ίζημα στον πυθμένα του χωνευτηρίου και το οξυγόνο από την αλούμινα ενώνεται με τον άνθρακα από την άνοδο προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο και στην άνοδο των ηλεκτροδίων: [xiv-xv]

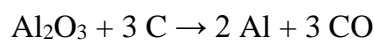
Κάθοδος:



Άνοδος:



Συνολικά:

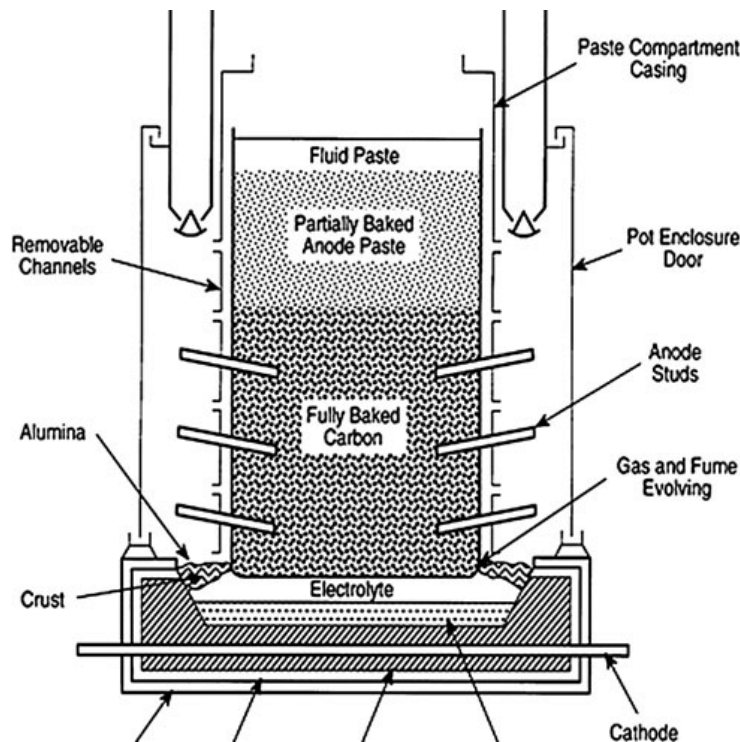


Στην πραγματικότητα όμως, στην άνοδο παράγεται περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα από μονοξείδιο του άνθρακα. [xiv]

3.7. Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως άνοδοι παράγονται χρησιμοποιώντας κυρίως κωκ. Στην ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Héroult χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές τεχνολογίες ανόδου.

Η πρώτη αφορά στα ηλεκτρόδια τύπου Söderberg όπου στα κελιά υπάρχει μία άνοδος ανά κελί ηλεκτρόλυσης. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η άνοδος χάνει μάζα, βυθιζόμενη στο πλαίσιο που τοποθετείται. Έτσι, λοιπόν, συνεχώς προστίθεται υλικό στην κορυφή της ανόδου με τη μορφή μπρικετών από κωκ και πίσσα. Επιπλέον, η θέρμανση των μπρικετών πραγματοποιείται από την παραγόμενη θερμότητα κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 22. Οριζόντια δομή κελιού Söderberg (πηγή: ResearchGate.net)

Δυστυχώς, όμως, η άνοδος Söderberg κατά την ηλεκτρόλυση παράγει περισσότερους καρκινογόνους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και άλλους ρύπους σε σχέση με την ηλεκτρόλυση στις προοπτημένες ανόδους. Επιπλέον, η λειτουργία της συγκεκριμένης τεχνολογίας ωφελεί σε μεγάλο βαθμό οικονομικά, η κατασκευή του είναι απλή και θέτεται σε λειτουργία γρήγορα και εύκολα. Έχει ευελιξία στην παραγωγή, δεν απαιτείται χειρισμός και καθαρισμός των άκρων της ανόδου και δεν είναι απαραίτητος ο χειρισμός μεγάλων ποσοτήτων υλικών κρούστας

ανόδου η προετοιμασίας υλικών κάλυψης ανόδου. Τέλος παρατηρούνται λιγότερες αναταραχές στη σταθερότητα της θερμότητας του κελιού στις αλλαγές των ανόδων και στα κελιά Söderberg είναι πιο εύκολο να εφαρμοστούν «ποδιές» αερίου για την κάλυψη των αναθυμιάσεων.

Στη δεύτερη τεχνολογία συμπεριλαμβάνεται η χρήση προψημένων ανόδων. Η συγκεκριμένη μέθοδος θερμαίνει τις ανόδους σε μεγάλους φούρνους αερίου σε υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια τοποθετούνται στο διάλυμα ηλεκτρόλυσης από βαρέα βιομηχανικά συστήματα ανύψωσης. Συνήθως ανά κελί υπάρχουν 24 προψημένοι άνοδοι σε δύο σειρές και χειρίζονται από υπολογιστή. Σε σύγκριση με τις ανόδους τύπου Söderberg, η προοπτημένη άνοδος έχει τη δυνατότητα να έρθει σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια του αλουμινίου, λόγω του ηλεκτρονικού χειρισμού του, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντίσταση του μείγματος ηλεκτρολύτη και να αυξάνει η απόδοση της ανόδου. Επίσης, οι προοπτημένες άνοδοι ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται. [xvi-xiii]

3.8. Καθαρισμός Κρυόλιθου

Είναι προφανές πως ο κρυόλιθος επιβάλλεται να είναι καθαρός από τα περιβάλλοντα ορυκτά, έπειτα από την εξαγωγή του.

Αρχικά, πραγματοποιείται θραύση του υλικού και με αυτό τον τρόπο γίνεται ένας ικανοποιητικός διαχωρισμός του υλικού σχετικά με τα περιβάλλοντα ορυκτά. Το υλικό με τα σύνδρομα ορυκτά μεταφέρεται σε παλλόμενα κόσκινα τα οποία χωρίζονται σε 4 κατηγορίες μεγεθών, από το μέγεθος μιας παλάμης έως το μέγεθος κόκκου. Στη συνέχεια ακολουθεί ο διαχωρισμός των χονδρόκοκκων, ακόμα, τεμαχίων, ενώ μερικά ακάθαρτα τεμαχίδια, που περιέχουν κρυόλιθο, οδηγούνται σε περαιτέρω κοσκίνιση σε διαφορετικά επίπεδα με μικρότερα όρια

3.9. Κρυολιθικό Λουτρό

Το συγκεκριμένο λουτρό, όπως είναι προφανές, αποτελείται από κρυόλιθο λόγω της μοναδικής του ικανότητας να διαλύει την αλουμίνα. Το λουτρό δεν καταναλώνεται κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία, παρά μόνο μικρή ποσότητα εξαιτίας των εξατμίσεων. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των κελιών κυμαίνεται από 940 °C έως 970 °C. Αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του λουτρού, όπως χαμηλότερη πυκνότητα, πίεση αερίων και υψηλότερη διεπιφανειακή τάση και ηλεκτρική αγωγιμότητα, βετλιώνουν την λειτουργία των κελιών.

Όλα τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται μειώνουν το σημείο τήξης και συνεπώς τη θερμοκρασία λειτουργίας των κελιών. Δυστυχώς, όμως, μειώνουν και τη διαλυτότητα της αλουμίνας στο λουτρό. Με τις σύγχρονες τεχνικές τροφοδοσίας αλουμίνας, η περιεκτικότητα της στο λουτρό είναι ευκολότερα . Επιπρόσθετα, δεν αναμένονται περαιτέρω ανακαλύψεις για την βελτιστοποίηση για καινούρια πρόσθετα ή νέοι τρόποι διαλυτοποίησης της αλουμίνας, ούτε, επίσης, καλύτερες προϋποθέσεις για τον οικονομικό και χημικό τομέα.

Το συνηθισμένο ύψος του λουτρού στα κελιά είναι 20 cm, η οριζόντια απόσταση ανάμεσα στον πυθμένα της ανόδου και την επιφάνεια της δεξαμενής του υγρού μετάλλου είναι 4-5 cm. Το λουτρό, χάρη στην λειτουργία του να διαλύει την αλουμίνα και να ενεργοποιεί την ηλεκτρολυτική διάσπαση για τον σχηματισμό αλουμινίου, παρέχει έναν φυσικό διαχωρισμό ανάμεσα στο παραγόμενο μεταλλικό αλουμίνιο στην κάθοδο και παραγόμενο αέριο διοξειδίου του άνθρακα.

4. ΠΥΡΙΜΑΧΑ

Τα κεραμικά πυρίμαχα, αποτελούν ανόργανες χημικές ουσίες, μονοφασικές ή πολυφασικές από τη φύση τους. Υφίστανται επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες και προορίζονται για εφαρμογές σε υψηλή θερμοκρασία. Η κύρια χρήση τους είναι για διαδικασία μεταχείρισης ή έκθεσης σε αυξανόμενες θερμοκρασίες, όπως τήξη μετάλλων, την επεξεργασία υδρογονανθράκων και άλλων χημικών, κ.τ.λ. Τα πυρίμαχα, επιπλέον, αποτελούν υλικά κατασκευής της επένδυσης καμίνων ή για μέρος των καμίνων. Βρίσκουν εφαρμογή στη μεταλλουργία σιδηρούχων και μη σιδηρούχων, στη μεταλλουργία αλουμινίου, και συγκεκριμένα, στη βιομηχανία γυαλιού και τσιμέντου, στη χημεία, και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η χρήση καθαρής μορφής πυριμάχων σπανίζει, καθώς συνίστανται από ένα ή περισσότερα κύρια και δευτερεύοντα συστατικά

Η κατάλληλη επιλογή πυριμάχων στη βιομηχανία, εξαρτάται, κυρίως, από τη θερμοκρασία που λειτουργεί η κάθε διαδικασία, ο τρόπος προγραμματισμού και η χημεία των υλικών προς επεξεργασία. Επίσης, σημαντικό ρόλο έχουν οι ειδικές συνθήκες λειτουργίας των καμίνων (θερμοκρασία, κύκλος εργασίας, αλληλεπίδραση με ακραία τήγματα και αέρα, μηχανικές αλληλεπιδράσεις του υλικού στο φούρνο κ.τ.λ.). Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας είναι το πορώδες του πυριμάχου, όπως αναλύεται παρακάτω. Η τυχαία επιλογή πυριμάχων, μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη διάρκεια λειτουργίας της καμίνου, να αυξηθεί η κατανάλωση πυριμάχων, σε συνεχείς επισκευές του φούρνου και στην αλλοίωση των τελικών προϊόντων. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών, μπορούν να προκληθούν σοβαρές βλάβες στον φούρνο, όπως επίσης και ατυχήματα. Η οικονομία του εργοστασίου θα επηρεαστεί αρνητικά σε μεγάλο βαθμό.

4.1. Ιδιότητες Πυριμάχων

Τα πυρίμαχα, όπως έχει ήδη ειπωθεί, θεωρούνται ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, σε διάφορες πιέσεις και τάσεις, θερμικές και μηχανικές, σε διαβρώσεις από στερεά, υγρά και αέρια και σε μηχανική τριβή. Η πλειοψηφία της χρήσης των πυριμάχων παρατηρείται για στη βιομηχανία βασικών μετάλλων.

Σε γενικότερες γραμμές οι ιδιότητες των πυριμάχων διαχωρίζονται σε φυσικές, θερμικές και χημικές. Στις φυσικές ιδιότητες συμπεριλαμβάνονται το πορώδες, η πυκνότητα, η τάση, η τριβή και η πυριμαχικότητα. Στις θερμικές, το θερμικό σοκ, η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική διάχυση. [iii]

4.1.1. Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες

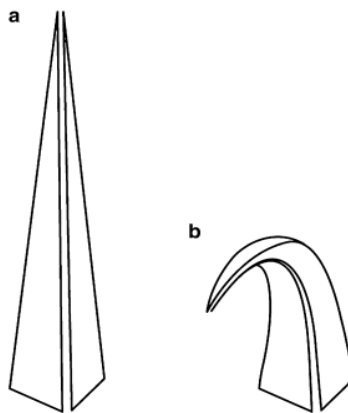
Οι ιδιότητες των μορφοποιημένων και μη μορφοποιημένων πυριμάχων διαφέρουν. Συγκεκριμένα, στα μορφοποιημένα, οι κύριες απαιτήσεις είναι η πυκνότητα, το πορώδες και η αντοχή διαστάσεων. Αντιθέτως, στα μη μορφοποιημένα (δηλαδή, πλαστικά, χυτεύσιμα, μείγματα ρευστών), οι προϋποθέσεις είναι άλλες. Συγκεκριμένα, η κατηγορία των πλαστικών πυριμάχων η εργασιμότητα, η «γήρανση» και η ρευστότητα με κατάλληλη συμπίεση είναι τα κύρια χαρακτηριστικά. Αντιθέτως, στα μείγματα ρευστών η ρευστότητα με κατάλληλη συμπίκνωση αποτελεί την κύρια προϋπόθεση. Στα χυτεύσιμα πυρίμαχα, η ρευστότητα σε συγκεκριμένη προσθήκη νερού με ή χωρίς δόνηση, είναι το κύριο χαρακτηριστικό.

Συχνά οι φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων καθορίζουν την χρήση και την επίδοση τους καθώς οι δοκιμές που πραγματοποιούνται στα δείγματα αποτελούν βασικό συμπέρασμα για το συνολικό πυρίμαχο.

- Τα μεγέθη πορώδες και πυκνότητα είναι αντιθέτως ανάλογα, δηλαδή όσο μεγαλύτερη πυκνότητα, τόσο μικρότερο πορώδες. Επιπλέον ιδιότητες, όπως η τάση, η τριβή και η διαπερατότητα των αερίων σχετίζονται και με τα δύο παραπάνω μεγέθη.
- Η φυσική τάση, που χωρίζεται σε ψυχρή και θερμή, καθορίζουν τη χρήση των πυριμάχων. Η πρώτη κατηγορία δείχνει το χειρισμό και την εγκατάσταση, ενώ η δεύτερη τον τρόπο με τον οποίο θα λειτουργήσει το υλικό σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Αρχικά, τάση αναπτύσσεται κατά τη διαδικασία διαμόρφωσης και στα μορφοποιημένα συνήθως παρατηρείται στη φυσική επεξεργασία των προϊόντων συχνά ακολουθούμενα από υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τα μονολιθικά πυρίμαχα, η αρχική τάση εξελίσσεται κατά την εγκατάσταση ή τη διαδικασία διαμόρφωσης και η τελική κατά την εφαρμογή. Υπάρχουν επιπλέον κατηγορίες σχετικά με τις τάσεις. Συγκεκριμένα, η συμπιεστική ψυχρή τάση είναι μία ένδειξη της καταλληλότητάς του πυρίμαχου. Είναι δοκιμή της αντοχής των κόκκων αλλά και του συστήματος σύνδεσης. Επίσης, υπάρχει το μέτρο ψυχρής ρήξης, το οποίο δείχνει την καμπτική τάση και την καταλληλότητα για χρήση σε κατασκευές. Επιπρόσθετα είναι δείγμα της δύναμης της συγκόλλησης, αλλά εφόσον η δοκιμή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, δεν μπορεί να είναι ενδεικτικό για τη συμπεριφορά του πυρίμαχου σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Τέλος είναι το μέτρο θερμής

ρήξης. Αντιθέτως με το μέτρο ψυχρής ρήξης, το θερμό είναι ενδεικτικό για την καμπτική τάση σε αυξανόμενες θερμοκρασίες αλλά και για την καταλληλότητα του σε υψηλές θερμοκρασίες. Μεγαλύτερη προσοχή, πλέον, δίνεται στις τάσεις υψηλών θερμοκρασιών, καθώς είναι οι πιο συνήθεις συνθήκες στη βιομηχανία.

- Η αντίσταση στη φθορά είναι ένα μέγεθος που εξαρτάται από τη σκληρότητα, αλλά και από την κατεύθυνση των κόκκων, το πορώδες, τις συνδέσεις και άλλα. Στη βιομηχανία αλουμινίου, το συγκεκριμένο μέγεθος λαμβάνεται υπ' όψιν στα τοιχώματα των κυψελών, στα πλυντήρια για υγρό αλουμίνιο, στις κουτάλες, στις τρύπες τροφοδοσίας των καμίων τήξης, στους φούρνους φρύξης κωκ και στους φούρνους ψησίματος ανόδου. Σύμφωνα με το ASTM C-704-01 (Τυπική μέθοδος δοκιμής για αντοχή στην τριβή πυρίμαχων υλικών σε θερμοκρασία δωματίου) καθορίζεται η αντοχή στη φθορά. Η συγκεκριμένη μέθοδος προσφέρει μία ένδειξη για την καταλληλότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον.
- Η πυριμαχικότητα αφορά την ιδιότητα στην αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς τήξη των πυριμάχων. Η συγκεκριμένη ιδιότητα αποτελεί μια θερμοκρασία στην οποία παραμορφώνεται ένας κώνος και πρόκειται για τη θερμοκρασία που δείχνει τη στιγμή που ο κώνος είναι τηγμένος και θα φτάσει στον πυθμένα του μπλοκ. Δεν έχει σχέση με το σημείο τήξης και η μονάδα μέτρησης του είναι οι βαθμοί Centigrade.



Εικόνα 23 Κώνος καθορισμού πυριμαχικότητας.

Η θερμοκρασία πυριμαχικότητας χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο επίπεδο χαλάρωσης του υλικού του κώνου. Μόνο στα πολύ καθαρά υλικά η θερμοκρασία πυριμαχικότητας ταυτίζεται με το

σημείο τήξης. Η έννοια του κώνου αναπτύχθηκε διαφορετικά σε διάφορες χώρες ανά τον κόσμο.
[iii]

4.1.2. Θερμικές Ιδιότητες

Αρχικά είναι η **θερμική διαστολή**, η οποία υπολογίζει τη σταθερότητα και συγκεκριμένα την γραμμική σταθερότητα κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες και έπειτα την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Το μεγαλύτερο ποσοστό των πυρίμαχων διαστέλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως, κατά την εγκατάστασή τους η θερμοκρασία βρίσκεται στους 25 °C με αποτέλεσμα την σύσφιξη της δομής τους. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία ξεπεράσει το όριο θερμοκρασίας χαλάρωσης των συγκολλήσεων, η δομή μπορεί να καταρρεύσει ή να παραμορφωθεί. Γι' αυτό τον λόγο ο σχεδιασμός των πυριμάχων πρέπει να πραγματοποιείται βάση τη μέγιστη θερμοκρασία, ώστε να μην ξεπερνάει τη θερμοκρασία χαλάρωσης των δεσμών ή τήξης των στοιχείων τους.

Στη συνέχεια είναι το **θερμικό σοκ**, δηλαδή η έκθεση των πυριμάχων σε εναλλαγές θερμοκρασιών, θέρμανση και ψύξη. Οι κόκκοι και το σύστημα συγκόλλησης διαστέλλονται κατά τη θέρμανση και συστέλλονται στην ψύξη. Με την ομοιότητα στην δομή να αποτελεί θέμα, το θερμικό σοκ εξαρτάται από την μήτρα που ενώνει τους κόκκους. Επομένως, τα πυρίμαχα με ενσωματωμένες μικρορωγμές έχουν αποτελέσματα μεγαλύτερης αντοχής σε θερμικά σοκ. Ο καθορισμός της αντοχής σε θερμικά σοκ χωρίζεται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά τα πυρότουβλα, στα οποία η μέτρηση τους πραγματοποιείται με τη δοκιμή Ribbon Thermal Shock Testing (ASTM C-1100) και η δεύτερη κατηγορία είναι για τα μονολιθικά στα οποία χρησιμοποιείται η τυπική μέθοδος ASTM C-1171. Τέλος παρατηρείται έντονη διαφορά στα χυτευμένα πυρίμαχα, αφού διαφέρει στη σύστημα συγκόλλησης.

Η μέτρηση της ικανότητας να άγει την θερμότητα από την ζεστή περιοχή στην κρύα αφορά την **θερμική αγωγιμότητα**. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες μέτρησης της θερμικής αγωγιμότητας. Η πρώτη αφορά την τυπική μέθοδο ASTM C-210 που καθορίζει τη θερμική αγωγιμότητα για τα πυρίμαχα υλικά. Η δεύτερη μέθοδος είναι η ASTM C-202 καθορίζοντας την αγωγιμότητα για τα πυρότουβλα. Τέλος είναι μέθοδος ASTM C-1113, η οποία καθορίζει την αγωγιμότητα των πυριμάχων με θερμό σύρμα. Γενικότερα η μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας πρόκειται για την

προσβολή των πυριμάχων, όπου οι θερμικές βαθμίδες από τη θερμή φάση στην ψυχρή υπαγορεύουν τη χρήση τους για συγκεκριμένες περιπτώσεις.

Η **θερμική διαχυτικότητα** είναι χρήσιμη για υλικά που περιέχουν άνθρακα με την μέθοδο ASTM C-714 να είναι η πιο τυπική για τον καθορισμό της διαχυτικότητας του άνθρακα και του γραφίτη με τη μέθοδο θερμικού παλμού. [iii]

4.1.3. Χημικές Ιδιότητες

Οι χημικές ιδιότητες καθορίζονται αρχικά από την χημική σύσταση του πυρίμαχου. Το σύστημα συγκολλήσεων έχει σημαντικό ρόλο στην υπαγόρευση των ιδιοτήτων τους. Στην έκθεση σε διαβρωτικό υγρό σε υψηλές θερμοκρασίες, η παράταση της διάβρωσης εξαρτάται στους κόκκους των πυριμάχων και στους χημικούς δεσμούς τους. Η διάβρωση μπορεί να προκληθεί από μηχανισμούς όπως η διαλυτοποίηση σε επαφή με υγρό ή αντίδραση υγρού-αερίου ή στερεού. Επίσης μπορεί να προκληθεί από την διείσδυση ενός αερίου ή ενός υγρού στους πόρους, καταλήγοντας σε μια εναλλακτική ζώνη.

Σχετικά με τη διαλυτοποίηση, με τη βοήθεια ενός διαγράμματος ισορροπίας φάσης, υπάρχει η δυνατότητα πρόβλεψης της φύσης και του βαθμού της. Τα συστατικά του πυρίμαχου διαχέονται μέσω του φιλμ της διεπαφής και διαλυτοποιείται στο υγρό. Τα μεγέθη του φιλμ διεπαφής με το βαθμό διαλυτοποίησης είναι ανάλογα, δηλαδή όσο μεγαλύτερη συγκέντρωση βαθμίδας, γρηγορότερη διαλυτοποίηση και αντιστρόφως.

Αποτελώντας ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των πυριμάχων, ο σχεδιασμός των δοκιμών καθορίζει κατά ένα μεγάλο μέρος την εμπειρία που θα ακολουθήσει σε βιομηχανικές συνθήκες. Αναλόγως με τη χρήση των πυριμάχων, δηλαδή εάν πρόκειται για διαδικασία κατασκευής σιδήρου ή κατασκευής χάλυβα, η σύσταση των κόκκων και το σύστημα συγκολλήσεων χρήζει ιδιαίτερης προσοχής. Στην περίπτωση του σιδήρου το μέταλλο και η σκωρία είναι κυρίως ουδέτερη ή ελαφρώς όξινη και τα πυρίμαχα που επιλέγονται έχουν βάση την αλουμίνα και το πυρίτιο, ενώ στην περίπτωση του χάλυβα η σκωρία είναι εμφανώς βασική και οι επιλογές των πυριμάχων έχουν ως βάση το μαγνήσιο. [iii]

4.2. Κατηγορίες Πυριμάχων

Είναι γνωστό πως τα πυρίμαχα κατατάσσονται αναλόγως την χημική τους σύσταση, με απώτερο σκοπό την χημική κατανόηση τους για την ορθή λειτουργία και χρήση τους. Οι 3 βασικές κατηγορίες είναι τα όξινα, τα βασικά και τα ενδιάμεσα, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα μαζί με κάποιες ιδιότητες-αντοχές.

Πίνακας 4.1. Κατηγορίες Πυριμάχων.

Κατηγορίες	Περιεκτικότητα	Χημική Συμπεριφορά
Πυριτικά	93-97% SiO ₂ , 0,5-3% Al ₂ O ₃	Όξινα
Κορουνδιακά	90-100% Al ₂ O ₃ , 0-10% SiO ₂	Όξινα
Βωξιτικά	75-90% Al ₂ O ₃ , 3-20% SiO ₂	Όξινα
Μουλλιτικά	65-75% Al ₂ O ₃ , 20-30% SiO ₂	Όξινα
Συλλιμαντικά	45-65% Al ₂ O ₃ , 30-50% SiO ₂	Όξινα
Πυρίμαχης αργίλου	25-45% Al ₂ O ₃ , 40-60% SiO ₂	Όξινα
Φορστεριτικά	55-58% MgO, 33% SiO ₂	Ουδέτερα
Χρωμικά	40-45% Cr ₂ O ₃ , 10-20% MgO, 12-25% Fe ₂ O ₃ , 10-30% Al ₂ O ₃	Ουδέτερα
Μαγνησιακά	85-96% MgO	Βασικά
Μαγνησιοχρωμικά	50-85% MgO, 10-20% Cr ₂ O ₃	Βασικά
Χρωμομαγνησιακά	35-50% MgO, 22-30% Cr ₂ O ₃	Βασικά
Δολομιτικά	32-40% MgO, 40-55% CaO	Βασικά

Υπάρχει μία επιπλέον κατάταξη πυριμάχων εκτός από τις παραπάνω. Είναι τα μονωτικά, τα οποία είναι ελαφρά και πορώδη, με χαμηλή θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα. Η κύρια χρήση τους είναι για επενδύσεις καμίνων, επιπρόσθετα των πυρότουβλων, με σκοπό τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας προς το εξωτερικό των φούρνων. [v]

5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ

Όπως ειπώθηκε προηγουμένως, τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, καθώς επίσης και για διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το συγκεκριμένο περιβάλλον συχνά περιέχει τηγμένες φάσεις, οι οποίες συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις με τα πυρίμαχα, με αποτέλεσμα την κατανάλωση ή τη διάβρωση τους, με την πάροδο του χρόνου. Η διάβρωση των πυρίμαχων είναι η φθορά λόγω μείωση του πάχους και της μάζας τους στην εκτεθειμένη επιφάνεια που δέχεται χημική «επίθεση» από ένα διαβρωτικό υγρό. Επομένως, η διάβρωση πυρίμαχων πρόκειται για τοπικές χημικές ισορροπίες και με τη βοήθεια των διαγραμμάτων φάσεων ισορροπίας, υπάρχει δυνατότητα για την ανάλυση των περιπτώσεων διάβρωσης και προβλέψεων με σκοπό την ελαχιστοποίηση των διαβρώσεων και των φθορών.

Όπως είναι λογικό, τα όξινα πυρίμαχα τείνουν να αντιστέκονται καλύτερα στις όξινες σκωρίες, και αντιστρόφως, τα βασικά πυρίμαχα αντιστέκονται καλύτερα σε βασικές σκωρίες. Παρ'όλα αυτά υπάρχουν διαφορές σχετικά με τη θερμοκρασία δωματίου και στις αυξανόμενες θερμοκρασίες, όσον αφορά τη βασικότητα και την οξύτητα του τήγματος. Στην θερμοκρασία δωματίου, μία όξινη ουσία παρέχει ιόντα υδρογόνου για την αύξηση της οξύτητας και μία βασική ουσία παρέχει ιόντα υδροξυλίου για την αύξηση της βασικότητας ενός χημικού διαλύματος. Αντιθέτως στις αυξανόμενες θερμοκρασίες στα πυρίμαχα, οι όξινες ουσίες παρέχουν SiO_2 σε βασικά υλικά (CaO), ώστε να ισορροπηθεί η ουδετερότητα (αναλογία SiO_2/CaO να ισούται με 1.0).

Ένας, ακόμη, σημαντικός παράγοντας αποτελεί το πορώδες. Εάν ένα πυρίμαχο δεν αποτελείται από πόρους, η διάβρωση περιορίζεται στην επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με τα διαβρωτικά μέσα. Αντιθέτως, στα πυρίμαχα με πόρους, και συγκεκριμένα, ανοιχτούς πόρους, τα διαβρωτικά μέσα διαπερνούν μέσα από τους πόρους προκαλώντας διάβρωση και φθορά, όπως επίσης και καταστροφικές αντιδράσεις. Τα ποσοστά διάβρωσης λόγω σκωρίας αυξάνουν γραμμικά αναλόγως με το ποσοστό πορώδους στο πυρίμαχο. Επομένως, αποτελεί σημαντικό λόγο η επίτευξη μεγαλύτερης πυκνότητας στα πυρίμαχα για μειωμένο πορώδες.

Όπως είναι προφανές, το αντιδραστικό υλικό, δηλαδή η σκωρία, πρέπει να βρίσκεται σε επαφή με την πυρίμαχη επένδυση και ταυτόχρονα η θερμοκρασία βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά. Με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται η διάβρωση των πυρίμαχων. Η θερμοκρασία του πυρίμαχου, είναι αυξημένη στην εξωτερική επιφάνεια και σταδιακά καταλήγει στην κρύα περιοχή. Η διεύθυνση της

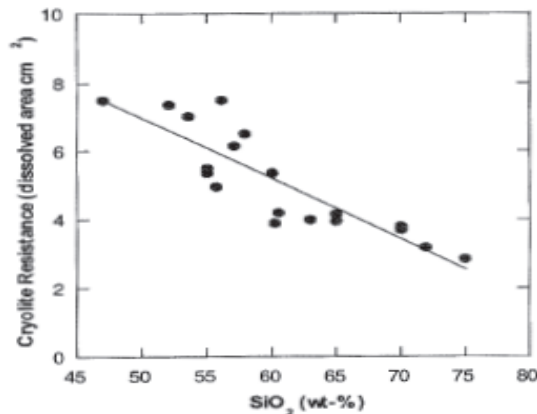
σκωρίας συνεχίζει μέχρι την περιοχή που η σκωρία στερεοποιείται. Η θερμή περιοχή του πυρίμαχου επικαλύπτεται από σκωρία σε σχετικά λεπτές στρώσεις (2-5 mm) στις περισσότερες μεταλλουργικές περιπτώσεις.

Ένας επιπλέον παράγοντας αποτελεί η διαβάθμιση της θερμοκρασίας. Σε απότομη αλλαγή θερμοκρασίας, παρατηρείται μικρή διείσδυση της σκωρίας και έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της διάβρωσης των πυριμάχων. Επίσης, περιορίζεται ο κινητικότητα της νωπής σκωρίας στην διεπαφή σκωρίας-πυρίμαχου και ταυτόχρονα η απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης είναι αργή. Στα πυρίμαχα με πυκνό τοίχωμα εκθέτουν τις επιφάνειες τους από τα αρχικά στάδια της επικάλυψης από σκωρία στις αυξανόμενες θερμοκρασίες. [iv]

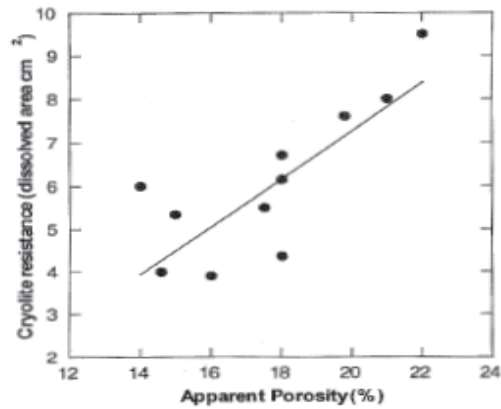
5.1. Πυρίμαχο-Κρυόλιθος

Στο συγκεκριμένο μέρος θα αναλυθεί ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί το σύστημα του πυριμάχου με τον κρυόλιθο

Κατά την ηλεκτρόλυση του αλουμινίου το κρυολιθικό λουτρό έρχεται σε επαφή με το πυρίμαχο, με αποτέλεσμα να διεισδύει ο κρυόλιθος και να το διαβρώνει. Η κατηγορία των πυριμάχων επηρεάζει την διείσδυση του κρυολίθου.



Διάγραμμα 5.1. Ενδιάμεση Ζώνη-Ποσότητα SiO₂



Διάγραμμα 5.2. Ενδιάμεση Ζώνη-Πορώδες Πυριμάχου

Στα πυρίμαχα HTR (υψηλής θερμοκρασίας), η διείσδυση στην επένδυση καθόδου ακολουθεί το ξεκίνημα των κελιών και για τους πρώτους μήνες παραμένει σε υψηλά επίπεδα η διείσδυση. Η διάχυση του λουτρού αργότερα μειώνεται, αλλά ποτέ δεν σταματάει, καθ' όλη τη λειτουργία της καθόδου. Η διείσδυση και η σύσταση του κρυολιθικού λουτρού εξαρτάται στο σχεδιασμό των κελιών και στα υλικά κατασκευής των πυριμάχων. [xv]

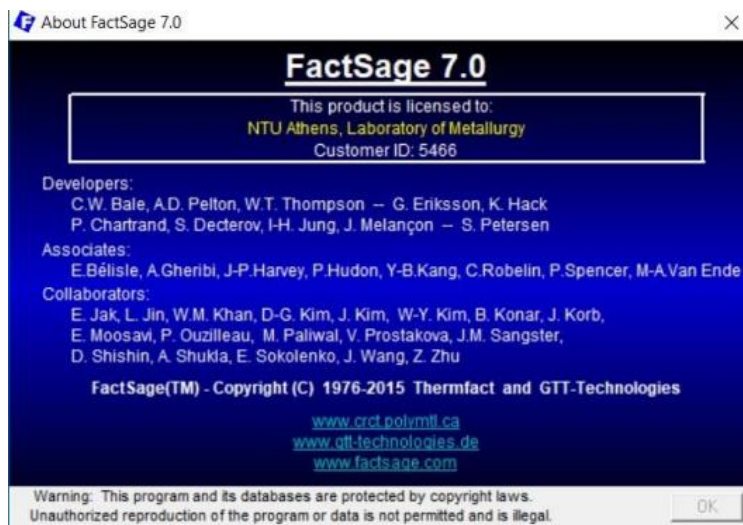
Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας στα πυριτικά, είναι το ποσοστό SiO₂ που αποτελείται το πυρίμαχο και το πορώδες του υλικού, όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα: [xvii]

6. ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ FACTSage

Το FactSage 7.0 αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προγράμματα βλασης δεδομένων στη χημική θερμοδυναμική, το οποίο εμφανίστηκε «στη σκηνή» το 2001 και δημιουργείται μέσω της συνεργασίας των θερμοχημικών πακέτων FACT-Win / F * A * C * T και ChemSage / SOL-GASMIX. Το FactSage είναι αποτέλεσμα πάνω από 20 ετών συνεργατικών προσπαθειών μεταξύ Themfact / CRCT (Μόντρεαλ, Καναδάς) και GTT – Technologies (Άαχεν, Γερμανία).

Το συγκεκριμένο πρόγραμμα λειτουργεί σε λειτουργικό Microsoft Windows και αποτελείται από μια σειρά με ενότητες πληροφοριών, βάσης δεδομένων, υπολογισμού και χειρισμού που έχουν πρόσβαση σε διάφορες καθαρές ουσίες και βάσεις δεδομένων διαλύματος. Το FactSage έχει αρκετές εκατοντάδες βιομηχανικούς, κυβερνητικούς και ακαδημαϊκούς χρήστες στην πυρομεταλλουργία, την υδρομεταλλουργία, την επιστήμη υλικών, την ηλεκτρομεταλλουργία, τη διάβρωση, την τεχνολογία γυαλιού, την κεραμική κ.λπ.

Η χρήση του FactSage δίνει πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων θερμοδυναμικών δεδομένων για χιλιάδες ενώσεις, καθώς και αξιολογημένες και βελτιστοποιημένες βάσεις δεδομένων για εκατοντάδες διαλύματα μετάλλων. Διαλύματα υγρών και στερεών οξειδίων, ματ, τηγμένα και στερεά και υδατικά διαλύματα κ.λπ. Το λογισμικό FactSage αυτόματα έχει πρόσβαση σε αυτές τις βάσεις δεδομένων. Οι αξιολογημένες βάσεις δεδομένων για οξείδια, σκωρίες, κ.λπ. έχουν αναπτυχθεί με δεδομένα βιβλιογραφίας χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές μοντελοποίησης, πολλές από τις οποίες έχουν αναπτυχθεί στο CRCT. Επιπλέον, υπάρχει δυνατότητα πρόσβασης στις βάσεις δεδομένων για λύσεις κραμάτων που αναπτύχθηκαν από τον διεθνή όμιλο SGTE, καθώς και στις βάσεις δεδομένων για χάλυβες, κράματα ελαφρού μετάλλου και άλλα συστήματα κραμάτων που αναπτύχθηκαν από την ομάδα Spencer, GTT – Technologies και το CRCT



Εικόνα 24. Εκκίνηση προγράμματος FactSage 7.0

Με το FactSage υπολογίζονται οι συνθήκες για ισορροπίες πολλαπλών φάσεων, πολλών συνιστώσων, με μεγάλη ποικιλία λειτουργιών εξόδου, κάτω από μεγάλο εύρος περιορισμών. Επίσης, μπορούν να υπολογιστούν πολύπλοκα ισοζύγια θερμότητας.

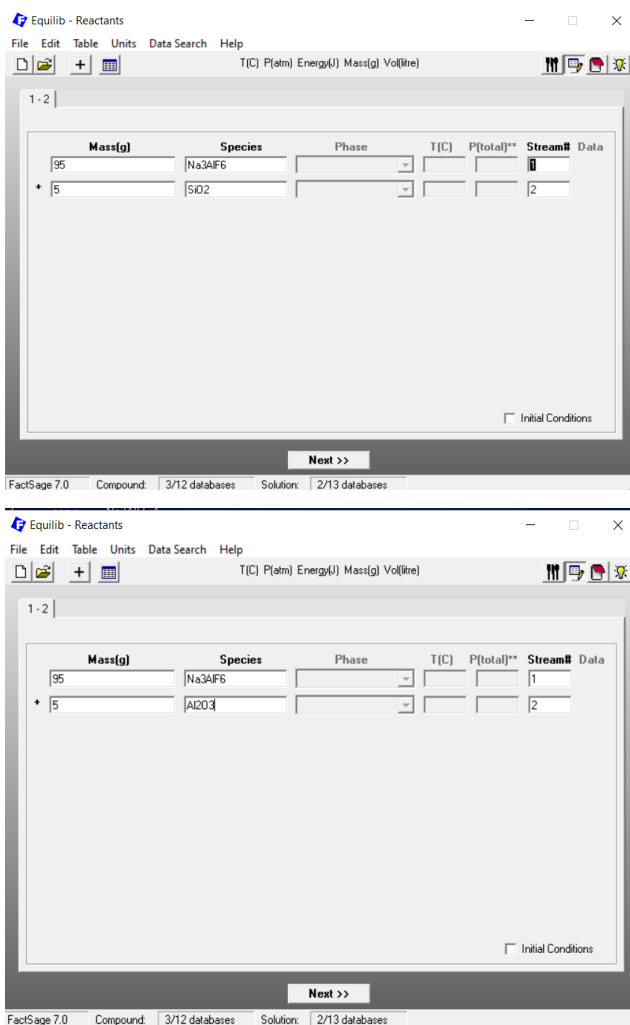


Εικόνα 25. Μενού λογισμικού FactSage όπου παρουσιάζονται οι ενότητες (modules)

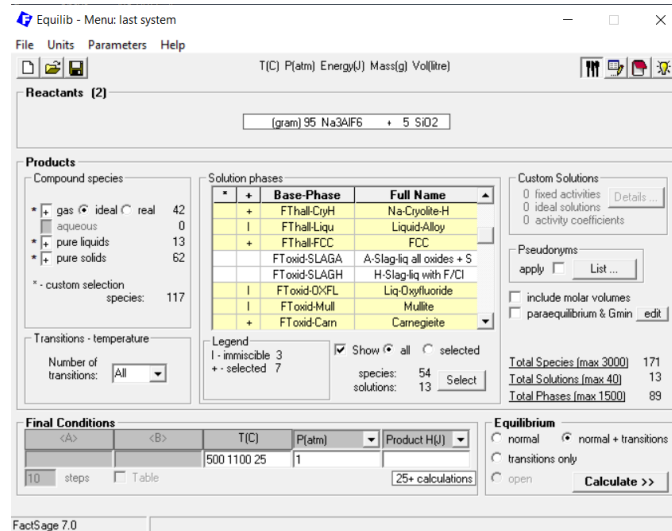
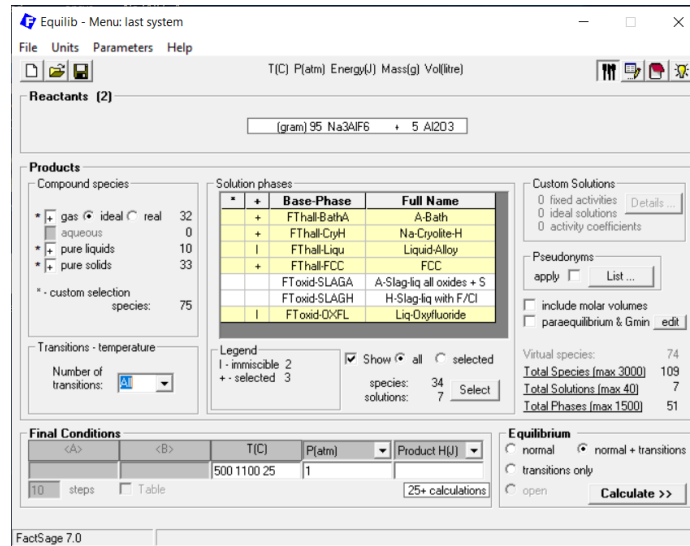
Η ενότητα Equilib αποτελεί το βασικό υποπρόγραμμα ενεργειακής ελαχιστοποίησης Gibbs του FactSage και το πιο δημοφιλές πρόγραμμα. Η συγκεκριμένη ενότητα υπολογίζει τις

συγκεντρώσεις χημικών ειδών όταν συγκεκριμένα στοιχεία ή ενώσεις αντιδρούν (ή αντιδρούν εν μέρει) για να φθάσουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο χρήστης κάνει τρεις καταχωρήσεις όπως φαίνεται στο Παράθυρο Αντιδράσεων Equilib (Εικόνα 5.3) και στο Παράθυρο Μενού (Εικόνα 5.4)

- 1^η Καταχώρηση: Ορίζονται τα αντιδραστήρια (Εικόνα 5.3)
- 2^η Καταχώρηση: Επιλέγονται οι βάσεις δεδομένων (Εικόνα 5.4)
- 3^η Καταχώρηση: Ορίζονται οι τελικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή άλλοι περιορισμοί και στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός «Calculate». (Εικόνα 5.4)



Εικόνα 26 Εισαγωγή χημικών ενώσεων και μαζών του συστήματος



Εικόνα 27. Επιλογή των βάσεων δεδομένων και συνθηκών της θερμοδυναμικής μελέτης.

Με την ολοκλήρωση των υπολογισμών, εμφανίζεται αυτόματα το παράθυρο αποτελεσμάτων όπου το Equilib παρέχει τα προϊόντα ισορροπίας της αντίδρασης και όπου τα αποτελέσματα μπορούν να εμφανίζονται σε μορφές εξόδου F * A * C * T και ChemSage. Οι ποσότητες τους προϊόντος ισορροπίας είναι θετικές, ικανοποιούν τους περιορισμούς της ισορροπίας μάζας σε σχέση με τη συστατικά του συστήματος και αντιστοιχούν στην χαμηλότερη δυνατή ενέργεια Gibbs για τη συγκεκριμένη επιλογή πιθανών προϊόντων.

Οι επιλογές των βάσεων δεδομένων βασίζονται στο συνολικό σύστημα. Συγκεκριμένα στα προϊόντα επιλέγονται τα αέρια, τα στερεά και τα υγρά καθώς υπάρχουν και οι τρεις φάσεις στο

σύστημα. Επιπλέον, στις φάσεις διαλύματος επιλέγονται η φάση του λουτρού, η μέθοδος Hall, η Liq-Oxyfluoride κ.λπ.

Liq-Oxyfluoride: Όλα τα δυαδικά, τριμερή και ανώτερης τάξης υποσυστήματα των (Ca, Na, Al, Si//O, F) και (Ca, Mg, Al, Si//O, F) συστημάτων έχουν βελτιστοποιηθεί. Η βάση δεδομένων μπορεί να υπολογίσει με ακρίβεια φάσης ισορροπίας σε παραπάνω από το 50% των φθοριούχων. Οι υπολογισμοί μπορεί να είναι λιγότερο ακριβείς, όταν το MgO και το Na₂O συνυπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις (> 20% το κάθε ένα). Η βάση δεδομένων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για φθοριούχα χωρίς οξειδία, αλλά είναι λιγότερο ακριβής από τη βάση δεδομένων FTsalt. Με την απουσία των φθοριούχων, το διάλυμα είναι πανομοιότυπο με το SLAGA.

```

Equilib - Results 500 C (page 2/35)
Output Edit Show Pages
T(C) P(atm) Energy(J) Mass(g) Vol(litre)
750 C | 775 C | 782.35 C | 800 C | 825 C | 850 C | 875 C | 900 C | 925 C |
Abort -500 C- | 525 C- | 550 C | 562.99 C | 575 C | 600 C | 625 C | 635.28 C | 635.29 C | 644.94 C | 644.95 C | 650 C | 675 C | 700 C | 725 C |

(gram) 95 Na3AlF6 + 5 SiO2 = FactSage 7.0
0
mol gas_ideal
(500 C, 1 atm, a=3.2e70E-11)
( 1.7628E-11 NaF
+ 1.0209E-11 NaAlF4
+ 2.5410E-12 (NaF)2
+ 2.2919E-12 Na2AlF6
+ 4.0982E-16 Na
+ 1.3719E-16 AlF3
+ 1.0245E-16 SiF4
+ 1.0245E-16 O2
+ 8.3476E-17 (NaAlF4)2
+ 1.3691E-18 NaAl2F7
+ 2.1561E-22 O
+ 7.8004E-23 Ca1F
+ 3.6009E-23 OSiF2
+ 2.1716E-23 F
+ 6.3835E-24 NaO
+ 2.5796E-26 AlF2
+ 2.1840E-26 (AlF3)2
+ 7.7323E-27 SiF3
+ 1.1029E-30 Na2
+ 6.1913E-32 SiO2
+ 3.7898E-32 AlF
+ 1.0278E-32 AlOF2
+ 1.7432E-33 SiO
+ 8.6699E-36 OF
+ 3.9079E-36 SiF2
+ 5.8162E-38 O3
+ 2.9009E-41 O2F(g2)
+ 1.6295E-41 F2
+ 5.3999E-42 AlO
+ 2.0069E-46 AlO2
+ 3.8282E-49 Al
+ 2.2147E-50 SiF
+ 3.3951E-54 OF2
  
```

Εικόνα 28. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τέλος το Equilib λειτουργεί βάσει του αλγορίθμου ελαχιστοποίησης ενέργεια Gibbs και στις θερμοχημικές λειτουργίας του ChemSage και προσφέρει μεγάλη ευελιξία στον τρόπο με τον οποίο μπορούν να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Μπορεί να επεξεργαστεί τα αποτελέσματα με πολλούς τρόπους. Στην συγκεκριμένη εργασία οι άξονες επιλέγονται ως θερμοκρασία (°C) τον άξονα χ και ως μάζα (gram) τον άξονα ψ, με σκοπό τη δημιουργία διαγραμμάτων φάσεων.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1. Μέθοδοι και υλικά

7.1.1. Δοκιμές προσβολής

Για την εκτέλεση των δοκιμών προσβολής πυρίμαχων τα χρησιμοποιήθηκαν αργιλοπυριτικά πυρίμαχα με μεγάλο ποσοστό SiO₂ για να κατασκευαστούν ειδικά χωνευτήρια κυβικού σχήματος ακμής 7 cm με κυλινδρική οπή διαμέτρου 4,5 cm και βάθους 5 cm. Η τελική όψη που δημιουργήθηκε από πυριτικά πυρότουβλα δίδεται στην Εικόνα 29.



Εικόνα 29. Χωνευτήρια πυρότουβλων

Οι δοκιμές προσβολής των πυριμάχων / χωνευτηρίων από το κρυσταλλικό λουτρό πραγματοποιήθηκαν στην εταιρεία ΜΑΘΙΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΑΕ. σε εργαστηριακή κάμινο αντίστασης. Σε κάθε πειραματική διαδικασία το χωνευτήριο πληρώθηκε με συγκεκριμένη μάζα κρυσταλλικού λουτρού συγκεκριμένης σύστασης. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο αντίστασης. Μετά την προθέρμανση τα δοκίμια αφέθηκαν στην επιθυμητή τελική θερμοκρασία 1000 °C για χρονικό διάστημα 1, 3, 5 και 10 ώρες. Συνολικά προέκυψαν 4 δείγματα τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.1. Συνθήκες δοκιμών προσβολής

Αριθμός δείγματος	Θερμοκρασία προσβολής (°C)	Χρόνος παραμονής (ώρες)
1	1000 °C	1
2	1000 °C	3
3	1000 °C	5
4	1000 °C	10

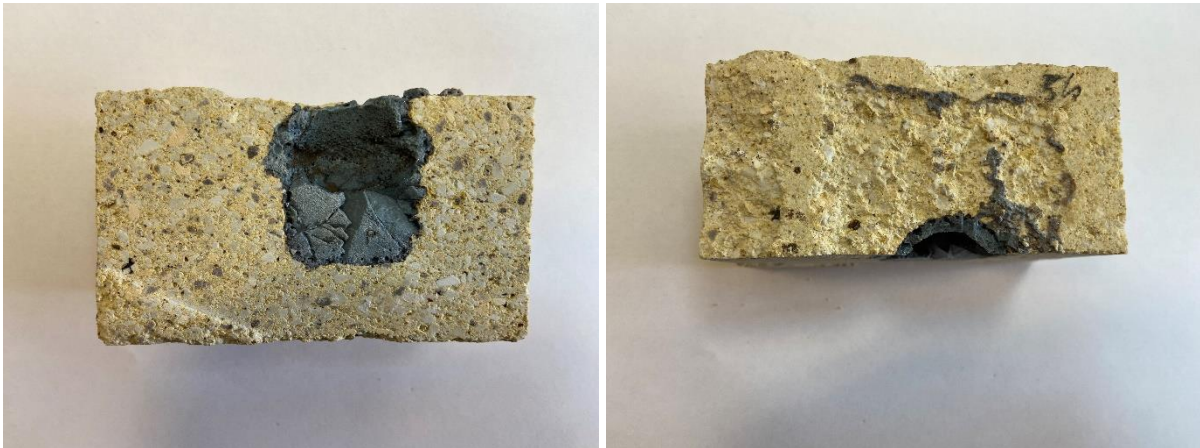
Έπειτα την παρέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, διακόπηκε η παροχή ενέργειας και το σύστημα καμίνου-δοκιμίου απέκτησε τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από περίπου μια (1) ημέρα. Αφού λήφθηκαν τα παραπάνω δοκίμια, έγιναν τομές κατά μήκος της διαμέτρου της οπής του δοκιμίου όπου συνυπάρχουν ο κρυόλιθος και το πυρότουβλο. Οι τομές έγιναν, όπως και στην περίπτωση της κοπής των πυριμάχων για τη κατασκευή των χωνευτηρίων, χωρίς τη χρήση νερού για την αποφυγή αντίδρασης με το νερό. Η μορφή των πυριμάχων μετά την δοκιμή προσβολής παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 30. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1



Εικόνα 31. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1



Εικόνα 32. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1



Εικόνα 33. Τομή πυριμάχου – Κρυολίδου Δείγμα 1

Στη συνέχεια στα δοκίμια που προέκυψαν εκτελέστηκαν οι εξής αναλύσεις και δοκιμές:

- α) Μακροσκοπικός προσδιορισμός της διάβρωσης του πυριμάχου από το κρυολιθικό λουτρό.
- β) Προσδιορισμός της χημικής σύστασης του κρυολιθικού λουτρού μετά την επαφή του με το πυρότουβλο.
- γ) Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του κρυολιθικού λουτρού μετά την επαφή του με το πυρότουβλο.
- δ) Παρατηρήσεις της δομής του πυριμάχου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και του κρυολιθικού λουτρού μετά την προσβολή με έμφαση στη ενδιάμεση ζώνη. Προσδιορισμός της σύστασης των φάσεων με μικροαναλυτή.
- ε) Προσδιορισμός του πάχους της ενδιάμεσης ζώνης.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι διαδικασίες και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

7.1.2. Μακροσκοπικός προσδιορισμός του βάθους της προσβολής του πυρότουβλου

Χρησιμοποιήθηκε συμβατικό παχύμετρο του εμπορίου για την μέτρηση του βάθους της προσβολής του πυρότουβλου.

7.1.3. Προετοιμασία δειγμάτων για χημική και ορυκτολογική ανάλυση κρυολιθικού λουτρού

Λήφθηκαν δείγματα από το κρυολιθικό λουτρό μετά την επαφή του με το πυρότουβλο ώστε να οδηγηθούν προς χημική και ορυκτολογική ανάλυση με XRD. Για το λόγο αυτό στα δείγματα που λήφθηκαν πραγματοποιήθηκε λειοτριβήση με γουδί και γουδοχέρι και το λειοτριβημένο δείγμα που προέκυψε διαχωρίστηκε περαιτέρω για την εκτέλεση χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης.

Η χημική ανάλυση έγινε σε XRF. Αρχικά συλλέχτηκε δείγμα 4 περίπου γραμμαρίων που τοποθετήθηκε σε καθαρό δοχείο προς ανάμειξη με κερί (κολλώδης ουσία), σε αναλογία 4/1. Στη συνέχεια, έπειτα από την ανάμειξη τους, το συνολικό δείγμα οδηγήθηκε στην πρέσα για τη δημιουργία παστίλιας. Τέλος το δείγμα, όντας έτοιμο για ανάλυση, τοποθετείται το XRF.

7.1.3.1 Προετοιμασία δειγμάτων για SEM

Η προετοιμασία των δειγμάτων προς ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), περιλάμβανε αρχική την τομή κάθε ενός από τα 4 πυρίμαχα, στην περιοχή που συνυπάρχει μεγάλο μέρος

πυρίμαχου, κρυόλιθου και της ενδιάμεσης ζώνης. Στη συνέχεια, τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη, στη συνέχεια έγινε η κοπή, λείανση, στίλβωση και προσβολή τους. Στη συνέχεια οδηγήθηκαν προς ανάλυση σε SEM.

7.1.4. Χαρακτηρισμός προϊόντων μετά την προσβολή

7.1.4.1 Περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction)

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών-X είναι μία χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση των διαφόρων υλικών. Πρόκειται για μέθοδο που στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και πραγματοποιείται με την εκπομπή δέσμης ακτινών-X και την ανάκλαση αυτών των ακτινών. Στα κρυσταλλικά υλικά η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, οπότε κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτινών- X συγκεκριμένου μήκους κύματος λ σε ένα κρυσταλλικό στερεό μπορούν να συμβούν δύο πράγματα. Είναι δυνατόν να έχουμε ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας στην περίπτωση που οι ανακλώμενες δέσμες δεν είναι ομοφασικές ή να παρατηρείται ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας αν οι ανακλώμενες δέσμες συμβάλλουν, για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ , που λέγεται γωνία Bragg. Η γωνία θ συνδέεται με το μήκος κύματος λ και την διαπλεγματική απόσταση d με την παρακάτω εξίσωση Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ όπου n είναι η τάξη της περίθλασης (συνήθως $n = 1$). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών- X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Ακολουθεί στη συνέχεια ο προσδιορισμός των διαστημάτων d (σταθερά πλέγματος) των επιπέδων. Όταν μια δέσμη ακτινών-X προσπίπτει υπό κάποια γωνία θ σε ένα κρυσταλλικό σώμα, τότε η δέσμη αυτή σκεδάζεται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του σώματος κατά γωνία θ . Επειδή ένα κρυσταλλικό σώμα αποτελείται από περισσότερα από ένα κρυσταλλικά επίπεδα, θεωρείται ότι το πρώτο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται από το πρώτο κρυσταλλικό επίπεδο, το δεύτερο τμήμα σκεδάζεται από το δεύτερο και τα υπόλοιπα κατά όμοιο τρόπο. Κατά τη μελέτη των προσπιπτουσών ακτινοβολιών, έχει παρατηρηθεί ότι το δεύτερο τμήμα της ακτινοβολίας που προσκρούει στο δεύτερο κρυσταλλικό επίπεδο διανύει μεγαλύτερη απόσταση από αυτή που έχει διανύσει το πρώτο ανακλώμενο τμήμα της δέσμης. Η διαφορά της διαδρομής των δύο αυτών τμημάτων ακτινοβολίας ισούται με $2d\sin\theta$. Όταν η διαφορά της διαδρομής των δύο διαδοχικών τμημάτων της ακτινοβολίας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε εφαρμόζοντας τον

παραπάνω νόμο είναι δυνατός ο προσδιορισμός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων του σώματος. Το μήκος κύματος λ των ακτινών-Χ είναι 39 γνωστό και έτσι η μόνη άγνωστη παράμετρος στην εξίσωση Bragg είναι η ζητούμενη πλεγματική απόσταση d . Μια τυπική διάταξη περίθλασης ακτινών-Χ αποτελείται από πηγή ακτινών-Χ με συγκεκριμένο μήκος κύματος, γωνιόμετρο και ανιχνευτή των ακτινών (απαριθμητής). Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνίας 2θ , οπότε από την από την προηγούμενη εξίσωση υπολογίζονται οι πλεγματικές αποστάσεις (hkl). Συνήθως, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πρότυπα ακτινοδιαγράμματα ορυκτοδιαγνωστικής μεταλλογνωσίας και έτσι προσδιορίζεται το είδος των φάσεων του εκάστοτε υλικού. Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων.

Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή περιθλασίας ακτινών Χ της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ, τύπου Rigaku Miniflex 600 benchtop diffractometer, with CuK α radiation ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Για τον προσδιορισμό της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld με τη βοήθεια του λογισμικού QualX 2.24.

7.1.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η μελέτη έγινε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM τύπου JEOL6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, το οποίο έχει τη δυνατότητα μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές για μορφολογική παρατήρηση δειγμάτων και λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών (Secondary Electron Images) και πωσσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων. Επιπλέον, είναι εφοδιασμένο με σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτίνων Χ διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και χαρτογράφηση κατανομής στοιχείων (element mapping).

7.2. Αποτελέσματα

7.2.1. Χημική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των πρώτων υλών (πυριμάχων και κρυολιθικού λουτρού), όπως αυτά δόθηκαν από την ΜΑΘΙΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΑΕ καθώς επίσης και της χημικής ανάλυσης του κρυολιθικού λουτρού μετά την επαφή του με τα πυρότουβλα δίδονται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας 7.2. Σύσταση κρυολιθικού λουτρού

Χημικές Ενώσεις	Ποσοστό (%)
Na₃AlF₆	81,6
AlF₃	10
Al₂O₃	3
CaF₂	4,50
MgF₂	0,30
KF	0,50
LiF	0,10

Πίνακας 7.3. Σύσταση Πυρότουβλου

Συστατικό	2021 / 044
Al₂O₃	31,28
SiO₂	61,82
Fe₂O₃	1,19
TiO₂	1,35
CaO	0,46
MgO	1,37
K₂O	1,47
Na₂O	0,59
Mn₃O₄	0,03
Cr₂O₃	0,07

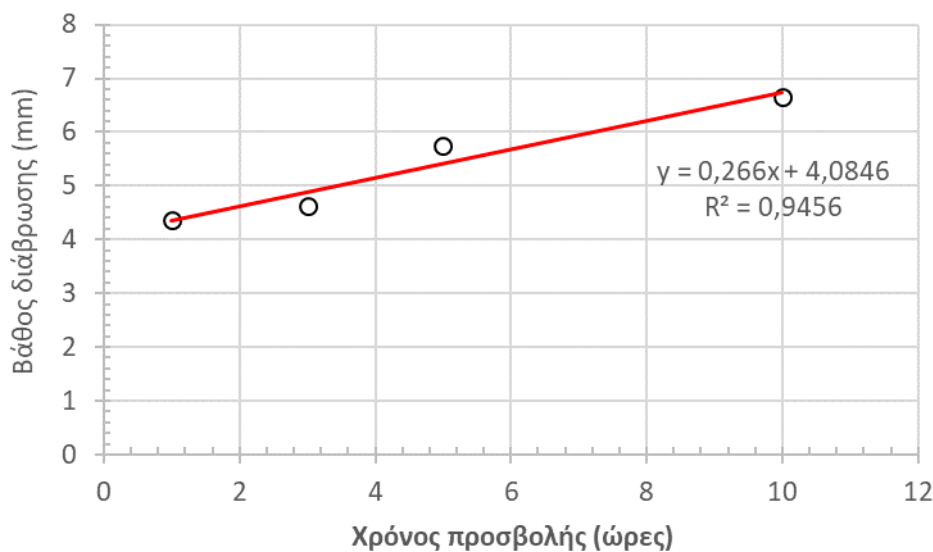
Συστατικό	2021 / 044
P ₂ O ₅	0,08
ZrO ₂	0,12
BaO	0,15
SrO	0,01
LOI (1025 °C)	-0,02

Παρατηρείται ότι το κύριο συστατικό του κρυολιθικού λουτρού είναι ο κρυόλιθος. Περιέχει 10% περίσσεια AlF₃ και άλλες φθοριούχες ενώσεις με μεγαλύτερο ποσοστό (4,5% κ.β.) το CaF₂. Επίσης εμπεριέχει και εν διαλύσει Al₂O₃ σε ποσοστό 3% κ.β.

Το πυρίμαχο περιέχει κυρίως SiO₂ (61,82%) και Al₂O₃ (31,28%), η δε περιεκτικότητα των λοιπών οξειδίων (Fe₂O₃, TiO₂, οξειδία αλκαλίων - αλκαλικών γαιών) είναι μικρότερη του 1,5% κ.β.

7.2.2. Βάθος προσβολής

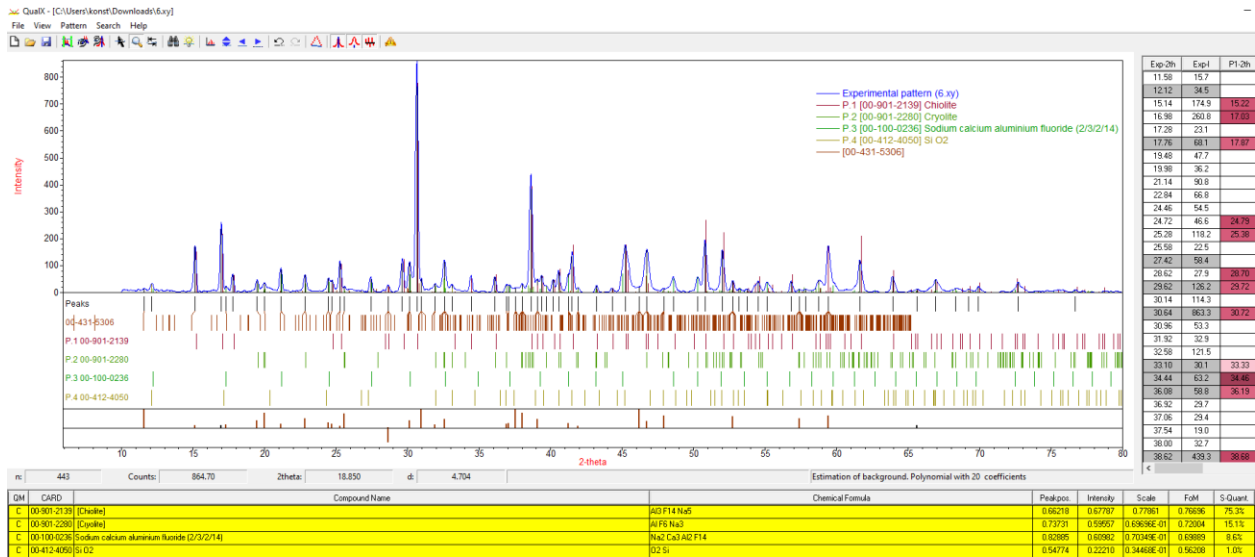
Τα αποτελέσματα του βάθους προσβολής του πυρότουβλου από το κρυολιθικό λουτρό σε συνάρτηση με το χρόνο δίδονται στο επόμενο διάγραμμα. Όπως εμφανίζεται από το διάγραμμα αυτό, όπως αναμενόταν, η διάβρωση της επιφάνειας του πυριμάχου είναι άμεσα εξαρτώμενη από το χρόνο προσβολής.



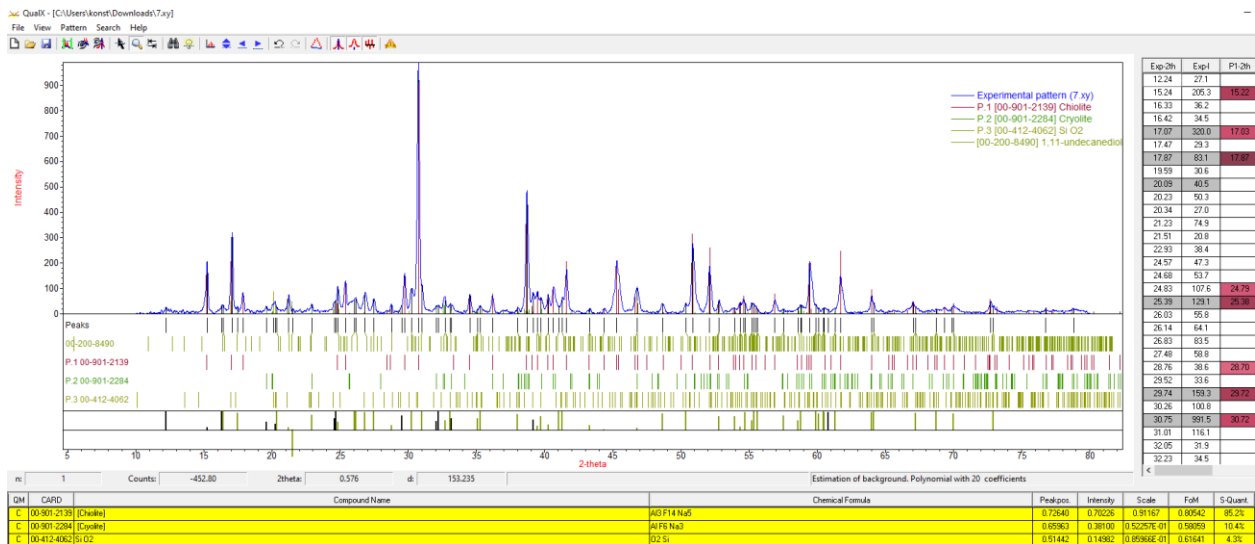
Διάγραμμα 7.1. Βάθος διάβρωσης πυριμάχων

7.2.3. Ορυκτολογική ανάλυση – XRD και Rietveld

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων στο κρυσταλλικό λουτρό μετά την επαφή του με το πυρίμαχο σε χρόνους 1, 3, 5 και 10 h εμφανίζονται στα επόμενα σχήματα. Στα ίδια σχήματα δίδεται και η ημιποσοτική ανάλυση που έχουν προκύψει με τη μέθοδο Rietveld και εφαρμογή του λογισμικού QualX.



Διάγραμμα 7.2. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 1 κρυσταλλικού υλικού (προσβολή 1 h)



Διάγραμμα 7.3. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 2 κρυσταλλικού υλικού (προσβολή 3 h)

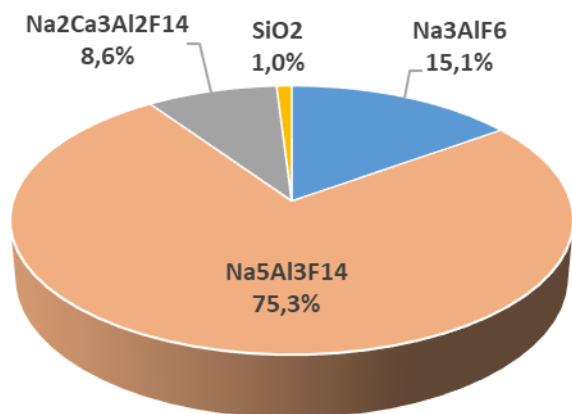


Διάγραμμα 7.4. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 3 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 5 h)

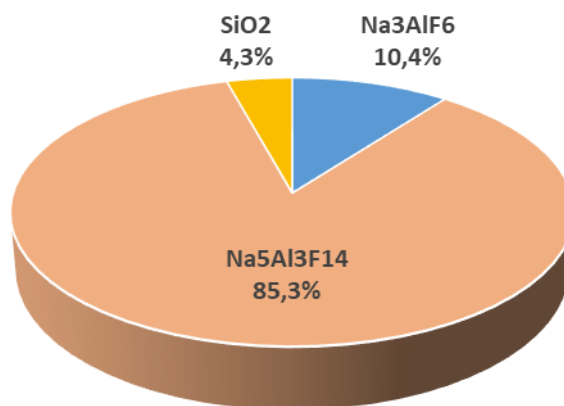


Διάγραμμα 7.5. Ταυτοποίηση φάσεων - ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 4 κρυολιθικού υλικού (προσβολή 10 h)

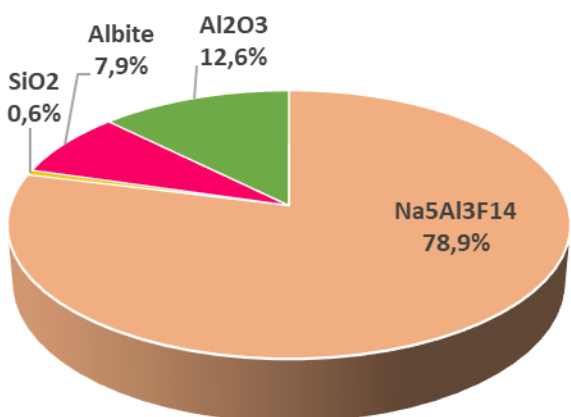
Από τα αποτελεσματικά της ορυκτολογικής ανάλυσης ταυτοποιήθηκαν οι κύριες φάσεις κρυολίθου (Na_3AlF_6) και χιόλιθου ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), αλλά και μικτές φροριούχες φάσεις διαφόρων μετάλλων όπως $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ και φάσεις οξειδίων απλών (SiO_2) ή μικτών όπως ο αλβιτης. Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης που προέκυψαν με την εφαρμογή της μεθόδου Rietveld για τα τέσσερα δείγματα δίδονται στο επόμενο διάγραμμα.



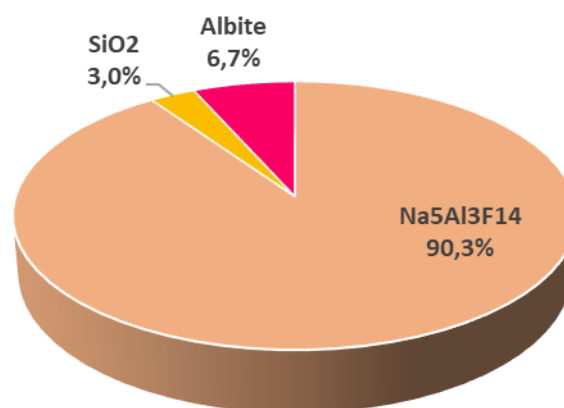
Δείγμα 1



Δείγμα 2



Δείγμα 3



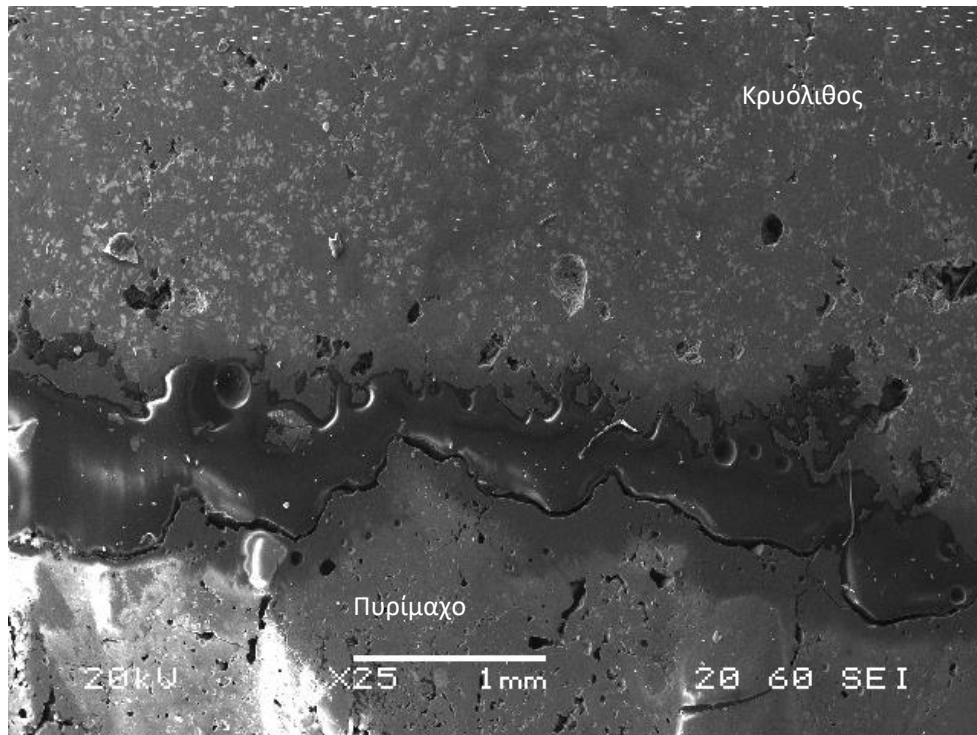
Δείγμα 4

Διάγραμμα 7.6. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld (4 δείγματα)

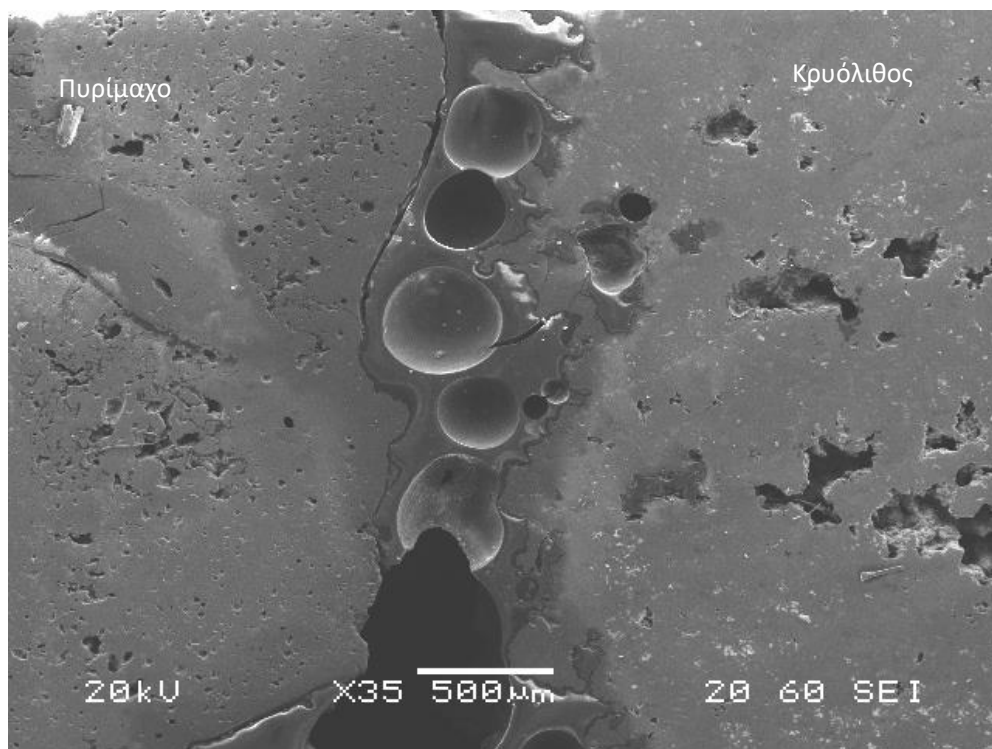
Από τα ως άνω διαγράμματα παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου προσβολής αυξάνεται η ποσότητα του χολίθου σε βάρος του κρυολίθου. Επιπλέον, αυξάνεται η συνολική ποσότητα του Si στο κρυολιθικό λουτρό που μετά την στερεοποίηση του εμφανίζεται είτε με την μορφή του SiO₂ ή του αλβίτη. Στο τρίτο δείγμα (5 h) ταυτοποιήθηκε η παρουσία Al₂O₃ πιθανόν λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας της από την διάλυση του πυριμάχου. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος Rietveld είναι προσεγγιστική και τα αποτελέσματα της στην περίπτωση όπως αυτή που μελετάται είναι απλώς ενδεικτικά.

7.2.4. Μορφολογία (SEM)

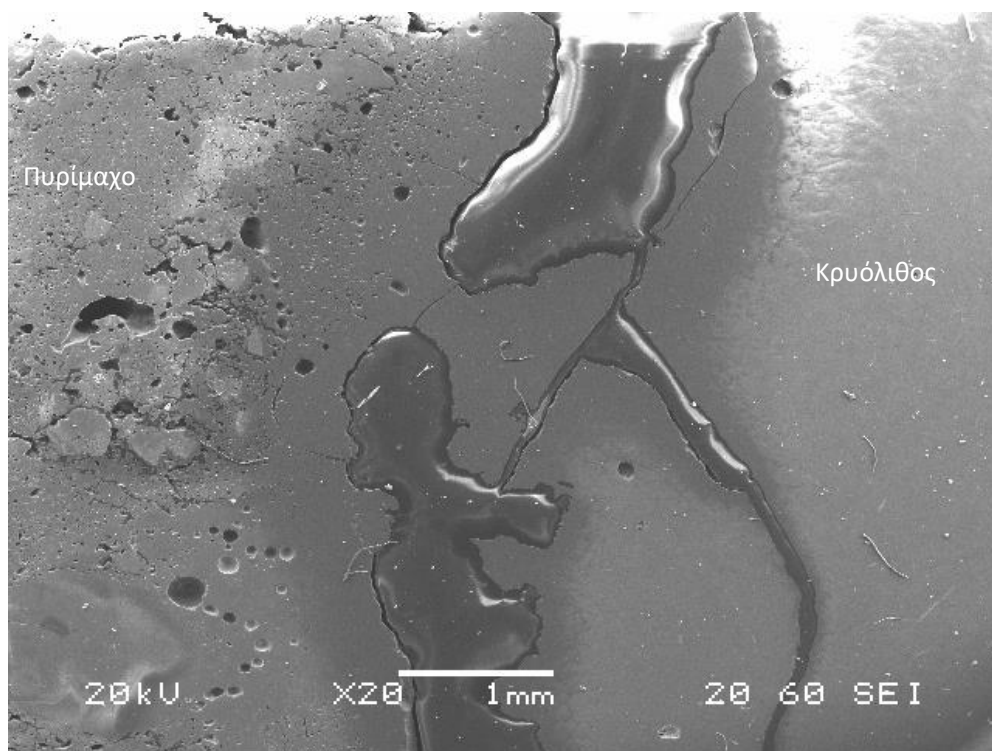
Εξετάζονται συγκριτικά τρεις περιοχές του υλικού που εμφανίζονται στις τομές των δειγμάτων: (α) η περιοχή των πυριμάχων, (β) η ενδιάμεση ζώνη και (γ) η περιοχή του κρυολίθου, που βρίσκονται αριστερά στο κέντρο και δεξιά της εικόνας αντίστοιχα (όταν η ενδιάμεση ζώνη είναι κατακόρυφη) ή κάτω, στη μέση και πάνω αντίστοιχα, όταν η ενδιάμεση ζώνη έχει οριζόντια κατεύθυνση, όπως παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα.



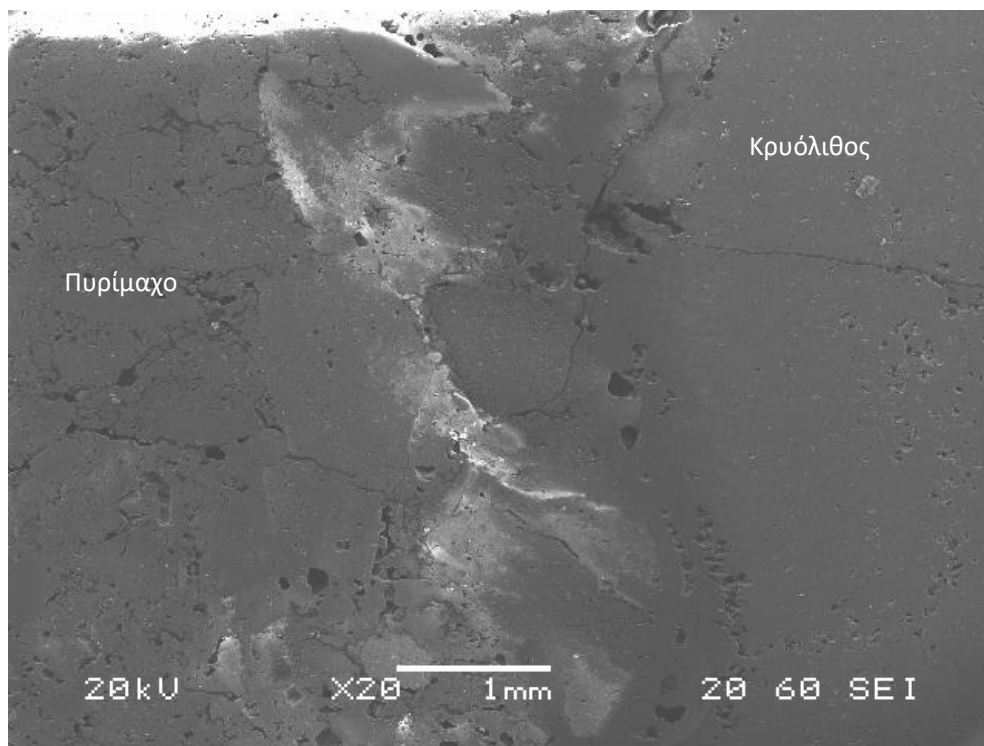
Εικόνα 34. Εικόνα SEM δείγματος 1 (1 ώρα - 1000 °C)



Εικόνα 35. Λήψη SEM δείγματος 2 (3 ώρες- 1000 °C)



Εικόνα 36. Λήψη SEM δείγματος 3 (5 ώρες - 1000 °C)



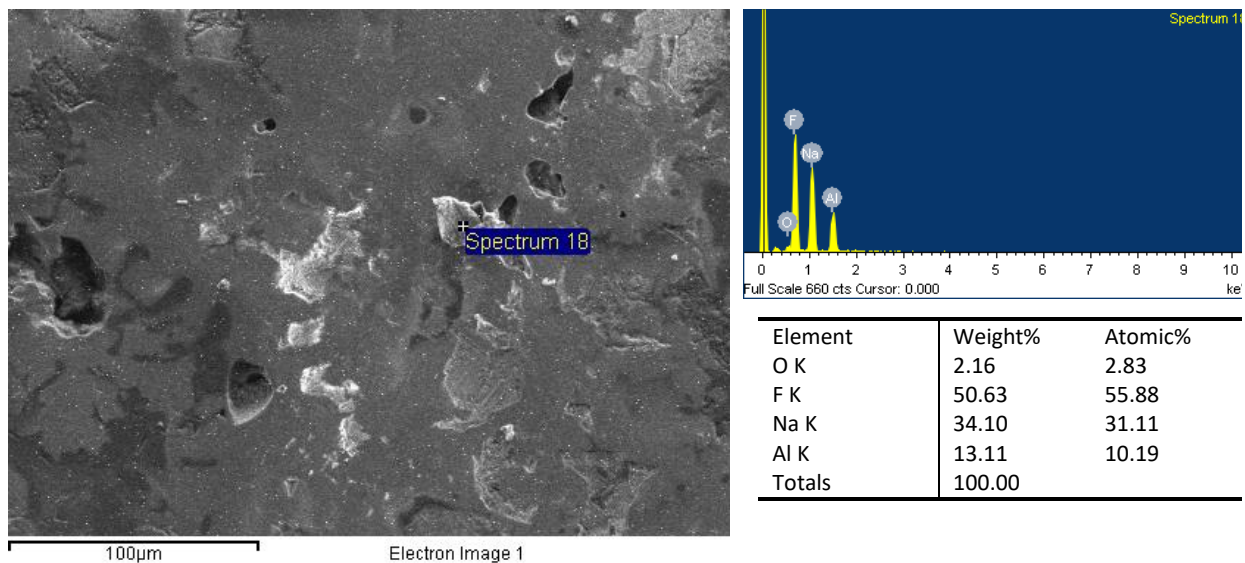
Εικόνα 37. Λήψη SEM δείγματος 4 (10 ώρες- 1000 °C)

7.2.5. Σημειακές αναλύσεις

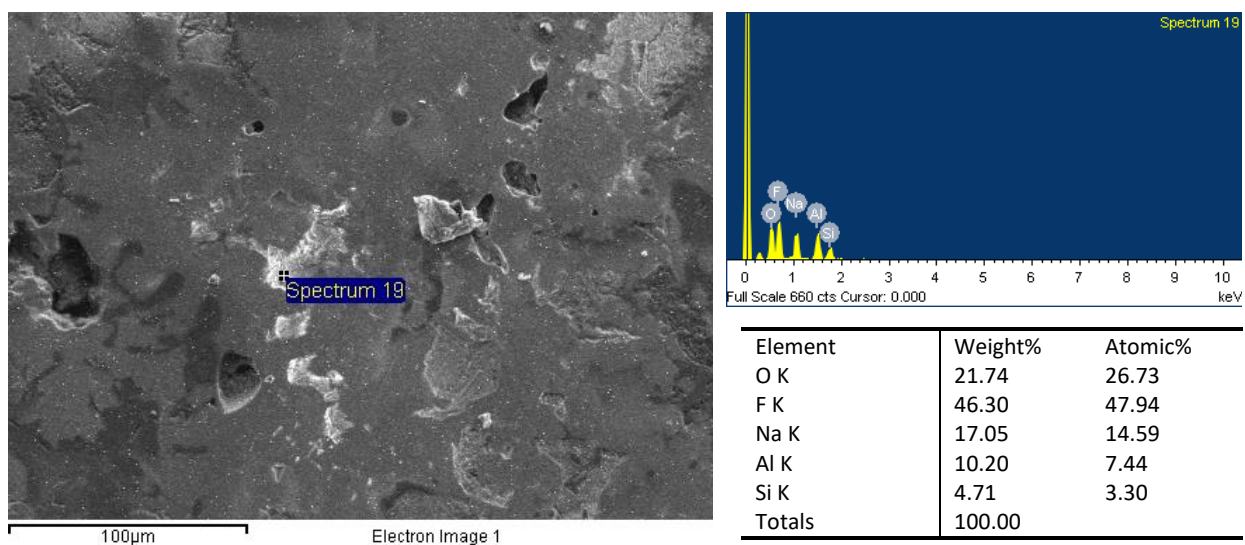
Ακολουθούν οι σημειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα προσβολής πυρίμαχων με κρυόλιθο, σε περιοχές του κρυόλιθου, του πυριμάχου και της ενδιάμεσης ζώνης. Παρακάτω παρουσιάζονται και αναλύονται μερικές από τις σημειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν. Δίδονται οι σημειακές αναλύσεις από τις τρεις περιοχές (κρυολίθου, πυριμάχου και ενδιάμεσης ζώνης) για το δείγμα 1. Τα άλλα τρία (3) δείγματα έχουν όμοια χαρακτηριστικά, με εξαίρεση το δείγμα τέσσερα που δεν είναι εμφανής η ενδιάμεση ζώνη.

7.2.5.1 Κρυόλιθος

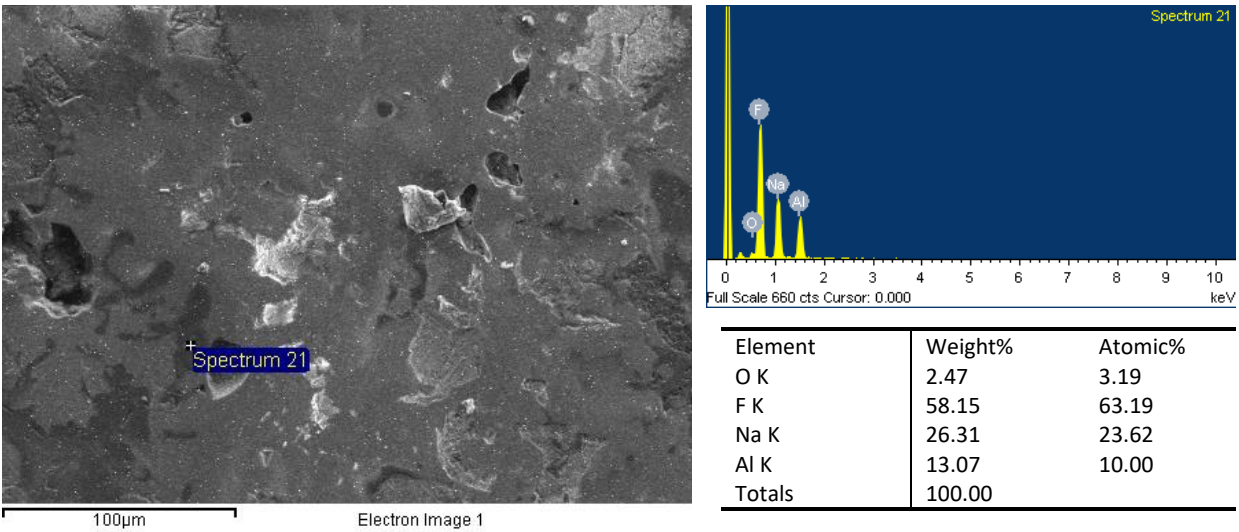
Αρχικά δίνονται οι σημειακές αναλύσεις από την περιοχή του κρυόλιθου στις επόμενες εικόνες. Όπως παρατηρείται από τις εικόνες αυτές, το κρυολιθικό έχει ετερογενώς στερεοποιηθεί, σχηματίζοντας ενώσεις κρυολίθου ή χιολίθου με την ταυτόχρονη παρουσία ενώσεων οξειδίων πυριτίου και αλουμινίου.



Εικόνα 38. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που περιέχει κρυόλιθο (Na_3AlF_6) στη ζώνη κρυολίθου στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)



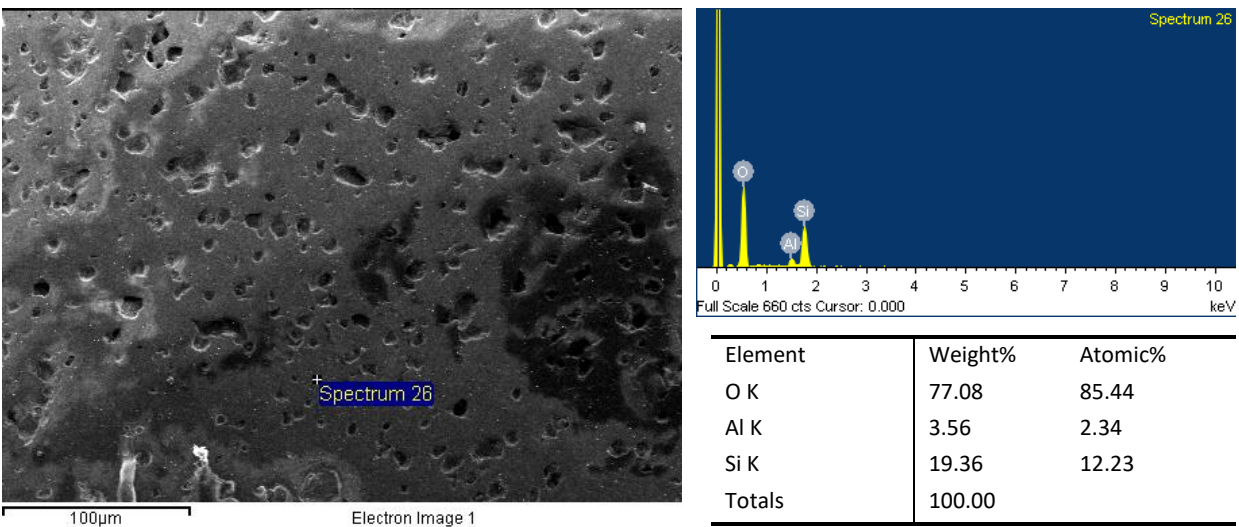
Εικόνα 39. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που περιέχει κρυόλιθο (Na_3AlF_6) ή χιόλιθο ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) και οξείδια του Si και Al στη ζώνη κρυολίθου στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)



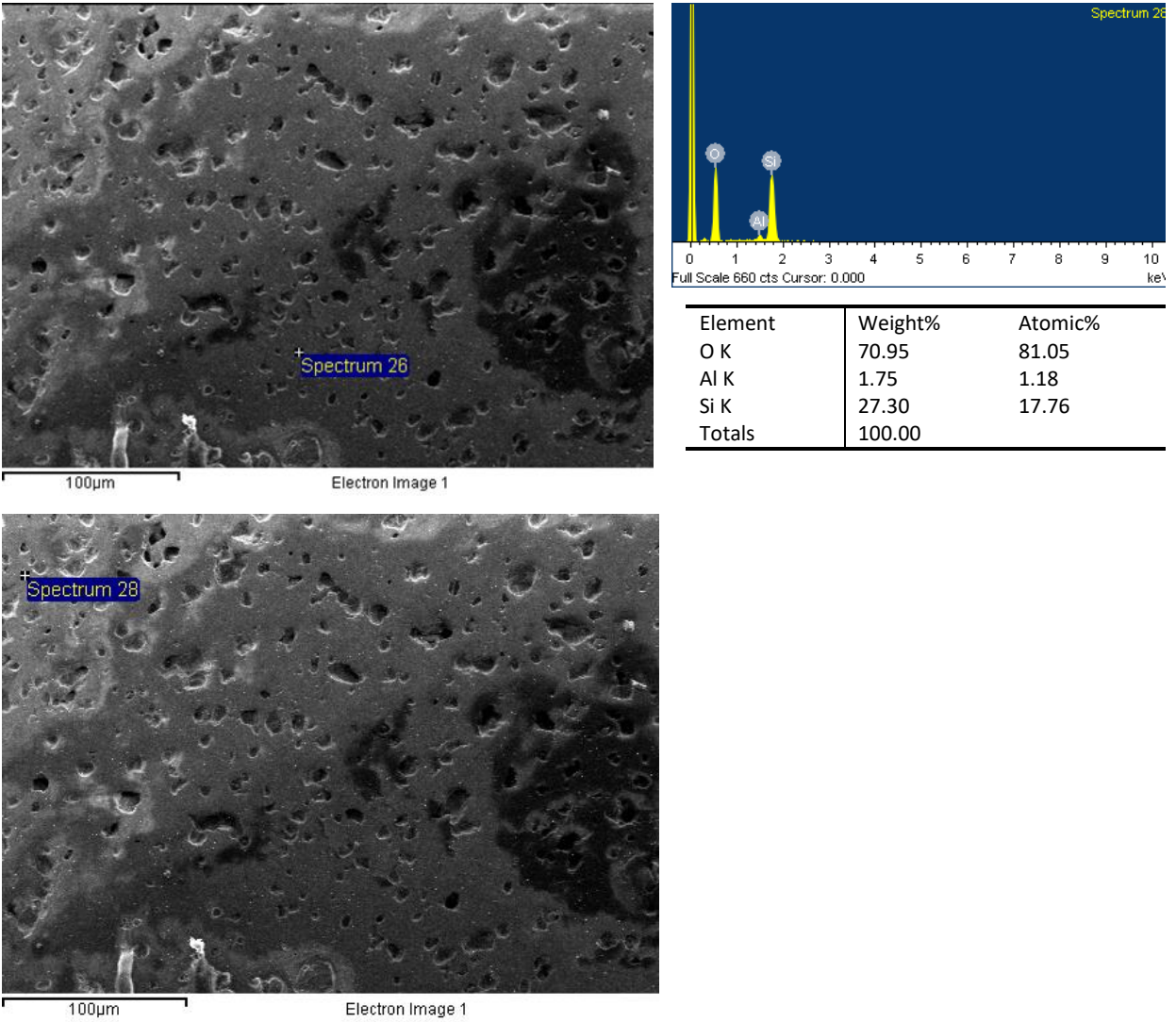
Εικόνα 40. Σημειακή ανάλυση σε σημείο που αντιστοιχεί σε χιόλιθο ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)

7.2.5.2 Πυρίμαχο

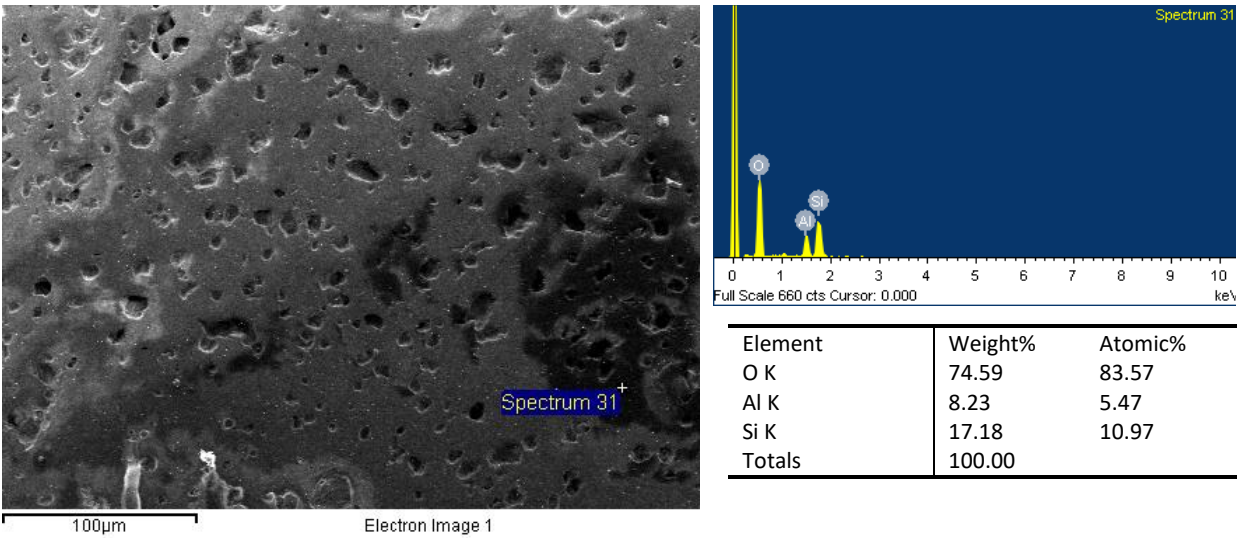
Το πυρίμαχο υλικό μακριά από την ενδιάμεση ζώνη εμφανίζεται να έχει συνεκτική δομή με μικρό σχετικά πορώδες. Οι μικροαναλύσεις που έχουν γίνει έδειξαν ότι συνυπάρχουν κυρίως οξειδία του αλουμινίου και πυριτίου σε αναλογίες που συνήθως διαφοροποιούνται από τη μέση σύσταση του πυριμάχου. Ανάλογα με τη σύσταση τους εμφανίζονται να έχουν σκούρα γκρι, ανοιχτή γκρι ή μαύρη απόχρωση.



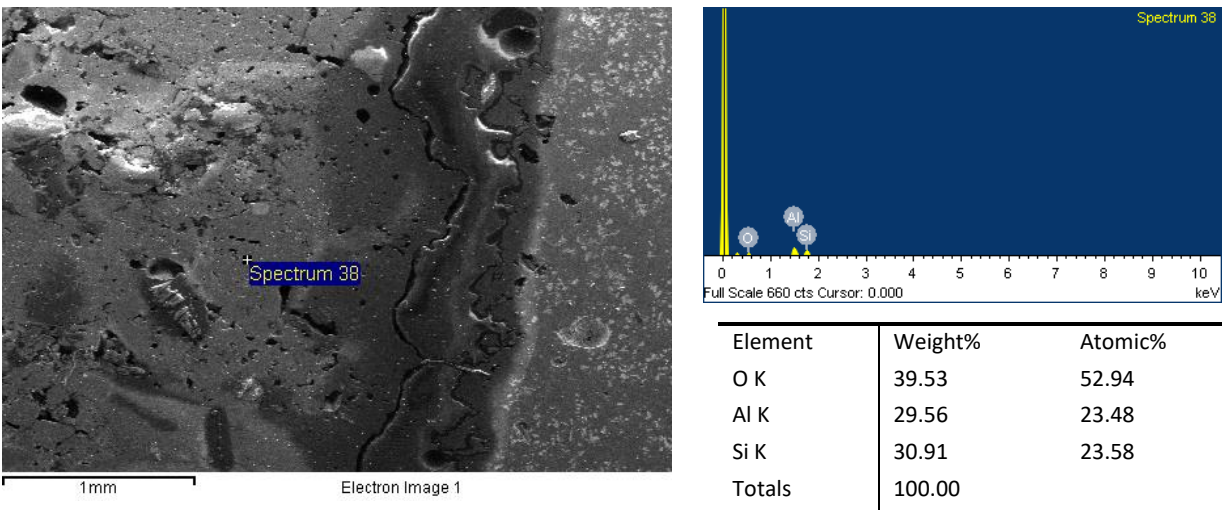
Εικόνα 41. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της σκούρας γκριζας περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδίων πυριτίου αλουμινίου με περίσσεια πυριτίου σε σχέση με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)



Εικόνα 42. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της ελαφρά γκριζας περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδών πυριτίου αλουμινίου με περίσσεια πυριτίου σε σχέση με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)



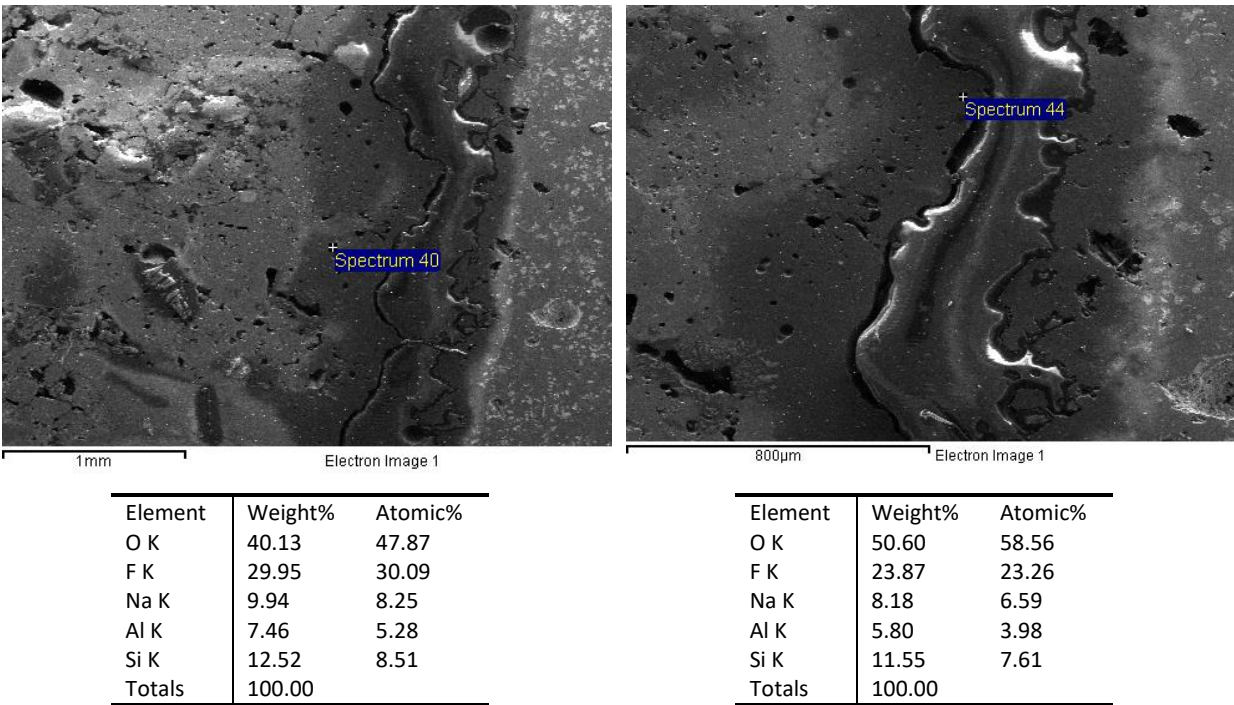
Εικόνα 43. Σημειακή ανάλυση σε σημείο της μαύρης περιοχής που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδών πυριτίου αλουμινίου με αναλογίες όμοιες με την ολική αναλογία στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)



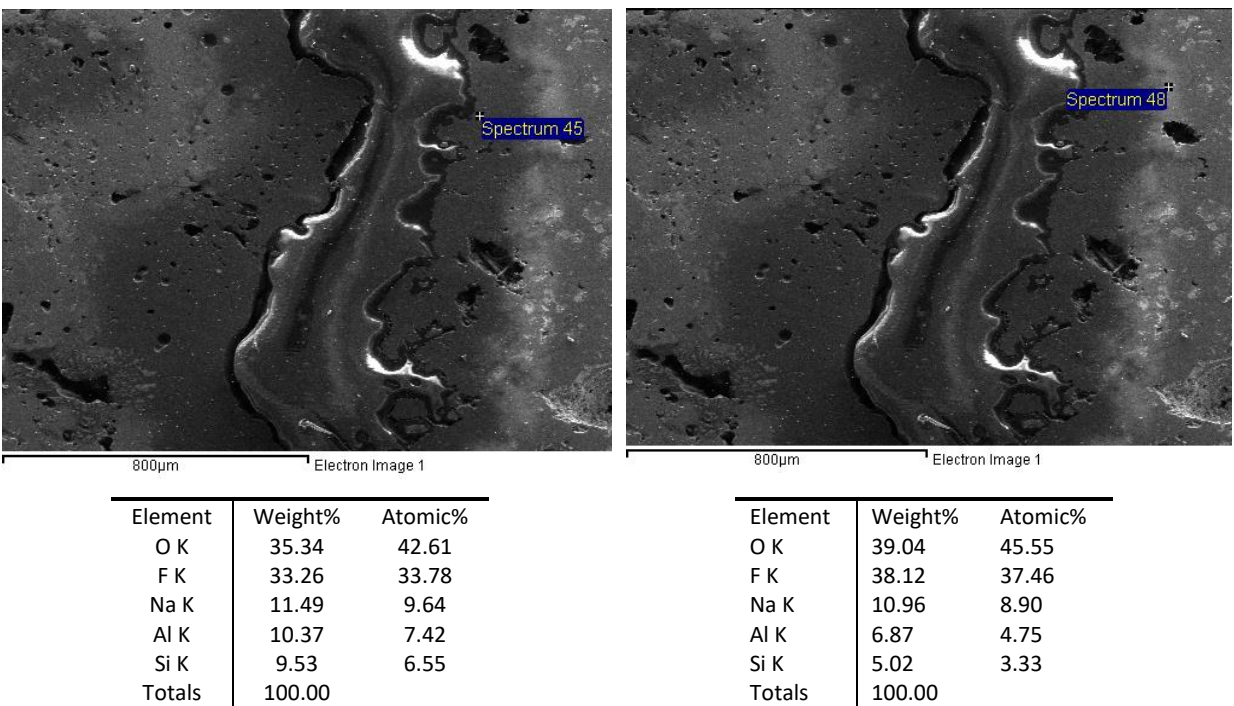
Εικόνα 44. Σημειακή ανάλυση εντός του πυριμάχου σε σημείο κοντά στην ενδιάμεση ζώνη που αντιστοιχεί σε μικτή ένωση οξειδών πυριτίου αλουμινίου με περιεκτικότητα αλουμινίου ανώτερη της ολικής αναλογίας στο πυρότουβλο στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)

7.2.5.3 Ενδιάμεση ζώνη

Όπως προκύπτει από τις επόμενες εικόνες, παρατηρείται διείσδυση του Na και F που εμπεριέχονται στον κρύολιθο, στο πυρίμαχο υλικό, δημιουργώντας την ενδιάμεση ζώνη.



Εικόνα 45. Σημειακές αναλύσεις εντός του πυριμάχου στην ενδιάμεση ζώνη όπου εμφανίζονται στοιχεία από το κρυολιθικό λουτρό στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)

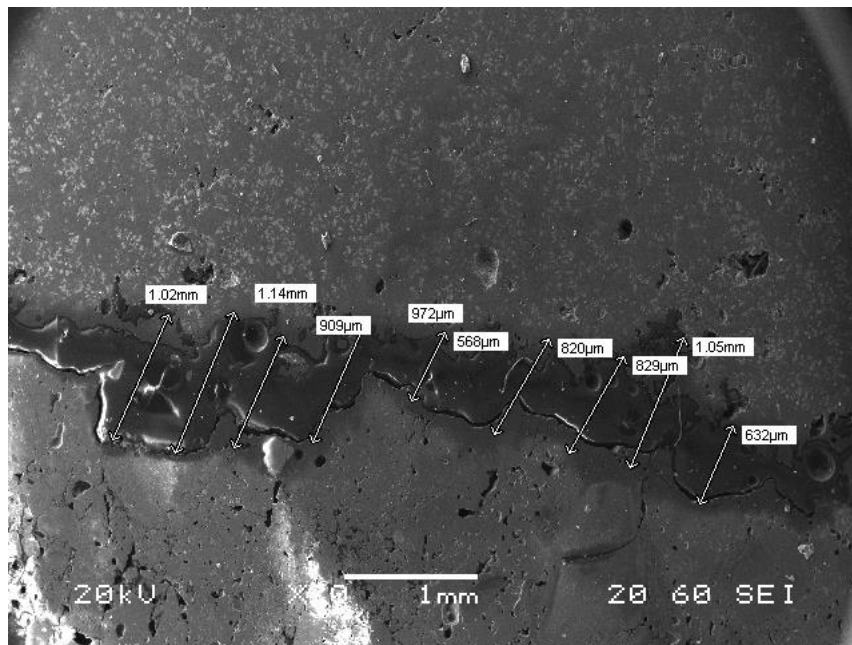


Εικόνα 46. Σημειακές αναλύσεις στην ενδιάμεση ζώνη εντός του κρυολιθικού λουτρού όπου εμφανίζονται στοιχεία από το κρυολιθικό λουτρό στο δείγμα 1 (1 ώρα – 1000 °C)

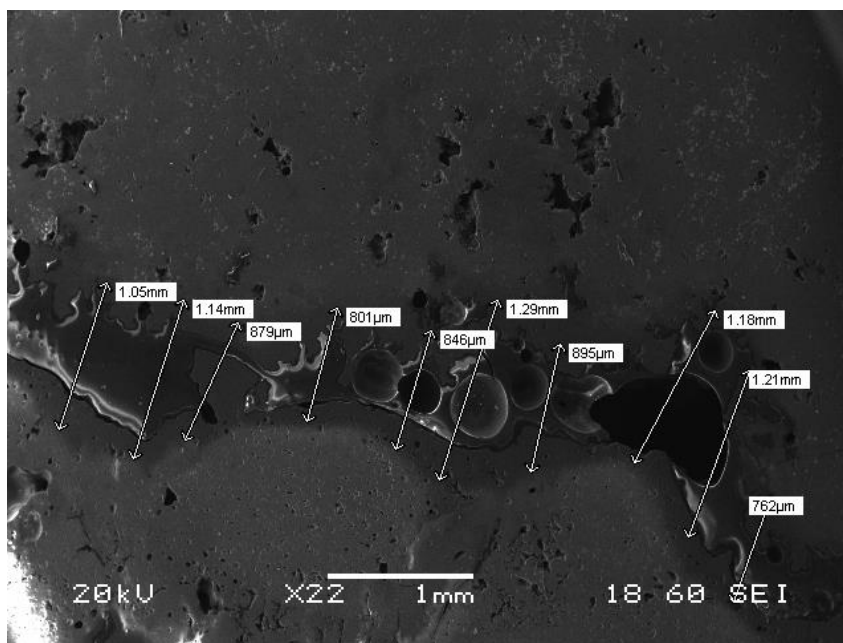
Όπως φαίνεται από τις ως άνω εικόνες, η ενδιάμεση ζώνη χαρακτηρίζεται αφενός από υψηλές τιμές περιεκτικότητας φθορίου και νατρίου στην περιοχή των πυριμάχων, ενώ στην περιοχή του κρυολίθου, εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση Si που μειώνεται με την απομάκρυνση από τη ζώνη μετάβασης.

7.2.6. Πλάτος ενδιάμεσης ζώνης

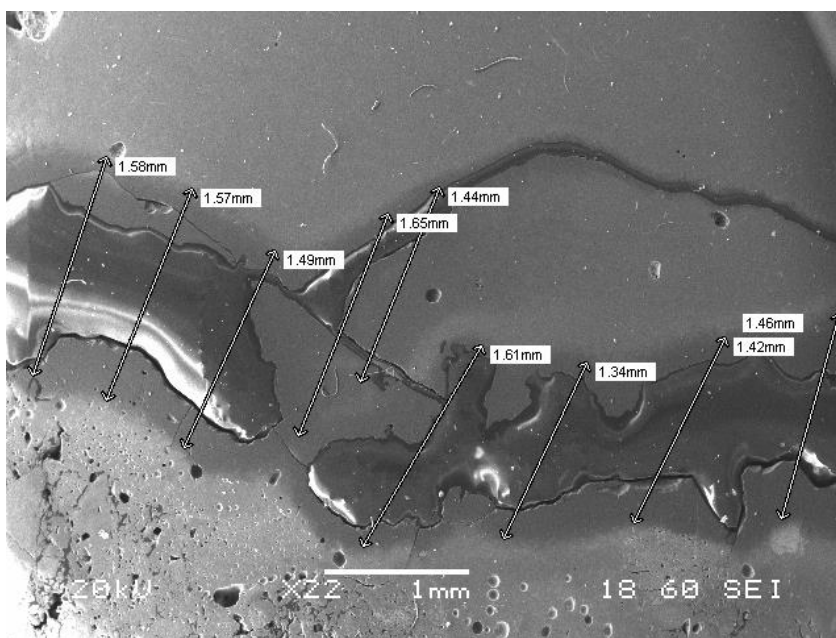
Στις επόμενες εικόνες εμφανίζεται η μέτρηση του πάχους της ενδιάμεσης ζώνης των τριών δειγμάτων που παρήχθησαν σε χρόνους προσβολής 1, 3 και 5 h, όπως αυτή προσδιορίστηκε από τις εικόνες SEM



Εικόνα 47 Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 1 (1 ώρα – 1000 °C)

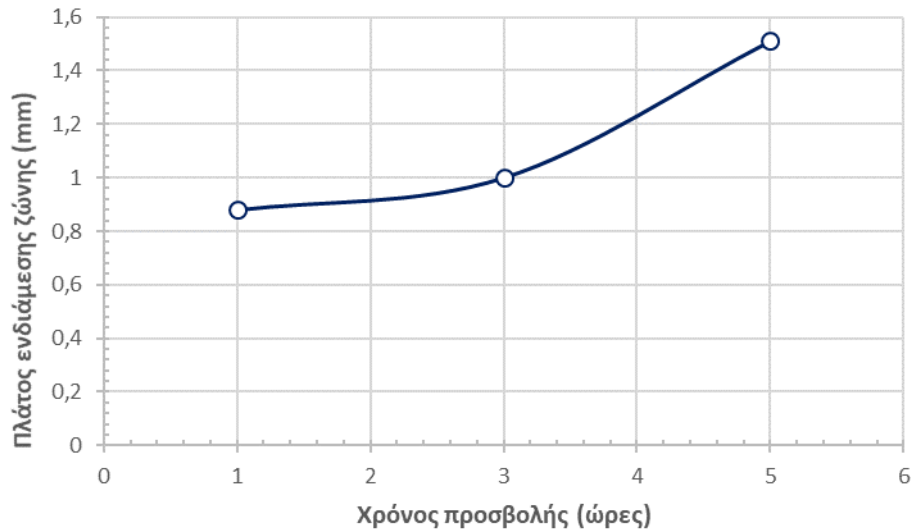


Εικόνα 48. Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 2 (3 ώρες – 1000 °C)



Εικόνα 49 Τομή Πυριμάχου-κρυόλιθου δείγματος 3 (5 ώρες – 1000 °C)

Όπως είναι εμφανές, στα δείγματα με περισσότερη διάρκεια προσβολής, η ενδιάμεση ζώνη είναι μεγαλύτερη. Εξάιρεση σε αυτό αποτελεί το δοκίμιο πυριμάχου-κρυολίθου μετά από προσβολή 10 ωρών, όπου δεν αναγνωρίστηκε ενδιάμεση ζώνη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην κατάρρευση της και ενσωμάτωση στην μάζα του κρυολιθικού λουτρού.



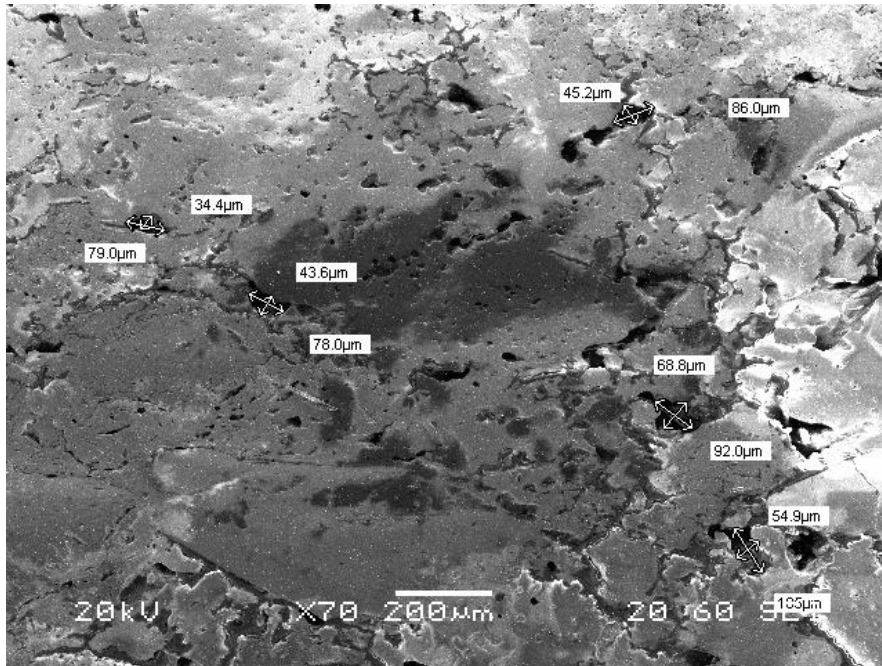
Διάγραμμα 7.7. Βάθος διείσδυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (1000 °C) και του χρόνου προσβολής

Από τις παραπάνω εικόνες, υπολογίσθηκε το βάθος διείσδυσης του κρυόλιθου στο πυρίμαχο. Προσδιορίστηκαν οι μέσοι όροι και παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα χρόνου προσβολής προς βάθος διείσδυσης.

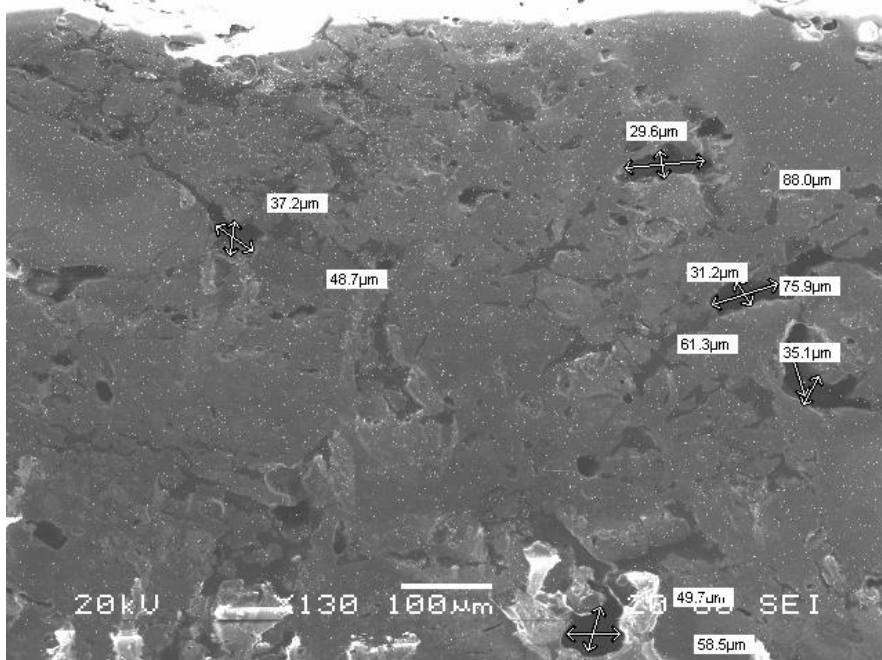
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πως ο βαθμός διείσδυσης αυξάνει όσο αυξάνει ο χρόνος προσβολής, όπως και ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, η αύξηση του βάθους διείσδυσης από 1 σε 3 ώρες δεν είναι σημαντική σε αντίθεση με την αύξηση του βάθους από 3 σε 5 ώρες.

7.2.7. Πορώδες

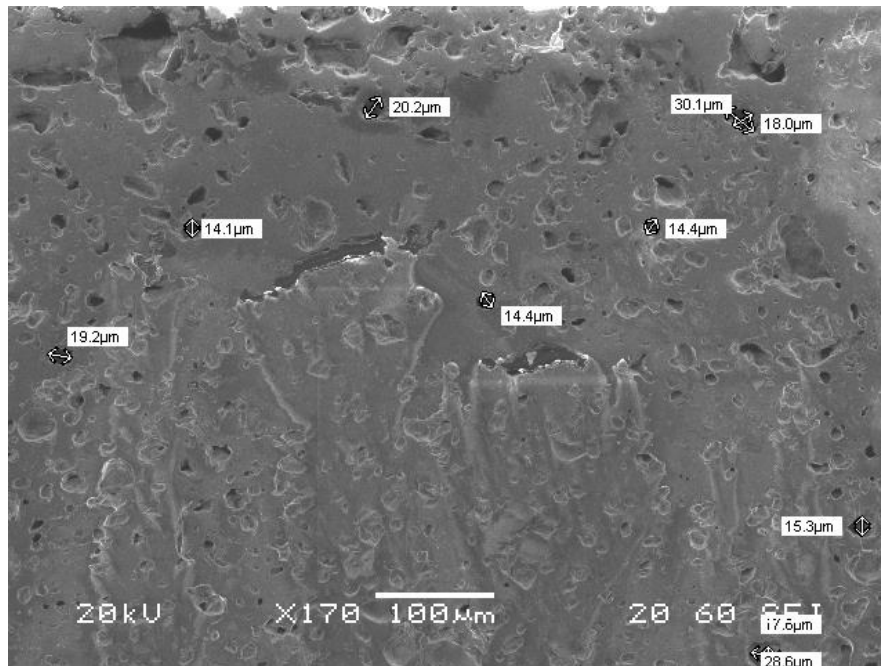
Προκειμένου να γίνει μια εκτίμηση του πορώδους των πυριμάχων προσδιορίστηκαν γραφικά οι διαστάσεις των πόρων μέσω των ψηφιακών εικόνων του SEM.



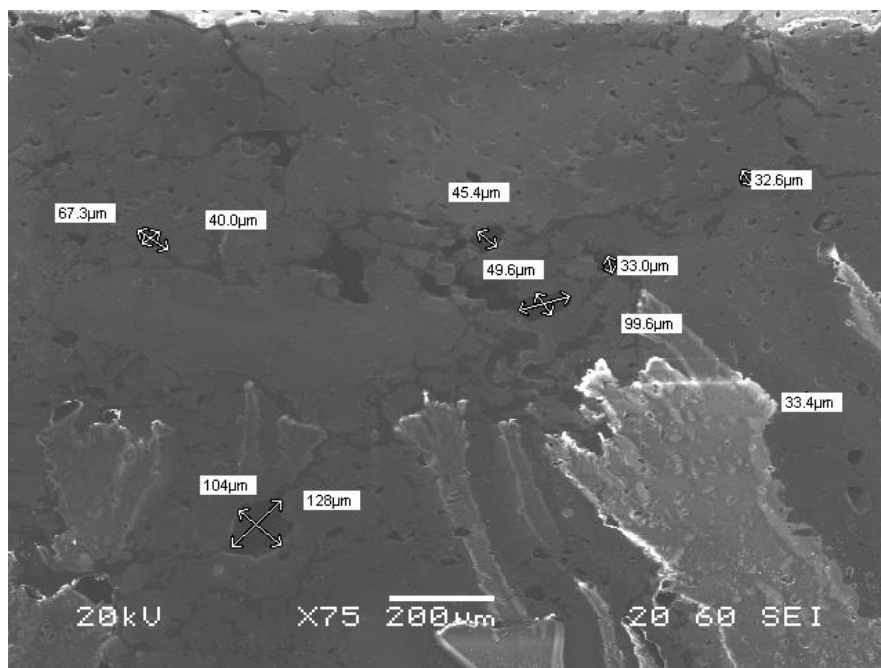
Εικόνα 50 Πορώδες Δείγματος 1



Εικόνα 51 Πορώδες Δείγματος 2



Εικόνα 52 Πορώδες Δείγματος 3



Εικόνα 53 Πορώδες Δείγματος 4

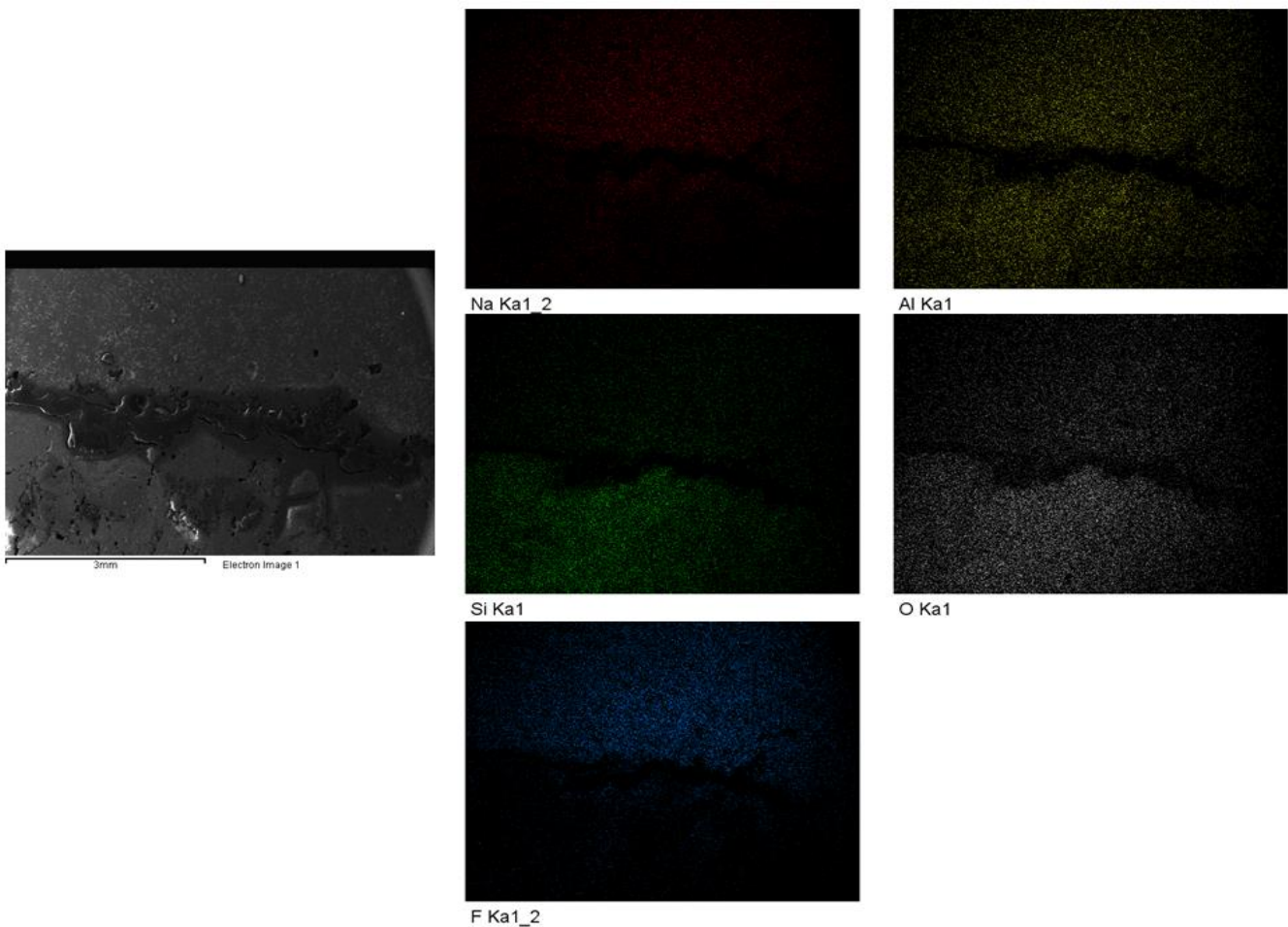
Προσδιορίστηκε ότι το δείγμα 1 είχε διάμετρο πόρων από 34-92 μm, το δείγμα 2 από 29-88μm, το δείγμα 3 από 14-30 μm, και το δείγμα 4 από 33 έως 128 μm.

7.2.8. Χαρτογράφηση-Mapping

Η χαρτογράφηση πραγματοποιείται με σκοπό την αποτύπωση της χωρικής κατανομής των βασικών στοιχείων σε όλες τις ζώνες. Η διαδικασία έγινε σε όλα τα δοκίμια που αφορούν την προσβολή του υλικού στους 1000 °C για 1, 3, 5 και 10 ώρες. Τα χημικά στοιχεία που εξετάστηκαν είναι το νάτριο, το αλουμίνιο, το πυρίτιο, το οξυγόνο και το φθόριο.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι περιοχές που έγινε η σάρωση, σε κάθε δοκίμιο. Παρατηρείται η περιοχή του πυριμάχου, η ενδιάμεση ζώνη όπως επίσης και η περιοχή του κρυολίθου. Υπάρχει διείσδυση πυριτίου στον κρυόλιθο, όπως επίσης και διείσδυση νατρίου και φθορίου στο πυρίμαχο και εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης. Το αλουμίνιο κατανέμεται ομοιόμορφα, όπως φαίνεται στις επόμενες εικόνες. Τέλος το κρυολιθικό λουτρό κατά τη θέρμανση βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση, με αποτέλεσμα να διεισδύει μέσω των πόρων του πυριμάχου.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα κατανομής των χημικών στοιχείων στο 1^ο δείγμα.

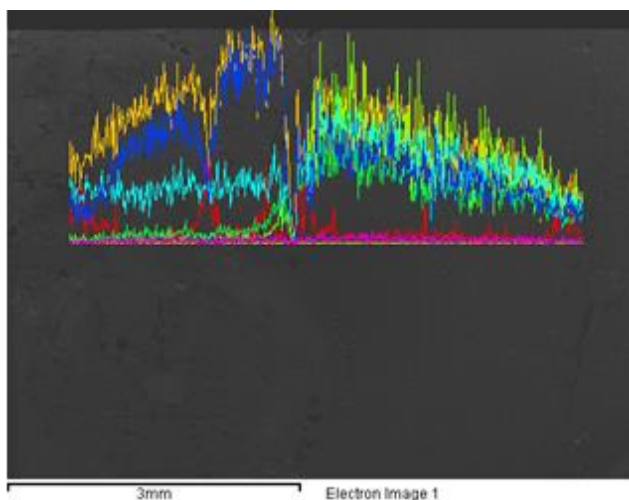


Εικόνα 54 Mapping δείγματος 1 (1 ώρα – 1000 °C)

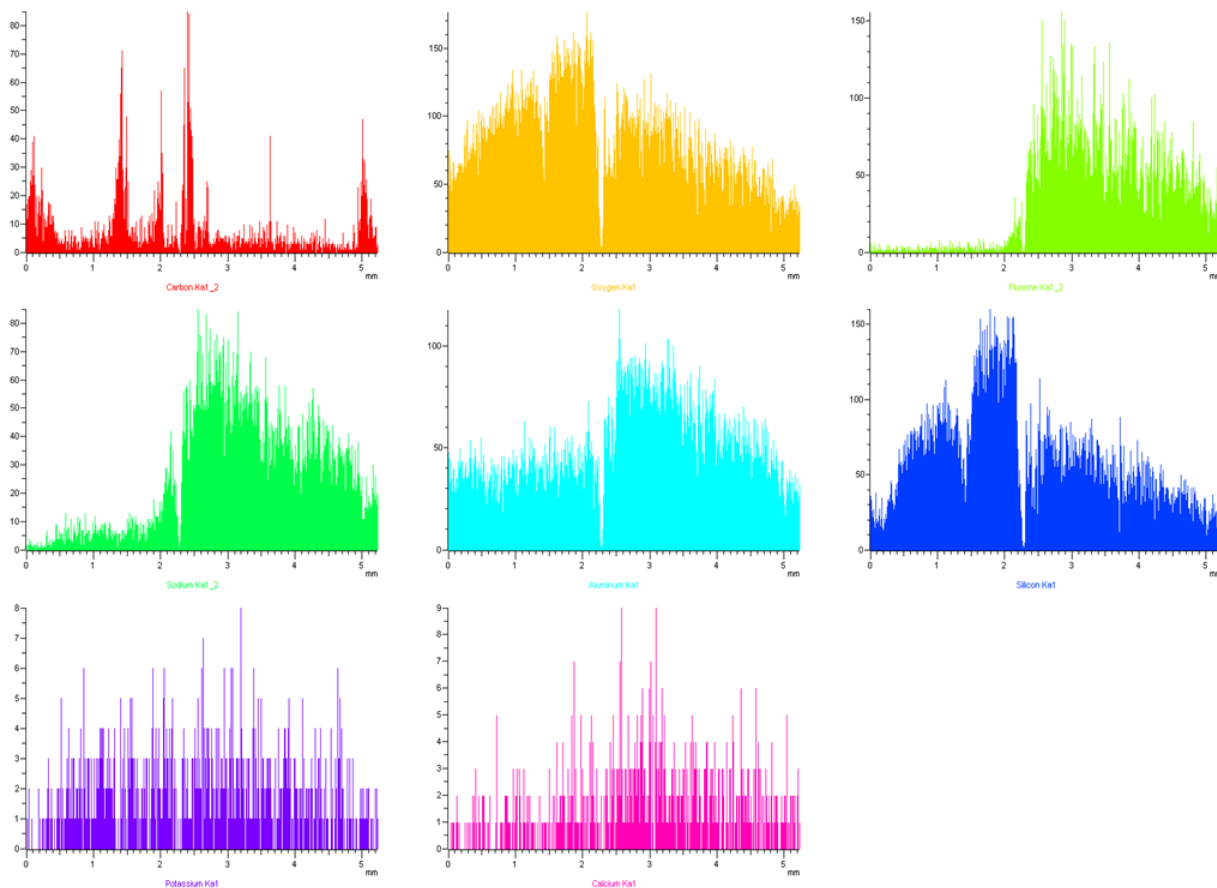
Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες, η διείσδυση του νατρίου στο πυρίμαχο είναι εμφανής, όπως επίσης και η διείσδυση του πυριτίου στον κρυόλιθο. Επιπλέον, εμφανής είναι η ζώνη διείσδυσης στο δείγμα. Όμοια γραφήματα έχουν προκύψει και για τα άλλα τρία δείγματα.

7.2.8.1 Γραμμικό Mapping

Στο 4^ο δείγμα έγινε στοιχειομετρική ανάλυση κατά μήκος μίας γραμμής, σχεδόν κάθετης με την επιφάνεια πυριμάχου-κρυολίθου. Παρακάτω παρουσιάζονται η περιοχή που έγινε η χαρτογράφηση και τα αποτελέσματα.



Εικόνα 55 Τομή πυριμάχου-κρυολίθου δείγματος 4 (10 ώρες – 1000 °C)



Κόκκινο: Άνθρακας Πορτοκαλί: Οξυγόνο Ανοιχτό πράσινο: Φθόριο Πράσινο: Νάτριο
 Γαλάζιο: Αλουμίνιο Μπλε: Πυρίτιο Μωβ: Κάλιο Ροζ: Ασβέστιο

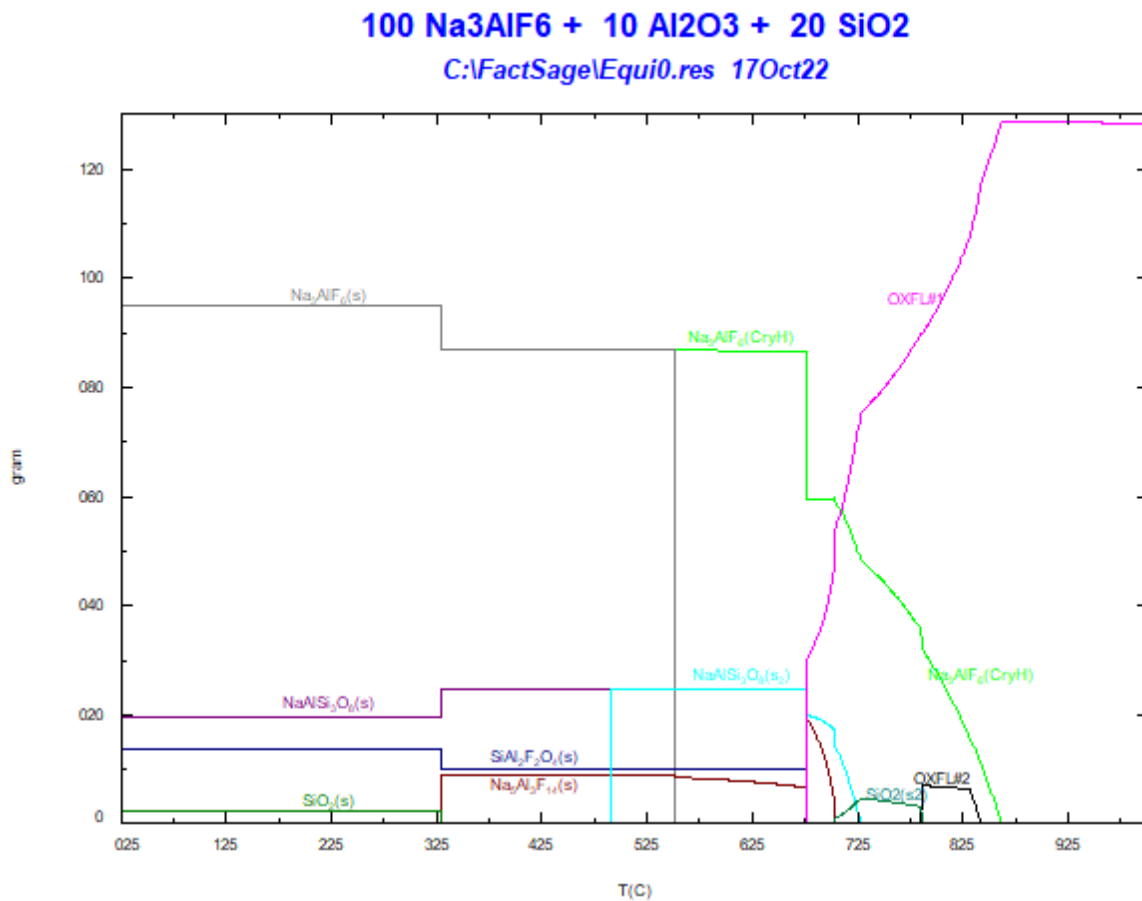
Εικόνα 56 Γραμμικό Mapping δείγματος 4 (10 ώρες – 1000 °C)

Οι παρατηρήσεις που υπήρξαν είναι οι εξής:

- Είναι διακριτή η ζώνη μετάβασης, όπου κινούμενοι από το πυρίμαχο προς το κρυολιθικό λουτρό, γίνεται ταυτόχρονα η αύξηση της συγκέντρωσης του φθορίου και νατρίου προοδευτικά μέσα στο πυρίμαχο, που αυξάνονται δραματικά όταν γίνεται η μετάβαση στην περιοχή του κρυολιθικού λουτρού.
- Υπάρχει μείωση της παρουσίας του πυριτίου από υψηλά επίπεδα σε χαμηλά κατά τη μετάβαση από πυρίμαχο στον κρυόλιθο.
- Η περιεκτικότητα σε αλουμίνιο εμφανίζεται σταθερή στη ζώνη των πυριμάχων και στη ζώνη του κρυολιθικού λουτρού, ωστόσο, είναι αυξημένη στη δεύτερη περίπτωση

7.2.9. Προσομοίωση συστήματος με το θερμοδυναμικό πακέτο FACTSage.

Σε τριμερές σύστημα που αποτελείται από τις ενώσεις Na_3AlF_6 (100 g), Al_2O_3 (10 g) και SiO_2 (20 g), υπολογίσθηκαν οι μεταβολές φάσεων που λαμβάναν χώρα από τους 25 °C – 1000 °C. Η αναλογία μάζας αλουμίνας με διοξείδιο του πυριτίου λήφθηκε ίση με 1/2 ίση με την αναλογία τους στο αρχικό πυρίμαχο υλικό. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι φάσεις που δημιουργούνται σε κάθε θερμοκρασία.



Διάγραμμα 7.8 Διάγραμμα φάσεων Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - SiO_2

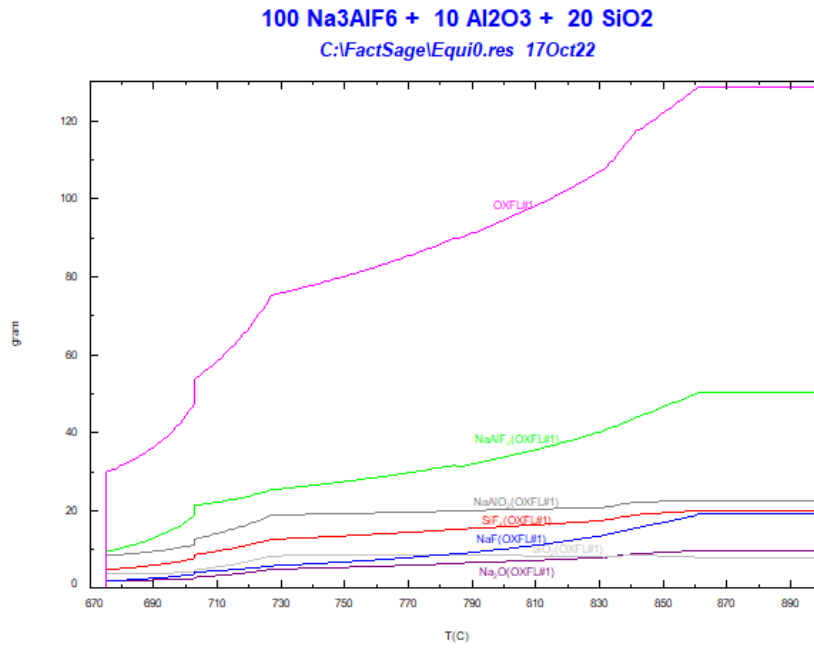
Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από το ως άνω διάγραμμα είναι:

- Στους 25 °C έχουν ήδη αρχίσει να σχηματίζονται αλβίτης. Οι ποσότητες μονοκλινούς κρυολίθου και διοξειδίου του πυριτίου είναι 94,85 και 2,32 γραμμάρια αντίστοιχα.
- Στους 327,63 °C η ποσότητα του αλβίτη είναι 24,35, δηλαδή έχει αυξηθεί, όπως και του φλουροτοπαζίου. Επίσης η ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου έχει καταναλωθεί και έχει

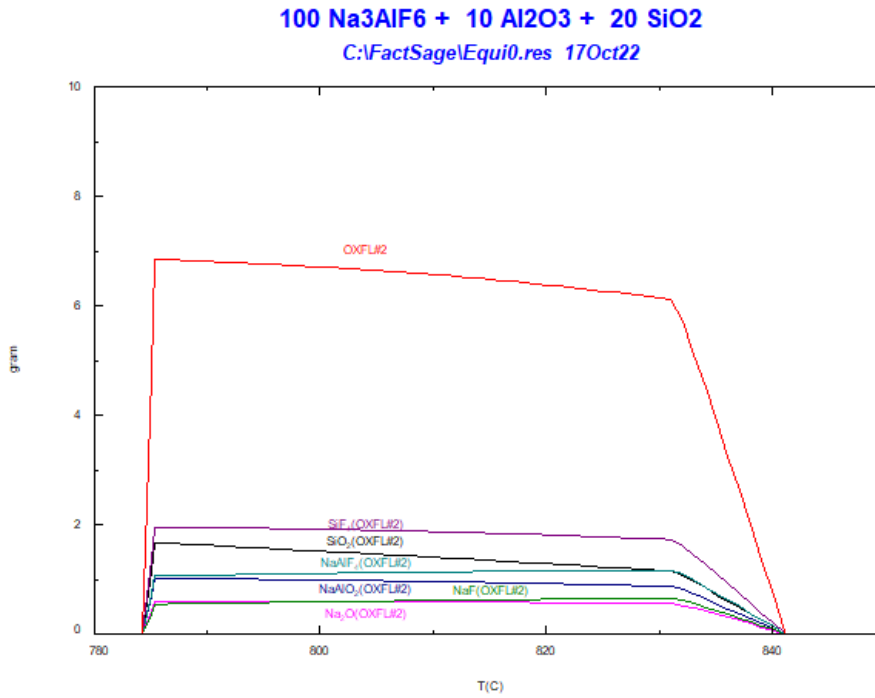
δημιουργηθεί χιόλιθος ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) στα 9,92 γραμμάρια. Η ποσότητα του κρυολίθου είναι 86,74 γραμμάρια, που παρατηρείται μείωση.

- Στους 489,81 °C, υπάρχει ελάχιστη αύξηση του χιολίθου.
- Στους 550,31 °C η φάση του κρυολίθου και η ποσότητα του σταδιακά αυξάνει και μειώνεται η ποσότητα του χιολίθου.
- Στους 674,84 °C ο αλβίτης αυξάνεται στα 19,90 γραμμάρια και ο χιόλιθος στα 19,50 γραμμάρια. Παρατηρείται αλλαγή φάσης και σχηματίζονται 29,47 γραμμάρια υγρής οξυφθοριούχου φάσης (LiqOxyfluoride1) και ο κρυόλιθος έχει μειωθεί στα 61,12 γραμμάρια.
- Στους 700 °C έχει αυξηθεί η ποσότητα κρυολίθου και της υγρής οξυφθοριούχου φάσης (LiqOxyfluoride1) και έχει μειωθεί η ποσότητα του αλβίτη και του χιολίθου.
- Στους 702,79 °C παρατηρείται μικρή ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου και δεν υπάρχει χιόλιθος. Επίσης η ποσότητα της υγρής οξυφθοριούχου φάσης (LiqOxyfluoride1) είναι στα 53,52 γραμμάρια.
- Στους 727,04 °C υπάρχει μόνο μικρή ποσότητα SiO_2 , 50,35 γραμμάρια κρυολίθου και 75,1 γραμμάρια της υγρής οξυφθοριούχου φάσης (LiqOxyfluoride1).
- Στους 784,21 °C η ποσότητα των LiqOxyfluoride1 έχει αυξηθεί κατά πολύ στα 89,561 με ταυτόχρονη παρουσία μικρής ποσότητας LiqOxyfluoride2 6,8497 γραμμάρια.
- Στους 831,40 °C η ποσότητα του κρυολίθου μειώνεται και αυξάνει η ποσότητα των LiqOxyfluoride1. Ουσιαστικά στη θερμοκρασία αυτή επέρχεται πλήρης τήξη των στερεών που έχουν σχηματιστεί.
- Στους 841,09 °C η ποσότητα του LiqOxyfluoride1 αυξάνει, και η ποσότητα του κρυολίθου είναι στα 11,666 γραμμάρια. Επιπλέον η ποσότητα του LiqOxyfluoride2 μειώνει σταδιακά μέχρι να μηδενιστεί.
- Στους 1000 °C υπάρχουν 128.20 γραμμάρια LiqOxyfluoride, με τη συγκεκριμένη αλλαγή φάσης να έχει πραγματοποιηθεί στους 860,96 °C

Η σύνθεση των δύο υγρών οξυφθοριούχων φάσεων LiqOxyfluoride1 και LiqOxyfluoride2 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία δίδεται στα επόμενα διαγράμματα



Διάγραμμα 7.9 Διάγραμμα OxyFluoride 1



Διάγραμμα 7.10 Διάγραμμα Oxyfluoride 2

8. Συμπεράσματα

Με βάση τα ανωτέρω τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στα εξής:

- Το κρυσταλλικό λουτρό προσβάλλει τα αργιλοπυριτικά πυρότουβλα. Ο βαθμός προσβολής εξαρτάται σημαντικά από το χρόνο.
- Κατά την προσβολή υπάρχει μια ζώνη διείσδυσης του κρυσταλλικού πυριμάχου υλικού. Η ζώνη αυτή χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα νατρίου και φθορίου που προέρχονται από το κρυσταλλικό λουτρό. Το πάχος της ζώνης αυτής εξαρτάται επίσης από το χρόνο επαφής. Όμως, στην περίπτωση μεγάλου χρόνου επαφής (10 ώρες) παρατηρήθηκε ότι η απουσία της ενδιάμεσης ζώνης, που αποδίδεται στην κατάρρευση των πυριμάχων της ζώνης και ενσωμάτωση τους στο κρυσταλλικό λουτρό.
- Τα προϊόντα προσβολής και κατάρρευσης των πυριμάχων καταλήγουν στο κρυσταλλικό λουτρό με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του σε οξείδια του πυριτίου και αλουμινίου.
- Τα πυριμάχα έχουν μια πυκνή δομή με μικρό μέγεθος πόρων. Η διάμετρος των πόρων των πυριμάχων μετρήθηκε στην περιοχή των 14 έως 128 μm, με μικρές διαφοροποιήσεις στα τέσσερα διαφορετικά δείγματα που εξετάστηκαν.
- Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι με αυξημένη σχετική περισσεια του κρυσταλλικού λουτρού, στη συγκεκριμένη περίπτωση που εξετάστηκε σε αναλογία βαρών κρυσταλλικού λουτρού και πυριμάχου 100:30 μπορεί να επέλθει πλήρης τήξη των στερεών που έχουν σχηματιστεί στους 831°C

9. Βιβλιογραφία

- i. Alfred S. Halland, Cryolite and its industrial applications, December 1st, 1910
- ii. Andrey Yurkov, Refractories for aluminium, Electrolysis and the Cast House, Moscow, Russia
- iii. R.E. Moore, Refractories, Structure and Properties of, University of Missouri-Rolla , USA, Available online [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526014522?via%3Dihub>]
- iv. Denis A. Brosnan, Corrosion of Refractories, Clemson University, South Carolina, USA
- v. Ιωάννα Δ. Κατσάβου, Επίδραση των συνθηκών παραγωγής στις τελικές ιδιότητες πυρίμαχων υλικών, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2012
- vi. Government of India, Ministry of Mines , Indian Minerals Yearbook 2015 (Part III : Mineral Review), 54th Edition, December 2016
- vii. Ivituut Project, Available Online, [<https://eclipseuranium.com.au/projects/ivituut-project/>]
- viii. Cryolite mineral Data, Available Online [<http://www.webmineral.com/data/Cryolite.shtml#.YjOnEXpBxPY>]
- ix. Cryolite R050287, Available Online [<https://rruff.info/cryolite/display=default/R050287>]
- x. POLARPEDIA, Κρυόλιθος, Available online [<https://polarpedia.eu/el/%CE%BA%CF%81%CF%85%CF%8C%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%BF%CF%82/>]
- xi. Cryolite, Available Online [<https://www.mindat.org/min-1161.html>]
- xii. National Historic Chemical Landmark, Production of Aluminum: The Hall-Héroult Process, Oberlin College, Ohio, September 1997
- xiii. Hall-Héroult Process, [https://en.wikipedia.org/wiki/Hall%E2%80%93H%C3%A9roult_process#History]
- xiv. Shiva Prasad, Studies on the Hall- Héroult aluminum electrowinning process, June 2000, Brazil
- xv. How Products are made, Aluminum, [<http://www.madehow.com/Volume-5/Aluminum.html#:~:text=Aluminum%20is%20manufactured%20in%20two,oxide%20to%20r>]

- xvi. Mike Barber and Alton T. Tabereaux, The Evolution of Soderberg Aluminum Cell Technology in North and South America, January 2014
- xvii. Arne Petter Ratvik, Roozbeh Mollaabbasi and Houshang Alamdari, Aluminum production process: from Hall- Héroult to modern smelters
- xviii. Aluminium, Online [<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CE%B3%CE%AF%CE%BB%CE%B9%CE%BF>]
- xix. Αλουμίνιο, online [<http://www.aluminium.org.gr/%CE%B1%CE%BB%CE%BF%CF%85%CE%BC%CE%AF%CE%BD%CE%B9%CE%BF-i-129.html?sess=sdloasjcpct3b8k84oepahm807>]
- xx. Μουζούλας Κωνσταντίνος, Μηχανικές Κατεργασίες Κράματος Αλουμινίου 7075, Αθήνα 2012
- xxi. V. , V. G.V.Galevsky, «Current state of the world and domestic aluminium production and consumption,» 2018.
- xxii. Αλουμίνιο της Ελλάδας, online [<https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/alouminion-tis-ellados>], [<https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/alouminion-tis-ellados/alouminio-ena-eksupno-yliko/>], [<https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/aspra-spitia/>], [<https://www.mytilineos.gr/el/i-etaireia-mas/istoria/>]
- xxiii. Helge Kragh, « From curiosity to industry: The early history of cryolite soda manufacture», 18 Sep 2006.
- xxiv. Christian Schoning, Tor Grande and Ole-Jacob Silijan, «Cathode Refractory materials for aluminium reduction cells, 1999
- xxv. Christian Schoning, Tor Grande and Ole-Jacob Silijan, State-of-the-art Alumino-Silicate refractories for Al electrolysis cells, May 2002