



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

**Παραγωγή διαλύματος αργλικού νατρίου (sodium aluminate) με
τη μέθοδο Deville-Pechiney από γκρι τέφρες παραγωγής
δευτερόχυτου αλουμινίου**

Διπλωματική Εργασία

Λέλα Αργύρη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα

Μάρτιος 2023



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

**Παραγωγή διαλύματος αργλικού νατρίου (sodium aluminate) με
τη μέθοδο Deville-Pechiney από γκρι τέφρες παραγωγής
δευτερόχυτου αλουμινίου**

Διπλωματική Εργασία

Λέλα Αργύρη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

A. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

N. Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

A. Κούρτης, ΕΔΙΠ ΕΜΠ

Αθήνα

Μάρτιος, 2023

Copyright©, Λέλα Αργύρη, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	6
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	8
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	10
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	11
ABSTRACT.....	13
1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ.....	15
1.1 Γενικά για το Αλουμίνιο	15
1.2 Μεταλλεύματα και εξαγωγή του Αλουμινίου	15
1.3 Μέθοδος Bayer: Εξαγωγή αλουμίνας από βωξίτη	16
1.4 Μέθοδος Hall-Héroult: Εξαγωγή Αλουμινίου από αλουμίνα.....	16
1.5 Εξέλιξη της βιομηχανίας αλουμινίου.....	17
1.6 Η Βιομηχανία αλουμινίου στην Ελλάδα	19
2. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	21
2.1 Η Σημασία της ανακύκλωσης Αλουμινίου	21
2.2 Διαδικασία και μέθοδοι.....	22
2.3 Σκωρίες Αλουμινίου	23
3. ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ.....	25
3.1 Χαρακτηριστικά του αργιλικού νατρίου	25
3.2 Χρήσεις του αργιλικού νατρίου	27
4. ΜΕΘΟΔΟΣ DEVILLE – PECHINEY (LE CHATELIER – MORIN).....	28
4.1 Γενικά	28
4.2 Αλκαλική φρύξη	28
4.3 Εκχύλιση.....	29
5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	31
5.1 Γενικά	31
5.2 Περιγραφή - προετοιμασία δειγμάτων	32
5.3 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων.....	32
5.3.1 Χημική ανάλυση	32
5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση	33

5.4	Δοκιμές αλκαλικής φρύξης	33
5.5	Πειραματικός σχεδιασμός	35
5.6	Πειραματική διαδικασία	35
5.7	Προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές εκχύλισης	36
5.7.1	Αντιμετώπιση προβλήματος δημιουργίας ιζήματος.....	41
5.8	Συνδυαστικές δοκιμές αλκαλικής φρύξης/εκχύλισης και επιλογή βέλτιστων παραμέτρων	43
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	44
6.1	Χημική ανάλυση	44
6.2	Ορυκτολογική ανάλυση	46
6.3	Προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης.....	48
6.3.1	Μεταβολή της θερμοκρασίας εκχύλισης	49
6.3.2	Μεταβολή του χρόνου εκχύλισης	50
6.3.3	Μεταβολή της πυκνότητας πολφού.....	51
6.4	Δοκιμές αλκαλικής φρύξης	51
6.4.1	Μεταβολή του ποσοστού προσθήκης Na_2CO_3	52
6.4.2	Μεταβολή του ποσοστού προσθήκης CaCO_3	53
6.4.3	Μεταβολή της θερμοκρασίας φρύξης	54
6.4.4	Μεταβολή του χρόνου φρύξης	54
6.4.5	Μεταβολή της υγρασίας στο προς φρύξη μίγμα	55
6.4.6	Ορυκτολογική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων	56
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Τυπική σύσταση τέφρας αλουμινίου	23
Πίνακας 5.1. Μέθοδοι για την εκτέλεση των Χημικών Αναλύσεων	32
Πίνακας 5.2. Προσδιορισμός της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας προσθήκης Na ₂ CO ₃ και CaCO ₃ στη σκωρία αλουμινίου (g/100 g σκωρίας)	34
Πίνακας 5.3. Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών αλκαλικής φρύξης αλουμινίου	35
Πίνακας 5.4. Παράμετροι προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης φρύγματος (με υπογράμμιση οι κεντρικές τιμές)	37
Πίνακας 5.5. Συνθήκες προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών εκχύλισης φρύγματος	37
Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	44
Πίνακας 6.2. Χημική ανάλυση δείγματο εκφρασμένη ως οξείδια (% κ.β. επί ξηρού)	45
Πίνακας 6.3. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος (% κ.β. επί ξηρού).....	47
Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης.....	49
Πίνακας 6.5. Αναλυτικά στοιχεία συνδυαστικών δοκιμών φρύξης- εκχύλισης	52

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1. Εργαστηριακή κάμιнос THERMAWAT ηλεκτρικής αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ	36
Εικόνα 5.2. Φρύγμα σε κωνικές φιάλες για τις προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης	38
Εικόνα 5.3. Πολφός εκχύλισης προκαταρκτικών δοκιμών.....	38
Εικόνα 5.4. Δοκιμή προκαταρκτικής εκχύλισης σε περιστροφικό αναδευτήρα.....	39
Εικόνα 5.5. Συσκευή διήθησης.....	39
Εικόνα 5.6. Διήθηση	39
Εικόνα 5.7. Εμφάνιση των διαλυμάτων εκχύλισης	40
Εικόνα 5.8. Υπόλειμμα εκχύλισης.....	40
Εικόνα 5.9. Δείγμα ιζήματος μετά την έκπλυση.....	41
Εικόνα 5.10. Δείγμα ιζήματος μετά την έκπλυση και ξήρανση.....	41
Εικόνα 5.11. Δείγμα ιζήματος που δεν υπέστη έκπλυση.....	42

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Διάταξη μεθόδου Hall-Héroult	17
Σχήμα 1.2. Παγκόσμια Πρωτογενής Παραγωγή Αλουμινίου 1900-2007 (R.N. Lumley, 2011)	18
Σχήμα 1.3. Πρωτογενής και Δευτερογενής Παραγωγή Αλουμινίου στις ΗΠΑ 1900-2007 (R.N. Lumley, 2011).....	18
Σχήμα 1.4. Γεωγραφική Διανομή της Παγκόσμιας Παραγωγής Βωξίτη, Αλουμίνας και Αλουμινίου (2010) (WBMS, CRU)	19
Σχήμα 1.5. Παραγωγή Αλουμίνας ΑτΕ (ΣΜΕ)	20
Σχήμα 1.6. Παραγωγή Αλουμινίου ΑτΕ (ΣΜΕ).....	20
Σχήμα 3.1. Μοριακή δομή $NaAlO_2$ [16]	25
Σχήμα 3.2. Αργιλικό νάτριο σε στερεή κρυσταλλική μορφή [18]	26
Σχήμα 3.3. Αργιλικό νάτριο σε μορφή σκόνης [19].....	26
Σχήμα 3.4. Διάλυμα αργιλικού νατρίου [20].....	26
Σχήμα 5.1. XRD ιζήματος μετά από έκπλυση και ξήρανση	42
Σχήμα 6.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου	46
Σχήμα 6.2. XRD προσδιορισμένο θεωρητικά με τη μέθοδο Rietveld (κόκκινη γραμμή) σε σχέση με το πραγματικό (μαύρη γραμμή) του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου	46
Σχήμα 6.3. Αποτελέσματα προσδιορισμού φάσεων με τη μέθοδο Rietveld (του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου)	47
Σχήμα 6.4. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (L/S = 5 L/kg και χρόνος εκχύλισης 15 min)	50
Σχήμα 6.5. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο (L/S = 5 L/kg και θερμοκρασία 25°C)	50
Σχήμα 6.6. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με την πυκνότητα πολφού (χρόνος εκχύλισης 15 min και θερμοκρασία 25°C)	51
Σχήμα 6.7. Εξαγωγή Al και Si από φρύγμα τεφρών αλουμινίου που παρήχθη με διάφορες ποσοστά προσθήκης Na_2CO_3	53
Σχήμα 6.8. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης $CaCO_3$	53
Σχήμα 6.9. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία φρύξης.....	54
Σχήμα 6.10. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο φρύξης.....	55

Σχήμα 6.11. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με την υγρασία	55
Σχήμα 6.12. Διαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης φρυγμάτων τέφρας αλουμινίου (δείγματα 1-14) (1-β-Al ₂ O ₃ , 2-NaAlO ₂ , 3-MgO, 4-Na ₂ MgAl ₁₀ O ₁₇ , 5-Al ₂ O ₃ κορούνδιο)	56
Σχήμα 6.13. Σύγκριση του διαγράμματος XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης με το αρχικό δείγμα	57

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη χρονική περίοδο 2022-2023.

Επιθυμώ να εκφράσω σε αυτό το σημείο τις πιο θερμές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Άνθιμο Ξενίδη Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, αρχικά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος κι έπειτα για το διαρκές ενδιαφέρον και την αμέριστη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη για το χρόνο που αφιέρωσε στον έλεγχο της διπλωματικής αυτής εργασίας και για τις παρατηρήσεις της.

Πρέπει να ευχαριστήσω ακόμη, ιδιαιτέρως, τον Δρ. Απόστολο Κούρτη μέλος Ε.Δι.Π. του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, για τη συνεχή προθυμία και διάθεση του να με καθοδηγήσει, βεβαίως για την καταλυτική βοήθεια του στο σχεδιασμό, τη διεξαγωγή και την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραμάτων καθώς και για την άψογη συνεργασία που διατηρήσαμε από την αρχή ως το τέλος της παραμονής μου στους Εργαστηριακούς χώρους. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διπλωματικής αυτής εργασίας .

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υ.Δ. κ. Κωνσταντίνο Μπέτση για την σημαντική βοήθεια που παρείχε στα αρχικά στάδια της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας, καθώς και την συνεχή διαθεσιμότητά του, τον Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη, μέλος Ε.Δι.Π. του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, την κα Αδαμαντία – Δήμητρα Χαροκόπου και τον κ. Δημήτρη Σπάρη για την εκτέλεση των αναλύσεων των δειγμάτων, καθώς και τις Χαρά Βουργίδη και Κατερίνα Μεγαλούδη για την βοήθεια τους στο εργαστήριο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αργιλικό νάτριο, με τύπο NaAlO_2 , είναι μια ανόργανη ένωση, η οποία υπάρχει σε κρυσταλλική μορφή ή σε διάλυμα. Οι χρήσεις του βρίσκουν εφαρμογή με πολλούς τρόπους και σε διάφορες βιομηχανίες, καθώς και στην καθημερινή ζωή. Η κυριότερη χρήση του είναι ο καθαρισμός υγρών, όπως τα υγρά απόβλητα. Η ενδεικτική σύσταση εμπορικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ είναι: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \sim 41\%$, pH 12,5-13,5.

Το αργιλικό νάτριο μπορεί να παραχθεί από τις σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου, οι οποίες περιέχουν αλουμίνιο που αν δεν αξιοποιηθεί θα καταλήξει σε κάποιο χώρο απόθεσης ως απόρριμμα. Η μέθοδος που μελετάται στην παρούσα εργασία είναι η μέθοδος Deville – Pechiney, ή αλλιώς Le Chatelier – Morin, η οποία, με τη χρήση ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 , επιτυγχάνει την εξαγωγή αργιλικού νατρίου, αξιοποιώντας περαιτέρω τις σκωρίες αλουμινίου. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τις πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες της φρύξης και της εκχύλισης. Επιπλέον, προστίθεται ανθρακικό ασβέστιο, που βοηθάει στην δέσμευση του πυριτίου ως ανεπιθύμητο στοιχείο στο τελικό προϊόν, από τα οξείδια πυριτίου.

Για την εργαστηριακή έρευνα της μεθόδου αυτής χρησιμοποιήθηκε δείγμα γκρι τέφρας από το εργοστάσιο της εταιρείας METAM A.E., η οποία δραστηριοποιείται κυρίως στη δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου με πρώτη ύλη το παλαιό αλουμίνιο (σκραπ) πραγματοποιώντας τήξη σε έμφλογη περιστροφική κάμινο. Κατά την τήξη σκραπ αλουμινίου, παράγονται σκωρίες που περιέχουν χρήσιμα συστατικά όπως μεταλλικό αλουμίνιο και οξείδια, καρβίδια, νιτρίδια και σουλφίδια του, χλωριούχες ενώσεις αλκαλίων καθώς επίσης και ακαθαρσίες με τη μορφή οξειδίων όπως οξείδιο του πυριτίου, σιδήρου, ασβεστίου, κλπ.

Για τις αναλύσεις του δείγματος, αλλά και των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι: χημική ανάλυση μέσω Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης (AAS),

Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) και Περίθλασης Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD).

Μετά την ολοκλήρωση των πρώτων δοκιμών, παρατηρήθηκε στο τελικό προϊόν η δημιουργία ιζήματος, το οποίο, όπως διαπιστώθηκε μετά από αναλύσεις, περιείχε αλουμίνιο. Το ίζημα είναι ανεπιθύμητο στο τελικό προϊόν, επομένως, μετά από δοκιμές θεωρήθηκε απαραίτητη η προσθήκη 6ml NaOH 10N ως ελάχιστη ποσότητα προσθήκης καυστικού νατρίου για τη δέσμευση του αλουμινίου.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία εξετάζονται οι συνθήκες φρύξης και εκχύλισης και ο τρόπος που αυτές επηρεάζουν την εξαγωγή των στοιχείων, κυρίως του αλουμινίου ως επιθυμητό προϊόν και του πυριτίου ως ανεπιθύμητο. Οι συνθήκες αυτές στη φρύξη είναι η προσθήκη Na_2CO_3 και CaCO_3 , η τελική θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής σε αυτή τη θερμοκρασία και το ποσοστό υγρασίας, ενώ στην εκχύλιση είναι η θερμοκρασία εκχύλισης, ο χρόνος εκχύλισης, και η πυκνότητα πολφού.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η προσθήκη Na_2CO_3 πριν τη φρύξη ευνοεί την εξαγωγή αλουμινίου, αλλά και πυριτίου.
- Αντίθετα, η προσθήκη CaCO_3 μειώνει την εξαγωγή αλουμινίου και πυριτίου.
- Η τελική θερμοκρασία της φρύξης δεν έχει σημαντική επίδραση στην εξαγωγή των στοιχείων.
- Σε γενικές γραμμές, ο χρόνος παραμονής του δείγματος στην μέγιστη θερμοκρασία φρύξης, ευνοεί την εξαγωγή πυριτίου ενώ μειώνει την εξαγωγή αλουμινίου. Τα αποτελέσματα παρόλα αυτά δεν ήταν σταθερά σε πιο μεγάλες διάρκειες.
- Το ποσοστό υγρασίας στο δείγμα έχει ασταθείς επιπτώσεις στην εξαγωγή αλουμινίου, ενώ η εξαγωγή πυριτίου παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της υγρασίας.
- Η αύξηση θερμοκρασίας εκχύλισης οδηγεί σε γενικές γραμμές σε μειωμένη ανάκτηση αλουμινίου.
- Η εξαγωγή του αλουμινίου αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου εκχύλισης έως τα 15 λεπτά, ενώ μετά από αυτό το σημείο μειώνεται.
- Η αύξηση της πυκνότητας του πολφού οδηγεί σε αύξηση της εξαγωγής του αλουμινίου.

ABSTRACT

Sodium aluminate, with formula NaAlO_2 , is an inorganic compound, which exists in crystalline form or in solution. It is used in various industries as well as in daily life. Its main use is the purification of liquids, such as liquid waste. The indicative composition of commercial $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ solution is: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \sim 41\%$, pH 12.5-13.5.

Sodium aluminate can be produced from secondary aluminum slag, which contains aluminum that, if not used, would end up in a landfill as waste. The method studied in this essay is the Deville – Pechiney, or Le Chatelier – Morin method, which achieves the extraction of sodium aluminate using sodium carbonate Na_2CO_3 , further exploiting the aluminum slag. This method combines the pyrometallurgical and hydrometallurgical processes of roasting and extraction with water. In addition, calcium carbonate is added, which helps bind silicon as an unwanted element in the final product, from the silicon oxides.

For the laboratory research of this method, a sample of slag was used from the factory of the company METAM S.A., which is mainly active in the secondary production of aluminum with aluminium scrap as the raw material, which is melted in a rotary furnace. During the smelting of aluminum scrap, slags are produced that contain useful components such as metallic aluminum and its oxides, carbides, nitrides and sulfides, alkali chloride compounds as well as impurities in the form of oxides such as silicon oxide, iron oxide, calcium oxide, etc.

For the analysis of the sample and of the result product, the following methods were used: chemical analysis by fusing the samples with borax, Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD).

After the completion of the first tests, the formation of a precipitate was observed in the final product, which, after analysis, was found to contain aluminum. The forming of a precipitate is undesirable in the final product, therefore, after testing it was deemed necessary to add 6ml of NaOH 10N as a minimum addition to bind the aluminium.

In this thesis, roasting and extraction conditions are examined, as to how they affect the extraction of the elements, mainly aluminum as a desirable product and silicon as an undesirable one. These conditions in roasting are the addition of Na_2CO_3 and CaCO_3 , the final roasting temperature, the time the sample stays at this temperature and the moisture percentage, while in the extraction they are the extraction temperature, the extraction time, and the pulp density.

Based on the results of the extraction tests, the following conclusions are drawn:

- The addition of Na_2CO_3 before roasting increases the extraction of aluminium, but also of silicon.
- In contrast, the addition of CaCO_3 reduces the extraction of aluminum and silicon.
- The final roasting temperature has no significant effect on the extraction of the elements.
- In general, the time the sample remains at the maximum roasting temperature increases the extraction of silicon while reducing the extraction of aluminum. The results, however, were not stable over longer durations.
- The percentage of moisture in the sample has unstable effects on aluminum extraction, while silicon extraction shows an increase as moisture increases.
- Increasing extraction temperature generally leads to reduced aluminum recovery.
- Extraction of aluminum increases as extraction time increases up to 15 minutes, after which it decreases.
- An increase in pulp density leads to an increase in aluminum extraction.

1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

1.1 Γενικά για το Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης, και το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο. Τα τελευταία 50 χρόνια, είναι δεύτερο σε βιομηχανικές εφαρμογές, μετά τον σίδηρο. Αποτελεί περίπου το 8% του βάρους της στερεής επιφάνειας της γης. Είναι ένα ελαφρύ μέταλλο, με πυκνότητα μόνο το 1/3 της πυκνότητας του σιδήρου, με καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα στην διάβρωση και μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο. Αυτές οι ιδιότητές του, το καθιστούν ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό, πιο συγκεκριμένα το δεύτερο πιο κοινό μέταλλο μετά τον χάλυβα, με εφαρμογές στην αεροναυπηγική, την κατασκευή έργων, τη ναυπηγική, ακόμα και για οικιακή χρήση [1,6]. Επίσης, το αλουμίνιο και τα κράματά του χρησιμοποιούνται πολύ στην αυτοκινητοβιομηχανία και την κατασκευή άλλων μέσων μεταφοράς, λόγω του μικρού τους βάρους, της καλής αναλογίας αντοχής προς βάρος, και των ενισχυμένων τους μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων. Η σημασία του αλουμινίου και των κραμάτων του ως μηχανικών υλικών, αντικατοπτρίζεται στο γεγονός ότι πάνω από 300 υλικά διαθέσιμα στην αγορά είναι κράματα αλουμινίου, από μία πληθώρα 1600 υλικών [1,5].

1.2 Μεταλλεύματα και εξαγωγή του Αλουμινίου

Το αλουμίνιο δεν συναντάται ποτέ στην φύση ως ελεύθερο στοιχείο, αλλά σε ενώσεις μέσα σε μεταλλεύματα, κυρίως στον βωξίτη, ο οποίος περιέχει από 28 έως 80% αλουμίνα (οξείδιο του αλουμινίου), αλλά και σε πετρώματα όπως ο αλουνίτης και ο νεφελίνης. Ο βωξίτης είναι το πέτρωμα που αποτελεί το κύριο μέταλλευμα του αργιλίου, καθώς αποτελείται κυρίως από μικτά οξειδια-υδοξείδια του αργιλίου. Ανακαλύφθηκε και μελετήθηκε από τον Γάλλο γεωλόγο και μεταλλειολόγο Pierre Berthie (1782-1861) στην νότια Γαλλία (Προβηγκία) στην περιοχή της μικρής πόλης Les Baux-de-Provence, από την οποία πήρε και το όνομά του.

Πρόκειται για ιζηματογενές πέτρωμα που σχηματίστηκε με αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων κυρίως μαγματογενούς προέλευσης. Είναι μαλακό (σκληρότητα Mohs: 1-3) και με μικρό ειδικό βάρος (2-2,5 g/cm³). Κατά κανόνα έχει κοκκινωπό χρώμα, αν και υπάρχουν κάπως ανοικτόχρωμες ή κατά τόπους λευκές ποικιλίες [4,7]. Γενικά, από 4 τόνους ξηρού βωξίτη παράγονται 2 τόνοι αλουμίνας, από τους οποίους εξάγεται 1 τόνος αλουμινίου [5]. Τα συνολικά αποθέματα του σε όλο τον κόσμο υπολογίζονται στους 55-75 δισεκατομμύρια τόνους, με το 33% να βρίσκεται στην Αφρική, το 24% στην Ωκεανία, το 22% στην Νότια Αμερική και την Καραϊβική, και το 15% στην Ασία [5].

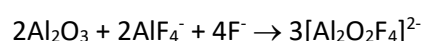
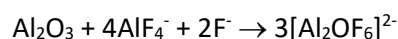
1.3 Μέθοδος Bayer: Εξαγωγή αλουμίνας από βωξίτη

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου αποτελείται από τρία βήματα: την εξόρυξη βωξίτη, την παραγωγή αλουμίνας και την ηλεκτρόλυση για την εξαγωγή του αλουμινίου. Η παραγωγή αλουμίνας από βωξίτη πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με τη μέθοδο Bayer. Πρόκειται για μια υδρομεταλλουργική μέθοδο κατά την οποία ο βωξίτης τροφοδοτούμενος σε μια σειρά από μεταλλουργικούς αντιδραστήρες, τα αυτόκλειστα, εκχυλίζεται με πυκνό διάλυμα NaOH, με αποτέλεσμα να διαλυτοποιείται στο περιεχόμενο στο μέταλλωμα ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου, και στη συνέχεια να καταβυθίζεται με τη μορφή κρυστάλλων Al(OH)₃. Με πύρωση παράγεται η άνυδρη αλουμίνα α-Al₂O₃, η οποία είναι το τελικό προϊόν που στο μεγαλύτερο του τμήμα χρησιμοποιείται στην παραγωγή αλουμινίου. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Αυστριακό χημικό Karl Josef Bayer και κατοχυρώθηκε το 1888 [17]. Η αρχή της βασίζεται στο γεγονός ότι τα ένυδρα οξείδια του αλουμινίου των βωξιτών διαλυτοποιούνται εύκολα σε θερμά και πυκνά διαλύματα καυστικού νατρίου, ενώ οι σιδηρούχες, πυριτιούχες και τιτανιούχες ενώσεις παραμένουν αδιάλυτες [4].

Εκτός από τη μέθοδο Bayer, υπάρχουν εναλλακτικές μέθοδοι, όπως η μέθοδος Sinter, η συνδυασμένη μέθοδος Bayer – Sinter και η μέθοδος βασισμένη σε νεφελίνη. Σκοπός αυτών των εναλλακτικών μεθόδων είναι η εκμετάλλευση περαιτέρω πρώτων υλών και πετρωμάτων και η βελτίωση της ανάκτησης αλουμίνας. Μέσω αυτών παράγεται το 17% της παγκόσμιας αλουμίνας. Το πιο σημαντικό παραπροϊόν της πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου είναι η ερυθρά ιλύς (red mud), η παραγωγή της οποίας είναι 1-1,6 τόνοι ανά τόνο αλουμίνας και 120 τόνοι ετησίως [1].

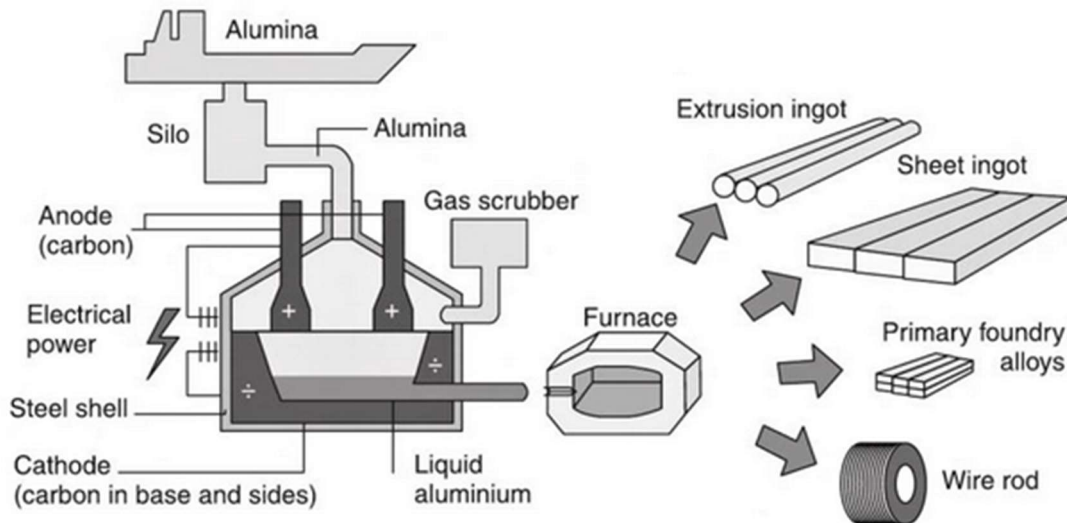
1.4 Μέθοδος Hall-Héroult: Εξαγωγή Αλουμινίου από αλουμίνα

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου γίνεται μέσω της εξαγωγής του από την αλούμινα με τη μέθοδο Hall-Héroult, η οποία αναπτύχθηκε το 1886 από τον Paul L. T. Héroult στην Γαλλία και τον Charles M. Hall στις Ηνωμένες Πολιτείες [6]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει ηλεκτρόλυση, κατά την οποία η αλουμίνα διαλυτοποιείται σε ποσοστό 3-4% του διαλύματος, σε λουτρό τήγματος κρυσθίου (Na₃AlF₆) στους 960°C. Η διαλυτότητα της αλουμίνας στο τήγμα του κρυσθίου οφείλεται στον σχηματισμό οξοφθοριούχων ιόντων του αργιλίου, με βάση αντιδράσεις όπως:



Κατιόντα αλκαλίων και γαιαλκαλίων και ανιόντα όπως τα προηγούμενα προσδίδουν ηλεκτρική αγωγιμότητα στο τήγμα και τη δυνατότητα ηλεκτρολυτικής αναγωγής του Al(III) προς μεταλλικό Al [7].

Η αλουμίνα, εκτός από πρώτη ύλη, δρα και ως μονωτής θερμότητας, καθώς καλύπτει την επιφάνεια ή και την άνοδο και διατηρώντας την θερμότητα στο κελί και προστατεύοντας την άνοδο άνθρακα από οξείδωση. Επίσης, σε μορφή σκόνης δεσμεύει τις εκπομπές φθορίου από το κελί με τη μέθοδο dry scrubbing [5]. Μια σημαντική περιβαλλοντική ανησυχία της πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου είναι η παραγωγή δύο υπερφθορανθράκων (PFC), του CF_4 και του C_2F_6 , λόγω των ανόδων, καθώς μπορεί να έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο από το CO_2 . Ακόμη, η διαδικασία προϋποθέτει μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας [1].

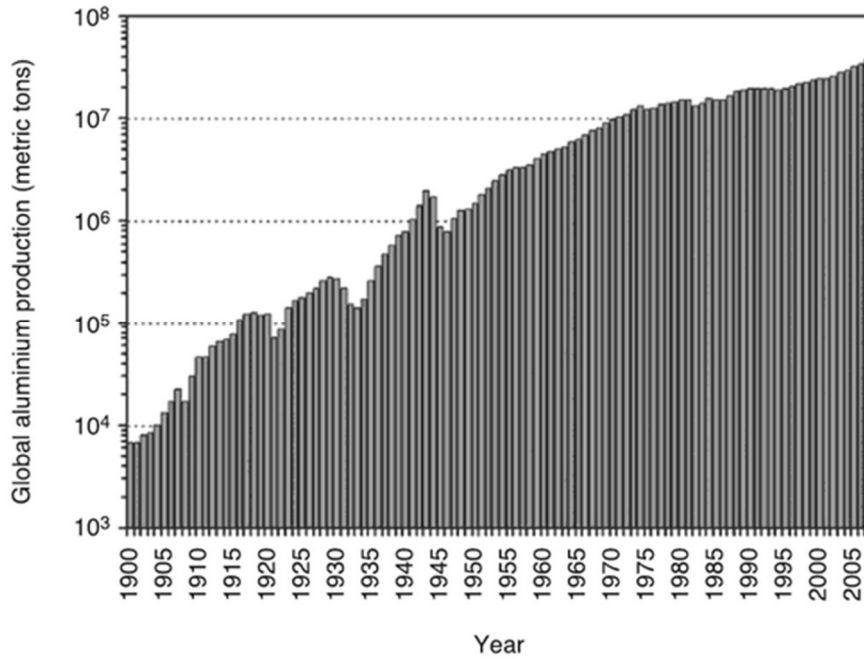


Σχήμα 1.1. Διάταξη μεθόδου Hall-Héroult

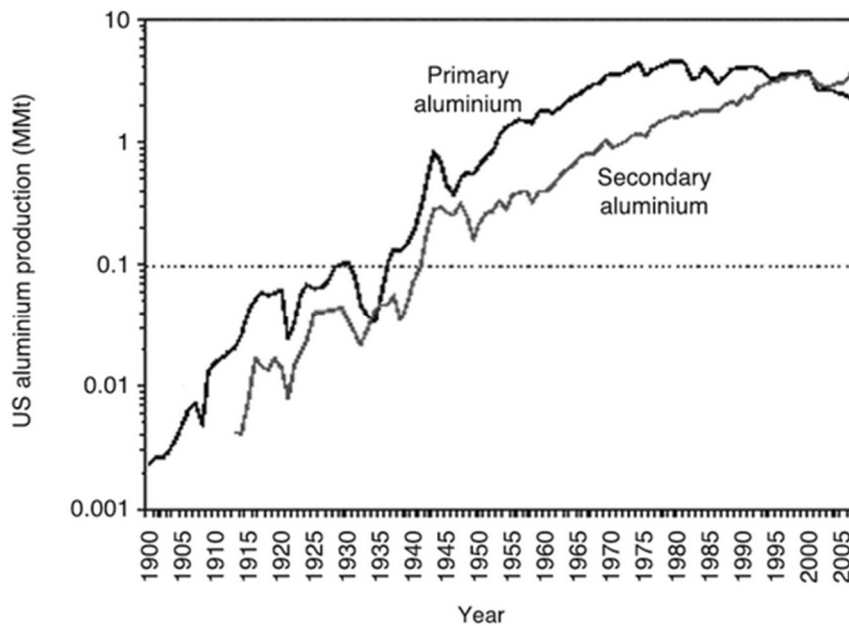
1.5 Εξέλιξη της βιομηχανίας αλουμινίου

Η βιομηχανία του αλουμινίου έχει αναπτυχθεί δραματικά τα τελευταία 100 χρόνια. Σε γενικές γραμμές, κατά την εξέλιξή της, το μέσο κόστος του αλουμινίου δέχτηκε σταδιακή μείωση, ενώ η ποσότητα και η απόδοση της παραγωγής του αυξήθηκαν, λόγω της διαρκούς αυξανόμενης ζήτησης αλουμινίου και της διάδοσης της χρήσης του στις οικοδομικές κατασκευές, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην τσιμεντοβιομηχανία, σε ηλεκτρομηχανολογικές κατασκευές και σε πλήθος προϊόντων καθημερινής χρήσης [5,7].

Από την δεκαετία του 1970 η παγκόσμια βιομηχανία του αλουμινίου έχει υποβληθεί σε πολυάριθμες αλλαγές, με τις σημαντικότερες από αυτές να είναι η γεωγραφική μετατόπιση των κέντρων παραγωγής βωξίτη, αλουμίνας και αλουμινίου, η εμφάνιση νέων περιοχών κατανάλωσης, η ανάπτυξη καινούριων αγορών τελικών προϊόντων και η χρήση υποκατάστατων, όπως τα ανακυκλωμένα μέταλλα [8].

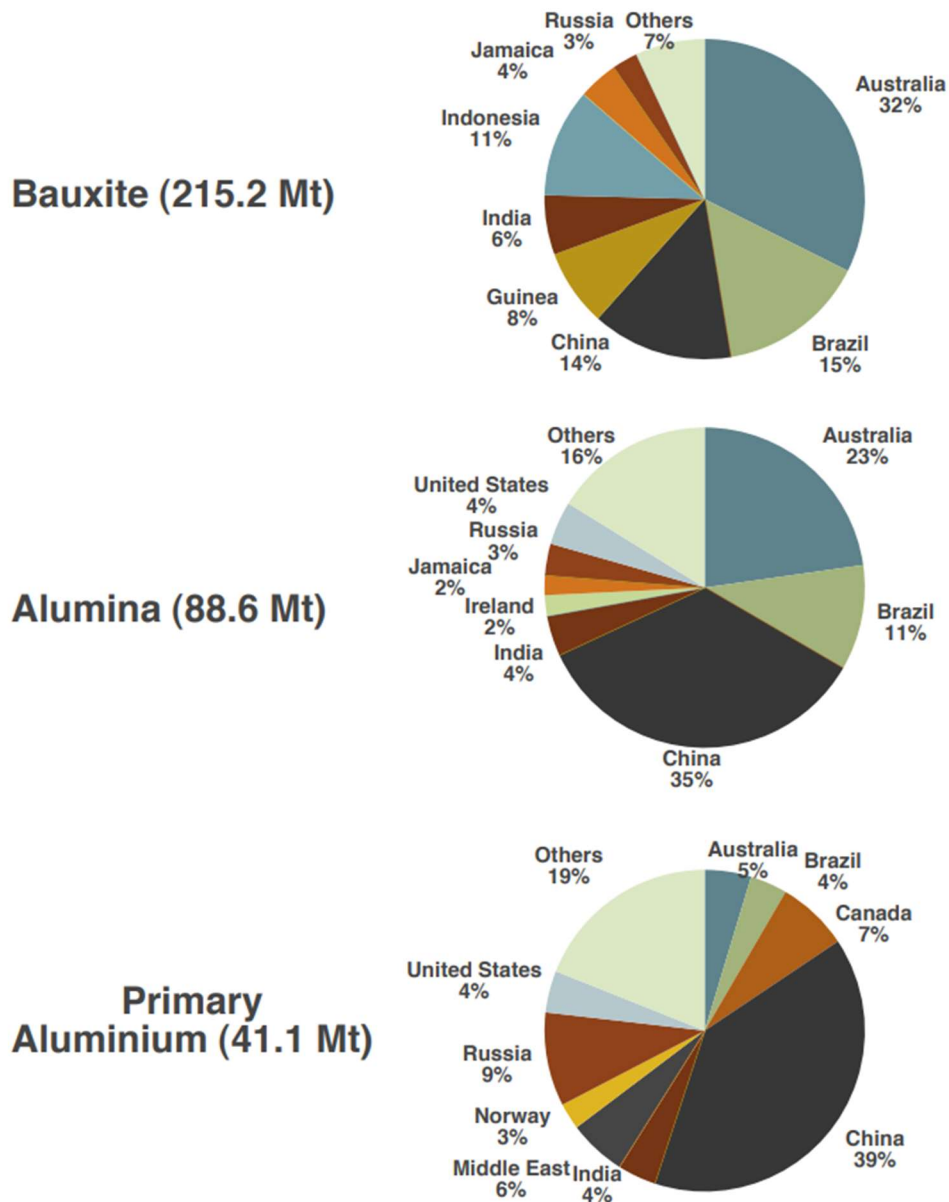


Σχήμα 1.2. Παγκόσμια Πρωτογενής Παραγωγή Αλουμινίου 1900-2007 (R.N. Lumley, 2011)



Σχήμα 1.3. Πρωτογενής και Δευτερογενής Παραγωγή Αλουμινίου στις ΗΠΑ 1900-2007 (R.N. Lumley, 2011)

Οι βασικές αιτίες αυτών των αλλαγών ήταν πολλές και διαφορετικές. Αρχικά, η αύξηση του κόστους της ενέργειας οδήγησε στην μεταφορά της παραγωγής από κοστοβόρες χώρες, όπως η Ιαπωνία, οι ΗΠΑ και η Δυτική Ευρώπη, σε χώρες με μικρότερο κόστος ενέργειας, αλλά και άλλους παράγοντες όπως χαμηλότερους φόρους και ισοτιμίες, όπως η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Κίνα, η Μέση Ανατολή και η Ρωσία. Επίσης, αναδείχτηκαν περαιτέρω δυνάμεις στον χώρο, πέρα από τις έξι μεγάλες εταιρίες που κυριαρχούσαν στην δεκαετία του 1970 (Alcoa, Alcan, Reynolds, Kaiser, Pechiney και Alusuisse). Τέλος, οι ισοτιμίες και οι αναδυόμενες οικονομίες των τελευταίων δεκαετιών (Βραζιλία, Ρωσία, Ινδία, Κίνα) έχουν πολύ μεγάλο αντίκτυπο στην παραγωγή και την οικονομία αυτής της βιομηχανίας [8].



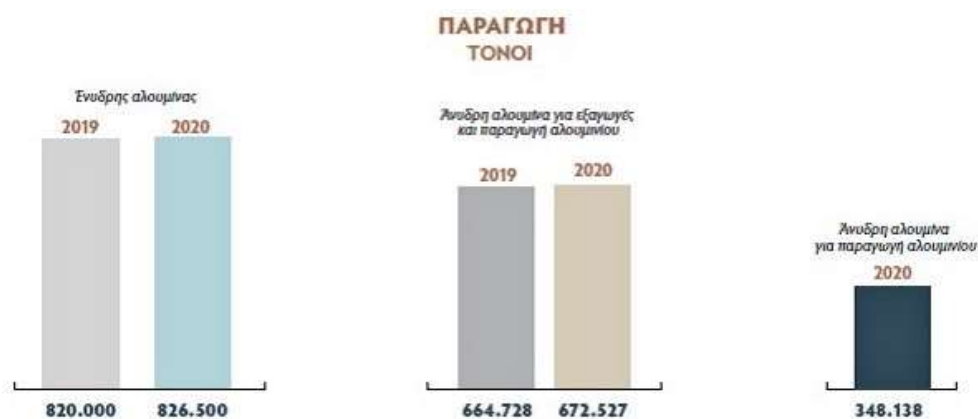
Σχήμα 1.4. Γεωγραφική Διανομή της Παγκόσμιας Παραγωγής Βωξίτη, Αλουμίνας και Αλουμινίου (2010) (WBMS, CRU)

1.6 Η Βιομηχανία αλουμινίου στην Ελλάδα

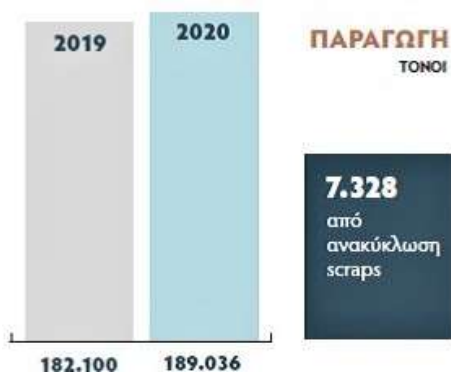
Σε Ευρωπαϊκό αλλά και παγκόσμιο επίπεδο, η Ελλάδα είναι μία από τις σημαντικότερες χώρες στην παραγωγή βωξίτη. Πιο συγκεκριμένα, στην Ευρωπαϊκή Ένωση κατέχει την πρώτη θέση σε παραγωγή βωξίτη και την πέμπτη θέση σε παραγωγή αλουμινίου. Σύμφωνα με στοιχεία του 2010 οι εξαγωγές ελληνικού βωξίτη ξεπερνούν τα 30 εκατ. € ετησίως. Στην Ελλάδα δραστηριοποιούνται τέσσερις εταιρίες παραγωγής βωξίτη. Το εργοστάσιο του «Αλουμινίου της Ελλάδας» (ΑτΕ) που ανήκει στην εταιρεία ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε. διαθέτει το μοναδικό εργοστάσιο πρωτόχυτου χάλυβα στην Ελλάδα και από το 2014 έχει αναδειχτεί ως η σημαντικότερη καθετοποιημένη παραγωγός αλουμινίου και αλουμίνας στην Ευρωπαϊκή Ένωση [7].

Την πενταετία 2013-2017, παρά την κρίση και την ύφεση της Ελληνικής Οικονομίας, αλλά και των έντονων διακυμάνσεων και της αστάθειας του διεθνούς οικονομικού περιβάλλοντος, κατάφερε σε γενικές γραμμές ως συνολική εικόνα να διατηρήσει την ανταγωνιστικότητά του και τη θέση του σε

παγκόσμια κλίμακα. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωμένα τα στοιχεία για τις χρονιές αυτές σε χιλιάδες τόνους [7]. Η ελληνική παραγωγή βωξίτη του 2017 ανήλθε σε 1.927.093 τον. από τους οποίους 1.341.000 τον. τροφοδότησαν το «Αλουμίνιο της Ελλάδος» (ΑτΕ) και 586.093 τον., διοχετεύτηκαν στη διεθνή αγορά και για χρήσεις όπως την παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων, τις μεταλλουργίες σιδήρου (ως συλλίπασμα), την παραγωγή πετροβάμβακα και την παραγωγή λειαντικών μέσων, Ο ελληνικός βωξίτης εξάγεται σε 20 χώρες. Κυριότεροι παραγωγοί βωξίτη είναι η «ΕΛΜΙΝ ΒΑΥΧΙΤΕΣ» σχήμα που προήλθε από τη συνεννόηση των εταιρειών «ΕΛΜΙΝ» και «ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΙ ΒΑΞΙΤΕΣ ΑΕ». Η άλλη παραγωγός εταιρεία του χώρου, είναι η «ΔΕΛΦΟΙ-ΔΙΣΤΟΜΟΝ ΑΕ», θυγατρική της ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.. Η ΑτΕ εκτός από τους 1.341.000 τον. ελληνικού βωξίτη, απορρόφησε και 510.000 τον. τροπικού (εισαγόμενου) βωξίτη. Παρήγαγε 821.000 τον. ένυδρης αλούμινας , 695.398 τον. άνυδρης και 181.631 τον. αλουμινίου μετάλλου [9].



Σχήμα 1.5. Παραγωγή Αλουμίνας ΑτΕ (ΣΜΕ)



Σχήμα 1.6. Παραγωγή Αλουμινίου ΑτΕ (ΣΜΕ)

2. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

2.1 Η Σημασία της ανακύκλωσης Αλουμινίου

Η δευτερογενής παραγωγή αλουμινίου, δηλαδή η παραγωγή του από σκραπ αλουμινίου, είναι ένα πολύ μεγάλο και βασικό κομμάτι της βιομηχανίας αλουμινίου. Πιο συγκεκριμένα, το 1/3 της παραγωγής αλουμινίου προέρχεται από την ανακύκλωσή του. Οι τάσεις στη ζήτηση έχουν μετατοπιστεί από τις πρώτες ύλες, στα ήδη υπάρχοντα αποθέματα, τα οποία υπάρχουν σε μεγάλη ποσότητα. Οι λόγοι που οδήγησαν στην ανακύκλωση του αλουμινίου είναι η μέριμνα για αειφόρο ανάπτυξη μέσω της μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας και της απόθεσης αποβλήτων, και της εξασφάλισης μακροχρόνιων αποθεμάτων καλής ποιότητας βωξίτη, αλλά και περιβαλλοντικοί, λόγω της ελαχιστοποίησης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) [11].

Αναλυτικότερα, η δευτερογενής παραγωγή απαιτεί περίπου το 5% της ενέργειας που απαιτεί η πρωτογενής και μειώνει σε μεγάλο βαθμό την χρήση πρώτων υλών. Η παραγωγή ίδιας ποιότητας αλουμινίου με μια τόσο σημαντική μείωση στην ενέργεια, και κατ' επέκταση στο κόστος, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα. Επίσης, κατά την διάρκεια της διαδικασίας, εκπέμπονται περίπου 95% λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου και χρησιμοποιείται υλικό που εναλλακτικά θα είχε καταλήξει σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων ως απόρριμμα [1,5].

Η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου το 1990 ήταν περίπου 28 εκατ. τόνοι, με τα 8 εκατ. να προέρχονται από ανακύκλωση scrap. Μέσα σε μία δεκαετία, η παραγωγή αυξήθηκε στους 56 εκατ. τόνους, με την δευτεροπαραγωγή παραγωγή να ανέρχεται στους 18 εκατ. τόνους [5]. Τα αποθέματα αλουμινίου στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1990 ήταν περίπου 83 εκατ. τόνοι, ενώ το 2010 ήταν 152 εκατ. τόνοι, με την αύξηση να φτάνει περίπου το 80%. Αντίστοιχα, στην Κίνα το 1990 τα αποθέματα ήταν 10 εκατ. τόνοι, με αυτά να βλέπουν σχεδόν δεκαπλάσια αύξηση μέσα σε μία εικοσαετία, φτάνοντας τους 97 εκατ. τόνους το 2010. Παγκοσμίως, το 2012 τα αποθέματα για δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου έφτασαν τους 413 εκατ. τόνους [11]. Σύμφωνα με έρευνες της European Aluminium

Association (EAA), το παλαιό scrap διαθέσιμο για ανακύκλωση στην Ευρώπη το 2050, είναι πιθανό να φτάνει τους 8.6 τόνους ανά έτος, από τους 3.8 τόνους, δηλαδή παραπάνω από το διπλάσιο [10].

Ένα πλαίσιο κατηγοριοποίησης των αποθεμάτων scrap μπορεί να οδηγήσει σε λεπτομερέστερη κατανόηση και βέλτιστη κατεύθυνσή τους ανάλογα με την τελική τους χρήση. Συνολικά, μέσω της ανακύκλωσης με τη χρήση δευτερογενών υλών, δημιουργείται μια κυκλική οικονομία, η οποία ελαχιστοποιεί την στήριξή της σε πρώτες ύλες και επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη βιωσιμότητα σε βάθος χρόνου.

2.2 Διαδικασία και μέθοδοι

Το δευτερογενές αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες εφαρμογές του πρωτογενούς αλουμινίου, όμως, καθώς το scrap περιέχει ακαθαρσίες, πρέπει να προηγηθούν κάποιες διεργασίες ώστε να παραχθεί αλουμίνιο μεγάλης καθαρότητας. Οι διεργασίες αυτές είναι η διαδικασία διαλογής του scrap, η ταξινόμησή του και στη συνέχεια η διαδικασία καθαρισμού του μετάλλου.

Οι δύο πιο ευρέως προτεινόμενες λύσεις για την αφαίρεση ή μείωση των ακαθαρσιών από το αλουμίνιο είναι α) η αραίωσή του με πρωτογενές αλουμίνιο, με κίνδυνο τον περιορισμό της παραγωγής, και β) η ανακύκλωση σε προϊόντα κατώτερης ποιότητας.

Το πρώτο βήμα είναι ο διαχωρισμός των τεμαχίων του scrap. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται μεταλλικά κατάλοιπα, κυρίως Fe, Mg, Cu και Zn, αλλά και μη μεταλλικά, όπως πλαστικό και γυαλί. Η μέθοδος διαχωρισμού επιλέγεται σύμφωνα με το είδος των καταλοίπων:

- Μαγνητικός διαχωρισμός, για διαχωρισμό σιδηρούχων και μη σιδηρούχων υλικών
- Διαχωρισμός με αέρα, για πιο ελαφριά υλικά
- Διαχωρισμός με καταβύθιση, για υλικά με διαφορετικές πυκνότητες
- Διαχωρισμός με δινορεύματα (Eddy Current Separation - ECS)
- Τεχνικές με φασματοσκοπία, πιο κοινές σε βιομηχανικό επίπεδο

Για την διεργασία του καθαρισμού του αλουμινίου, οι έρευνες επικεντρώνονται σε ενεργειακά αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους. Οι πιο γνωστές μέθοδοι είναι οι εξής:

- Ανάτηξη, όπου καθαρό αλουμίνιο θερμαίνεται αρχικά στους 800°C και στη συνέχεια προστίθεται το scrap. Καθ' όλη τη διάρκεια, η σκωρία του λουτρού (τέφρα αλουμινίου ή ξαφρίσματα αλουμινίου (drosses)) απομακρύνεται
- Προσθήκη συλλιπασμάτων, η οποία είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανακύκλωσης αλουμινίου, παρόμοια με τη διαδικασία ανάτηξης, αλλά με προσθήκη συλλιπασμάτων
- Ηλεκτρόλυση σε χαμηλή θερμοκρασία, η οποία δεν είναι ενεργειακά απαιτητική και δίνει υψηλής καθαρότητας αλουμίνιο
- Μέθοδος Hoopes (ηλεκτρόλυση), με το μειονέκτημα ότι είναι πιο ενεργειακά απαιτητική μέθοδος από την πρωτογενή παραγωγή
- Προσθήκη υδρογόνου, το οποίο είναι το μόνο μέταλλο που διαλυτοποιείται στο τήγμα αλουμινίου
- Διήθηση, με τη βοήθεια κεραμικού φίλτρου CFF [10].

2.3 Σκωρίες Αλουμινίου

Κατά την παραγωγή αλουμινίου, πρωτογενή ή δευτερογενή, το απόρριμμα που παράγεται ονομάζεται **σκωρία αλουμινίου** ή **τέφρα αλουμινίου** (aluminium dross). Σχηματίζεται στο πάνω μέρος του τήγματος αλουμινίου, κατά τη διαδικασία ανάτηξης και καθαρισμού του μετάλλου, ως ένα στρώμα οξειδίων που προστατεύει το μέταλλο από την ατμόσφαιρα αποτρέποντας την οξειδωσή του, και βοηθάει στην συσσώρευση και τον διαχωρισμό του μετάλλου, αυξάνοντας την ανάκτηση αυτού. Επίσης, ενισχύει τη μεταφορά θερμότητας και απομακρύνει ακαθαρσίες όπως καρβίδια, νιτρίδια και οξειδία [1].

Τα drosses αποτελούνται από μέταλλα και οξειδία μετάλλων, άλατα και άλλες μη μεταλλικές ουσίες. Τα οξειδία είναι τα Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , CaO , TiO_2 και Na_2O . Για να χαρακτηριστεί η σκωρία ως “dross”, πρέπει να περιέχει έως και 45% αλουμίνιο, ενώ από 45% και πάνω χαρακτηρίζεται ως “skimming” [1]. Μια τυπική σύσταση secondary aluminium dross, σύμφωνα με την έρευνα [13] δίδεται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 2.1. Τυπική σύσταση τέφρας αλουμινίου

Al	Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Ti	Ca	Na	S	P	K
63.57	3.83	2.68	0.11	1.22	0.63	0.18	0.31	0.79	0.12	0.26	0.01	0.13

Σημειώνεται ότι το αλουμίνιο βρίσκεται στο dross κυρίως ως μεταλλικό αλουμίνιο Al, σε ποσοστό περίπου 31.5%, AlN σε ποσοστό 9.5% και Al_2O_3 σε ποσοστό 49% [13].

Τα drosses μπορούν να διαχωριστούν σε white και black drosses. Τα white drosses προέρχονται από πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου χωρίς προσθήκες συλλιπασμάτων και αλάτων και περιέχουν πολύ μεγάλο ποσοστό μεταλλικού αλουμινίου, από 20 έως 45%, και μικρότερες ποσότητες οξειδίων και αλάτων. Μπορεί να παράγονται επίσης κατά τη φάση της τήξης σκραπ αλουμινίου σε ανακλαστικές καμίνους. Αποτελούνται από μία λεπτή και ανοιχτόχρωμη σκόνη από την αφαίρεση της πάνω στρώσης του τήγματος αλουμινίου. Τα black drosses προέρχονται κυρίως από την δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου και περιέχουν μικρότερο ποσοστό μεταλλικού αλουμινίου, ενώ η ποσότητα των οξειδίων και αλάτων είναι αυξημένη. Πιο συγκεκριμένα, συνήθως περιέχουν 10-20% μεταλλικό αλουμίνιο, 20-50% οξείδιο του αλουμινίου και 40-55% ένα μίγμα αλάτων και συλλιπασμάτων [1,12].

Το μη μεταλλικό απόρριμμα ονομάζεται “salt slag” ή “salt cake” και αποτελείται από 5-7% υπολοιπόμενο αλουμίνιο, 15-30% οξείδιο του αλουμινίου, 30-55% χλωριούχο κάλιο και ανάλογα με το scrap, μπορεί να περιέχει καρβίδια, νιτρίδια, σουλφίδια και φωσφίδια [1].

Σε ορισμένες περιπτώσεις στη δευτερογενή μεταλλουργία αλουμινίου τα white drosses που παράγονται σε ανακλαστικές καμίνους κατεργάζονται σε περιστροφικές καμίνους για την ανάκτηση του περιεχομένου σε αυτά μεταλλικού αλουμινίου. Όταν η διεργασία αυτή γίνεται χωρίς την προσθήκη χλωριούχων αλάτων παράγονται τελικές τέφρες ή σκωρίες που ονομάζονται grey drosses.

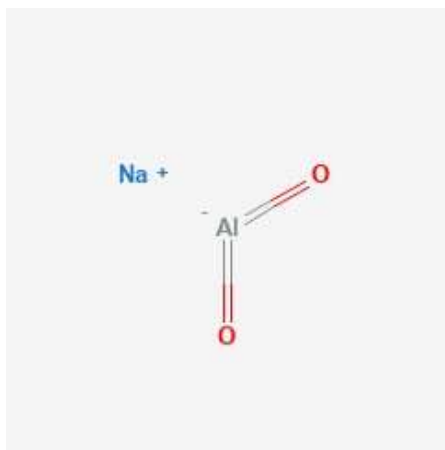
Τα drosses είναι απόρριμμα που σε πολλές περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο, κυρίως λόγω της παρουσίας σε αυτό ενώσεων όπως τα νιτρίδια και τα καρβίδια του αλουμινίου, αλλά ακόμα και του ίδιου του μεταλλικού αλουμινίου που όταν έρθουν σε επαφή με το νερό εκλύουν αέρια με κυρίαρχη την αμμωνία. Για το λόγο αυτό, όταν χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο υλικό, η απόθεσή του, εκτός από ακατάλληλη, είναι και πολύ κοστοβόρα. Τα drosses μπορούν να μετατραπούν σε χρήσιμα και εμπορεύσιμα προϊόντα, επομένως η περαιτέρω επεξεργασία τους αξιοποιεί στο μέγιστο την

ανακύκλωση, επιφέρει επιπλέον έσοδα και μειώνει την ποσότητα απόθεσης καθώς και τα επιβλαβή συστατικά. Επομένως, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί προς την ανακύκλωση των drosses και την μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα [12,14].

3. ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ

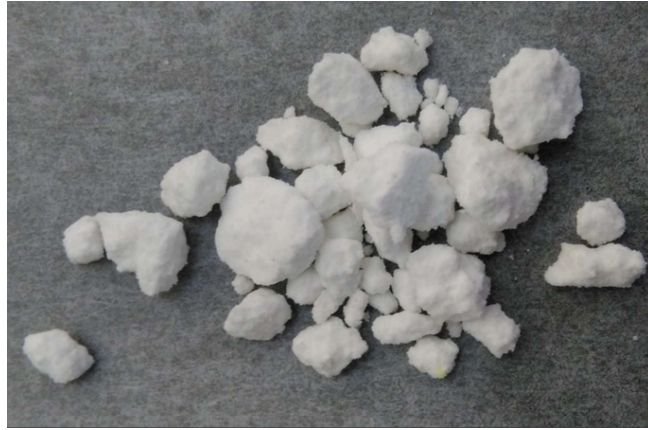
3.1 Χαρακτηριστικά του αργλικού νατρίου

Το αργλικό νάτριο, sodium aluminate NaAlO_2 , είναι μια ανόργανη, ιοντική ένωση, όπου το νάτριο είναι κατιόν και το AlO_2 ανιόν. Ο τύπος του μπορεί επίσης να γραφτεί και ως $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ή $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.



Σχήμα 3.1. Μοριακή δομή NaAlO_2 [16]

Το καθαρό αργλικό νάτριο στην άνυδρη μορφή του είναι ένα λευκό άοσμο στερεό, σε μορφή κρυστάλλων ή σκόνης. Το NaAlO_2 είναι τοξικό και διαβρωτικό στον ιστό, όπως το δέρμα, καθώς και στα μέταλλα σε μορφή διαλύματος. Είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, αλλά δεν παρουσιάζει διαλυτότητα στην αλκοόλη [16]. Το διάλυμα του αργλικού νατρίου είναι διαφανές και το χρώμα του ποικίλλει από άχρωμο έως κίτρινο.



Σχήμα 3.2. Αργλικό νάτριο σε στερεή κρυσταλλική μορφή [18]



Σχήμα 3.3. Αργλικό νάτριο σε μορφή σκόνης [19]



Σχήμα 3.4. Διάλυμα αργλικού νατρίου [20]

Οι τυπικές ιδιότητες του διαλύματος αργλικού νατρίου, το οποίο είναι και το τελικό προϊόν στο οποίο στοχεύει η παρούσα έκθεση, έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ – 41%
- Al_2O_3 – 25.5%
- Na_2O – 19.9%
- Αναλογία $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1.28
- Κιτρινωπό διάφανο χρώμα με κολλώδη υφή
- pH (10% σε απιονισμένο νερό) – 12.5-13.5
- Πυκνότητα – 1500-1560 g/cm³

Το διάλυμα αργλικού νατρίου είναι πολύ καυστικό, επομένως χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή και σωστά προστατευτικά μέτρα κατά τον χειρισμό του. Αποθηκεύεται σε δοχεία από πλαστικό.

3.2 Χρήσεις του αργλικού νατρίου

Το αργλικό νάτριο έχει πολλές και διαφορετικές χρήσεις, με την πιο κοινή εφαρμογή του να είναι η επεξεργασία και καθαρισμός νερών, ως αποσκληρυντικό νερού ή στην επεξεργασία αποβλήτων υγρών, καθώς παρέχει υδροξύλια τα οποία δεσμεύουν το μαγνήσιο και τον φώσφορο αντίστοιχα [15]. Χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση πυριτίου και φωσφιδίων από διαλύματα, αλλά και για την ενίσχυση κροκίδωσης ως πηκτικό μέσο. Στην κατασκευαστική βιομηχανία, χρησιμοποιείται ως επιταχυντής στερεοποίησης του τσιμέντου. Εφαρμογή βρίσκει και στη χαρτοβιομηχανία, στη βιομηχανία πυρίμαχων υλικών, αλλά και στην παραγωγή αλουμίνιας. Άλλες εφαρμογές και χρήσεις είναι η επεξεργασία ακρυλικών και πολυεστερικών ινών, η παραγωγή σαπουνιών, η σύνθεση καθαριστικών υλικών και καταλυτών με βάση την αλουμίνια, η κατασκευή λευκού γυαλιού και η παραγωγή ζεολίθων [16].

Οι χρήσεις του sodium aluminate για βιομηχανική, αλλά και καθημερινή εφαρμογή είναι πολλές. Είναι, λοιπόν, οικονομικά και περιβαλλοντικά σκόπιμο να γίνει ανάκτησή του από ένα υλικό, το οποίο διαφορετικά θα έμενε ανεκμετάλλευτο και θα γινόταν απόθεσή του, η οποία εγγυμονεί κινδύνους για το περιβάλλον. Ενδεικτική σύσταση εμπορικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ είναι: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \sim 41\%$, pH 12,5-13,5 και πυκνότητα 1,5 g/cm³.

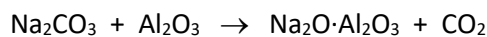
4. ΜΕΘΟΔΟΣ DEVILLE – PECHINEY (LE CHATELIER – MORIN)

4.1 Γενικά

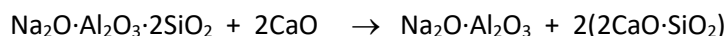
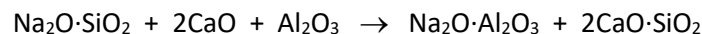
Η μέθοδος που μελετάται στην παρούσα έκθεση ονομάζεται μέθοδος Deville – Pechiney, ή αλλιώς Le Chatelier – Morin. Πρόκειται για την πρώτη χρονικά βιομηχανική μέθοδο παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη και συνδυάζει πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτεί αυτόκλειστα και η έκπλυση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στην προτεινόμενη μέθοδο για την κατεργασία των τεφρών, στόχος είναι οι διεργασίες να οδηγούν στην παραγωγή αλουμινούχου διαλύματος νατρίου και όχι στοιχειακού αλουμινίου επειδή η παραγωγή του πρώτου είναι πιο εύκολη, χωρίς σπατάλη υλικών και περισσότερο ευέλικτη για τη βιομηχανία.

4.2 Αλκαλική φρύξη

Αρχικά, γίνεται προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) και ασβεστολίθου (CaCO_3), ο οποίος βελτιστοποιεί την ανάκτηση του Al, και εφαρμόζεται φρύξη περίπου στους 1250°C . Η κύρια αντίδραση που οδηγεί στην παραγωγή αργλικού νατρίου είναι:



Παράλληλα, δημιουργούνται μικτά οξειδία νατρίου-σιδήρου ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) και νατρίου-πυριτίου ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$), αλλά και νατρίου-αλουμινίου-πυριτίου ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), τα οποία όμως αντιδρούν με το CaO που εισάγεται στο σύστημα παράγοντας αργλικό νάτριο και σταθερά οξειδία (ορθοπυριτικό ασβέστιο: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η προσθήκη Na_2CO_3 στο σύστημα πρέπει να καλύπτει κατ' ελάχιστον την ανηγμένη γραμμομοριακή αναλογία $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ 1:1 για την μετατροπή όλου του αλουμινίου σε αργλικό νάτριο. Πρέπει όμως

να είναι τόση όση χρειάζεται, ώστε να πραγματοποιούνται και οι παράλληλες αντιδράσεις παραγωγής των άλλων μικτών οξειδίων, όπως επίσης και η προσθήκη του CaO με τη μορφή ασβεστολίθου να ρυθμίζεται, ώστε να περιορίζονται οι απώλειες του νατρίου.

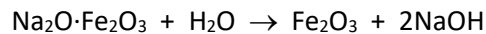
Σημαντικοί παράμετροι του συστήματος πέραν των αναλογιών των υλικών που συνθέτουν το μεταλλουργικό μίγμα είναι η κοκκομετρία τους, οι απαιτήσεις υγρασίας, το προφίλ ανόδου και η τελική στάθμη της θερμοκρασίας και φυσικά ο χρόνος αντίδρασης. Οι παράμετροι αυτοί σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του υλικού τροφοδοσίας αλλά σε τελικό στάδιο επηρεάζονται από το είδος του εξοπλισμού, όπου τα φαινόμενα διάχυσης και μεταφοράς θερμότητας διαφοροποιούνται. Βιβλιογραφικά, για την περίπτωση κατεργασίας βωξιτών, προτείνεται ποσοστό υγρασίας 40% κ.β. (προκύπτει και από υγρά ρεύματα ανακύκλωσης κυρίως αργλικού νατρίου, αλλά και NaOH), τελική θερμοκρασία 1200-1300°C. Η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται από την πρώτη ύλη.

Κατά τη διεργασία της αλκαλικής φρύξης παράγεται πορώδες στερεό συσσωμάτωμα, στο οποίο πολύ πιθανόν να απαιτείται προεπεξεργασία (θραύση/λειοτριβήση) προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση και η μείωση του χρόνου της εκχύλισης.

4.3 Εκχύλιση

Στη συνέχεια πραγματοποιείται εκχύλιση με θερμό νερό και το Na₂O·Al₂O₃ που έχει παραχθεί κατά το στάδιο της φρύξης παραλαμβάνεται στο διάλυμα. Η συγκέντρωση του αλουμινίου στο τελικό διάλυμα μεταβάλλεται ανάλογα με το είδος της εκχύλισης (αναδευόμενοι αντιδραστήρες, στήλες/κάθετοι αντιδραστήρες σταθερής κλίσης, περιστροφικοί), αλλά και τις παραμέτρους της (κυρίως πυκνότητα πολφού) σε συνδυασμό με τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος.

Πέραν του αργλικού νατρίου, τα άλλα οξείδια νατρίου που συνυπάρχουν στο φρύγμα μπορεί να αντιδράσουν ή όχι με το νερό ανάλογα με την περίπτωση. Το οξείδιο σιδήρου-νατρίου αντιδρά σχηματίζοντας Fe₂O₃ και NaOH σύμφωνα με την αντίδραση



Με τον τρόπο αυτό ανακτάται μέρος του δεσμευμένου Na₂O στο υδατικό διάλυμα βελτιώνοντας τη σταθερότητα του αργλικού διαλύματος. Η αντίδραση αυτή είναι βραδύτερη της αντίδρασης διαλυτοποίησης του αργλικού νατρίου. Αντίθετα, οι πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου γενικά είναι σταθερές και δεν διαλύονται. Όμως ένα μέρος του πυριτίου που είναι συνδεδεμένο με τη μορφή διαφόρων μικτών οξειδίων, μπορεί να διαλυτοποιηθεί.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Γενικά

Το δείγμα που μελετάται είναι τέφρα (ή σκωρία) αλουμινίου από τη δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου της εταιρείας METAM Α.Ε. Στην εταιρεία ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται παλαιό αλουμίνιο (σκραπ) το οποίο τήκεται σε έμφλογη περιστροφική κάμινο. Στη συνέχεια η εταιρεία πραγματοποιεί εσωτερικά διεργασίες απομάκρυνσης του περιεχομένου μεταλλικού αλουμινίου, το οποίο ανακυκλώνει εσωτερικά, απομάκρυνσης του περιεχομένου αλατιού και τελικής αδρανοποίησης της τέφρας αλουμινίου.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει, πέραν των δοκιμών και αναλύσεων χαρακτηρισμού του δείγματος, τα δύο βασικά συνδυαστικά στάδια επεξεργασίας (αλκαλική φρύξη και εκχύλιση με νερό) της μεθόδου Deville-Pechiney για την παραγωγή αργιλικού διαλύματος σύστασης αποδεκτής για αξιοποίηση ως τελικού εμπορικού προϊόντος. Επομένως, η βασική σειρά πειραματικών δοκιμών περιλαμβάνει την εξέταση του συνδυασμού της αλκαλικής φρύξης / εκχύλισης των φρυγμάτων. Όμως, για την επιλογή των παραμέτρων εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν ποκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης επί ενός φρύγματος που παρήχθη με τις διαδικασίες που περιγράφονται στη συνέχεια για το σκοπό αυτό. Συγκεντρωτικά, τα βασικά στάδια της πειραματικής διαδικασίας είναι τα εξής:

1. Χαρακτηρισμός του αρχικού δείγματος τέφρας σκωριών αλουμινίου
2. Δοκιμές αλκαλικής φρύξης για την παραγωγή φρύγματος για τις προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης και επιλογή παραμέτρων εκχύλισης
3. Συνδυαστικές δοκιμές αλκαλικής φρύξης / εκχύλισης
4. Χαρακτηρισμός των στερεών υπολλειμμάτων
5. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Σημειώνεται ότι κατά τις προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης παρατηρήθηκε δημιουργία ιζήματος γαλακτώδους μορφής στο τελικό προϊόν, επομένως προστέθηκαν κάποια περαιτέρω βήματα για την αντιμετώπιση αυτού του ανεπιθύμητου αποτελέσματος. Τελικά, η διαδικασία διαμορφώθηκε ως εξής:

1. Χαρακτηρισμός του αρχικού δείγματος τέφρας σκωριών αλουμινίου
2. Δοκιμές αλκαλικής φρύξης για την παραγωγή φρύγματος για τις προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης και επιλογή παραμέτρων εκχύλισης
 - i. Δοκιμές για αποφυγή δημιουργίας ιζήματος
 - Προσθήκη NaOH
 - Αραίωση με απιονισμένο νερό
 - ii. Δοκιμές εκχύλισης με τις απαραίτητες για την αντιμετώπιση της δημιουργίας ιζήματος παραμέτρους
3. Συνδυαστικές δοκιμές αλκαλικής φρύξης / εκχύλισης
4. Χαρακτηρισμός των στερεών υπολλειμμάτων
5. Τελική αξιολόγηση και επιλογή βέλτιστων παραμέτρων φρύξης

Για την διεξαγωγή των δοκιμών, προηγήθηκε ο σχεδιασμός τους.

5.2 Περιγραφή - προετοιμασία δειγμάτων

Το αρχικό βάρος του δείγματος είναι 2.74kg. Για την προετοιμασία του, έγινε ομογενοποίηση και επιμερισμός όλου του δείγματος με δειγματολήπτη Jones σε δύο υποδείγματα (A1 και A2) και στη συνέχεια επιμερισμός του δείγματος A1 σε δύο αντιπροσωπευτικά υποδείγματα B1 και B2. Το B1 χρησιμοποιείται ως δείγμα εργασίας και το δείγμα B2 ως αντίδειγμα. Η υγρασία του δείγματος προσδιορίστηκε σε 9,9% κ.β. σε υγρή βάση. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο δείγμα μετά από ξήρανση και λειοτριβήση στο Pulverizer LM2 της Labtechnics σε μέγεθος κόκκων μικρότερο από 90μm.

5.3 Χαρακτηρισμός αρχικών δειγμάτων

5.3.1 Χημική ανάλυση

Οι μέθοδοι, που ακολουθήθηκαν για τις χημικές αναλύσεις δίνονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 5.1. Μέθοδοι για την εκτέλεση των Χημικών Αναλύσεων

A/A	Περιγραφή	Πρότυπο
1	Χημική ανάλυση (προσδιορισμός κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων)	<ul style="list-style-type: none">• Σύντηξη με βόρακα (Na_2CO_3, K_2CO_3, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) και προσδιορισμός της συγκέντρωσης στοιχείων στο διάλυμα με ICP OES και AAS• Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF).

Αναλυτικότερα, η χημική ανάλυση των δειγμάτων περιλάμβανε:

- τη σύντηξη των δειγμάτων με βόρακα (μίγμα Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, σε αναλογίες 1:1:1) και τον προσδιορισμό:
 - Al, Mg, Si, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb, Cr και Ni σε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS) του οίκου Perkin Elmer με χρήση φλόγας και Φασματομέτρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP OES) Optima 8000 του οίκου Perkin Elmer
- τον ημιποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) τύπου Spectro Xepos του οίκου SPECTRO.

Δεδομένων των υψηλών συγκεντρώσεων των δειγμάτων στα στοιχεία ενδιαφέροντος όπως του Al, Si, Fe, Ca, Mg και Na πραγματοποιήθηκε και διεργαστηριακός έλεγχος των αναλύσεων σε συνεργασία με το Αλουμίνιο της Ελλάδος που έγινε με XRF τύπου Advant XP της Thermo Scientific (μέθοδος QUANTAS).

5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των κύριων κρυσταλλικών φάσεων που περιέχονται στο εξεταζόμενο δείγμα πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Brucker D8 Focus [Cu Kα ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)]. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με το λογισμικό Crystallographica Search-Match v2.1.1.1. Επιπλέον εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld με στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ορυκτολογικών φάσεων.

Επιπλέον, δείγμα σκωριών αλουμινίου ως έχει και μετά τον εγκιβωτισμό του σε ρητίνες εξετάστηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM τύπου JEOL6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ, 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 πισωσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων και είναι εφοδιασμένο με σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων Χ διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System).

5.4 Δοκιμές αλκαλικής φρύξης

Οι δοκιμές φρύξης των σκωριών αλουμινίου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες της τάξης των 1200 – 1300 °C με προσθήκη Na_2CO_3 και CaCO_3 για την μετατροπή των περιεχόμενων φάσεων του αλουμινίου (οξειδία, μικτά οξειδία κλπ) σε $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν τα ποσοστά προσθήκης Na_2CO_3 και CaCO_3 , τη θερμοκρασία, το χρόνο αντίδρασης και τη υγρασία του μίγματος. Για την αποφυγή υπερβολικού αριθμού δοκιμών, η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την διατήρηση όλων των παραμέτρων εκτός από μια σταθερών στις ονομαζόμενες κεντρικές συνθήκες και τη μεταβολή της μιας παραμέτρου σε διαφορετικά επίπεδα από την κεντρική του τιμή. Ως κεντρικές συνθήκες ορίστηκαν η στοιχειομετρική αναλογία για το Na_2CO_3 και CaCO_3 όπως αυτή υπολογίζεται στη συνέχεια, η τελική θερμοκρασία 1200°C, ο χρόνος παραμονής 60 λεπτά και η μηδενική υγρασία.

Αναλυτικά, διερευνήθηκε η επίδραση των εξής παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα της φρύξης:

- **Το ποσοστό προσθήκης Na_2CO_3 .** Καθορίστηκε με βάση τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα όπως αυτή προσδιορίστηκε με βάση τη χημική ανάλυση της σκωρίας. Τα στοιχεία προσδιορισμού της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας δίδονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 5.2. Προσδιορισμός της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας προσθήκης Na_2CO_3 και CaCO_3 στη σκωρία αλουμινίου (g/100 g σκωρίας)

Συστατικό	Περιεκτικότητα στη σκωρία (% κ.β.)	Απαιτήσεις προσθήκης Na_2CO_3	Προτεινόμενη προσθήκη Na_2CO_3	Απαιτήσεις προσθήκης CaCO_3	Προτεινόμενη προσθήκη CaCO_3
Al_2O_3	67,20	69,85			
SiO_2	2,50	4,41		8,32	
Fe_2O_3	0,56	0,37			
CaO	1,42			-2,54	
Σύνολο		74,62	75	5,78	8,50

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, απαιτείται η προσθήκη 74,62 g Na_2CO_3 σε 100 g σκωρίας, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία μικτών αλάτων $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ και $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ κατά την αλκαλική φρύξη. Με βάση τα ανωτέρω αποφασίστηκε η προσθήκη 75 g Na_2CO_3 στα 100 g σκωρίας αλουμινίου ως η στοιχειομετρικά απαιτούμενη, η οποία λήφθηκε και ως κεντρική τιμή της ως άνω παραμέτρου. Επιπλέον εξετάστηκαν δύο ακόμα επίπεδα προσθήκης Na_2CO_3 : 90 και 60 g Na_2CO_3 στα 100 g σκωρίας αλουμινίου που αντιστοιχούν σε +20% και -20% της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας. Σημειώνεται ότι η όποια προσθήκη νατρίου απαιτείται έτσι ώστε να προκύψει η επιθυμητή σύνθεση του τελικού εμπορικού προϊόντος (αργιλικό διάλυμα νατρίου) αποφασίστηκε να γίνει απευθείας στο κυοφορούν διάλυμα κατά το στάδιο της εκχύλισης.

- **Το ποσοστό προσθήκης CaCO_3 .** Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα CaCO_3 και επομένως CaO στην σκωρία αλουμινίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα του SiO_2 σε αυτήν. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.2, απαιτείται η προσθήκη 8,32 g CaCO_3 ανά 100 g σκωρίας για τη δέσμευση του SiO_2 με την μορφή του ορθοπυριτικού ασβεστίου ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Αν και η σκωρία περιέχει επίσης CaO αυτό δεν λήφθηκε υπόψη για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας CaCO_3 . Με βάση τα ανωτέρω αποφασίστηκε η προσθήκη 8,5 g CaCO_3 στα 100 g σκωρίας αλουμινίου ως η στοιχειομετρικά απαιτούμενη, η οποία λήφθηκε και ως κεντρική τιμή της ως άνω παραμέτρου. Επιπλέον εξετάστηκαν δύο ακόμα επίπεδα προσθήκης CaCO_3 : 10,2 και 6,8 g CaCO_3 στα 100 g σκωρίας αλουμινίου που αντιστοιχούν σε +20% και -20% της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας.
- **Η τελική θερμοκρασία.** Εξετάστηκαν τρεις κυρίως θερμοκρασίες αντίδρασης (1200, 1250 και 1300 °C) με κεντρική τιμή τους 1250°C.
- **Ο χρόνος παραμονής στην τελική θερμοκρασία.** Όλες οι πειραματικές δοκιμές εκτελέστηκαν με ένα πρόγραμμα ανόδου της θερμοκρασίας μέχρι την τελική με ρυθμό ανόδου ίσο με 10 °C/min. Εξετάστηκαν χρόνοι παραμονής 15, 30, 60, 120, 240 min με κεντρική τιμή τα 60 min.
- **Το ποσοστό υγρασίας** που θα βαίνει αυξανόμενο στα επίπεδα 0, 10, 20 και 40% με κεντρική τιμή το 0% υγρασίας.

5.5 Πειραματικός σχεδιασμός

Για τον περιορισμό του αριθμού των πειραματικών δοκιμών ακολουθήθηκε η μέθοδος της μεταβολής μιας παραμέτρου τη φορά, με όλες τις άλλες παραμέτρους να έχουν τιμή ίση με την κεντρική. Οι κεντρικές συνθήκες που επελέγησαν ήταν:

- (α) Προσθήκη Na_2CO_3 75 g / 100 g σκωρίας αλουμινίου. Επιπλέον εκτελέστηκαν δοκιμές στα 60 και 90 g/100 g σκωρίας αλουμινίου
- (β) Προσθήκη CaCO_3 8,5 g / 100 g σκωρίας αλουμινίου. Επιπλέον εκτελέστηκαν δοκιμές στα 10,2 και 6,8 g/100 g σκωρίας αλουμινίου
- (γ) Θερμοκρασία φρύξης 1250 °C. Επιπλέον εκτελέστηκαν δοκιμές στους 1200 και 1300 °C
- (δ) Χρόνος παραμονής 60 min. Επιπλέον έγιναν δοκιμές με χρόνο παραμονής 15, 30 και 120 min
- (ε) Προσθήκη νερού 0 g / 100 g σκωρίας αλουμινίου. Επιπλέον δοκιμές με 10, 20 και 40g νερού / σκωρίας αλουμινίου

Με βάση τα ανωτέρω εκτελέστηκαν 14 συνολικά πειραματικές δοκιμές, όπως αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 5.3. Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών αλκαλικής φρύξης αλουμινίου

ΑΑ δοκιμής	Συνθήκες				
	Προσθήκη Na_2CO_3 (g/100 g)	Προσθήκη CaCO_3 (g/100 g)	Τελική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)	Ποσοστό Υγρασίας (%)
1	75	8,5	1250	60	0
2	60	8,5	1250	60	0
3	90	8,5	1250	60	0
4	75	6,8	1250	60	0
5	75	10,2	1250	60	0
6	75	8,5	1200	60	0
7	75	8,5	1300	60	0
8	75	8,5	1250	15	0
9	75	8,5	1250	30	0
10	75	8,5	1250	120	0
11	75	8,5	1250	240	0
12	75	8,5	1250	60	10
13	75	8,5	1250	60	20
14	75	8,5	1250	60	40

* Έντονη γραφή: κεντρικές συνθήκες, Υπογραμμισμένη: μη κεντρικές συνθήκες

5.6 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές αλκαλικής φρύξης πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κάμινο αντίστασης THERMAWAT (Εικόνα 5.1) στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, με δυνατότητα λειτουργίας

μέχρι τους 1800°C. Χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια ζirkονίας και αλουμίνιας υπερυψηλής καθαρότητας.



Εικόνα 5.1. Εργαστηριακή κάμινος THERMAWAT ηλεκτρικής αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ

Σε κάθε πειραματική δοκιμή κυλινδρικό χωνευτήριο ζirkονίας πληρώθηκε με μίγμα σκωρίας αλουμινίου μάζας περίπου 100 γραμμαρίων και προσθέτων ανάλογα με την δοκιμή, όπως περιγράφεται σε προηγούμενο Πίνακα (**Πίνακας 5.3**). Στη συνέχεια το χωνευτήριο τοποθετήθηκε στο φούρνο αντίστασης στον οποίο εφαρμόστηκε ρυθμός προθέρμανσης 10 °C/min. Μετά την προθέρμανση τα δοκίμια αφέθηκαν στην επιθυμητή τελική θερμοκρασία (1200, 1250 ή 1300 °C) για χρονικό διάστημα 15, 30, 60, 120 ή 240 min.

Μετά την παρέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, διακόπηκε η παροχή ενέργειας και το σύστημα καμίνου-χωνευτηρίου απέκτησε τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από περίπου μια (1) ημέρα. Μετά την αφαίρεση των χωνευτηρίων από τον φούρνο έγινε η αφαίρεση του φρύγματος.

Στη συνέχεια το φρύγμα της κάθε δοκιμής διαχωρίστηκε σε υποδείγματα για την εκτέλεση ορυκτολογικών αναλύσεων (XRD και SEM) και την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών εκχύλισης

5.7 Προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές εκχύλισης

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων εκχύλισης που θα πραγματοποιηθούν στα τελικά προϊόντα φρύξης, προετοιμάστηκε φρύγμα μεγάλης ποσότητας στο οποίο μετά την ομογενοποίηση του πραγματοποιήθηκαν οι προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1kg φρύγματος που προέκυψε από την φρύξη του αρχικού δείγματος τέφρας αλουμινίου στις κεντρικές συνθήκες, δηλαδή με προσθήκη 75g Na₂CO₃ και 8,5g CaCO₃ στα

100g δείγματος τέφρας αλουμινίου, σε τελική θερμοκρασία φρύξης 1250°C, για χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία 60 λεπτά και 0% ποσοστό υγρασίας. Η εκχύλιση του φρύγματος από το στάδιο της αλκαλικής φρύξης πραγματοποιήθηκε σε κωνικές φιάλες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.. Στις αρχικές υπό διερεύνηση παραμέτρους περιλαμβάνονται η θερμοκρασία εκχύλισης, η πυκνότητα πολφού και η διάρκεια εκχύλισης. Οι παράμετροι των αρχικών αυτών δοκιμών εκχύλισης και τα επίπεδα τιμών τους συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα (**Πίνακας 5.4**) Πίνακας 5.4. Παράμετροι προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης φρύγματος (με υπογράμμιση οι κεντρικές τιμές).

Πίνακας 5.4. Παράμετροι προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης φρύγματος (με υπογράμμιση οι κεντρικές τιμές)

Παράμετρος	Τιμές
Θερμοκρασία εκχύλισης	<u>25</u> , 40, 60, 80 °C
Χρόνος εκχύλισης	5, 10, <u>15</u> , 30, 60 min
Πυκνότητα πολφού (υγρά/στερεά, L/S)	1.5, 2.5, <u>5</u> , 10 L/kg

Σημειώνεται ότι οι τιμές πυκνότητας πολφού του πίνακα αντιστοιχούν σε τιμές περίπου 40, 30, 20 και 10% κ.β. αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 11 δοκιμές, όπως αυτές περιγράφονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 5.5).

Πίνακας 5.5. Συνθήκες προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών εκχύλισης φρύγματος

ΑΑ δοκιμής	Παράμετροι		
	Θερμοκρασία Εκχύλισης (°C)	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Πυκνότητα Πολφού (L/S, L/kg)
1	<u>25</u>	<u>15</u>	<u>5</u>
2	<u>40</u>	<u>15</u>	<u>5</u>
3	<u>60</u>	<u>15</u>	<u>5</u>
4	<u>80</u>	<u>15</u>	<u>5</u>
5	<u>25</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
6	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>
7	<u>25</u>	<u>30</u>	<u>5</u>
8	<u>25</u>	<u>60</u>	<u>5</u>
9	<u>25</u>	<u>15</u>	<u>1,5</u>
10	<u>25</u>	<u>15</u>	<u>2,5</u>
11	<u>25</u>	<u>15</u>	<u>10</u>

Στα διαλύματα εκχύλισης των προκαταρκτικών δοκιμών προσδιορίστηκαν η συγκέντρωση των κύριων στοιχείων όπως αλουμίνιο και πυρίτιο.

Για την εκτέλεση των προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης, αρχικά ζυγίζεται το δείγμα φρύγματος, συνήθως βάρους 40 g (για τις δοκιμές με ΑΑ 1-8) ή ανάλογα με το βάρος που αντιστοιχεί σε κάθε πείραμα (για τις δοκιμές με ΑΑ 9-12), που τοποθετείται σε κωνική φιάλη των 500ml (**Εικόνα 5.2**). Στη συνέχεια, προστίθενται 200ml απιονισμένου νερού με τη βοήθεια ογκομετρικής φιάλης (**Εικόνα 5.3**). Το στόμιο της κωνικής φιάλης καλύπτεται με παραφίλμ και τοποθετείται στον

αναδευτήρα (Orbit Shaker – Lab-Line), όπου και αναδεύεται στις 150 στροφές το λεπτό για όση ώρα υποδεικνύεται για το κάθε πείραμα (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.2. Φρύγμα σε κωνικές φιάλες για τις προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης



Εικόνα 5.3. Πολφός εκχύλισης προκαταρκτικών δοκιμών



Εικόνα 5.4. Δοκιμή προκαταρκτικής εκχύλισης σε περιστροφικό αναδευτήρα

Στη συνέχεια γίνεται η διήθηση του δείγματος. Χρησιμοποιείται μια συσκευή διήθησης (**Εικόνα 5.5**), φίλτρο 45μm και μια αντλία. Το διάλυμα μετά την εκχύλιση τοποθετείται σταδιακά στην συσκευή διήθησης με ανοιχτή την αντλία, μέχρι να διαχωριστεί πλήρως το υγρό από το στερεό υπόλειμμα (**Εικόνα 5.6**). Τελικά, παραλαμβάνονται δύο δείγματα, το διάλυμα αργλικού νατρίου, το οποίο αποθηκεύεται σε πλαστική φιάλη (**Εικόνα 5.7**), και το στερεό υπόλειμμα, το οποίο, αφού ζυγιστεί, τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου και ξηραίνεται σε φούρνο στους 40°C ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία (**Εικόνα 5.8**).



Εικόνα 5.5. Συσκευή διήθησης



Εικόνα 5.6. Διήθηση



Εικόνα 5.7. Εμφάνιση των διαλυμάτων εκχύλισης



Εικόνα 5.8. Υπόλειμμα εκχύλισης

Τα υγρά δείγματα τοποθετήθηκαν σε ψυγείο για την διατηρησή τους, μέχρι να γίνουν οι αναλύσεις τους. Μετά το πέρας μια εβδομάδας, παρατηρήθηκε σε ορισμένα δείγματα μεγάλη ποσότητα λευκού ιζήματος. Τα δείγματα αυτά ήταν το 9 και το 10, στα οποία η πυκνότητα του διαλύματος ήταν αρκετά μεγαλύτερη από τις κεντρικές συνθήκες, με 1,5 και 2,5 λίτρα ανά κιλό υλικού αντίστοιχα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ανεπιθύμητο, καθώς το διάλυμα θα πρέπει να είναι σε πλήρως υγρή μορφή και όχι υπερκορεσμένο. Για την αντιμετώπιση της δημιουργίας ιζήματος, έγινε περαιτέρω έρευνα, η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια.

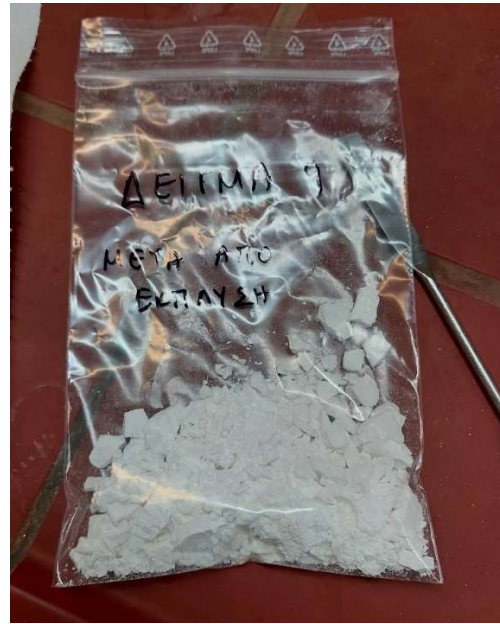
Στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε μετά την εκχύλιση και θα αποτελεί επίσης το τελικό απόβλητο, έγινε χημική και ορυκτολογική ανάλυση για προσδιορισμό της σύστασής του ώστε να προσδιοριστεί η δυνατότητα χρήσης του σε περαιτέρω βιομηχανικές εφαρμογές.

5.7.1 Αντιμετώπιση προβλήματος δημιουργίας ιζήματος

Για την αντιμετώπιση της δημιουργίας ιζήματος από το κυοφορούν διάλυμα της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε αρχικά η χημική ανάλυση του, και στη συνέχεια εφαρμόστηκαν δοκιμές πιθανών τρόπων αντιμετώπισης. Χρησιμοποιήθηκε το δείγμα εκχύλισης με AA 9, στο οποίο παρατηρήθηκε η μέγιστη ποσότητα ιζήματος, λόγω της μεγάλης πυκνότητας του διαλύματος. Για την ανάλυση, παραλήφθηκε μια ποσότητα ιζήματος η οποία διαχωρίστηκε σε δύο υποδείγματα. Στο πρώτο έγινε έκπλυση για την απομάκρυνση των ιόντων που περιέχονται στο νερό της υγρασίας, ενώ το δεύτερο δείγμα παρέμεινε χωρίς κάποια επεξεργασία. Και τα δύο δείγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο. Το δείγμα που υπέστη έκπλυση αρχικά είχε κρεμώδη μορφή (**Εικόνα 5.9**[Error! Reference source not found.](#)) και μετά την ξήρανση ήταν σε κατάσταση που επέτρεπε την λειοτρίβηση του (**Εικόνα 5.10**), ενώ στο δείγμα που δεν υπέστη επεξεργασία δεν επετεύχθη η απομάκρυνση της υγρασίας και παρέμεινε σε ρευστή μορφή (**Εικόνα 5.11**).



Εικόνα 5.9. Δείγμα ιζήματος μετά την έκπλυση

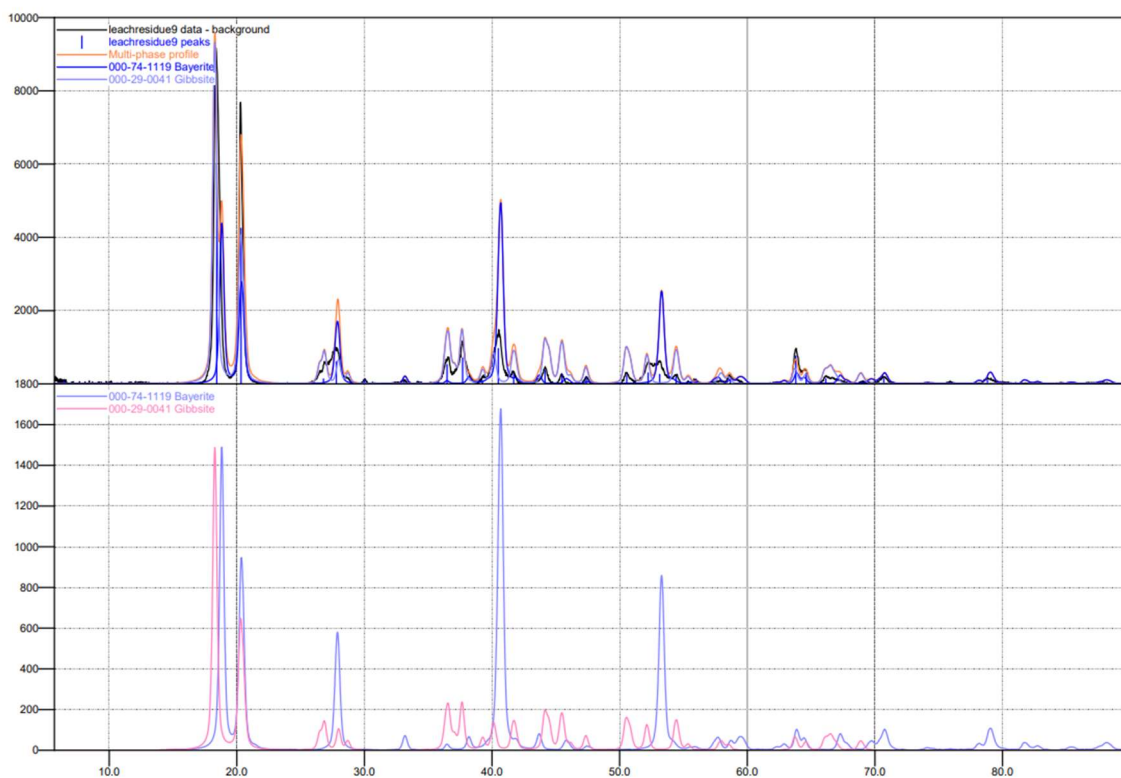


Εικόνα 5.10. Δείγμα ιζήματος μετά την έκπλυση και ξήρανση



Εικόνα 5.11. Δείγμα ιζήματος που δεν υπέστη έκπλυση

Στο δείγμα του ιζήματος μετά από έκπλυση και ξήρανση πραγματοποιήθηκε ανάλυση με XRD, ώστε να βρεθούν οι ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν σε αυτό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 5.1** που δείχνουν ότι το ιζημα περιέχει κυρίως μπαγερίτη και γιββσίτη, δηλαδή $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Σχήμα 5.1. XRD ιζήματος μετά από έκπλυση και ξήρανση

Στη συνέχεια, σε δείγμα φλύγματος που δεν χρησιμοποιήθηκε, έγιναν δοκιμές εκχύλισης σύμφωνα με τις κεντρικές πειραματικές συνθήκες, στο οποίο αμέσως μετά την εκχύλιση και για να μην γίνει υπερκορεσμός και καταβύθιση ιζήματος πραγματοποιήθηκαν:

- Αραίωση με απιονισμένο νερό. Σκοπός ήταν η μείωση της πυκνότητας του διαλύματος και επομένως του κορεσμού του. Η αραίωση με νερό έγινε τρεις φορές, με αραίωση 1:10, 1:100, 1:1000 και 1:10000.

- Προσθήκη πυκνού NaOH, έτσι ώστε να δεσμευτεί περισσότερο αλουμίνιο με το προστιθέμενο νάτριο, με τη μορφή αργλικού νατρίου. Το διάλυμα NaOH που προστέθηκε είχε συγκέντρωση 10N. Η προσθήκη NaOH έγινε τρεις φορές, αμέσως μετά την διήθηση του δείγματος, με προσθήκη 50, 20 και 10ml σε 50ml δείγματος.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις δεν διαπιστώθηκε η δημιουργία ιζήματος. Προτιμήθηκε για πρακτικούς λόγους σταθεροποίησης του διαλύματος η μέθοδος προσθήκης καυστικού νατρίου. Ως αναλογία προτιμήθηκε η μικρότερη, δηλαδή 10ml NaOH/50ml διαλύματος, καθώς επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση σε Al, και έτσι ώστε να μην γίνεται περιττή σπατάλη NaOH, εφόσον και αυτή η προσθήκη αρκεί για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Έπειτα από υπολογισμούς και σύμφωνα με βιβλιογραφία, επιλέχθηκαν τα 6ml NaOH 10N ως επαρκής ποσότητα για την παρεμπόδιση δημιουργίας ιζήματος, ώστε να αποφευχθεί η σπατάλη περίσσειας NaOH.

Για την ανάλυση των προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης, έγινε διαλυτοποίηση του ιζήματος μέσα στο διάλυμα με προσθήκη 60ml HCl 20%, 5ml πυκνό HCl και συμπλήρωση με νερό έως 100ml. Το διάλυμα διηθήθηκε με την διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως και έγινε ανάλυση στο υγρό και στο στερεό υπόλειμμα της διήθησης.

5.8 Συνδυαστικές δοκιμές αλκαλικής φρύξης/εκχύλισης και επιλογή βέλτιστων παραμέτρων

Εφόσον επιλέχθηκε η μέθοδος αντιμετώπισης του ιζήματος, καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης, ακολουθεί η φρύξη 14 δειγμάτων σύμφωνα με τις παραμέτρους που ορίζει το κάθε πείραμα. Στη συνέχεια, επαναλαμβάνονται όλες οι δοκιμές εκχυλίσεων με την προσθήκη NaOH στο κυοφορούν διάλυμα της μεθόδου ως τελικό βήμα των δοκιμών. Οι εκχυλίσεις και οι διηθήσεις γίνονται ακριβώς όπως περιγράφηκαν σε προηγούμενες παραγράφους με την προσθήκη 6ml NaOH 10N σε κάθε δείγμα αμέσως μετά την διήθηση.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και η αξιολόγησή τους παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

6.1 Χημική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του δείγματος με τις διάφορες μεθόδους που εφαρμόστηκαν δίδονται στον επόμενο Πίνακα (Πίνακας 6.1).

Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Στοιχείο	Διαλυτοποίηση (%)	XRF Εργ. Μεταλλουργίας (%)	XRF Αλουμίνιο της Ελλάδος (%)
Al	30,16	>32,76	35,57
Mg	2,28	2,59	1,86
Si	4,10	1,08	1,17
Ca	1,02	1,33	1,15
Fe	0,39	0,53	0,52
Cu	2,77	0,29	
Zn	0,16	0,15	0,20
Pb	<0,16	0,02	
Cr	<0,06	0,02	
Ni	<0,04	0,01	
Na		2,77	1,59
Cl		2,38	2,16
Ti		0,85	0,90
Ba		0,48	0,43
Mn			0,07

Στοιχείο	Διαλυτοποίηση (%)	XRF Εργ. Μεταλλουργίας (%)	XRF Αλουμίνιο της Ελλάδος (%)
P			0,01
S			0,27
K			0,26
LOI			16,71

Είναι σαφές από τον ως άνω πίνακα ότι υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης, ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε. Το Al προσδιορίστηκε ίσο με 30,17% με την υγρή διαλυτοποίηση και >32,76% στη μέθοδο XRF που εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας. Ωστόσο, βρέθηκε ίσο με 35,57% με μέτρηση με XRF στο Αλουμίνιο της Ελλάδος που εφαρμόζει πιστοποιημένη μέθοδο για τα συγκεκριμένου τύπου δείγματα. Διαφοροποιήσεις υπήρχαν σε μικρότερη κλίμακα και στα άλλα στοιχεία. Με βάση όλες αυτές τις αναλύσεις προέκυψε μια μέση χημική ανάλυση που θεωρείται και η αντιπροσωπευτική ανάλυση του δείγματος, εκφρασμένη σε αντίστοιχα οξειδία μετάλλων, όπως δίδεται στον επόμενο Πίνακα.

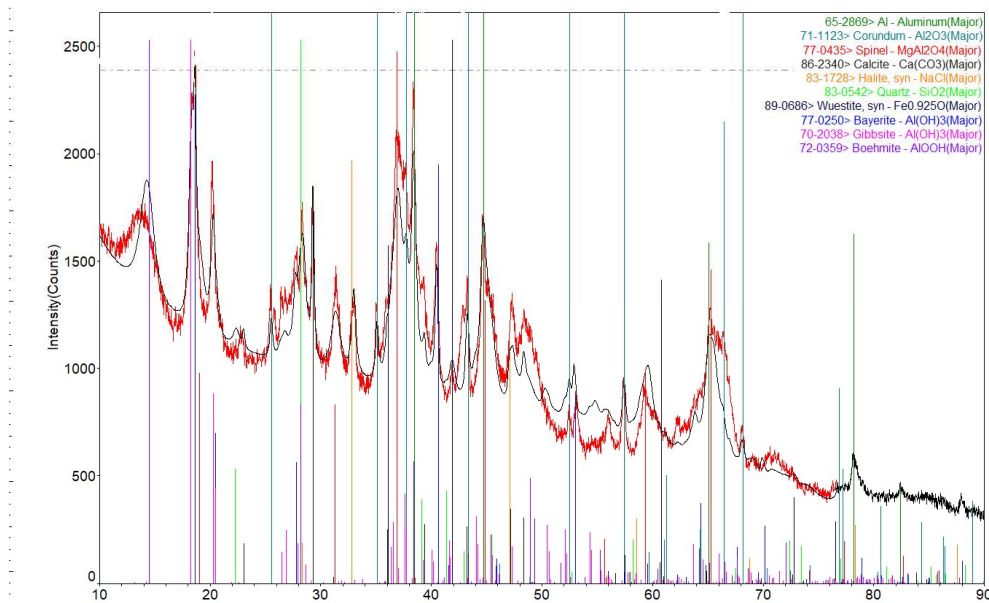
Πίνακας 6.2. Χημική ανάλυση δείγματο εκφρασμένη ως οξειδία (% κ.β. επί ξηρού)

Οξείδιο	Περιεκτικότητα (%)	Μέθοδος
Al ₂ O ₃	67,20	ΑτΕ - XRF
MgO	3,79	Διαλυτοποίηση
SiO ₂	2,50	XRF
CaO	1,42	Διαλυτοποίηση
Fe ₂ O ₃	0,56	Διαλυτοποίηση
CuO	0,37	XRF
Na ₂ O	2,15	ΑτΕ
K ₂ O	0,32	ΑτΕ
BaO	0,54	XRF
MnO	0,10	ΑτΕ
ZnO	0,20	Διαλυτοποίηση
PbO	<0,17	Διαλυτοποίηση
Cr ₂ O ₃	<0,09	Διαλυτοποίηση
NiO	<0,05	Διαλυτοποίηση
TiO ₂	1,43	XRF
P ₂ O ₅	0,03	ΑτΕ
SO ₃	0,67	ΑτΕ
Cl	2,16	ΑτΕ
LOI	16,71	ΑτΕ

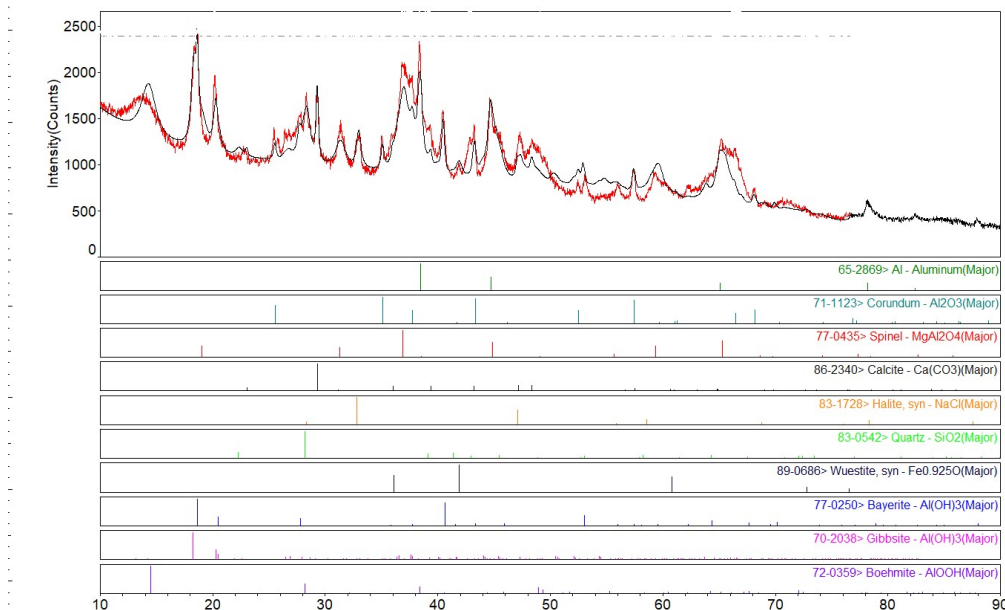
6.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του δείγματος εργασίας παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.1**. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.1**, το δείγμα περιέχει οξειδια του αλουμινίου κυρίως και αλουμίνιο. Οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν ήταν μεταλλικό αλουμίνιο, άνυδρα οξειδια του αλουμινίου όπως το κορούνδιο (Al_2O_3), σπινέλιο (MgAl_2O_4), ένυδρα οξειδια του Αλουμινίου όπως μπαγερίτης ή γιββσίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και βαμιτίης ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Αλίτης (NaCl), χαλαζίας (SiO_2), καλσίτης (CaCO_3) και βουστίτης ($\text{Fe}_{0.925}\text{O}$).

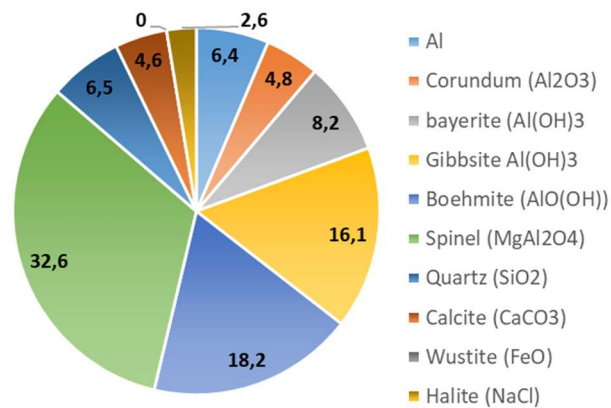
Η εφαρμογή της μεθόδου Rietveld με στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ορυκτολογικών φάσεων στο αρχικό δείγμα εργασίας έδωσε τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στα επόμενα σχήματα (**Σχήμα 6.2, Σχήμα 6.3**)



Σχήμα 6.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου



Σχήμα 6.2. XRD προσδιορισμένο θεωρητικά με τη μέθοδο Rietveld (κόκκινη γραμμή) σε σχέση με το πραγματικό (μαύρη γραμμή) του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου



Σχήμα 6.3. Αποτελέσματα προσδιορισμού φάσεων με τη μέθοδο Rietveld (του δείγματος εργασίας τέφρας αλουμινίου)

Η μέθοδος Rietveld προσδιορίζει ποσοτικά την περιεκτικότητα των διαφόρων φάσεων, στηριζόμενη αποκλειστικά στο ακτινοδιάγραμμα. Όταν όμως το σύστημα εμπεριέχει πολλές φάσεις ή άμορφες φάσεις τότε η προσέγγιση μπορεί να αποκλίνει σημαντικά.

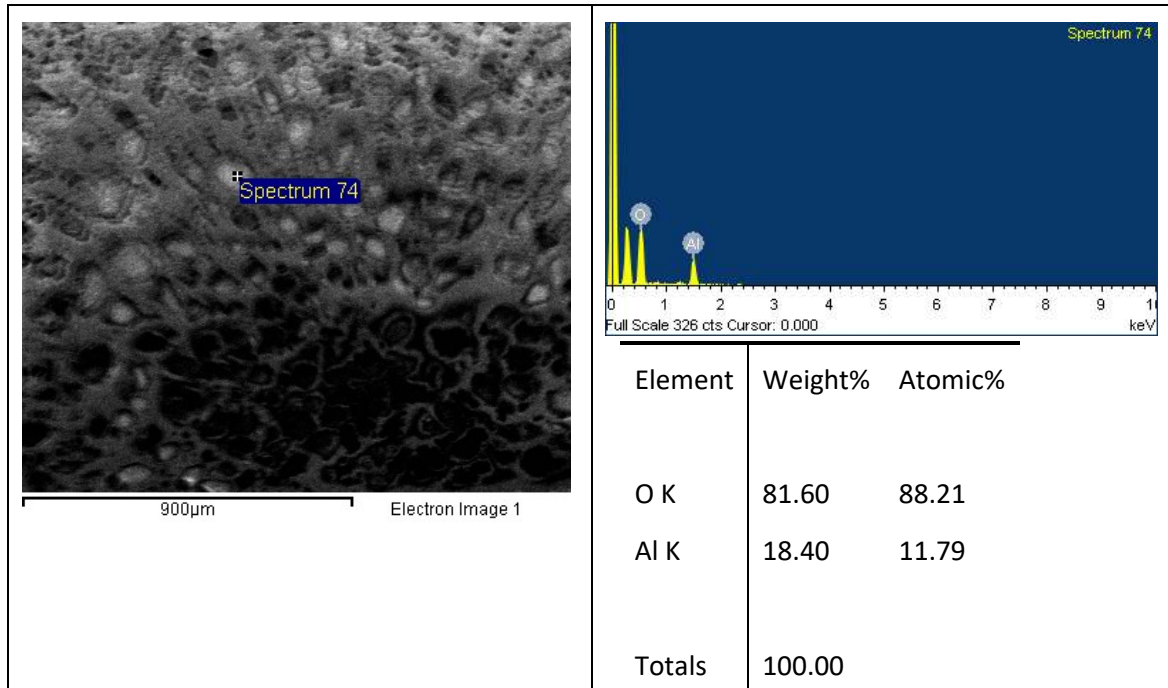
Στην προσπάθεια να προσδιορισθεί καλύτερα η περιεκτικότητα των φάσεων, χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον συνδυαστικά και τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης σε συνδυασμό με την ορυκτολογική ανάλυση αλλά και τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης. Τα αποτελέσματα δίδονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 6.3. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος (% κ.β. επί ξηρού)

Φάση	Περιεκτικότητα (%)
Al	6,10
Κορούνδιο (Al ₂ O ₃)	9,22
Μπαγερίτη (Al(OH) ₃)	17,63
Γιββσίτη (Al(OH) ₃)	19,39
Βαιμίτης (AlO(OH))	14,91
Σπινέλιος (MgAl ₂ O ₄)	13,37
SiO ₂	2,50
CaCO ₃	2,54
FeO	0,50
NaCl	3,56
Na ₂ O	0,26
CuO	0,37
TiO ₂	1,43

Σημειώνεται ότι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων φάσεων του έγινε αφενός κάνοντας συγκεκριμένες παραδοχές (π.χ. το σύνολο του μαγνησίου είναι συνδεδεμένο με τη μορφή του σπινελίου), οπότε μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις από την πραγματική σύνθεση του υλικού.

Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας σάρωσης και μικροανάλυσης σε κοκκώδες δείγμα τέφρας αλουμινίου δίδονται στο επόμενο σχήμα



Σχήμα 6.4. Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροανάλυση δείγματος τέφρας αλουμινίου σε κόκκου ένωσης αλουμινίου

Όπως φαίνεται το υλικό είναι μικροκοκκώδες με παρουσία διαφόρων ενώσεων του αλουμινίου που δεν μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη φάση.

6.3 Προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης

Τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης

							Πλακούντας		Διήθημα										PLS	Εξαγ.
									Στερεό καθίζησης					Υγρό καθίζησης			Σύν			
AA	T (°C)	t (min)	L/S (L/kg)	m (g)	H ₂ O (L)	Al (g)	Υγρ. (%)	Al (g)	Μικτό (g)	Ξηρό (g)	Υγρ. (g)	Al (%)	Al (g)	(mL)	Al (g/L)	Al (g)	Al (g)	Al (g)	Al (g)	
1	25	15	5	40	0,2	9,68	38	0,541	35,67	22,44	13,23	34,97	7,85	152	5,67	0,86	8,71	9,25	95,57	
2	40	15	5	40	0,2	9,68	38	0,455	33,96	19,45	14,51	33,08	6,43	158	5,68	0,90	7,33	7,78	80,42	
3	60	15	5	40	0,2	9,68	38	0,446	44,18	20,58	23,60	30,92	6,36	156	5,26	0,82	7,18	7,63	78,81	
4	80	15	5	40	0,2	9,68	38	0,429	39,32	18,91	20,41	32,28	6,10	135	5,89	0,80	6,90	7,33	75,73	
5	25	5	5	40	0,2	9,68	38	0,291	33,21	16,15	17,06	29,01	4,68	132		0,00	4,68	4,98	51,40	
6	25	10	5	40	0,2	9,68	38	0,434	28,87	19,09	9,78	32,28	6,16	162	5,09	0,83	6,99	7,42	76,69	
7	25	30	5	40	0,2	9,68	38	0,456	40,67	19,20	21,47	33,13	6,36	178	5,49	0,98	7,34	7,80	80,53	
8	25	60	5	40	0,2	9,68	38	0,450	32,15	19,14	13,01	32,65	6,25	166	5,98	0,99	7,24	7,69	79,47	
9	25	15	1,5	133	0,2	32,27	38					22,98								
10	25	15	2,5	80	0,2	19,36	38	0,640	70,06	31,81	38,26	29,75	9,46	74	11,37	0,85	10,31	10,95	56,56	
11	25	15	10	20	0,2	4,84	38	0,219	12,30	6,98	5,31	36,32	2,54	162	6,06	0,98	3,52	3,74	77,23	

* AA: Αύξων αριθμός δοκιμής

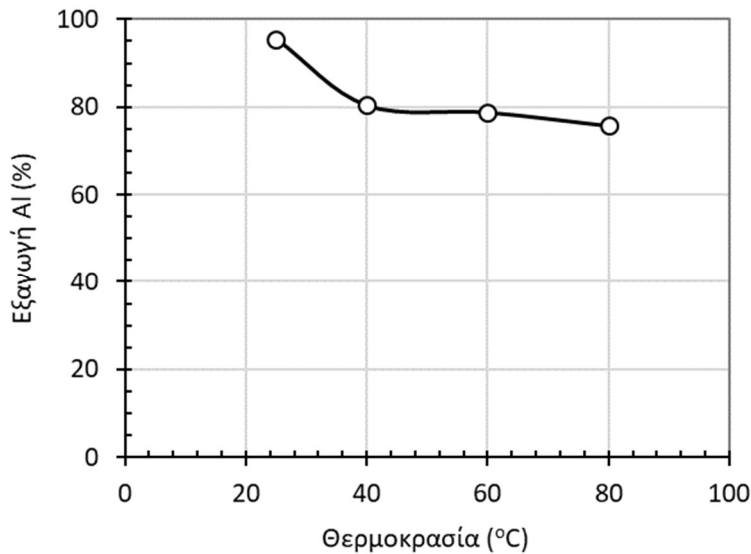
**m: μάζα φρύγματος

Σημειώνεται ότι δεν δίνονται αποτελέσματα για τη δοκιμή με AA 9 διότι χρησιμοποιήθηκε όλο το δείγμα που προέκυψε για την επαναδιαλυτοποίηση του ιζήματος που προέκυψε.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρήθηκαν διαφορετικά ποσοστά εξαγωγής αλουμινίου ανάλογα με τις συνθήκες εκχύλισης που εφαρμόστηκαν. Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται τα αποτελέσματα αυτά ανάλογα με την μεταβολή της κάθε μιας παραμέτρου χωριστά

6.3.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας εκχύλισης

Η μεταβολή της εξαγωγής Αλουμινίου από το φρύγμα με εκχύλιση με νερό σε αναλογία υγρού προς στερεό (L/S) 5 L/kg και για χρόνο εκχύλισης 15 min σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία δίδεται στο **Σχήμα 6.4**.

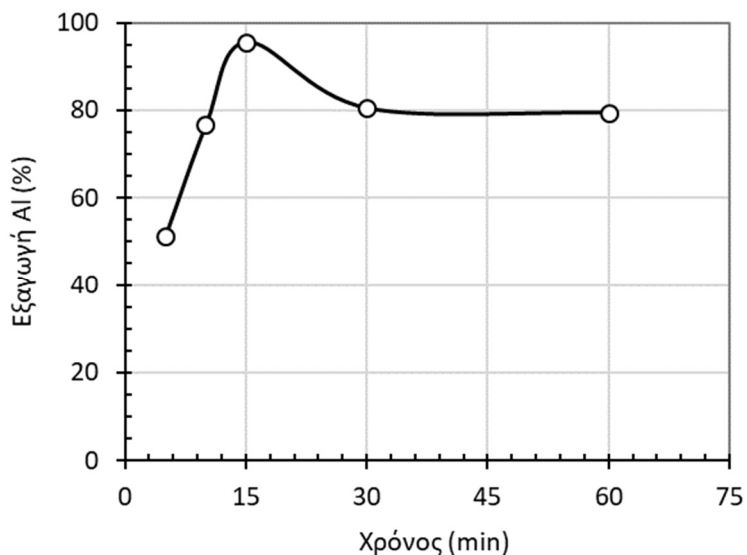


Σχήμα 6.4. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (L/S = 5 L/kg και χρόνος εκχύλισης 15 min)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα αυτό το μέγιστο ποσοστό εξαγωγής ίσο με 95,57% επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία 25°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της εξαγωγής σε επίπεδα πλησίον του 80%.

6.3.2 Μεταβολή του χρόνου εκχύλισης

Η μεταβολή της εξαγωγής Αλουμινίου από το φρύγμα με εκχύλιση με νερό σε αναλογία υγρού προς στερεό (L/S) 5 L/kg και θερμοκρασία 25°C σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης δίδεται στο Σχήμα 6.5.

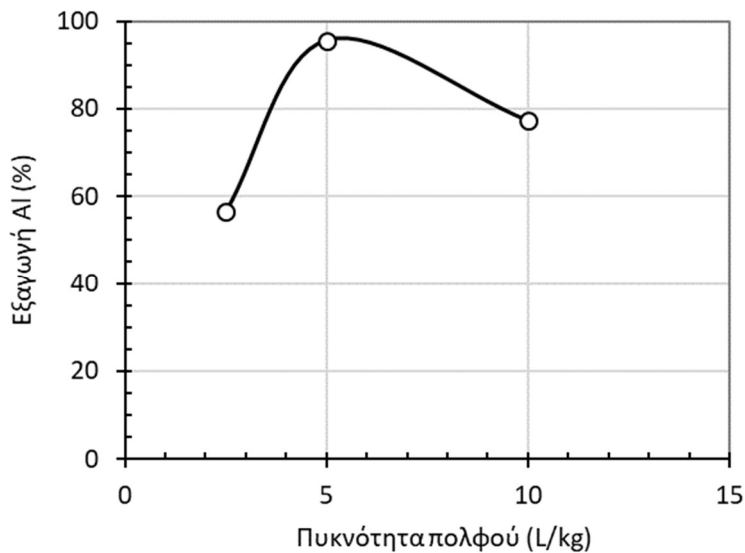


Σχήμα 6.5. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο (L/S = 5 L/kg και θερμοκρασία 25°C)

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 6.5**, η εξαγωγή του Al αυξάνει με το χρόνο μέχρι τα 15 λεπτά, αλλά στη συνέχεια μειώνεται σε επίπεδα εξαγωγής περίπου 80%. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην πιθανή επανακαταβύθιση του αλουμινίου στο φρύγμα λόγω του υπερκορεσμού του.

6.3.3 Μεταβολή της πυκνότητας πολφού

Η μεταβολή της εξαγωγής Αλουμινίου από το φρύγμα με εκχύλιση με νερό σε χρόνο εκχύλισης 15 min και θερμοκρασία 25°C σε συνάρτηση με την πυκνότητα πολφού δίδεται στο **Σχήμα 6.6**.



Σχήμα 6.6. Εξαγωγή Al από φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με την πυκνότητα πολφού (χρόνος εκχύλισης 15 min και θερμοκρασία 25°C)

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 6.6**, η εξαγωγή του Al αυξάνει με την πυκνότητα πολφού μέχρι τα 5 L/kg, αλλά στη συνέχεια μειώνεται σε επίπεδα εξαγωγής περίπου 80%.

Με βάση τα ανωτέρω επιλέχθηκαν οι κεντρικές συνθήκες εκχύλισης που μελετήθηκαν (χρόνος εκχύλισης 15 min, θερμοκρασία 25°C και πυκνότητα πολφού 5 L/kg) για την εκτέλεση των συνδυαστικών δοκιμών φρύξης-εκχύλισης που ακολούθησαν.

6.4 Δοκιμές αλκαλικής φρύξης

Τα αποτελέσματα των δοκιμών φρύξης υπό διάφορες συνθήκες που περιγράφηκαν σε προηγούμενες παραγράφους και στη συνέχεια εκχύλισης του φρύγματος με νερό συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα.

Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται τα αποτελέσματα αυτά ανάλογα με την μεταβολή της κάθε μιας παραμέτρου χωριστά.

Πίνακας 6.5. Αναλυτικά στοιχεία συνδυαστικών δοκιμών φρύξης- εκχύλισης

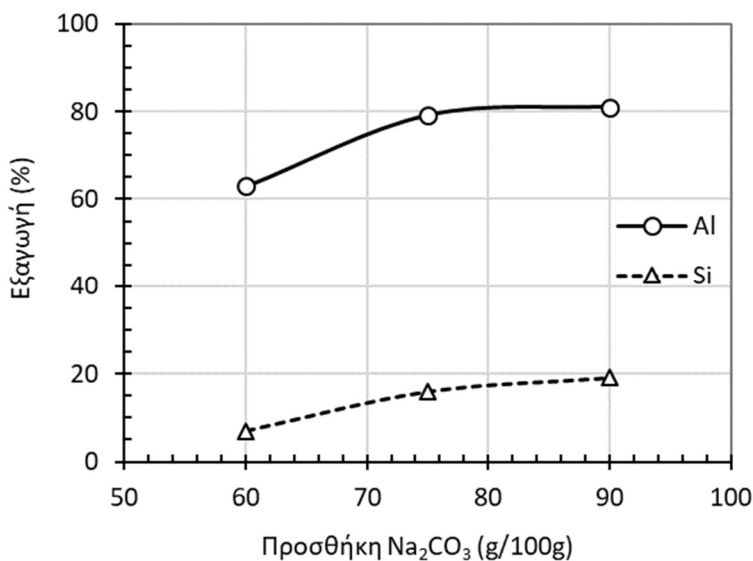
AA	Παράμετροι Φρύξης					Φρύξη				Παράμετροι εκχύλισης		Υγρό Εκχύλισης				
	Na ₂ CO ₃ (g)	CaCO ₃ (g)	T (°C)	t (min)	Υγρ. (%)	Αρχ. Βάρος (g)	Τελ. Βάρος (g)	Απώλεια Φρύξης (g)	Απώλεια %	V (mL)	M (g)	Όγκος (mL)	pH	T (°C)	Βάρος (g)	Πυκν. (g/cm ³)
1	75	8.5	1250	60	0	183.5	146.97	36.53	19.91	200	40	186	12.01	24.3	206.28	1.1090
2	60	8.5	1250	60	0	168.5	138.61	29.89	17.74	200	40	172	13.03	18.0	186.82	1.0862
3	90	8.5	1250	60	0	198.5	156.23	42.27	21.29	200	40.07	182	13.02	21.2	204.77	1.1251
4	75	6.8	1250	60	0	181.8	146.19	35.61	19.59	200	40	184	12.90	21.0	204.14	1.1095
5	75	10.2	1250	60	0	185.2	147.62	37.58	20.29	200	40	182	12.98	20.7	202.46	1.1124
6	75	8.5	1200	60	0	183.5	147.16	36.34	19.80	200	40.06	185	13.07	22.1	204.60	1.1059
7	75	8.5	1300	60	0	183.5	146.05	37.45	20.41	200	40	180	12.90	22.0	199.51	1.1084
8	75	8.5	1250	15	0	183.5	146.01	37.49	20.43	200	40.04	184	13.08	19.8	206.59	1.1228
9	75	8.5	1250	30	0	183.5	144.81	38.69	21.08	200	40.03	182	13.14	21.9	204.53	1.1238
10	75	8.5	1250	120	0	183.5	146.86	36.64	19.97	200	40	182	13.11	21.6	200.78	1.1032
11	75	8.5	1250	240	0	183.5	147.46	36.04	19.64	200	40.01	184	13.04	23.2	204.55	1.1117
12	75	8.5	1250	60	10	183.5	147.98	35.52	19.36	200	40	183	13.11	22.8	202.93	1.1089
13	75	8.5	1250	60	20	183.5	147.72	35.78	19.50	200	40	182	13.16	22.2	202.63	1.1134
14	75	8.5	1250	60	40	183.5	147.84	35.66	19.43	200	40.05	181	13.19	21.0	202.05	1.1163

Πίνακας 6.5. Αναλυτικά στοιχεία συνδυαστικών δοκιμών φρύξης- εκχύλισης (συνέχεια)

AA	Χημική Ανάλυση Υγρού εκχύλισης			Στερεό Εκχύλισης				Χημική ανάλυση στερεών (%)			Εξαγωγή (%)	
	Al (g/L)	Si (mg/L)	Na (g/L)	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	Υγρασία (g)	Υγρασία (%)	Al	Si	Na	Al	Si
1	47.31	426.3	49.0	31.370	17.94	13.430	42.81	14.01	2.51	>8.40	79.08	16.00
2	36.45	170.7	79.0	39.190	24.42	14.770	37.69	16.56	1.77	>7.25	63.03	6.95
3	45.51	426.0	51.0	28.180	16.20	11.980	42.51	12.80	2.17	>7.68	81.06	19.15
4	48.57	446.2	30.8	29.080	18.27	10.810	37.17	15.52	1.95	>7.92	77.01	19.69
5	41.69	310.9	47.0	41.350	30.20	11.150	26.96	14.10	1.97	>7.40	65.51	9.19
6	44.31	328.3	35.7	30.200	18.90	11.300	37.42	12.95	1.82	>6.20	78.11	15.84
7	42.33	364.2	52.0	31.910	20.03	11.880	37.23	14.50	1.96	>7.83	73.77	15.21
8	44.99	341.9	54.0	26.920	15.70	11.220	41.68	12.62	2.51	>7.53	81.67	14.56
9	44.78	354.5	49.0	29.750	17.74	12.010	40.37	13.25	2.06	>6.85	78.79	15.92
10	42.80	346.7	37.0	33.140	21.07	12.070	36.42	16.54	2.03	>8.26	70.54	13.63
11	44.90	450.2	31.0	30.350	19.69	10.660	35.12	15.40	1.79	>7.32	74.30	19.95
12	40.23	357.8	51.0	31.180	19.48	11.700	37.52	14.56	1.84	>7.17	73.52	16.37
13	43.90	62.5	>800.0	31.250	18.48	12.770	40.86	15.58	2.01	>7.45	74.82	3.18
14	42.30	364.9	-	31.000	18.40	12.600	40.65	14.93	1.90	>7.31	74.88	16.84

6.4.1 Μεταβολή του ποσοστού προσθήκης Na₂CO₃

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα που παρήχθη με εκχύλιση με νερό σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης Na₂CO₃ δίδεται στο Σχήμα 6.7.

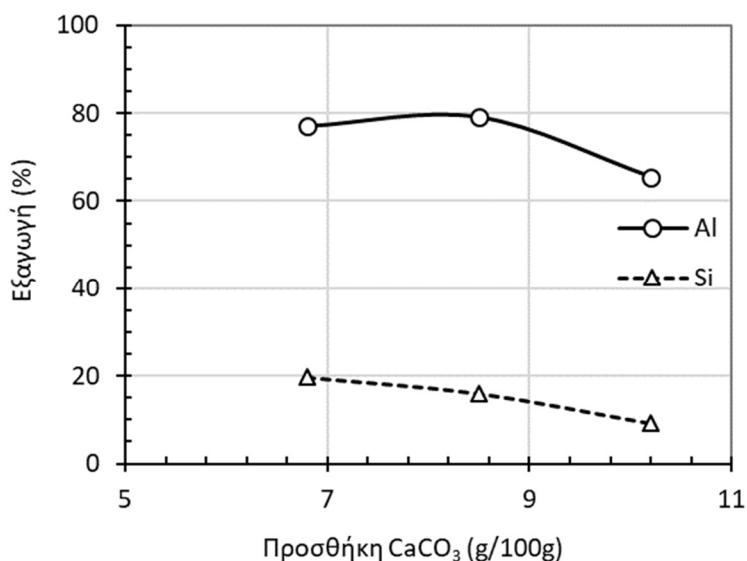


Σχήμα 6.7. Εξαγωγή Al και Si από φρύγμα τεφρών αλουμινίου που παρήχθη με διάφορες ποσοστά προσθήκης Na₂CO₃

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 6.7** η προσθήκη Na₂CO₃ στο προς φρύξη μίγμα ευνόησε την εξαγωγή του αλουμινίου η οποία αυξήθηκε σημαντικά κατά την αύξηση της προσθήκης από τα 60 στα 75 g/100 g τέφρας αλουμινίου και μετά παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην έλλειψη επαρκούς ποσότητας Na₂CO₃ για την αντίδραση του με το περιεχόμενο Al₂O₃. Η προσθήκη του Na₂CO₃ επίσης ευνόησε την εξαγωγή του Si, η οποία θα έπρεπε με βάση τη θεωρητική ανάλυση που προηγήθηκε να είχε περιοριστεί περισσότερο από την παρουσία του CaO που προστέθηκε με τη μορφή του CaCO₃. Η παρουσία όμως του Si στο κυοφορούν διάλυμα καταδεικνύει την μη επάρκεια της προστιθέμενης ποσότητας CaCO₃ στο προς φρύξη υλικό.

6.4.2 Μεταβολή του ποσοστού προσθήκης CaCO₃

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα που παρήχθη με εκχύλιση με νερό σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης CaCO₃ δίδεται στο **Σχήμα 6.8**.

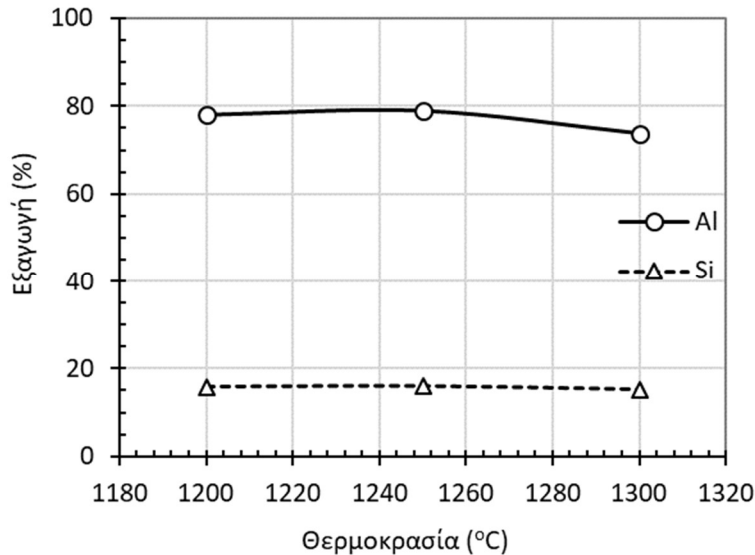


Σχήμα 6.8. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το ποσοστό προσθήκης CaCO₃

Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 6.8**, με την αύξηση του ποσοτού προσθήκης CaCO_3 η εξαγωγή του αλουμινίου στην αρχή αυξάνεται λίγο, αλλά με επιπρόσθετη ποσότητα αρχίζει και μειώνεται σημαντικά. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκη CaCO_3 , τόσο μειώνεται η εξαγωγή του Si, καθώς αυτό δεσμεύεται από το ασβέστιο.

6.4.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας φρύξης

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα που παρήχθη με εκχύλιση με νερό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία φρύξης δίδεται στο **Σχήμα 6.9**.

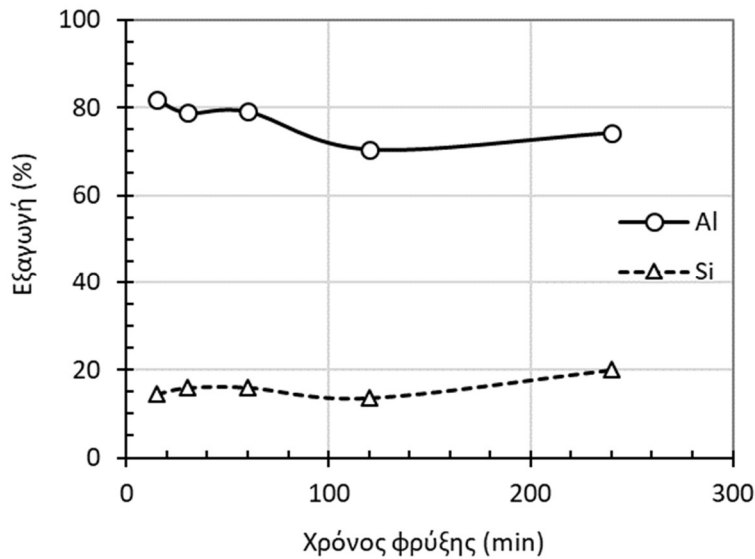


Σχήμα 6.9. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία φρύξης

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα αυτό, η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη εξαγωγή αλουμινίου είναι οι 1250°C με σχετικά μικρή διαφορά από τους 1200°C καθώς μετά από αυτή τη θερμοκρασία υπάρχει μικρή πτώση του ποσοτού εξαγωγής. Ωστόσο, οι διαφορές είναι πολύ μικρές και μπορεί να αποδοθούν ακόμα και σε πειραματικά σφάλματα. Όσον αφορά στην εξαγωγή πυριτίου, η αλλαγή της τελικής θερμοκρασίας φρύξης έχει ελάχιστη έως αμελητέα επίδραση.

6.4.4 Μεταβολή του χρόνου φρύξης

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα που παρήχθη με εκχύλιση με νερό σε συνάρτηση με το χρόνο φρύξης δίδεται στο **Σχήμα 6.10**.

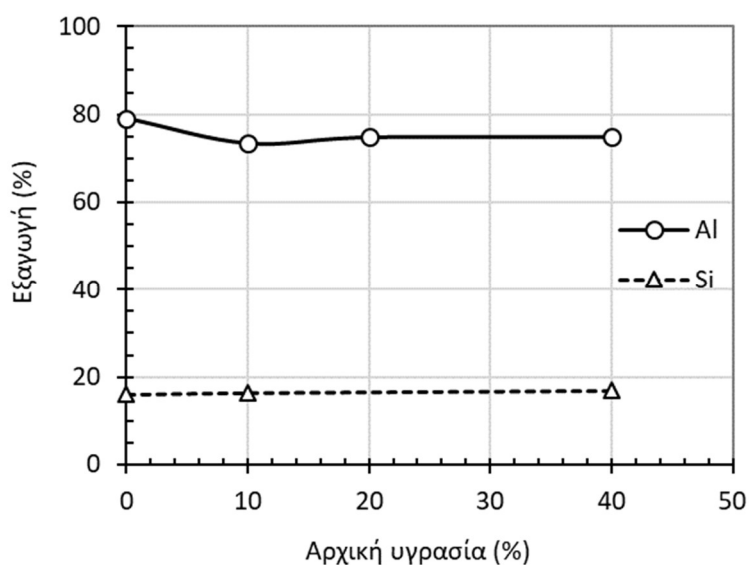


Σχήμα 6.10. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο φρύξης

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 6.10**, η εξαγωγή του Al μειώνεται ελαφρά με την αύξηση του χρόνου φρύξης, ενώ η εξαγωγή του Si αυξάνει ελαφρά με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Όμως θα πρέπει να τονισθεί ότι απαιτείται σημαντικός χρόνος τόσο για την άνοδο της θερμοκρασίας στην κάμινο όσο και για την ψύξη της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά το φαινόμενο και επομένως καθιστά την αξιολόγηση αυτής της παραμέτρου ως αμφίβολη.

6.4.5 Μεταβολή της υγρασίας στο προς φρύξη μίγμα

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα που παρήχθη με εκχύλιση με νερό σε συνάρτηση με το ποσοστό υγρασίας στο αρχικό προς φρύξη δείγμα δίδεται στο **Σχήμα 6.11**.

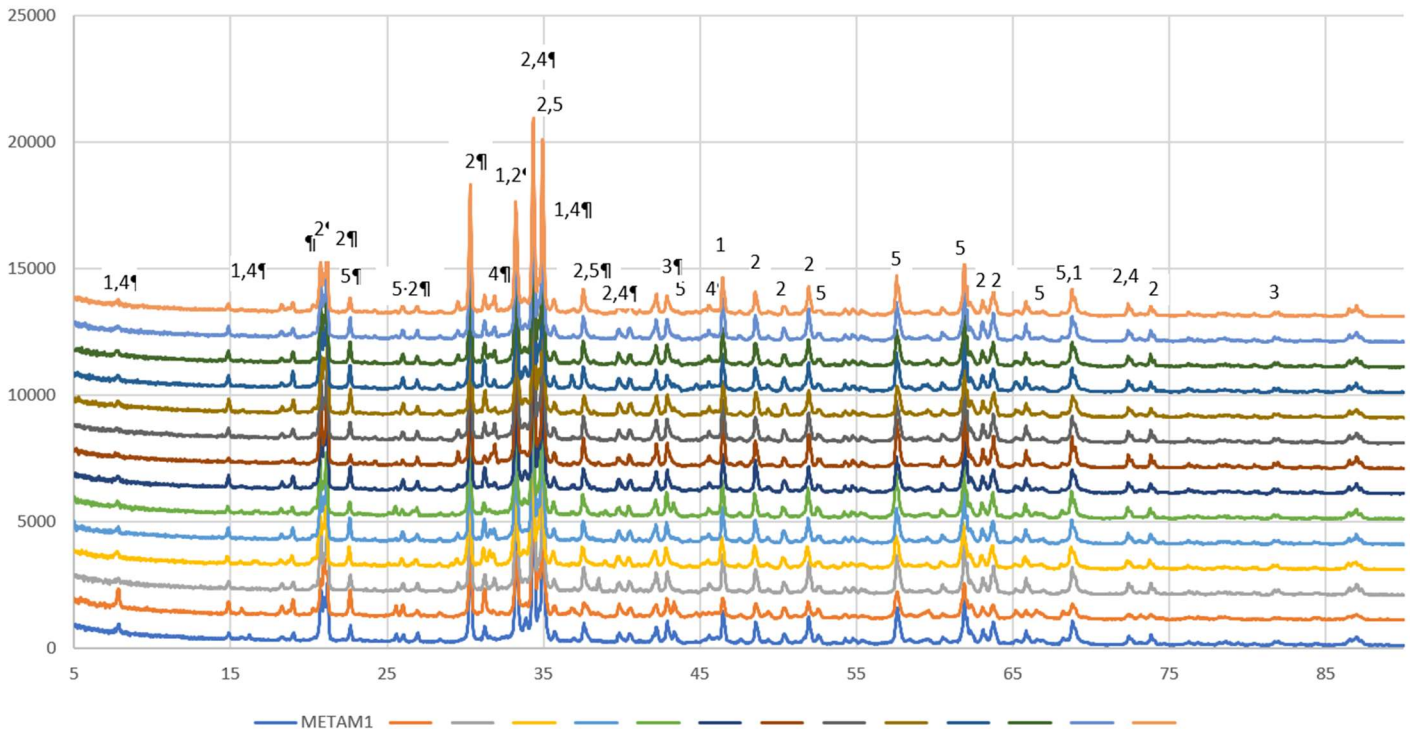


Σχήμα 6.11. Εξαγωγή Al και Si από το φρύγμα τεφρών αλουμινίου σε συνάρτηση με την υγρασία

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 6.11** το ποσοστό υγρασίας στο προς φρύξη μίγμα δεν επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα εξαγωγής Al και Si από το φρύγμα.

6.4.6 Ορυκτολογική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων

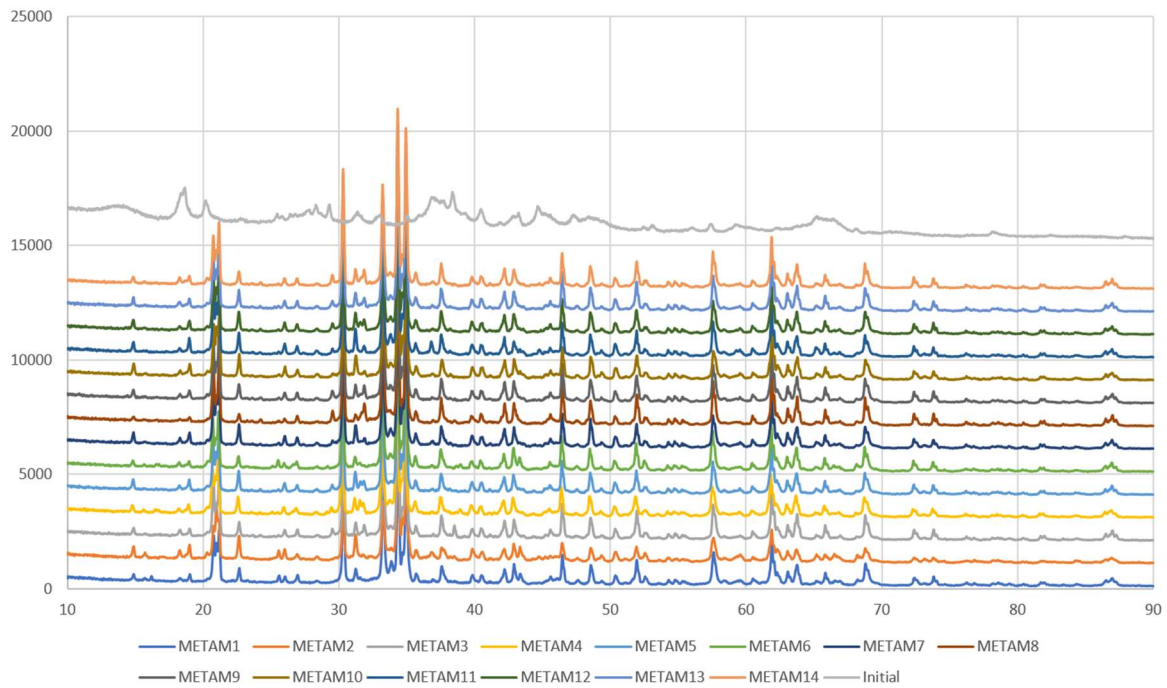
Στα στερεά δείγματα-υπολείμματα της εκχύλισης μετά την ξήρανση τους έγιναν ορυκτολογικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στο επόμενο σχήμα



Σχήμα 6.12. Διαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης φρυγμάτων τέφρας αλουμινίου (δείγματα 1-14) (1- β - Al_2O_3 , 2- NaAlO_2 , 3- MgO , 4- $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, 5- Al_2O_3 κορούνδιο)

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, σε γενικές γραμμές τα υπολείμματα εκχύλισης έχουν τις ίδιες φάσεις. Υπάρχουν πολύ μικρές διαφοροποιήσεις που σχετίζονται με την παρουσία μικτών αλάτων νατρίου, αλουμινίου, μαγνησίου κυρίως ως προς την ένταση των κορυφών.

Η σύγκριση των διαγραμμάτων του αρχικού μίγματος με τα διαγράμματα που δίδονται στο **Σχήμα 6.12** παρουσιάζεται στο επόμενο **Σχήμα 6.13**. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, οι φάσεις που προέκυψαν μετά την φρύξη και εκχύλιση είναι τελείως διαφορετικές από αυτές του αρχικού υλικού τέφρας αλουμινίου.



Σχήμα 6.13. Σύγκριση του διαγράμματος XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης με το αρχικό δείγμα

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου περιέχουν αλουμίνιο, το οποίο μπορεί να βρει περαιτέρω χρήση σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Έτσι, επιτυγχάνονται δύο στόχοι: η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων που θα αποθεθεί στο περιβάλλον και η εξουδετέρωση των επικίνδυνων συστατικών αυτών, αλλά και η εκμετάλλευση χρήσιμων υλικών που αλλιώς θα αχρηστοποιούνταν, με οικονομικό και περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Το αλουμίνιο εξάγεται από τις σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου και είναι αξιοποιήσιμο με τη μορφή αργλικού νατρίου (sodium aluminate - NaAlO_2). Η κύρια χρήση του είναι η επεξεργασία και ο καθαρισμός υγρών αποβλήτων ή διαλυμάτων. Βρίσκει εφαρμογή επίσης και ως αποσκληρυντικό νερού, πηκτικό μέσο για το τσιμέντο, αλλά και στη βιομηχανία πυρίμαχων υλικών και χαρτιού. Τέλος, μπορεί να συντελέσει στην παραγωγή σαπουνιών, καθαριστικών υλικών και ζεολίθων.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η μέθοδος Deville – Pechiney για την εξαγωγή του αργλικού νατρίου από τις σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου. Βασικό στοιχείο της μεθόδου είναι η προσθήκη ανθρακικού νατρίου για τη δέσμευση του αλουμινίου, αλλά και ανθρακικού ασβεστίου για τη δέσμευση του περιεχόμενου οξειδίου του πυριτίου και την παρεμπόδιση της συνδιάλυσης του, καθώς αυτό είναι ανεπιθύμητο. Η μέθοδος περιλαμβάνει διεργασία αλκαλικής φρύξης του δείγματος, εκχύλισης και διήθησής του, ώστε να παραχθεί το τελικό προϊόν, το οποίο είναι το διάλυμα αργλικού νατρίου. Στο εργαστήριο μελετήθηκαν οι διαφορετικές παράμετροι φρύξης και εκχύλισης, και η επίδραση τους στην εξαγωγή των βασικότερων στοιχείων, με σκοπό την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών.

Τα συμπεράσματα από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι τα παρακάτω:

- Οι σκωρίες δευτερογενούς παραγωγής αλουμινίου περιέχουν κυρίως αλουμίνιο, νάτριο, πυρίτιο, μαγνήσιο, ασβέστιο και χλώριο. Οι κυριότερες φάσεις που περιέχουν είναι το κορούνδιο (Al_2O_3), ένυδρα οξείδια του αλουμινίου όπως μπαγερίτης ή γιββσίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και βαιμίτης (AlOOH), ο σπινέλιος (MgAl_2O_4), ο αλίτης (NaCl), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο καλσίτης (CaCO_3).
- Η συνδυαστική μέθοδος αλκαλικής φρύξης – εκχύλισης με νερό έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την εξαγωγή αλουμινίου.
- Λόγω δημιουργίας ιζήματος στο τελικό προϊόν, το οποίο περιείχε κυρίως υδροξείδιο του αργιλίου, είναι απαραίτητη η προσθήκη καυστικού νατρίου. Στις πειραματικές δοκιμές, ως ελάχιστη προσθήκη ορίστηκαν τα 6ml NaOH 10N για 200ml διαλύματος εκχύλισης.
- Ως βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης επιλέχθηκαν η θερμοκρασία εκχύλισης 25°C , χρόνος εκχύλισης 15 min και πυκνότητα πολφού 5 L/kg.
- Στις φρύξεις, η προσθήκη Na_2CO_3 ευνοεί την εξαγωγή αλουμινίου, παρόλα αυτά προσθήκη μεγαλύτερη από 75g ανά 100g δείγματος τέφρας αλουμινίου οδήγησε σε μικρή αύξηση του ποσοστού εξαγωγής. Παράλληλα όμως ευνοείται και η εξαγωγή πυριτίου. Επομένως, φαίνεται η βέλτιστη επιλογή να είναι τα 75g Na_2CO_3 , κρατώντας χαμηλά την εξαγωγή πυριτίου και επιτυγχάνοντας σχεδόν τη μέγιστη εξαγωγή αλουμινίου.
- Στην προσθήκη CaCO_3 παρατηρείται μεγιστοποίηση της εξαγωγής αλουμινίου στην μεσαία συνθήκη των 8.5g/100g δείγματος. Ταυτόχρονα, με την αύξηση της προσθήκης CaCO_3 επιτυγχάνεται η μείωση του πυριτίου, το οποίο είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Στην ελάχιστη τιμή πυριτίου παρατηρείται επίσης αρκετά μειωμένη η τιμή του αλουμινίου. Η βέλτιστη προσθήκη CaCO_3 είναι τα 8.5g/100g δείγματος, καθώς το πυρίτιο κρατάει μια μέση τιμή εξαγωγής ενώ το αλουμίνιο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ανάκτηση.
- Η τελική θερμοκρασία φρύξης φαίνεται να μην επηρεάζει ιδιαίτερα την εξαγωγή και των δύο στοιχείων, με εξαίρεση τους 1300°C , όπου υπάρχει μια πτώση στην εξαγωγή του αλουμινίου. Η μέγιστη εξαγωγή του αλουμινίου με μικρή διαφορά παρατηρείται στους 1250°C , επομένως φαίνεται να είναι και η πιο ιδανική θερμοκρασία.
- Στις αλλαγές του χρόνου παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία φρύξης παρατηρούνται αυξομειώσεις στην εξαγωγή και των δύο στοιχείων. Η μέγιστη ανάκτηση του αλουμινίου παρατηρείται στα 15 λεπτά, ενώ η ελάχιστη εξαγωγή πυριτίου παρατηρείται στα 15 και στα 120 λεπτά. Επιλέγονται τα 15 λεπτά, καθώς στα 120 λεπτά η εξαγωγή του αλουμινίου μειώνεται σημαντικά. Επίσης η διαδικασία φρύξης γίνεται λιγότερο χρονοβόρα και κοστοβόρα λόγω μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας.
- Σχετικά με την υγρασία, οι μέγιστες τιμές εξαγωγής αλουμινίου παρατηρείται στο 0% και στο 20%, ενώ οι ελάχιστες τιμές εξαγωγής πυριτίου στο 0% και το 10%. Στο 10% όμως υπάρχει μείωση του αλουμινίου, επομένως η μηδενική υγρασία στο δείγμα αποτελεί την καλύτερη επιλογή.
- Για την παρεμπόδιση της δημιουργίας ιζήματος, επιλέχθηκε η προσθήκη NaOH 10N αμέσως μετά τη διήθηση ως αποτελεσματική μέθοδος, με τα 6 ml να υπολογίζονται ως επαρκής ποσότητα.

- Συμπερασματικά, οι βέλτιστες συνθήκες φρύξης είναι 75g Na_2CO_3 και 8.5g CaCO_3 ανά 100g διαλύματος, οι 1250°C ως τελική θερμοκρασία και τα 15min παραμονής σε αυτή, και 0% υγρασία. Με αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται ανάκτηση σε αλουμίνιο 81.67% και σε πυρίτιο 14.56%.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Π. Ε. Τσακίριδης, *Aluminium salt slag characterization and utilization – A review*, Αθήνα, 2012
- [2] M. Satish Reddy, D. Neeraj, *Mechanical and durability aspects of concrete incorporating secondary aluminium slag*, India, 2012
- [3] A. Gil, S. Albeniz, S.A. Korili, *Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions*, Spain, 2014
- [4] Ι. Α. Σοφράς, *Ανθρακοθερμική Αναγωγή Ερυθράς Ιλύος και Ανάκτηση Αλουμινίου από τη Σκωρία με Υδρομεταλλουργικές Μεθόδους*, Αθήνα, 2016
- [5] R. Lumley, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Woodhead Publishing, 2011
- [6] Md. Tanwir Alam, Akhter Husain Ansari, *Review on Aluminium and its Alloys for Automotive Applications*, India, 2017
- [7] Ι. Λαμπροπούλου, *Χαρακτηρισμός και Αξιοποίηση Σκωριών Βιομηχανίας Αλουμινίου*, Πάτρα, 2019
- [8] Dr C. Nappi, *The Global Aluminium Industry 40 Years from 1972*, World Aluminium, 2013
- [9] Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, <https://www.sme.gr/>
- [10] S. K. Padamata, A. Yasinskiy, P. Polyakov, *A Review of Secondary Aluminum Production and Its Byproducts*, Germany, 2021
- [11] K. N. Maung, T. Yoshida, G. Liu, C. M. Lwin, D. B. Muller, S. Hashimoto, *Assessment of Secondary Aluminum Reserves of Nations*, Japan, 2017

- [12] A. Abdulkadir, A. Ajayi, M. I. Hassan, *Evaluating the Chemical Composition and the Molar Heat Capacities of a white Aluminum Dross*, Abu Dhabi, 2015
- [13] B. Lucheva, R. Petkov, Tz. Tzonev, *Method for Aluminium Dross Utilization*
- [14] S. K. Verma, V. K. Dwivedi, S. P. Dwivedi, *Utilization of aluminium dross for the development of valuable product – A review*, India, 2021
- [15] "Sodium Aluminate: Uses & Reactions." Study.com, 22 April 2022, [study.com/academy/lesson/sodium-aluminate-uses-reactions.html](https://www.study.com/academy/lesson/sodium-aluminate-uses-reactions.html)
- [16] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-aluminate>
- [17] F. Habashi, *Bayer's Process For Alumina Production: A Historical Perspective*, Laval University, Quebec, 1995
- [18] https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_aluminate

Εικόνες

- [19] <https://www.jufuyuan-s.com/sodium-aluminate/sodium-aluminate.html>
- [20] <https://www.ige.es/en/products/alna-sodium-aluminate>