

## ΙΣΤΟΡΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Το 1825 απομονώθηκε πρώτη φορά ως μέταλλο σε εργαστήριο (Hans Christian Orsted)

Ταυτόχρονα ο αμερικάνος Charles Martin Hall και ο Γάλλος Paul Heroult έκαναν την πρώτη ηλεκτρόλυση αλούμινας διαλυμένης σε κρυόλιθο

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Ελαφρύ  $E.B=2,7g/cm^3$  (χάλυβας= $7,8g/cm^3$ )

Έχει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση

Μπορεί να έρθει σε επαφή με πολλά τρόφιμα

Έχει αντανakλαστικότητα (αρχιτεκτονικές λύσεις)

Τα κράματα του αλουμινίου μπορούν να φτάσουν ή και να ξεπεράσουν τις αντοχές του χάλυβα

Έχει μεγάλη ελαστικότητα (σημαντικό πλεονέκτημα σε κατασκευές που δέχονται φορτίσεις υπό μορφή χτυπήματος)

Κρατά τη στιβαρότητα του και την αντοχή του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς να γίνεται εύθραυστο

Κατεργάζεται πολύ εύκολα και μορφοποιείται (αλουμινόχαρτο)

Καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (σχεδόν όσο ο χαλκός)

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Εφαρμογές σε μέσα μαζικής μεταφοράς

Εφαρμογή μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας

Ελικοδρόμιο σε γεώτρηση πετρελαίου στη Βόρεια Θάλασσα

## ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ατομικό βάρος 26,98

Ατομικός αριθμός 13

Κρυσταλλική δομή FCC

Πλευρά μοναδιαίου κελιού =  $4,0496 \cdot 10^{-8}$  cm

Πυκνότητα στους  $20^\circ$  C =  $2,71g/cm^3$

Θερμική αγωγιμότητα = 2,1- 2,3 w/cm\*K

Συντελεστής συστολής ( $60-100^\circ$  C)=  $23,5 \cdot 1/K \cdot 10^6$

Αύξηση όγκου από στερεό σε υγρό = 6,5%

Σημείο τήξης =  $658^\circ$  C

Θερμότητα τήξης (λανθάνουσα) = 396 j/g

Σημείο βρασμού = 2270° C

Ηλεκτρική αγωγιμότητα = 34-36 m/ohm\*mm<sup>2</sup>

Αντίσταση = 2,65\*10<sup>-6</sup> ohm\*cm

Μέτρο ελαστικότητας = 7,2\*10<sup>4</sup> N/mm<sup>2</sup>

Οικονομικά στοιχεία της βιομηχανίας του αλουμινίου (1991)

Στην Βιομηχανία του Αλουμινίου (Ευρώπη) το 1991

13 Εργοστάσια Αλούμινας παράγουν 6.600.000 ton αλούμινας

40 εργοστάσια πρωτογενούς αλουμινίου παράγουν 3.800.000 ton Al

60 εργοστάσια έλασης, 200 εργοστάσια διέλασης παράγουν 4.800.000 ton

ημικατεργασμένων προϊόντων

2500 χυτήρια παράγουν 1.400.000 ton χυτών εξαρτημάτων

200 εργοστάσια ανακύκλωσης παράγουν 1.700.000 ton αλουμινίου που

αντιπροσωπεύουν το 31% της συνολικά προμηθευόμενης ποσότητας αλουμινίου

Η βιομηχανία απασχολεί περισσότερους από 200.000 ανθρώπους

Το 1991 ο συνολικός προϋπολογισμός ήταν 25 δις Ευρώ

## **ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Πηγαίνετε στους παρακάτω συνδέσμους

«Από τον βωξίτη στο τελικό προϊόν»

<https://www.youtube.com/watch?v=uCC2SWgbEQM&index=1&list=PLadeEB9Jmj0KJ0g1WkHRY6KRg0U1HCa3>

Εξόρυξη Βωξίτη

<https://www.youtube.com/watch?v=D6Mxak7sqr0&index=2&list=PLadeEB9Jmj0KJ0g1WkHRY6KRg0U1HCa3b>

## **BAYER PROCESS**

Περιλαμβάνει τέσσερα στάδια:

### **1. Προετοιμασία Βωξίτη**

Βωξίτης (μετάλλευμα αλουμινίου): Οξειδία αλουμινίου (60%), σιδήρου (25%), πυριτίου (3%), τιτανίου (3%), κλπ. Ο Βωξίτης θραύεται και αλέθεται για να γίνει σκόνη.

Διασφαλίζεται ομοιομορφία στη τροφοδοσία βωξίτη ως προς τη χημική σύσταση του με ανάμιξη βωξιτών από διαφορετικές πηγές και με χρήση αποθεμάτων βωξιτών.

Θραύση – Λειοτρίβηση Βωξίτη. Καθώς τα κύρια στάδια της μεθόδου Bayer αποτελούν τυπικές ετερογενείς χημικές διεργασίες, η απόδοση και η ταχύτητα τους εξαρτάται από το μέγεθος της διεπιφάνειας στερεού / ρευστού. Λειοτρίβηση σε μέγεθος <0,15cm

α. Ξηρή λειοτρίβηση σε κλειστούς μύλους

β. Υγρή λειοτρίβηση σε ραβδόμυλους ή σφαιρόμυλους.

## 2. Εκχύλιση υπό πίεση με διάλυμα καυστικού νατρίου

Ο βωξίτης αναμιγνύεται με διάλυμα καυστικής σόδας και θερμαίνεται σε αυτόκλειστα δοχεία. Το πρώτο χημικό στάδιο της κατεργασίας βωξίτη είναι η διάλυση όλου του περιεχομένου σε αυτόν  $Al_2O_3$  σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα NaOH.

Σκοπός της διάλυσης είναι: Λήψη σταθερού διαλύματος με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση σε Al με την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας.

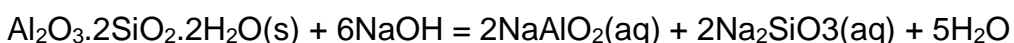
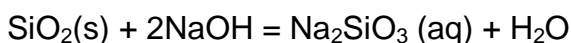
Βασικές Χημικές Αντιδράσεις:



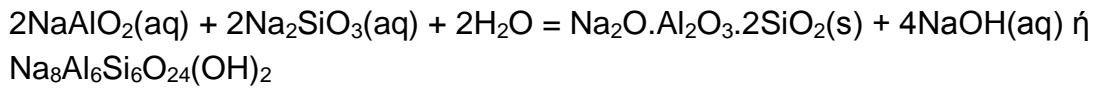
Δευτερεύουσες Χημικές Αντιδράσεις – Συμπεριφορά Fe/Ti/Si:

1. Ο Fe και το Ti παραμένουν αδιάλυτα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης

2. Το Si διαλύεται εν μέρει σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



Τα διαλυτά προϊόντα ( $NaAlO_2$  και  $Na_2SiO_3$ ) αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μια σειρά αργιλοπυριτικών δυσδιάλυτων ιζημάτων που έχουν δομή του τύπου  $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2$ .



Τα στερεά μετά την εκχύλιση περιέχουν σωματίδια με μέγεθος >100μm τα οποία αποκαλούνται «άμμος» και πολύ λεπτότερα σωματίδια με μέγεθος <10μm. Η άμμος διαχωρίζεται πρώτα μέσα σε υδροκυκλώνες, μετά πλένεται με νερό κατά αντιροή για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα που τυχόν έχει συγκρατηθεί και τελικά απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης στερεών παραπροϊόντων.

Τα λεπτομερή σωματίδια καθιζάνουν σε παχυντές δίνοντας ένα απόρριμμα γνωστό με το όνομα ερυθρά ιλύς. Η ερυθρά ιλύς από το παχυντή πρέπει να υποστεί πλύση με νερό για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα από αυτή και εν συνεχεία να αποτεθεί σε κατάλληλα σχεδιασμένους χώρους. Στόχος της φυσικής αυτής διαδικασίας είναι η μεγιστοποίηση της ανάκτησης του αργιλικού διαλύματος χρησιμοποιώντας το ελάχιστο δυνατό νερό πλύσης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το ενεργειακό κόστος για την εξάτμιση του νερού σε παρακάτω στάδια.

Σύσταση Ερυθράς Ιλύος στο Αλουμίνιο της Ελλάδος:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38,30%

SiO<sub>2</sub> 6,02%

TiO<sub>2</sub> >4,8%

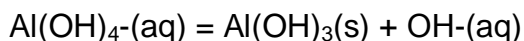
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,45%

CaO 9,89%

Na<sub>2</sub>O 0,56%

### 3. Καταβύθιση

Στάδιο καταβύθισης ένυδρης αλουμίνας από το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Σκοπός του σταδίου καταβύθισης ή διάσπασης του αργιλικού διαλύματος είναι η ανάκτηση του περιεχομένου εν διαλύσει σε αυτό αλουμινίου.



Στόχος στο στάδιο αυτό είναι να διασπαστεί το αργιλικό διάλυμα με τη μέγιστη δυνατή απόδοση ανά μονάδα όγκου και να παραχθεί γιββσίτης συγκεκριμένων προδιαγραφών. Μετά το πέρας της καταβύθισης γίνεται διαχωρισμός του ιζήματος Al(OH)<sub>3</sub> σε χοντρό, που αποτελεί το προϊόν, και λεπτό που αποτελεί τα φύτρα προς ανακύκλωση.

Συνολική απόδοση διεργασίας: Ανάλογα με την ποιότητα του βωξίτη από 2 ton βωξίτη παράγεται περίπου 1,5 ton τριένυδρης αλουμίνας.

#### **4. Θερμική Διάσπαση. Στάδιο θερμικής διάσπασης ένυδρης αλουμίνας. (Calcination)**

Στο στάδιο αυτό γίνεται η θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας με σκοπό τη παραγωγή αλουμίνας που ικανοποιεί τις προδιαγραφές για μεταλλουργική χρήση.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = 187 \text{ kJ/mole Al}_2\text{O}_3$  Η διεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία 1100°C Απόδοση διεργασίας Από 1,5 ton τριένυδρης αλουμίνας παράγεται 1 ton αλουμίνας

Ενεργειακή Απόδοση Μεθόδου:

Απαιτούνται 7,4 – 32,6 MJ ανά kg παραγόμενης αλουμίνας (Μέση Τιμή 16MJ/kg)

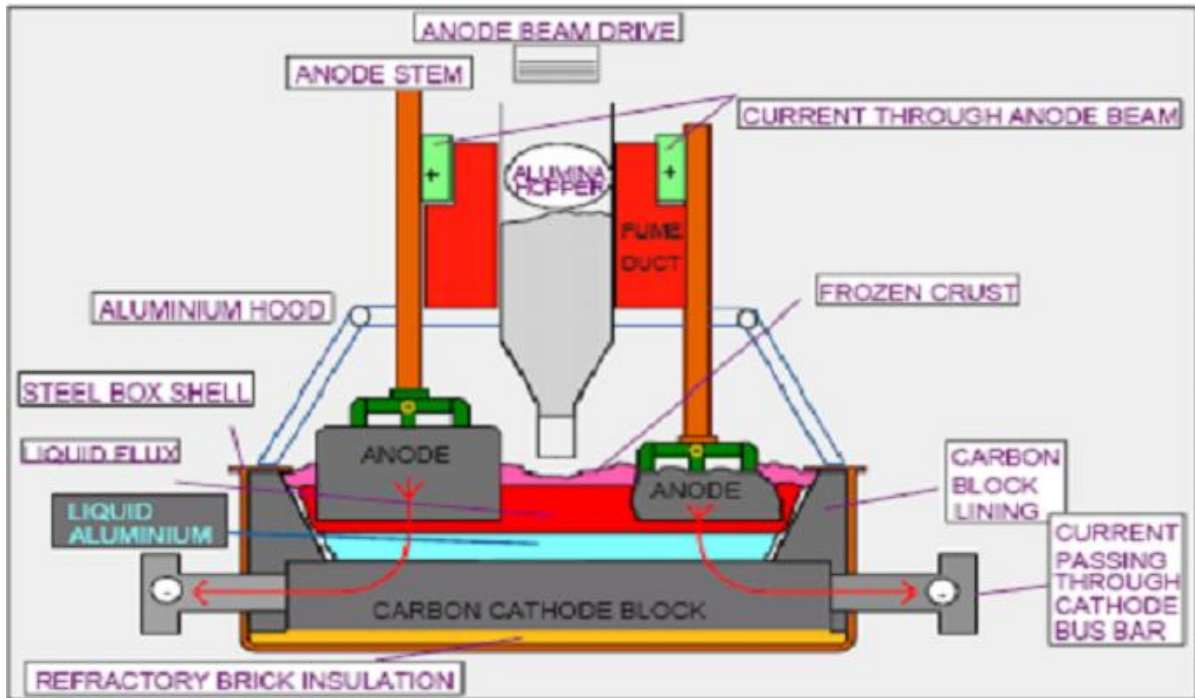
Παράγοντες που επηρεάζουν την ενεργειακή απόδοση:

1. Ποιότητα Βωξίτη
2. Μέγεθος εργοστασίου
3. Σχεδιασμός Εργοστασίου

Κύρια κέντρα κόστους κατά τη μεταλλουργική επεξεργασία

1. Θέρμανση και άντληση (κυκλοφορία) του διαλύματος
2. Συμπύκνωση διαλύματος μετά τη καταβύθιση (evaporation)
3. Διεργασία διάσπασης αργιλικού διαλύματος (βελτίωση απόδοσης αλουμίνας σε g/L)
4. Θερμική διάσπαση γιββσίτη

## HALL- HEROULT PROCESS Ηλεκτρόλυση τήγματος αλουμίνας



Σχεδιάγραμμα ηλεκτρολυτικού κελιού

Σε μεγάλα δοχεία (λεκάνες) επενδυμένες εσωτερικά με άνθρακα, διαλύεται ποσότητα αλουμίνας μέσα σε λιωμένο κρυόλιθο ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) σε θερμοκρασία  $950^\circ\text{C}$ .

Κρυόλιθος= Μείγμα  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )

Σύσταση κρυόλιθου για παραγωγή αλουμινίου:

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 > 75\%$

$\text{CaF}_2 = 4 - 8\%$

$\text{AlF}_3 = 5 - 15\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 6\%$

$\text{LiF} = 0 - 5\%$

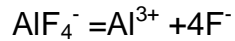
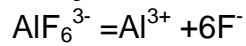
$\text{MgF}_2 = 0 - 5\%$

Ο κρυόλιθος ενεργεί σαν διαλυτικό μέσο, μειώνει την θερμοκρασία τήξης της αλούμινας από τους  $2500^\circ\text{C}$  στους  $800^\circ\text{C}$ . Η θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού πέφτει στους  $940-980^\circ\text{C}$  και αυξάνει η απόδοση του ρεύματος.

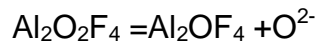
Το Αλουμίνιο αποτίθεται στην κάθοδο και συλλέγεται τηγμένο. Η ηλεκτρόλυση είναι διαρκής και απαιτεί την τροφοδοσία μόνο με αλούμινα, ενώ δεν προστίθεται κρυόλιθος γιατί επανασχηματίζεται μέσω δευτερογενών αντιδράσεων.

Αντιδράσεις:

Αντιδράσεις Καθόδου



Αντιδράσεις Ανόδου



Το εκλυόμενο οξυγόνο καίει σιγά-σιγά τα ηλεκτρόδια

Υλικά κατασκευής ανόδων

— Σκόνη Κωκ Πετρελαίου με ανθρακόπισσα ή άσφαλτος σαν συνδετικό  
Κατανάλωση ανόδων = 0,4-0,5kg/kgAl

Υλικά κατασκευής καθοδικών λεκανών

— Σκόνη Ανθρακίτη με ανθρακόπισσα ή άσφαλτο σαν συνδετικό  
Κατανάλωση καθόδων = 0,02-0,04kg/kgAl

Τυπική ζωή λεκάνης = 2 – 6 χρόνια

Κάντε κλικ στους παρακάτω συνδέσμους

<https://www.youtube.com/watch?v=aExLSNTqM64>

<https://www.youtube.com/watch?v=fa6KEwWY9HU>

## Περιβαλλοντικές Συνέπειες

### Bayer Process

Το σπουδαιότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι η διαχείριση της ερυθράς ιλύος λόγω:

- της πολύ υψηλής αλκαλικότητας της εξαιτίας του εγκλωβισμένου αργιλικού διαλύματος
- της ικανότητας της να ανταλλάσει ιόντα  $\text{Na}^+$  με υδρογονοκατιόντα  $\text{H}^+$
- της μεγάλης ποσότητας που παράγεται (περίπου 1ton RM για κάθε 1ton αλουμίνας).

Τρόποι διαχείρισης

- Απόθεση στη θάλασσα (Λύση που εφαρμοζόταν στη Γαλλία, Ελλάδα, Ιαπωνία καθώς και στην Αμερική όπου όμως η απόθεση γινόταν σε ποτάμι)
- Ως μέθοδος απορρίπτεται λόγω αυστηρών περιβαλλοντικών περιορισμών
- Ξηρά απόθεση (35 – 50% στερεά στην λάσπη) Εφαρμόζεται στην πλειονότητα των εργοστασίων παραγωγής αλουμίνας σε σχεδιασμένες λεκάνες απόθεσης δεκάδων εκταρίων οδηγώντας σε υποβάθμιση μεγάλων εκτάσεων γής

### Hall – Heroult Process

Εκπομπές στον αέρα:

- Φθοριούχες ενώσεις (HF) (κελί)
- Σκόνη αλουμίνας (κελί)
- Σκόνη άνθρακα (παραγωγή ανόδων)
- $\text{SO}_2$  (παραγωγή ανόδων)
- $\text{CO}_2$  & CO (κελί και παραγωγή ανόδων)

Τρόποι αντιμετώπισης

- Ηλεκτροστατικά φίλτρα για σκόνες και υγρός καθαρισμός (παλαιά τεχνολογία που μεταθέτει το πρόβλημα στα υγρά απόβλητα)
- Ξηρός καθαρισμός με προσθήκη αλουμίνας υψηλής ειδικής επιφάνειας (σύγχρονη τεχνολογία με πολύ μεγάλη απόδοση)

Υγρά Απόβλητα

- Από σύστημα συλλογής αερίων κελιού με υγρό καθαρισμό
- Εξουδετέρωση/Καταβύθιση με άσβεστο ή καυστικό νάτριο
- Από την πλύση των εξοφλημένων λεκανών ηλεκτρόλυσης. Είναι πολύ επικίνδυνο απόβλητο διότι περιέχει 20 - 200mg/L  $\text{CN}^-$  και 100 – 600mg/L  $\text{F}^-$



## Στερεά Απόβλητα

-Εξοφλημένες λεκάνες ηλεκτρόλυσης (Spent Pot Lining – SPL)

Χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο επειδή περιέχει κυανιόντα

### Τρόποι διαχείρισης

-Προσωρινή αποθήκευση σε ελεγχόμενους χώρους για να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα δημιουργίας εκχυλισμάτων και συνεπώς ρύπανσης του εδαφικού νερού

-Ταφή σε χώρους απόθεσης βιομηχανικών αποβλήτων που διαθέτουν στη βάση τους αδιαπέρατες μεμβράνες για να αποφευχθεί η ρύπανση του εγγύς περιβάλλοντος

Και οι δύο τρόποι έχουν πολύ υψηλό κόστος λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που παράγονται (παγκοσμίως περίπου 300000t/y το 1983)